



POLITECHNIKA KRAKOWSKA

im. Tadeusza Kościuszki

WYDZIAŁ INŻYNIERII I TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
INSTYTUT CHEMII I TECHNOLOGII ORGANICZNEJ

PRACA DOKTORSKA

**Możliwości zastosowania produktów ubocznych
przemysłu chemicznego w otrzymywaniu
ekologicznych preparatów do usuwania powłok
lakierniczych**

mgr inż. Grzegorz Kurowski

PROMOTOR:

Prof. dr hab. inż. Jan Ogonowski, prof. zw. PK

PROMOTOR POMOCNICZY:

dr inż. Otmar Vogt

KRAKÓW 2017

*Składam serdeczne podziękowania
Panu Prof. dr hab. inż. Janowi Ogonowskiemu oraz
Panu Dr inż. Otmarowi Vogtowi za życzliwą i bezcenną pomoc
w przygotowaniu niniejszej pracy*

Spis treści

Wstęp.....	1
Cel i zakres pracy	2
1. Metody usuwania powłok lakierniczych i uwarunkowania prawne.....	4
1.1. Obróbka strumieniowo-ścierna	4
1.2. Metody termiczne	5
1.3. Metody chemiczne.....	6
2. Rodzaje preparatów do usuwania powłok lakierniczych	7
3. Analiza składu preparatów	9
3.1. Substancje aktywne	9
3.2. Substancje pomocnicze	13
3.3. Zagęstniki	16
3.4. Biopreparaty	17
4. Ochrona środowiska w zakresie usuwania powłok lakierniczych	18
4.1. Metody chemiczne.....	19
4.2. Zagospodarowanie odpadów po usunięciu powłoki.....	21
4.3. Inne sposoby zagospodarowania odpadów po usunięciu powłoki	25
5. Alternatywne źródła surowców	29
6. Natura fizycznego wiązania powłoki z podłożem.....	30
6.1. Pojęcie powłoki	30
6.2. Podstawowe teorie adhezji	31
7. Podatność powłoki na substancje aktywne – mechanizm usuwania powłoki lakierniczej	33
8. Właściwości reologiczne	35
Część doświadczalna	37
9. Materiały i metodyka badań	37
9.1. Charakterystyka surowców	37
9.2. Materiały dodatkowe	44
9.3. Stosowane techniki badawcze	44
9.4. Dobór składników preparatu	46
9.5. Przygotowanie surowców.....	48

9.6.	Metodyka badań części dotyczącej biodegradacji odpadów po usunięciu powłok lakierniczych.....	58
10.	Preparaty do usuwania powłok lakierniczych w formie żelu.....	64
10.1.	Preparaty serii WU	64
10.2.	Preparaty serii AD	75
10.3.	Wpływ rozpuszczalnika estrowego na stabilność żelowych preparatów	81
10.4.	Preparaty serii MODI	84
10.5.	Zastosowanie metod planowania eksperymentu do opracowania składu preparatu w formie żelowej	93
11.	Preparaty w formie emulsji	105
11.1.	Preparaty zawierające inne substancje aktywne.....	125
11.2.	Badania wpływu substancji aktywnej na siłę potrzebną do oderwania powłoki poddanej działaniu preparatu.....	135
11.3.	Zastosowanie metod planowania eksperymentu do opracowania preparatu w formie emulsji.....	150
12.	Badanie biodegradacji odpadów po usunięciu powłoki lakierniczej	158
12.1.	Biodegradacja za pomocą bakterii <i>Desulfovibrio</i>	158
12.2.	Biodegradacja za pomocą osadu czynnego	165
13.	Wnioski.....	172
	Streszczenie	174
	Summary	175
	Spis tabel	176
	Spis rysunków	179
	Spis literatury	182
	Aneks.....	I
	Wyniki pomiarów lepkości	I
	Wyniki chromatografii gazowej.....	X

Wstęp

Powłoki malarsko – lakiernicze stosowane są głównie w celu ochrony podłoża przed niekorzystnym wpływem środowiska zewnętrznego. Kolejną istotną cechą powłok lakierniczych jest ich rola dekoracyjna. Jednak w wielu przypadkach zachodzi konieczność usunięcia powłoki lakierniczej. Przyczyną tego może być jej wadliwe nałożenie, zużycie lub uszkodzenie. Przypadki te powodują że powłoka traci swoje właściwości. Inną przyczyną może być konieczność wykonania prac naprawczych pomalowanego elementu.

Spośród wielu dostępnych metod usuwania powłok lakierniczych, takich jak: młotkowanie, szlifowanie, szczotkowanie czy technik wymagających odpowiedniego profesjonalnego sprzętu (oczyszczanie strumieniowo-ścierne) lub odpowiednich instalacji (wypalanie w stopionych solach, wypalanie w piecach), często stosowaną metodą jest oczyszczanie za pomocą rozpuszczalników organicznych [1]. Najwygodniejszą formą usuwania powłok lakierniczych za pomocą rozpuszczalników organicznych są preparaty w formie żelu lub emulsji. Taka forma preparatu pozwala na usunięcie powłoki z powierzchni pionowych lub w miejscach trudno dostępnych bez konieczności przenoszenia oczyszczanego elementu.

Najlepszym rozpuszczalnikiem, cechującym się łatwą penetracją do powłoki i szybkim czasem działania, był dichlorometan. Jednak ze względu na szkodliwe oddziaływanie na środowisko i zdrowie ludzkie substancja ta została zakazana w stosowaniu w preparatach do usuwania powłok lakierniczych. Konieczne zatem stało się poszukiwanie innych substancji mogących zastąpić chlorek metylenu.

Ponadto, ze względu na ochronę środowiska, korzystne wydają się również zastosowanie, do produkcji preparatów do usuwania powłok lakierniczych, substancji ubocznych powstających w innych gałęziach przemysłu chemicznego. Jednym z przykładów zastosowania produktów ubocznych może być użycie frakcji odpadowych powstających w węźle destylacyjnego rozdziału mieszaniny cykloheksanol – cykloheksanon w procesie Cyklopol. Dwie powstające w tym procesie frakcje mogą zostać użyte do otrzymywania preparatów do usuwania powłok lakierniczych. Są to frakcja alkoholowa Frakol, która może zostać bezpośrednio wprowadzona do kompozycji preparatu. Drugą frakcją jest mieszanina kwasów monokarboksylowych, która po przeprowadzeniu estryfikacji również może zostać użyta w kompozycji preparatu.

Cel i zakres pracy

Głównym celem pracy doktorskiej było opracowanie receptur preparatów do usuwania powłok lakierniczych zgodnych z obowiązującymi przepisami, zawierających produkty uboczne przemysłu chemicznego, zbadanie wpływu na właściwości użytkowe (zdolność do odspajania powłoki) substancji aktywnych z grupy acetalu oraz porównanie ich z właściwościami substancji aktywnych opisywanych w literaturze. Kolejnym celem było zbadanie możliwości biodegradacji otrzymanych żelowych preparatów służących do usuwania powłok lakierniczych.

Do realizacji założonego celu pracy przyjęto następujący program badań:

- a. Przegląd stanu wiedzy dotyczącej stosowanych obecnie preparatów do usuwania powłok lakierniczych, substancji stosowanych w tego typu preparatach oraz ich roli w preparacie.
- b. Przegląd stanu prawnego dotyczącego stosowania różnych metod usuwania powłok lakierniczych oraz ochrony środowiska w tym zakresie.
- c. Dobór substancji wchodzących w skład preparatu do usuwania powłok lakierniczych, w tym: dobór substancji aktywnej, rozpuszczalników pomocniczych, aktywatora oraz substancji modyfikujących reologię.
- d. Opracowanie receptur preparatów do usuwania powłok lakierniczych z wybranymi substancjami (preparaty w formie żelu i emulsji).
- e. Badanie właściwości użytkowych preparatów oraz ocena ich przydatności w zależności od zastosowanej substancji aktywnej (ocena zdolności do odspajania powłok wykonanych z różnych rodzajów farb, badanie siły potrzebnej do oderwania powłoki po zastosowaniu preparatów).
- f. Zbadanie możliwości biodegradacji odpadu otrzymanego w wyniku usunięcia powłoki lakierniczej przy zastosowaniu otrzymanych żelowych preparatów.

Zakres pracy obejmował również syntezę składników niezbędnych do sporządzenia preparatu (synteza rozpuszczalnika estrowego oraz niektórych substancji aktywnych z grupy acetalu: dietoksyetan, dipropoksyetan, dibutoksyetan, acetal etylenowy aldehydu benzoowego, ketal etylenowy cykloheksanonu).

Do opracowania równania opisującego zależność lepkości oraz siły potrzebnej do oderwania powłoki w zależności od składu preparatu zastosowano metody planowania eksperymentu. W pracy zastosowano plany dla mieszanin, z których wybrano plan simpleksowo-centroidowy z ograniczeniami.

Do badań biodegradacji zastosowano beztlenowe bakterie z rodzaju *Desulfovibrio* oraz bakterie tlenowe, które wchodziły w skład osadu czynnego.

1. Metody usuwania powłok lakierniczych i uwarunkowania prawne

Metody usuwania powłok lakierniczych można podzielić na:

1. metody mechaniczne, do których zaliczamy ręczne szczotkowanie, młotkowanie czy oczyszczanie strumieniowo-ścierne lub za pomocą strumienia wody pod wysokim ciśnieniem,
2. metody termiczne, które polegają na wypaleniu usuwanej farby z oczyszczanego podłoża. Do metod termicznych zaliczamy wypalanie w piecach ze złożem fluidalnym oraz piecach do pirolizy,
3. metody chemiczne, do których zaliczamy oczyszczanie w roztworach alkalicznych lub kwaśnych, bądź oczyszczanie w rozpuszczalnikach organicznych.

Do niektórych metod istnieją przepisy prawne określające ograniczenia w stosowaniu używanego sprzętu, jak w przypadku metod strumieniowo-ściernych, bądź dotyczące standardów emisyjnych, jak w przypadku metod termicznych.

1.1. Obróbka strumieniowo-ścierna

Jedną z metod usuwania powłok lakierniczych, szczególnie z dużych powierzchni, jest obróbka strumieniowo-ścierna. Istnieje szereg przepisów określających postępowanie w przypadku obróbki strumieniowo-ścierniej. Zgodnie z rozporządzeniem [2] jako ścierniwo w tego typu pracach można używać:

1. ścierniwa metalowe, w szczególności:
 - a. śrut ostrokątny lub kulisty stalowy lub żeliwny,
 - b. cięty drut stalowy
2. ścierniwa niemetalowe, w szczególności:
 - a. piaski kwarcowe w metodach pneumatycznych mokrych i wilgotnych,
 - b. elektrokorund,
 - c. ścierniwa odpadowe, w tym żużel pomiedziowy, paleniskowy, wielkopieczowy,
 - d. rozdrobnione skały i minerały, w tym oliwin, staurolit, dolomit, granit i inne,
 - e. inne ścierniwa sztucznie wytworzone i organiczne [2].

Niedopuszczalne jest użycie suchego piasku kwarcowego jako ścierniwa.

W przypadku stosowania (w pomieszczeniach) ścierniw niemetalowych typu rozdrobnionych skał i minerałów zawierających wolną krzemionkę należy przestrzegać najwyższych dopuszczalnych stężeń pyłu całkowitego i respirabilnego. W przypadku pyłów zawierających wolną krzemionkę w ilości powyżej 50% wartości te wynoszą 2 mg/m^3 dla pyłu całkowitego i $0,3 \text{ mg/m}^3$ dla pyłu respirabilnego. Natomiast dla pyłów zawierających wolną krzemionkę w ilości od 2 do 50% wartości te wynoszą odpowiednio 4 mg/m^3 dla pyłu całkowitego i 1 mg/m^3 dla pyłu respirabilnego [3].

1.2. Metody termiczne

Metody termiczne usuwania powłok lakierniczych polegają na wypaleniu substancji organicznych powłok z czyszczonego elementu. Stosuje się do tego celu dwa rodzaje pieców: piece ze złożem fluidalnym oraz piece do pirolizy [4,5].

Piece do termicznej metody usuwania powłok lakierniczych muszą spełniać wymagania dotyczące standardów emisyjnych przedstawionych w rozporządzeniu Ministra Środowiska [6]. W tym rozporządzeniu określa się następujące standardy emisyjne dla instalacji spalania odpadów.

Tabela 1. Standardy emisyjne z instalacji spalania odpadów [6]

Nazwa substancji	Standardy emisyjne w mg/dm^3 (dla dioksyn i furanów w ng/dm^3)
	Średnie dobowe
pył ogółem	10
substancje organiczne w postaci gazów i par wyrażone jako całkowity węgiel organiczny	10
chlorowodór	10
fluorowodór	1
dwutlenek siarki	50
tlenek węgla	50
tlenki azotu	400
kadm + tal	0,05
rtęć	0,05
antymon + arsen + ołów + chrom + kobalt + miedź + mangan + nikiel + wanad	0,5
dioksyn i furany	0,1

Aby uzyskać taki poziom emisji spalin, oprócz wybudowania pieca konieczna jest również budowa węzła oczyszczania spalin. W tradycyjnej spalarni węzeł oczyszczania spalin składa się z sekcji odpylania, adsorberów z węglem aktywnym do usuwania związków chloru,

siarki, dioksyn i furanów oraz sekcji do usuwania metali ciężkich, usuwania ditlenku siarki oraz rozkładu tlenków azotu [7-9].

1.3. Metody chemiczne

W metodach chemicznych do usuwania powłok lakierniczych najczęściej stosowane są preparaty oparte na rozpuszczalnikach organicznych.

Do 2012 roku w tym celu stosowany był chlorek metylenu (DCM), jednak ze względu na zagrożenia płynące z jego zastosowania, na podstawie przeprowadzonych badań [10,11] oraz po konsultacjach z przedstawicielami przedsiębiorstw opowiadających się za dalszym stosowaniem DCM, przedsiębiorstw popierających alternatywne rozwiązania, a także Europejskiej Organizacji Konsumentów (BEUC), Europejskiej Federacji Pracowników Górnictwa, Przemysłu Chemicznego i Energetycznego (EMCEF) i Europejskiej Konfederacji Związków Zawodowych (ETUC), Rada Unii Europejskiej decyzją Parlamentu Europejskiego i Rady nr 455/2009/WE z dnia 6 maja 2009 r. zakazała wprowadzania do obrotu preparatów zawierających chlorek metylenu od dnia 6 grudnia 2011 r. oraz ich stosowania przez użytkowników profesjonalnych po dniu 6 czerwca 2012 roku [12].

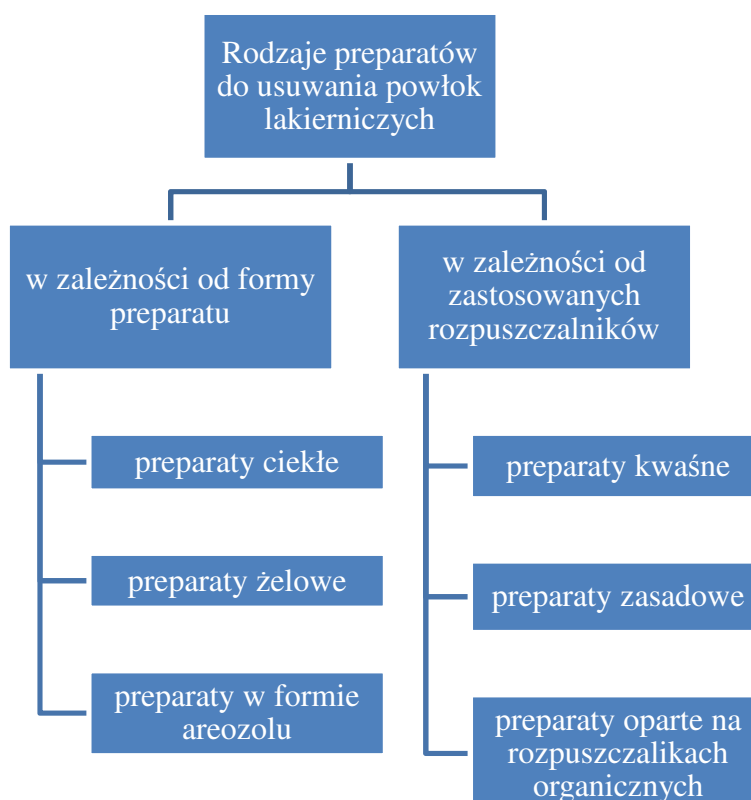
Inną substancją, która może również zostać wycofana z użycia w tego typu preparatach, jest obecnie szeroko stosowany N-metylopirolidon (NMP). Na mocy rozporządzenia CLP [13] NMP został sklasyfikowany jako CMR (*Carcinogen, Mutagen, Reproductive Toxicant*) kat. 1B (dawna kategoria 2) ze szczególnym limitem stężenia (5%) [14]. W marcu 2011 Komitet Naukowy ds. Bezpieczeństwa Konsumentów SCCS opublikował opinię na temat zastosowania NMP w produktach kosmetycznych w stężeniach poniżej 5%, w której uznaje, że stosowanie NMP w kosmetykach nawet w stężeniach do 5% nie jest bezpieczne dla konsumentów. Istnieje więc duże prawdopodobieństwo, że w niezbyt odległej przyszłości zostanie wprowadzony całkowity zakaz stosowania N-metylopirolidonu w kosmetykach [14]. NMP jest obecnie substancją dozwoloną do stosowania jako dodatek w tworzywach sztucznych [15].

Jednak pomimo tych ograniczeń organiczne preparaty do usuwania powłok lakierniczych są w dalszym ciągu najlepszym rozwiązaniem. Nie podlegają one tak restrykcyjnym przepisom jak metody strumieniowo-ściernie odnośnie stanowiska pracy. W tym przypadku nie ma konieczności budowy specjalnej komory do wykonywania prac. W przeciwieństwie do metod termicznych nie ma konieczności inwestowania w piece oraz przestrzegania restrykcyjnych przepisów dotyczących standardów emisyjnych. Ponadto,

metody chemiczne nie są zarezerwowane tylko dla użytkowników profesjonalnych jak to jest w przypadku metod termicznych oraz strumieniowo-ściernych.

2. Rodzaje preparatów do usuwania powłok lakierniczych

Na rynku dostępnych jest wiele rodzajów preparatów do usuwania powłok lakierniczych. W zależności od formy preparatu lub użytego rozpuszczalnika aktywnego możemy je podzielić na:



Rysunek 1. Podział preparatów do usuwania powłok lakierniczych

Nie każdy preparat nadaje się do usuwania wszystkich rodzajów powłok lakierniczych. Istnieją preparaty ściśle przeznaczone do usuwania danego rodzaju powłoki z kilku lub jednego rodzaju podłoża.

To, jaki rodzaj powłoki preparat będzie usuwał zależy głównie od charakteru rozpuszczalników zastosowanych w preparacie. Podział obejmuje preparaty oparte na rozpuszczalnikach kwaśnych, zasadowych oraz rozpuszczalnikach organicznych. Preparaty oparte na rozpuszczalnikach wodno-alkalicznych zawierają silne alkalia nieorganiczne (wodorotlenek sodu lub potasu) oraz dodatkowo organiczne przyśpieszacze. Tego typu

preparaty nadają się do usuwania lakierów poliuretanowych, poliestrowych, dwukomponentowych (poliester/epoksyd), akrylowych, KTL [16,17].

Kwaśne preparaty do usuwania powłok lakierniczych zawierają mocne kwasy nieorganiczne. Preparaty tego typu szczególnie nadają się do usuwania lakierów epoksydowych. Jednak wadą tego typu preparatów może być niszczenie podłoża [16].

Ze względu na możliwość niszczenia przez preparaty kwaśne lub alkaliczne pomalowanych podłoży najszerszej rozpowszechnione są preparaty oparte na rozpuszczalnikach organicznych. Preparaty te, ze względu na stosowane rozpuszczalniki, znajdują szerokie zastosowanie do usuwania wielu rodzajów lakierów.

Stosowane są preparaty uniwersalne nadające się do usuwania wielu rodzajów powłok jak i preparaty przeznaczone do określonej grupy lakierów. Przykładem kompozycji przeznaczonej do usuwania konkretnego rodzaju powłoki jest preparat oparty na izomałanie izobutyli, który przeznaczony jest do usuwania farb lateksowych [18]. Do usuwania dwuskładnikowych farb poliuretanowych proponowane są preparaty oparte o aprotyczne rozpuszczalniki, takie jak: dimetylosulfotlenek, dimetyloformamid, N-metylomorfolina, γ -butyrolakton lub acetonitryl [19]. Proponowanym rozpuszczalnikiem do usuwania farb przeciwporostowych jest kwas jabłkowy. Badania wykazały, że związek ten szczególnie sprawdza się w usuwaniu tego typu powłok znacznie przyspieszając czas usuwania powłoki [20]. Preparatem przeznaczonym do usuwania powłok poliuretanowych opartym na biokomponentach jest *Soy-It Polyurethane Stripper* firmy EcoProCote [21].

Firma EcoProCote proponuje również preparat uniwersalny, usuwający farby olejne i wodorozpuszczalne, farby epoksydowe i poliuretanowe jedno i dwu składnikowe oraz powłoki proszkowe. Podobny produkt proponuje firma Franmar [22,23]. Kompozycje oparte o N-metylopirolidon w połączeniu z innymi rozpuszczalnikami są bardziej uniwersalne i nadają się do usuwania wielu rodzajów farb (farb epoksydowych, emalii ftalowych, farb lateksowych, lakierów i farb poliuretanowych) [24]. Rozpuszczalnikami nadającymi się do usuwania kilku rodzajów powłok są również węglan propylenu oraz estry kwasów dikarboksylogowych. Nadają się one do usuwania farb lateksowych oraz farb akrylowych [25].

Większość preparatów do zastosowań profesjonalnych produkowana jest w formie ciekłej. Jednak ze względu na konieczność zastosowania preparatów na powierzchniach pionowych produkowane są również preparaty w formie żelowej lub w postaci aerozolu.

Ponadto, wyróżnić można preparaty przeznaczone do usuwania powłok lakierniczych z konkretnych podłoży. Przykładem tego typu preparatów mogą być preparaty firmy Foster.

Firma ta proponuje preparaty przeznaczone do usuwania powłok lakierniczych z takich podłoży jak aluminium, cynk, magnez, stal oraz z podłoży drewnianych. We wszystkich wymienionych wcześniej typach możemy rozróżnić preparaty, które usuwają powłokę w podwyższonej temperaturze bądź w temperaturze pokojowej [16].

3. Analiza składu preparatów

3.1. Substancje aktywne

Najważniejszymi składnikami występującymi w preparatach do usuwania powłok lakierniczych są substancje aktywne. Substancje te penetrują w głąb powłoki powodując odpajanie lakieru od podłoża i pozwalając na jej łatwe usunięcie.

Do 2012 roku powszechnie stosowaną substancją aktywną był chlorek metylenu (DCM). Preparaty oparte na tym związku wykazywały wysoką efektywność w usuwaniu większości powłok lakierniczych. Jednak ze względu na zagrożenie płynące z stosowania DMC Rada Unii Europejskiej zakazała stosowania tej substancji w preparatach do usuwania powłok lakierniczych [12].

3.1.1. N-metylopirolidon

N-metylopirolidon (NMP) wykazuje porównywalne efekty działania usuwania powłok lakierniczych jak chlorek metylenu. Działanie NMP jest wolniejsze niż chlorku metylenu, jednak usuwa on wiele warstw farby oraz wykazuje mniejszą lotność, co zmniejsza ryzyko narażenia na wdychanie par rozpuszczalnika. Z tego względu NMP jest często stosowaną substancją aktywną w wielu preparatach do usuwania powłok lakierniczych. W wielu preparatach występuje on w połączeniu z innymi substancjami aktywnymi, takimi jak estry metylowe kwasów dikarboksylowych czy alkohol benzyłowy [24,26-29].

3.1.2. Alkohol benzyłowy

Obecnie szeroko stosowaną substancją w preparatach do usuwania powłok lakierniczych jest alkohol benzyłowy lub jego benzyłowe pochodne [20,30-42]. Często stosowany jest on łącznie z innymi substancjami aktywnymi, w tym z nadtlaniem wodoru. Nadtlanie wodoru w tym połączeniu pełni rolę aktywatora. Sam nadtlanie wodoru nie powoduje usunięcia powłoki, jednak dodany do alkoholu benzyłowego zwiększa znacząco jego skuteczność [20,30].

Zgodnie z danymi podawanymi w patentach alkohol benzytowy stosowany jest w różnych stosunkach wagowych. W zależności od patentu może on występować w ilości od 5 do 90 % [20,30-36]. Alkohol benzytowy występuje również w mieszaninie z innymi substancjami aktywnymi takimi jak węglan propylenu, dimetylosulfotlenek czy NMP [37,38].

3.1.3. Węglany alkilenowe

Innymi substancjami aktywnymi występującymi w preparatach do usuwania powłok lakierniczych są węglany alkilenowe. W patentach opisywane są węglany zawierające od 3 do 10 atomów węgla, jednak najlepsze rezultaty wykazano dla preparatów zawierających węglan propylenu [43]. Ponadto, mogą zostać użyte węglany dialkylowe, takie jak węglan dimetylu lub węglan dietylu [44-48].

3.1.4. Estry kwasów karboksylowych

Jako substancje aktywne mogą być użyte również różne kombinacje estrów kwasów karboksylowych. Najczęściej stosowane są estry metylowe. Jednym z takich rozwiązań jest połączenie estru metylowego kwasu benzoowego z kwasem mrówkowym [49]. Innymi substancjami aktywnymi z tej grupy związków są estry metylowe kwasów dikarboksylowych. W kompozycjach można stosować estry kwasów bursztynowego, glutarowego lub adypinowego [50].

W kompozycjach stosowane są również takie estry kwasów karboksylowych jak octan etylu, octan butylu, 3-etoksypropionian etylu lub octan 1-metoksy-2-propylu, octan tertbutylu, octan *n*-amylu, octan *n*-heksylu, octan 2-butoksyetylenu oraz octan 2-etoksyetylenu. Można również zastosować estry hydroksykwasów, takie jak mleczan metylu, mleczan etylu, mleczan *n*-propylu, mleczan izopropylu, winian dietylu, cytrynian trietylu i cytrynian tributylu.

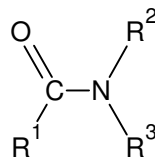
Ponadto, jako substancja aktywna stosowana w preparatach przeznaczonych do usuwania farb lateksowych stosowany jest izomaślan izobutylu [18,25,49-55].

3.1.5. Dimetylosulfotlenek

Substancją aktywną często występującą w połączeniu z wymienionymi kwasami karboksylowymi jest dimetylosulfotlenek. Związek ten używany jest w ilości od 5 do 35% [54,56].

3.1.6. Alkilowe pochodne amidów kwasów karboksylowych, dikarboksylowych i hydroksykwasów

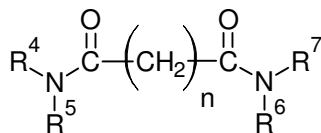
Substancjami aktywnymi są również alkilowe pochodne amidów kwasów karboksylowych [57] o ogólnym wzorze:



Rysunek 2. Struktura ogólna amidu

W związkach o budowie przedstawionej na rysunku 2 R¹ to kwas alifatyczny lub aromatyczny zawierający od 8 do 12 atomów węgla i do 3 nienasyconych wiązań w cząsteczce. Podstawnikami R² i R³ mogą być grupy alkilowe zawierające od 1 do 4 atomów węgla. W cytowanym patencie zastosowano kwas kapronowy, laurynowy, mirystynowy, palmitynowy, oleinowy, linolowy, linolenowy i arachidowy, natomiast podstawnikami alkilowymi były grupy metylowa, etylowa, propylowa, *izo*-propylowa, *n*-butylowa, *izo*-butylowa oraz *tert*-butylowa.

Kolejną grupą związków wykazującą właściwości odspajania powłok lakierniczych są podstawione amidy kwasów dikarboksylowych o wzorze ogólnym:



Rysunek 3. Struktura ogólna amidu kwasu dikarboksylowego

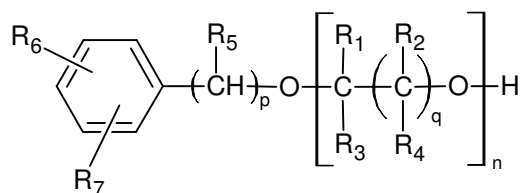
Przykładowymi kwasami stosowanymi do syntezy amidów mogą być kwasy zawierające od 1 do 12 atomów węgla, takie jak kwas maleinowy, kwas fumarowy czy kwas adypinowy. R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ to grupy alkilowe zawierające od 1 do 4 atomów węgla.

Ponadto w przytoczonym patencie opisane są również amidy hydroksykwasów [57].

3.1.7. Etery

Etery również są używane jako substancje aktywne w preparatach do usuwania powłok lakierniczych. Najczęściej są to cykliczne etery zawierające jeden lub dwa atomy tlenu w pierścieniu. Przykładem takiego związku może być dioksolan [58].

Innym przykładem są alkoksylowane alkohole aromatyczne o strukturze przedstawionej na rysunku (rys. 4):



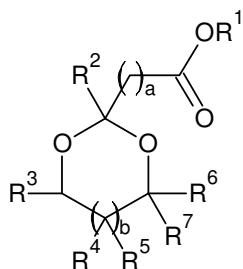
Rysunek 4. Struktura ogólna alkoksylowanego alkoholu aromatycznego

gdzie: R_1, R_2, R_3, R_4 to grupa metylowa, wodór lub atom halogenu, R_5, R_6, R_7 to grupa alkilowa zawierająca od 1 do 4 atomów węgla, wodór lub atom halogenu, q przyjmuje wartość 1 lub 2, p przyjmuje wartość 0 lub 1, n przyjmuje wartości od 1 do 10 [59,60].

3.1.8. Oksyetylenowane alkohole alifatyczne

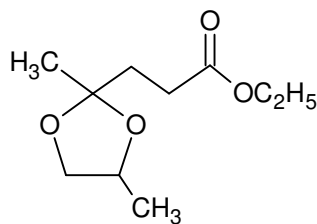
Jako substancje aktywne stosowane są też oksyetylenowane alkohole alifatyczne zawierające od 8 do 12 atomów węgla i od 2 do 12 grup oksyetylenowych lub metylooksyetylenowych [61].

Jako związki aktywne opisywane są również związki o strukturze przedstawionej na rysunku (rys. 5):



Rysunek 5. Struktura ogólna związku użytego jako substancja aktywna przez Rieth [62].

gdzie: R^1 to grupa alkilowa zawierająca od 1 do 6 atomów węgla, R^2 to wodór lub grupa alkilowa zawierająca od 1 do 3 atomów węgla, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 jest to wodór lub grupa alkilowa zawierająca od 1 do 6 atomów węgla, a przyjmuje wartości od 0 do 3, b przyjmuje wartości od 0 do 1. Najlepsze wyniki otrzymano stosując związek powstały w wyniku reakcji 1,2-propanodiolu z estrem etylowym kwasu lewulinowego o następującej strukturze (Rys. 6) [62].



Rysunek 6. Struktura przykładowego związku użytego jako substancja aktywna w patencie [62].

3.2. Substancje pomocnicze

W wielu przypadkach preparaty oprócz substancji aktywnej zawierają szereg innych związków. Do kompozycji dodawane są związki pełniące rolę rozpuszczalników pomocniczych, środków zagęszczających lub emulgujących, aktywatorów czy inhibitorów korozji. Spotykane są również opóźniacze parowania, związki powierzchniowo czynne, pigmenty czy związki zapachowe.

3.2.1. Rozpuszczalniki pomocnicze

Rozpuszczalniki pomocnicze dodawane są do kompozycji w wielu różnych celach, najczęściej w celu poprawy rozpuszczalności pozostałych składników kompozycji. Przykładem takiego rozwiązania jest dodawanie eterów glikoli do preparatów zawierających węglany alkilenowe. Rolą rozpuszczalników pomocniczych jest również wspomaganie efektywności usuwania powłoki. W tym celu stosuje się alkohole, ketony oraz terpeny. Dla wzmocnienia efektu usuwania dodaje się również anizol lub pirol [33,45,63].

Jako rozpuszczalniki pomocnicze stosowane są następujące związki:

Alkohole: metanol, etanol, *n*-propanol, izopropanol, *n*-butanol, izobutanol, *n*-pentanol, *n*-heksanol, diizobutylokarbinol, 2-etyloheksanol, glikol etylenowy, glikol propylenowy, gliceryna.

Etery glikoli: eter metylowy glikolu dietylenowego, eter mono-*n*-butylowy glikolu dietylenowego, eter monopropylenowy glikolu dietylenowego, eter *n*-butylowy octanu glikolu dietylenowego, eter monobutylowy glikolu dipropylenowego, eter monoetylenowy glikolu dipropylenowego, eter monopropylenowy glikolu dipropylenowego, eter *tert*-butylowy glikolu dipropylenowego, eter metylowy octanu glikolu etylenowego, eter monobutylowy glikolu etylenowego, eter monoheksylowy glikolu etylenowego, eter monopropylenowy glikolu etylenowego, eter *n*-butylowy octanu glikolu etylenowego, eter fenylowy glikolu etylenowego, eter monofenylowy glikolu heptaetylenowego, eter monobenzyłowy glikolu heksaetylenowego, eter monofenylowy glikolu heksaetylenowego, eter monobenzyłowy glikolu pentaetylenowego, eter monofenylowy glikolu pentaetylenowego, eter etylowy

glikolu propylenowego, eter metylowy octanu glikolu propylenowego, eter monobutyłowy glikolu propylenowego, eter monometylowy glikolu propylenowego, eter monopropylowy glikolu propylenowego, eter fenylowy glikolu propylenowego, eter monobenzylowy glikolu tetraetylenowego, eter monofenylowy glikolu tetraetylenowego, eter metylowy glikolu trietylenowego, eter monobenzylowy glikolu trietylenowego, eter monofenylowy glikolu trietylenowego, eter metylowy glikolu tripropylenowego, eter *n*-butylowy glikolu tripropylenowego.

Ketony: izobutylo-heptylo keton, izoforon, metylo-etylo keton, metylo-izobutylo keton, diizobutylo keton, alkohol diacetonowy, acetofenon, metylo-*n*-amylo keton, cykloheksanon, cyklopentanon.

Estry: octan amylu, octan benzylu, benzoesan benzylu, octan butylu, octan etylu, propionian etylu, octan izobutyłu, octan izopropylu, propionian *n*-butylu, propionian *n*-pentylu, octan *n*-propylu, propionian *n*-propylu.

Etery: eter dibutyłowy, eter dietyłowy, eter difenylowy.

Amidy: formamid, dimetyloformamid, acetamid, dimetyloacetamid.

Terpeny: d-limonen, mircen, alfa-pinen, linalol [33,62,64].

3.2.2. Aktywatory

Aktywatory zawarte w kompozycji atakują wiązania w spoiwie osłabiając działanie sił adhezji i kohezji przyczyniając się tym samym do łatwiejszego usunięcia powłoki.

Do aktywatorów należą związki z grupy amin, organicznych lub nieorganicznych nadtlenków czy kwasów karboksylowych. Przykładowymi aminami są morfolina, trietyloamina, 2-(*N,N'*-dietyloamino)etanol, hydroksyaminy, takie jak monoetanoloamina lub trietanoloamina. Do nieorganicznych nadtlenków stosowanych w preparatach do usuwania powłok lakierniczych zaliczamy nadtlenek wodoru. Natomiast wśród organicznych związków nadtlenkowych rozróżniamy nadtlenki diacyłu, ketonadtlenki, nadestry, nadtlenki diwęglanu, nadtlenki dialkilowe, wodoronadtlenki, peroksyketale. Przykładowymi związkami, stosowanymi w preparatach do usuwania powłok lakierniczych są nadtlenek ketonu metylo-etylowego lub 2,5-dimetylo-2,5-di(*tert*-butylo)nadtlenoheksan.

Spośród kwasów organicznych stosowane są najczęściej: kwas mrówkowy, octowy, propionowy, oleinowy, szczawiowy i glikolowy [57,58,62].

3.2.3. Emulgatory

W przypadku gdy preparat ma formę emulsji koniecznym dodatkiem do kompozycji są emulgatory. Do tego celu stosowane są estry sorbitanu lub polioksyetylenowane estry sorbitanu, takie jak monolaurynian, monopalmitynian, monostearynian, tristearynian, monooleinian (Span, Tween), glikol propylenowy czy laurylosarkozynian sodu lub N-tlenek C₁₂₋₁₄ alkilodimetyloaminy [31,32,58].

3.2.4. Związki powierzchniowo czynne

Związki powierzchniowo czynne dodawane są w celu poprawy zwilżania usuwanej powłoki, co przyspiesza penetrację powłoki przez substancję aktywną. Surfactanty ułatwiają również czyszczenie podłoża po usunięciu powłoki. Przykładowymi surfaktantami używanymi w stripperach są: sole sulfonianów alkilobenzenu (dodecylobenzenosulfonian sodu, ksylenosulfonian sodu), siarczany oksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych, sulfoniany parafin, sulfoniany olefin. Z grupy niejonowych związków powierzchniowo czynnych oksyetylenowane alkohole, oksyetylenowane alkilofenole, alkilopoliglukozydy [25,45,57,62,64].

3.2.5. Opóźniacze parowania

Ze względu na zastosowanie związków łatwo lotnych do niektórych kompozycji dodawane są substancje opóźniające parowanie preparatu, takie jak: olej silikonowy, parafinowy, parafina stała, gliceryna, woski oraz wielkocząsteczkowe estry [30,32,58].

3.2.6. Inhibitory korozji

Ze względu na korozyjność niektórych składników konieczne jest stosowanie w preparatach inhibitorów korozji. Do tego celu mogą być użyte takie związki jak: benzotriazol, 2-merkaptobenzotriazol, pochodne kwasu borowego, alkohol propargilowy, tiomocznik, polifosforany, krzemiany, np. krzemian sodu. Ponadto stosuje się amfoteryczne środki powierzchniowo czynne zawierające aminowe grupy funkcyjne, takie jak N-laurylo iminodipropionian disodu, mydła aminowe kwasów tłuszczowych lub alkanoloamidy kwasów tłuszczowych [20,25,33,45,57,58,62].

3.2.7. Substancje chelatujące

Niektóre preparaty zawierają w swym składzie substancje chelatujące jony metali, takie jak: EDTA, DPTA, polifosforany, diketony, kwas fosfonowy, kwas fosforowy, kwasy karboksylowe (np. sól sodowa kwasu cytrynowego) [20,32,45,57,64].

3.2.8. Substancje maskujące zapachy

W części preparatów stosowane są substancje maskujące nieprzyjemne zapachy. Zaliczamy do nich różne naturalne olejki eteryczne lub pojedyncze związki chemiczne. Ze stosowanych związków chemicznych wymienić można borneol, karwon, aldehyd cynamonowy, olejek goździkowy, limonen, linalol i jego estry, benzaldehyd, octan izoamylu, octan benzylu i inne estry, maślan etylu, maślan metylu, octan *n*-propylu, fenylooctan etylu [62,65,66].

3.2.9. Substancje stabilizujące nadtlenuk wodoru

Preparaty, w których jako aktywator został użyty nadtlenuk wodoru, wymagają obecności w składzie substancji stabilizujących jego trwałość. Do substancji stabilizujących stosowanych w stripperach zaliczamy: C₁₋₄ alkiloaniliny, aromatyczne kwasy sulfonowe, kwas sulfaminowy, sulfony, sulfotlenki, glikol propylenowy, kwas glikolowy, glicerynę, kwas propionowy [45,64].

3.3. Zagęstniki

Ważną rolę w chemicznych preparatach do usuwania powłok lakierniczych pełnią substancję odpowiadające za właściwości reologiczne preparatu. Do modyfikatorów reologii zaliczamy naturalne lub syntetyczne glinki, gumy i inne polisacharydy (np. guma guar, guma arabska czy guma ksantanowa), etery celulozy, takie jak etyloceluloza, hydroksyetyloceluloza, metylohydroksyetyloceluloza, metyloceluloza, hydroksypropyloceluloza, hydroksypropylometyloceluloza i inne alkilowe oraz hydroksyalkilowe pochodne. Jako modyfikatory reologii znajdują zastosowanie także syntetyczne polimery, takie jak: homo i kopolimety kwasu akrylowego, alkohol poliwinylowy, poli(winylopirolidon), politlenek etylenu, politlenek propylenu [62].

3.3.1. Etery celulozy

Hydroksypropylometyloceluloza (HPMC)

Jedną z pochodnych celulozy szeroko stosowaną w preparatach do usuwania powłok lakierniczych jest hydroksypropylometyloceluloza. Jest to rozpuszczalny w wodzie eter celulozy. Jest to biały, bezwonny, nietoksyczny proszek nie mający smaku. Z organizmu ludzkiego zostaje wydany w niezmienionej postaci. W wodzie hydroksypropylometyloceluloza tworzy lepkie, przezroczyste roztwory. Hydroksypropylometyloceluloza znajduje zastosowanie jako środek zagęszczający, substancja wiążąca lub filmotwórcza i substancja zatrzymująca wodę. Ponadto, może być ona stosowana jako koloid ochronny, emulgator czy środek smarny [67-69].

3.4. Biopreparaty

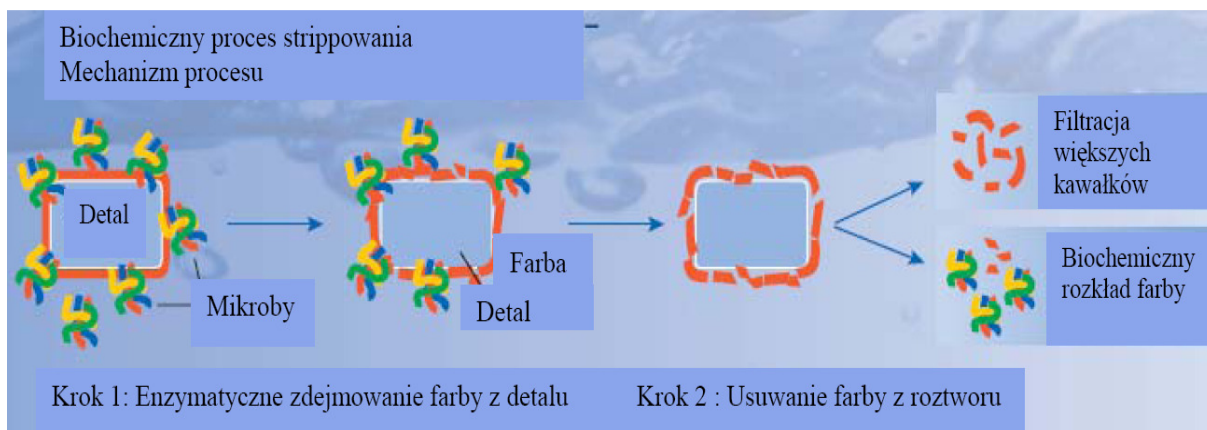
3.4.1. Preparaty zawierające składniki aktywne otrzymywane z biosurowców

Ze względu na ochronę środowiska opracowane zostały preparaty mniej toksyczne. Preparaty te nie zawierają substancji pochodzenia petrochemicznego oraz innych niebezpiecznych substancji. Substancjami aktywnymi stosowanymi w tych preparatach są estry kwasu mlekowego i estry kwasów tłuszczowych. Preferowane są estry metylowe powstałe w wyniku reakcji transestryfikacji oleju sojowego oraz ester etylowy kwasu mlekowego. Preparaty te są w pełni biodegradowalne oraz nietoksyczne [70,71].

Jako substancje aktywne w preparatach tego typu stosuje się także estry alkilowe C_{1-4} nasyconych lub nienasyconych kwasów tłuszczowych C_{6-22} w połączeniu z cyklicznymi ketonami [65,66,72,73].

3.4.2. Biopreparaty do usuwania powłok lakierniczych

Innym przykładem biopreparatów jest produkt firmy Atotech o nazwie Master Remover. Jest on przykładem biotechnologicznego procesu usuwania starych powłok lakierniczych. Technologia ta polega na połączeniu dwóch składników tworzących emulsję wodno-organiczną, która ma zdolność odspajania powłok lakierniczych. Obecne w roztworze kultury bakterii rozkładają odspojone organiczne komponenty powłoki, co powoduje znaczne wydłużenie żywotności kompozycji [74,75].



Rysunek 7. Mechanizm działania preparatu Master Remover [74]

Firma Atotech proponuje również inne możliwości biotechnologicznego procesu odseparowania farby. W rozwiązaniu o nazwie KleerAid obecne w roztworze mikroorganizmy powodują degradację składników farby, natomiast zastosowane koagulanty i flokulanty powodują kumulację rozłożonych komponentów w większe konglomeraty łatwe do usunięcia z roztworu [76,77]. Po odseparowaniu fazy stałej, można ją poddać niezależnym procesom utylizacji.

4. Ochrona środowiska w zakresie usuwania powłok lakierniczych

Od wielu lat dbałość o ochronę środowiska naturalnego jest jednym z podstawowych aspektów każdej technologii. W wielu przypadkach dąży się do stosowania technologii bezodpadowych, jednak w przypadku procesu usuwania powłoki lakierniczej nie da się wyeliminować powstawania produktów odpadowych, takich jak: zużyte rozpuszczalniki czy odspojone powłoki lakiernicze. Ważne zatem jest odpowiednie postępowanie z tego typu odpadami. Kolejnym ważnym aspektem jest odpowiednie postępowanie z używanymi preparatami.

W rozdziale omówione zostaną zagrożenia związane z zastosowaniem rozpuszczalników organicznych do usuwania powłok lakierniczych oraz próby ich zmniejszenia. Ponadto, w oparciu o prawo Polskie podano klasyfikację odpadów powstałych przy usuwaniu powłok lakierniczych oraz przedstawiono sposoby ich utylizacji lub regeneracji.

4.1. Metody chemiczne

Metody chemiczne usuwania powłok lakierniczych najczęściej polegają na działaniu na powłokę rozpuszczalników organicznych. Aspekt ekologiczny chemicznych metod usuwania powłok lakierniczych można podzielić na dwa zagadnienia, zagrożenie dla środowiska wywołane stosowaniem samych rozpuszczalników oraz zagospodarowanie odpadów po usunięciu powłoki i zagrożenia z tym związane.

4.1.1. Zagrożenia związane ze stosowaniem rozpuszczalników organicznych

Obecnie na rynku dostępnych jest wiele preparatów, które jako substancję aktywną zawierają substancje zastępujące chlorek metylenu. Do zamienników DCM można zaliczyć N-metylopirolidon, alkohol benzylowy, węglany alkilenowe, estry kwasów dikarboksylowych, dimetylosulfotlenek, 1,3-dioksolan [11,78].

N-metylopirolidon

N-metylopirolidon (NMP) jest obok alkoholu benzylowego najbardziej powszechnym związkiem zastępującym chlorek metylenu. Wykazuje on mniejszą lotność niż DCM, co zmniejsza ryzyko narażenia na wdychanie par rozpuszczalnika. Po uwolnieniu do atmosfery NMP ulega degradacji w wyniku reakcji z rodnikiem hydroksylowym. Czas półtrwania NMP dla tej reakcji wynosi 5,8 godzin. Wiele badań wskazuje, że NMP nie jest toksyczny dla większości organizmów wodnych i łatwo ulega biodegradacji [78-80].

Skutki toksycznego działania NMP na organizm człowieka nie zostały dokładnie zbadane.

Jednak, dotychczasowe badania na zwierzętach wykazują, że dłuższe narażenie na kontakt z tą substancją powoduje opóźnienie wzrostu u potomstwa. Badania wykazały również, że NMP powoduje zmniejszenie płodności u szczurów. Wpływ NMP na płodność ludzi nie został zbadany. Jednak na podstawie badań na zwierzętach można traktować NMP jako potencjalne zagrożenie dla ludzkiego układu rozrodczego [79,81]. Narażenie na kontakt z NMP może wywoływać skutki podobne do opisywanych dla chlorku metylenu, tzn. bóle i zawroty głowy, nudności, senność, natomiast częstsze narażenie na kontakt z NMP może wpłynąć na układ nerwowy, powodując zmęczenie, bezsenność, słabą koordynację, utratę pamięci krótkotrwałej oraz zmiany osobowości, takie jak depresja, lęki i drażliwość [81].

Inne związki

Do innych substancji znajdujących zastosowanie w preparatach do usuwania powłok lakierniczych należą, m.in. estry kwasów dikarboksylowych, w tym głównie estry metylowe

kwasów bursztynowego, glutarowego i adypinowego. Obecnie szeroko stosowany w wielu preparatach do usuwania powłok lakierniczych jest alkohol benzylowy. Wśród substancji aktywnych spotykane są również takie związki jak węglany alkilenowe (głównie węglan propylenu), dimetylosulfotlenek, alkilowe pochodne amidów kwasów karboksylowych, dikarboksylowych i hydroksykarboksylowych [78]. W tabeli 2 przedstawiono wpływ, najczęściej stosowanych związków na organizmy żywe oraz ich oddziaływanie na środowisko. Większość (kwasy dikarboksylowe, dimetylosulfotlenek, 1,3-dioksolan) z wymienionych w tabeli związków wykazuje właściwości podrażniania skóry oraz oczu. Ponadto alkohol benzylowy wykazuje działanie uczulające.

Tabela 2. Wpływ różnych zamienników DCM na organizmy żywe i środowisko [11]

	Kwasy dikarboksylowe	Alkohol benzylowy	Dimetylosulfotlenek	1,3-dioksolan
Działanie na organizmy żywe				
Podrażnienie skóry	nie drażniący ¹ bardzo drażniący ² (królik) brak danych ³	nie drażniący (królik)	lekko drażniący (świnka morska)	drażniący
Podrażnienie oczu	drażniący ¹ (królik) lekko drażniący ² brak danych ³	drażniący (królik)	lekko drażniący (królik)	-
Uczulenie skóry	brak danych ¹ nie uczulający ² brak danych ³	uczulający	nie uczulający (świnka morska, człowiek)	-
Działanie mutagenne (Toksyczność genetyczna)	<i>in vitro</i> : negatywny	<i>in vitro</i> : negatywny	<i>in vitro</i> : negatywny	<i>in vitro</i> : negatywny
	<i>in vivo</i> : negatywny	<i>in vitro</i> : nieprzekonywujący	<i>in vitro</i> : negatywne/ /pozytywne (szczury)	<i>in vitro</i> : negatywny
Działanie rakotwórcze	brak doniesień	brak doniesień	brak doniesień	nie wiadomo
Oddziaływanie na środowisko				
Trwałość i degradacja	nie trwałe	nie trwałe	nie trwałe	-
	łatwo biodegradowalny (98 % po 28 dniach)	łatwo biodegradowalny (95 % po 28 dniach)	92,5 % po 32 dniach jednak duże stężenie w ściekach może powodować toksyczne efekty	nie biodegradowalny
Biokoncentracja	brak danych	nie wykazuje bioakumulacji	nie wykazuje bioakumulacji	nie wykazuje bioakumulacji

bursztynian dimetylu¹, glutaminian dimetylu², adypinian dimetylu³

Wszystkie wymienione związki nie wykazują działania mutagennego oraz rakotwórczego. Uwolnione do środowiska nie są związkami trwałymi i łatwo ulegają

biodegradacji oraz nie wykazują bioakumulacji [11]. Aby zminimalizować wpływ substancji niebezpiecznych obecnych w preparatach opartych na wyżej wymienionych związkach opracowano preparaty oparte na produktach pochodzenia roślinnego. Zawierają one głównie estry metylowe oleju sojowego. Preparaty te są w pełni biodegradowalne oraz nietoksyczne [71,78].

4.2. Zagospodarowanie odpadów po usunięciu powłoki

Problemem podczas usuwania powłok lakierniczych są powstające podczas procesu odpady. Odpady te często są mieszaniną starej usuniętej farby oraz rozpuszczalników organicznych. Zgodnie z klasyfikacją odpadów [82] odpady te sklasyfikowano w grupie **08** *Odpady z produkcji, przygotowania, obrotu i stosowania powłok ochronnych (farb, lakierów, emalii ceramicznych), kitu, klejów, szczeliw i farb drukarskich*, podgrupie **08 01** *Odpady z produkcji, przygotowania, obrotu i stosowania oraz usuwania farb i lakierów*, rodzaju odpadów **08 01 13*** *Szlamy z usuwania farb i lakierów zawierające rozpuszczalniki organiczne i inne substancje niebezpieczne*, **08 01 14** *Szlamy z usuwania farb i lakierów inne niż wymienione w 08 01 13*, **08 01 17*** *Odpady z usuwania farb i lakierów zawierające rozpuszczalniki organiczne i inne substancje niebezpieczne*, **08 01 18** *Odpady z usuwania farb i lakierów inne niż wymienione w 08 01 17*, **08 01 21*** *Zmywacz farb lub lakierów*. Odpady oznaczone gwiazdką należy uznać za odpady niebezpieczne [82].

Skład chemiczny odpadów z tej grupy to głównie rozpuszczalniki organiczne (mieszaniny benzyny, nafty, toluenu, ksylenu, alkoholi, eterów, glikoli, ketonów, estrów, terpentyny, chlorobenzenów, itp.), substancje błonotwórcze, pigmenty i wypełniacze. Do substancji błonotwórczych należą głównie żywice, takie jak: żywica ftalowa, melaminowa, poliestrowa, epoksydowa, akrylowa. Najczęściej spotykanym składnikiem mineralnym jest TiO_2 występujący w mieszaninie z innymi tlenkami (ZnO , PbO , CaO , Fe_2O_3 , Al_2O_3). Wśród składników mineralnych występuje również duża ilość metali ciężkich (Ti, Zn, Pb, Fe, Mn), głównie w postaci tlenków, siarczków lub chromianów [83].

Odpady tej grupy cechują się różnorodną konsystencją, od płynnej lub półpłynnej, poprzez mazistą do półtwardych lub twardych brył [83].

W tabeli 3 przedstawiono ilość wytworzonych odpadów z grupy 08 dla poszczególnych województw w 2010 roku. W tabeli przedstawiono również ilość odpadów, które zostały poddane procesom odzysku lub unieszkodliwienia.

Tabela 3. Ilość wytwarzanych odpadów grupy 08 dla poszczególnych województw w 2010 roku [84-98]

Województwo	Odpady grupy 08 <i>Odpady z produkcji, przygotowania, obrotu i stosowania powłok ochronnych (farb, lakierów, emalii ceramicznych), kitu, klejów, szczeliw i farb drukarskich</i>					
	Ilość wytworzonych odpadów [Mg]		Odpady poddane odzyskowi [Mg]		Odpady poddane unieszkodliwieniu [Mg]	
	Niebezpieczne	Inne niż niebezpieczne	Niebezpieczne	Inne niż niebezpieczne	Niebezpieczne	Inne niż niebezpieczne
Dolnośląskie	2 271,60	-	272,591*	-	0,098*	-
Kujawsko – Pomorskie	452,406*	37,258*	13,700*	4,920*	21,514*	1,807*
Lubelskie	509,896	-	-	265,380	95,755	-
Lubuskie	340,400	-	-	-	-	-
Łódzkie	1 165,0	3 696	-	-	-	-
Małopolskie	1 177,1	5 815	-	-	-	-
Mazowieckie	11 818,76		3 196,88		603,53	
Opolskie	306,412	1340,347	853,401	1.534	0,377	0,084
Podkarpackie	1 145,263	2 648,638	59,339	1203,576	112,295	52,35
Podlaskie	765,977	1277,123	-	0,100	-	-
Pomorskie	463,6	1 806,3	-	557,2	-	-
Śląskie	6 279,967	3 622,777	1 632,430	2 809,234	6 284,963	2 113,370
Świętokrzyskie	471,79	-	1240,5	-	172,90	-
Warmińsko – Mazurskie	-	-	-	-	-	-
Wielkopolskie	2 479,86	2 291,60	1 266,3840		2 222,9150	
Zachodniopomorskie	419,63	-	-	-	-	-

* - sumaryczna liczba odpadów pochodzących tylko z usuwania powłok lakierniczych

Zgodnie z obowiązującymi przepisami [99] wytworzone odpady z grupy 08 mogą zostać poddane procesowi odzysku **R2 Odzysk/regeneracja rozpuszczalników**, lub procesom unieszkodliwiania **D9 Obróbka fizyczno-chemiczna, niewymieniona w innej pozycji niniejszego załącznika**, w wyniku której powstają ostateczne związki lub mieszaniny unieszkodliwiane za pomocą któregośkolwiek spośród procesów wymienionych w pozycjach D1-D12 (np. odparowanie, suszenie, kalcynacja itp.) lub **D10 Przekształcanie termiczne na łądzie** [90,96,97,99,100].

W ramach unieszkodliwiania D9 odpady lakiernicze poddawane są procesom neutralizacji. Neutralizacja prowadzona za pomocą adsorpcji na węglu aktywnym polega głównie na usuwaniu cieczy organicznych. Proces prowadzony jest w kolumnach adsorpcyjnych zawierających granulowane złożo węgla aktywnego. Adsorpcji na węglu aktywnym poddaje się głównie odcieki wodne powstające w trakcie obróbki odpadów zawierających wodę i polimery organiczne. W wyniku procesu powstają odpady zużytego węgla aktywnego o kodzie **07 01 10* Inne zużyte sorbenty i osady pofiltracyjne** i **15 02 03 Sorbenty, materiały filtracyjne, tkaniny do wycierania (np. szmaty, ścierki) i ubrania ochronne inne niż wymienione w 15 02 02** [100].

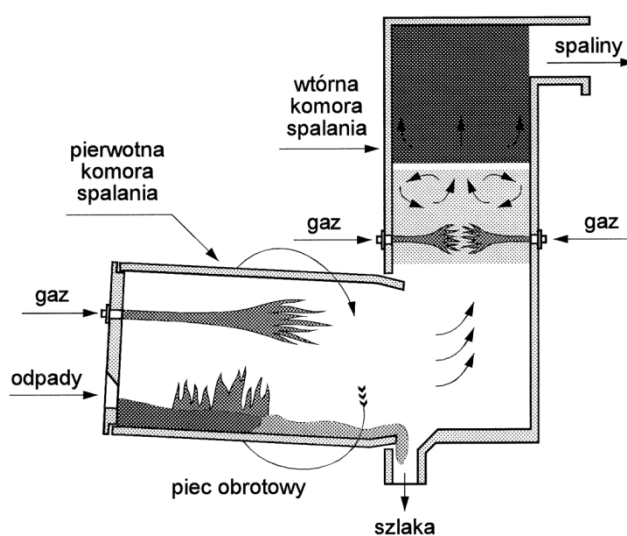
Unieszkodliwianie wodnych farb i lakierów metodą neutralizacji polega na obniżeniu pH mieszaniny za pomocą kwasu siarkowego i strąceniu w tych warunkach pigmentów farby. Mieszaninę poreakcyjną poddaje się procesowi filtracji a otrzymany osad - odpad o kodzie **19 02 05*** *Szlamy z fizykochemicznej przeróbki odpadów zawierające substancje niebezpieczne* lub **19 02 06** *Szlamy z fizykochemicznej przeróbki odpadów inne niż wymienione w 19 02 05* poddaje się dalszym procesom odzysku lub unieszkodliwiania [100].

Kolejnym sposobem unieszkodliwiania odpadów jest ich termiczna przeróbka. Zgodnie z obowiązującymi przepisami [101] termiczne przekształcanie odpadów może odbywać się poprzez:

- spalanie,
- pirolizę, zgazowanie, plazmowe i inne, w których produkty powstające w ich trakcie poddawane są spalaniu [101].

W przypadku odpadów lakierniczych, ze względu na sklasyfikowanie ich do grupy odpadów niebezpiecznych, są one spalane w spalarniach odpadów niebezpiecznych.

W tego typu spalarniach najbardziej rozpowszechnionym urządzeniem do spalania jest piec obrotowy. Piec taki składa się z dwóch części, w których zachodzi spalanie: komory paleniskowej, w której utrzymywana jest temperatura z zakresu od 800 do 1100°C oraz komory dopalania, w której utrzymywana jest temperatura na poziomie od 1100 do 1300°C. Czas przebywania odpadów w komorze paleniskowej, gwarantujący pełne wypalenie, wynosi od 50 do 70 min. Czas przebywania spalin w komorze dopalania wynosi od 2 do 3 sekund [102,103].



Rysunek 8. Schemat instalacji do spalania odpadów z piecem obrotowym [103]

Ze względu na ochronę środowiska oraz konieczności spełnienia przepisów dotyczących standardów emisyjnych przedstawionych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 22 kwietnia 2011 roku [6] spalarnie odpadów wyposażone są w węzeł oczyszczania spalin. Węzeł oczyszczania spalin składa się z sekcji odpylania (elektrofiltr, filtr workowy). Ze spalin przed wprowadzeniem ich do filtra workowego usuwane są dioksyny i furany, przez adsorpcję na specjalnie spreparowanym węglu aktywnym, oraz związki chloru i siarki. Kolejnym etapem jest chemiczne oczyszczenie spalin. Związki chemiczne rozpuszczalne w kwasach, w tym związki metali ciężkich, wmywane są za pomocą rozcieńczonego kwasu solnego. Kolejnym etapem procesu jest usuwanie tlenków siarki w tzw. płucze SO_2 za pomocą mleka wapiennego. Ostatnim etapem procesu oczyszczania spalin jest katalityczny rozkład tlenków azotu w obecności amoniaku [7-9].



Rysunek 9. Spalarnia odpadów niebezpiecznych MD – PROECO Spółka z o.o. w Bydgoszczy [104]



Rysunek 10. Piec obrotowy w spalarni odpadów niebezpiecznych SARPI Dąbrowa Górnicza Sp. z o.o.[7]

Oprócz tradycyjnego spalania odpady lakiernicze mogą być stosowane jako paliwo alternatywne w cementowniach. Warunki panujące podczas produkcji cementu, temperatura $1350\text{--}1360^\circ\text{C}$ oraz czas przebywania gazów w tej temperaturze wynoszący ok. 10 sekund sprzyjają unieszkodliwianiu odpadów niebezpiecznych. Ponadto, odpady stałe (popiół, żużel) powstałe podczas tradycyjnego spalania w technologii współspalania w cementowniach zostają wbudowane mineralogicznie w klinkier [105-108].

Oprócz procesów unieszkodliwiania odpady lakiernicze mogą zostać również poddane procesom recyklingu R2 (załącznik nr 1 ustawy [99], odzysk/regeneracja rozpuszczalników) polegającym głównie na odzyskiwaniu rozpuszczalników. Rozpuszczalniki można odzyskiwać technologią opartą na destylacji prostej [109] i próżniowej [110,111]. Proces technologiczny obejmuje następujące etapy: sedymentacja, destylacja wstępna, destylacja główna. Proces sedymentacji prowadzony jest w przypadku rozpuszczalników zawierających

duże ilości zanieczyszczeń stałych. W wyniku procesu otrzymuje się pozostałości podestylacyjne, które są mieszaniną żywic, farb, lakierów i pigmentów. W procesie możliwy jest odzysk 95% rozpuszczalnika, który może służyć jako:

- rozpuszczalnik do rozcieńczania farb, mycia i czyszczenia rurociągów, instalacji przemysłowych i lakierniczych linii technologicznych,
- uniwersalny rozpuszczalnik do rozcieńczania farb i lakierów oraz do mycia narzędzi malarskich [109-111].

4.3. Inne sposoby zagospodarowania odpadów po usunięciu powłoki

Arquiaga i wsp. [112], Vanderberg-Twary i wsp. [113], Almadidy i wsp. [77] przeprowadzili również badania dotyczące biodegradacji odpadów pochodzących z procesów usuwania powłok lakierniczych.

4.3.1. Biodegradacja rozpuszczalników stosowanych w preparatach do usuwania powłok lakierniczych

Arquiaga i inni w swojej pracy badali rozkład zanieczyszczeń organicznych występujących w ściekach po usunięciu powłok lakierniczych, które zawierały chlorek metylenu w stężeniu 5000 mg/dm³, fenol w stężeniu 1800 mg/dm³ oraz inne składniki organiczne, takie jak parafiny, pochodne celulozy, sulfoniany naftowe i naftalen o całkowitym stężeniu 2200 mg/dm³. Do badań użyto osadu czynnego. W badaniach przeprowadzono identyfikacje bakterii obecnych w użytym osadzie czynnym. W pracy badano zdolność do wzrostu wyizolowanych bakterii w obecności fenolu i ścieku po usunięciu powłok lakierniczych. Ponadto, badano również czy wymienione związki mogą stanowić źródło węgla dla wyizolowanych bakterii.

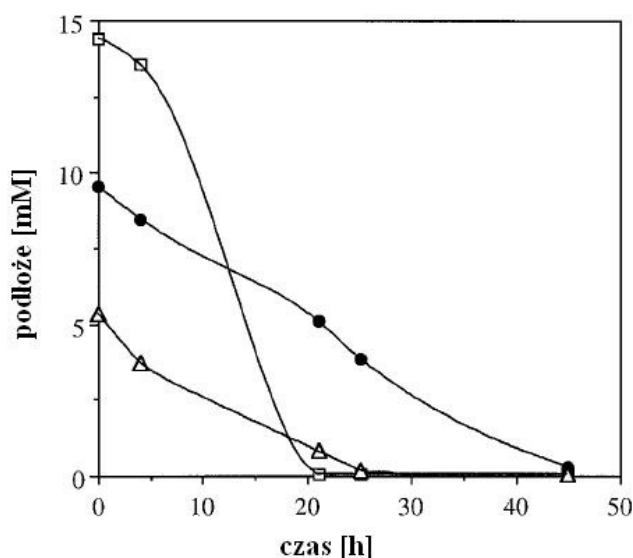
Tabela 4. Zdolność wyizolowanych bakterii do wzrostu na badanych nośnikach [112]

	Wzrost na fenolu	Wzrost na ścieku po usunięciu lakierów	Fenol jako źródło węgla	Ściek po usunięciu lakierów jako źródło węgla
<i>Enterobacter</i>	NI	NI	+	-
<i>Klesiella</i>	NI	NI	+	-
<i>Corynebacterium</i>	NI	NI	+	-
<i>Pseudomonas</i>	NI	NI	+	-
<i>Bacillus</i>	NI	NI	+	+
<i>Acinetobacter</i>	NI	NI	+	+

NI – nie inhibituje wzrostu; +: związek lub czysty ściek może być zastosowany jako jedyne źródło węgla; -: związek lub czysty ściek nie może być zastosowany jako jedyne źródło węgla.

Najczęściej występującymi bakteriami wyizolowanymi z badanego ścieku były bakterie Gram–ujemne. Wśród nich najczęściej występowały bakterie *Pseudomonas*. Rzadziej występowały bakterie Gram-dodatnie reprezentowane przez bakterie *Bacillus*. Badania wykazały, że większość wyizolowanych bakterii posiada zdolność do biodegradacji fenolu oraz ścieku po procesie usuwania powłok malarskich. Oznacza to, że najważniejszą rolę w biodegradacji ścieku po usuwaniu powłok lakierniczych pełnią właśnie bakterie z rodzaju *Pseudomonas* oraz *Bacillus* [112].

Badania odnośnie próby biodegradacji rozpuszczalników używanych w preparatach do usuwania powłok lakierniczych prowadzili Vanderberg-Twary i wsp. [113]. W pracy badali oni biodegradację typowych rozpuszczalników używanych w preparatach do usuwania powłok lakierniczych. Przygotowali dwa rodzaje preparatów: preparat 1 zawierający toluen, aceton oraz dichlorometan, preparat 2 zawierający dichlorometan, propan-2-ol oraz metanol. W badaniach użyto bakterie rodzaju *Hyphomicrobium sp.* oraz bakterie gatunku *Rhodococcus rhodochrous* [113].



Rysunek 11. Degradacja preparatu 1 przez połączone kultury *Hyphomicrobium sp* i *Rhodococcus rhodochrous*. Trójkąty – toluen; kółka – dichlorometan; kwadraty – aceton [113]

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań można stwierdzić, że wybrane szczepy bakterii są w stanie degradować rozpuszczalniki występujące w preparatach do usuwania powłok lakierniczych.

W patencie [77] Almadidy i wsp. opisują proces biodegradacji odpadu po usunięciu powłok lakierniczych o wysokiej zawartości związków organicznych. W badaniach użyli oni dwóch gatunków bakterii: *Pseudomonas fluorescens* i *Bacillus subtilis* oraz jeden rodzaj grzyba *Cunningham elegans*. W swojej pracy badali zmiany ChZT próbek odpadów poddawanych działaniu mikroorganizmów. Badania wykazały, że możliwe jest uzyskanie nawet 47% spadku ChZT przy użyciu wybranych szczepów bakterii [77].

4.3.2. Biodegradacja powłok lakierniczych

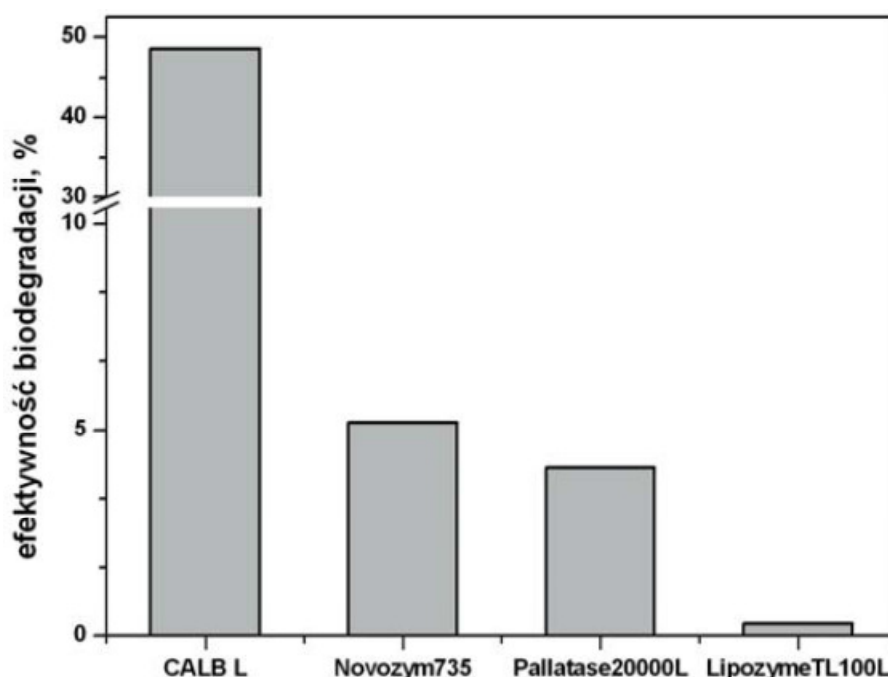
Przeprowadzono również badania dotyczące biodegradacji powłok malarskich. W pracy Giacomucci i wsp. [114] badano biodegradację farby nitrocelulozowej przez bakterię *Desulfovibrio desulfuricans*. W badaniach określano zmianę stężenia azotanów, azotynów i zawartość amoniaku w pożywce hodowlanej. W celu określenia zmian chemicznych w farbie przeprowadzono badania IR, oraz pomiary kolorymetryczne w celu określenia zmiany barwy wywołanej działaniem drobnoustrojów. Pomiary mikroskopowe wykazały zdolność bakterii do przylegania do powierzchni farby i zmianę jej właściwości klejowych. Na podstawie opisanych badań stwierdzono, że bakteria *Desulfovibrio desulfuricans* może degradować nitrocelulozę użytą jako spoiwo w wymienionych produktach.

Ishfaq i wsp., [115] badali biodegradację powłok malarskich za pomocą grzybów i bakterii. Wyniki badań wykazały wzrost grzybów *Aspergillus*, *Phanerochaete chrysosporium* i *Rhizopus* na pożywce agarowej zawierającej farbę. W badaniach użyto także bakterii z grupy *Bacillus* sp. oraz *Pseudomonas* sp. Przeprowadzone badania wykazały, że zarówno wybrane gatunki grzybów jak i bakterii, w warunkach stresowych, wykazują zdolność do przywierania do podłoża farby powodując jej degradację. Zaobserwowano także, iż wybrane grzyby wykazują większą zdolność do degradacji powłoki niż bakterie [115].

W pracy [116] identyfikowano bakterie występujące w szlamie odpadów powstających w przemyśle lakierniczym. Wyizolowano następujące bakterie zdolne do biodegradacji badanych odpadów: *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Bacillus cereus*, *Bacillus megaterium*, i *Pseudomonas fluorescens*. Dodatkowo, autorzy pracy wyznaczyli czas generacji bakterii w warunkach wzrostu bakterii. Czasy te wynoszą odpowiednio 44.67 minut dla *Pseudomonas fluorescens*; 45.04 minut dla *Bacillus subtilis*; 35 minut dla *Bacillus licheniformis*, 18 minut dla *Bacillus cereus*, 19 minut dla *Bacillus megaterium*, i 53 minuty dla mieszaniny kultur bakterii.

Biodegradacja powłok poliuretanowych

Badania Wojturskiej opisane w pracy [117] dotyczyły podatności na degradację enzymatyczną powłok poliuretanowych. Powłoki otrzymywane były w wyniku poliaddycji poliwęglanoestrodiołu lub polieteroestrodiołu o różnym stopniu rozgałęzienia, butano-1,4-diołu do diizocyjanianu trimetylo-1,6-heksametylenu (TMDI). Powłoki poliuretanowe zostały poddane degradacji enzymatycznej wywołanej lipazami izolowanymi z *Candida antarctica* typ A (Novozym 735), typ B (CALB L), z *Aspergillus* (Novozym 51032), lipazą z *Rhizomucor miehei* (Pallatase 20000 L) lub lipazą otrzymaną z *Thermomyces lanuginosus* (Lipozyme TL 100 L). Próbkę poddano działaniu enzymów przez okres 6 tygodni, w temperaturze optymalnej dla każdego z enzymów, tzn. $T = 50^{\circ}\text{C}$ dla Novozymu CALB L i w 36°C dla pozostałych lipaz. W badaniach wykazano, że największe powinowactwo do syntezowanych powłok PUR wykazała lipaza typu B z *Candida antarctica* (Novozym CALB L), natomiast najmniejsze zmiany wywołała lipaza z *Thermomyces lanuginosus* (Lipozyme TL 100 L).



Rysunek 12. Efektywność biodegradacji powłoki otrzymanej z poliwęglanoestrodiołu, diizocyjanianu trimetylo-1,6-heksametylenu i butano-1,4-diołu wywołanej za pomocą różnych lipaz [117]

Autorzy pracy [118] badali wzrost bakterii na pożywce, stosując jako jedyne źródło węgla powłoki poliuretanowe. W swojej pracy użyli oni bakterie: *Acinetobacter calcoaceticus*, *Pseudomonas*, i *Arthrobacter globiformis*. Badania wykazały, że wszystkie użyte mikroorganizmy wykazują zdolność wzrostu stosując powłoki poliuretanowe jako jedyne źródło węgla [128]. Ponadto, zidentyfikowano następujące bakterie zdolne do degradacji powłok poliuretanowych: *Pseudomonas chlororaphis*, *Pseudomonas putida*,

Pseudomonas cepacia, Pseudomonas aeruginosa, Corynebacterium sp., Acinetobacter calcoaceticus, Arthrobacter globiformis, [119-121].

5. Alternatywne źródła surowców

Jak przedstawiono w rozdziale 4 proces usuwania powłok lakierniczych generuje duże ilości odpadów, których powstawania nie da się uniknąć. Z tego względu korzystnym staje się poszukiwanie alternatywnych źródeł surowców spośród produktów odpadowych powstających w innych procesach przemysłu chemicznego. Jak wspomniano we wstępie jednym z przykładów zastosowania produktów ubocznych może być użycie frakcji alkoholowej Frakol oraz frakcji kwasów monokarboksylowych (MKM). Frakcja uboczna Frakol stanowi mieszaninę alkoholi i związków cyklicznych z niewielką zawartością wody. Głównym alkoholem w tej mieszaninie jest *n*-pentanol (50 – 70%) [122]. Głównymi składnikami frakcji MKM są: kwas walerianowy (52 – 60%), kwas masłowy (10 – 14%), kwas kapronowy (8 – 12%), kwas propionowy (2 – 3%), kwas octowy (0,4 – 0,8%), kwas mrówkowy (0,1 – 0,2%) oraz wielkocząsteczkowe związki organiczne (10%) [122]. Obydwie frakcje wytwarzane są w procesie utleniania cykloheksanu do cykloheksanonu i cykloheksanolu w technologii Cyklopol. Proces ten jest etapem otrzymywania kaprolaktamu z benzenu. Obecnie na świecie dominuje proces otrzymywania kaprolaktamu w wyniku utleniania cykloheksanu [123]. W tabeli 5 przedstawiono wytwórnie cykloheksanonu na drodze utleniania cykloheksanu. W Polsce istnieją dwie instalacje do utleniania cykloheksanu jedna w Tarnowie o zdolności produkcyjnej 30 tys. t/r oraz w Puławach o zdolności produkcyjnej 70 tys. t/r. W Tarnowie ubocznie powstaje ok. 1.6 tys. t/r. frakcji kwasowej [124]. Znaczący udział tej frakcji utylizowany jest metodą spalania co nie jest zgodne z obecnymi trendami i w najbliższej przyszłości może stanowić poważny problem dla zakładów stosujących tą technologię. Korzystne zatem wydaje się zastosowanie produktów ubocznych powstających w procesie utleniania cykloheksanonu w innych gałęziach przemysłu, np. do produkcji preparatów do usuwania powłok lakierniczych.

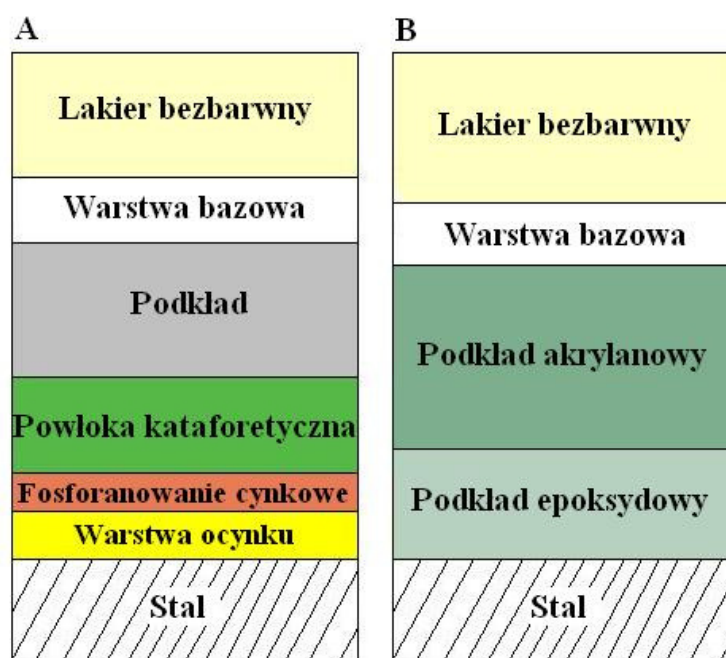
Tabela 5. Wytwórnice cykloheksanonu/kaprolaktamu, oparte na benzenie jako surowcu [123]

Lp.	Kraj, miejscowość	Firma	Zdolność tys. t/r.
Europa			
1	Belgia, Antwerpia	BASF	310
2	Belgia, Antwerpia	Lanxess	220
3	Białoruś, Grodno	OAo Grodnoazot	150
4	Hiszpania, Castellón	UBE Europe	95
5	Niemcy, Ludwigshafen	BASF	165
6	Polska, Tarnów	Grupa Azoty	30
7	Polska, Puławy	Grupa Azoty	70
8	Rosja, Kemerowo	KOAO Azot	110
9	Rosja, Kujbyszew	OAo KujbyshevAZOT	220
10	Rosja, Szczokino	OAo Shchokinoazot	60
Azja			
11	Chiny, Nanjing	DSM (Fibrant)	200
12	Chiny, Yueyang	Sinopec Baling	200
13	Indie, Baroda	GSFC	90
14	Japonia, Ehime	Sumitomo	85
15	Japonia, Ube City	UBE	100
16	Korea, Ulsan	Capro Corp.	230
17	Tajlandia, Rayong	UBE	130
18	Tajwan, Toufen	CPDC	100
19	Tajwan, Hsiaokang	CPDC	200
Ameryka			
20	USA, Freeport, TX	BASF	330
21	USA, Augusta, GA	DSM	250
22	Meksyk, Salamanca	Univex	85

6. Natura fizycznego wiązania powłoki z podłożem

6.1. Pojęcie powłoki

Pod pojęciem powłoki rozumiemy warstwę materiału wytworzoną w sposób naturalny lub sztuczny, która została nałożona sztucznie na powierzchnię przedmiotu wykonaną z innego materiału, w celu uzyskania określonych właściwości technicznych lub dekoracyjnych [125]. Pod względem budowy powłoki możemy podzielić na jednowarstwowe oraz wielowarstwowe. Powłoki malarsko-lakiernicze, szczególnie stosowane w przemyśle motoryzacyjnym, najczęściej należą do powłok wielowarstwowych. Na rysunku 13 przedstawiono układ warstw stosowany podczas lakierowania fabrycznego oraz podczas lakierowania renowacyjnego.



Rysunek 13. Układ warstw w lakierowaniu a) fabrycznym, b) renowacyjnym [126]

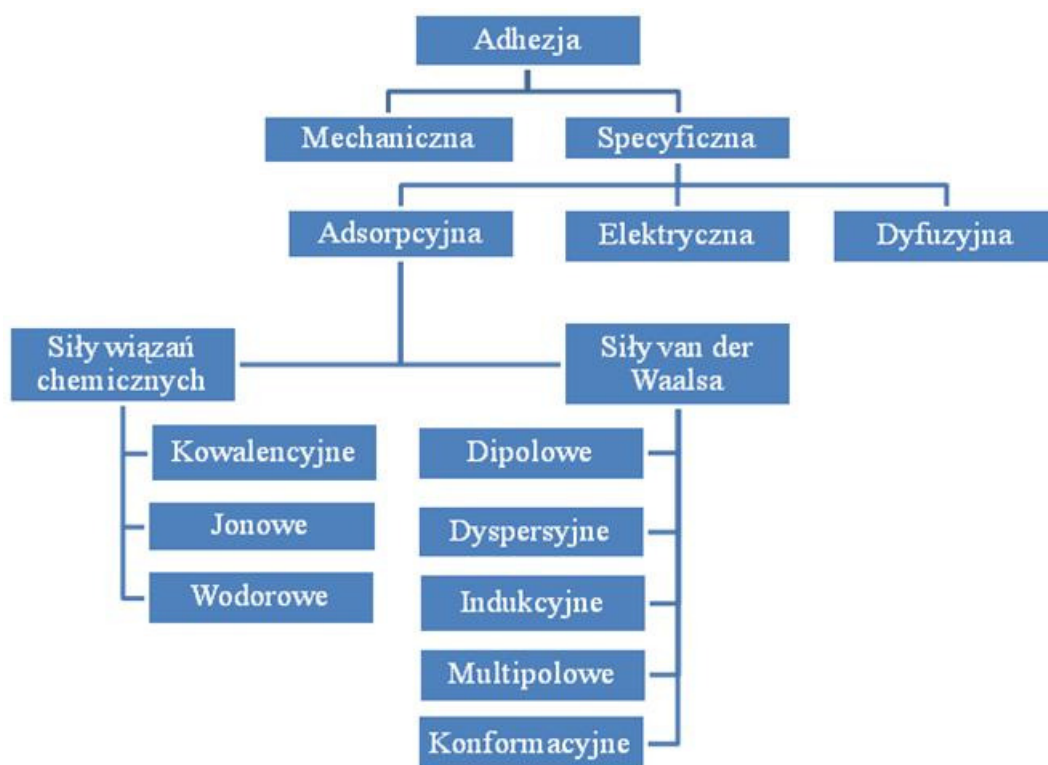
Powłoki malarsko-lakiernicze należą do grupy połączeń adhezyjnych. Czyli połączeń powstających w wyniku połączenia powierzchni dwóch ciał na skutek występowania sił adhezji [127].

6.2. Podstawowe teorie adhezji

Istnieje wiele teorii adhezji opisujących mechanizm powstawania połączeń adhezyjnych [128,129]. Na rysunku 14 przedstawiono rodzaje adhezji oraz sił wiązań adhezyjnych.

W przypadku adhezji mechanicznej powłoka wnika w mikropory podłoża oraz tworzy zakotwiczenia zdolne przenosić obciążenia.

Do najczęściej stosowanych teorii adhezji specyficznej należy teoria adsorpcyjna. Według tej teorii adhezja wynika z kontaktu molekularnego między dwoma materiałami i z obecności sił powierzchniowych. Adsorpcja może przebiegać według mechanizmu adsorpcji fizycznej lub chemicznej. W przypadku adsorpcji fizycznej powstawania zjawiska adhezji przypisuje się działaniu sił van der Waalsa [131]. Natomiast w przypadku chemisorpcji powstawanie zjawiska adhezji przypisuje się wiązaniami kowalencyjnym, wodorowym, jonowym [130].



Rysunek 14. Rodzaje adhezji i sił wiązań adhezyjnych [130]

Przykładem adhezji spowodowanej chemisorpcją jest adhezja powłok epoksydowych do podłoża metalowych. Grupy eterowe obecne w żywicach epoksydowych tworzą wiązania z grupami hydroksylowymi na powierzchni metalu [132,133]. Natomiast adhezja pomiędzy farbą a podłożem drewnianym jest sumą dwóch czynników, adhezji mechanicznej i specyficznej. Penetracja farby do powierzchni wpływa na adhezję mechaniczną. Adhezja specyficzna odnosi się do sił fizycznych jak adsorpcja i wiązań chemicznych pomiędzy farbą i powierzchnią. Porowatość drewna i jego chemiczna reaktywność określa rodzaj i jakość interakcji jaka występuje pomiędzy farbą a podłożem [134].

Dyfuzyjna teoria adsorpcji opiera się na wzajemnym przenikaniu atomów farby do podłoża i podłoża do farby. Przyczyną dyfuzji jest różnica potencjałów termodynamicznych cząstek łączonych materiałów. Zgodnie z teorią dyfuzyjną obydwie łączone materiały muszą być polimerami, które mają jednakową lub zbliżoną rozpuszczalność [128].

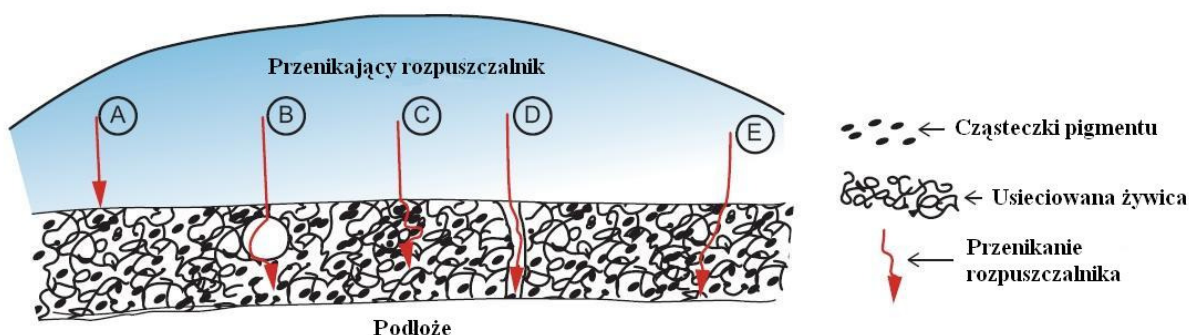
Kolejna teoria adhezji próbuje wyjaśnić i opisać zjawisko adhezji na podstawie elektrostatyki. Elektrostatyczna teoria adhezji bazuje na powstawaniu w obszarze międzyfazowym podwójnej warstwy elektrycznej wskutek oddziaływań elektrostatycznych, tzn. przepływu strumienia elektronów pomiędzy łączonymi ciałami [129].

7. Podatność powłoki na substancje aktywne – mechanizm usuwania powłoki lakierniczej

Obecnie używane rozpuszczalniki takie jak N-metylopirolidon lub estry kwasów dikarboksylowych powodują łatwe usunięcie wielowarstwowych powłok alkilowych, powłok lateksowych i lakierów. Preparaty do usuwania powłok lakierniczych oparte na tych rozpuszczalnikach wnikają do powłoki i w wyniku stopniowej dyfuzji docierają do miejsca styku powłoki z podłożem wywierając siły ściskające na film [135].

Kolejnym rodzajem preparatów są preparaty oparte na alkoholach aromatycznych (np. alkohol benzylowy), hydrokyskwasie i nadtlenu wodoru, użytym jako aktywator. Preparaty te są w stanie usuwać powłoki alkidowe, lateksowe, epoksyestrowe, uretanowe modyfikowane olejem i uretanowe utwardzane wilgocią.

Mechanizm działania preparatów zawierających nadtlenek wodoru jako aktywator. Proces usuwania powłok lakierniczych przebiega w trzech fazach. W pierwszej fazie rozpuszczalniki przenikają, przez wolne przestrzenie stopniowo w kierunku podłoża, powodując naprężenia i zmiany fizyczne w powłoce. Na rysunku 15 przedstawiono drogę, którą rozpuszczalniki mogą przeniknąć do wnętrza powłoki malarskiej.

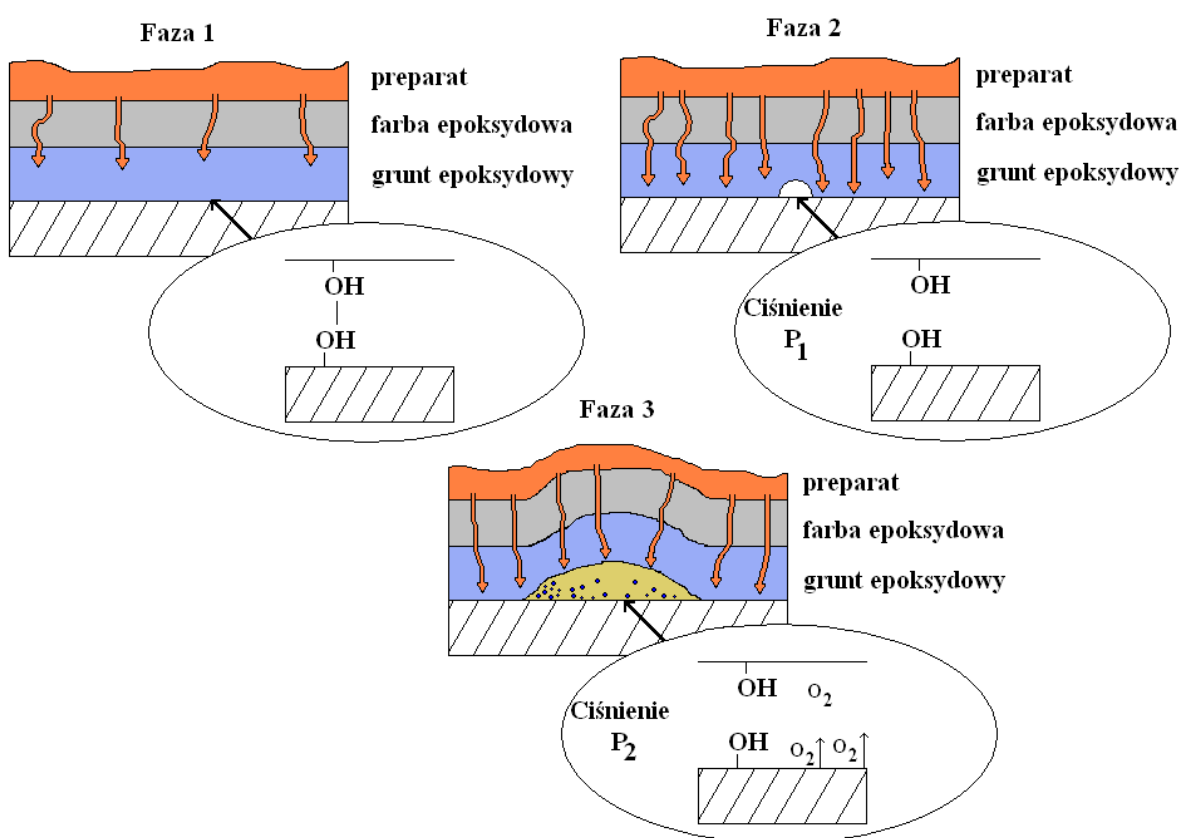


Rysunek 15. Miejsca przenikania rozpuszczalników do powłoki malarskiej: A – brak przenikania (polimery gęsto usieciowane), B – penetracja przez lub nad pustymi przestrzeniami, C – penetracja przez aglomeraty pigmentów, D – penetracja przez mikropęknięcia lub kapilary, E – penetracja przez obszar o niskiej gęstości usieciowania [136]

W drugiej fazie preparat przenika przez całą powłokę zbliżając się do podłoża. Powoduje to destabilizację wiązań powłoki z podłożem, w wyniku czego następuje pęcznienie powłoki. Pomiędzy powłoką a podłożem wytwarzane jest podciśnienie P_1 .

W trzeciej fazie, w wyniku dekompozycji wybranych składników preparatu, takich jak nadtlenek wodoru, następuje obfite formowanie gazu. Uwolniony tlen powoduje powstanie nadciśnienia P_2 . Z powodu różnicy ciśnień $P_2 > P_1$ następuje inwersja ciśnienia

z podciśnienia do nadciśnienia. Inwersja ciśnienia powoduje wystąpienie poprzecznego i poziomego odrywania powłoki od podłoża. Jest to etap inicjacji usuwania powłoki lakierniczej. W etapie propagacji następuje poszarpanie obszaru usuwania spowodowane przez dalsze generowanie gazu. Następuje rozrywanie miejsc przyczepności powłoki do podłoża. Etap terminacji następuje wtedy, gdy wszystkie podatne na rozerwanie wiązania są całkowicie rozerwane i naprężenia ściskające w powłoce zostają rozluźnione. Podczas rozluźniania, film powłoki może podnosić się, marszczyć, fałdować, kruszyć lub pozostawać pozornie płaskim [135].



Rysunek 16. Mechanizm usuwania powłoki lakierniczej preparatem zawierającym nadtlenek wodoru [135]

Szybkość usuwania powłoki zależy od szybkości dyfuzji substancji aktywnej do wnętrza struktury polimerowej powłoki i rozpuszczalności preparatu wewnątrz powłoki. Dyfuzja preparatu do wnętrza powłoki zależy od wielkości, kształtu oraz polarności cząsteczki rozpuszczalnika. Bardziej agresywne są rozpuszczalniki o wysokiej polarności i małym rozmiarze. Ponadto dyfuzja zależy od konfiguracji przestrzennej, gęstości usieciowania, wolnych przestrzeni, ruchów molekularnych oraz temperatury zeszklenia (T_g) powłoki. Cząsteczki substancji aktywnej wnikają głównie przez wolne przestrzenie, następnie poruszają się w dół powłoki zajmując wolne przestrzenie w głębszych warstwach powłoki.

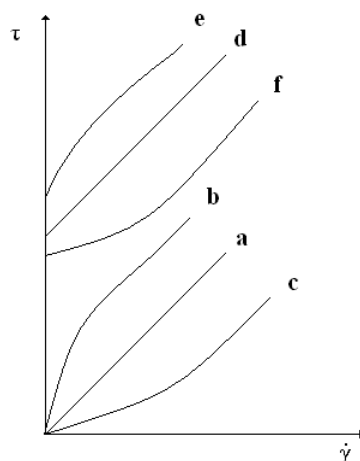
Wprowadzenie, do struktury polimeru, cząsteczki rozpuszczalnika o wysokiej polarności może zapewnić miejsce, do którego będą przyciągane następne cząsteczki rozpuszczalnika. Grupy funkcyjne w strukturze polimeru mogą ułatwiać wnikanie i gromadzenie się penetrantów. Przykładem takich grup może być grupa hydroksylowa w epoksydach lub aminowa w uretanach. Akumulacja rozpuszczalnika w takich miejscach może spowodować oderwanie się od siebie łańcuchów polimerowych. W wyniku osłabienia powłoki zwiększa się wnikanie i akumulacja większej ilości rozpuszczalnika aktywnego. Kiedy rozpuszczalnika jest już wystarczająco dużo, w nierozpuszczonym polimerze zaczynają powstawać naprężenia ściskające, co powoduje mechaniczne uszkodzenie powłoki. W konsekwencji czego następuje odspojenie powłoki [135,137].

8. Właściwości reologiczne

Reologia jest nauką o odkształceniu materii. Zajmuje się ona opisywaniem odkształceń ciał stałych, cieczy lub gazów pod wpływem naprężeń [138].

W reologii płyny można podzielić na dwie grupy. Do pierwszej grupy zaliczamy tzw. płyny newtonowskie. Płyny newtonowskie to takie płyny, których krzywa płynięcia (wykres zależności $\tau = f(\dot{\gamma})$) jest linią prostą przechodzącą przez początek układu współrzędnych. Dla takich płynów lepkość nie zależy szybkości ścinania, a krzywa lepkości (wykres zależności $\eta = f(\dot{\gamma})$) jest linią prostą.

Płyny nienewtonowskie to takie płyny, których krzywa płynięcia nie jest linią prostą przechodzącą przez początek układu współrzędnych. Oznacza to, że ich lepkość zmienia się wraz z przyłożoną siłą. Płyny nienewtonowskie możemy podzielić na płyny reostabilne (właściwości reologiczne nie zależą od czasu ścinania), płyny reologicznie niestabilne (właściwości reologiczne zależą od czasu ścinania) oraz płyny sprężystolepkie (łączy właściwości reologiczne płynów lepkich i ciał stałych). Do płynów nienewtonowskich reostabilnych zaliczamy płyny rozrzedzane ścinaniem, płyny zagęszczane ścinaniem oraz płyny plastycznolepkie. Natomiast do płynów nienewtonowskich reologicznie niestabilnych zaliczamy płyny tiksotropowe i antytiksotropowe.



Rysunek 17. Krzywe płynięcia płynów nienewtonowskich reologicznie stabilnych. a – płyn newtonowski, b – płyn rozrzedzany ścinaniem, c – płyn zagęszczany ścinaniem, d – płyn plastycznolepki Bingham, e,f – nieliniowe płyny plastycznolepkie [138]

Do matematycznego opisu krzywej płynięcia stosuje się odpowiednie równania. W zależności od charakteru płynu stosuje się różne modele reologiczne. Do najbardziej znanych modeli zalicza się model potęgowy Oswalda-de Waele, stosowany w przypadków płynów nie posiadających granicy płynięcia. Do opisu płynów plastycznolepkich stosuje się model liniowy Bingham lub model Herschela-Bulkleya [139].

Tabela 6. Rodzaje modeli reologicznych stosowanych do opisu cieczy nienewtonowskich [139]

Model matematyczny	Równanie	Parametry reologiczne
Oswalda-de Weale	$\tau = k\dot{\gamma}^n$	τ – naprężenie styczne [Pa] $\dot{\gamma}$ - szybkość ścinania [s^{-1}] k – współczynnik konsystencji [$Pa \cdot s^n$] n – wskaźnik płynięcia
Binghama	$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}$	τ – naprężenie styczne [Pa] τ_0 – granica płynięcia [Pa] $\dot{\gamma}$ - szybkość ścinania [s^{-1}] k – współczynnik konsystencji [$Pa \cdot s^n$]
Herschela-Bulkleya	$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n$	τ – naprężenie styczne [Pa] τ_0 – granica płynięcia [Pa] $\dot{\gamma}$ - szybkość ścinania [s^{-1}] k – współczynnik konsystencji [$Pa \cdot s^n$] n – wskaźnik płynięcia

Część doświadczalna

9. Materiały i metodyka badań

9.1. Charakterystyka surowców

Do otrzymania żelowych preparatów zastosowano surowce opisane w tabelach 7 i 8.

Tabela 7. Charakterystyka użytych surowców

Lp.	Nazwa	Postać	Nr CAS	Zwroty H	Zwroty P	Firma
1	1,3-dioksolan	ciecz	646-06-0	H225, H319	P210, P243, P280, P303+P361+P353, P370+P378a, P403+P233, P501, P240, P264a, P305+P351+P338	Grupa Azoty S.A.
2	Dimetoksymetan	ciecz	109-87-5	H225	P210, P233, P260, P403 + P235	Merck
3	N-metylopirolidon	ciecz	872-50-4	H315, H319, H335, H360	P201, P280, P305+P351+P338, P308+P313, P337+P313	Sigma-Aldrich
4	Nadtlenek wodoru	ciecz	7722-84-1	H302, H318	P280, P301+310, P302+P352, P305+P351+P338, P405	POCH S.A.
5	Addukt nadtlenku wodoru z mocznikiem	ciało stałe	124-43-6	H272, H314	P220, P280, P305+P351+P338, P310	Envolab
6	Parafina ciekła	ciecz	8012-95-1	-	-	POCH S.A.
7	Olej lniany	ciecz	8001-26-1	-	-	Pharma Cosmetic
8	Glikol propylenowy	ciecz	504-63-2	-	-	POCH S.A.
9	Mocznik	ciało stałe	57-13-6	-	-	POCH S.A.

Tabela 8. Charakterystyka użytych surowców c.d.

Lp.	Nazwa	Postać	Nr CAS	Zwroty H	Zwroty P	Firma
1	Modisurf™ Clarity-LQ-(RB)	ciecz	30364-51-3	H318	P280, P305+P351+P338, P308, P310	Croda Poland
2	Methocel K100M FG	ciało stałe	9004-67-5	-	-	Brenntag
3	Culminal	ciało stałe	9004-67-5	-	-	Hercules
4	Frakol	ciacz	97952-85-7	H226, H315, H318, H332, H335, H336	P210, P243, P261, P280, P305+351+338, P403+P235	Grupa Azoty S.A.

Dodatkowo oprócz substancji wymienionych w tabelach 7, 8 do sporządzenia preparatów w formie emulsji zastosowano substancje wymienione w tabelach 9, 10.

Tabela 9. Charakterystyka użytych surowców c.d.

Lp.	Nazwa	Postać	Nr CAS	Zwroty H	Zwroty P	Firma
1	Dietoksymetan	ciecz	462-95-3	H225, H315, H319, H335	P210, P305+P351+P338, P370+P378, P403+P235	Sigma-Aldrich
2	Alkohol benzylowy	ciecz	100-51-6	H302+H332, H319	P261, P301+P312+P330, P304+P340+P312, P305+P351+P338	Sigma-Aldrich
3	Węglan etylenu	ciało stałe	96-49-1	H302, H319, H373	P260, P301+P312+P330, P305+P351+P338	Sigma-Aldrich
4	Węglan dietylu	ciecz	105-58-8	H226, H315, H319, H335	P261, P305+P351+P338	Sigma-Aldrich
5	Estry metylowe oleju rzepakowego	ciecz	67762-38-3	-	-	Rafineria Trzebinia
6	Wosk Candelilla	ciało stałe	8006-44-8	-	-	Pharma Cosmetic
7	Wosk biały	ciało stałe	8012-89-3	-	-	Pharma Cosmetic
8	Wosk pszczeli	ciało stałe	8012-89-3	-	-	Pharma Cosmetic
9	Kwas stearynowy	ciało stałe	57-11-4	-	-	POCH S.A.
10	Wazelina biała	ciało stałe	8009-03-8	-	-	Pharma Cosmetic
11	Monostearynian glicerolu	ciało stałe	123-94-4	-	-	Pharma Cosmetic

Tabela 10. Charakterystyka użytych surowców c.d.

Lp.	Nazwa	Postać	Nr CAS	Zwroty H	Zwroty P	Firma
1	Licowax E	ciało stałe	-	-	-	Clariant
2	Licowax S	ciało stałe	506-48-9	-	-	Clariant
3	Tween 40	ciecz	9005-66-7	-	-	Acros Organics
4	Tween 80	ciecz	9005-65-6	-	-	Sigma-Aldrich
5	Span 60	ciało stałe	1338-41-6	-	-	Sigma-Aldrich
6	Medilan	ciało stałe	8006-54-0	-	-	Croda Poland

W tabeli 11 przedstawiono substancje użyte do syntezy związków stosowanych w badaniach.

Tabela 11. Charakterystyka użytych surowców c.d.

Lp.	Nazwa	Postać	Nr CAS	Zwroty H	Zwroty P	Firma
Synteza rozpuszczalnika estrowego						
1	Mieszanina kwasów monokarboksylowych	ciecz	107-92-6 (kwas masłowy) 109-52-4 (kwas walerianowy) 142-62-1 (kwas kapronowy)	H290, H302, H314, H412	P260, P273, P280, P301+P312+P330, P303+P361+P353, P304+P340+P310, P305+P351+P338+P310	Grupa Azoty S.A.
2	Kwas siarkowy	ciecz	7664-93-9	H314	P260, P280, P301+310, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P305+P351+P338	POCH S.A.
Synteza acetalu						
3	Aldehyd octowy	ciecz	75-07-0	H224, H319, H335, H351	P210, P240, P305+P351+P338, P308+P313, P403+P233	POCH S.A.
4	Etanol	ciecz	64-17-5	H225, H319	P210, P233, P305+P351+P338	Sigma-Aldrich
5	Propanol	ciecz	71-23-8	H225, H318, H336	P210, P233, P280	Sigma-Aldrich
6	Butanol	ciecz	71-36-3	H226, H302, H315, H318, H335, H336	P210, P280, P302+P352, P305+P351+P338, P310	Sigma-Aldrich

Lp.	Nazwa	Postać	Nr CAS	Zwroty H	Zwroty P	Firma
7	Glikol etylenowy	ciecz	107-21-1	H302, H373	P260, P301+P312	Sigma-Aldrich
8	Aldehyd benzoesowy	ciecz	100-52-7	H302, H332, H319	P280, P301+P310, P305+P351+P338, P405, P501	Sigma-Aldrich
9	Cykloheksanon	ciecz	108-94-1	H226, H302+H312+H332, H315, H318	P280, P210, P303+P361+P353, P304+P340, P312	Sigma-Aldrich
10	Toluen	ciecz	108-88-3	H225, H304, H315, H336, H361d, H373	P210, P280, P302+P352, P308+P313, P331	Sigma-Aldrich
11	Chlorek wapnia	ciało stałe	10043-52-4	H319	P264, P280, P305+P351+P338, P337+313	POCH S.A
12	Węglanu potasu	ciało stałe	584-08-7	H319, H315, H335	P261, P280, P264a, P302+P352, P304+P340, P305+P351+P33, P312, P403+P233	POCH S.A
13	Siarczan magnezu	ciało stałe	7487-88-9	-	-	POCH S.A
14	Węglan sodu	ciało stałe	497-19-8	H319	P280, P305+P351+P338	POCH S.A
15	Kwas fosforowy	ciecz	7664-38-2	H290, H314	P280, P303+P361+P353, P305+P351+P338, P310	POCH S.A
16	Wodorotlenek sodu	ciało stałe	1310-73-2	H290, H314	P280, P301+P330+P331, P305+P351+P338, P310	POCH S.A

W tabeli 12 przedstawiono charakterystykę surowców stosowanych podczas badań biodegradacji odpadów po usuwaniu powłok lakierniczych.

Tabela 12. Charakterystyka użytych surowców c.d.

Lp.	Nazwa	Postać	Nr CAS	Zwroty H	Zwroty P	Firma
Biodegradacja za pomocą bakterii <i>Desulfovibrio</i>						
1	Wodorofosforan di-potasu	ciało stałe	7758-11-4	-	-	POCH S.A
2	Chlorek amonu	ciało stałe	12125-02-9	H302, H319	P270, P305+P351+P338	POCH S.A
3	Siarczan sodu	ciało stałe	7757-82-6	-	-	POCH S.A
4	Octan sodu	ciało stałe	127-09-3	-	-	POCH S.A
5	Chlorek magnezu	ciało stałe	7791-18-6	-	-	POCH S.A
6	Siarczan żelaza	ciało stałe	7782-63-0	H302, H315, H319	P280, P305+P351+P338, P332+P313	POCH S.A
7	Tioglikolan sodu	ciało stałe	367-51-1	H302, H317	P280, P302+P352, P308+P310	POCH S.A
8	Kwas askorbinowy	ciało stałe	50-81-7	-	-	POCH S.A
9	Kwas solny	ciecz	7647-01-0	H290, H314, H335	P280, P304+P340, P305+P351+P338, P310	POCH S.A
10	Siarczan cynku	ciało stałe	7446-20-0	H302, H318, H410	P270, P273, P280, P305+P351+P338, P310	POCH S.A POCH S.A
11	Siarczan manganu	ciało stałe	10034-96-5	H373, H411	P260, P273, P314, P391	POCH S.A
12	Siarczan miedzi	ciało stałe	7758-99-8	H302, H318, H410	P273, P302+P352, P305+P351+P338	POCH S.A
13	Molibdenian sodu	ciało stałe	10102-40-6	-	-	POCH S.A

Lp.	Nazwa	Postać	Nr CAS	Zwroty H	Zwroty P	Firma
14	Kwas borowy	ciało stałe	10043-35-3	H360FD	P280, P308+P313	POCH S.A
15	Chlorek niklu	ciało stałe	7791-20-0	H301+H331, H315, H317, H334, H341, H350i, H360D, H372, H410	P201, P260, P273, P304+P341, P308, P310	POCH S.A
Biodegradacja za pomocą osadu czynnego						
3	Diwodorofosforan potasu,	ciało stałe	7778-77-0	-	P260	POCH S.A
4	Wodorofosforan di-sodu	ciało stałe	10039-32-4	-	-	POCH S.A
5	Pepton	ciało stałe	91079-46-8	-	-	Sigma-Aldrich

9.2. Materiały dodatkowe

Płytki do badań użytkowych

W pierwszym etapie badań wpływu preparatu na powłokę, zastosowano płytki drewniane pomalowane kilkoma warstwami farby olejno-ftalowej. Wiek zewnętrznej powłoki oszacowano na 12 lat. W szczególnych przypadkach użyto również płytki metalowe (czerwona). Płytkę metalową została pomalowana powłoką antykorozyjną i trzema warstwami lakierów akrylowych, zgodnie z techniką stosowaną do malowania autobusów w firmie MAN Polska. Wiek powłoki lakierniczej wynosił 3 lata.

W kolejnym etapie badań użyto pięć rodzajów płytek metalowych. Dwie płytki (niebieska, biała) otrzymano od firmy Fiat Auto Poland. Płytki zostały pomalowane zgodnie z technologią stosowaną przez firmę, płytka niebieska przy użyciu powłok akrylowych rozpuszczalnikowych oraz płytka biała - powłok akrylowych wodorozcieńczalnych. W każdym przypadku zewnętrzną powłokę stanowiła bezbarwna warstwa lakieru o zwiększonej wytrzymałości mechanicznej. Kolejne trzy płytki (zielona, brązowa i srebrna) pomalowane zostały odpowiednio, farbą Beckers Berkrypol 1000M G6005 płytka zielona, Beckers Beckrytex 352+ Clemen Brick Red 2702 płytka brązowa oraz Beckers Beckrytech 2800 Ral 9006 płytka srebrna. Farby te należą do rodzaju farb melaminowo-formaldehydowych i znajdują zastosowanie jako farby stosowane do pokryć dachowych. Zastosowano również płytkę pomalowaną farbą epoksydową Brckrycoat 720.

9.3. Stosowane techniki badawcze

9.3.1. Chromatografia gazowa

Badania chromatograficzne wykonano za pomocą Chromatografu Gazowego SRI 8610C stosując kolumnę MXT 502.2 60 metrów 0,53 mm. Początkowa temperatura wynosiła 80°C i była podnoszona do temp 120°C z prędkością 10°C/min. Po osiągnięciu tej temperatury prędkość narostu temperatury zwiększono do 20°C/min. Po osiągnięciu 200°C temperaturę utrzymywano przez 15 min. Do oznaczeń użyto detektor płomieniowo-jonizacyjny.

9.3.2. Badania IR

Badania metodą spektroskopii z transformacją Fouriera przeprowadzono przy użyciu spektrometru Nicolet™ iS™ 10 FT-IR wyposażonego w przystawkę ATR. Widma rejestrowano w zakresie spektralnym 4000 – 650 cm⁻¹.

9.3.3. Ocena właściwości reologicznych

Badanie właściwości reologicznych przeprowadzono na reometrze rotacyjnym firmy Brookfield R/S-CPS. Do pomiaru użyto układu typu płytka – stożek w zależności od charakteru próbki, dla próbek o niskiej lepkości stożka C75-1 oraz dla próbek o wysokiej lepkości stożka C25-2. Parametry pomiarów przedstawiono w tabeli 13. Dla każdej próbki wykonano po dwa pomiary.

Tabela 13. Parametry badań reologicznych

Parametr	Wartość
Układ pomiarowy	płytko-stożek
Czas pomiaru	60 s
Zakres szybkości ścinania	1-1000 s ⁻¹
Liczba punktów pomiarowych	30 lub 60
Temperatura pomiaru	25 °C

9.3.4. Ocena właściwości użytkowych (zdolność do odspajania powłoki)

Przebieg eksperymentu - płytka drewniana:

Gotowe preparaty nałożono na powłokę. Następnie pozostawiono na 30 minut. W tym czasie oceniono utrzymanie się preparatu na powierzchni odwracając płytkę do pozycji pionowej. Po tym czasie usunięto warstwę preparatu i wizualnie oceniono jego działanie na powierzchnię płytki. W badaniu oceniano stopień odspojenia powłoki sprawdzając łatwość usunięcia powłoki za pomocą skrobaka.

Przebieg eksperymentu - płytka metalowa:

Gotowe preparaty nałożono na powłokę. Następnie pozostawiono na 24 godziny. W tym czasie oceniono utrzymanie się preparatu na powierzchni odwracając płytkę do pozycji pionowej. Po tym czasie usunięto warstwę preparatu i wizualnie oceniono jego działanie na powierzchnię płytki. W badaniu oceniano stopień odspojenia powłoki sprawdzając łatwość usunięcia powłoki za pomocą skrobaka.

9.3.5. Ocena właściwości użytkowych (pomiar siły potrzebnej do oderwania powłoki)

Na powłokę naniesiono badany preparat. W każdym przypadku preparat наносzono na powierzchni $9 \pm 0,3 \text{ cm}^2$. Ze względu na dalsze etapy procedury przyjęto kwadratowy kształt dla obszaru nanoszenia preparatu. Preparat pozostawiano na powierzchni przez ok. 24 godziny po czym usuwano.

Następnie do powłoki poddanej działaniu preparatu przyklejano kwadratową blaszkę o powierzchni $9 \pm 0,3 \text{ cm}^2$. Klej pozostawiano na 48 godzin do całkowitego wyschnięcia. Po tym czasie badano siłę potrzebną na oderwanie powłoki od podłoża. Badanie odrywania próbki wykonano na aparacie do badania wytrzymałości materiałów Zwick 1445. W badaniu zastosowano stałą szybkość trawersy wynoszącą 50 mm/min

9.4. Dobór składników preparatu

Badania mające na celu opracowanie składu preparatu do usuwania powłok lakierniczych, nie zawierającego chlorku metylenu, rozpoczęto od doboru składników oraz określenia ich przedziału zawartości w preparacie. W tabeli 14 i 15 przedstawiono wybrane, na podstawie przeglądu literaturowego, składniki odpowiednio dla preparatu w formie żelu oraz preparatu w formie emulsji. Dodatkowo skład preparatu uzupełniono o produkty uboczne pochodzące z przemysłu (rozpuszczalnik estrowy, frakcja alkoholowa Frakol).

Tabela 14. Substancje wybrane do badań (preparat w formie żelu)

Rola	Substancje aktywna	Przedział zawartości [% mas.]
Główna substancja aktywna	Dioksolan, dimetoksymetan (Metylal), dietoksyetan, ketal etylenowy cykloheksanonu, N-metylopirolidon	35-60
Rozpuszczalniki pomocnicze	Frakcja alkoholowa Frakol	10-30
	Rozpuszczalnik estrowy	5-15
	Estry metylowe kwasów tłuszczowych	0-25
Rola	Substancje pomocnicze	
Aktywator	30 % roztwór nadtlenu wodoru, addukt nadtlenu wodoru z mocznikiem	10-30
Modyfikator reologii	Hydroksypropylometyloceluloza	1-10
Rozpuszczalnik	Woda destylowana	0-20
Substancje opóźniające parowanie	Parafina ciekła, olej lniany	0-2
Substancje stabilizujące nadtlenek wodoru	Glikol propylenowy, mocznik	0-15
Środek powierzchniowo czynny	Modisurf™ Clarity	0-10

Tabela 15. Substancje wybrane do badań (preparat w formie emulsji)

Rola	Substancje aktywna	Przedział zawartości [% mas.]
Główna substancja aktywna	Dioksołan, dimetoksymetan (Metylal), dietoksyetan, dipropoksyetan, dibutoksyetan, acetal etylenowy aldehydu benzoowego, ketal etylenowy cykloheksanonu, dietoksymetan, alkohol benzyłowy, węglan etylenu, węglan dietylu, N-metylopirolidon	35-55
Rozpuszczalniki pomocnicze	Fracja alkoholowa Frakol	10-30
	Rozpuszczalnik estrowy	5-15
	Estry metylowe kwasów tłuszczowych	5-30
Rola	Substancje pomocnicze	
Aktywator	30 % roztwór nadtlenu wodoru, addukt nadtlenu wodoru z mocznikiem	10-30
Substancja opóźniająca parowanie	Wosk Candelilla, воск biały, воск pszczeli, kwas stearynowy, wazelina biała, woski Licowax E i Licowax S	5-10
Emulgator O/W	Tween 40, Tween 80	1-5
Emulgator W/O	Span 60, Medilan, monostearynian glicerolu	

9.4.1. Otrzymywanie preparatów żelowych

Preparaty serii WU

Odważono wszystkie składniki preparatu. Składniki ciekłe zmieszano ze sobą po czym ciągle mieszając bagietką dodawano porcjami substancję modyfikującą reologię. Po dodaniu całej ilości modyfikatora reologii całość mieszano jeszcze przez 5 min.

Wszystkie preparaty odstawiono na 1 dzień, po czym oceniono jakość żelowania i przeprowadzono badania właściwości użytkowych.

Preparaty serii AD, MODI

Odważono wszystkie składniki preparatu. Wodę oraz addukt zmieszano ze sobą uzyskując składnik preparatu - mieszaninę A. Osobno zmieszano ze sobą dioksołan, frakcję alkoholową oraz otrzymaną frakcję estrową uzyskując składnik preparatu B. Do uzyskanego składnika A z nierozpuszczonym całkowicie adduktem dodano składnik B i mieszano aż do całkowitego rozpuszczenia się adduktu. Następnie dodano substancję zagęszczającą mieszając aż do uzyskania jednorodnego żelu. W przypadku zastosowania środka powierzchniowo czynnego (seria MODI) środek dodano bezpośrednio przed wprowadzeniem substancji zagęszczającej.

Wszystkie preparaty odstawiono na 1 dzień, po czym oceniono jakość żelowania i przeprowadzono badania właściwości użytkowych.

9.4.2. Otrzymywanie preparatów emulsyjnych

Zmieszano fazę olejową (estry metylowe, wybrany воск, wybrany emulgator) i podgrzano do temperatury 60°C cały czas mieszając aż do rozpuszczania się wosku. Osobno zmieszano wodę lub 30% roztwór nadtlenu wodoru z wybranym emulgatorem (Tween) i mieszano do momentu rozpuszczania się emulgatora. W tym czasie odważono substancję aktywną oraz rozpuszczalnik estrowy i frakcję alkoholową (Frakol). Następnie odważone rozpuszczalniki dodano do fazy olejowej w temperaturze 60°C i od razu po dodaniu rozpuszczalników fazę olejową połączono z fazą wodną, wlewając fazę wodną do olejowej w temperaturze 60°C. Mieszanie kontynuowano w tej temperaturze przez 3 min, po tym czasie kontynuowano mieszanie w temperaturze pokojowej przez 10 min. Następnie preparat odstawiono do ochłodzenia. Wszystkie preparaty odstawiono na 1 dzień po czym oceniono stabilność emulsji i przeprowadzono badania właściwości użytkowych

9.5. Przygotowanie surowców

Pierwszym etapem badań była synteza składników potrzebnych do sporządzenia preparatów. W tym celu przeprowadzono syntezę rozpuszczalnika estrowego oraz acetalu: dietoksyetanu, dipropoksyetanu, dibutoksyetanu oraz acetalu etylenowego aldehydu benzoowego i ketalu etylenowego cykloheksanonu.

9.5.1. Przygotowanie rozpuszczalnika estrowego z frakcji alkoholowej Frakol i frakcji kwasów monokarboksylowych (MKM)

Przebieg eksperymentu

W kolbie umieszczono mieszaninę kwasów monokarboksylowych, frakcję alkoholową Frakol (nadmiar mieszaniny alkoholi 1,75:1 masowy) i kwas siarkowy jako katalizator (około 1% masowy). Całość ogrzewano przez 10 h odbierając w trakcie wydzielającą się wodę. Otrzymaną mieszaninę poddano destylacji próżniowej odbierając frakcję w zakresie temperatur od 25 do 110 °C.

Wyniki

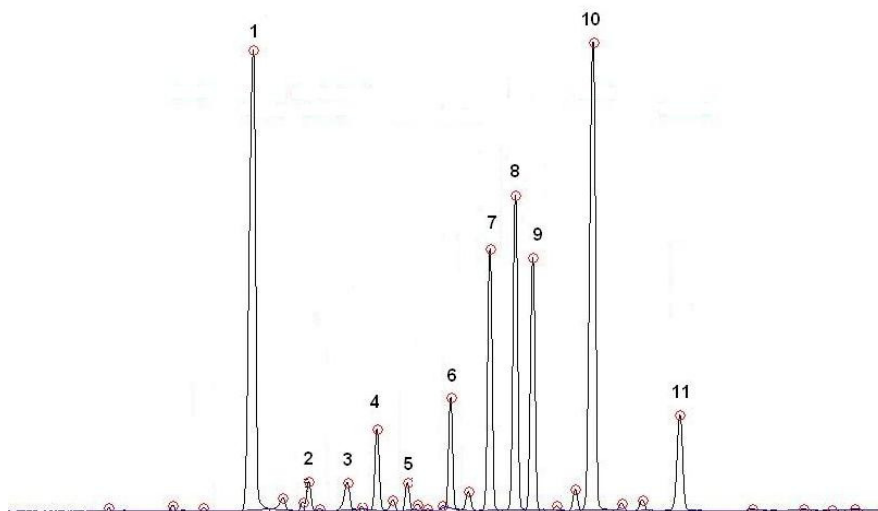
Bilans masowy

Tabela 16. Bilans masowy

Estryfikacja			
Przychód		Rozchód	
Strumień	Masa [g]	Strumień	Masa [g]
A	437,6	D	89,7
B	249,1	E	596,1
C	7	F	6,7
Suma	693,7	Suma	6 92,5
Destylacja			
Przychód		Rozchód	
Strumień	Masa [g]	Strumień	Masa [g]
E	596,1	G	268,1
		H	320,1
		I	7,9
Suma	596,1	Suma	596,1
Cały proces			
Przychód		Rozchód	
Strumień	Masa [g]	Strumień	Masa [g]
A	437,6	D	89,7
B	249,1	F	6,7
C	7	G	268,1
		H	320,1
		I	7,9
Suma	693,7	Suma	692,5
		Straty	1,2

Oznaczenie numerów strumieni: A – frakcja alkoholowa Frakol, B – frakcja kwasów monokarboksylowych MKM, C – 95% kwas siarkowy, D – woda, E – produkty estryfikacji, F – stała pozostałość, G – ciecz wyczerpana, H – rozpuszczalnik estrowy, I – stała pozostałość po destylacji

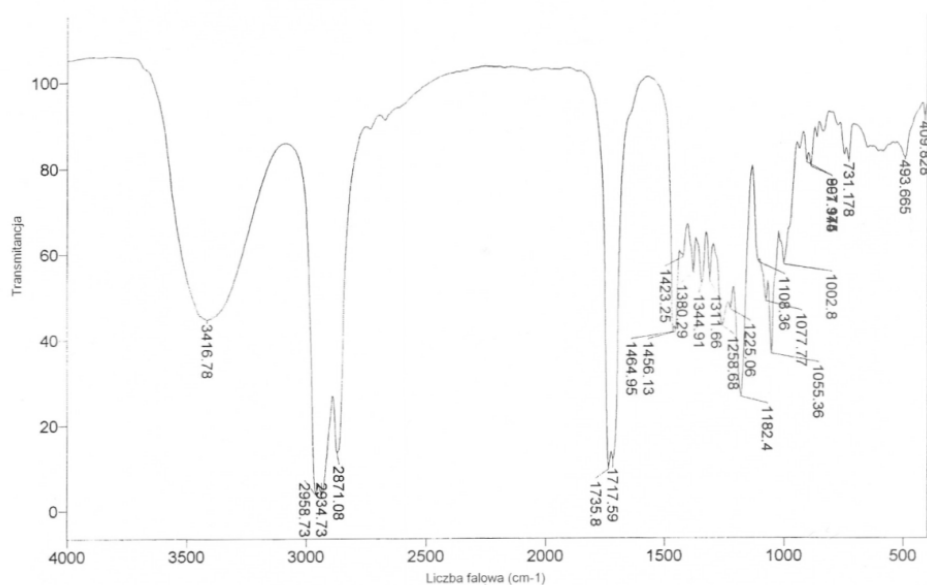
Chromatografia gazowa



Rysunek 18. Chromatogram otrzymanego rozpuszczalnika estrowego

Skład jakościowy mieszaniny ustalono na podstawie analizy porównawczej z chromatogramem wzorcowym: (1) pentanol; (2) niezidentyfikowany pik; (3) mrówczan pentylu; (4) 2-metylocyklopentanon; (5) cykloheksanon; (6) octan pentylu; (7) propionian pentylu; (8) eter dipentylowy; (9) maślan pentylu; (10) walerian pentylu; (11) kapronian pentylu.

Spektroskopia IR



Rysunek 19. Widmo IR rozpuszczalnika estrowego

W obszarze liczb falowych $3000 - 2700\text{ cm}^{-1}$ (2959, 2935, 2871) występuje intensywne pasmo odpowiadające drganiom rozciągającym grupy OH. Drgania tej grupy są również powodem występowania szerokiego pasma, o średniej intensywności w zakresie liczb falowych $3600 - 3200\text{ cm}^{-1}$ (3417). Zakres tego pasma jest charakterystyczny dla drgań zasocjowanej międzycząsteczkowo grupy OH. Najprawdopodobniej drgania te pochodzą od nieprzereagowanej frakcji alkoholowej. Drgania rozciągające grup $\text{C}=\text{O}$ odpowiadają pasmom w zakresie $1780 - 1700\text{ cm}^{-1}$ (1736, 1718). O występowaniu w badanej mieszaninie estrów świadczy przede wszystkim obecność pasma w zakresie liczb falowych $1320 - 1080\text{ cm}^{-1}$ (1312, 1259, 1225, 1182) przypisywanym drganiom rozciągającym wiązań $\text{C}=\text{O}$.

9.5.2. Synteza acetalu

Przebieg eksperymentu

Dietoksyetan

W kolbie stożkowej rozpuszczono 20 g bezwodnego chlorku wapnia w 105 g 95% alkoholu etylowego. Roztwór oziębiono do temperatury poniżej 8°C przez umieszczenie na łaźni lodowej. Następnie dodano 50 g oziębionego aldehydu octowego. Kolbę natychmiast zamknięto korkiem i owinięto ściereczką. Wytrząsano przez kilka minut. Mieszaninę reakcyjną pozostawiono do następnego dnia, wytrząsając od czasu do czasu. Następnie oddzielono górną warstwę, którą przemyto trzema porcjami po 10 cm^3 wody i osuszono za pomocą bezwodnego węgla potasowego. Acetal oddestylowano przy użyciu kolumny Vigreux zbierając frakcje w zakresach temperatur wrzenia $68-75^{\circ}\text{C}$, $75-100^{\circ}\text{C}$, $100-108^{\circ}\text{C}$. Literaturowa temperatura wrzenia $101-103^{\circ}\text{C}$.

Dipropoksyetan, dibutoksyetan

W kolbie stożkowej rozpuszczono 12 g bezwodnego chlorku wapnia w 72 g alkoholu *n*-propylowego lub 89 g alkoholu *n*-butylowego. Odczyn roztworu doprowadzono do pH 3-4 za pomocą stężonego kwasu solnego. Mieszaninę oziębiono na łaźni lodowej do temperatury $4-8^{\circ}\text{C}$, a następnie dodano 32 g aldehydu octowego uprzednio oziębionego do temperatury 0°C . Kolbę zamknięto korkiem i wytrząsano przez kilka minut. Mieszaninę reakcyjną pozostawiono do następnego dnia. Osad chlorku wapnia odsączono na lejku sitowym, przesącz przemyto trzema porcjami po 20 cm^3 5% wodnego roztworu węgla sodu i dwukrotnie 20 cm^3 wody. Warstwę organiczną suszono 3 g bezwodnego siarczanu magnezu i 1 g bezwodnego węgla potasu. Acetal oddestylowano przy użyciu kolumny Vigreux

zbierając frakcje w zakresach temperatur wrzenia 60-120°C, 120-144°C, 144-150°C dla dipropoksyetanu oraz w zakresach 60-180°C, 185-195°C dla dibutoksyetanu. Literaturowa temperatura wrzenia: dipropoksyetan 144-148°C, dibutoksyetan 190-194°C.

Acetal etylenowy aldehydu benzoowego, ketal etylenowy cykloheksanonu

W kolbie zaopatrzonej w nasadkę do destylacji azeotropowej i chłodnicę zwrotną umieszczono 40 cm³ aldehydu benzoowego, 200 cm³ toluenu i 27 cm³ glikolu etylenowego. Do kolby dodano 8 do 10 kropli 85% roztworu kwasu fosforowego i całość ogrzewano do wrzenia do momentu zebrania całej ilości wody powstającej w procesie. Po ochłodzeniu mieszaninę reakcyjną przemyto dwa razy po 40 cm³ 5% roztworem wodorotlenku sodu oraz dwa razy po 50 cm³ wodą. Następnie osuszono bezwodnym węglanem potasu. Acetal oddestylowano zbierając frakcje w zakresach temperatur wrzenia 115-200°C, 200-220°C dla acetalu etylenowego aldehydu benzoowego oraz w zakresach 115-150°C, 150-185°C dla ketalu etylenowego cykloheksanonu. W analogiczny sposób zsyntezowano ketal etylenowy cykloheksanonu zastępując aldehyd benzoowy 41 cm³ cykloheksanonu. Literaturowa temperatura wrzenia: acetal etylenowy aldehydu benzoowego 223-225°C, ketal etylenowy cykloheksanonu 183-185°C.

Wyniki

Bilans masowy

Tabela 17. Bilans masowy, dietoksyetan

Przychód		Rozchód	
Strumień	Masa [g]	Strumień	Masa [g]
Alkohol	105	Frakcja 68-75°C	27,7
Aldehyd	50	Frakcja 75-100°C	65,1
Chlorek wapnia	20	Frakcja 100-108°C	21,5
		Frakcja > 110°C	48,9
Suma	175	Suma	144,2
		Straty	30,8

Tabela 18. Bilans masowy, dipropoksyetan

Przychód		Rozchód	
Strumień	Masa [g]	Strumień	Masa [g]
Alkohol	72	Frakcja 60-120°C	23,2
Aldehyd	32	Frakcja 120-144°C	23,9
Chlorek wapnia	12	Frakcja 144-150 °C	26,8
		Frakcja > 150°C	28,1
Suma	116	Suma	102,0
		Straty	14,0

Tabela 19. Bilans masowy, dibutoksyetan

Przychód		Rozchód	
Strumień	Masa [g]	Strumień	Masa [g]
Alkohol	89	Frakcja 60-180	32,3
Aldehyd	32	Frakcja 185-195	34,9
Chlorek wapnia	12	Frakcja > 195	40,6
Suma	133	Suma	107,8
		Straty	25,2

Tabela 20. Bilans masowy, acetal etylenowy aldehydu benzoowego

Przychód		Rozchód	
Strumień	Masa [g]	Strumień	Masa [g]
Aldehyd benzoowy	42	Toluen	146,6
Toluen	172,5	Frakcja 115-200	19,7
Glikol etylenowy	29,8	Frakcja 200-220	48,0
		Frakcja > 220	12,8
Suma	244,3	Suma	227,1
		Straty	17,2

Tabela 21. Bilans masowy, ketal etylenowy cykloheksanonu

Przychód		Rozchód	
Strumień	Masa [g]	Strumień	Masa [g]
Cykloheksanon	39	Toluen	150,7
Toluen	172,5	Frakcja 115-150	15,2
Glikol etylenowy	29,8	Frakcja 150-185	36,7
		Frakcja > 185	20,8
Suma	241,3	Suma	223,4
		Straty	17,9

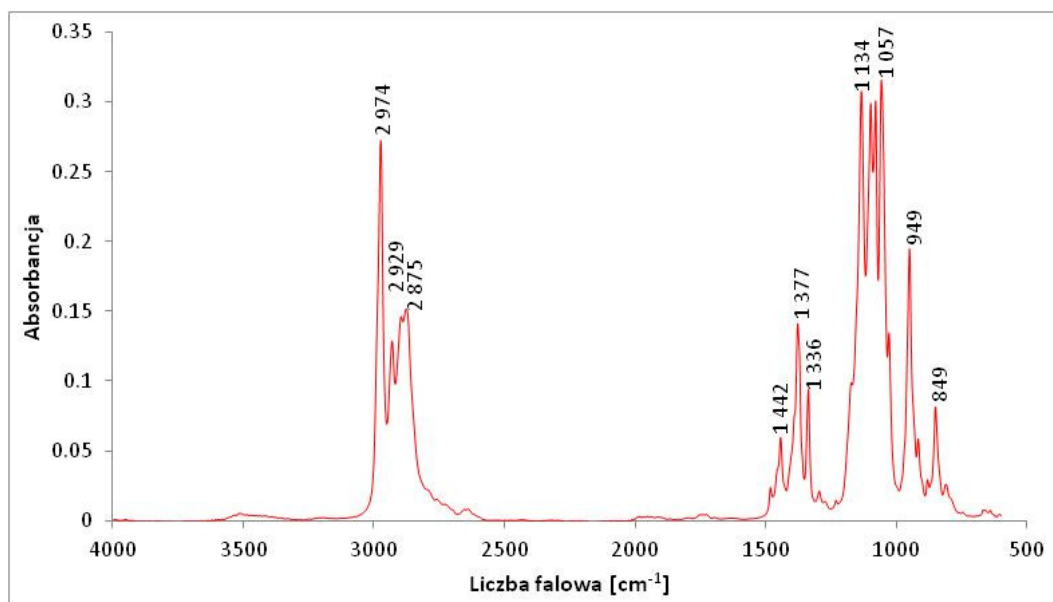
W celu potwierdzenia otrzymania syntezowanych związków przeprowadzono badanie współczynnika załamania światła oraz spektroskopii IR. Poniżej przedstawiono wyniki przeprowadzonych badań.

Współczynnik załamania światła

Tabela 22. Współczynniki załamania światła otrzymanych acetalu

Frakcja	Współczynnik załamania światła
Dietoksyetan	
75-100	1,381
100-108	1,387
Dietoksyetan lit.	1,389
Dipropoksyetan	
120-144	1,399
144-150	1,405
Dipropoksyetan lit.	1,405
Dibutoksyetan	
185-195	1,407
Dibutoksyetan lit.	1,416
Acetal etylenowy aldehydu benzoowego	
200-220	1,522
Acetal etylenowy aldehydu benzoowego lit.	1,527
Ketal etylenowy cykloheksanu	
150-185	1,472
Ketal etylenowy cykloheksanu lit.	1,476

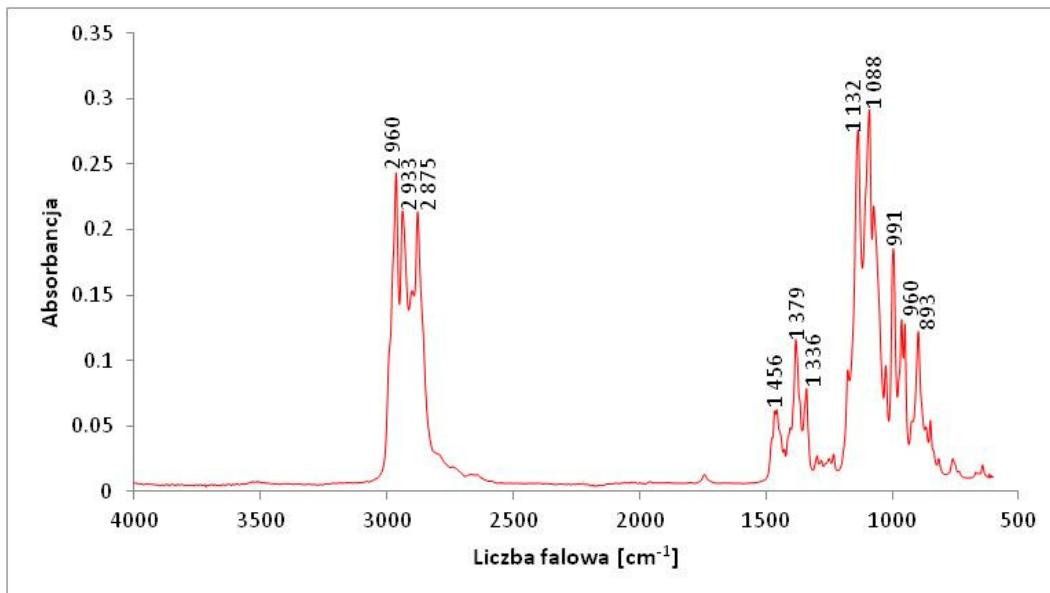
Spektroskopia IR



Rysunek 20. Widmo IR dietoksyetanu

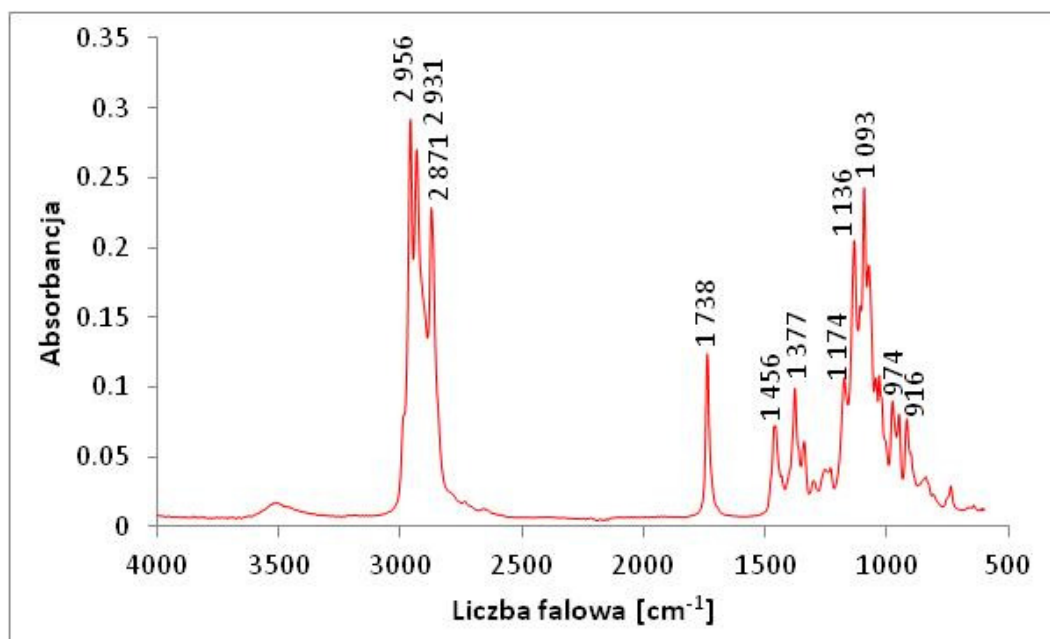
O obecności acetalu świadczyć mogą pasma drgań rozciągających CH_3 $\nu_{(\text{as})}$ o zakresie absorpcji $2940\text{--}2960\text{ cm}^{-1}$, CH_3 $\nu_{(\text{sym})}$ o zakresie absorpcji $2860\text{--}2880\text{ cm}^{-1}$, CH_2 $\nu_{(\text{as})}$ o zakresie absorpcji $2915\text{--}2935\text{ cm}^{-1}$, CH ν o zakresie absorpcji $2880\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$. Ponadto, świadczyć

o tym mogą również pasma drgań rozciągających CH_2 δ o absorpcji 1442 cm^{-1} oraz CH $\delta_{(\text{sym})}$ o absorpcji 1377 cm^{-1} i δ o absorpcji 1336 cm^{-1} . Dodatkowo świadczyć o tym mogą pasma $\nu_{\text{C-O}}(\text{sym})$ w zakresie absorpcji od $1160 - 1100\text{ cm}^{-1}$ oraz $1060 - 1030\text{ cm}^{-1}$.



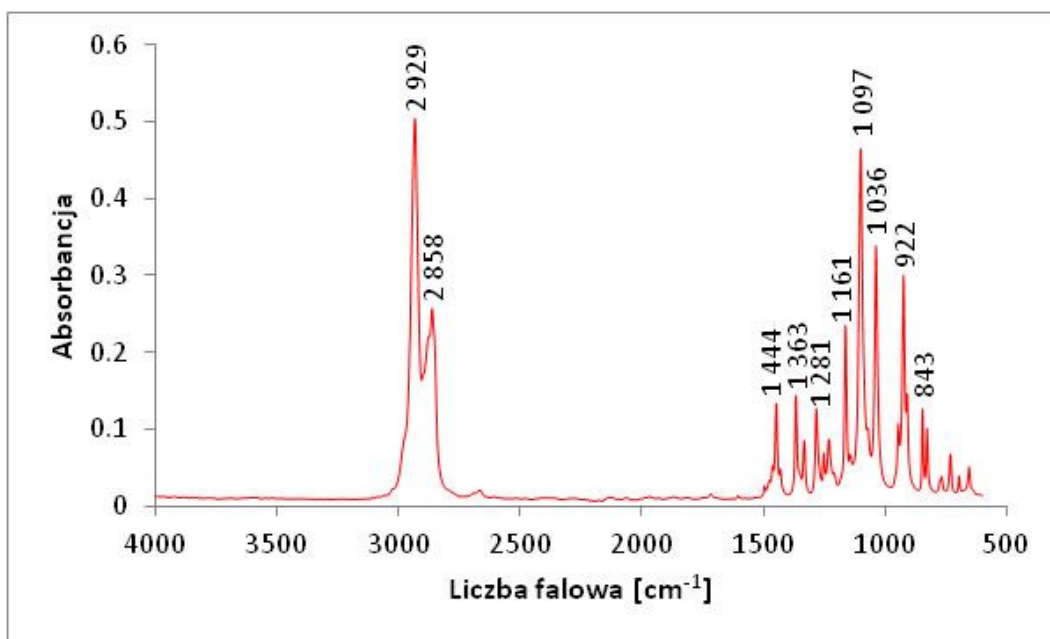
Rysunek 21. Widmo IR dipropoksyetanu

O obecności acetalu świadczyć mogą pasma drgań rozciągających CH_3 $\nu_{(\text{as})}$ o zakresie absorpcji $2940-2960\text{ cm}^{-1}$, CH_3 $\nu_{(\text{sym})}$ o zakresie absorpcji $2860-2880\text{ cm}^{-1}$, CH_2 $\nu_{(\text{as})}$ o zakresie absorpcji $2915-2935\text{ cm}^{-1}$, CH ν o zakresie absorpcji $2880-2900\text{ cm}^{-1}$. Ponadto, świadczyć o tym mogą również pasma drgań rozciągających CH_2 δ o absorpcji 1456 cm^{-1} oraz CH $\delta_{(\text{sym})}$ o absorpcji 1379 cm^{-1} i δ o absorpcji 1336 cm^{-1} . Dodatkowo świadczyć o tym mogą pasma $\nu_{\text{C-O}}(\text{sym})$ w zakresie absorpcji od $1160 - 1100\text{ cm}^{-1}$ oraz $1060 - 1030\text{ cm}^{-1}$.



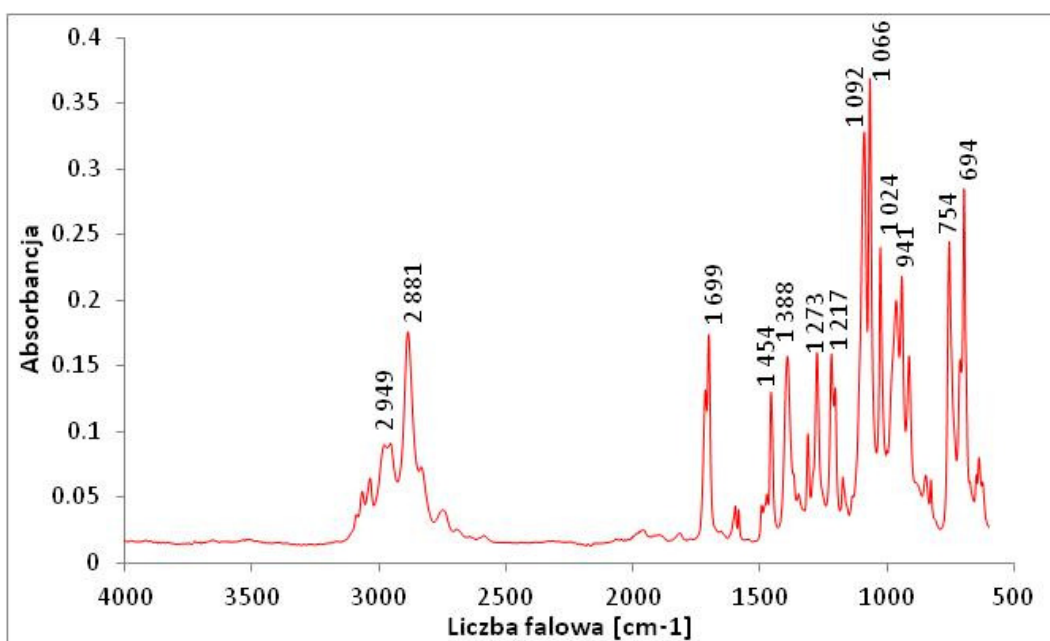
Rysunek 22. Widmo IR dibutoksyetanu

O obecności acetalu świadczyć mogą pasma drgań rozciągających $\text{CH}_3 \nu_{(\text{as})}$ o zakresie absorpcji $2940\text{--}2960 \text{ cm}^{-1}$, $\text{CH}_3 \nu_{(\text{sym})}$ o zakresie absorpcji $2860\text{--}2880 \text{ cm}^{-1}$, $\text{CH}_2 \nu_{(\text{as})}$ o zakresie absorpcji $2915\text{--}2935 \text{ cm}^{-1}$, $\text{CH } \nu$ o zakresie absorpcji $2880\text{--}2900 \text{ cm}^{-1}$. Ponadto, świadczyć o tym mogą również pasma drgań rozciągających $\text{CH}_2 \delta$ o absorpcji 1456 cm^{-1} oraz $\text{CH } \delta_{(\text{sym})}$ o absorpcji 1377 cm^{-1} . Dodatkowo świadczyć o tym mogą pasma $\nu_{\text{C-O}} (\text{sym})$ w zakresie absorpcji od $1160\text{--}1100 \text{ cm}^{-1}$ oraz $1060\text{--}1030 \text{ cm}^{-1}$. Na widmie można zauważać również pasmo drgań $\nu_{\text{C=O}}$ w zakresie absorpcji $1740\text{--}1720 \text{ cm}^{-1}$ charakterystyczne dla aldehydów. Co może świadczyć o obecności nieprzereagowanego aldehydu.



Rysunek 23. Widmo IR ketalu etylenowego cykloheksanonu

O obecności acetalu świadczyć mogą pasma drgań rozciągających CH_2 $\nu_{(\text{as})}$ w zakresie absorpcji $2915\text{--}2935\text{ cm}^{-1}$, $\text{CH } \nu$ o absorpcji $2880\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$. Ponadto, świadczyć o tym mogą również pasma drgań rozciągających CH_2 δ o absorpcji 1444 cm^{-1} oraz $\text{CH } \delta_{(\text{sym})}$ o absorpcji 1370 cm^{-1} . Dodatkowo świadczyć o tym mogą pasma $\nu_{\text{C-O}} (\text{sym})$ w zakresie absorpcji od $1160\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ oraz $1060\text{--}1030\text{ cm}^{-1}$.



Rysunek 24. Widmo IR acetalu etylenowego aldehydu benzoowego

Na widmie można zaobserwować pasma charakterystyczne dla związków aromatycznych ν_{CH} w zakresie od 3100 do 3000 cm^{-1} oraz pasma $\nu_{C=C}$ o absorpcji przy 1454 cm^{-1} . Ponadto można zaobserwować pasma charakterystyczne dla monopodstawionej pochodnej benzenu w zakresie długości fali od 770-730 cm^{-1} i 710-690 cm^{-1} . Na widmie zauważyć można pasma drgań CH v w zakresie absorpcji 2880-2900 cm^{-1} , CH_2 δ o absorpcji 1454 cm^{-1} oraz CH $\delta_{(sym)}$ o absorpcji 1388 cm^{-1} . O obecności acetalu mogą świadczyć pasma $\nu_{C-O (sym)}$ w zakresie absorpcji od 1160 – 1100 cm^{-1} oraz 1060 – 1030 cm^{-1} . Na widmie można zauważać również pasmo drgań $\nu_{C=O}$ w zakresie absorpcji 1699 charakterystyczne dla aldehydów. Co może świadczyć o obecności nieprzereagowanego aldehydu.

9.6. Metodyka badań części dotyczącej biodegradacji odpadów po usunięciu powłok lakierniczych

Do oceny efektywności prowadzonych procesów wykonano następujące oznaczenia:

9.6.1. Oznaczenie chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT)

Chemiczne zapotrzebowanie na tlen oznaczano zgodnie z PN-74/C-04578/03 - modyfikacja HACH

9.6.2. Oznaczenie stężenia siarkowodoru

Stężenie siarkowodoru oznaczano zgodnie z metodą HACH 8131, Metoda spektrofotometryczna

9.6.3. Chromatografia gazowa

Przygotowanie próbki

W celu przeprowadzenia analizy chromatograficznej konieczne było przygotowanie próbki do badań. Przygotowanie polegało na wytrząsaniu próbki z heksanem. W tym celu 50 cm^3 próbki wytrząsano przez 60 min na wytrząsarce. Następnie oddzielony heksan poddano analizie chromatograficznej stosując warunki analogiczne jak w pierwszej części badań.

Chromatografia gazowa

Badania chromatograficzne wykonano za pomocą Chromatografu Gazowego SRI 8610C stosując kolumnę MXT 502.2 60 metrów 0,53 mm. Początkowa temperatura wynosiła 80°C i była podnoszona do temp 120°C z prędkością 10°C. Po osiągnięciu tej temperatury prędkość narostu temperatury zwiększono do 20°C. Po osiągnięciu 200°C

temperaturę utrzymywano przez 15 min. Do oznaczeń użyto detektor płomieniowo-jonizacyjny.

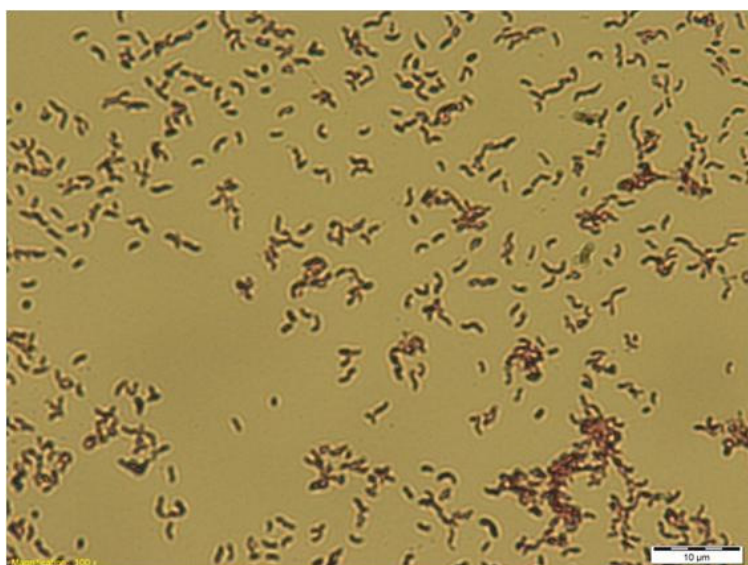
9.6.4. Bakterie i warunki wzrostu (*Desulfovibrio*)

Ze względu na możliwość zastosowania alkoholi, jako źródła węgla do pierwszych badań biodegradacji zastosowano bakterie *Desulfovibrio*. Badania przeprowadzono w Instytucie Geotechniki Słowackiej Akademii Nauk w Koszycach.

Tabela 23. Substancje które mogą być użyte przez bakterie *Desulfovibrio* jako źródło węgla [142]

Klasa związków	Związek
Nieorganiczne	Wodór, tlenek węgla (II)
Węglowodory	Proste alkany (C ₁₂ do C ₂₀)
Kwasy karboksylowe (alifatyczne)	Mrówczan, octan, propionian, maślan, wyższe kwasy tłuszczowe do C ₂₀ , izomaślan, 2-metylomaślan, 3-metylomaślan, 3-metylowalerian, pirogonian, mlecza
Kwasy dikarboksylowe	Bursztynian, jabłczan, szczawian, maleinian
Alkohole	Metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, izobutanol, propan-2-ol, butan-2-ol, glikol etylenowy, glikol propylenowy, propano-1,3-diol, gliceryna
Różne	Cholina, betaina, aceton, dihydroksyaceton, furfural, cykloheksanon, cykloheksanol

Do badań użyto bakterii redukujących siarczany (SRB) *Desulfovibrio* sp. wyizolowanych z naturalnej wody mineralnej Gajdovka z Koszyc na Słowacji. Jako pożywkę stosowano selektywną pożywkę hodowlaną dla bakterii redukujących siarczany DSM-63, przy wartości pH 7,5. W tabeli 24 przedstawiono skład roztworów podstawowych służących do przygotowania pożywki.



Rysunek 25. Obraz mikroskopowy bakterii użytych w badaniach

Tabela 24. Roztwory podstawowe do sporządzenia pożywki DSM-63

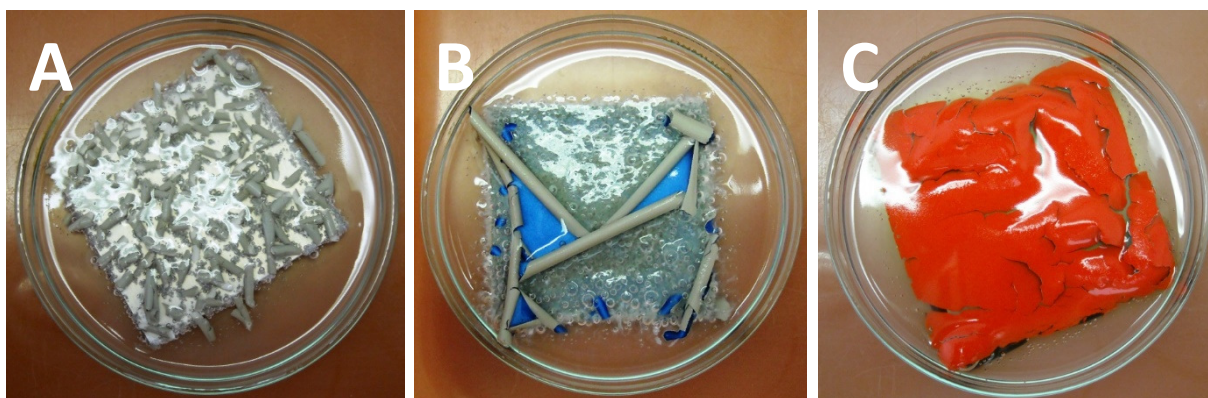
Składnik	Stężenie
Roztwór A ₁	
Wodorofosforan di-potasu, K ₂ HPO ₄	0,6 g/dm ³
Chlorek amonu, NH ₄ Cl	1,2 g/dm ³
Siarczan sodu, Na ₂ SO ₄	2,3 g/dm ³
Octan sodu bezwodny, CH ₃ COONa	0,2 g/dm ³
Roztwór A ₂	
Chlorek wapnia dwuwodny, CaCl ₂ ·2H ₂ O	10 g/dm ³
Chlorek magnezu sześciowodny, MgCl ₂ ·6H ₂ O	30 g/dm ³
Roztwór B	
Siarczan żelaza siedmiowodny, FeSO ₄ ·7H ₂ O	16,7 g/dm ³
5M kwas siarkowy, H ₂ SO ₄	16,7 cm ³ /dm ³
Roztwór C	
Tioglikolan sodu, C ₂ H ₃ O ₂ Na	5 g/dm ³
Kwas askorbinowy, C ₆ H ₈ O ₆	5 g/dm ³
Roztwór „OLIGO”	
Kwas solny (stężony), HCl	2 cm ³ /dm ³
Siarczan cynku siedmiowodny, ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0,06 g/dm ³
Siarczan żelaza siedmiowodny, FeSO ₄ ·7H ₂ O	0,02 g/dm ³
Siarczan manganu dwuwodny, MnSO ₄ ·2H ₂ O	0,04 g/dm ³
Siarczan miedzi pięciowodny, CuSO ₄ ·5H ₂ O	0,1 g/dm ³
Molibdenian sodu dwuwodny, Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0,004 g/dm ³
Kwas borowy, H ₃ BO ₃	0,02 g/dm ³
Chlorek niklu sześciowodny, NiCl ₂ ·6H ₂ O	0,004 g/dm ³

9.6.5. Odpad po usunięciu powłoki lakierniczej (*Desulfovibrio*)

Odpad po usunięciu powłoki lakierniczej występował w formie szlamu wodnego zawierającego resztki preparatu użytego do odspojenia lakieru oraz odseparowane części farby.

Przygotowanie odpadu

Otrzymane płytki (czerwona, niebieska, biała opis rozdział 9.2) włożono do szalek Petriego, na płytki nałożono jednakową warstwę preparatu do usuwania powłok lakierniczych. Szalki przykryto i pozostawiono na 24 godziny w celu całkowitego odseparowania lakieru. Po tym czasie preparat wraz z odspojonym lakierem zmyto 50 cm³ wody destylowanej.



Rysunek 26. Płytki po 24 godzinach od nałożenia preparatu. A – płytka A, B – płytka B, C – płytka C.

9.6.6. Przygotowanie próbek do badań (*Desulfovibrio*)

Do badań przygotowano po trzy próbki dla każdej z płytek. Skład przygotowanych próbek przedstawiono w tabeli 25. Doświadczenie przeprowadzono w temperaturze 30°C, bez dostępu powietrza w szczelnie zamkniętych szklanych pojemnikach o objętości 500 cm³ zawierających, w zależności od rodzaju próbki odpowiednio: dla próbek PA, PB, PC 400 cm³ selektywnej pożywki wzrostowej bez źródła węgla, 50 cm³ odpadu, 50 cm³ aktywnych bakterii. Dla próbek PA-DLNa, PB-DLNa, PC-DLNa odpowiednio 400 cm³ selektywnej pożywki wzrostowej, 50 cm³ odpadu i 50 cm³ aktywnych bakterii. Próbki PA-K, PB-K, PC-K zawierały 450 cm³ selektywnej pożywki wzrostowej oraz 50 cm³ odpadu. Jako pożywkę stosowano selektywną pożywkę hodowlaną dla bakterii redukujących siarczan DSM-63, przy wartości pH 7,5. Składnikiem energetycznym dla wzrostu bakterii SRB był mleczan sodu (DL-Na).

Tabela 25. Skład przygotowanych próbek.

	Inoculum	Odpad	Składniki odżywcze z DL-Na	Składniki odżywcze bez DL-Na
	cm ³	cm ³	cm ³	cm ³
PA	50	50	0	400
PB	50	50	0	400
PC	50	50	0	400
PA-DLNa	50	50	400	0
PB-DLNa	50	50	400	0
PC-DLNa	50	50	400	0
PA-K	0	50	450	0
PB-K	0	50	450	0
PC-K	0	50	450	0

9.6.7. Bakterie i warunki wzrostu (osad czynny)

Do badań użyto osad czynny pochodzący z zakładu oczyszczalni ścieków z Tarnowa. Jako pożywkę stosowano modelowy roztwór ścieków przygotowany z wody destylowanej, wody wodociągowej, peptonu oraz buforu fosforanowego. W tabeli 27 przedstawiono stężenia poszczególnych składników ścieku modelowego.

Tabela 26. Składniki użyte do sporządzenia buforu fosforanowego

Składnik	Stężenie
Bufor fosforanowy	
Diwodorofosforan potasu, KH_2PO_4	8,5 g/dm ³
Wodorofosforan di-potasu, K_2HPO_4	21,8 g/dm ³
Wodorofosforan di-sodu dwunastowodny, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	44,7 g/dm ³

Tabela 27. Skład ścieku modelowego

Składnik	Stężenie
Ściek modelowy I	
Bufor fosforanowy	4 cm ³ /dm ³
Pepton	750 mg/dm ³
Woda wodociągowa	25%
Woda destylowana	75%
Ściek modelowy II	
Bufor fosforanowy	4 cm ³ /dm ³
Pepton	750 mg/dm ³
Woda wodociągowa	25%
Woda destylowana	75%
Preparat do usuwania powłok lakierniczych	1 g/dm ³

9.6.8. Sposób prowadzenia badań (osad czynny)

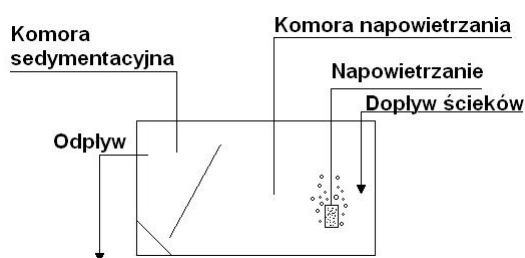
Badania przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych. Komorę osadu czynnego symulowało akwarium o objętości 5 dm³. Napowietrzanie akwarium prowadzono aeratorami akwarystycznymi. Osad czynny poddano adaptacji do ścieków modelowych w następujący sposób. Roztwór modelowy ścieków I, w ilości 2 dm³, zaszczepiono osadem czynnym w ilości 200 cm³/dm³. Każdego dnia, po wyłączeniu napowietrzania oraz odstaniu się osadu, z akwarium pobierano 1 dm³ sklarowanych ścieków. Następnie pozostałość uzupełniano ściekiem modelowym I do objętości 2 dm³. Komorę napowietrzano przez następne 23 godziny. Po tym czasie czynności powtarzano. Po 14 dobach hodowli rozpoczęto właściwe badania.

Proces stacjonarny

Metodyka badań przeprowadzonych w procesie stacjonarnym była analogiczna jak w przypadku adaptacji osadu czynnego, z tą różnicą, że ściek modelowy I zastąpiono ściekiem modelowym II (tabela 27). Roztwór modelowy ścieków II, w ilości 2 dm^3 , zaszczepiono adaptowanym osadem czynnym w ilości $200 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$. Każdego dnia, po wyłączeniu napowietrzania oraz odstaniu się osadu, z akwarium pobierano całość sklarowanych ścieków. Następnie pozostałość uzupełniano ściekiem modelowym II do objętości 2 dm^3 . Komorę napowietrzano przez następne 23 godziny. Po tym czasie czynności powtarzano.

Proces przepływowy

W celu prowadzenia procesu przepływowego konieczne było zmodyfikowanie stanowiska badawczego. Proces przepływowy prowadzony był w akwarium podzielonym na dwie komory: komorę napowietrzania oraz komorę sedymentacyjną. Dodatkowo w komorze sedymentacyjnej została umieszczona ukośna płytką, dzięki której osad, po procesie sedymentacji, zsuwał się do komory napowietrzania. Akwarium zostało zaopatrzone w system napowietrzania oraz mieszania. Napowietrzanie prowadzono aeratorami akwarystycznymi. Zastosowano mieszanie mieszadłem magnetycznym na którym umieszczone było akwarium. Założone warunki procesu przedstawiono w tabeli 28.



Rysunek 27. Schemat i rysunek bioreaktora do prowadzenia biodegradacji w procesie przepływowym

Tabela 28. Założone warunki procesu

Objętość zbiornika	5 dm^3
Objętość komory napowietrzania	4 dm^3
Objętość komory sedymentacji	1 dm^3
Szybkość przepływu ścieku	$1 \text{ dm}^3/\text{h}$
Zakres pH	7-8
Zakres temperatury	$23\text{-}25^\circ\text{C}$
ChZT ścieku wprowadzanego do komory napowietrzania (pomiar 1)	$1485 \text{ mg}/\text{dm}^3$
ChZT ścieku wprowadzanego do komory napowietrzania (pomiar 2)	$1199 \text{ mg}/\text{dm}^3$

Jednorazowo proces przepływowy prowadzony był przez 30 godzin.

10. Preparaty do usuwania powłok lakierniczych w formie żelu

10.1. Preparaty serii WU

W pierwszej serii preparatów (seria WU) zastosowano: dioksolan, metylal jako substancje aktywne, frakcję alkoholową oraz rozpuszczalnik estrowy jako rozpuszczalniki pomocnicze. Dodatkowo zastosowano hydroksypropylometylocelulozę o handlowej nazwie Culminal jako substancję modyfikującą reologię oraz 30% roztwór nadtlenu wodoru jako aktywator (preparaty WU1-WU4). Otrzymano preparaty o żelowej konsystencji: preparaty WU1, WU3 oraz WU4. Następnie sporządzono preparaty bazujące na składzie preparatu WU4, do których dodatkowo dodano parafinę ciekłą lub olej lniany jako substancje opóźniające parowanie (preparat WU5 i WU6). Ponownie otrzymano preparaty o żelowej konsystencji. Otrzymane preparaty charakteryzowały się stabilną żelową konsystencją, która utrzymywała się przez miesiąc od sporządzenia preparatu. Po tym czasie następował znaczny spadek lepkości preparatu, co utrudniało nanoszenie preparatu na powierzchnie pionowe. W związku z tym kolejnym krokiem, było zmniejszenie ilości aktywatora z 30% do 20 lub 15% (preparaty WU7 i WU8). Ponownie otrzymano preparaty o żelowej konsystencji. W celu stabilizacji użytego nadtlenu wodoru do preparatu dodano glikol propylenowy (preparat WU11) oraz mocznik (preparat WU13, WU14).

Dodatkowo przeprowadzono próby wprowadzenia do kompozycji estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego (WU9, WU10), oraz sporządzono preparat zamieniając substancję aktywną dioksolan na dimetoksymetan (preparat WU12). Jednak na tym etapie nie udało się otrzymać preparatu o stabilnej konsystencji. W tabeli 29,30 przedstawiono składy sporządzonych preparatów.

Tabela 29. Skład preparatów

Składnik kompozycji	Stężenie [% mas.]							
	WU1	WU2	WU3	WU4	WU5	WU6	WU7	WU8
Dioksołan	44,7	44	45	45,3	45,3	45,3	55,3	60
Rozpuszczalnik estrowy	8,1	12	7	7	7	7	7	7
Frakol	16,3	10	15	15	14	14	14	14
Parafina ciekła	-	-	-	-	1	-	-	-
Olej lniany	-	-	-	-	-	1	-	-
Culminal	2,4	5	3	2,7	2,7	2,7	2,7	3
H ₂ O ₂ (30%)	28,5	29	30	30	30	30	20	15

Tabela 30. Skład preparatów c.d.





Składnik kompozycji	Stężenie [% mas.]					
	WU9	WU10	WU11	WU12	WU13	WU14
Dioksołan	35,8	25	40,3	-	44,3	43,3
Metylal	-	-	-	45,3	-	-
Rozpuszczalnik estrowy	6,2	7	7	7	7	6
Estry metylowe oleju rzepakowego	8,9	25	-	-	-	-
Frakol	8,9	10	10	15	15	13
Glikol propylenowy	11,1	-	10	-	-	-
Mocznik	-	-	-	-	1	5
Culminal	2,4	3	2,7	2,7	2,7	2,7
H ₂ O ₂ (30%)	26,7	30	30	30	30	30





10.1.1. Wyniki eksperymentów





Badanie stabilności



W tabeli 31 przedstawiono ocenę stanu otrzymanych preparatów, świeżo po sporządzeniu oraz po tygodniu i miesiącu od sporządzenia.

Tabela 31. Wizualna ocena stanu otrzymanych próbek

Preparat	Wizualna ocena stanu próbki po 24 godzinach	Wizualna ocena stanu próbki	Wygląd preparatu po 24 godzinach
		po tygodniu	
		po miesiącu	
WU1	Próbka zżelowana w całej objętości. Konsystencja płynnego żelu.	Próbka zżelowana w całej objętości. Konsystencja płynnego żelu	
		Próbka płynna	
WU2	Próbka zżelowana w dolnej objętości o konsystencji żelu sztywnego. Widoczna warstwa płynna niezwiązanych rozpuszczalników.	Próbka rozwarstwiona	
		Próbka rozwarstwiona	
WU3	Próbka zżelowana w całej objętości. Konsystencja sztywnego żelu.	Próbka zżelowana w całej objętości. Konsystencja płynnego żelu.	
		Próbka płynna	
WU4	Próbka zżelowana w całej objętości. Konsystencja płynnego żelu.	Próbka zżelowana w całej objętości. Konsystencja płynnego żelu.	
		Próbka płynna	

Preparat	Wizualna ocena stanu próbki po 24 godzinach	Wizualna ocena stanu próbki	Wygląd preparatu po 24 godzinach
		po tygodniu	
		po miesiącu	
WU5	Próbka zżelowana w całej objętości. Konsystencja gęstego żelu.	Próbka zżelowana w całej objętości. Konsystencja płynnego żelu.	
		Próbka płynna	
WU6	Próbka zżelowana w całej objętości. Konsystencja gęstego żelu.	Próbka zżelowana w całej objętości. Konsystencja płynnego żelu.	
		Próbka płynna	
WU7	Próbka zżelowana w całej objętości. Konsystencja gęstego żelu	Próbka zżelowana w całej objętości. Konsystencja płynnego żelu.	
		Próbka płynna	
WU8	Próbka zżelowana w całej objętości. Konsystencja gęstego żelu	Próbka zżelowana w całej objętości. Konsystencja płynnego żelu.	
		Próbka płynna	

Preparat	Wizualna ocena stanu próbki po 24 godzinach	Wizualna ocena stanu próbki	Wygląd preparatu po 24 godzinach
		po tygodniu	
		po miesiącu	
WU9	Próbka rozwarstwiona. Dolna warstwa żelowana. Konsystencja żelu sztywnego. Widoczna warstwa płynna niezwiązanych rozpuszczalników	Próbka rozwarstwiona	
		Próbka rozwarstwiona	
WU10	Próbka rozwarstwiona. Dolna warstwa żelowana. Konsystencja żelu sztywnego. Widoczna warstwa płynna niezwiązanych rozpuszczalników	Próbka rozwarstwiona	
		Próbka rozwarstwiona	
WU11	Próbka żelowana w całej objętości. Konsystencja gęstego żelu	Próbka żelowana w całej objętości. Konsystencja gęstego żelu	
		Próbka płynna	
WU12	Próbka rozwarstwiona. Dolna warstwa żelowana. Widoczna warstwa płynna niezwiązanych rozpuszczalników.	Próbka rozwarstwiona	
		Próbka rozwarstwiona	

Preparat	Wizualna ocena stanu próbki po 24 godzinach	Wizualna ocena stanu próbki	Wygląd preparatu po 24 godzinach
		po tygodniu	
		po miesiącu	
WU13	Próbka zżelowana w całej objętości. Konsystencja gęstego żelu.	Próbka zżelowana w całej objętości. Konsystencja gęstego żelu	
		Próbka płynna	
WU14	Próbka zżelowana w całej objętości. Konsystencja gęstego żelu.	Próbka zżelowana w całej objętości. Konsystencja gęstego żelu	
		Próbka płynna	

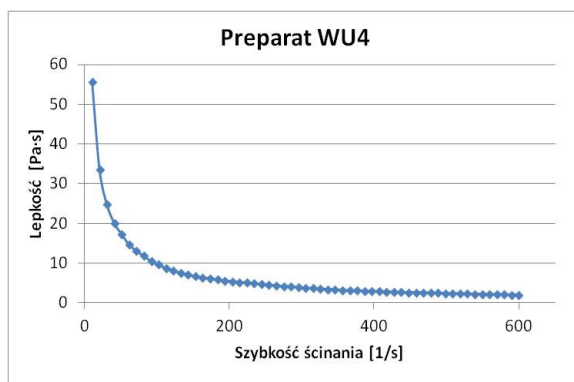
Większość z opracowanych preparatów wykazywała formę żelową. Wyjątkami były preparaty zawierające: rozpuszczalnik estrowy w ilości 12% mas., estry metylowe oleju rzepakowego oraz dimetoksymetan. Wadą wszystkich zżelowanych kompozycji był spadek lepkości próbek wraz z upływem czasu, co powodowało pogorszenie ogólnych właściwości użytkowych preparatów.

Badania reologiczne

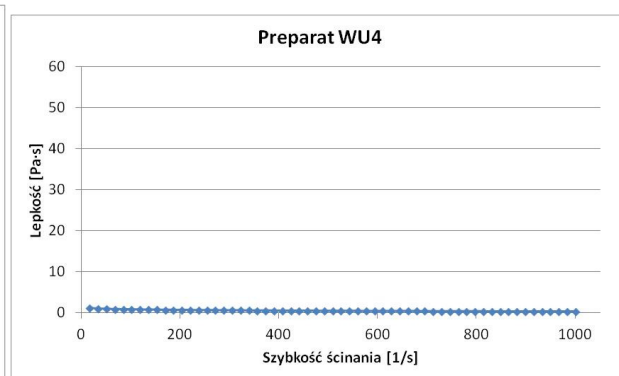
Dla preparatów o konsystencji żelu przeprowadzono ocenę właściwości reologicznych. Właściwości reologiczne preparatów mają związek z takimi właściwościami użytkowymi jak łatwość nakładania preparatu na oczyszczane powierzchnie oraz utrzymywanie się preparatu na powierzchni pionowej. Wyniki pomiarów przedstawiono na wykresach zależności lepkości dynamicznej w funkcji szybkości ścinania (tzw. krzywa lepkości), dodatkowo dla próbek świeżych, wyznaczono wartości parametrów reologicznych. Badanie właściwości reologicznych przeprowadzono dla próbek świeżych oraz próbek po upływie miesiąca od sporządzenia.

Na rysunku 28 przedstawiono przebieg krzywej lepkości dla preparatu WU4. Z przebiegu przedstawionej krzywej wynika, że w miarę wzrostu szybkości ścinania lepkość dynamiczna badanej próbki maleje. Jest to cechą charakterystyczną dla pseudoplastycznych cieczy nienewtonowskich. Na rysunku 29 przedstawiono przebieg krzywej lepkości dla preparatu WU4 po miesiącu od sporządzenia. Jak wynika z krzywej lepkości w dalszym ciągu preparat zachowuje się jak pseudoplastyczna ciecz nienewtonowska. Jednak w przypadku wszystkich preparatów nastąpił spadek wartości lepkości dynamicznej. Krzywe lepkości pozostałych próbek przedstawiono w aneksie na rysunkach 1-10 dla próbek świeżych oraz 11-20 dla próbek po miesiącu od sporządzenia.

Wyniki badań reologicznych



Rysunek 28. Krzywa lepkości preparatu WU4



Rysunek 29. Krzywa lepkości preparatu WU4 po miesiącu od sporządzenia

W tabeli 32 zamieszczono wartości parametrów reologicznych, wyznaczonych na podstawie krzywych płynięcia. Dla wszystkich próbek modelem reologicznym najlepiej opisującym przebieg krzywej płynięcia jest model Ostwalda de Waele. Oznacza to, iż układy te należą do tzw. uogólnionych płynów newtonowskich, czyli płynów rozrzedzanych ścinaniem [138]. Z punktu widzenia właściwości użytkowych przynależność otrzymanych preparatów do płynów rozrzedzanych ścinaniem jest korzystna. Podczas nanoszenia preparatu na powłokę za pomocą pędzla występują siły ścinania rzędu $\dot{\gamma} = \frac{v}{h}$ gdzie v – szybkość poruszania się pędzla, h – wysokość nanoszonej warstwy. Dla typowych wartości szybkości $v = 0,5 \text{ m/s}$ oraz $h = 5 \text{ mm}$ szybkość ścinania wynosi 100 s^{-1} [139]. Dzięki zmniejszeniu lepkości pod wpływem większych szybkości ścinania preparat można łatwiej rozprowadzić, co skutkuje równomiernym rozprowadzaniem preparatu po oczyszczanej powierzchni. Dodatkowo, wysokie wartości lepkości, gdy nie działa na preparat siła ścinająca, powodują utrzymywanie się preparatu na powierzchniach pochyłych.



Tabela 32. Wartości liczbowe parametrów reologicznych modelu Ostwalda de Waele dla preparatów świeżo sporządzonych.








Nazwa próbki	Model Ostwalda de Waele $\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n$		
	k	n	R ²
WU1	251,8	0,1515	0,99
WU3	335,2	0,2141	0,99
WU4	366,8	0,1902	0,99
WU5	410,0	0,2791	0,96
WU6	361,2	0,1448	0,92
WU7	260,93	0,2164	0,99
WU8	204,11	0,2562	0,99
WU11	256,82	0,1480	0,91
WU13	308,79	0,1863	0,95
WU14	515,81	0,1373	0,94


Testy usuwania powłok lakierniczych

W tabeli 33 przedstawiono wyniki testów usuwania powłoki lakierniczej na płycie drewnianej. Większość przebadanych preparatów powodowało odspojenie wszystkich warstw lakieru. Wyjątkiem był preparat WU6, który zawierał dodatkowo olej lniany, zastosowany jako substancja opóźniająca parowanie. We wszystkich przypadkach preparaty utrzymywały się na powierzchni pionowej przez 30 min.

Tabela 33. Skuteczność preparatów WU1-WU14 na płycie drewnianej




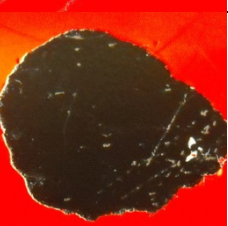
Preparat	Oddziaływanie na powłokę	Zdjęcie
WU1	Powoduje odspojenie wszystkich warstw lakieru.	
WU3	Powoduje odspojenie wszystkich warstw lakieru.	



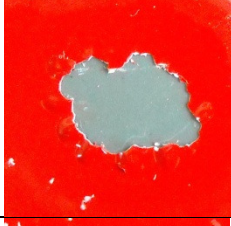
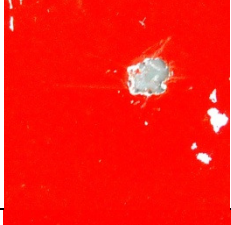
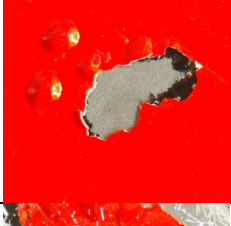
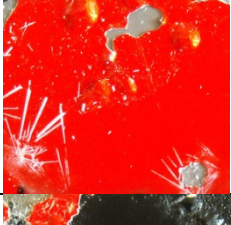
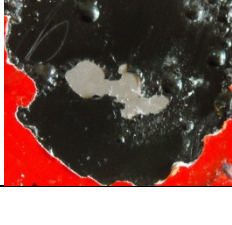
Preparat	Oddziaływanie na powłokę	Zdjęcie		
WU4	Powoduje odspojenie wszystkich warstw lakieru.			
WU5	Powoduje częściowe odspojenie wszystkich warstw lakieru.			
WU6	Preparat powoduje odspojenie pierwszej warstwy powłoki.			
WU7	Powoduje odspojenie wszystkich warstw lakieru.			
WU8	Powoduje odspojenie wszystkich warstw lakieru.			
WU11	Powoduje odspojenie wszystkich warstw lakieru.			
WU13	Powoduje odspojenie wszystkich warstw lakieru.			

Preparat	Oddziaływanie na powłokę	Zdjęcie
WU14	Powoduje odspojenie wszystkich warstw lakieru.	

W tabeli 34 przedstawiono wyniki testów usuwania powłoki lakierniczej na płycie metalowej z fabryki MAN Polska. Preparaty WU1-WU6 pozostawione na powierzchni przez 24 godziny powodowały odspojenie dwóch warstw lakieru, przy czym preparaty WU4-6 powodowały odspojenie na większej powierzchni w porównaniu z preparatami WU1 i WU3. Zwiększenie ilości substancji aktywnej kosztem aktywatora (WU7, WU8) spowodowało, że preparat powodował odspojenie wszystkich warstw lakieru, jednak na mniejszej powierzchni. Podobne rezultaty osiągnięto stosując substancje stabilizujące nadtlenek wodoru.

Tabela 34. Skuteczność preparatów WU1-WU14 na płycie metalowej

Próbka	Wpływ preparatu na powłokę	Zdjęcie
WU1	Powłoka odspojona. Dwie warstwy.	
WU1	Pozostawiona na 20 min. powoduje zmiękczenie pierwszej warstwy pozwalając na mechaniczne usunięcie.	
WU3	Powłoka odspojona na małej powierzchni. Dwie warstwy.	
WU4	Powłoka odspojona. Dwie warstwy.	

Próbka	Wpływ preparatu na powłokę	Zdjęcie
WU5	Powłoka odspojona. Dwie warstwy.	
WU6	Powłoka odspojona. Dwie warstwy.	
WU7	Powłoka odspojona na małej powierzchni. Wszystkie warstwy.	
WU8	Na większości powierzchni powłoka nie odspojona. W pozostałym przypadku odspojone wszystkie warstwy.	
WU11	Powłoka odspojona na małej powierzchni. Wszystkie warstwy.	
WU13	Na większości powierzchni powłoka nie odspojona. W pozostałym przypadku odspojone wszystkie warstwy.	
WU14	Powłoka odspojona. Dwie lub wszystkie warstwy	

10.1.2. Podsumowanie części dotyczącej serii preparatów WU.

W badaniach opracowano recepturę żelowego preparatu zawierającego w swoim składzie substancję aktywną (dioksolan), rozpuszczalniki pomocnicze będące produktami ubocznymi z technologii Cyklopol (Frakol, rozpuszczalnik estrowy), aktywator (nadtlenek wodoru), substancję zagęszczającą (hydroksypropylometylocelulozę). Dodatkowo wykonano próby wprowadzenia do preparatu substancji opóźniających parowanie, stabilizujących nadtlenek wodoru oraz estry metylowe kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego w roli dodatkowej substancji aktywnej. Dodatek środka opóźniającego parowanie w ilości 1% nie spowodował znacznego polepszenia właściwości użytkowych preparatu w przypadku płytki metalowej. W przypadku płytki drewnianej spowodował nieznaczne pogorszenie tych właściwości.

Wadą preparatów serii WU jest obserwowany w czasie przechowywania próbek przez 30 dni wyraźny spadek ich lepkości. W celu zapobiegnięcia temu zjawisku wprowadzono do preparatu środki stabilizujące nadtlenek wodoru. Zabieg ten nie przyniósł jednak zamierzonych rezultatów.

Na podstawie przeprowadzonych badań, jako najlepszą wybrano recepturę preparatu WU4, który zawierał: 45,3% substancji aktywnej (dioksolanu), 7% rozpuszczalnika estrowego, 15 % Frakol, 2,7% hydroksypropylometylocelulozy o handlowej nazwie Culminal oraz 30% nadtlenku wodoru w formie 30% roztworu. Preparat ten posłużył jako baza w dalszej części badań.

10.2. Preparaty serii AD

W następstwie analizy wyników otrzymanych w poprzednim etapie badań zmieniono formę wprowadzanego do receptury aktywatora z 30% roztworu nadtlenku wodoru na addukt mocznika z nadtlenkiem wodoru. W tabeli 35 przedstawiono skład preparatu sporządzonego z użyciem adduktu mocznika z nadtlenkiem wodoru oraz Culminalem jako substancją zagęszczającą. Preparat bazuje na recepturze preparatu WU4.

Tabela 35. Skład preparatów z Culminalem

Składnik kompozycji	Stężenie [% mas.]
	AD1
Dioksolan	46,3
Rozpuszczalnik estrowy	7
Frakol	14
Culminal	2,7
Addukt mocznika z nadtlakiem wodoru	15
Woda destylowana	15

Kolejnym krokiem było zamienienie zagęstnika hydroksypropylometylocelulozy o handlowej nazwie Culminal na hydroksypropylometylocelulozę o handlowej nazwie Methocel K100M. Obydwa zagęstniki różniły się lepkością 2% roztworu w temperaturze 20°C podawaną przez producenta. Zagęstnik Methocel K100M miał mniejszą lepkość (75000 – 140000 cPs [140]) niż pochodna celulozy o handlowej nazwie Culminal (lepkość 10000 – 20000 cPs [141]).

W tabeli 35 przedstawiono skład preparatów sporządzonych z zastosowaniem nowego zagęstnika, Methocelu K100M. Ze względu na mniejszą lepkość nowo użytego zagęstnika konieczne stało się zwiększenie jego zawartości w preparacie.

Tabela 36. Skład preparatów z Methocelem K100M





Składnik kompozycji	Stężenie [% mas.]				
	ADM100	ADM100/1	ADM100/2	ADM100/3	ADM100T
Dioksolan	46,3	45	45	45	45
Rozpuszczalnik estrowy	7	7	7	6,9	7
Frakol	14	14	14	13,8	14
Methocel K100M	2,7	5	4	4,3	5
Addukt mocznika z nadtlakiem wodoru	15	12	10	14,7	14,5
Woda destylowana	15	17	20	14,7	14,5



10.2.1. Wyniki eksperymentów

Badanie stabilności

W tabeli 37 przedstawiono ocenę stanu otrzymanych preparatów serii AD.

Tabela 37. Wizualna ocena stanu otrzymanych próbek

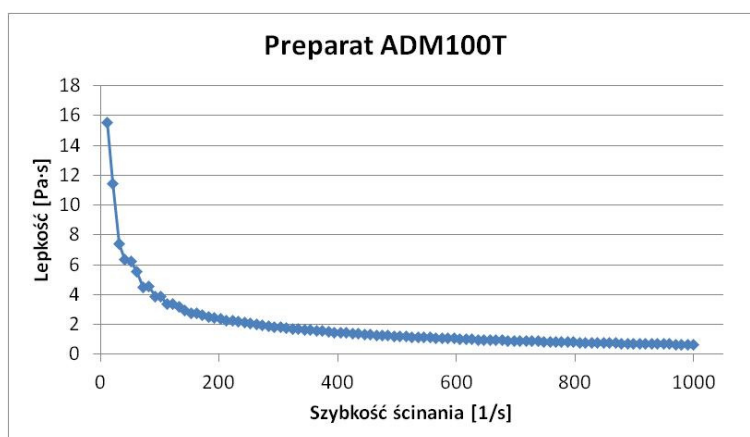
Preparat	Wizualna ocena stanu próbki	Wygląd próbki
AD1	Próbka zżelowana w całej objętości.	
ADM100	Próbka rozwarstwiona	
ADM100/1	Próbka zżelowana w całej objętości.	
ADM100/2	Próbka rozwarstwiona	

Preparat	Wizualna ocena stanu próbki	Wygląd próbki
ADM100/3	Próbka zżelowana w całej objętości.	
ADM100T	Próbka zżelowana w całej objętości.	

Spośród sporządzonych preparatów formę żelową wykazywały preparaty AD1, ADM100/1, ADM100/3 i ADM100T. Konieczne stało się zwiększenie w recepturze zawartości użytego modyfikatora reologii z 2,7% do 5%.

Badania reologiczne

Na rysunku 30 przedstawiono przebieg krzywej lepkości preparatu ADM100T. Krzywe lepkości pozostałych preparatów przedstawiono w aneksie na rysunkach 21-23. Z przebiegu przedstawionych krzywych wynika, że wszystkie preparaty są pseudoplastycznymi cieczami nienewtonowskimi.



Rysunek 30. Krzywa lepkości preparatu ADM100T

W tabeli 38 zamieszczono wartości parametrów reologicznych wyznaczone na podstawie krzywych płynięcia. W przypadku preparatów serii AD modelem reologicznym najlepiej opisującym przebieg krzywej płynięcia jest model Ostwalda de Waele. Oznacza to, iż układy te należą do tzw. uogólnionych płynów newtonowskich, czyli płynów rozrzedzanych ścinaniem [138], co jak wspomniano wcześniej jest korzystne z punktu widzenia właściwości użytkowych. Dzięki zmniejszeniu lepkości pod wpływem większych szybkości ścinania preparat można łatwiej równomiernie rozprowadzić po oczyszczanej powierzchni.


Tabela 38. Wartości liczbowe parametrów reologicznych modelu Ostwalda de Waele dla preparatów serii AD

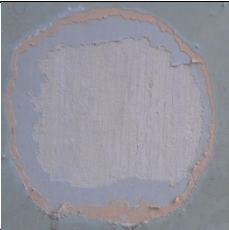


Nazwa próbki	Model Ostwalda de Waele $\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n$		
	k	n	R ²
AD1	197,7	0,1654	0,99
ADM 100/1	88,33	0,202	0,99
ADM 100/3	26,87	0,32	0,99
ADM 100T	175,7	0,2385	0,99

Testy usuwania powłok lakierniczych

W tabeli 39 przedstawiono wyniki badania skuteczności odspajania powłok lakierniczych na płycie drewnianej dla preparatów AD1, ADM100/1, ADM100/3, ADM100T. Wszystkie badane preparaty spowodowały odspojenie wszystkich warstw lakieru na badanej płycie.

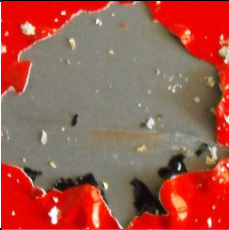
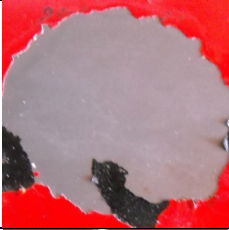

Tabela 39. Skuteczność preparatów ADM100/1, ADM100/3, ADM100T na płycie drewnianej


Preparat	Oddziaływanie na powłokę	Zdjęcie
AD1	Powoduje odspojenie wszystkich warstw lakieru.	

ADM 100/1	Powoduje odspojenie wszystkich warstw lakieru.	
ADM 100/3	Powoduje odspojenie wszystkich warstw lakieru.	
ADM 100T	Powoduje odspojenie wszystkich warstw lakieru.	

W tabeli 40 przedstawiono wyniki badania skuteczności odspajania powłok lakierniczych na płytce metalowej dla preparatów AD1, ADM100/1, ADM100/3, ADM100T. Badane preparaty spowodowały odspojenie wszystkich warstw lakieru na badanej płytce.

Tabela 40. Skuteczność preparatów ADM100/1, ADM100/3, ADM100T na płytce metalowej

Preparat	Oddziaływanie na powłokę	Zdjęcie
AD1	Powoduje odspojenie wszystkich warstw lakieru.	
ADM 100/1	Powoduje odspojenie wszystkich warstw lakieru.	
ADM 100/3	Powoduje odspojenie wszystkich warstw lakieru.	

ADM 100T	Powoduje odspojenie wszystkich warstw lakieru.	
-------------	--	---

10.2.2. Podsumowanie części dotyczącej preparatów serii AD.

Zamiana formy aktywatora z roztworu nadtlenu wodoru na addukt nadtlenu wodoru z mocznikiem oraz zamiana środka zagęszczającego na hydroksypropylometylocelulozę o handlowej nazwie Methocel K100M, spowodowała, że po upływie miesiąca od sporządzenia preparatu nie następował jego spadek lepkości. Zamiana formy aktywatora nie spowodowała pogorszenia właściwości użytkowych opracowanych preparatów.

Na podstawie przeprowadzonych badań, jako najlepszą wybrano recepturę preparatu ADM100T, który zawierał: 45% substancji aktywnej (dioksolanu), 7% rozpuszczalnika estrowego, 14% Frakolu, 5% hydroksypropylometylocelulozy o handlowej nazwie Methocel K100M oraz 14,5% nadtlenu wodoru w addukcie z mocznikiem i 14,5% wody. Preparat ten posłużył jako baza w dalszej części badań.

10.3. Wpływ rozpuszczalnika estrowego na stabilność żelowych preparatów

Kolejnym etapem badań było ocenienie wpływu zakresu temperatury wrzenia w jakim odbierana jest frakcja estrów podczas procesu destylacji na stabilność otrzymanego preparatu do usuwania powłok lakierniczych.

Przeprowadzono estryfikację dwóch frakcji odpadowych, frakcji alkoholowej Frakol oraz frakcji kwasów monokarboksylowych. Estryfikację, podobnie jak w pierwszym etapie, prowadzono przy stosunku masowym Frakol : MKM 1,75:1. Proces prowadzono przez 10 godzin w obecności kwasu siarkowego (1% wag.) jako katalizatora. W trakcie procesu odbierano wodę metodą destylacji azeotropowej. Po zakończeniu procesu estryfikacji z mieszaniny poreakcyjnej oddestylowano poszczególne frakcje w różnych zakresach temperatury. Wykonano analizę chromatograficzną (chromatografia gazowa) otrzymanych frakcji (Aneks rys. 57-62).

Następnie sporządzono preparaty do usuwania powłok lakierniczych, zgodne z recepturą preparatu ADM100T (tab. 36). Składnikiem, który zmieniał się w poszczególnych kompozycjach były frakcje rozpuszczalnika estrowego różniące się zakresem temperatury wrzenia.

Podczas pierwszej estryfikacji odebrano frakcję 1.1 w zakresie temperatur od 50 do 140°C. W drugiej estryfikacji otrzymane estry zostały podzielone na 3 frakcje różniące się zakresami temperatury wrzenia. Frakcja 2.1 od temperatury 45 do 65°C, frakcja 2.2 od 90 do 130°C, frakcja 2.3 od 130 do 140°C. W kolejnej estryfikacji rozpuszczalnik estrowy podzielono na frakcję 3.1 z zakresu temperatur od 90 do 120°C oraz frakcję 3.2 z zakresu temperatur od 120 do 140°C.

Tabela 41. Zakres temperatury wrzenia dla poszczególnych frakcji

Frakcja	Zakres temperatury wrzenia, °C
1.1	50 – 140
2.1	45 – 65
2.2	90 – 130
2.3	130 – 140
3.1	90 – 120
3.2	120 - 140

10.3.1. Wyniki eksperymentów

Wyniki badań chromatograficznych

W tabeli 42 przedstawiono wyniki badań chromatografii gazowej opracowanych na podstawie otrzymanych chromatogramów (aneks rys. 57-62).

Tabela 42. Skład otrzymanych frakcji (na podstawie chromatografii gazowej)

Substancja	Frakcja					
	1.1	2.1	2.2	2.3	3.1	3.2
Niezidentyfikowany pik (czas retencji 1.7)	+	+	-	-	-	-
1-metylocyklopenten	-	+	-	-	-	-
Cykloheksen	-	+	-	-	-	-
Pentanol	+	+	+	+	+	+
Cyklopentanon	-	+	-	-	-	-
Niezidentyfikowany pik (czas retencji 5.2)	-	-	+	-	+	-
Mrówczan pentylu	+	-	+	-	+	-
2-metylocyklopentanon	+	-	+	-	+	-

Substancja	Frakcja					
	1.1	2.1	2.2	2.3	3.1	3.2
Octan pentylu	+	+	+	+	+	+
Propionian pentylu	+	-	+	+	+	+
Eter dipentylowy	+	-	+	+	+	+
Maślan pentylu	+	-	+	+	+	+
Walerian pentylu	+	-	+	+	+	+
Kapronian pentylu	+	-	+	+	-	+

Tabela 43. Ilości frakcji estrowych użytych do sporządzenia preparatu

Frakcja estrowa	Preparat						
	I	II	III	A	B	C	D
	Zawartość [% mas.]						
1.1	7	-	-	-	-	-	-
2.2	-	7	-	3,5	3,5	3,5	-
2.3	-	-	7	-	-	-	-
3.1	-	-	-	3,5	-	1,75	7
3.2	-	-	-	-	3,5	1,75	-

Na podstawie przeprowadzonych analiz chromatograficznych, do otrzymania preparatu do usuwania powłok lakierniczych wybrano frakcje 1.1 (Preparat I), 2.2 (Preparat II), 2.3 (Preparat III) oraz 3.1 (Preparat D). Następnie sporządzono trzy preparaty z użyciem mieszanin frakcji 2.2, 3.1 oraz 3.2, których składy przedstawiono w tabeli 43.

Wyniki badań stabilności

Preparat I, do otrzymania którego użyto frakcję 1.1 rozwarstwił się po upływie ok. 24 godzin od sporządzenia. Podobnie preparat II, do otrzymania którego użyto frakcję 2.2, rozwarstwił się po upływie ok. 48 godzin. Zarówno preparat I jak i preparat II po ponownym zamieszaniu nie przyjmowały jednolitej formy żelowej. Preparat A otrzymany z użyciem mieszaniny frakcji 2.2 oraz 3.1 wykazywał stabilność przez ok. dwa tygodnie od sporządzenia. Po tym czasie preparat zaczął się rozwarstwiać. Po ponownym wymieszaniu preparat ten przyjmował postać jednolitego żelu, trwałego przez ok. 24 godziny. Po tym czasie nastąpiło jego rozwarstwienie. Jedynie preparat D otrzymany z użyciem frakcji 3.1 wykazywał stabilność przez ok. trzy miesiące.

10.3.2. Podsumowanie części dotyczącej wpływu rozpuszczalnika estrowego na stabilność preparatu

Przeprowadzone badania wykazały istotny wpływ temperatury wrzenia rozpuszczalnika estrowego na stabilność otrzymanych preparatów. Stwierdzono, że bezpośredni wpływ na stabilność żelu ma zawartość nieprzereagowanego alkoholu pentylowego, pochodzącego z frakcji *Frakol*. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że do utrzymania stabilnych preparatów konieczna jest obecność nieprzereagowanego alkoholu pentylowego w frakcji użytej do otrzymania produktu. Zbyt duże stężenie estrów, lub zbyt niskie stężenie alkoholu pentylowego w preparacie powoduje jego rozwarstwianie. Na podstawie otrzymanych wyników określono zakres temperatur, w którym powinna być odbierana frakcja estrowa (aby preparat wykazywał stabilność), na 90 do 120°C.

10.4. Preparaty serii MODI

Kolejnym krokiem było wprowadzenie do preparatu środka powierzchniowo czynnego. W tym celu do receptury preparatu ADM100T wprowadzono środek powierzchniowo czynny o handlowej nazwie Modisurf™ Clarity. Do preparatów o składzie ADM100T kosztem substancji aktywnej dodawano substancję powierzchniowo czynną od 1 do 7%. Po wstępnych badaniach sporządzono preparat zawierający 5% substancji powierzchniowo czynnej kosztem wszystkich składników preparatu. W tabeli 44 przedstawiono składy otrzymanych preparatów.

Tabela 44. Skład preparatów z dodatkiem Modisurf™ Clarity

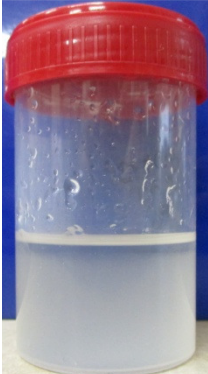
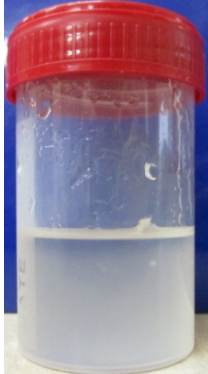

Składnik	Skład [% mas.]							
	ADM 100T MODI 1	ADM 100T MODI 2	ADM 100T MODI 3	ADM 100T MODI 4	ADM 100T MODI 5	ADM 100T MODI 6	ADM 100T MODI 7	ADM 100T MODI 5.1
Dioksolan	44	43	42	41	40	39	38	42.4
Addukt	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	13.9
Woda	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	13.9
Frakol	14	14	14	14	14	14	14	13.5
Rozpuszczalnik estrowy	7	7	7	7	7	7	7	6.7
Modisurf™ Clarity	1	2	3	4	5	6	7	4.8
Methocel	5	5	5	5	5	5	5	4.8





10.4.1. Wyniki badań


Badanie stabilności

W tabeli 45 przedstawiono charakterystykę otrzymanych próbek. Stabilną formę żelową wykazywały jedynie preparaty zawierające powyżej 5% środka powierzchniowo czynnego.

Tabela 45. Wizualna ocena stanu otrzymanych próbek

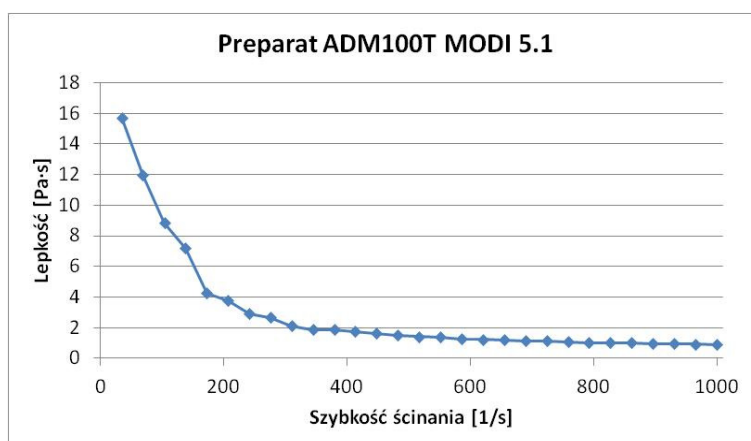
Preparat	Wizualna ocena stanu próbki	Wygląd próbki
ADM 100T MODI 1	Próbka rozwarstwiona	
ADM 100T MODI 2	Próbka rozwarstwiona	
ADM 100T MODI 3	Próbka rozwarstwiona	

Preparat	Wizualna ocena stanu próbki	Wygląd próbki
ADM 100T MODI 4	Próbka rozwarstwiona	
ADM 100T MODI 5	Próbka zżelowana w całej objętości.	
ADM 100T MODI 6	Próbka zżelowana w całej objętości. Konsystencja gęstego żelu.	
ADM 100T MODI 7	Próbka zżelowana w całej objętości. Konsystencja gęstego żelu.	

Preparat	Wizualna ocena stanu próbki	Wygląd próbki
ADM 100T MODI 5.1	Próbka zżelowana w całej objętości. Konsystencja gęstego żelu.	

Badania reologiczne

Na rysunku 31 przedstawiono przebieg krzywej lepkości preparatu ADM100T MODI 5.1. Krzywe lepkości pozostałych preparatów przedstawiono w aneksie na rysunkach 24-26. Z przebiegu krzywych wynika, że wszystkie preparaty są pseudoplastycznymi cieczami nienewtonowskimi.



Rysunek 31. Krzywa lepkości preparatu ADM100T MODI 5.1

W tabeli 46 zamieszczono wartości parametrów reologicznych wyznaczone na podstawie krzywych płynięcia. W przypadku preparatów serii MODI modelem reologicznym najlepiej opisującym przebieg krzywej płynięcia jest również model Ostwalda de Waele. Oznacza to, iż układy te należą do tzw. uogólnionych płynów newtonowskich, czyli płynów rozrzedzanych ścinaniem [138]. Przynależność otrzymanych preparatów do grupy płynów rozrzedzanych ścinaniem powoduje zmniejszenie lepkości pod wpływem większych szybkości ścinania. Dzięki temu preparat może zostać łatwo rozprowadzony po całej powierzchni oczyszczanego elementu.





Tabela 46. Wartości liczbowe parametrów reologicznych modelu Ostwalda de Waele dla preparatów serii MODI

Nazwa próbki	Model Ostwalda de Waele $\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n$		
	k	n	R ²
ADM100T MODI 5	361,7	0,2007	0,96
ADM100T MODI 6	41,51	0,3845	0,95
ADM100T MODI 7	204,3	0,3997	0,92
ADM100T MODI 5.1	8,120	0,140	0,97

Testy usuwania powłok lakierniczych

W tabeli 47 przedstawiono skuteczność preparatów ADM100T MODI 5, ADM100T MODI 6, ADM100T MODI 7, ADM100T MODI 5.1. We wszystkich przypadkach zaobserwowano odspojenie wszystkich warstw lakieru, dzięki czemu możliwe było łatwe usunięcie powłoki.

Tabela 47. Skuteczność preparatów z serii ADM 100T MODI na płycie drewnianej

Preparat	Oddziaływanie na powłokę	Zdjęcie
ADM 100T MODI 5	Powoduje odspojenie wszystkich warstw lakieru.	
ADM 100T MODI 6	Powoduje odspojenie wszystkich warstw lakieru.	
ADM 100T MODI 7	Powoduje odspojenie wszystkich warstw lakieru.	
ADM 100T MODI 5.1	Powoduje odspojenie wszystkich warstw lakieru.	

Na tym etapie badań opracowano preparat zawierający dodatkowo substancje powierzchniowo czynną, która dzięki poprawie zwilżania usuwanej powłoki przyspiesza penetrację powłoki przez substancję aktywną przyspieszając tym samym proces odspajania powłoki. Jako bazę dla dalszych badań wybrano preparat o składzie ADM100T MODI 5.1 (tab. 44).

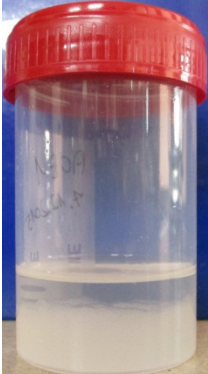
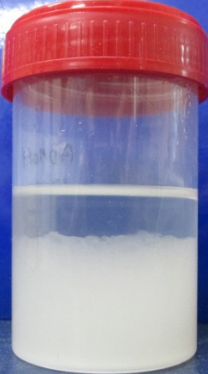

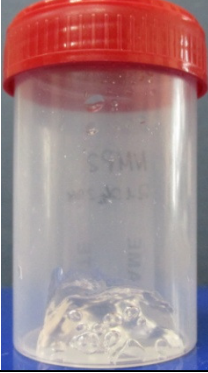
Stosując recepturę preparatu ADM100T MODI 5.1 sporządzono preparaty zawierające inne substancje aktywne. Do sporządzenia preparatów jako zamienniki dioksolanu wybrano: dimetoksymetan, dietoksyetan, ketal etylenowy cykloheksanonu, N-metylopirolidon, węglan etylenu.


Tabela 48. Skład preparatów z innymi substancjami aktywnymi

Składnik kompozycji	Stężenie [% mas.]				
	ACE1	ADMet1	ACEC1	NMP2	WE2
Dietoksyetan	42.3	-	-	-	-
Metylal	-	42.3	-	-	-
Ketal etylenowy cykloheksanonu	-	-	42.3	-	-
N-metylopirolidon	-	-	-	42.3	-
Węglan etylenu	-	-	-	-	42.3
Rozpuszczalnik estrowy	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7
Frakol	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5
Methocel K100M	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
Modisurf™ Clarity	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
Addukt mocznika z nadtlaniem wodoru	13.9	13.9	13.9	13.9	13.9
Woda destylowana	13.9	13.9	13.9	13.9	13.9

W tabeli 49 przedstawiono charakterystykę otrzymanych próbek. Spośród wybranych substancji aktywnych stabilny żelowy preparat otrzymano wyłącznie stosując N-metylopirolidon oraz węglan etylenu. W pozostałych przypadkach preparat rozwarstwiał się po sporządzeniu.

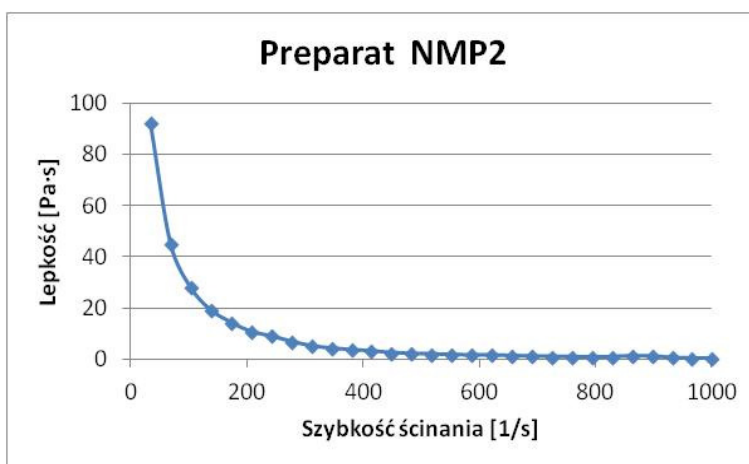
Tabela 49. Wizualna ocena stanu otrzymanych próbek

Preparat	Wizualna ocena stanu próbki	Wygląd próbki
ACE1	Próbka rozwarstwiona	
ADMet 1	Próbka rozwarstwiona	
ACEC 1	Próbka rozwarstwiona	
NMP 2	Próbka zżelowana w całej objętości. Konsystencja sztywnego żelu.	

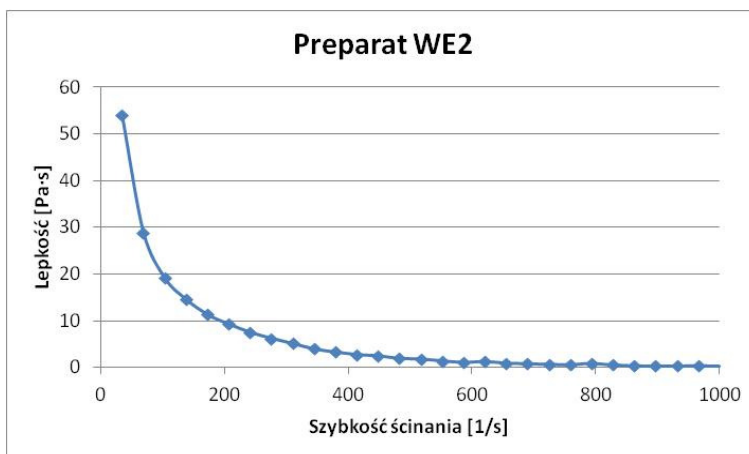
Preparat	Wizualna ocena stanu próbki	Wygląd próbki
WE 2	Próbka zżelowana w całej objętości. Konsystencja gęstego żelu.	

Badania reologiczne

Na rysunkach 32,33 przedstawiono przebieg krzywych lepkości preparatów NMP 2 oraz WE2. Z przebiegu krzywych wynika, że otrzymane preparaty są pseudoplastycznymi cieczami nienewtonowskimi.



Rysunek 32. Krzywa lepkości preparatu NMP 2



Rysunek 33. Krzywa lepkości preparatu WE 2

W tabeli 50 zamieszczono wartości parametrów reologicznych wyznaczone na podstawie krzywych płynięcia. W przypadku preparatów tej serii modelem reologicznym najlepiej opisującym przebieg krzywej płynięcia jest również model Ostwalda de Waele. Oznacza to, iż układy te należą do tzw. uogólnionych płynów newtonowskich, czyli płynów rozrzedzanych ścinaniem [138].



Tabela 50. Wartości liczbowe parametrów reologicznych modelu Ostwalda de Waele dla preparatów serii MODI

Nazwa próbki	Model Ostwalda de Waele $\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n$		
	k	n	R ²
NMP 2	64,0	0,8705	0,91
WE 2	74,5	0,6729	0,87

Testy usuwania powłok lakierniczych

W tabeli 51 przedstawiono wyniki badań oddziaływania na powłokę preparatów zawierających N-metylopirolidon (NPM 2) oraz węglan etylenowy (WE 2). W przypadku preparatu z węglanem etylenowym nastąpiło odspojenie wszystkich warstw lakieru dzięki czemu możliwe było łatwe usunięcie powłoki. Natomiast preparat z N-metylopirolidonem spowodował jedynie zmiękczenie powłoki, co pozwoliło na zeszkrobanie pierwszej warstwy lakieru z niewielkiej powierzchni.

Tabela 51. Skuteczność preparatów NMP 2 i WE 2 na płycie drewnianej

Preparat	Oddziaływanie na powłokę	Zdjęcie
NMP 2	Preparat zmiękcza powłokę, ułatwiając jej usunięcie poprzez zeszkrobanie	
WE 2	Preparat odspaja wszystkie warstwy lakieru	

10.5. Zastosowanie metod planowania eksperymentu do opracowania składu preparatu w formie żelowej

Kolejnym krokiem było opracowanie równania opisującego zależność lepkości oraz siły potrzebnej do oderwania powłoki od składu preparatu. W tym celu zastosowano statystyczne metody planowania eksperymentu. Zastosowano plany dla mieszanin, z których wybrano plan simpleksowo-centroidowy z ograniczeniami.

W celu ułatwienia prowadzenia badań, na podstawie wcześniej uzyskanych wyników, składniki preparatu podzielono na trzy grupy, aby otrzymać plan simpleksowo-centroidowy z trzema zmiennymi wejściowymi. Dla preparatu serii ADM100T MODI otrzymano następujące grupy oznaczone odpowiednio X_1 dioksolan : rozpuszczalnik estrowy : frakcja alkoholowa Frakol w stosunku 6,3:1:2; X_2 Methocel : Modisurf™ w stosunku 1:1; X_3 addukt nadtlenu wodoru z mocznikiem : woda w stosunku 1:1. Na otrzymane grupy nałożono następujące ograniczenia związane z zawartością danej grupy w preparacie: $0,6 < X_1 < 0,78$; $0,02 < X_2 < 0,2$; $0,2 < X_3 < 0,38$.

Następnie sporządzono plan simpleksowo-centroidowy dla pseudo składników Z. Plan przedstawiono w tabeli 52.

Tabela 52. Macierz planowania eksperymentu

Nr doświadczenia	Plan globalny			Plan lokalny		
	Z_1	Z_2	Z_3	X_1	X_2	X_3
1	1	0	0	0,78	0,02	0,20
2	0	1	0	0,60	0,20	0,20
3	0	0	1	0,60	0,02	0,38
4	0,5	0,5	0	0,69	0,11	0,20
5	0,5	0	0,5	0,69	0,02	0,29
6	0	0,5	0,5	0,60	0,11	0,29
7	0,333	0,333	0,333	0,66	0,08	0,26

Korzystając z wykresu trójkątnego zawężono zakres planu globalnego eksperymentu do zakresu o wierzchołkach:

$$Z_1 = [0,78; 0,02; 0,2]$$

$$Z_2 = [0,6; 0,2; 0,2]$$

$$Z_3 = [0,6; 0,02; 0,38]$$

Następnie mnożąc macierz transformacji $L = \begin{bmatrix} 0,78 & 0,02 & 0,2 \\ 0,6 & 0,2 & 0,2 \\ 0,6 & 0,02 & 0,38 \end{bmatrix}$ przez macierz planu

$$X = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0,5 & 0,5 & 0 \\ 0,5 & 0 & 0,5 \\ 0 & 0,5 & 0,5 \\ 0,333 & 0,333 & 0,333 \end{bmatrix} \text{ otrzymano plan lokalny przedstawiony w tabeli 52.}$$


Zgodnie z przedstawionym planem eksperymentu opracowano receptury (tabela 53), na podstawie których otrzymano preparaty użyte do badań.


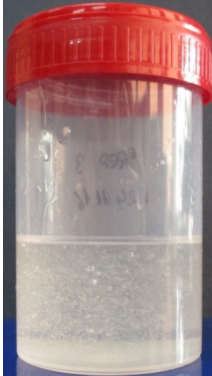


Tabela 53. Skład preparatów opracowanych zgodnie z planem simpleksowo-centroidowym

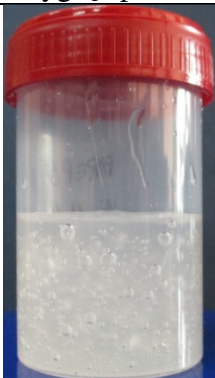
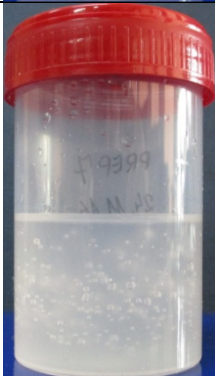
Składnik	Preparat, skład [% mas.]						
	1	2	3	4	5	6	7
Dioksolan	52,8	40,6	40,6	46,7	46,7	40,6	44,7
Rozpuszczalnik estrowy	8,4	6,5	6,5	7,4	7,4	6,5	7,1
Frakol	16,8	12,9	12,9	14,8	14,8	12,9	14,2
Methocel K100M	1	10	1	5,5	1	5,5	4
Modisurf™ Clarity	1	10	1	5,5	1	5,5	4
Addukt nadtlenku wodoru z mocznikiem	10	10	19	10	14,5	14,5	13
Woda	10	10	19	10	14,5	14,5	13

W tabeli 54 przedstawiono charakterystykę otrzymanych próbek. Wszystkie otrzymane próbki, świeżo po sporządzeniu, posiadały żelową konsystencję. Jednakże próbki 1, 3, 5 po upływie tygodnia od sporządzenia rozwarstwiły się.

Tabela 54. Wizualna ocena stanu otrzymanych próbek

Preparat	Wizualna ocena stanu próbki	Wygląd próbki
1	Próbka zżelowana w całej objętości.	

Preparat	Wizualna ocena stanu próbki	Wygląd próbki
2	Próbka zżelowana w całej objętości. Konsystencja sztywnego żelu.	
3	Próbka zżelowana w całej objętości.	
4	Próbka zżelowana w całej objętości. Konsystencja sztywnego żelu.	
5	Próbka zżelowana w całej objętości. Konsystencja żelu.	

Preparat	Wizualna ocena stanu próbki	Wygląd próbki
6	Próbka zżelowana w całej objętości. Konsystencja gęstego żelu.	
7	Próbka zżelowana w całej objętości. Konsystencja gęstego żelu.	

Dla otrzymanych preparatów przeprowadzono badanie reologii oraz badanie siły potrzebnej do oderwania powłoki od podłoża.

Badania reologiczne

W tabeli 55 zamieszczono wartości parametrów reologicznych wyznaczone na podstawie krzywych płynięcia. Dla próbek 1,2 oraz 4-7 modelem najlepiej opisującym przebieg krzywej płynięcia jest model Ostwalda de Waele. Natomiast próbkę 3 najlepiej opisuje model Herschela-Bulkley'a. Model ten opisuje właściwości reologiczne nieliniowych płynów plastycznolepkich mających granicę płynięcia [138].

Tabela 55. Wartości liczbowe parametrów reologicznych

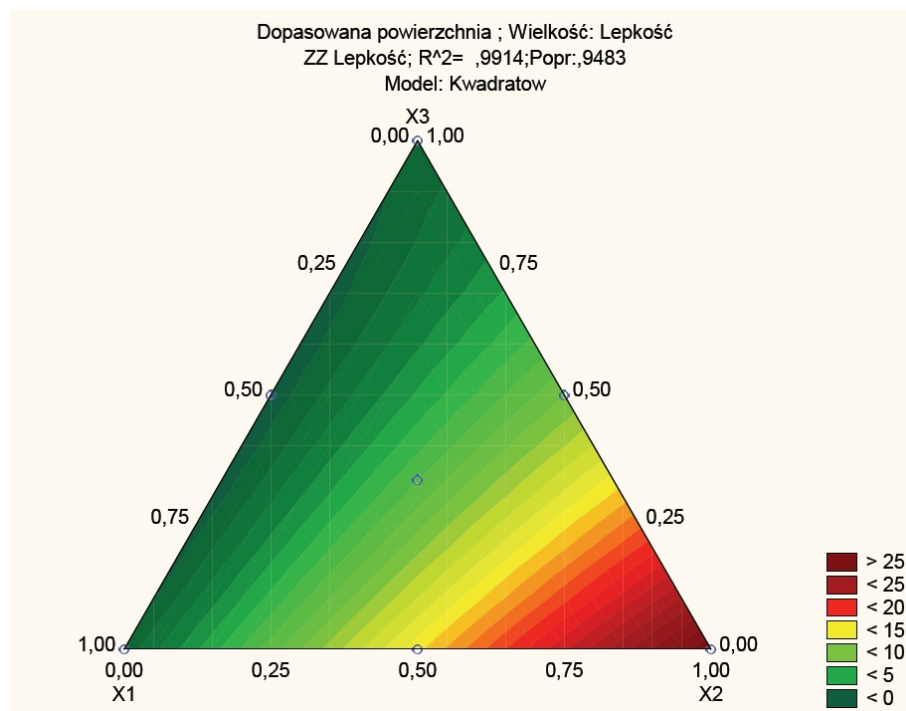
Nazwa próbki	Model Ostwalda de Waele $\tau = k \cdot \gamma^n$			
	k	n	R ²	
1	1,531	0,3047	0,9	
2	3889	-0,1446	0,95	
4	1056	0,0721	0,99	
5	13,33	0,103	0,97	
6	409,06	0,1749	0,99	
7	117,6	0,2964	0,99	
3	Model Herschela- Bulkley'a $\tau = \tau_0 + k \cdot \gamma^n$			
	τ_0	k	n	R
	2.62	3.67	2.1	0.94

Do analizy statystycznej, jako wynik pomiarów wybrano lepkość otrzymaną przy szybkości ścinania wynoszącej 100 1/s, co odpowiada szybkościom ścinania występującym podczas nanoszenia preparatu pędzlem (Rozdział 10.1.1). Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 56.

Tabela 56. Wyniki pomiaru lepkości dla poszczególnych próbek

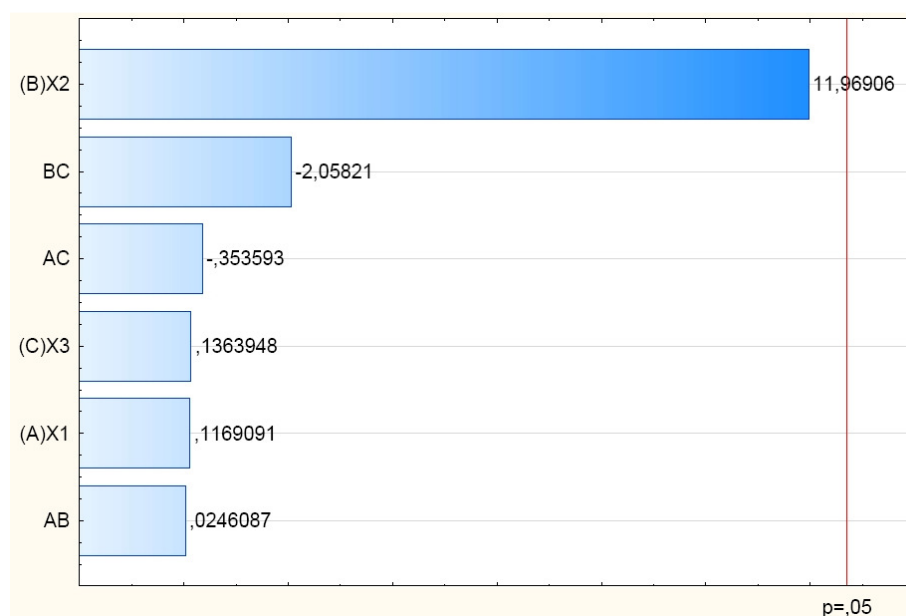
Próbka	Lepkość [Pa·s] dla szybkości ścinania 100 1/s		
	Pomiar 1	Pomiar 2	Średnia
1	0,102	0,040	0,071
2	28,66	28,78	28,72
3	0,064	0,172	0,118
4	15,69	15,37	15,53
5	0,217	0,119	0,168
6	10,06	9,456	9,758
7	4,590	5,412	5,001

Na podstawie wyników opracowano obszar powierzchni odpowiedzi przedstawiony na rysunku 34. Do wyznaczenia obszaru zastosowano model kwadratowy.



Rysunek 34. Dopasowana powierzchnia odpowiedzi dla zmiennej lepkość

Na rysunku 35 przedstawiono wykres Pareto prezentujący zmienne niezależne, statystycznie istotnie wpływające na parametr zależny, którym w tym przypadku jest lepkość.



Rysunek 35. Wykres Pareto efektów standaryzowanych

Efekty statystycznie istotnie wpływające na wynik zaznaczone są na wykresie linią odpowiadającą wybranemu poziomowi istotności ($\alpha = 0,05\%$). Lepkość otrzymywanych

preparatów w największym stopniu zależy od zawartości składników z grupy X_2 (Methocel i ModisurfTM).

Wyznaczono równanie regresji, którego współczynniki zamieszczono w tabeli 57. Tabela 58 zawiera parametry dopasowania modelu.

Tabela 57. Współczynniki regresji równania

	Współczynnik regresji	Błąd standardowy	Poziom prawdopodobieństwa testowego, p
(A) X_1	0,2826	2,4171	0,92
(B) X_2	28,93	2,4171	0,05
(C) X_3	0,3297	2,4171	0,91
AB	0,2734	11,111	0,98
AC	-3,928	11,111	0,78
BC	-22,86	11,111	0,28

Tabela 58. Dopasowanie modelu

	Współczynnik dopasowania równania, R^2	Suma kwadratów, SS	Stopnie swobody, df	Test F	Poziom prawdopodobieństwa testowego, p
Lepkość [Pa·s]	0,99	25,43	3	1,44	0,53

Wyznaczone równanie można wyrazić w postaci następującej funkcji

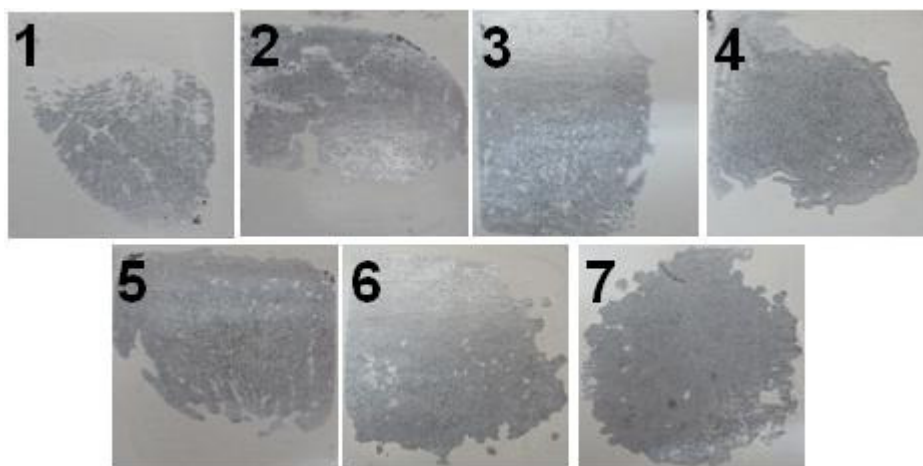
$$y = 0,2826x_1 + 28,93x_2 + 0,3297x_3 + 0,2734x_1x_2 - 3,928x_1x_3 - 22,86x_2x_3$$

Badanie odrywania powłoki

W tabeli 59 przedstawiono wyniki badań odrywania powłoki malarskiej od podłoża. Badanie wykonano na płytce metalowej pomalowanej farbą epoksydową.

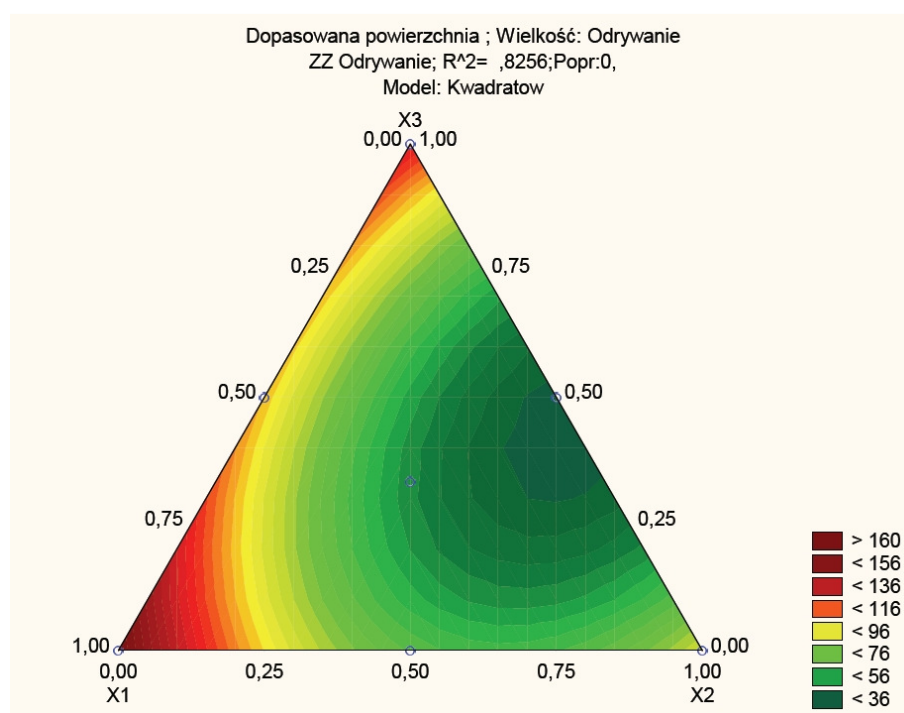
Tabela 59. Wyniki badań odrywania

Preparat	Siła [N] potrzebna na oderwanie powłoki
1	156,4
2	84,2
3	121,7
4	84,6
5	120,7
6	51,3
7	10,0



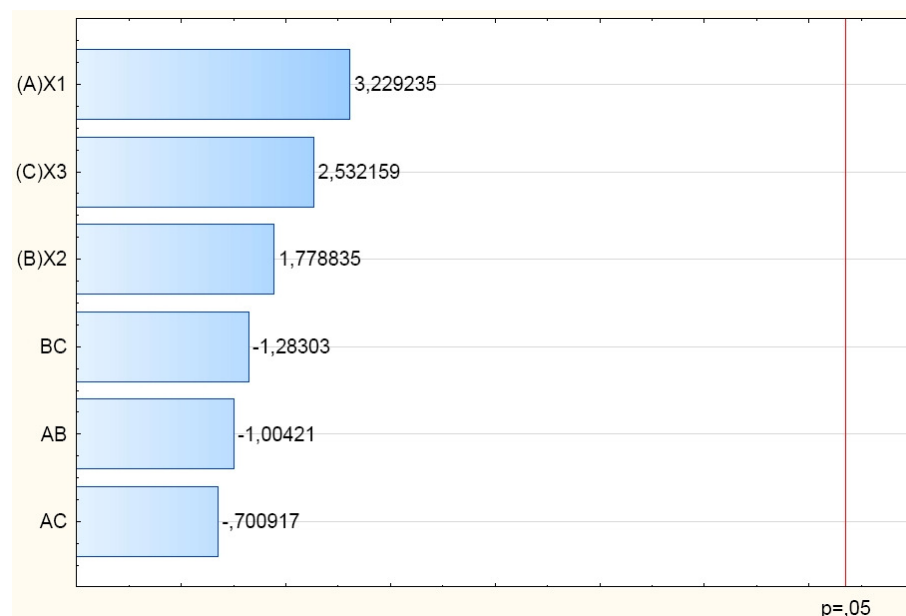
Rysunek 36. Płytki po badaniu odrywania powłoki

Na podstawie wyników opracowano obszar powierzchni odpowiedzi przedstawiony na rysunku 37. Do wyznaczenia obszaru zastosowano model kwadratowy.



Rysunek 37. Dopasowana powierzchnia odpowiedzi dla zmiennej odrywanie

Na rysunku 38 przedstawiono wykres Pareto prezentujący zmienne niezależne statystycznie istotnie wpływające na parametr zależny, którym w tym przypadku jest odrywanie.



Rysunek 38. Wykres Pareto efektów standaryzowanych

Efekty statystycznie istotnie wpływające na wynik zaznaczone są na wykresie linią odpowiadającą wybranemu poziomowi istotności ($\alpha = 0,05\%$). Przy założonym poziomie istotności na siłę potrzebną do oderwania powłoki żaden z badanych składników nie wpływa w sposób statystycznie istotny. Jednak spośród badanych grup składników składniki z grupy X_1 (dioksoalan, rozpuszczalnik estrowy, frakcja alkoholowa Frakol) wpływają najsilniej.

Wyznaczono równanie regresji, którego współczynniki zamieszczono w tabeli 60. Tabela 61 zawiera parametry dopasowania modelu.

Tabela 60. Współczynniki regresji równania

	Współczynnik regresji	Błąd standardowy	Poziom prawdopodobieństwa testowego, p
(A) X_1	160,7	49,77	0,19
(B) X_2	88,55	49,77	0,33
(C) X_3	126,0	49,77	0,24
AB	-229,8	228,8	0,49
AC	-160,4	228,8	0,61
BC	-293,6	228,8	0,42

Tabela 61. Dopasowanie modelu

	Współczynnik dopasowania równania, R^2	Suma kwadratów, SS	Stopnie swobody, df	Test F	Poziom prawdopodobieństwa testowego, p
Siła [N]	0,82	7246,36	3	0,97	0,61

Wyznaczone równanie można wyrazić w postaci następującej funkcji

$$y = 160,7x_1 + 88,55x_2 + 126x_3 - 229,8x_1x_2 - 160,4x_1x_3 - 293,6x_2x_3$$

Na podstawie przeprowadzonych analiz uzyskano profil aproksymacji i funkcję użyteczności. Na ich podstawie można określić jaki skład preparatu odpowiada preparatowi o poszukiwanych cechach.

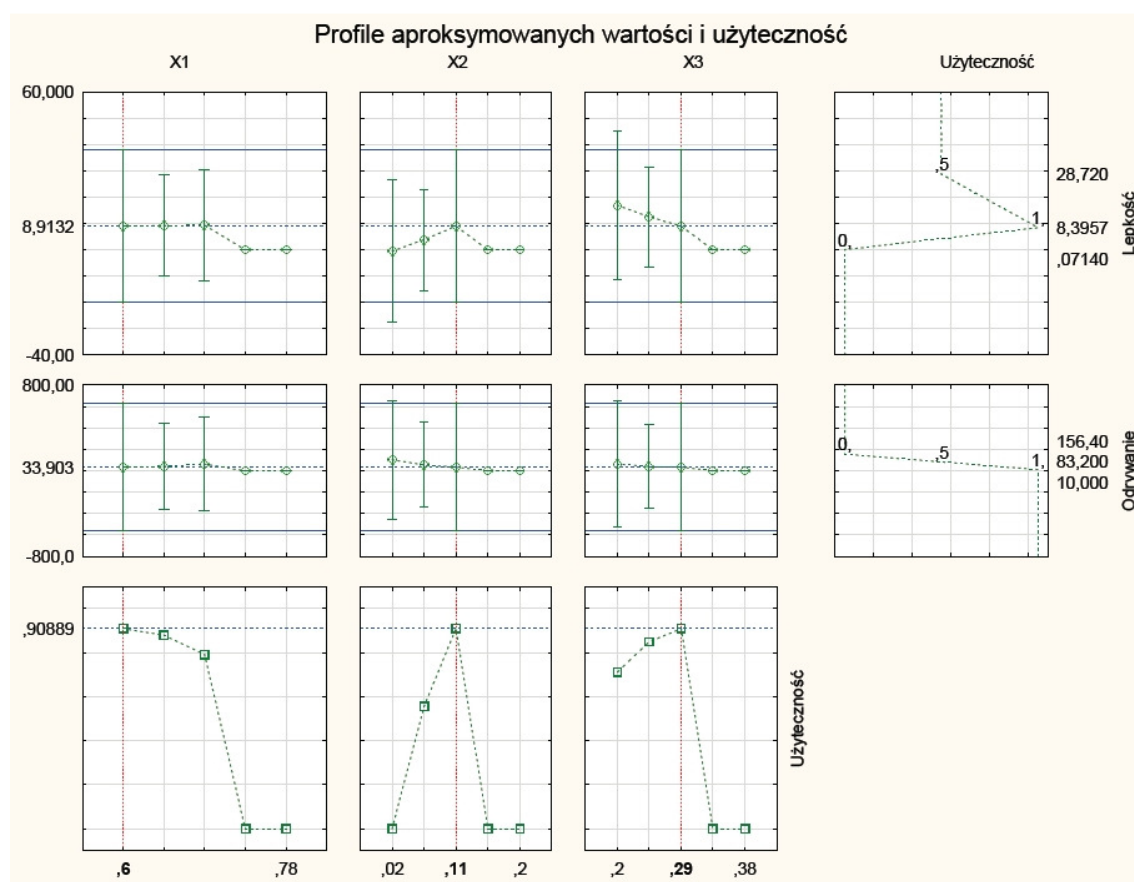
Do sporządzenia funkcji użyteczności określono następujące parametry (tab. 62).

Tabela 62. Parametry funkcji użyteczności

Zmienna	Wartość					
	Dolna	Użyteczność	Pośrednia	Użyteczność	Górna	Użyteczność
Lepkość [Pa·s]	0,071	0	8,395	1	28,72	0,5
Siła potrzebna na oderwanie [N]	10	1	83,2	0,5	156,4	0

Najbardziej użyteczne wartości oznaczono wartością użyteczności 1 a najmniej użyteczne oznaczono użytecznością 0.

Na rysunku 39 przedstawiono profil aproksymacji i użyteczności odpowiedzi.



Rysunek 39. Profile aproksymowanych wartości i użyteczność

Aproksymowana lepkość oraz siła potrzebna na oderwanie dla tych wartości składników kompozycji wynosi odpowiednio: lepkość 8,91 Pa·s oraz siła potrzebna na oderwanie powłoki 33.9 N.

Tabela 63. Skład preparatu opracowanego na podstawie planowania doświadczeń

Składnik	Preparat, skład [% mas.]
Dioksolan	40,6
Rozpuszczalnik estrowy	6,5
Frakol	12,9
Methocel K100M	5,5
Modisurf™ Clarity	5,5
Addukt nadtlenu wodoru z mocznikiem	14,5
Woda	14,5

Podsumowanie części dotyczącej zastosowania metody planowania eksperymentu

W badaniach opracowano recepturę żelowego preparatu zawierającego w swoim składzie substancję aktywną (dioksolan), rozpuszczalniki pomocnicze będące produktami ubocznymi z technologii Cyklopol (Frakol, rozpuszczalnik estrowy), aktywator (addukt nadtlenu wodoru z mocznikiem), substancje zagęszczającą (hydroksypropylometylocelulozę) oraz substancję powierzchniowo czynną (Modisurf™). Do badań zastosowano statystyczne metody planowania eksperymentu, plan simpleksowo-centroidowy z ograniczeniami. W badaniach badano wpływ skład preparatu na właściwości użytkowe (lepkość związaną z nanoszeniem i utrzymywaniem się preparatu na powierzchni pionowej oraz siłę potrzebną do oderwania powłoki poddanej działaniu otrzymanego preparatu). Na podstawie przeprowadzonych analiz uzyskano profil aproksymacji i funkcję użyteczności (rys. 39).

Na podstawie otrzymanej funkcji określono skład preparatu odpowiadający preparatowi o poszukiwanych cechach. Jako najlepszą wybrano recepturę preparatu, który zawierał: 40,6% substancji aktywnej (dioksolanu), 6,5% rozpuszczalnika estrowego, 12,9% Frakol, 5,5% hydroksypropylometylocelulozy o handlowej nazwie Methocel K100M, 5,5% środka powierzchniowo czynnego o handlowej nazwie Modisurf™ Clarity oraz 14,5% nadtlenu wodoru w formie adduktu z mocznikiem oraz 14,5% wody destylowanej.

Podsumowanie części dotyczącej preparatów w formie żelu

W części badań dotyczących opracowania preparatu w formie żelu opracowano kompozycje preparatu zawierające substancje czynną, rozpuszczalniki pomocnicze, modyfikator reologii, aktywator oraz środek powierzchniowo czynny.

W tej części badań jako substancję czynną zastosowano dioksolan. Dodatkowo przeprowadzono również próby z użyciem dimetoksymetanu. Podczas prowadzenia badań kompozycję w formie żelu otrzymano tylko z zastosowaniem dioksolanu.

Jako substancje pomocnicze, podobnie jak w przypadku preparatów żelowych, wybrano odpadową frakcję alkoholową Frakol stosowaną bezpośrednio w preparacie oraz frakcję estrową otrzymaną z odpadowych frakcji kwasowej i alkoholowej. W tej części badań użyto rozpuszczalnika estrowego o zakresie temperatury wrzenia określonej w we wcześniejszych badaniach (90-120°C).

W badaniach zastosowano aktywator - nadtlenek wodoru, który występował w dwóch formach, 30% wodnego roztworu oraz adduktu z mocznikiem. Przeprowadzone badania wykazały, iż nadtlenek wodoru użyty w formie 30% roztworu wodnego powoduje spadek lepkości preparatów, w niektórych przypadkach już po miesiącu od przygotowania. Spadek lepkości powodował pogorszenie właściwości użytkowych preparatów, a w szczególności powodował utrudnione ich nakładanie na powierzchnię. Niska lepkość preparatu powodowała, że preparat nie utrzymywał się na powierzchni pionowej. Na podstawie tych badań do ostatecznej kompozycji preparatu wybrano addukt nadtlenu wodoru z mocznikiem, w przypadku użycia którego nie następowała utrata lepkości preparatu. Ponadto, w ostatecznym składzie preparatu zastosowano hydroksypropylometylocelulozę jako substancję modyfikującą reologię oraz substancję powierzchniowo czynną o handlowej nazwie ModisurfTM Clarity.

Zbadano również wpływ dodatku innych substancji, takich jak: substancje opóźniające parowanie, dodatkowa substancja czynna (estry metylowe kwasów tłuszczowych) czy substancje stabilizujące nadtlenek wodoru na właściwości użytkowe produktu. Substancje te nie miały istotnego wpływu na właściwości użytkowe produktu.

Bazując na wynikach otrzymanych w badaniach wstępnych, dotyczących składu preparatu, opracowano i przeprowadzono badania za pomocą metod planowania eksperymentu, przeprowadzając optymalizację składu preparatu (wpływ składu preparatu na lepkość oraz siłę potrzebną do oderwania powłoki poddanej działaniu preparatu).

Jako ostateczny skład preparatu wybrano produkt o składzie wynikającym z prowadzonych metod planowania eksperymentu metodą planu simpleksowo-centroidowego z ograniczeniami. Za najlepszą recepturę uznano produkt, który zawierał: 40,6% substancji aktywnej (dioksolanu), 6,5% rozpuszczalnika estrowego, 12,9% Frakol, 5,5% hydroksypropylometylocelulozy o handlowej nazwie Methocel K100M, 5,5% środka powierzchniowo czynnego o handlowej nazwie Modisurf™ Clarity oraz 14,5% nadtlenu wodoru w formie adduktu z mocznikiem oraz 14,5% wody destylowanej.


11. Preparaty w formie emulsji

Kolejnym etapem prac było opracowanie preparatów, w których zastosowano inną niż dioksolan substancję aktywną. Jako zamiennik dioksolanu początkowo wybrano dimetoksymetan (Metylal). Na wstępie wybrano formę żelową preparatu. Sporządzono preparaty (tabela 64 i 66) stosując dodatkowo estry metylowe kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego. Jednak przeprowadzone próby nie dały pozytywnych rezultatów (tabela 65 i 67).

Tabela 64. Skład preparatów

Składnik	Skład [% mas.]		
	EI	EII	EIII
Metylal	46.3	43.4	28.2
Woda	48.1	52.1	28.2
Methocel	5.6	4.4	3.4
Estry metylowe	-	-	28.2
Rokafenol N10	-	-	12.0

Tabela 65. Wizualna ocena stanu otrzymanych próbek

Preparat	Wizualna ocena stanu próbki	Wygląd próbki
EI	Próbka zżelowana w całej objętości. Konsystencja sztywnego żelu.	




EII	Próbka zżelowana w całej objętości. Konsystencja sztywnego żelu.	
EIII	Próbka rozwarstwiona.	

Tabela 66. Skład preparatów

Składnik	Skład [% mas.]
	EIV
Metylal	34.3
Woda	17.1
Estry metylowe	17.1
Methocel	10.3
Tween 80	0.9
Span 60	0.9
Medilan	1.7
Rozpuszczalnik estrowy	10.3
Frakol	7.4

Tabela 67. Wizualna ocena stanu otrzymanych próbek

Preparat	Wizualna ocena stanu próbki	Wygląd próbki
EIV	Próbka rozwarstwiona	





W związku z rozwarstwianiem się preparatów w formie żelu, zamieniono formę preparatu na emulsję. W tym celu, jako fazę olejową zastosowano estry metylowe kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego (EV - EVII, EX, EXI). W celu nadania emulsji odpowiedniej konsystencji zastosowano zamiennie воск Candelilla (preparat EV, EVI, EX, EXI), kwas stearynowy (EVII, EVIII), wazelinę białą (EIX). Jako emulgatory o/w wybrano Tween 80 (preparat EV – EXI) oraz zamiennie Span 60 (preparat EIX - EXI) i medilan (preparat EV - EVIII) jako emulgator W/O. Jako substancję aktywną zastosowano dimetoksymetan (Metylal), jako fazę wodną zastosowano wodę destylowaną. W partii preparatów EV - EXI nie stosowano rozpuszczalników pomocniczych w postaci rozpuszczalnika estrowego oraz Frakolu. W tabeli 68 przedstawiono składy sporządzonych preparatów.




Tabela 68. Skład preparatów

Składnik	Skład [% mas.]						
	EV	EVI	EVII	EVIII	EIX	EX	EXI
Metylal	32.2	31.9	32.2	39.5	39.8	32.3	37.0
Woda	32.2	32.6	32.2	40.2	39.8	32.3	22.2
Estry metylowe oleju rzepakowego	19.3	19.2	19.3	-	-	19.4	22.2
Tween 80	1.9	1.9	1.9	2.5	2.4	0.4	0.7
Span 60	-	-	-	-	2.0	2.8	3.2
Medilan	1.6	1.6	1.6	2.0	-	-	-
Wosk Candelilla	12.9	12.8	-	-	-	12.9	14.8
Kwas stearynowy	-	-	12.9	15.8	-	-	-
Wazelina biała	-	-	-	-	15.9	-	-

W tabeli 69 przedstawiono charakterystykę otrzymanych próbek. Spośród otrzymanych próbek formę emulsji miały próbki EV, EVI, EVIII, EXI.

Tabela 69. Wizualna ocena stanu otrzymanych próbek

Preparat	Wizualna ocena stanu próbki	Wygląd próbki
EV	Próbka o konsystencji sztywnej emulsji.	
EVI	Próbka o konsystencji sztywnej emulsji.	
EVII	Próbka rozwarstwiona.	
EVIII	Próbka o konsystencji sztywnej emulsji.	

Preparat	Wizualna ocena stanu próbki	Wygląd próbki
EIX	Próbka rozwarstwiona.	
EX	Próbka rozwarstwiona.	
EXI	Próbka o konsystencji sztywnej emulsji.	




Otrzymano preparaty o składzie podanym w tabeli 70.

Tabela 70. Skład preparatów

Składnik	Skład [% mas.]		
	EXII	EXIII	EXIV
Woda	15.0	13.6	12.7
Estry metylowe oleju rzepakowego	15.0	13.6	12.7
Tween 80	0.4	0.4	0.4
Span 60	2.1	2.0	1.8
Wosk Candelilla	10.0	4.5	4.2
Metylal	40.0	36.3	42.5
Rozpuszczalnik estrowy	7.5	6.8	6.4
Frakol	10.0	9.1	8.5
Addukt	-	13.6	8.5
Kwas stearynowy	-	-	2.1

W tabeli 71 przedstawiono ocenę wyglądu otrzymanych próbek. Spośród otrzymanych próbek formę emulsji miała próbka EXII.

Tabela 71. Wizualna ocena stanu otrzymanych próbek

Preparat	Wizualna ocena stanu próbki	Wygląd próbki
EXII	Próbka o konsystencji emulsji.	
EXIII	Próbka rozwarstwiona.	
EXIV	Próbka rozwarstwiona.	



Kolejnym krokiem była zamiana formy aktywatora z adduktu na 30% roztwór nadtlenu wodoru (preparat EXV, EXVID), którym została zastąpiona faza wodna. Dodatkowo zamieniono emulgator O/W z Tween 80 na Tween 40 (preparat EXV, EXVID, EXVIID). W tabeli 72 przedstawiono składy sporządzonych preparatów.


Tabela 72. Skład preparatów

Składnik	Skład [% mas.]		
	EXV	EXVI D	EXVII D
Woda	-	-	13.6
Nadtlenek wodoru	13.6	13.6	-
Estry metylowe oleju rzepakowego	13.6	13.6	13.6
Tween 40	0.5	0.5	0.5
Span 60	2.0	2.0	2.0
Wosk Candelilla	9.1	9.1	9.1
Metylal	45.4	-	-
Dioksolan	-	45.4	45.4
Rozpuszczalnik estrowy	6.8	6.8	6.8
Frakol	9.1	9.1	9.1

W tabeli 73 przedstawiono ocenę wyglądu otrzymanych próbek. Spośród otrzymanych próbek formę emulsji miała próbka EXV.

Tabela 73. Wizualna ocena stanu otrzymanych próbek

Preparat	Wizualna ocena stanu próbki	Wygląd próbki
EXV	Próbka o konsystencji emulsji.	
EXVI D	Próbka rozwarstwiona.	

Preparat	Wizualna ocena stanu próbki	Wygląd próbki
EXVII D	Próbka rozwarstwiona.	


Składy preparatów podano w tabeli 74.




Tabela 74. Skład preparatów

Składnik	Skład [% mas.]			
	EXVIII	EXIX	EXX D	EXXI D
Nadtlenek wodoru	13.6	13.5	13.6	13.6
Estry metylowe oleju rzepakowego	13.6	13.5	13.6	13.6
Tween 40	0.5	1.8	0.5	1.4
Monostearynian glicerolu	1.8	1.1	1.8	1.1
Wosk Candelilla	9.1	9.0	9.1	9.1
Metylal	45.5	45.1	-	-
Dioksolan	-	-	45.4	45.4
Rozpuszczalnik estrowy	6.8	6.8	6.8	6.8
Frakol	9.1	9.0	9.1	9.1

W tabeli 75 przedstawiono charakterystykę otrzymanych próbek. Spośród otrzymanych próbek formę stabilnej emulsji miały próbki EXVIII i EXIX.

Tabela 75. Wizualna ocena stanu otrzymanych próbek

Preparat	Wizualna ocena stanu próbki	Wygląd próbki
EXVIII	Próbka o konsystencji emulsji.	

Preparat	Wizualna ocena stanu próbki	Wygląd próbki
EXIX	Próbka o konsystencji emulsji.	
EXX D	Próbka rozwarstwiona.	
EXXI D	Próbka rozwarstwiona.	

Na podstawie przeprowadzonych badań, jako podstawowe składniki preparatu wybrano 30% roztwór nadtlenu wodoru (aktywator), estry metylowe kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego (rozpuszczalnik pomocniczy, składnik fazy tłuszczowej), Tween 40 (emulgator O/W), monostearynian glicerolu (emulgator W/O), rozpuszczalnik estrowy (rozpuszczalnik pomocniczy), Frakol (rozpuszczalnik pomocniczy). Składniki te były obecne w recepturach wszystkich przygotowywanych w badanej serii preparatach.



Następnie sporządzono preparaty zawierające różne składniki fazy tłuszczowej odpowiedzialne za konsystencję: parafina stała (preparat EXXII), воск pszczeli (preparat EXXIII). Dodatkowo sporządzono preparat zawierający воск Candelilla oraz dioksolan (preparat EXXIV D).


Tabela 76. Skład preparatów

Składnik	Skład [% mas.]		
	EXXII	EXXIII	EXXIV D
Nadtlenek wodoru	13.6	13.6	13.6
Estry metylowe oleju rzepakowego	13.6	13.6	13.6
Tween 40	0.5	0.5	2.3
Monostearynian glicerolu	1.8	1.8	0.5
Wosk Candelilla	-	-	9.0
Wosk pszczeli	-	9.1	-
Parafina stała	9.1	-	-
Metylal	45.4	45.4	-
Dioksolan	-	-	45.2
Rozpuszczalnik estrowy	6.8	6.8	6.8
Frakol	9.1	9.1	9.0

W tabeli 77 przedstawiono ocenę wyglądu otrzymanych próbek. Spośród otrzymanych próbek formę stabilnej emulsji miała próbka EXXIII.

Tabela 77. Wizualna ocena stanu otrzymanych próbek

Preparat	Wizualna ocena stanu próbki	Wygląd próbki
EXXII	Próbka rozwarstwiona.	
EXXIII	Próbka o konsystencji sztywnej emulsji.	

Preparat	Wizualna ocena stanu próbki	Wygląd próbki
EXXIV D	Próbka rozwarstwiona.	





Kolejno stosując wybrane wcześniej składniki sporządzono preparaty z dioksolanem lub metylalem, stosując różne proporcje emulgatorów. Składy preparatów przedstawiono w tabeli 78.

Tabela 78. Skład preparatów

Składnik	Skład [% mas.]			
	EXXV D	EXXVI D	EXXVII	EXXVIII
Nadtlenek wodoru	13.6	13.6	13.3	13.3
Estry metylowe oleju rzepakowego	13.6	13.6	13.3	13.3
Tween 40	1.5	0.2	2.8	0.4
Monostearynian glicerolu	0.8	2.1	1.6	4.1
Wosk pszczele	9.1	9.1	8.9	8.9
Metylal	-	-	44.4	44.4
Dioksolan	45.5	45.5	-	-
Rozpuszczalnik estrowy	6.8	6.8	6.7	6.7
Frakol	9.1	9.1	8.9	8.9

W tabeli 79 przedstawiono ocenę wyglądu otrzymanych próbek. Stwierdzono, że spośród otrzymanych próbek żadna próbka nie miała stabilnej formy emulsyjnej.

Tabela 79. Wizualna ocena stanu otrzymanych próbek

Preparat	Wizualna ocena stanu próbki	Wygląd próbki
EXXV D	Próbka rozwarstwiona.	
EXXVI D	Próbka rozwarstwiona.	
EXXVII	Próbka rozwarstwiona.	
EXXVIII	Próbka rozwarstwiona.	

Następnie sporządzono preparaty zastępując воск pszczeli woskiem Candelilla (preparat EXXIX, EXXX, EXXXII) lub woskiem białym (preparat EXXXI). Ponownie sporządzono preparaty stosując różne proporcje emulgatorów Tween 40 : monostearnian



glicerolu (preparat EXXIX, EXXX, EXXXI) lub Tween 40 : Medilan (preparat EXXXII). Skład sporządzonych preparatów przedstawiono w tabeli 80.



Tabela 80. Skład preparatów

Składnik	Skład [% mas.]			
	EXXIX	EXXX	EXXXI	EXXXII
Nadtlenek wodoru	13.3	13.3	13.6	13.6
Estry metylowe oleju rzepakowego	13.3	13.3	13.6	13.6
Tween 40	2.8	0.4	2.9	2.9
Monostearynian glicerolu	1.6	4.1	1.6	-
Medilan	-	-	-	1.6
Wosk Candelilla	8.9	8.9	-	9.1
Wosk biały	-	-	9.1	-
Metylal	44.4	44.4	45.5	45.5
Rozpuszczalnik estrowy	6.7	6.7	6.8	6.8
Frakol	8.9	8.9	6.8	6.8

W tabeli 81 przedstawiono ocenę wyglądu otrzymanych próbek. Spośród otrzymanych próbek wszystkie próbki miały stabilną formę emulsyjną.

Tabela 81. Wizualna ocena stanu otrzymanych próbek

Preparat	Wizualna ocena stanu próbki	Wygląd próbki
EXXIX	Próbka o konsystencji emulsji.	
EXXX	Próbka o konsystencji sztywnej emulsji.	

Preparat	Wizualna ocena stanu próbki	Wygląd próbki
EXXXI	Próbka o konsystencji sztywnej emulsji.	
EXXXII	Próbka o konsystencji sztywnej emulsji.	

Następnie sporządzono preparaty zawierające Licowax E (preparat EXXXIII) lub Licowax S (preparat EXXXIV). Skład sporządzonych preparatów przedstawiono w tabeli 82.

Tabela 82. Skład preparatów

Składnik	Skład [% mas.]	
	EXXXIII	EXXXIV
Nadtlenek wodoru	13,6	13,6
Estry metylowe oleju rzepakowego	13,6	13,6
Tween 40	0,64	0,64
Monostearynian glicerolu	0,36	0,36
Licowax E	9,1	-
Licowax S	-	9,1
Metylal	45,5	45,5
Rozpuszczalnik estrowy	6,8	6,8
Frakol	6,8	6,8

W tabeli 83 przedstawiono ocenę wyglądu otrzymanych próbek. Spośród otrzymanych próbek żadna próbka nie miała stabilnej formy emulsyjnej.

Tabela 83. Wizualna ocena stanu otrzymanych próbek





Preparat	Wizualna ocena stanu próbki	Wygląd próbki
EXXXIII	Próbka rozwarstwiona.	
EXXXIV	Próbka rozwarstwiona.	

Tabela 84. Skład preparatów

Składnik	Skład [% mas.]	
	EXXXVD	EXXXVI
Nadtlenek wodoru	13,6	13,6
Estry metylowe oleju rzepakowego	13,6	13,6
Tween 40	2,9	2,9
Monostearynian glicerolu	1,6	1,6
Wosk Candelilla	9,1	9,1
Dioksolan	45,6	-
Metylal	-	45,6
Rozpuszczalnik estrowy	6,8	6,8
Frakol	6,8	6,8

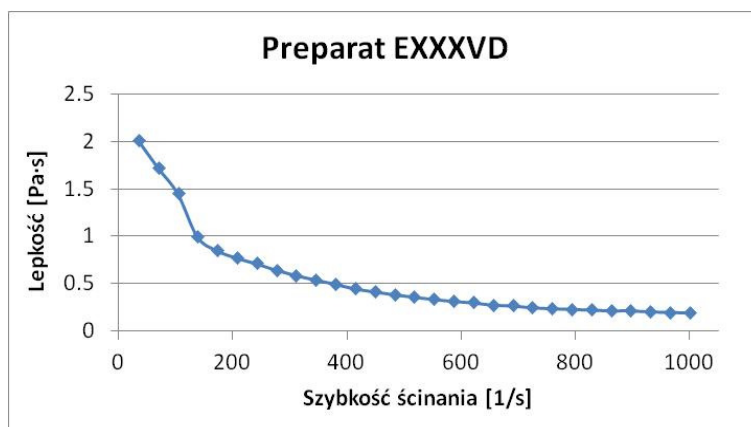
W tabeli 85 przedstawiono charakterystykę otrzymanych próbek. Preparat EXXXVD oraz EXXXVI wykazywały stabilną formę emulsyjną.

Tabela 85. Wizualna ocena stanu otrzymanych próbek

Preparat	Wizualna ocena stanu próbki	Wygląd próbki
EXXXVD	Próbka o konsystencji sztywnej emulsji.	
EXXXVI	Próbka o konsystencji sztywnej emulsji.	

Badania reologiczne

Dla preparatów o formie emulsji, zawierających wszystkie składniki aktywne preparatu (substancję aktywną, rozpuszczalnik estrowy, Frakol) przeprowadzono ocenę właściwości reologicznych. Wyniki pomiarów przedstawiono na wykresach zależności lepkości dynamicznej w funkcji szybkości ścinania. Na rysunku 40 przedstawiono przebieg krzywej lepkości przykładowego preparatu EXXXVD. Krzywe lepkości dla pozostałych preparatów przedstawiono w aneksie na rysunkach 34-42. Z przebiegu przedstawionych krzywych lepkości wynika, że wszystkie preparaty są pseudoplastycznymi cieczami nienewtonowskimi.



Rysunek 40. Krzywa lepkości preparatu EXXXVD

W tabeli 86 zamieszczono wartości parametrów reologicznych wyznaczone na podstawie krzywych płynięcia. W przypadku preparatów emulsyjnych modelem reologicznym najlepiej opisującym przebieg krzywej płynięcia jest również model Ostwalda de Waele. Należą one do płynów rozrzedzanych ścinaniem, co z punktu widzenia właściwości użytkowych jest korzystne. Dzięki zmniejszeniu lepkości pod wpływem większych szybkości ścinania preparat można łatwiej rozprowadzić, co skutkuje równomiernym rozprowadzaniem preparatu po oczyszczanej powierzchni. Należy zauważyć również, że pomimo mniejszej lepkości, w porównaniu z preparatami żelowymi, nie następuje spływanie preparatu z powierzchni pionowych.






Tabela 86. Wartości liczbowe parametrów reologicznych modelu Ostwalda de Waele dla preparatów w formie emulsji






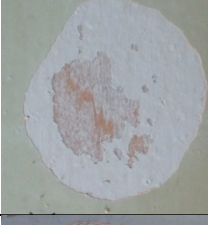
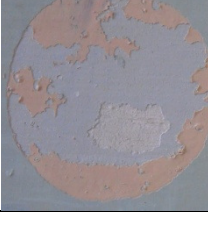
Nazwa próbki	Model Ostwalda de Waele $\tau = k \cdot \gamma^n$		
	k	n	R ²
XII	52,24	0,0141	0,99
XV	40,79	0,0368	0,97
XVIII	32,06	0,0726	0,99
XIX	66,24	0,0429	0,98
XXIII	18,39	0,3155	0,98
XXIX	119,7	0,0229	0,99
XXX	1404	-0,3935	0,97
XXXI	36,01	0,0432	0,97
XXXII	42,49	0,0669	0,99
XXXVD	10,16	0,2365	0,98

Testy usuwania powłok lakierniczych

W tabeli 87 przedstawiono wyniki badania skuteczności do odspajania powłok lakierniczych na płycie drewnianej dla preparatów mających stabilną formę emulsyjną. Wszystkie badane preparaty spowodowały odspojenie przynajmniej jednej warstwy lakieru powodując jednocześnie zmiękczenie drugiej warstwy, tym samym pozwalając na jej łatwe usunięcie.

Tabela 87. Skuteczność preparatów emulsyjnych na płycie drewnianej

Preparat	Oddziaływanie na powłokę	Zdjęcie	
EXI	Preparat zmiękcza powłokę, która schodzi po zeskrobaniu, jedna warstwa		
EXII	Preparat spulchnia dwie warstwy powłoki, powodując łatwe jej usunięcie		
EXV	Spulchniona pierwsza warstwa powłoki, druga warstwa częściowo spulchniona.		
EXVIII	Spulchniona pierwsza warstwa powłoki, druga warstwa częściowo spulchniona.		
EXIX	Spulchniona pierwsza warstwa powłoki, druga warstwa zmiękczona schodzi po zeskrobaniu		

Preparat	Oddziaływanie na powłokę	Zdjęcie		
EXXIII	Spulchniona pierwsza warstwa powłoki, druga warstwa zmiękczona schodzi po zeszkrobaniu			
EXXIX	Spulchniona pierwsza warstwa powłoki, druga warstwa zmiękczona schodzi po zeszkrobaniu			
EXXX	Spulchniona pierwsza warstwa powłoki, druga warstwa zmiękczona schodzi po zeszkrobaniu			
EXXXI	Odspojone wszystkie warstwy lakieru.			
EXXXII	Odspojone wszystkie warstwy lakieru.			
EXXXVD	Odspojone wszystkie warstwy lakieru.			
EXXXVI	Odspojone wszystkie warstwy lakieru.			

Podsumowanie części dotyczącej preparatów w formie emulsji

W części badań dotyczących opracowania preparatu w formie emulsji zaproponowano kompozycje preparatu zawierające substancję aktywną, rozpuszczalniki pomocnicze, aktywator, substancje opóźniającą parowanie oraz emulgatory.

W tej części badań jako substancję aktywną zastosowano dimetoksymetan. Dodatkowo przeprowadzono próby sporządzenia kompozycji z zastosowaniem dioksolanu. Podczas prowadzenia badań kompozycję stabilnej emulsji otrzymano z zastosowaniem obydwu substancji aktywnych.

Jako substancje pomocnicze ponownie zastosowano odpadową frakcję alkoholową Frakol oraz rozpuszczalnik estrowy otrzymany z odpadowych frakcji kwasowej i alkoholowej. Do kompozycji wybrano rozpuszczalnik estrowy o zakresie temperatury wrzenia określonej we wcześniejszych badaniach (90 do 120°C). Dodatkowo, zastosowano estry metylowe kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego w roli głównego składnika fazy olejowej oraz rozpuszczalnika pomocniczego przyspieszającego działanie preparatu.

W badaniach zastosowano aktywator nadtlenek wodoru, który występował w dwóch formach, 30% wodnego roztworu oraz adduktu z mocznikiem. W tej części badań nie udało się otrzymać stabilnej emulsji stosując nadtlenek wodoru w formie adduktu. Do ostatecznej kompozycji preparatu wybrano roztwór nadtlenku wodoru.

W celu otrzymania emulsji o stałej konsystencji do kompozycji zastosowano woski. Dodatkową rolą zastosowanych wosków była ich rola jako substancji opóźniających parowanie. W badaniach zastosowano woski kosmetyczne, jak; wosk Candelilla, wosk pszczeli, wosk biały. Zastosowano również wosk kwasowy o handlowej nazwie Licowax S oraz wosk estrowy o handlowej nazwie Licowax E. Dodatkowo sporządzono preparaty, w których w roli substancji opóźniającej parowanie zastosowano kwas stearynowy, wazelinę białą, parafinę stałą. Spośród wszystkich zastosowanych modyfikatorów konsystencji najlepsze rezultaty otrzymano dla wosku Candelilla.

Emulgatorami były stosowane zamiennie Tween 80 lub Tween 40 jako emulgatory olej w wodzie oraz Span 60, Medilan, monostearynian glicerolu jako emulgatory woda w oleju. Na podstawie badań stabilności otrzymanych preparatów, do ostatecznego preparatu wybrano Tween 80 oraz monostearynian glicerolu w stosunku 1,8:1.

Do dalszych badań wybrano kompozycję składającą się z: 45,6% substancji aktywnej (metylal, dioksolan), 13,6% dodatkowej substancji aktywnej (estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego) 6,8% rozpuszczalnika estrowego, 6,8% Frakol, 9,1%

wosku Candelilla, 13,6% nadtlenku wodoru oraz 1,6% monostearynianu glicerolu i 2,9% Tweenu 40.

11.1. Preparaty zawierające inne substancje aktywne

Na bazie receptury preparatu EXXXVI sporządzono preparaty zawierające inne substancje aktywne z grupy acetalu i ketali (dietoksyetan, dipropoksyetan, dibutoksyetan, acetal etylenowy aldehydu benzoowego, ketal etylenowy cykloheksanonu, dietoksymetan). Dodatkowo sporządzono preparaty zawierające substancje aktywne najczęściej stosowane w patentach dotyczących preparatów do usuwania powłok lakierniczych (N-metylopirolidon, alkohol benzytowy, węglan etylenu, węglan dietylu). W tabelach 88,89 przedstawiono składy sporządzonych preparatów.

Tabela 88. Skład preparatów





Składnik	Skład [% mas.]	
	ACE 2	ACE 3
Woda	13,6	-
Nadtlenek wodoru	-	13,6
Estry metylowe oleju rzepakowego	13,6	13,6
Tween 40	2,9	2,9
Monostearynian glicerolu	1,6	1,6
Wosk Candelilla	9,1	9,1
Rozpuszczalnik estrowy	6,8	6,8
Frakol	6,8	6,8
Acetal etylenowy 75-100	45,5	45,5





Tabela 89. Skład preparatów c.d

Składnik	Skład [% mas.]					
	ACEM 1	ACE 4	ACEP 1	ACEB 1	ACEAB 1	ACEC 2
Nadtlenek wodoru	13,6	13,6	13,6	13,6	13,6	13,6
Estry metylowe oleju rzepakowego	13,6	13,6	13,6	13,6	13,6	13,6
Tween 40	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9
Monostearynian glicerolu	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
Wosk Candelilla	9,1	9,1	9,1	9,1	9,1	9,1
Rozpuszczalnik estrowy	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8
Frakol	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8
Dietoksymetan	45,6	-	-	-	-	-
Dietoksyetan	-	45,6	-	-	-	-
Dipropoksyetan	-	-	45,6	-	-	-
Dibutoksyetan	-	-	-	45,6	-	-
Acetal etylenowy aldehydu benzoowego	-	-	-	-	45,6	-
Ketal etylenowy cykloheksanonu	-	-	-	-	-	45,6

W tabeli 90 przedstawiono ocenę wyglądu otrzymanych próbek. Spośród sporządzonych preparatów wszystkie próbki charakteryzowały się stabilną formą emulsyjną.

Tabela 90. Wizualna ocena stanu otrzymanych próbek

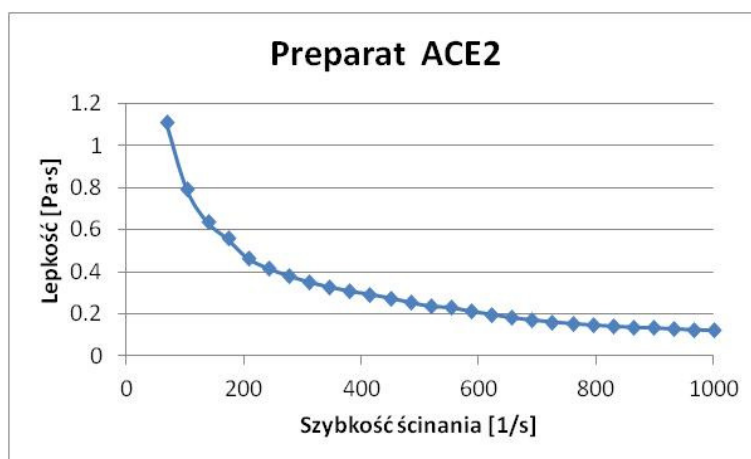
Preparat	Wizualna ocena stanu próbki	Wygląd próbki
ACE 2	Próbka o konsystencji sztywnej emulsji.	
ACE 3	Próbka o konsystencji sztywnej emulsji.	
ACEM 1	Próbka o konsystencji sztywnej emulsji.	
ACE 4	Próbka o konsystencji sztywnej emulsji.	

Preparat	Wizualna ocena stanu próbki	Wygląd próbki
ACEP 1	Próbka o konsystencji emulsji.	
ACEB 1	Próbka o konsystencji emulsji.	
ACEAB 1	Próbka o konsystencji emulsji.	
ACEC 2	Próbka o konsystencji emulsji.	

11.1.1. Wyniki eksperymentów

Badania reologiczne

Na rysunku 41 przedstawiono przebieg krzywej lepkości przykładowego preparatu ACE2. Pozostałe krzywe lepkości przedstawiono w aneksie na rysunkach 43-49. Z przebiegu krzywych wynika, że wszystkie preparaty są pseudoplastycznymi cieczami nienewtonowskimi.



Rysunek 41. Krzywa lepkości preparatu ACE 2

W tabeli 91 zamieszczono wartości parametrów reologicznych wyznaczone na podstawie krzywych płynięcia. W przypadku preparatów tej serii modelem reologicznym najlepiej opisującym przebieg krzywej płynięcia jest model Ostwalda de Waele. Oznacza to, iż układy te należą do tzw. uogólnionych płynów newtonowskich, czyli płynów rozrzedzanych ścinaniem [138].






Tabela 91. Wartości liczbowe parametrów reologicznych modelu Ostwalda de Waele dla preparatów emulsyjnych z różnymi substancjami aktywnymi




Nazwa próbki	Model Ostwalda de Waele $\tau = k \cdot \gamma^n$		
	k	n	R ²
ACE 2	42,31	0,1597	0,99
ACE 3	29,62	0,2059	0,99
ACEM 1	215,3	0,2019	0,89
ACE 4	35,76	0,1814	0,95
ACEP 1	7,993	0,5538	0,97
ACEB 1	21,99	0,5053	0,95
ACEAB 1	25,18	0,3328	0,99
ACEC 2	22,01	0,2922	0,99

Testy usuwania powłok lakierniczych

W tabeli 92 przedstawiono wyniki oddziaływania preparatów zawierających różne substancje aktywne z grupy acetalu i ketali na płytkę drewnianą. Spośród zastosowanych substancji aktywnych jedynie preparat z dietoksymetanem spowodował odspojenie wszystkich warstw lakieru. W pozostałych przypadkach nastąpiło odspojenie pierwszej warstwy lakieru (dietoksyetan, acetal etylenowy aldehydu benzoowego) lub zmiękczenie powłoki którą można było łatwo usunąć (dipropoksyetan, dibutoksyetan, ketal etylenowy cykloheksanonu).

Tabela 92. Skuteczność preparatów zawierających różne substancje aktywne na płycie drewnianej

Preparat	Oddziaływanie na powłokę	Zdjęcie
ACE 2	Powoduje odspojenie jednej warstwy lakieru.	
ACE 3	Powoduje odspojenie jednej warstwy lakieru.	
ACEM 1	Powoduje odspojenie obydwu warstw lakieru.	
ACE 4	Powoduje odspojenie jednej warstwy lakieru. Zmiękcza drugą warstwę pozwalając na jej usunięcie po zeszkobaniu.	
ACEP 1	Zmiękcza pierwszą warstwę lakieru pozwalając na jej usunięcie po zeszkobaniu.	

Preparat	Oddziaływanie na powłokę	Zdjęcie	
ACEB 1	Zmiękcza pierwszą warstwę lakieru pozwalając na jej usunięcie po zeszkrobaniu.		
ACEAB 1	Powoduje odspojenie jednej warstwy lakieru. Zmiękcza drugą warstwę pozwalając na jej usunięcie po zeszkrobaniu.		
ACEC 2	Zmiękcza pierwszą warstwę lakieru pozwalając na jej usunięcie po zeszkrobaniu.		

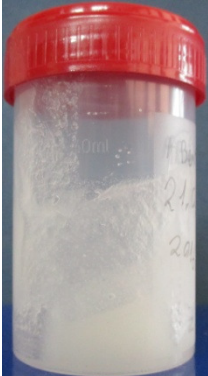


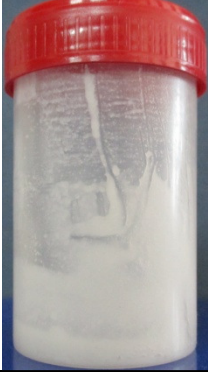
W tabeli 93 przedstawiono składy preparatów sporządzanych z substancjami aktywnymi najczęściej występującymi w literaturze patentowej.

Tabela 93. Skład preparatów

Składnik	Skład [% mas.]			
	ABen 1	NMP 1	WDE 1	WE 1
Nadtlenek wodoru	13,6	13,6	13,6	13,6
Estry metylowe oleju rzepakowego	13,6	13,6	13,6	13,6
Tween 40	2,9	2,9	2,9	2,9
Monostearynian glicerolu	1,6	1,6	1,6	1,6
Wosk Candelilla	9,1	9,1	9,1	9,1
Rozpuszczalnik estrowy	6,8	6,8	6,8	6,8
Frakol	6,8	6,8	6,8	6,8
Alkohol benzyłowy	45,6	-	-	-
N-metylopirolidon	-	45,6	-	-
Węglan dietylu	-	-	45,6	-
Węglan etylenu	-	-	-	45,6

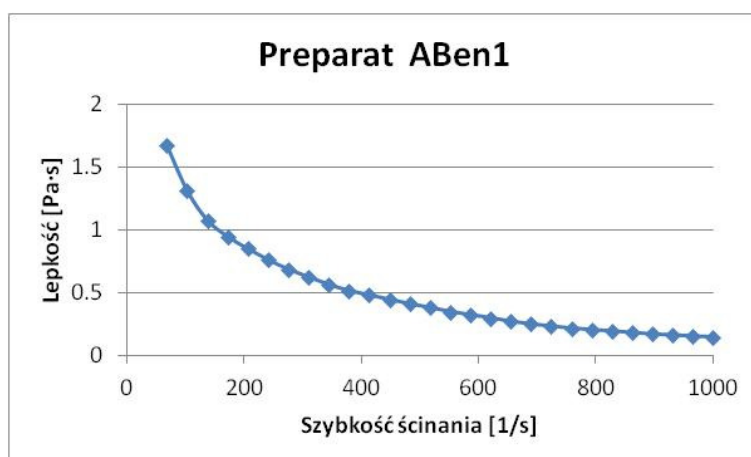
W tabeli 94 przedstawiono ocenę wyglądu otrzymanych preparatów zawierających substancje aktywne najczęściej występujące w literaturze patentowej. Spośród sporządzonych preparatów jedynie preparat sporządzony z użyciem N-metylopirolidonu nie miał stabilnej formy emulsyjnej.

Tabela 94. Wizualna ocena stanu otrzymanych próbek

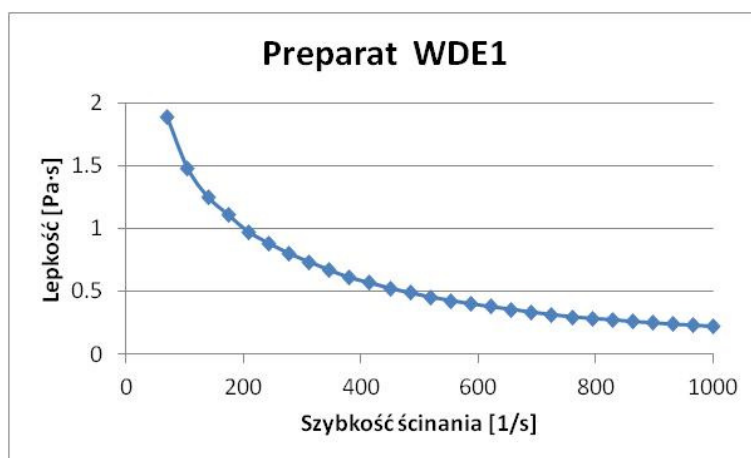
Preparat	Wizualna ocena stanu próbki	Wygląd próbki
ABen 1	Próbka o konsystencji sztywnej emulsji.	
NMP 1	Próbka rozwarstwiona	
WDE 1	Próbka o konsystencji sztywnej emulsji.	
WE 1	Próbka o konsystencji sztywnej emulsji.	

Badania reologiczne

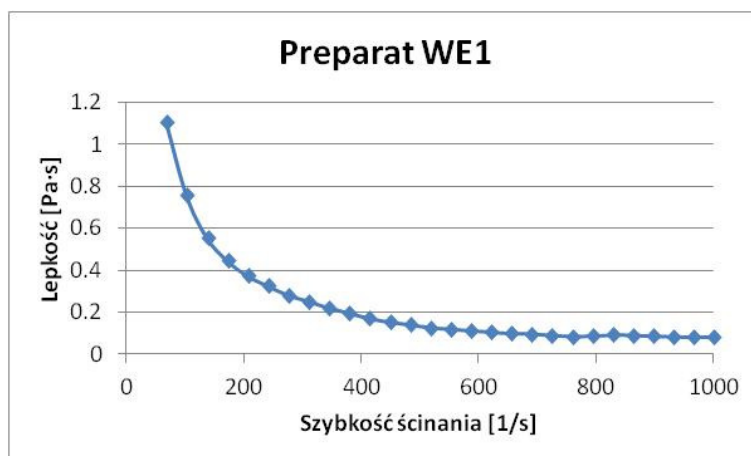
Na rysunkach 42-44 przedstawiono przebieg krzywych lepkości preparatów ABen1, WDE1, WE1. Z przebiegu krzywych wynika, że wszystkie preparaty są pseudoplastycznymi cieczami nienewtonowskimi.



Rysunek 42. Krzywa lepkości preparatu ABen 1



Rysunek 43. Krzywa lepkości preparatu WDE 1



Rysunek 44. Krzywa lepkości preparatu WE 1

W tabeli 95 zamieszczono wartości parametrów reologicznych wyznaczone na podstawie krzywych płynięcia. W przypadku preparatów tej serii modelem reologicznym najlepiej opisującym przebieg krzywej płynięcia jest model Ostwalda de Waele. Oznacza to, iż układy te należą do tzw. uogólnionych płynów newtonowskich, czyli płynów rozrzedzanych ścinaniem [138].




Tabela 95. Wartości liczbowe parametrów reologicznych modelu Ostwalda de Waele dla preparatów emulsyjnych z różnymi substancjami aktywnymi

Nazwa próbki	Model Ostwalda de Waele $\tau = k \cdot \gamma^n$		
	k	n	R ²
ABen 1	80,44	0,1216	0,97
WDE 1	63,00	0,2025	0,99
WE 1	82,99	-0,0235	0,99

Testy usuwania powłok lakierniczych

W tabeli 96 przedstawiono wyniki oddziaływania preparatów zawierających różne substancje aktywne z grupy substancji występujących w literaturze patentowej. Spośród zastosowanych substancji aktywnych preparat z aldehydem benzoowym oraz węglanem etylenu spowodowały odspojenie wszystkich warstw lakieru. W przypadku węglanu dietylu nastąpiło odspojenie pierwszej warstwy lakieru.

Tabela 96. Skuteczność preparatów zawierających różne substancje aktywne na płycie drewnianej

Preparat	Oddziaływanie na powłokę	Zdjęcie
ABen 1	Powoduje odspojenie wszystkich warstw lakieru.	
WDE1	Powoduje odspojenie jednej warstwy lakieru.	
WE1	Powoduje odspojenie wszystkich warstw lakieru.	

11.1.2. Podsumowanie

W tej części badań, na podstawie składu preparatu opracowanego we wcześniejszych badaniach sporządzono preparaty zawierające inne substancje o potencjalnym zastosowaniu jako substancje aktywne. Dodatkowo, otrzymano preparaty zawierające substancje aktywne występujące w literaturze patentowej dotyczącej preparatów do usuwania powłok lakierniczych. Do badań wybrano dietoksymetan, dietoksyetan, dipropoksyetan, dibutoksyetan, acetal etylenowy aldehydu benzoowego oraz ketal etylenowy cykloheksanonu. Spośród substancji występujących w literaturze wybrano alkohol benzyłowy, N-metylopirolidon, węglan etylenowy oraz węglan dietylu. Spośród wybranych związków jedynie z N-metylopirolidonem nie udało się otrzymać preparatu w formie stabilnej emulsji. W pozostałych przypadkach otrzymano stabilne emulsje, które były pseudoplastycznymi cieczami nienewtonowskimi rozrzedzanymi ścinaniem.

Jednocześnie badania oddziaływania preparatu na powłokę lakierniczą pokazały zmniejszenie efektywności działania preparatów z acetalami w porównaniu z dioksoanem i dimetoksymetanem. Spośród zastosowanych substancji aktywnych jedynie preparat z dietoksymetanem wykazywał podobne właściwości do dioksoanu, usuwając wszystkie warstwy lakieru. W pozostałych przypadkach nastąpiło odspojenie pierwszej warstwy lakieru

(dietoksyetan, acetal etylenowy aldehydu benzoowego) lub zmiękczenie powłoki, którą można było łatwo usunąć przez zeszkobanie (dipropoksyetan, dibutoksyetan, ketal etylenowy cykloheksanonu).

11.2. Badania wpływu substancji aktywnej na siłę potrzebną do oderwania powłoki poddanej działaniu preparatu

Stosując otrzymane preparaty zbadano wpływ rodzaju użytej substancji aktywnej na siłę potrzebną do oderwania powłoki poddanej działaniu preparatu. Do badań użyto substancji aktywnych o różnym współczynniku podziału oktanol/woda (logP). W badaniach zastosowano następujące substancje aktywne: węglan etylenu (logP -0,9), N-metylopirolidon (logP -0.40), dimetoksymetan (logP -0.26), dioksolan (logP -0.06), dietoksymetan (logP 0,8), alkohol benzylowy (logP 1.03), dietoksyetan (logP 1.14), węglan dietylu (logP 1,21), ketal etylenowy cykloheksanonu (logP 1.35), acetal etylenowy aldehydu benzoowego (logP 1.63), dipropoksyetan (logP 2.21), dibutoksyetan (logP 3.27).

11.2.1. Wyniki pomiarów

Wyniki badań oddziaływania preparatu na powłokę

W przypadku płytki zielonej (powłoka melaminowo-formaldehydowa, opis rozdział 9.2) wszystkie zastosowane substancje aktywne spowodowały odspojenie powłoki od podłoża. Podobna sytuacja miała miejsce podczas badania zdolności do usuwania powłoki na płytce brązowej (powłoka melaminowo-formaldehydowa, opis rozdział 9.2), z wyjątkiem dietoksyetanu, w przypadku którego nie nastąpiło odspojenie powłoki. Odmierna sytuacja wystąpiła w przypadku płytek niebieskiej (powłoka akrylowa, opis rozdział 9.2), białej (powłoka akrylowa, opis rozdział 9.2) oraz białej epoksydowej (powłoka epoksydowa, opis rozdział 9.2). We wszystkich przypadkach odspojenie powłoki spowodował tylko dioksolan użyty w preparacie w formie emulsji. Odspojenie powłoki spowodował również dimetoksymetan, jednak tylko w przypadku płytki niebieskiej. W przypadku płytki białej epoksydowej odspojenie powłoki spowodował również preparat z alkoholem benzylowym. W pozostałych przypadkach preparaty nie spowodowały odspojenia powłoki.

Wyniki badań odrywania powłoki

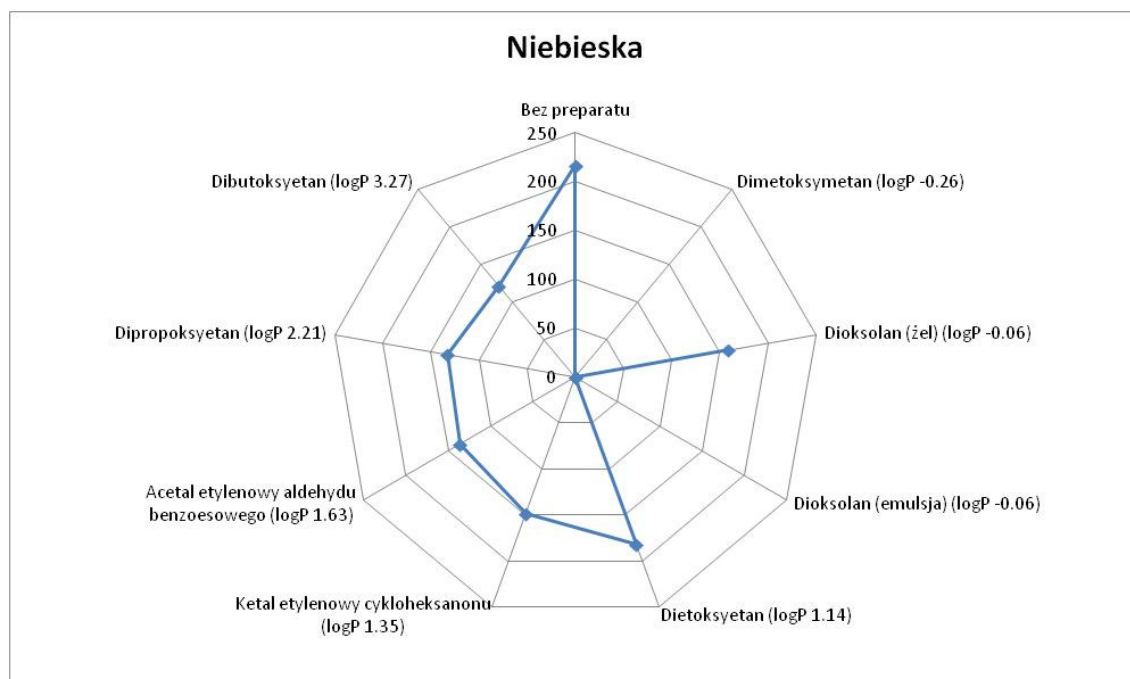
Płytką niebieską

W tabeli 97 przedstawiono wyniki badań siły potrzebnej na oderwanie powłoki poddanej działaniu preparatów zawierających wybrane substancje aktywne.

Tabela 97. Wyniki zrywania powłoki dla płytki niebieskiej

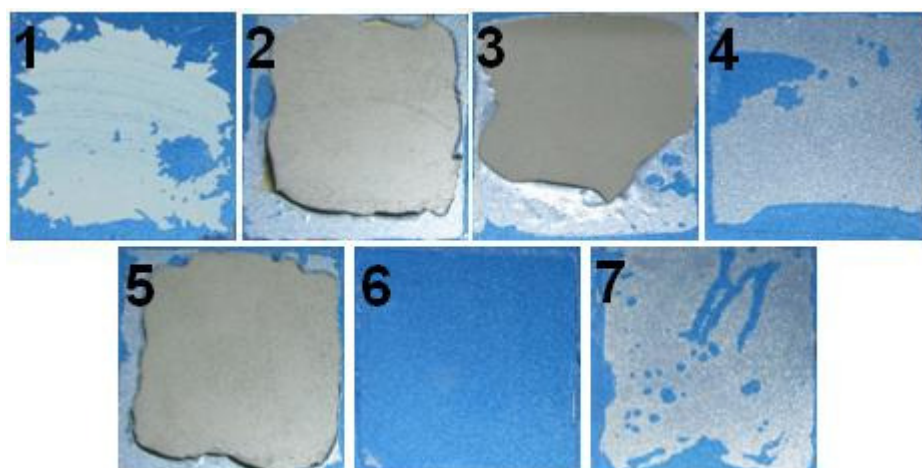
Substancja aktywna zastosowana w preparacie	Siła		Uwagi
	kPa	N	
-	246,1	216,0	Oderwana część powłoki
Dimetoksymetan	Powłoka odspojona		
Dioksolan (żel)	176,2	158,6	Oderwanie wszystkich warstw powłoki
Dioksolan (emulsja)	Powłoka odspojona		
Dietoksyetan	209,5	182,2	Oderwanie wszystkich warstw powłoki
Ketal etylenowy cykloheksanonu	159,0	147,9	Częściowo oderwane do srebrnej warstwy
Acetal etylenowy aldehydu benzoowego	146,6	136,4	Oderwanie wszystkich warstw powłoki
Dipropoksyetan	147,9	133,1	Powłoka nienaruszona
Dibutoksyetan	139,5	121,4	Oderwane do srebrnej warstwy

W przypadku płytki niebieskiej nastąpiło zmniejszenie siły potrzebnej na oderwanie powłoki malarskiej poddanej działaniu preparatu w porównaniu z powłoką niepoddaną działaniu preparatu. Średnia siła potrzebna do oderwania powłoki niepoddanej działaniu preparatu wynosi 216 N. Jednak nie następuje oderwanie wszystkich warstw powłoki. Oderwanie wszystkich warstw lakieru możliwe było po działaniu na powłokę preparatów zawierających dioksolan (żel), dietoksyetan oraz acetal etylenowy aldehydu benzoowego. Siła potrzebna na oderwanie powłoki wynosiła średnio 158,6 N dla dioksolanu; 182,2 N dla dietoksyetanu oraz 136,4 N dla acetalu etylenowego aldehydu benzoowego. Preparaty z ketalem etylenowym aldehydu benzoowego oraz dibutoksyetanem spowodowały zmiękczenie powłoki, dzięki czemu możliwe było oderwanie jej od warstwy srebrnej ze średnią siłą odpowiednio 147,9 N dla acetalu etylenowego aldehydu benzoowego oraz 121,4 N dla dibutoksyetanu. Obydwie wartości są mniejsze w porównywaniu z próbą odrywania powłoki niepoddanej działaniu preparatu.



Rysunek 45. Wykres radarowy siły potrzebnej na oderwanie powłoki poddanej działaniu preparatami z różnymi substancjami aktywnymi dla płytki niebieskiej

Porównując otrzymane wyniki badań z właściwościami zastosowanych związków (współczynnikiem podziału $\log P$) można zauważyć, że wraz ze wzrostem współczynnika podziału następuje spadek właściwości odspajania powłoki. Preparaty zawierające dioksolan ($\log P -0.06$) oraz dimetoksymetan ($\log P -0.26$) powodują odspojenie powłoki. Preparaty zawierające dietoksyetan ($\log P 1.14$) oraz acetal etylenowy aldehydu benzoowego ($\log P 1.63$) powodują zmiękczenie powłoki, dzięki czemu możliwe jest oderwanie wszystkich warstw lakieru. Natomiast preparaty zawierające dipropoksyetan ($\log P 2.21$), dibutoksyetan ($\log P 3.27$), powodują zmiękczenie powłoki pozwalając jednak na oderwanie jednej warstwy przy użyciu podobnej siły jak preparaty zawierające dietoksyetan lub acetal etylenowy aldehydu benzoowego.



Rysunek 46. Płytki po badaniu odrywania powłoki; 1 – próbka nie poddana działaniu preparatu, 2 – płytka poddana działaniu preparatu z dioksolanem (żel), 3 – płytka poddana działaniu preparatu z dietoksyetanem, 4 – płytka poddana działaniu preparatu z ketalem etylenowym cykloheksanonu, 5 – płytka poddana działaniu preparatu z acetalem etylenowym aldehydu benzoesowego, 6 – płytka poddana działaniu preparatu z dipropoksyetanem, 7 – płytka poddana działaniu preparatu z dibutoksyetanem.

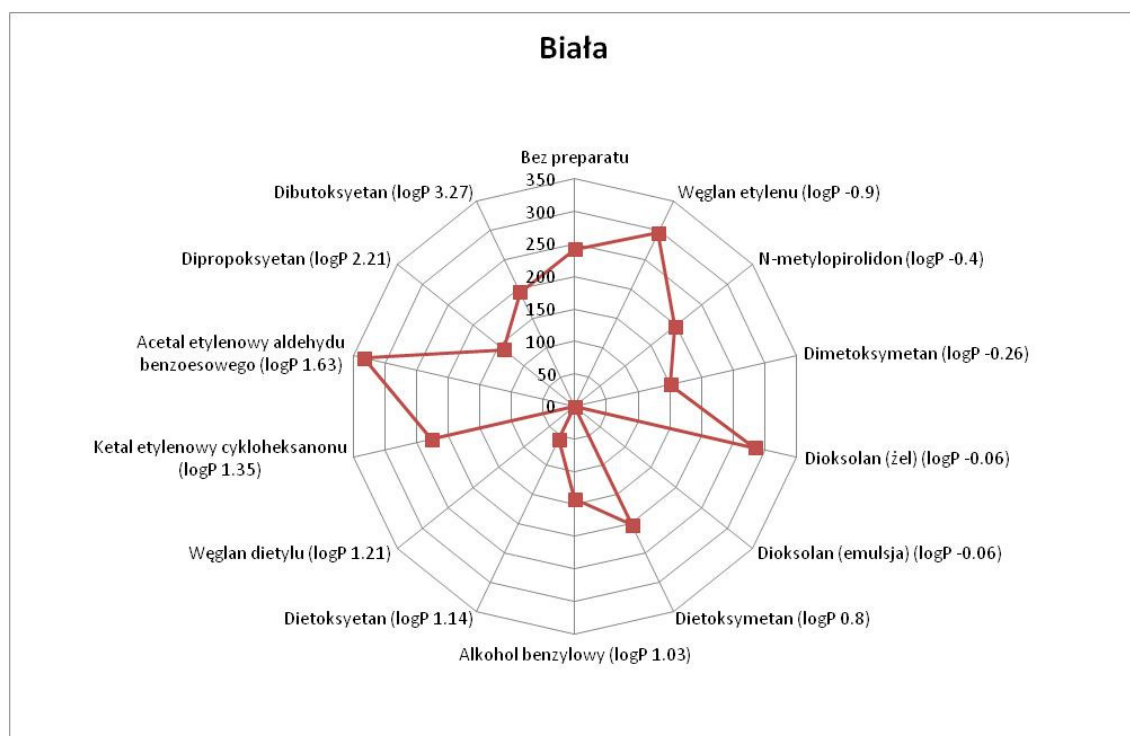
Płytką białą

W tabeli 98 przedstawiono wyniki badań siły potrzebnej na oderwanie powłoki poddanej działaniu preparatów zawierających wybrane substancje aktywne.

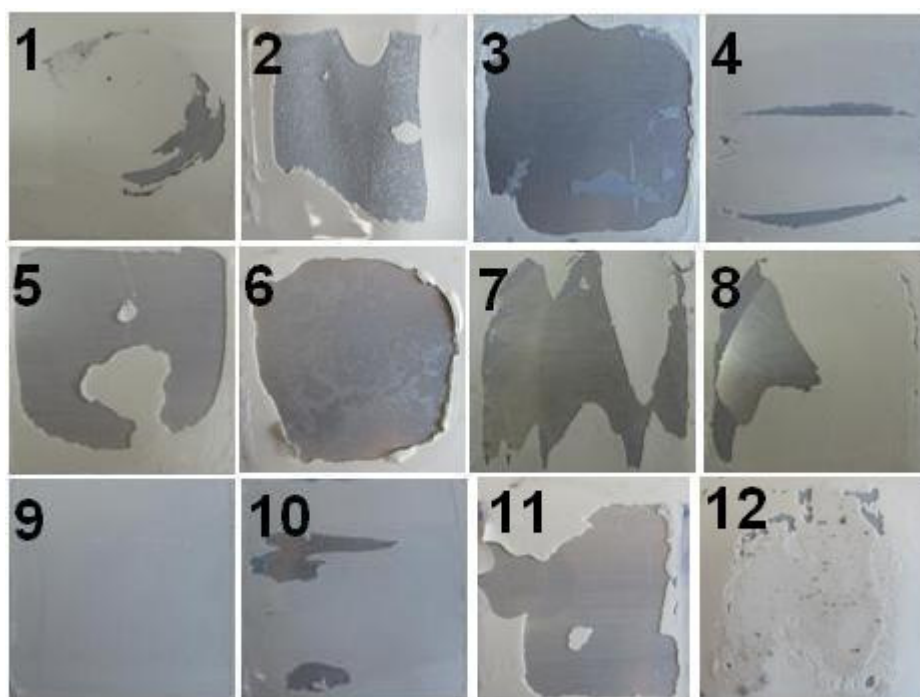
Tabela 98. Wyniki zrywania powłoki dla płytki białej

Substancja aktywna zastosowana w preparacie	Siła		Uwagi
	kPa	N	
-	269,0	242,1	Powłoka nienaruszona
Węglan etylenu	318,8	296,5	Powłoka nienaruszona
N-metylopirolidon	226,4	197,0	Oderwana pierwsza warstwa
Dimetoksymetan	162,3	151,0	Oderwanie wszystkich warstw powłoki
Dioksolan (żel)	306,3	284,9	Powłoka nienaruszona
Dioksolan (emulsja)	Powłoka odspojona		
Dietoksymetan	225,6	203,0	Powłoka oderwana
Alkohol benzylowy	152,9	142,2	Oderwanie wszystkich warstw powłoki
Dietoksyetan	63,0	56,6	Oderwanie wszystkich warstw powłoki
Węglan dietylu	Powłoka odspojona		
Ketal etylenowy cykloheksanonu	243,5	226,4	Oderwanie wszystkich warstw powłoki
Acetal etylenowy aldehydu benzoesowego	358,2	333,1	Częściowo oderwanie wszystkich warstw powłoki
Dipropoksyetan	155,7	140,2	Powłoka nienaruszona
Dibutoksyetan	209,8	195,2	Powłoka nienaruszona

W przypadku płytki białej jedynie dioksolan w preparacie w formie emulsji i węglan dietylu spowodowały odspojenie powłoki. W pięciu przypadkach działanie spowodowało zmiękczenie powłoki w takim stopniu, że możliwe było jej oderwanie. Można zauważyć, iż wraz ze wzrostem logP siła potrzebna na oderwanie powłoki zwiększa się od 151,0 N dla dimetoksymetanu (logP -0,26) do 333,1 N dla acetalu etylenowego aldehydu benzoowego (logP 1.63). Wyjątkiem jest dietoksyetan, dla którego wartość siły potrzebnej dla oderwania powłoki wynosi średnio 56,6 N. Jednak w porównaniu z dimetoksymetanem powierzchnia z której została usunięta farba jest mniejsza. Natomiast dalszy wzrost logP powoduje, że preparat nie zmiękcza wystarczająco powłoki, wskutek czego nie umożliwia jej oderwania. W tych przypadkach siły adhezji farby do podłoża były silniejsze niż siły adhezji kleju do powłoki, dlatego udało się oderwać jedynie niewielkie fragmenty powłoki. Sytuacja taka miała miejsce przy powłoce nie poddanej działaniu preparatu oraz poddanej działaniu preparatu z dipropoksyetanem, dibutoksyetanem oraz węglanem etylenowym.



Rysunek 47. Wykres radarowy siły potrzebnej na oderwanie powłoki poddanej działaniu preparatami z różnymi substancjami aktywnymi dla płytki białej



Rysunek 48. Płytki po badaniu odrywania powłoki; 1 – próbka nie poddana działaniu preparatu, 2 – płytka poddana działaniu preparatu z N-metylopirolidonem 3 – płytka poddana działaniu preparatu z dimetoksymetanem 4 – płytka poddana działaniu preparatu z dioksolanem (żel), 5 – płytka poddana działaniu preparatu z alkoholem benzylovym 6 – płytka poddana działaniu preparatu z dietoksyetanem, 7 - płytka poddana działaniu preparatu z ketalem etylenowym cykloheksanonu, 8 - płytka poddana działaniu preparatu z acetalem etylenowym aldehydu benzoowego, 9 – płytka poddana działaniu preparatu z dipropoksyetanem, 10 – płytka poddana działaniu preparatu z dibutoksyetanem, 11 – płytka poddana działaniu preparatu z dietoksymetanem, 12 – płytka poddana działaniu preparatu z węglanem etylenu.

Płytką zieloną

W tabeli 99 przedstawiono wyniki badań siły potrzebnej na oderwanie powłoki poddanej działaniu preparatów zawierających wybrane substancje aktywne.

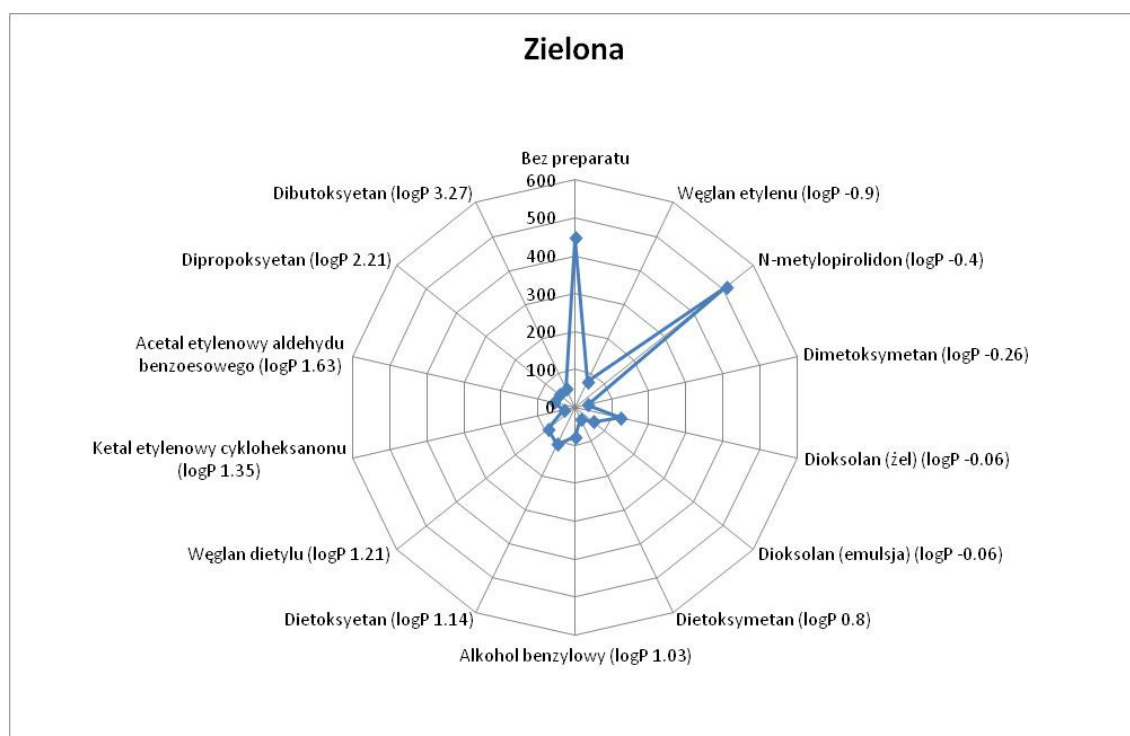
Tabela 99. Wyniki zrywania powłoki dla płytki zielonej

Substancja aktywna zastosowana w preparacie	Siła		Uwagi
	kPa	N	
-	513,7	446,8	Oderwana część powłoki
Węglan etylenu	86,5	75,3	Powłoka odspojona
N-metylopirolidon	567,4	510,7	Oderwana pierwsza warstwa
Dimetoksymetan	37,3	33,5	Powłoka odspojona
Dioksolan (żel)	139,1	121,0	Powłoka odspojona
Dioksolan (emulsja)	66,0	60,2	Powłoka odspojona
Dietoksymetan	37,9	32,9	Powłoka odspojona
Alkohol benzylovym	89,1	77,5	Powłoka odspojona
Dietoksyetan	120,8	108,7	Powłoka odspojona
Węglan dietylu	99,4	92,4	Powłoka odspojona
Ketal etylenowy cykloheksanonu	32,2	30,0	Powłoka odspojona
Acetal etylenowy aldehydu benzoowego	66,5	56,4	Powłoka zmarszczona

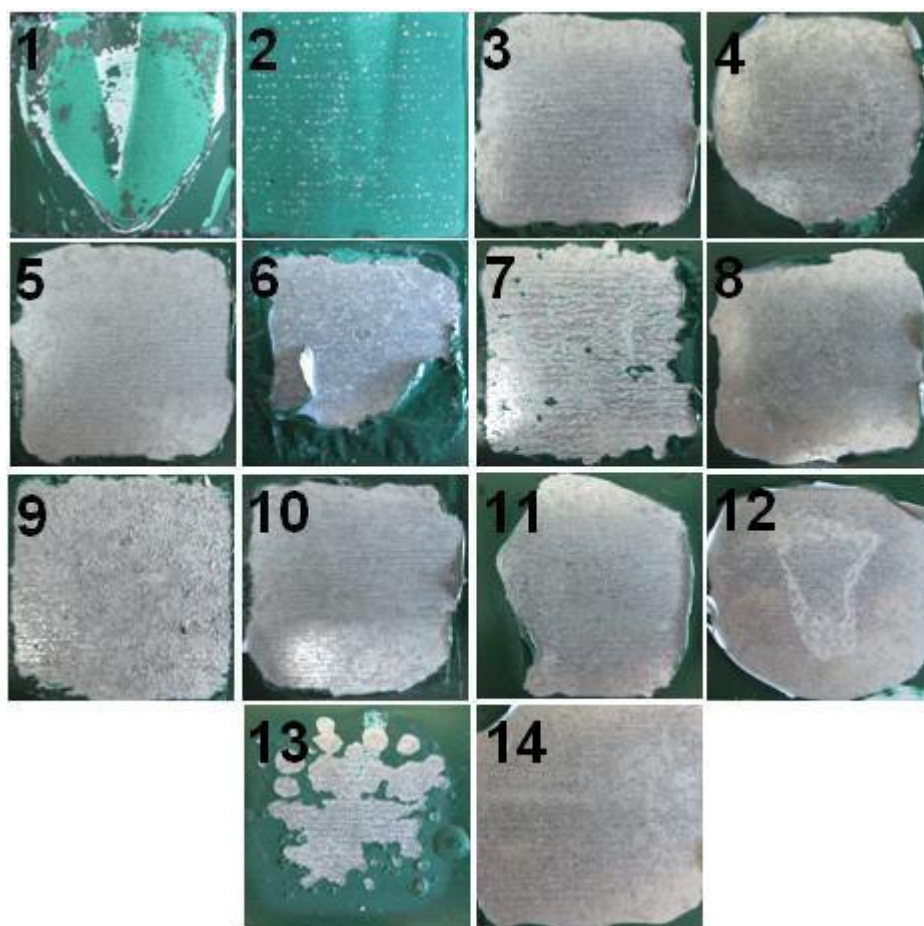
Substancja aktywna zastosowana w preparacie	Siła		Uwagi
	kPa	N	
Dipropoksyetan	60,0	54,0	Powłoka odspojona
Dibutoksyetan	58,8	54,7	Powłoka odspojona

W przypadku płytki zielonej wszystkie, z wyjątkiem N-metylopirolidonu, badane substancje aktywne spowodowały znaczne zmniejszenie siły potrzebnej do oderwania powłoki z średnio 446,8 N, w przypadku powłoki niepoddanej działaniu preparatu, do średnio 33 N w przypadku dimetoksymetanu i dietoksymetanu. Jedynie preparat z N-metylopirolidonem nie spowodował zmniejszenia siły potrzebnej do oderwania powłoki, jednak zmiękczył on powłokę na tyle, że możliwe było usunięcie całej wierzchniej warstwy przy użyciu podobnej siły jak w przypadku powłoki niepoddanej działaniu preparatu.

W tym przypadku niezależnie od współczynnika podziału logP substancje aktywne powodowały odspojenie powłoki dzięki czemu siła potrzebna na oderwanie powłoki ulegała zmniejszeniu. Jedynym wyjątkiem jest N-metylopirolidon, w przypadku którego mimo małej wartości współczynnika podziału nie nastąpiło odspojenie powłoki.



Rysunek 49. Wykres radarowy siły potrzebnej na oderwanie powłoki poddanej działaniu preparatami z różnymi substancjami aktywnymi dla płytki zielonej



Rysunek 50. Płytki po badaniu odrywania powłoki; 1 – próbka nie poddana działaniu preparatu, 2 – płytka poddana działaniu preparatu z *N*-metylopirolidonem 3 – płytka poddana działaniu preparatu z dimetoksymetanem 4 – płytka poddana działaniu preparatu z dioksolanem (żel), 5 – płytka poddana działaniu preparatu z dioksolanem (emulsja) 6 – płytka poddana działaniu preparatu z alkoholem benzylovym 7 – płytka poddana działaniu preparatu z dietoksyetanem, 8 - płytka poddana działaniu preparatu z ketalem etylenowym cykloheksanonu, 9 - płytka poddana działaniu preparatu z acetalem etylenowym aldehydu benzoowego, 10 – płytka poddana działaniu preparatu z dipropoksyetanem, 11 – płytka poddana działaniu preparatu z dibutoksyetanem, 12 – płytka poddana działaniu preparatu z dietoksymetanem, 13 – płytka poddana działaniu preparatu z węglanem etylenu, 14 – płytka poddana działaniu preparatu z węglanem dietylu

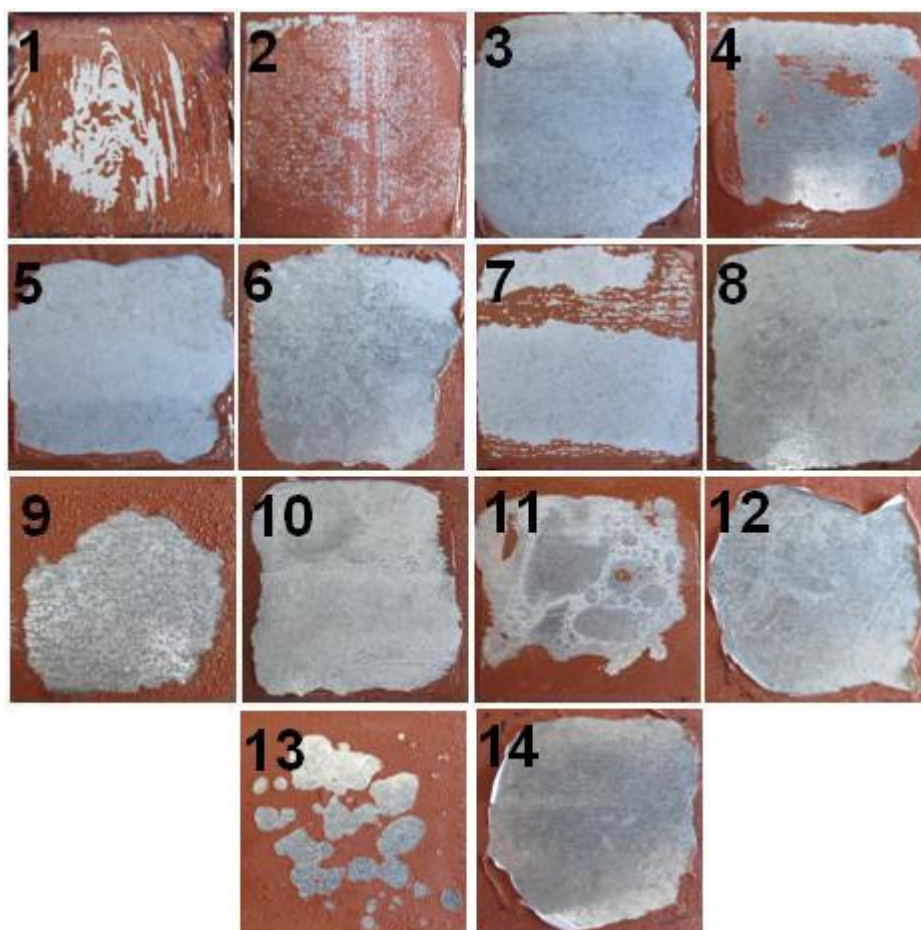
Płytką brązową

W tabeli 100 przedstawiono wyniki badań siły potrzebnej na oderwanie powłoki poddanej działaniu preparatów zawierających wybrane substancje aktywne.

Tabela 100. Wyniki zrywania powłoki dla płytki brązowej

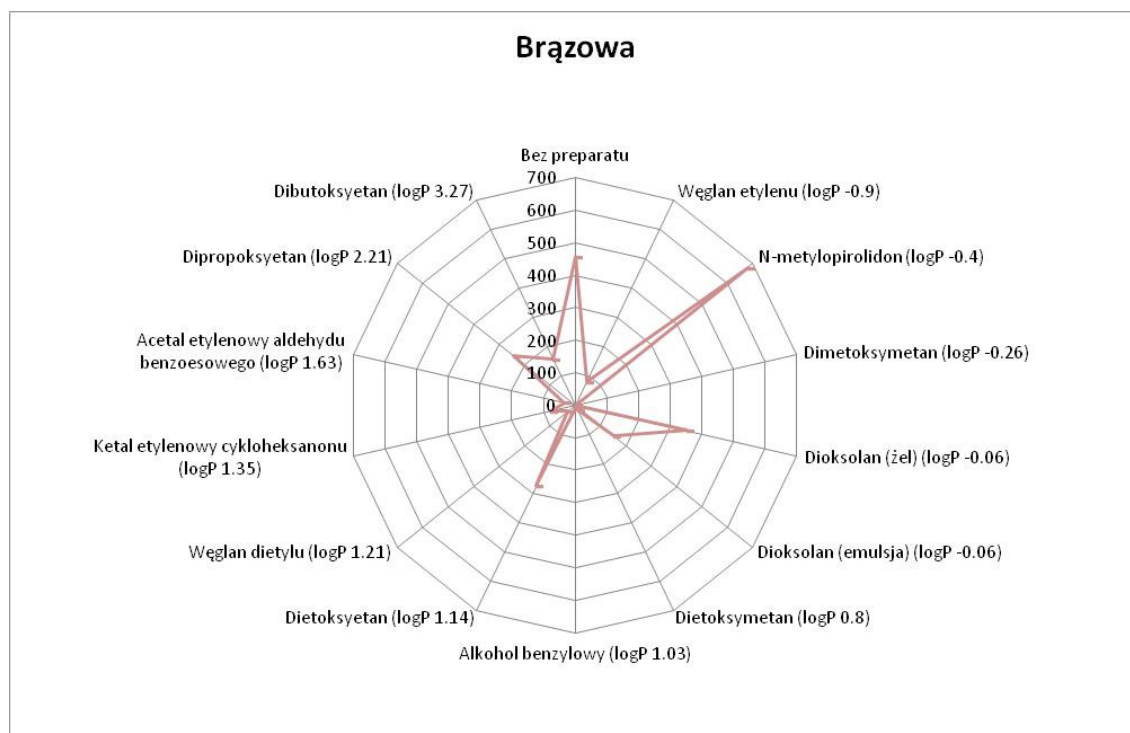
Substancja aktywna zastosowana w preparacie	Siła		Uwagi
	kPa	N	
-	507,4	456,6	Oderwana część powłoki
Węglan etylenu	89,0	80,1	Powłoka odspojona
N-metylopirolidon	754,5	679,0	Oderwana pierwsza warstwa
Dimetoksymetan	-	-	Powłoka odspojona, oderwana pod wpływem wstrząsów
Dioksolan (żel)	392,9	353,6	Powłoka odspojona
Dioksolan (emulsja)	169,0	152,1	Powłoka odspojona
Dietoksymetan	18,5	16,1	Powłoka odspojona
Alkohol benzylowy	8,3	7,4	Powłoka odspojona
Dietoksyetan	305,8	275,2	Powłoka odspojona
Węglan dietylu	33,3	30,0	Powłoka odspojona
Ketal etylenowy cykloheksanonu	83,4	77,5	Powłoka odspojona
Acetal etylenowy aldehydu benzoowego	37,4	34,8	Powłoka odspojona
Dipropoksyetan	268,3	241,4	Powłoka odspojona
Dibutoksyetan	173,1	155,8	Powłoka odspojona

Analogiczna sytuacja jak przy płytce zielonej ma miejsce w przypadku płytki brązowej. W porównaniu z próbą odrywania powłoki niepoddanej działaniu zauważono zmniejszenie siły potrzebnej do oderwania powłoki z średnio 465 N dla powłoki nie poddanej działaniu preparatu do 7.4 N w przypadku aldehydu benzoowego. W przypadku dimetoksymetanu powłoka została oderwana podczas przygotowywania pomiaru, co świadczyć może o niewielkiej sile potrzebnej do oderwania tej powłoki. Jedynym wyjątkiem była próba, w której powłoka została poddana działaniu preparatu z N-metylopirolidonem. Jednak w tym przypadku nastąpiło całkowite oderwanie pierwszej warstwy powłoki, co wymagało użycia większej siły (679 N) niż w przypadku próby zerowej (456 N), gdzie została oderwana tylko część powłoki.



Rysunek 51. Płytki po badaniu odrywania powłoki; 1 – próbka nie poddana działaniu preparatu, 2 – płytka poddana działaniu preparatu z N-metylopirolidonem 3 – płytka poddana działaniu preparatu z dimetoksyetanem 4 – płytka poddana działaniu preparatu z dioksolanem (żel), 5 – płytka poddana działaniu preparatu z dioksolanem (emulsja) 6 – płytka poddana działaniu preparatu z alkoholem benzyłowym 7 – płytka poddana działaniu preparatu z dietoksyetanem, 8 – płytka poddana działaniu preparatu z ketalem etylenowym cykloheksanonu, 9 – płytka poddana działaniu preparatu z acetalem etylenowym aldehydu benzoesowego, 10 – płytka poddana działaniu preparatu z dipropoksyetanem, 11 – płytka poddana działaniu preparatu z dibutoksyetanem, 12 – płytka poddana działaniu preparatu z dietoksymetanem, 13 – płytka poddana działaniu preparatu z węglem etylenowym, 14 – płytka poddana działaniu preparatu z węglanem dietylu

Podobnie w tym przypadku, niezależnie od współczynnika podziału, substancje aktywne powodowały odspojenie powłoki, w wyniku czego siła potrzebna na oderwanie powłoki ulegała zmniejszeniu. Jedynym wyjątkiem był N-metylopirolidon, w przypadku którego mimo niskiej wartości współczynnika podziału nie nastąpiło odspojenie powłoki.



Rysunek 52. Wykres radarowy siły potrzebnej na oderwanie powłoki poddanej działaniu preparatami z różnymi substancjami aktywnymi dla płytki brązowej

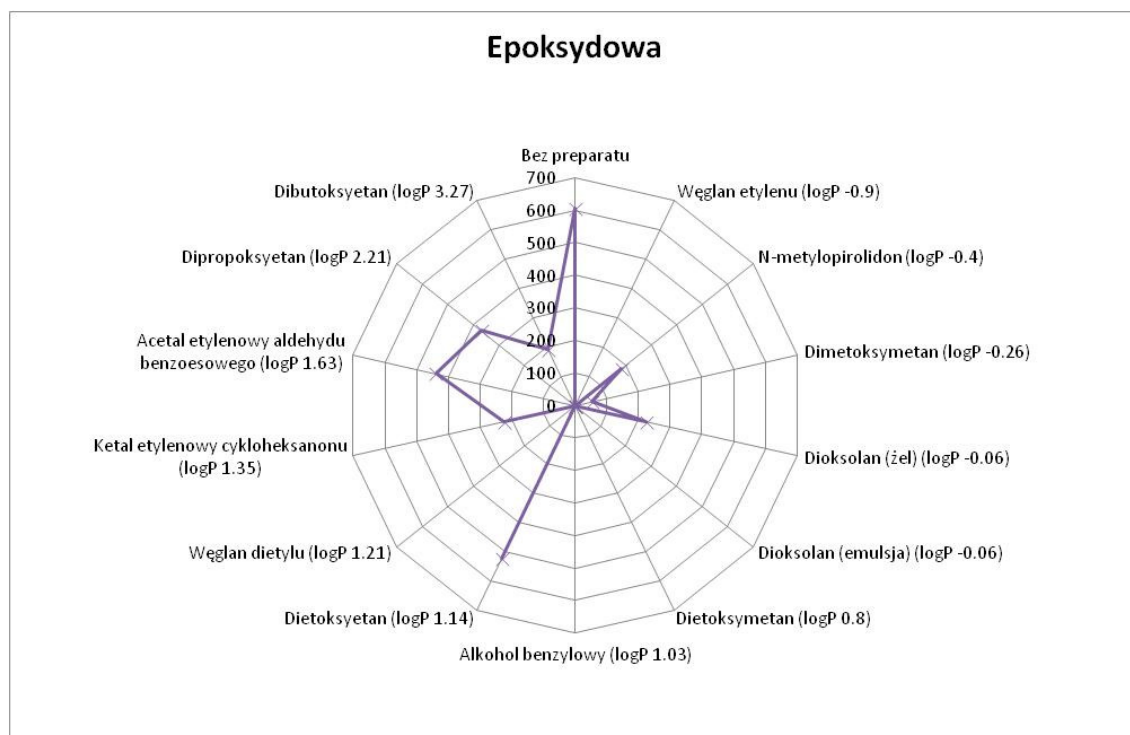
Płytką białą epoksydowa

W tabeli 101 przedstawiono wyniki badań siły potrzebnej na oderwanie powłoki poddanej działaniu preparatów zawierających wybrane substancje aktywne.

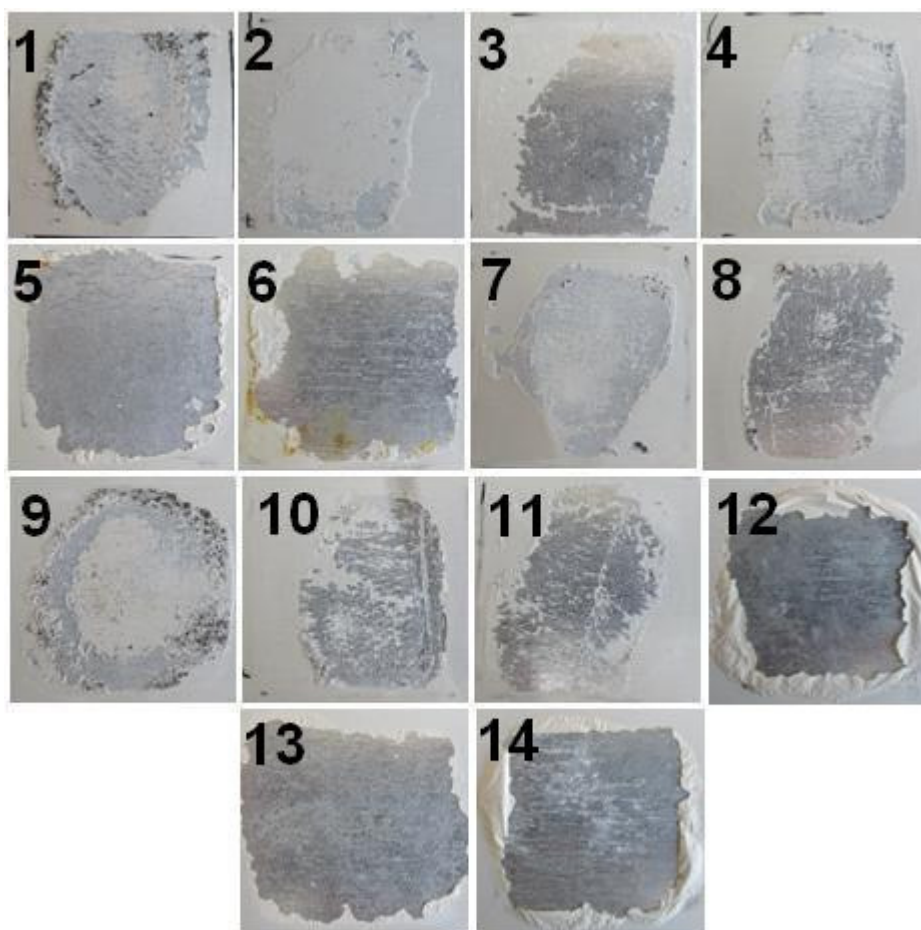
Tabela 101. Wyniki zrywania powłoki dla płytki białej epoksydowej

Substancja aktywna zastosowana w preparacie	Siła		Uwagi
	kPa	N	
-	650,7	605,1	Oderwana część powłoki
Węglan etylenu	Powłoka odspojona		
N-metylopirolidon	194,6	181,0	Oderwana niewielka część powłoki
Dimetoksymetan	63,0	52,9	Oderwana część powłoki
Dioksolan (żel)	249,6	224,6	Oderwana część powłoki
Dioksolan (emulsja)	Powłoka odspojona		
Dietoksymetan	Powłoka odspojona		
Alkohol benzylowy	Powłoka odspojona		
Dietoksyetan	599,9	521,9	Oderwana część powłoki
Węglan dietylu	Powłoka odspojona		
Ketal etylenowy cykloheksanonu	249,3	224,2	Oderwana część powłoki
Acetal etylenowy aldehydu benzoowego	506,2	439,4	Oderwana część powłoki
Dipropoksyetan	411,0	369,9	Oderwana część powłoki
Dibutoksyetan	204,9	190,6	Oderwana część powłoki

W przypadku płytki pomalowanej farbą epoksydową dioksofan, alkohol benzylowy, dietoksyetan, węglan etylenu i węglan dietylu spowodowały odspojenie powłoki lakierniczej. W pozostałych przypadkach nastąpiło jednak zmiękczenie powłoki, co spowodowało, że siła potrzebna na oderwanie powłoki była mniejsza niż w przypadku powłoki niepoddanej działaniu preparatu. W tym przypadku również można zauważyć, że wraz ze wzrostem logP maleje zdolność do odpajania powłoki.



Rysunek 53. Wykres radarowy siły potrzebnej na oderwanie powłoki poddanej działaniu preparatami z różnymi substancjami aktywnymi dla płytki epoksydowej



Rysunek 54. Płytki po badaniu odrywania powłoki; 1 – próbka nie poddana działaniu preparatu, 2 – płytka poddana działaniu preparatu z N-metylopirolidonem 3 – płytka poddana działaniu preparatu z dimetoksymetanem 4 – płytka poddana działaniu preparatu z dioksolanem (żel), 5 – płytka poddana działaniu preparatu z dioksolanem (emulsja) 6 – płytka poddana działaniu preparatu z alkoholem benzylowym 7 – płytka poddana działaniu preparatu z dietoksyetanem, 8 – płytka poddana działaniu preparatu z ketalem etylenowym cykloheksanonu, 9 – płytka poddana działaniu preparatu z acetalem etylenowym aldehydu benzoowego, 10 – płytka poddana działaniu preparatu z dipropoksyetanem, 11 – płytka poddana działaniu preparatu z dibutoksyetanem, 12 – płytka poddana działaniu preparatu z dietoksymetanem, 13 – płytka poddana działaniu preparatu z węglanem etylenu, 14 – płytka poddana działaniu preparatu z węglanem dietylu

Płytką koloru srebrnego

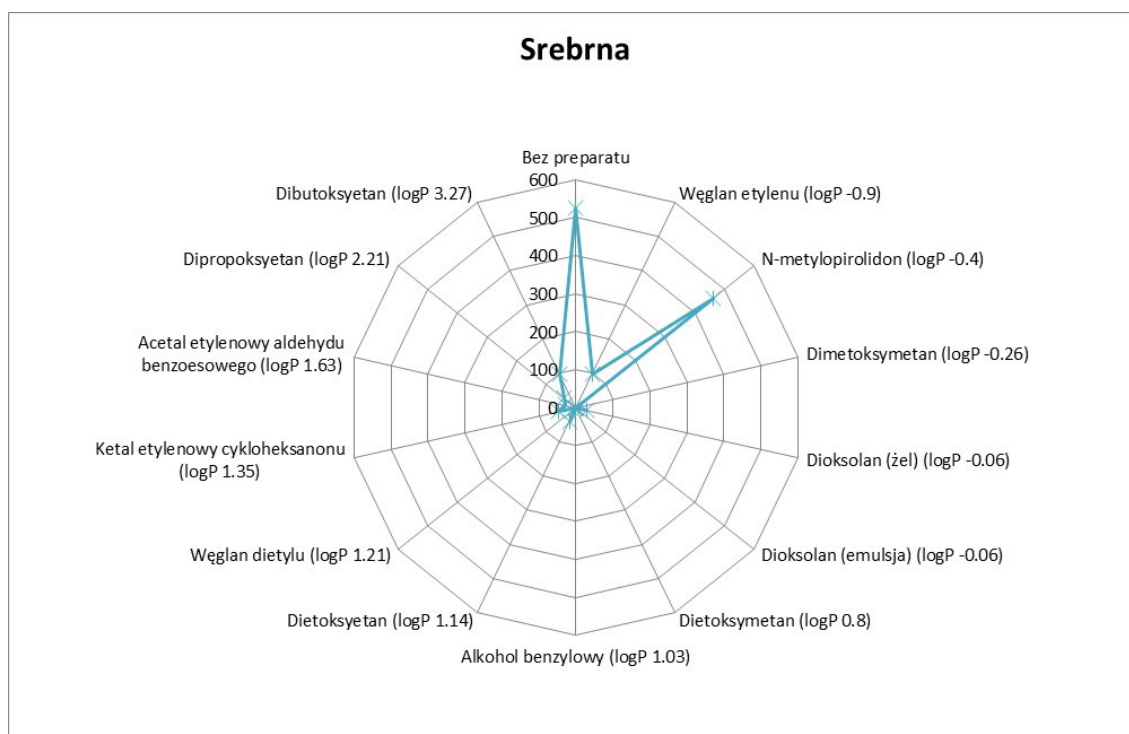
W tabeli 102 przedstawiono wyniki badań siły potrzebnej na oderwanie powłoki poddanej działaniu preparatów zawierających wybrane substancje aktywne.

Tabela 102. Wyniki zrywania powłoki dla płytki srebrnej

Substancja aktywna zastosowana w preparacie	Siła		Uwagi
	kPa	N	
-	565,8	526,2	Powłoka nie oderwana
Węglan etylenu	112,7	98,1	Powłoka oderwana (jedna warstwa)
N-metylopirolidon	497,4	462,6	Oderwana część powłoki
Dimetoksymetan	Powłoka odspojona		
Dioksolan (żel)	32,8	29,5	Powłoka oderwana

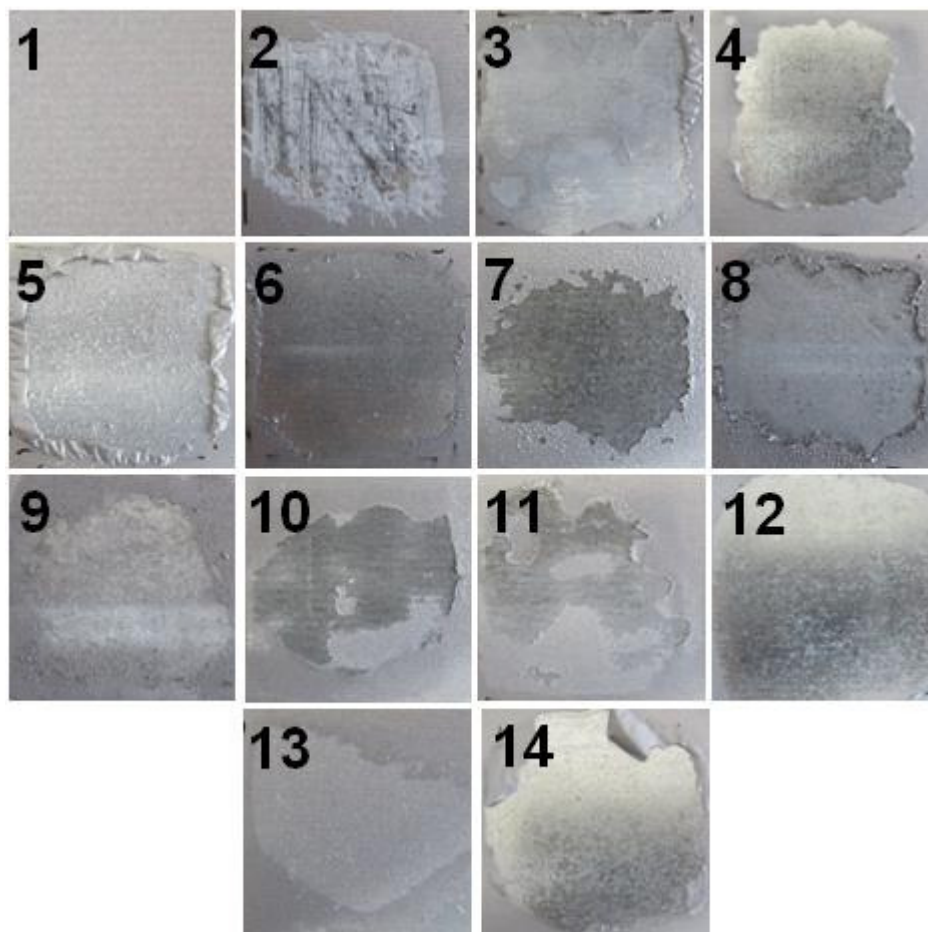
Substancja aktywna zastosowana w preparacie	Siła		Uwagi
	kPa	N	
Dioksolan (emulsja)			Powłoka odspojona
Dietoksymetan			Powłoka odspojona
Alkohol benzylowy			Powłoka odspojona
Dietoksyetan	43,0	40,0	Powłoka oderwana (jedna warstwa)
Węglan dietylu			Powłoka odspojona
Ketal etylenowy cykloheksanonu	53,8	47,2	Powłoka oderwana
Acetal etylenowy aldehydu benzoesowego	30,4	28,8	Powłoka oderwana
Dipropoksyetan	46,9	40,7	Część powłoki oderwana (jedna warstwa)
Dibutoksyetan	110,0	99,0	Część powłoki oderwana (jedna warstwa)

W przypadku płytki koloru srebrnego, podobnie jak w przypadku płytek brązowej i zielonej, zauważono zmniejszenie siły potrzebnej do oderwania powłoki z średnio 526,2 N, dla powłoki niepoddanej działaniu preparatu, do ok. 29 N w przypadku acetalu etylenowego aldehydu benzoesowego i dioksolanu użytego w preparacie w formie żelu. Ponadto, preparaty z dimetoksymetanem, dioksolanem w formie emulsji, alkoholem benzylowym, dietoksymetanem i węglanem dietylu spowodowały odspojenie powłoki.



Rysunek 55. Wykres radarowy siły potrzebnej na oderwanie powłoki poddanej działaniu preparatami z różnymi substancjami aktywnymi dla płytki srebrnej

W przypadku ketalu etylenowego cykloheksanonu i acetalu etylenowego aldehydu benzoowego nastąpiło zmiękczenie powłoki, co pozwoliło oderwać wszystkie warstwy lakieru. Natomiast w przypadku dietoksyetanu, dipropoksyetanu, dibutoksyetanu i węglanu etylenowego nastąpiło zmiękczenie powłoki, które pozwoliło na oderwanie jedynie wierzchniej warstwy lakieru. Podobnie w tym przypadku, niezależnie od współczynnika podziału, substancje aktywne powodowały oderwanie powłoki przy użyciu siły od 30 do 100 N.



Rysunek 56. Płytki po badaniu odrywania powłoki; 1 – próbka nie poddana działaniu preparatu, 2 – płytka poddana działaniu preparatu z N-metylopirolidonem 3 – płytka poddana działaniu preparatu z dimetoksymetanem 4 – płytka poddana działaniu preparatu z dioksolanem (żel), 5 – płytka poddana działaniu preparatu z dioksolanem (emulsja) 6 – płytka poddana działaniu preparatu z alkoholem benzylowym 7 – płytka poddana działaniu preparatu z dietoksyetanem, 8 - płytka poddana działaniu preparatu z ketalem etylenowym cykloheksanonu, 9 - płytka poddana działaniu preparatu z acetalem etylenowym aldehydu benzoowego, 10 – płytka poddana działaniu preparatu z dipropoksyetanem, 11 – płytka poddana działaniu preparatu z dibutoksyetanem, 12 – płytka poddana działaniu preparatu z dietoksymetanem, 13 – płytka poddana działaniu preparatu z węglanem etylenu, 14 – płytka poddana działaniu preparatu z węglanem dietylu

11.2.2. Podsumowanie

W badaniach przebadano 12 związków mogących zostać użyte jako substancje aktywne w preparatach do usuwania powłok lakierniczych. Wszystkie substancje aktywne użyte w badaniu spowodowały zmiękczenie lub odspojenie powłoki lakierniczej. Najlepsze rezultaty uzyskano na płytkach pomalowanych farbami melaminowo-formaldehydowymi w porównaniu z farbami akrylowymi i farbą epoksydową. W przypadku płytek zielonej i brązowej większość badanych substancji aktywnych spowodowało odspojenie powłoki dzięki czemu siła potrzebna na oderwanie jej od podłoża była znacznie niższa niż w przypadku powłoki nie poddanej działaniu preparatu. Wyjątkiem jest N-metylopirolidon, który w żadnym wypadku nie spowodował odspojenia powłoki powodując tylko jej nieznaczne zmiękczenie. W przypadku płytek z powłoką akrylową (niebieska i biała) oraz epoksydową odspojenie powłoki spowodował tylko dioksolan. W przypadku płytki niebieskiej odspojenie powłoki spowodował również dimetoksymetan. W pozostałych przypadkach można natomiast zaobserwować zmękczenie powłoki, dzięki czemu siła potrzebna na oderwanie powłoki od podłoża jest mniejsza niż w przypadku powłoki nie poddanej działaniu preparatu. Ze zwiększaniem się współczynnika podziału maleje zdolność substancji do odspajania powłoki lakierniczej w przypadku powłok akrylowych. Ponadto, w przypadku dioksolanu, dla każdej płytki zauważyć można pogorszenie właściwości do odspajania powłoki dla preparatu w formie żelowej w porównaniu z formą emulsyjną.

11.3. Zastosowanie metod planowania eksperymentu do opracowania preparatu w formie emulsji

Kolejnym krokiem było opracowanie równania opisującego zależność lepkości od składu preparatu. W tym celu zastosowano statystyczne metody planowania eksperymentu. Spośród planów dla mieszanin zastosowano plan simpleksowo-centroidowy z ograniczeniami.

Na podstawie wcześniej uzyskanych wyników, składniki preparatu podzielono na trzy grupy, aby otrzymać plan simpleksowo-centroidowy z trzema zmiennymi wejściowymi. Dla preparatu emulsyjnego przyjęto następujące grupy oznaczone odpowiednio X_1 dioksolan : rozpuszczalnik estrowy : frakcja alkoholowa Frakol w stosunku 6,7:1:1; X_2 estry metylowe oleju rzepakowego : воск Candelilla : monostearynian glicerolu w stosunku 8,5:5,7:1; X_3 nadtlenek wodoru : Tween 40 4,7:1. Na otrzymane grupy nałożono następujące ograniczenia

związane z zawartością danej grupy w preparacie: $0,5 < X_1 < 0,7$; $0,1 < X_2 < 0,3$; $0,2 < X_3 < 0,4$.

Następnie sporządzono plan simpleksowo-centroidowy dla pseudo składników Z. Plan przedstawiono w tabeli 103.

Tabela 103. Macierz planowania eksperymentu

Nr doświadczenia	Plan globalny			Plan lokalny		
	Z_1	Z_2	Z_3	X_1	X_2	X_3
1	1	0	0	0,70	0,10	0,20
2	0	1	0	0,50	0,30	0,20
3	0	0	1	0,50	0,10	0,40
4	0,5	0,5	0	0,60	0,20	0,20
5	0,5	0	0,5	0,60	0,10	0,30
6	0	0,5	0,5	0,50	0,20	0,30
7	0,333	0,333	0,333	0,57	0,17	0,26

Korzystając z wykresu trójkątnego zawężono zakres planu globalnego eksperymentu do zakresu o wierzchołkach:

$$Z_1 = [0,7; 0,1; 0,2]$$

$$Z_2 = [0,5; 0,3; 0,2]$$

$$Z_3 = [0,5; 0,1; 0,4]$$

Następnie mnożąc macierz transformacji $L = \begin{bmatrix} 0,7 & 0,1 & 0,2 \\ 0,5 & 0,3 & 0,2 \\ 0,5 & 0,1 & 0,4 \end{bmatrix}$ przez macierz planu

$$X = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0,5 & 0,5 & 0 \\ 0,5 & 0 & 0,5 \\ 0 & 0,5 & 0,5 \\ 0,333 & 0,333 & 0,333 \end{bmatrix} \text{ otrzymano plan lokalny przedstawiony w tabeli 103.}$$




Zgodnie z przedstawionym planowaniem eksperymentu opracowano receptury (tab. 104), na podstawie których otrzymano preparaty użyte do badań.





Tabela 104. Skład preparatów opracowanych zgodnie z planem simpleksowo-centroidowym

Składnik	Preparat, skład [% mas.]						
	1e	2e	3e	4e	5e	6e	7e
Dioksołan	54,0	38,6	38,6	46,2	46,2	38,6	43,6
Rozpuszczalnik estrowy	8,0	5,7	5,7	6,9	6,9	5,7	6,5
Frakol	8,0	5,7	5,7	6,9	6,9	5,7	6,5
Estry metylowe oleju rzepakowego	5,6	16,8	5,6	11,2	5,6	11,2	9,4
Wosk Candelilla	3,75	11,3	3,75	7,5	3,75	7,5	6,2
Monostearynian glicerolu	0,65	1,9	0,65	1,3	0,65	1,3	1,1
Nadtlenek wodoru	16,5	16,5	33,0	16,5	24,7	24,7	22,0
Tween 40	3,5	3,5	7,0	3,5	5,3	5,3	4,7

W tabeli 105 przedstawiono ocenę wyglądu otrzymanych próbek. Wszystkie próbki z wyjątkiem próbki 2e uległy rozwarstwieniu.

Tabela 105. Wizualna ocena stanu otrzymanych próbek

Preparat	Wizualna ocena stanu próbki	Wygląd próbki
1e	Próbka rozwarstwiona	
2e	Próbka o konsystencji sztywnej emulsji.	
3e	Próbka rozwarstwiona	

Preparat	Wizualna ocena stanu próbki	Wygląd próbki
4e	Próbka rozwarstwiona	
5e	Próbka rozwarstwiona	
6e	Próbka rozwarstwiona	
7e	Próbka rozwarstwiona	

Badania reologiczne

Dla otrzymanych preparatów przeprowadzono badanie reologiczne wykreślając krzywą lepkości dla poszczególnych próbek (aneks rys. 50-56).

W tabeli 106 zamieszczono wartości parametrów reologicznych wyznaczone na podstawie krzywych płynięcia. Dla wszystkich próbek modelem najlepiej opisującym przebieg krzywej płynięcia jest model Ostwalda de Waele.

Tabela 106. Wartości liczbowe parametrów reologicznych modelu Ostwalda de Waele

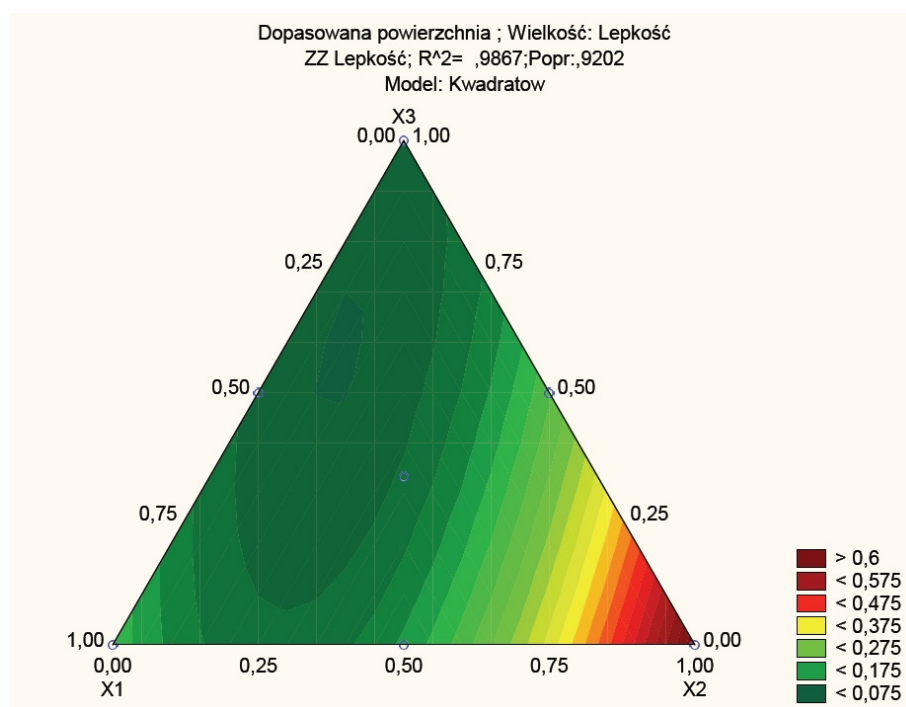
Nazwa próbki	Model Ostwalda de Waele $\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n$		
	k	n	R ²
1e	5,769	0,2441	0,99
2e	13,47	0,3506	0,98
3e	3,185	0,2794	0,99
4e	3,704	0,2888	0,99
5e	2,003	0,2823	0,99
6e	6,869	0,2454	0,99
7e	4,096	0,2703	0,99

Do analizy statystycznej jako wynik pomiarów wybrano lepkość otrzymaną przy szybkości ścinania wynoszącej 100 1/s. Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 107.

Tabela 107. Wyniki pomiaru lepkości dla poszczególnych próbek

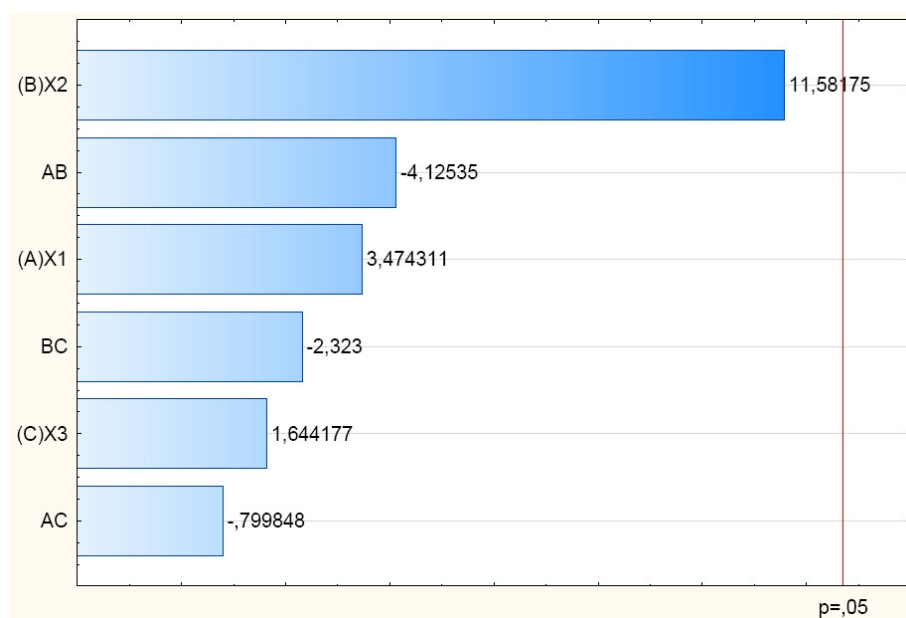
Próbka	Lepkość [Pa·s] dla szybkości ścinania 100 1/s		
	Pomiar 1	Pomiar 2	Średnia
1e	0,192	0,204	0,198
2e	0,653	0,649	0,651
3e	0,090	0,102	0,096
4e	0,128	0,144	0,136
5e	0,068	0,076	0,072
6e	0,196	0,204	0,200
7e	0,160	0,134	0,147

Na podstawie wyników opracowano obszar powierzchni odpowiedzi przedstawiony na rysunku 57. Do wyznaczenia obszaru zastosowano model kwadratowy.



Rysunek 57. Dopasowana powierzchnia odpowiedzi dla zmiennej lepkość

Na rysunku 58 przedstawiono wykres Pareto prezentujący zmienne niezależne statystycznie istotnie wpływające na parametr zależny, którym w tym przypadku jest lepkość.



Rysunek 58. Wykres Pareto efektów standaryzowanych

Efekty statystycznie istotnie wpływające na wynik zaznaczone są na wykresie linią odpowiadającą wybranemu poziomowi istotności ($\alpha = 0,05\%$). Lepkość otrzymywanych

preparatów w największym stopniu zależy od zawartości składników z grupy X_2 (estry metylole oleju rzepakowego : воск Candelilla : monostearynian glicerolu).

Wyznaczono równanie regresji, którego współczynniki zamieszczono w tabeli 108. Tabela 109 zawiera parametry dopasowania modelu.

Tabela 108. Współczynniki regresji równania

	Współczynnik regresji	Błąd standardowy	Poziom prawdopodobieństwa testowego, p
(A) X_1	0,1938	0,0557	0,17
(B) X_2	0,6461	0,0557	0,05
(C) X_3	0,0917	0,0557	0,34
AB	-1,0579	0,2564	0,15
AC	-0,2051	0,2564	0,57
BC	-0,5957	0,2564	0,25

Tabela 109. Dopasowanie modelu

	Współczynnik dopasowania równania, R^2	Suma kwadratów, SS	Stopnie swobody, df	Test F	Poziom prawdopodobieństwa testowego, p
Lepkość [Pa·s]	0,98	-	3	-	0,5

Wyznaczone równanie można wyrazić w postaci następującej funkcji

$$y = 0,1938x_1 + 0,6461x_2 + 0,0917x_3 - 1,0579x_1x_2 - 0,2051x_1x_3 - 0,5957x_2x_3$$

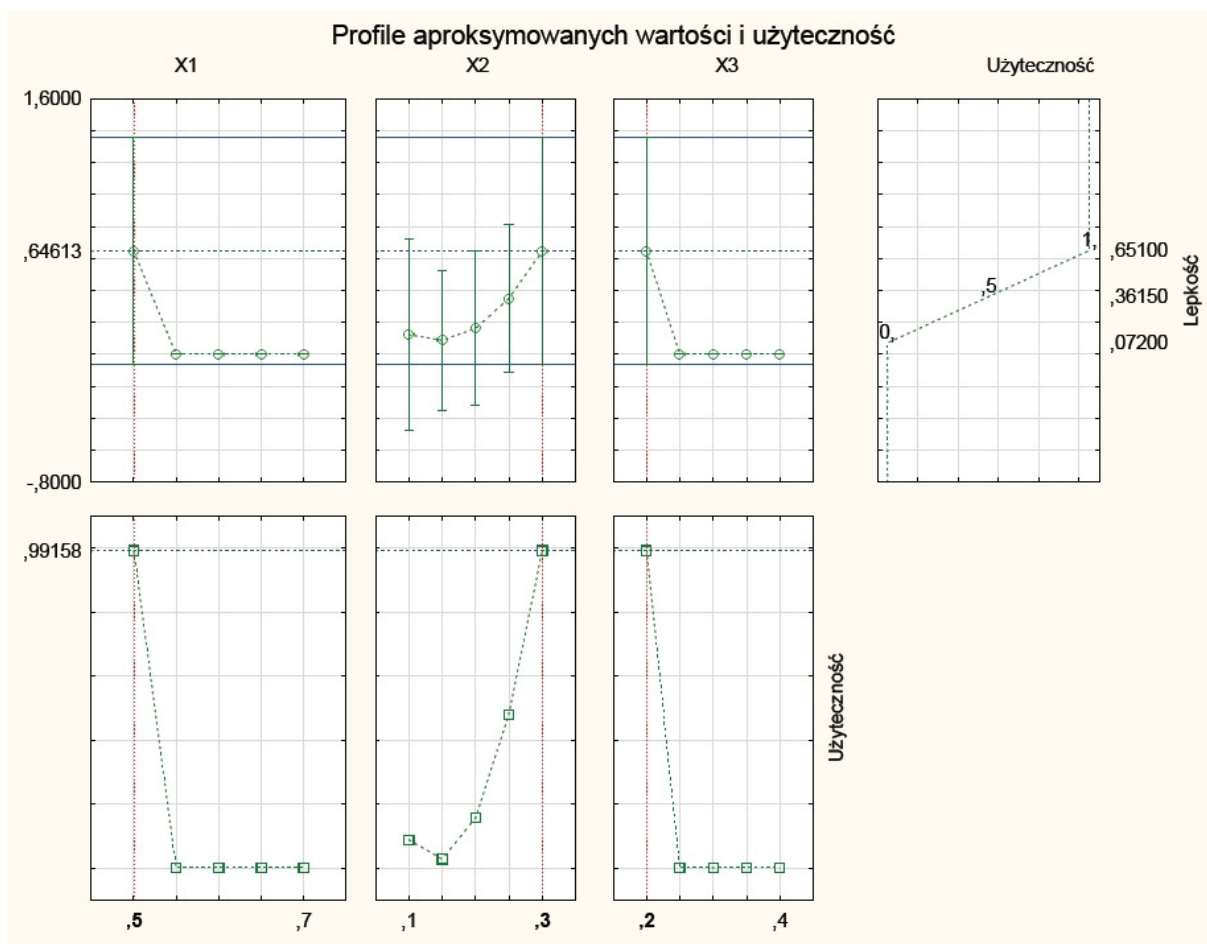
W wyniku przechowywania próbek uległy one rozwarstwieniu. Ze względu na niestabilność preparatów sporządzonych zgodnie z planem eksperymentu nie przeprowadzono badań użytkowych polegających na pomiarze siły potrzebnej do oderwania powłoki.

Na podstawie przeprowadzonych analiz uzyskano profil aproksymacji i funkcję użyteczności. Na ich podstawie można określić jaki skład preparatu odpowiada preparatowi o poszukiwanych cechach. Do sporządzenia funkcji użyteczności określono następujące parametry (tab.110).

Tabela 110. Parametry funkcji użyteczności

Zmienna	Wartość					
	Dolna	Użyteczność	Pośrednia	Użyteczność	Górna	Użyteczność
Lepkość [Pa·s]	0,072	0	0,361	0,5	0,651	1

Na rysunku 59 przedstawiono profil aproksymacji i użyteczności odpowiedzi.



Rysunek 59. Profile aproksymowanych wartości i użyteczność

Aproksymowana lepkość dla tych wartości składników kompozycji wynosi 0,65 Pa·s.

Tabela 111. Skład preparatu opracowanego na podstawie planowania doświadczeń

Składnik	Preparat, skład [% mas.]
Dioksolan	38,6
Rozpuszczalnik estrowy	5,70
Frakol	5,70
Estry metylowe	16,8
Wosk Candelilla	11,3
Monostearynian glicolu	1,9
Nadtlenek wodoru	16,5
Tween 40	3,5

11.3.1. Podsumowanie części dotyczącej zastosowania metody planowania eksperymentu

W badaniach opracowano recepturę preparatu w formie emulsji zawierającego w swoim składzie substancje aktywne (dioksolan, estry metylowe kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego), rozpuszczalniki pomocnicze będące produktami ubocznymi z technologii Cyklopol (Frakol, rozpuszczalnik estrowy), aktywator (nadtlenek wodoru), substancje opóźniającą parowanie (wosk Candelilla) emulgatory (monostearynian glicerolu, Tween 40). Do badań zastosowano statystyczne metody planowania eksperymentu plan simpleksowo-centroidowy z ograniczeniami. W badaniach określano wpływ składu preparatu na właściwości użytkowe (ze względu na rozwarstwienie się sporządzonych próbek określano jedynie wpływ składu na lepkość). Na podstawie przeprowadzonych analiz uzyskano profil aproksymacji i funkcję użyteczności (rys. 59).

Na podstawie otrzymanej funkcji określono skład preparatu odpowiadający preparatowi o poszukiwanych cechach. Jako najlepszą wybrano recepturę preparatu, który zawierał: 38,6% substancji aktywnej (dioksolanu), 16,8% dodatkowej substancji aktywnej (estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego) 5,7% rozpuszczalnika estrowego, 5,7 % Frakol, 11,3% wosku Candelilla, 16,5% nadtlenku wodoru oraz 1,9% monostearynianu glicerolu i 3,5% Tweenu 40.

Próbka o tym składzie zachowywała stabilność przez 5 miesięcy, co jest potwierdzeniem badań teoretycznych zamieszczonych powyżej.

12. Badanie biodegradacji odpadów po usunięciu powłoki lakierniczej

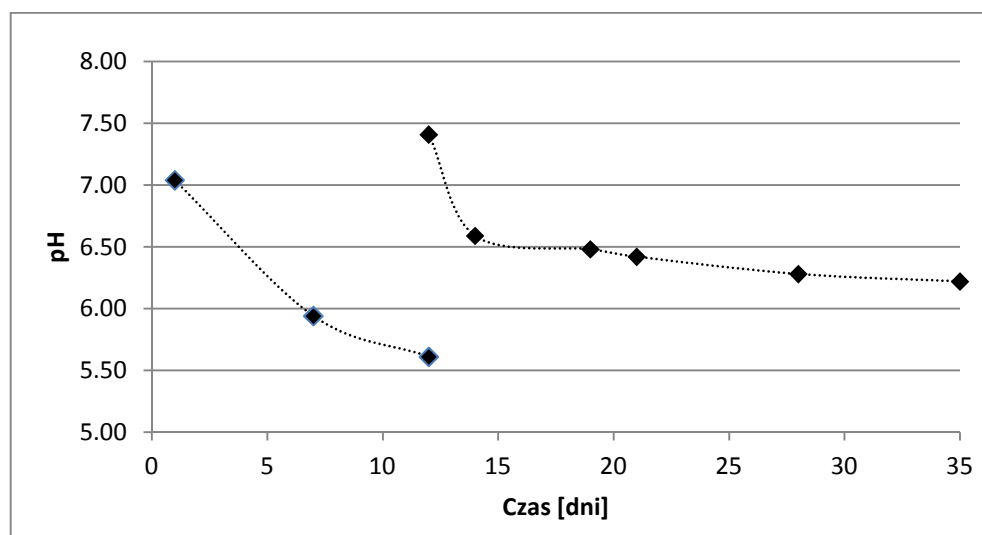
Po opracowaniu receptury preparatów do usuwania powłok lakierniczych kolejnym etapem badań było zbadanie biodegradacji odpadów powstałych po usunięciu powłoki lakierniczej.

12.1. Biodegradacja za pomocą bakterii *Desulfovibrio*

12.1.1. Wyniki i dyskusja wyników

Po sporządzeniu próbek, nastawiono wartość ich pH na poziomie wynoszącym od ok. 7 do 7.5. Do regulacji pH użyto 5M roztworu wodorotlenku sodu. W początkowej fazie trwania eksperymentu w przypadku wszystkich próbek zaobserwowano gwałtowny

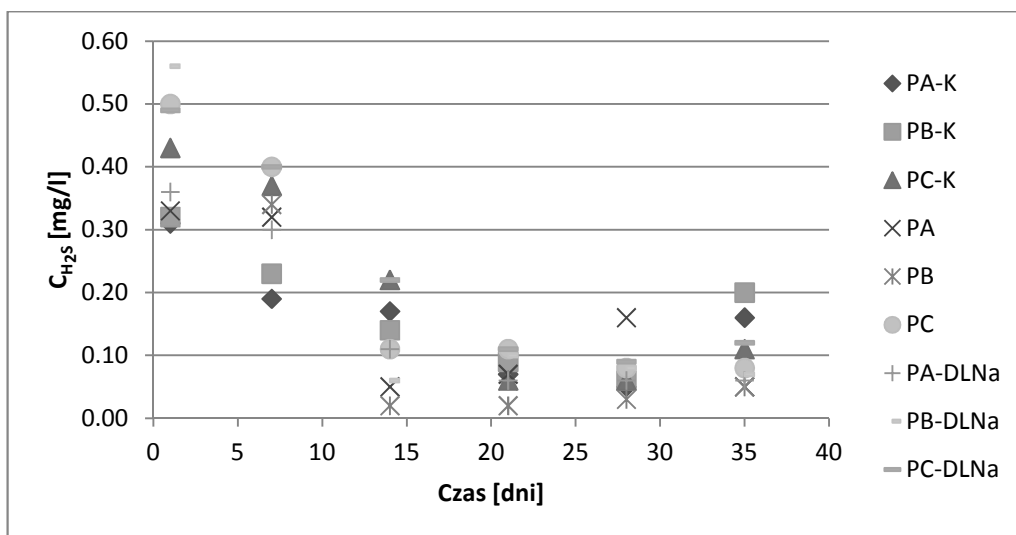
spadek wartości pH do wartości zagrażających przeżyciu bakterii (ok. 5.5). Konieczne stało się zwiększenie zasadowości środowiska. W tym celu po 12 dniach ponownie uregulowano pH próbek do wartości od ok. 7.3 do 7.5. Do regulacji pH ponownie użyto 5M roztworu wodorotlenku sodu. W dalszym toku trwania eksperymentu pH próbek ponownie spadało jednak nie tak gwałtownie jak przez pierwsze 12 dni. Na rysunku 60 przedstawiono wykres zmian pH podczas trwania eksperymentu dla przykładowej próbki.



Rysunek 60. Wykres zmian pH dla próbki PC-DLNa podczas trwania eksperymentu

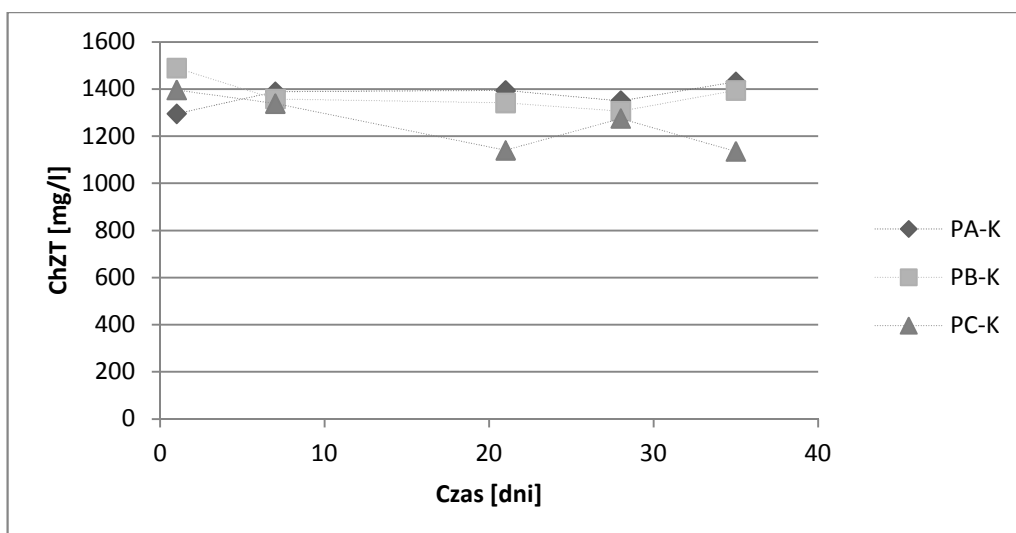
Na rysunku 61 przedstawiono wykres zmian stężenia siarkowodoru w trakcie trwania eksperymentu. W czasie eksperymentu obserwowano spadek stężenia siarkowodoru we wszystkich próbkach, aż do ustalenia się pewnego stałego poziomu. Dla próbek kontrolnych (PA-K, PB-K, PC-K) obserwowano spadek wartości stężenia siarkowodoru od początku eksperymentu, aż do 22 dnia eksperymentu. W okresie od dnia 22 do 28 stężenie utrzymywało się na stałym poziomie ok. 0.06 mg/dm^3 , natomiast w 35 dniu wzrosło do wartości od 0.11 mg/dm^3 , dla próbki PC-K do 0.2 mg/dm^3 , dla próbki PB-K. Dla próbek PA-DLNa, PB-DLNa, PC-DLNa sytuacja wyglądała analogicznie jak dla próbek kontrolnych z tą różnicą, że w 35 dniu nie zauważono znaczącego wzrostu stężenia siarkowodoru. Dla próbek PA i PC sytuacja wyglądała analogicznie jak dla wcześniejszych próbek. Jednak w przypadku tych próbek stężenie siarkowodoru malało do 14 dnia, po czym ustaliło się na stałym poziomie ok. 0.06 mg/dm^3 dla próbki PA oraz ok. 0.10 mg/dm^3 dla próbki PC. Dla próbki PB stężenie H_2S spadało do 14 dnia eksperymentu, po czym ustaliło się na stałym poziomie 0.02 mg/dm^3 do dnia 28, po czym wzrosło do wartości 0.05 mg/dm^3 . Spadek

poziomu siarkowodoru może być spowodowany utlenianiem części siarkowodoru przez obecny w roztworze nieorganiczny nadtlenek, który wchodzi w skład preparatu użytego do usunięcia powłoki. Przyczyną braku wzrostu stężenia siarkowodoru może być również uśmiercenie bakterii, spowodowane działaniem tlenu, który mógł wytworzyć się w układzie w wyniku rozkładu obecnego w roztworze nadtlenku.



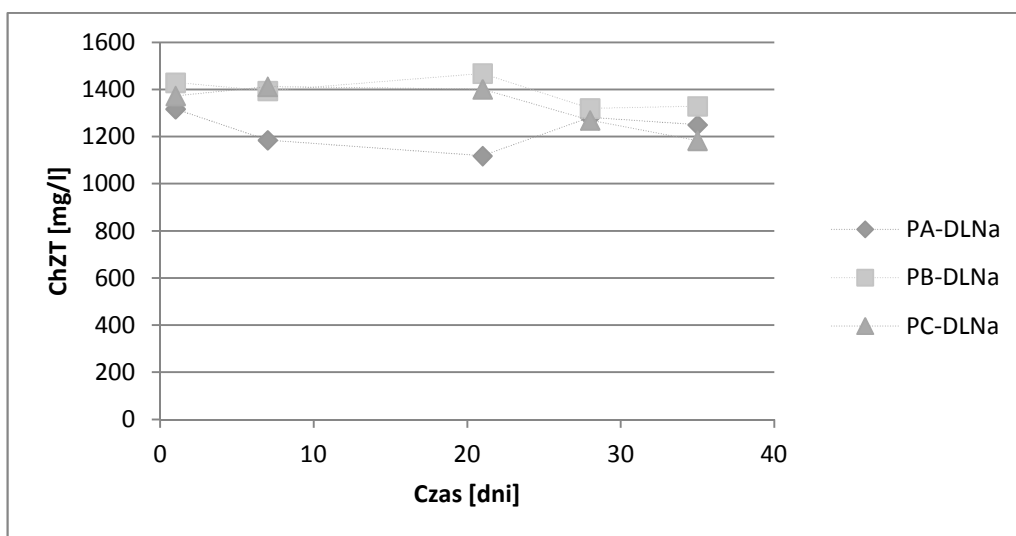
Rysunek 61. Zmiany stężenia siarkowodoru podczas trwania eksperymentu

Na rysunkach 62 do 64 przedstawiono wykresy zmian chemicznego zapotrzebowania na tlen dla poszczególnych rodzajów próbek.



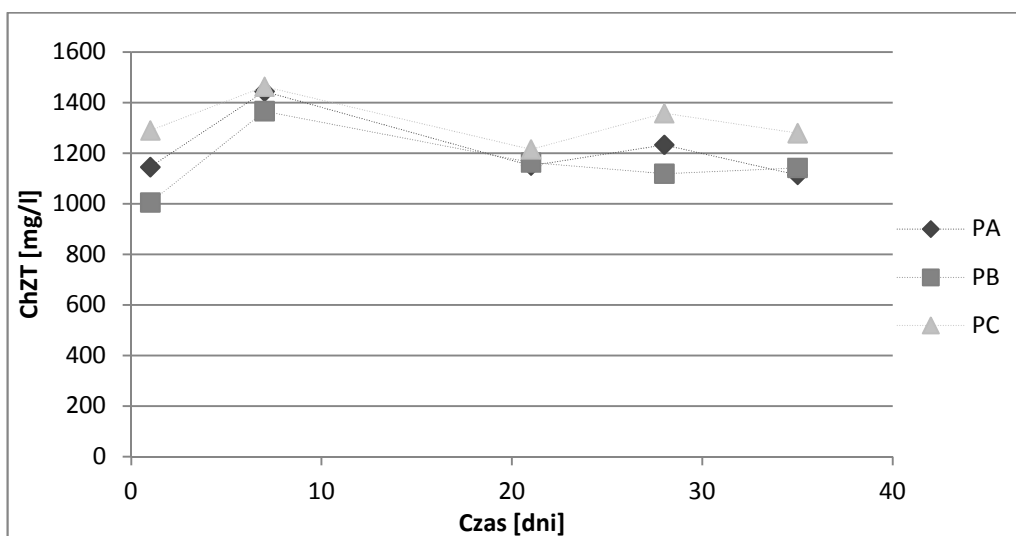
Rysunek 62. Zmiany ChZT dla próbek PA-K, PB-K, PC-K podczas trwania eksperymentu

Dla próbek PA-K, PB-K, PC-K, zgodnie z przewidywaniami, chemiczne zapotrzebowanie na tlen pozostaje na stałym poziomie podczas trwania całego eksperymentu.



Rysunek 63. Zmiany ChZT dla próbek PA-DLNa, PB-DLNa, PC-DLNa podczas trwania eksperymentu

Próbka PB-DLNa przez 21 dni charakteryzowała się stałym ChZT na poziomie ok. 1430 mg/dm^3 . Po upływie 21 dni ChZT próbki spadło do poziomu 1320 mg/dm^3 i utrzymywało się na tym poziomie do końca eksperymentu. Analogiczna sytuacja wystąpiła w przypadku próbki PC-DLNa. Od początku eksperymentu przez dwa tygodnie w próbce utrzymywało się stałe zapotrzebowanie na tlen na poziomie ok. 1400 mg/dm^3 . Po upływie trzech tygodni wartość ChZT próbki zaczęła spadać do poziomu 1270 mg/dm^3 oraz do poziomu 1190 mg/dm^3 po czterech tygodniach.

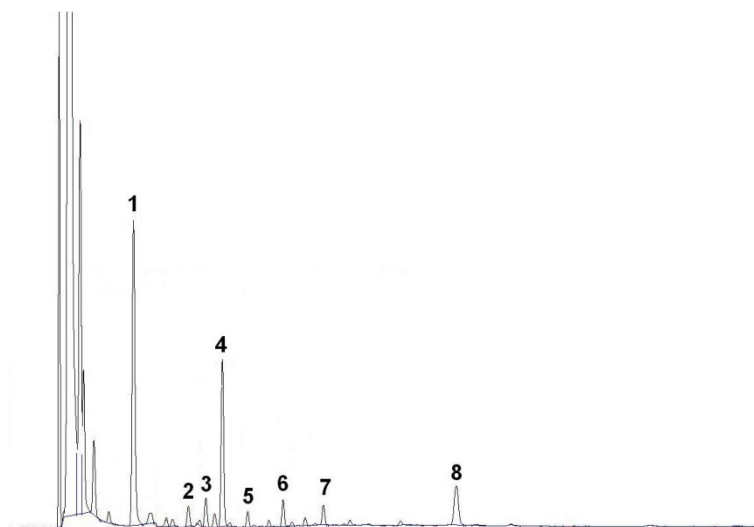


Rysunek 64. Zmiany ChZT dla próbek PA, PB, PC podczas trwania eksperymentu

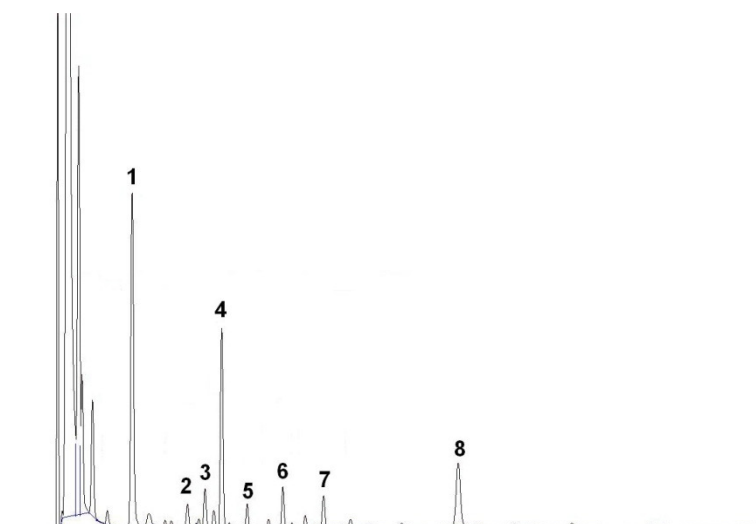
W próbkach PA, PC zaobserwowano znaczny rozrzut wyników. Po tygodniu od rozpoczęcia eksperymentu odnotowano wzrost ChZT próbki z wartości 1150 mg/dm³ do wartości 1440 mg/dm³ dla próbki PA oraz z wartości 1300 mg/dm³ do wartości 1460 mg/dm³ dla próbki PC. Po dwóch tygodniach ChZT obydwu próbek znów zmalało do poziomu podobnego jak na początku eksperymentu. Następnie po trzech tygodniach ChZT znów wzrosło żeby po czterech tygodniach zmaleć do poziomu wyjściowego. Dla próbki PB zmiana ChZT wyglądała podobnie jak dla próbek PA i PC z tą różnicą, że nie zaobserwowano wzrostu ChZT w trzecim tygodniu badań.

W większości próbek można zaobserwować utrzymywanie się chemicznego zapotrzebowania na tlen na stałym poziomie. Wyjątkami są próbki PB-DLNa oraz PC-DLNa, w obydwu próbkach zauważono utrzymywany spadek ChZT. Dla próbki PB-DLNa spadek o ok. 100 mg/dm³ po 21 dniach oraz dla próbki PC-DLNa spadek o 130 mg/dm³ po trzech tygodniach oraz kolejny spadek o 80 mg/dm³ po czterech tygodniach.

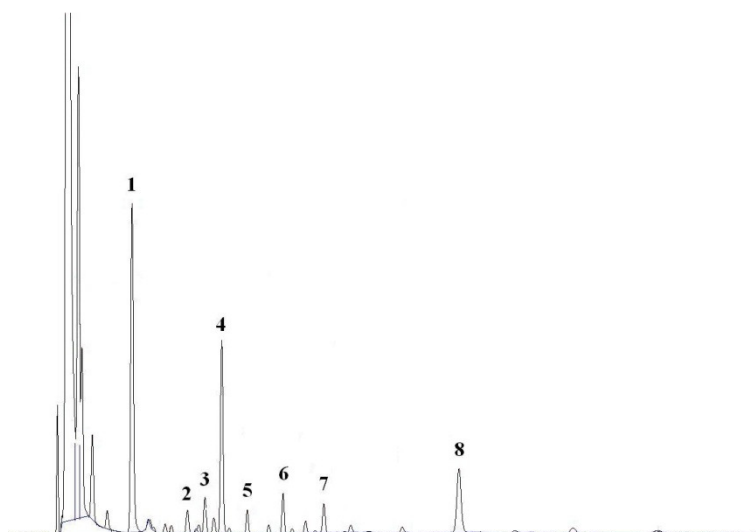
Wyniki badań chromatograficznych przedstawiono na rysunkach 65-67 i w tabeli 112.



Rysunek 65. Chromatogram próbki PA-K; (1) alkohol amyłowy; (2) mrówczan pentylu; (3) 2-metylcyklopentanon; (4) cykloheksanon; (5) octan pentylu; (6) maślan pentylu; (7) walerian pentylu; (8) pik niezidentyfikowany.



Rysunek 66. Chromatogram próbki PA-DLNa; (1) alkohol amyłowy; (2) mrówczan pentylu; (3) 2-metylcyklopentanon; (4) cykloheksanon; (5) octan pentylu; (6) maślan mentylu; (7) walerian pentylu; (8) pik niezidentyfikowany.



Rysunek 67. Chromatogram próbki PA; (1) alkohol amyłowy; (2) mrówczan pentylu; (3) 2-metylcyklopentanon; (4) cykloheksanon; (5) octan pentylu; (6) maślan mentylu; (7) walerian pentylu; (8) pik niezidentyfikowany.

Tabela 112. Wyniki analizy chromatograficznej

Związek	Próbka								
	PA	PB	PC	PA-DLNa	PB-DLNa	PC-DLNa	PA-K	PB-K	PC-K
Alkohol amylowy	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Mrówczan pentylu	+	+	+	+	+	+	+	+	+
2-metylocyklopentanon	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Cykloheksanon	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Octan pentylu	+	+	+	+	+	-	+	+	+
Maślan mentylu	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Walerian pentylu	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Niezidentyfikowany pik	+	+	+	+	+	+	+	+	+

W przeprowadzonych badaniach nie zaobserwowano różnic pomiędzy chromatogramami próbek kontrolnych (PA-K, PB-K, PC-K) oraz próbek poddanych działaniu bakterii (PA, PB, PC, PA-DLNa, PB-DLNa, PC-DLNa). Na każdym chromatogramie obserwujemy piki pochodzące od związków zastosowanych do sporządzenia preparatu. Brak różnic pomiędzy chromatogramami świadczy o braku skuteczności stosowanych bakterii do biodegradacji badanego odpadu po usuwaniu powłok lakierniczych.

12.1.2. Podsumowanie

Otrzymane wyniki, a w szczególności brak wyraźnego spadku ChZT, mogą świadczyć o nieskuteczności wybranego szczepu bakterii do biodegradacji tego typu odpadów. Brak wzrostu stężenia siarkowodoru jako składnika wydzielanego przez bakterie może świadczyć o zahamowaniu wzrostu bakterii. Wyniki badań chromatograficznych również potwierdzają nieskuteczność wybranych bakterii do biodegradacji analizowanych odpadów. Innymi szczepami bakterii mogącymi znaleźć zastosowanie do biodegradacji otrzymanego odpadu mogą być bakterie tlenowe ze szczepu *Pseudomonas* i *Bacillus*. Bakterie *Pseudomonas fluorescens* i *Bacillus subtilis* opisywane są w patencie [77] jako zdolne do biodegradacji ścieków, zawierających duże ilości związków organicznych, otrzymanych po procesie usuwania powłok lakierniczych.

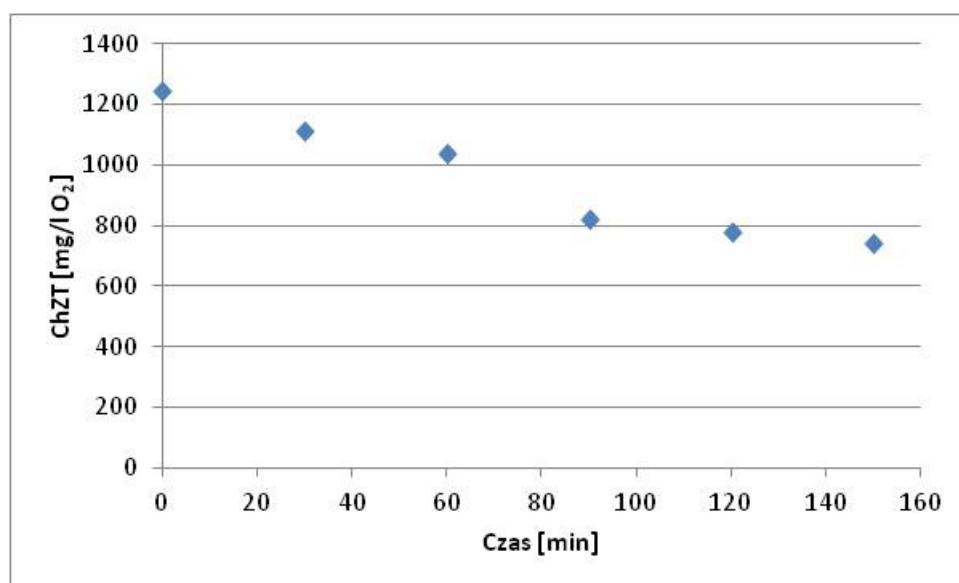
W oczyszczalniach ścieków główną część organizmów występujących w osadzie czynnym stanowią bakterie z rodzaju *Pseudomonas*, *Acinetobacterium*, *Aeromonas*, *Zooglea*, *Enterobacteriae*, *Flavobacterium*, *Achromobacter*, *Micrococcus* [143] z racji tego do kolejnych badań wybrano osad czynny.

12.2. Biodegradacja za pomocą osadu czynnego

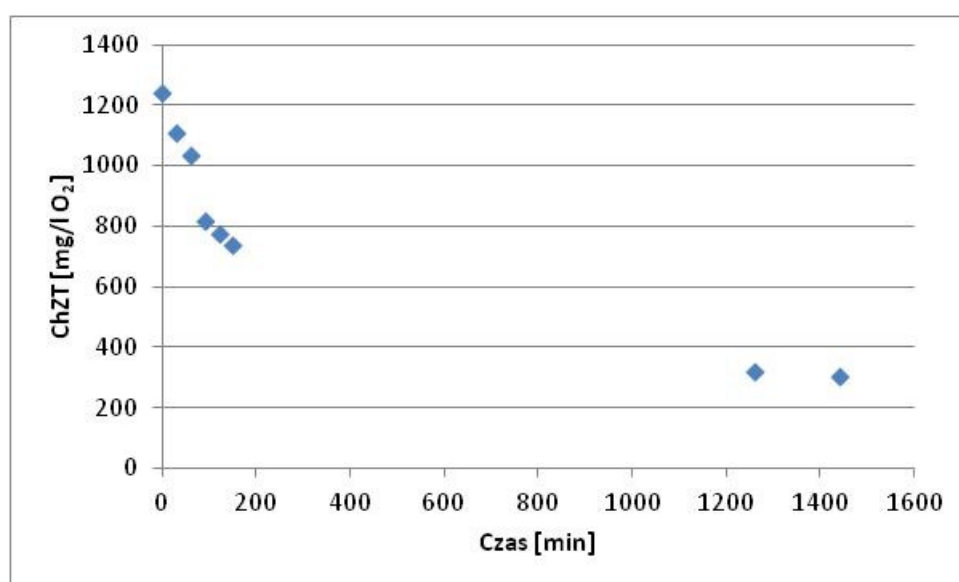
12.2.1. Wyniki i dyskusja wyników

Proces stacjonarny

Na rysunkach 68 i 69 przedstawiono wykres zmian ChZT w czasie badań procesu stacjonarnego.



Rysunek 68. Zmiany stężenia ChZT przez pierwsze dwie godziny prowadzenia eksperymentu

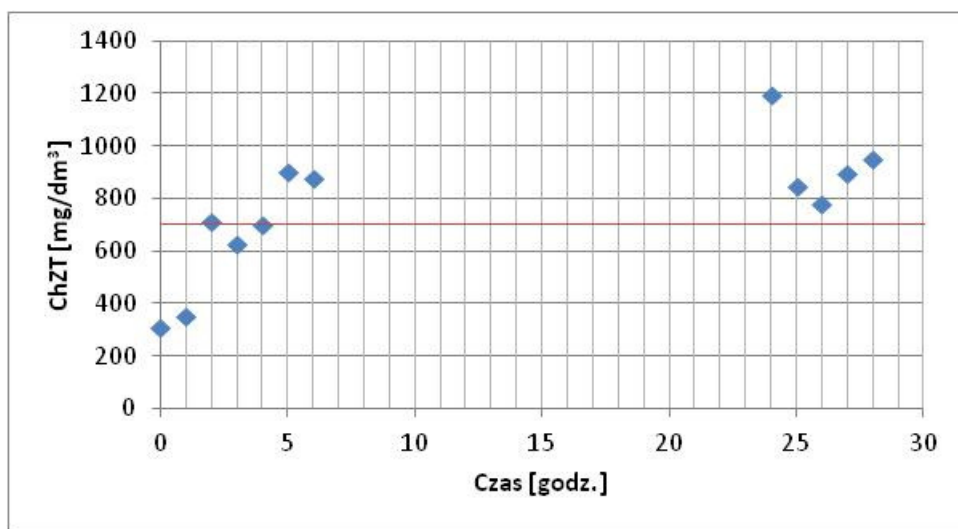


Rysunek 69. Zmiany stężenia ChZT przez 24 godziny prowadzenia eksperymentu

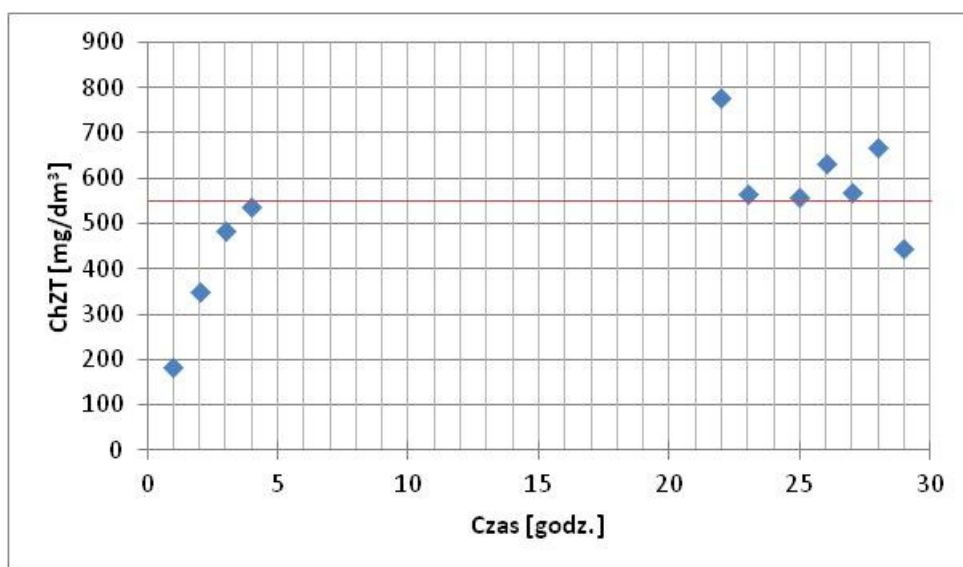
Jak widać na wykresach po dwóch godzinach ChZT obniżyło się z poziomu 1245 mg/dm³ do 777 mg/dm³. Natomiast po 24 godzinach ChZT spadło do poziomu 309 mg/dm³. Podobne wyniki otrzymano podczas innych pomiarów. Podczas kolejnych pomiarów obserwowano obniżenie się ChZT z wartości 1782 mg/dm³ do 260 mg/dm³ oraz w kolejnym pomiarze z wartości 1473 mg/dm³ do 370 mg/dm³.

Proces przepływowy

Na rysunkach 70 i 71 przedstawiono wyniki pomiarów ChZT dla badań prowadzonych w procesie przepływowym.



Rysunek 70. Zmiany stężenia ChZT podczas procesu przepływowego, Pomiar 1

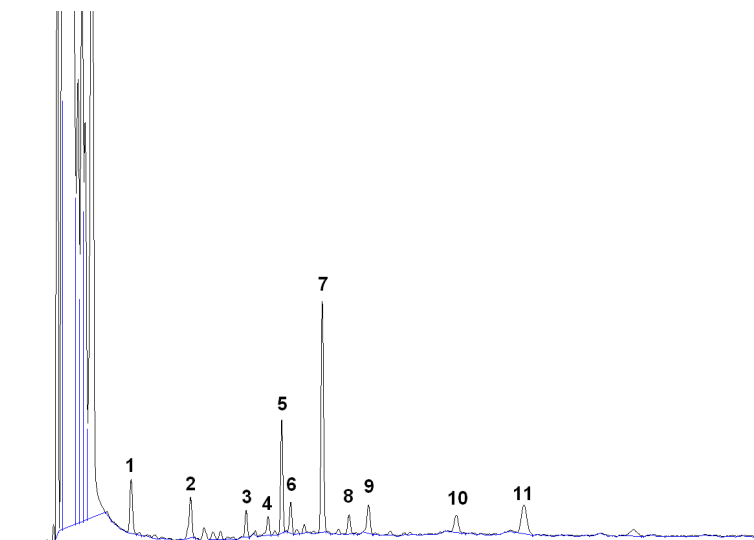


Rysunek 71. Zmiany stężenia ChZT podczas procesu przepływowego, Pomiar 2

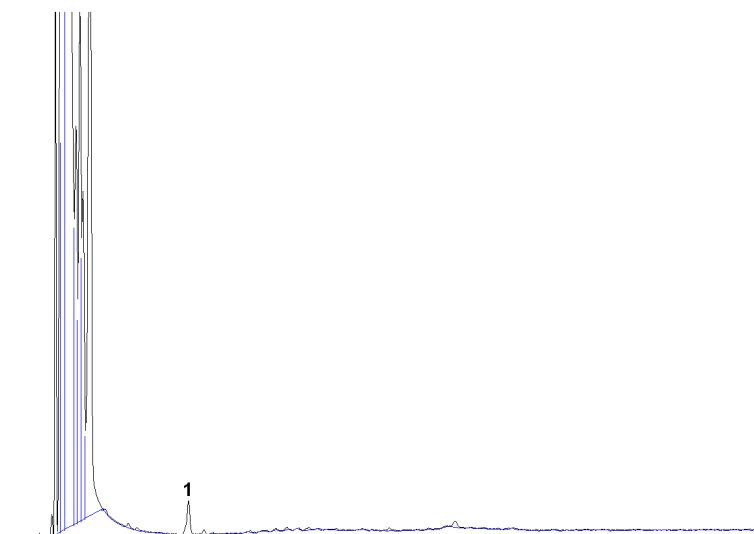
W obydwu przypadkach można zauważyć zwiększanie się poziomu ChZT w pierwszych pięciu godzinach eksperymentu. Po pięciu godzinach wartość ChZT ustala się na stałym poziomie. Na podstawie przeprowadzonych badań procesu przepływowego można zauważyć, że możliwe jest obniżenie ChZT ścieków o ok. 50% przy przepływie ścieków wynoszącym $1 \text{ dm}^3/\text{h}$.

Chromatografia gazowa

Wyniki badań chromatograficznych przedstawiono na rysunkach 72,73.



Rysunek 72. Chromatogram próbki przed poddaniem działaniu osadem czynnym; (1) alkohol pentylowy; (2) mrówczan pentyłu; (3) octan pentyłu; (4) propionian pentyłu; (5) maślan pentyłu; (6) niezidentyfikowany pik; (7) walerian pentyłu; (8) niezidentyfikowany pik; (9) kapronian pentyłu; (10) niezidentyfikowany pik; (11) niezidentyfikowany pik.

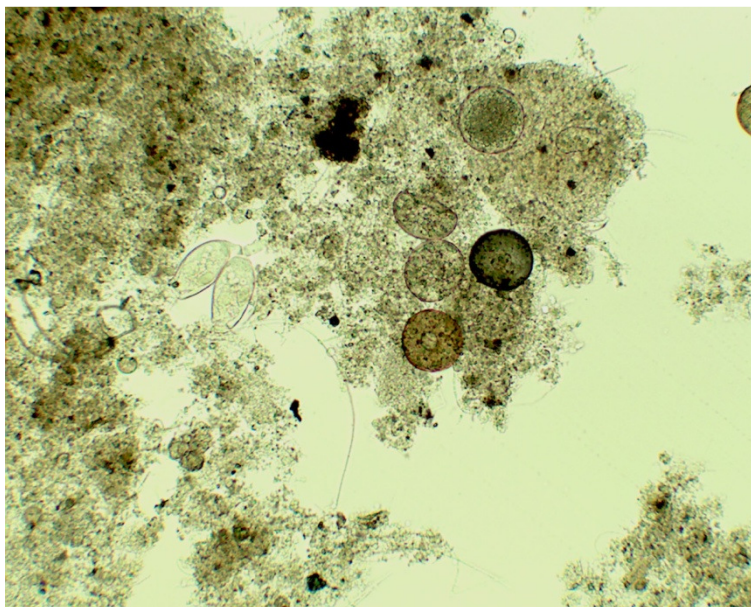


Rysunek 73. Chromatogram próbki po poddaniu działaniu osadem czynnym; (1) mrówczan pentyłu;

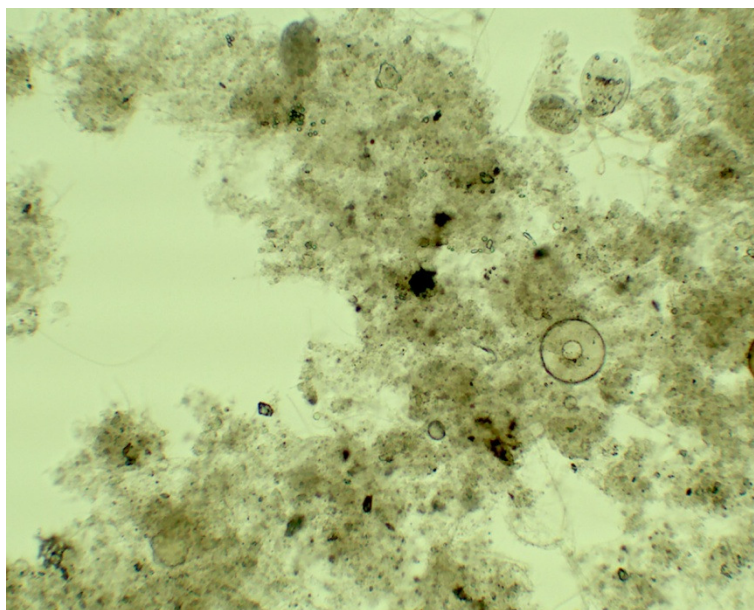
Wyniki analizy chromatograficznej również pokazują skuteczność osadu czynnego do biodegradacji badanych odpadów. Na przedstawionym chromatogramie (rys. 73) próbki poddanej działaniu osadu czynnego nie zaobserwowano pików pochodzących od badanych związków. Wyjątkiem jest mrówczan *n*-pentylu, który nie został usunięty ze ścieku.

Analiza mikroskopowa

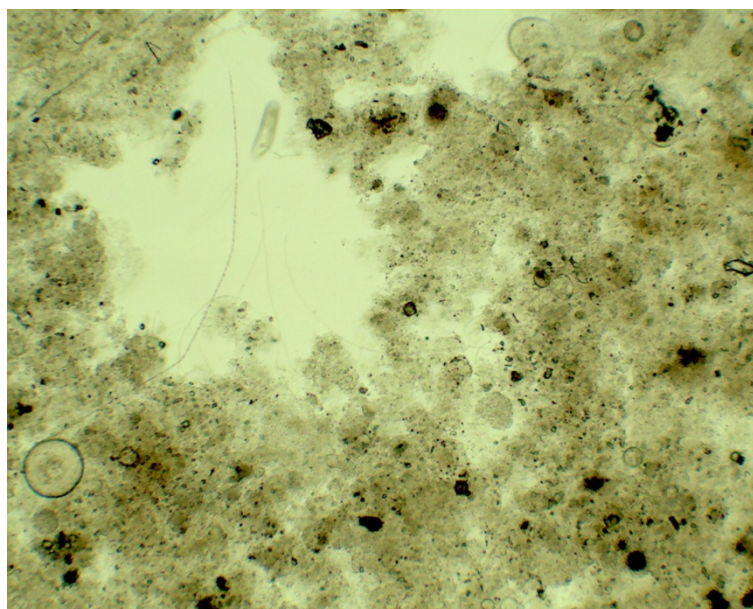
Na rysunkach 74-77 pokazano wybrane zdjęcia próbek osadów pobranych w różnych stadiach eksperymentu (świeżego osadu czynnego, osadu czynnego adaptowanego oraz po przeprowadzeniu badań w procesach stacjonarnym i przepływowym). Zdjęcie na rysunku 74 pokazuje mikroorganizmy nieaklimatyzowanego osadu czynnego. Na zdjęciu widoczne są skupiska bakteryjne tworzące zbite kłaczki. Osad wydaje się być w dobrej kondycji. Bardzo nieliczne są bakterie nitkowate.



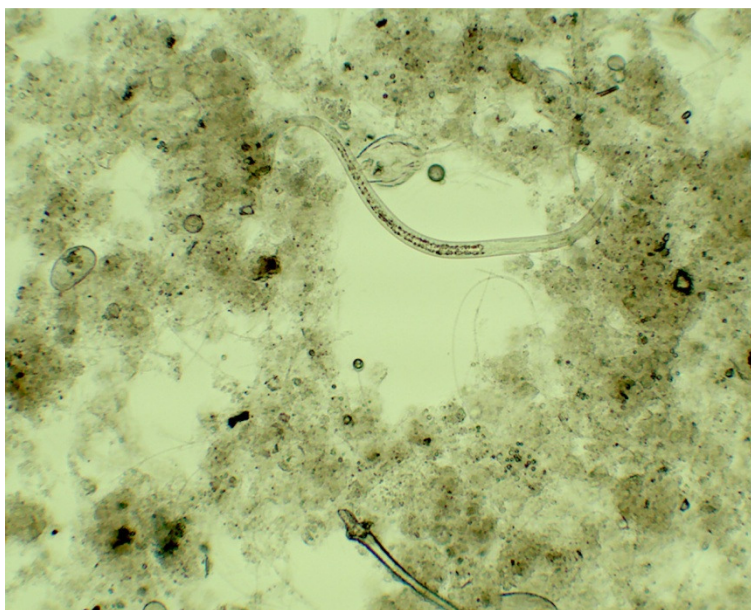
Rysunek 74. Obraz mikroskopowy drobnoustrojów świeżego osadu czynnego



Rysunek 75. Obraz mikroskopowy drobnoustrojów adaptowanego osadu czynnego



Rysunek 76. Obraz mikroskopowy drobnoustrojów osadu czynnego po biodegradacji odpadów zawierających preparat do usuwania powłok lakierniczych (proces stacjonarny)



Rysunek 77. Obraz mikroskopowy drobnoustrojów osadu czynnego po biodegradacji odpadów zawierających preparat do usuwania powłok lakierniczych (proces przepływowy)

Na rysunku 75 przedstawiono mikroorganizmy aklimatyzowanego osadu czynnego. Na zdjęciu widoczne są skupiska bakteryjne tworzące kłaczkę. Można zauważyć rozluźnienie struktury kłaczek osadu. Jednak w dalszym ciągu osad wydaje się być w dobrej kondycji. Bardzo nieliczne są bakterie nitkowate. Rysunek 76 przedstawia mikroorganizmy osadu czynnego po próbie biodegradacji odpadu, zawierającego preparat do usuwania powłok lakierniczych, w procesie stacjonarnym. Na zdjęciu widoczne są skupiska bakteryjne tworzące kłaczkę. Osad w dalszym ciągu wydaje się być w dobrej kondycji. Można zauważyć że nieliczne są bakterie nitkowate. Na rysunku 77 przedstawiono mikroorganizmy osadu czynnego po badaniach biodegradacji w procesie przepływowym. Na zdjęciu widoczne są skupiska bakteryjne tworzące kłaczkę. Podczas procesu przepływowego ponownie zaobserwowano niewielkie rozluźnienie struktury kłaczek, może to być spowodowane zwiększeniem obciążenia osadu co spowodowało lepszy dostęp bakterii do substancji odżywczych a tym samym zanik kłaczek. Jednak w dalszym ciągu w osadzie przeważają kłaczkę o zwartej strukturze. Osad wydaje się być w dobrej kondycji. Można zauważyć zwiększenie liczności bakterii nitkowych.

Podsumowując, można stwierdzić że przeprowadzone badania biodegradacji odpadów zawierających preparat do usuwania powłok lakierniczych, nie pogorszyły w znacznym stopniu kondycji osadu czynnego.

12.2.2. Podsumowanie części dotyczącej biodegradacji odpadów

Badania dotyczące biodegradacji odpadów powstałych podczas usuwania powłok lakierniczych przeprowadzono za pomocą bakterii rodzaju *Desulfovibrio* oraz osadu czynnego. Do badań biodegradacji za pomocą bakterii *Desulfovibrio* przygotowano trzy próbki: próbkę zawierającą odpad, żywe kultury bakterii oraz substancje odżywcze z dodatkowym źródłem węgla, próbkę zawierającą odpad, żywe kultury bakterii oraz substancje odżywcze bez dodatkowego źródła węgla i próbkę zawierającą tylko odpad i substancje odżywcze. W badaniach analizowano zmiany pH, stężenia siarkowodoru oraz chemicznego zapotrzebowania na tlen. Dodatkowo wykonano analizy chromatograficzne próbek po przeprowadzonym eksperymencie.

Przeprowadzone analizy nie wykazały skuteczności zastosowanego rodzaju bakterii do biodegradacji analizowanych odpadów. W trakcie 30 dni trwania eksperymentu nie zaobserwowano znacznych zmian chemicznego zapotrzebowania na tlen w przypadku każdego rodzaju próbki. Przez cały czas ChZT niezależnie od rodzaju próbki utrzymywało się na poziomie ok. 1400 mg/dm³. Jednocześnie stężenie siarkowodoru, czyli produktu metabolizmu bakterii redukujących siarczany, spadało co może świadczyć o zahamowaniu metabolizmu bakterii. Wyniki te potwierdzają analizy GC, świadczące o braku skuteczności wybranych bakterii. Na wszystkich otrzymanych chromatogramach, niezależnie od rodzaju próbki, identyfikowano związki użyte do sporządzenia preparatu.

Odmierna sytuacja miała miejsce w przypadku badań przeprowadzonych z użyciem osadu czynnego. W tym przypadku analizowano zmianę chemicznego zapotrzebowania na tlen oraz przeprowadzono analizę chromatograficzną próbek poddanych biodegradacji.

Przeprowadzone analizy zmian chemicznego zapotrzebowania na tlen wykazywały zmniejszenie ChZT o 38% po 120 minutach oraz o 75% po 24 godzinach. Podobne wyniki otrzymano podczas badań procesu przepływowego, gdzie osiągnięto spadek ChZT o ok. 53%. Wyniki analiz chromatograficznych potwierdziły skuteczność badanego osadu czynnego do biodegradacji analizowanego odpadu preparatu do usuwania powłok lakierniczych. Dodatkowo przeprowadzone badania analizy mikroskopowej nie pokazały pogorszenia kondycji osadu czynnego.

13. Wnioski

Przedstawione wyniki badań dotyczących możliwości zastosowania produktów ubocznych przemysłu chemicznego do otrzymywania ekologicznych preparatów do usuwania powłok lakierniczych oraz wyniki badań biodegradacji odpadów po usuwaniu powłok lakierniczych otrzymanych przy użyciu opracowanego preparatu, stanowią podstawę do nakreślenia następujących wniosków:

1. Możliwe jest zastosowanie produktów ubocznych powstałych podczas utleniania cykloheksanu do cykloheksanonu i cykloheksanolu. Powstałe frakcje alkoholowa i kwasowa mogą zostać użyte do sporządzenia preparatu do usuwania powłok lakierniczych. Frakcja alkoholowa Frakol może zostać użyta bezpośrednio do sporządzenia preparatu. Frakcja kwasowa powinna zostać poddana procesowi estryfikacji. Możliwe jest uzyskanie z wydajnością 46% rozpuszczalnika estrowego z odpadowych frakcji kwasowej i alkoholowej. W celu otrzymania stabilnych żeli odbierany rozpuszczalnik estrowy powinien mieć zakres temperatury wrzenia od 90 - 120°C.
2. Możliwe jest otrzymanie preparatów w dwóch różnych formach: żelowej i emulsyjnej.
3. Aktywator w postaci 30% roztworu nadtlenu wodoru powoduje spadek lepkości preparatów sporządzonych w formie żelowej. Zmniejszenie lepkości obserwujemy już po ok. 30 dniach od sporządzenia preparatu. Możliwe jest zastąpienie roztworu nadtlenu wodoru adduktem nadtlenu wodoru z mocznikiem. Podobnego problemu nie zaobserwowano w przypadku preparatów emulsyjnych.
4. Jako substancja modyfikująca reologię w przypadku preparatów żelowych może zostać zastosowana hydroksypropylometyloceluloza.
5. Otrzymane preparaty pozwalają na usunięcie powłok olejno-ftalowych, akrylowych, epoksydowych, melaminowo-formaldehydowych z podłoży drewnianych oraz metalowych.
6. Wszystkie przebadane substancje aktywne powodowały zmniejszenie siły potrzebnej na oderwanie powłoki od podłoża. Zauważyć można, że wraz ze zwiększaniem się współczynnika podziału ($\log P$) maleje zdolność substancji do odspajania powłoki akrylowej.

7. Najlepszymi spośród przebadanych substancji aktywnych są dioksolan oraz dimetoksymetan. Związki te wykazują podobne właściwości jak związki opisane w literaturze patentowej.
8. Przeprowadzone badania reologiczne wykazały, że otrzymane preparaty należą do cieczy nienewtonowskich pseudoplastycznych. Modelem, który najlepiej opisuje właściwości reologiczne opracowanych preparatów jest model Ostwalda-de Waele.
9. Badania przeprowadzone za pomocą metod planowania eksperymentu pozwoliły na opracowanie najlepszego składu preparatu w formie żelu:
dioksolan (40,6%), rozpuszczalnik estrowy (6,5%), Frakol (12,9%), Methocel (5,5%), ModisurfTM Clarity (5,5%), addukt nadtlenu wodoru z mocznikiem (14,5%), woda destylowana (14,5%).
10. Przeprowadzone badania pozwoliły na opracowanie składu preparatu w formie emulsyjnej: substancja aktywna (45,6%), rozpuszczalnik estrowy (6,8%), Frakol (6,8%), estry metylowe kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego (13,6%), воск Candelilla (9,1%), 30% roztwór nadtlenu wodoru (13,6%), Tween 40 (2,9%), monostearynian glicerolu (1,6%).
11. Wykazano nieskuteczność bakterii *Desulfovibrio* do biodegradacji tego typu odpadów. Możliwa jest natomiast biodegradacja preparatów do usuwania powłok lakierniczych za pomocą osadu czynnego. W tym przypadku obserwuje się zmniejszenie chemicznego zapotrzebowania na tlen odpadu zawierającego preparat do usuwania powłok lakierniczych o 38% po 120 minutach oraz o 75% po 24 godzinach.

Streszczenie

Celem pracy było opracowanie receptur preparatów do usuwania powłok lakierniczych zgodnych z obowiązującymi przepisami.

W części literaturowej pracy przedstawiono przegląd patentowy dotyczący składu preparatu do usuwania powłok lakierniczych. Ponadto przedstawiono aspekt ochrony środowiska w zakresie usuwania powłok lakierniczych, opisano badania biodegradacji odpadów po usunięciu powłok lakierniczych. Dodatkowo opisano mechanizm usuwania powłoki lakierniczej.

W części doświadczalnej przedstawiono badania dotyczące opracowania składu preparatu do usuwania powłok lakierniczych. W badaniach dokonano wyboru substancji aktywnej, rozpuszczalników pomocniczych, aktywatora oraz substancji modyfikujących reologię. Przedstawiono badania reologiczne otrzymanych preparatów oraz badania dotyczące skuteczności do usuwania powłok lakierniczych oraz badania siły potrzebnej do usunięcia powłoki po zastosowaniu preparatu. Przedstawiono również wyniki badań zastosowania metod planowania eksperymentu do opracowania równania opisującego zależność lepkości oraz siły potrzebnej do oderwania powłoki w zależności od składu preparatu.

Badania przeprowadzone za pomocą metod planowania eksperymentu pozwoliły na opracowanie najlepszego składu preparatu w formie żelu: dioksolan (40,6%), rozpuszczalnik estrowy (6,5%), Frakol (12,9%), Methocel (5,5%), Modisurf™ Clarity (5,5%), addukt nadtlenu wodoru z mocznikiem (14,5%), woda destylowana (14,5%). Przeprowadzone badania pozwoliły na opracowanie składu preparatu w formie emulsyjnej: substancja aktywna (45,6%), rozpuszczalnik estrowy (6,8%), Frakol (6,8%), estry metylowe kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego (13,6%), воск Candelilla (9,1%), nadtlenek wodoru (13,6%), Tween 40 (2,9%), monostearynian glicerolu (1,6%).

W ostatniej części pracy omówiono wyniki badań dotyczących biodegradacji odpadu po usunięciu powłok lakierniczych za pomocą opracowanego preparatu żelowego. Do badań zastosowano beztlenowe bakterie z rodzaju *Desulfovibrio* oraz bakterie tlenowe, które wchodziły w skład osadu czynnego. Przeprowadzone badania wykazały nieskuteczność bakterii *Desulfovibrio* do biodegradacji tego typu odpadów. Możliwa jest natomiast biodegradacja preparatów do usuwania powłok lakierniczych za pomocą osadu czynnego. W tym przypadku obserwuje się zmniejszenie chemicznego zapotrzebowania na tlen odpadu zawierającego preparat do usuwania powłok lakierniczych o 38% po 120 minutach oraz o 75% po 24 godzinach.

Summary

The aim of this work was to develop the recipes of paint strippers which are compatible with applicable regulations.

The theoretical part presents the patents review of the composition of the paint stripper. Moreover this part presents the aspect of environmental protection in terms of paint removing. The biodegradation of waste after removal of coatings and the mechanism of paint removing were described too.

The experimental part presents the study of development of recipes of paint strippers. In the study the active substance, co-solvents, activator and rheology modifying substances were selected. The rheology test of obtained preparations, the study on the effectiveness of paint removing and study of force needed to remove the coating after application of paint stripper was presented. The results of study of using the experimental planning methods to develop an equation describing the dependence of viscosity and the force required to break off the coating depending on the composition of the preparation were presented.

The experimental planning methods allowed to develop the best composition of preparations in gel form: dioxolane (40,6%), ester solvent (6,5%), Frakol (12,9%), Methocel (5,5%), Modisurf™ Clarity (5,5%), adduct of hydrogen peroxide with urea (14,5%), distilled water (14,5%). The study allowed to develop the composition of preparations in emulsion form: active ingredient (45,6%), ester solvent (6,8%), Frakol (6,8%), methyl esters of fatty acids of rapeseed oil (13,6%), Candelilla wax (9,1%), 30% solution of hydrogen peroxide (13,6%), Tween 40 (2,9%), glycerol monostearate (1,6%).

In the last part of work the results of biodegradation of waste generated in the paint stripping process was described. In study we used anaerobic bacteria *Desulfovibrio sp.* and aerobic bacteria included in activated sludge. The study showed the ineffectiveness of the bacteria *Desulfovibrio* in biodegradation of this type of waste. The conducted studies showed the ability of activated sludge in biodegradation of paint stripper waste. In these cases we observed the decreasing of chemical oxygen demand of waste about 38% after 120 minutes and about 75% after 24 hours.

Spis tabel

<i>Tabela 1. Standardy emisyjne z instalacji spalania odpadów</i>	<i>5</i>
<i>Tabela 2. Wpływ różnych zamienników DCM na organizmy żywe i środowisko</i>	<i>20</i>
<i>Tabela 3. Ilość wytwarzanych odpadów grupy 08 dla poszczególnych województw w 2010 roku</i>	<i>22</i>
<i>Tabela 4. Zdolność wyizolowanych bakterii do wzrostu na badanych nośnikach</i>	<i>25</i>
<i>Tabela 5. Wytwórnice cykloheksanonu/kaprolaktamu, oparte na benzenie jako surowcu</i>	<i>30</i>
<i>Tabela 6. Rodzaje modeli reologicznych stosowanych do opisu cieczy nienewtonowskich</i>	<i>36</i>
<i>Tabela 7. Charakterystyka użytych surowców</i>	<i>37</i>
<i>Tabela 8. Charakterystyka użytych surowców c.d.</i>	<i>38</i>
<i>Tabela 9. Charakterystyka użytych surowców c.d.</i>	<i>39</i>
<i>Tabela 10. Charakterystyka użytych surowców c.d.</i>	<i>40</i>
<i>Tabela 11. Charakterystyka użytych surowców c.d.</i>	<i>40</i>
<i>Tabela 12. Charakterystyka użytych surowców c.d.</i>	<i>42</i>
<i>Tabela 13. Parametry badań reologicznych</i>	<i>45</i>
<i>Tabela 14. Substancje wybrane do badań (preparat w formie żelu)</i>	<i>46</i>
<i>Tabela 15. Substancje wybrane do badań (preparat w formie emulsji)</i>	<i>47</i>
<i>Tabela 16. Bilans masowy</i>	<i>49</i>
<i>Tabela 17. Bilans masowy, dietoksyetan</i>	<i>52</i>
<i>Tabela 18. Bilans masowy, dipropoksyetan</i>	<i>52</i>
<i>Tabela 19. Bilans masowy, dibutoksyetan</i>	<i>53</i>
<i>Tabela 20. Bilans masowy, acetal etylenowy aldehydu benzoowego</i>	<i>53</i>
<i>Tabela 21. Bilans masowy, ketal etylenowy cykloheksanonu</i>	<i>53</i>
<i>Tabela 22. Współczynniki załamania światła otrzymanych acetalu</i>	<i>54</i>
<i>Tabela 23. Substancje które mogą być użyte przez bakterie Desulfovibrio jako źródło węgla</i>	<i>59</i>
<i>Tabela 24. Roztwory podstawowe do sporządzenia pożywki DSM-63</i>	<i>60</i>
<i>Tabela 25. Skład przygotowanych próbek.</i>	<i>61</i>
<i>Tabela 26. Składniki użyte do sporządzenia buforu fosforanowego</i>	<i>62</i>
<i>Tabela 27. Skład ścieku modelowego</i>	<i>62</i>
<i>Tabela 28. Założone warunki procesu</i>	<i>63</i>
<i>Tabela 29. Skład preparatów</i>	<i>65</i>
<i>Tabela 30. Skład preparatów c.d.</i>	<i>65</i>
<i>Tabela 31. Wizualna ocena stanu otrzymanych próbek</i>	<i>66</i>
<i>Tabela 32. Wartości liczbowe parametrów reologicznych modelu Ostwalda de Waele dla preparatów świeżo sporządzonych</i>	<i>71</i>
<i>Tabela 33. Skuteczność preparatów WU1-WU14 na płytce drewnianej</i>	<i>71</i>
<i>Tabela 34. Skuteczność preparatów WU1-WU14 na płytce metalowej</i>	<i>73</i>
<i>Tabela 35. Skład preparatów z Culminalem</i>	<i>76</i>
<i>Tabela 36. Skład preparatów z Methocelem K100M</i>	<i>76</i>
<i>Tabela 37. Wizualna ocena stanu otrzymanych próbek</i>	<i>77</i>

Tabela 38. Wartości liczbowe parametrów reologicznych modelu Ostwalda de Waele dla preparatów serii AD 79	
Tabela 39. Skuteczność preparatów ADM100/1, ADM100/3, ADM100T na płytce drewnianej	79
Tabela 40. Skuteczność preparatów ADM100/1, ADM100/3, ADM100T na płytce metalowej	80
Tabela 41. Zakres temperatury wrzenia dla poszczególnych frakcji	82
Tabela 42. Skład otrzymanych frakcji (na podstawie chromatografii gazowej)	82
Tabela 43. Ilości frakcji estrowych użytych do sporządzenia preparatu	83
Tabela 44. Skład preparatów z dodatkiem Modisurf™ Clarity	84
Tabela 45. Wizualna ocena stanu otrzymanych próbek	85
Tabela 46. Wartości liczbowe parametrów reologicznych modelu Ostwalda de Waele dla preparatów serii MODI	88
Tabela 47. Skuteczność preparatów z serii ADM 100T MODI na płytce drewnianej	88
Tabela 48. Skład preparatów z innymi substancjami aktywnymi	89
Tabela 49. Wizualna ocena stanu otrzymanych próbek	90
Tabela 50. Wartości liczbowe parametrów reologicznych modelu Ostwalda de Waele dla preparatów serii MODI	92
Tabela 51. Skuteczność preparatów NMP 2 i WE 2 na płytce drewnianej	92
Tabela 52. Macierz planowania eksperymentu	93
Tabela 53. Skład preparatów opracowanych zgodnie z planem simpleksowo-centroidowym	94
Tabela 54. Wizualna ocena stanu otrzymanych próbek	94
Tabela 55. Wartości liczbowe parametrów reologicznych	97
Tabela 56. Wyniki pomiaru lepkości dla poszczególnych próbek	97
Tabela 57. Współczynniki regresji równania	99
Tabela 58. Dopasowanie modelu	99
Tabela 59. Wyniki badań odrywania	99
Tabela 60. Współczynniki regresji równania	101
Tabela 61. Dopasowanie modelu	101
Tabela 62. Parametry funkcji użyteczności	102
Tabela 63. Skład preparatu opracowanego na podstawie planowania doświadczeń	103
Tabela 64. Skład preparatów	105
Tabela 65. Wizualna ocena stanu otrzymanych próbek	105
Tabela 66. Skład preparatów	106
Tabela 67. Wizualna ocena stanu otrzymanych próbek	106
Tabela 68. Skład preparatów	107
Tabela 69. Wizualna ocena stanu otrzymanych próbek	108
Tabela 70. Skład preparatów	109
Tabela 71. Wizualna ocena stanu otrzymanych próbek	110
Tabela 72. Skład preparatów	111
Tabela 73. Wizualna ocena stanu otrzymanych próbek	111
Tabela 74. Skład preparatów	112
Tabela 75. Wizualna ocena stanu otrzymanych próbek	112

<i>Tabela 76. Skład preparatów</i>	114
<i>Tabela 77. Wizualna ocena stanu otrzymanych próbek</i>	114
<i>Tabela 78. Skład preparatów</i>	115
<i>Tabela 79. Wizualna ocena stanu otrzymanych próbek</i>	116
<i>Tabela 80. Skład preparatów</i>	117
<i>Tabela 81. Wizualna ocena stanu otrzymanych próbek</i>	117
<i>Tabela 82. Skład preparatów</i>	118
<i>Tabela 83. Wizualna ocena stanu otrzymanych próbek</i>	119
<i>Tabela 84. Skład preparatów</i>	119
<i>Tabela 85. Wizualna ocena stanu otrzymanych próbek</i>	120
<i>Tabela 86. Wartości liczbowe parametrów reologicznych modelu Ostwalda de Waele dla preparatów w formie emulsji</i>	121
<i>Tabela 87. Skuteczność preparatów emulsyjnych na płycie drewnianej</i>	122
<i>Tabela 88. Skład preparatów</i>	125
<i>Tabela 89. Skład preparatów c.d</i>	125
<i>Tabela 90. Wizualna ocena stanu otrzymanych próbek</i>	126
<i>Tabela 91. Wartości liczbowe parametrów reologicznych modelu Ostwalda de Waele dla preparatów emulsyjnych z różnymi substancjami aktywnymi</i>	128
<i>Tabela 92. Skuteczność preparatów zawierających różne substancje aktywne na płycie drewnianej</i>	129
<i>Tabela 93. Skład preparatów</i>	130
<i>Tabela 94. Wizualna ocena stanu otrzymanych próbek</i>	131
<i>Tabela 95. Wartości liczbowe parametrów reologicznych modelu Ostwalda de Waele dla preparatów emulsyjnych z różnymi substancjami aktywnymi</i>	133
<i>Tabela 96. Skuteczność preparatów zawierających różne substancje aktywne na płycie drewnianej</i>	134
<i>Tabela 97. Wyniki zrywania powłoki dla płytki niebieskiej</i>	136
<i>Tabela 98. Wyniki zrywania powłoki dla płytki białej</i>	138
<i>Tabela 99. Wyniki zrywania powłoki dla płytki zielonej</i>	140
<i>Tabela 100. Wyniki zrywania powłoki dla płytki brązowej</i>	143
<i>Tabela 101. Wyniki zrywania powłoki dla płytki białej epoksydowej</i>	145
<i>Tabela 102. Wyniki zrywania powłoki dla płytki srebrnej</i>	147
<i>Tabela 103. Macierz planowania eksperymentu</i>	151
<i>Tabela 104. Skład preparatów opracowanych zgodnie z planem simpleksowo-centroidowym</i>	152
<i>Tabela 105. Wizualna ocena stanu otrzymanych próbek</i>	152
<i>Tabela 106. Wartości liczbowe parametrów reologicznych modelu Ostwalda de Waele</i>	154
<i>Tabela 107. Wyniki pomiaru lepkości dla poszczególnych próbek</i>	154
<i>Tabela 108. Współczynniki regresji równania</i>	156
<i>Tabela 109. Dopasowanie modelu</i>	156
<i>Tabela 110. Parametry funkcji użyteczności</i>	156
<i>Tabela 111. Skład preparatu opracowanego na podstawie planowania doświadczeń</i>	157
<i>Tabela 112. Wyniki analizy chromatograficznej</i>	164

Spis rysunków

<i>Rysunek 1. Podział preparatów do usuwania powłok lakierniczych.....</i>	<i>7</i>
<i>Rysunek 2. Struktura ogólna amidu</i>	<i>11</i>
<i>Rysunek 3. Struktura ogólna amidu kwasu dikarboksylowego</i>	<i>11</i>
<i>Rysunek 4. Struktura ogólna alkoksylowanego alkoholu aromatycznego.....</i>	<i>12</i>
<i>Rysunek 5. Struktura ogólna związku użytego jako substancja aktywna przez Rieth.....</i>	<i>12</i>
<i>Rysunek 6. Struktura przykładowego związku użytego jako substancja aktywna w patencie</i>	<i>13</i>
<i>Rysunek 7. Mechanizm działania preparatu Master Remover.....</i>	<i>18</i>
<i>Rysunek 8. Schemat instalacji do spalania odpadów z piecem obrotowym</i>	<i>23</i>
<i>Rysunek 9. Spalarnia odpadów niebezpiecznych MD – PROECO Spółka z o.o. w Bydgoszczy</i>	<i>24</i>
<i>Rysunek 10. Piec obrotowy w spalarni odpadów niebezpiecznych SARPI Dąbrowa Górnicza Sp. z o.o</i>	<i>24</i>
<i>Rysunek 11. Degradacja preparatu 1 przez połączone kultury Hyphomicrobium sp i Rhodococcus rhodochrous. Trójkąty – toluen; kółka – dichlorometan; kwadraty – aceton</i>	<i>26</i>
<i>Rysunek 12. Efektywność biodegradacji powłoki otrzymanej z poliwęglanoestrodiołu, diizocyjanianu trimetylo-1,6-heksametyleny i butano-1,4-diolu wywołanej za pomocą różnych lipaz</i>	<i>28</i>
<i>Rysunek 13. Układ warstw w lakierowaniu a) fabrycznym, b) renowacyjnym</i>	<i>31</i>
<i>Rysunek 14. Rodzaje adhezji i sił wiązań adhezyjnych</i>	<i>32</i>
<i>Rysunek 15. Miejsca przenikania rozpuszczalników do powłoki malarskiej</i>	<i>33</i>
<i>Rysunek 16. Mechanizm usuwania powłoki lakierniczej preparatem zawierającym nadtlenek wodoru</i>	<i>34</i>
<i>Rysunek 17. Krzywe płynięcia płynów nienewtonowskich reologicznie stabilnych</i>	<i>36</i>
<i>Rysunek 18. Chromatogram otrzymanego rozpuszczalnika estrowego</i>	<i>50</i>
<i>Rysunek 19. Widmo IR rozpuszczalnika estrowego</i>	<i>50</i>
<i>Rysunek 20. Widmo IR dietoksyetanu</i>	<i>54</i>
<i>Rysunek 21. Widmo IR dipropoksyetanu.....</i>	<i>55</i>
<i>Rysunek 22. Widmo IR dibutoksyetanu</i>	<i>56</i>
<i>Rysunek 23. Widmo IR ketalu etylenowego cykloheksanonu</i>	<i>57</i>
<i>Rysunek 24. Widmo IR acetalu etylenowego aldehydu benzoowego</i>	<i>57</i>
<i>Rysunek 25. Obraz mikroskopowy bakterii użytych w badaniach.....</i>	<i>59</i>
<i>Rysunek 26. Płytki po 24 godzinach od nałożenia preparatu. A – płytka A, B – płytka B, C – płytka C.</i>	<i>61</i>
<i>Rysunek 27. Schemat i rysunek bioreaktora do prowadzenia biodegradacji w procesie przepływowym</i>	<i>63</i>
<i>Rysunek 28. Krzywa lepkości preparatu WU4.....</i>	<i>71</i>
<i>Rysunek 29. Krzywa lepkości preparatu WU4 po miesiącu od sporządzenia</i>	<i>70</i>
<i>Rysunek 30. Krzywa lepkości preparatu ADM100T</i>	<i>78</i>
<i>Rysunek 31. Krzywa lepkości preparatu ADM100T MODI 5.1</i>	<i>87</i>
<i>Rysunek 32. Krzywa lepkości preparatu NMP 2.....</i>	<i>91</i>
<i>Rysunek 33. Krzywa lepkości preparatu WE 2</i>	<i>91</i>
<i>Rysunek 34. Dopasowana powierzchnia odpowiedzi dla zamiennej lepkości.....</i>	<i>98</i>
<i>Rysunek 35. Wykres Pareto efektów standaryzowanych.....</i>	<i>98</i>
<i>Rysunek 36. Płytki po badaniu odrywania powłoki</i>	<i>100</i>

<i>Rysunek 37. Dopasowana powierzchnia odpowiedzi dla zamiennej lepkość.....</i>	<i>100</i>
<i>Rysunek 38. Wykres Pareto efektów standaryzowanych.....</i>	<i>101</i>
<i>Rysunek 39. Profile aproksymowanych wartości i użyteczność.....</i>	<i>102</i>
<i>Rysunek 40. Krzywa lepkości preparatu EXXXVD.....</i>	<i>121</i>
<i>Rysunek 41. Krzywa lepkości preparatu ACE 2.....</i>	<i>128</i>
<i>Rysunek 42. Krzywa lepkości preparatu ABen 1.....</i>	<i>132</i>
<i>Rysunek 43. Krzywa lepkości preparatu WDE 1.....</i>	<i>132</i>
<i>Rysunek 44. Krzywa lepkości preparatu WE 1.....</i>	<i>133</i>
<i>Rysunek 45. Wykres radarowy siły potrzebnej na oderwanie powłoki poddanej działaniu preparatami z różnymi substancjami aktywnymi dla płytki niebieskiej.....</i>	<i>137</i>
<i>Rysunek 46. Płytki po badaniu odrywania powłoki (płytką niebieską).....</i>	<i>138</i>
<i>Rysunek 47. Wykres radarowy siły potrzebnej na oderwanie powłoki poddanej działaniu preparatami z różnymi substancjami aktywnymi dla płytki białej.....</i>	<i>139</i>
<i>Rysunek 48. Płytki po badaniu odrywania powłoki (płytką białą).....</i>	<i>140</i>
<i>Rysunek 49. Wykres radarowy siły potrzebnej na oderwanie powłoki poddanej działaniu preparatami z różnymi substancjami aktywnymi dla płytki zielonej.....</i>	<i>141</i>
<i>Rysunek 50. Płytki po badaniu odrywania powłoki (płytką zieloną).....</i>	<i>142</i>
<i>Rysunek 52. Płytki po badaniu odrywania powłoki (płytką brązową).....</i>	<i>144</i>
<i>Rysunek 51. Wykres radarowy siły potrzebnej na oderwanie powłoki poddanej działaniu preparatami z różnymi substancjami aktywnymi dla płytki brązowej.....</i>	<i>145</i>
<i>Rysunek 53. Wykres radarowy siły potrzebnej na oderwanie powłoki poddanej działaniu preparatami z różnymi substancjami aktywnymi dla płytki epoksydowej.....</i>	<i>146</i>
<i>Rysunek 54. Płytki po badaniu odrywania powłoki (płytką epoksydową).....</i>	<i>147</i>
<i>Rysunek 55. Wykres radarowy siły potrzebnej na oderwanie powłoki poddanej działaniu preparatami z różnymi substancjami aktywnymi dla płytki srebrnej.....</i>	<i>148</i>
<i>Rysunek 56. Płytki po badaniu odrywania powłoki (płytką srebrną).....</i>	<i>149</i>
<i>Rysunek 57. Dopasowana powierzchnia odpowiedzi dla zamiennej lepkość.....</i>	<i>155</i>
<i>Rysunek 58. Wykres Pareto efektów standaryzowanych.....</i>	<i>155</i>
<i>Rysunek 59. Profile aproksymowanych wartości i użyteczność.....</i>	<i>157</i>
<i>Rysunek 60. Wykres zmian pH dla próbki PC-DLNa podczas trwania eksperymentu.....</i>	<i>159</i>
<i>Rysunek 61. Zmiany stężenia siarkowodoru podczas trwania eksperymentu.....</i>	<i>160</i>
<i>Rysunek 62. Zmiany ChZT dla próbek PA-K, PB-K, PC-K podczas trwania eksperymentu.....</i>	<i>160</i>
<i>Rysunek 63. Zmiany ChZT dla próbek PA-DLNa, PB-DLNa, PC-DLNa podczas trwania eksperymentu.....</i>	<i>161</i>
<i>Rysunek 64. Zmiany ChZT dla próbek PA, PB, PC podczas trwania eksperymentu.....</i>	<i>161</i>
<i>Rysunek 65. Chromatogram próbki PA-K.....</i>	<i>162</i>
<i>Rysunek 66. Chromatogram próbki PA-DLNa.....</i>	<i>163</i>
<i>Rysunek 67. Chromatogram próbki PA.....</i>	<i>163</i>
<i>Rysunek 68. Zmiany stężenia ChZT przez pierwsze dwie godziny prowadzenia eksperymentu.....</i>	<i>165</i>
<i>Rysunek 69. Zmiany stężenia ChZT przez 24 godziny prowadzenia eksperymentu.....</i>	<i>165</i>
<i>Rysunek 70. Zmiany stężenia ChZT podczas procesu przepływowego, Pomiar 1.....</i>	<i>166</i>

<i>Rysunek 71. Zmiany stężenia ChZT podczas procesu przepływowego, Pomiar 2</i>	<i>166</i>
<i>Rysunek 72. Chromatogram próbki przed poddaniem działaniu osadem czynnym</i>	<i>167</i>
<i>Rysunek 73. Chromatogram próbki po poddaniu działaniu osadem czynnym; (1) mrówczan pentylu;</i>	<i>167</i>
<i>Rysunek 74. Obraz mikroskopowy drobnoustrojów świeżego osadu czynnego</i>	<i>168</i>
<i>Rysunek 75. Obraz mikroskopowy drobnoustrojów adaptowanego osadu czynnego</i>	<i>169</i>
<i>Rysunek 76. Obraz mikroskopowy drobnoustrojów osadu czynnego po biodegradacji odpadów zawierających preparat do usuwania powłok lakierniczych (proces stacjonarny).....</i>	<i>169</i>
<i>Rysunek 77. Obraz mikroskopowy drobnoustrojów osadu czynnego po biodegradacji odpadów zawierających preparat do usuwania powłok lakierniczych (proces przepływowy).....</i>	<i>170</i>

Spis literatury

- [1] Praca zbiorowa, *Powłoki malarsko-lakiernicze*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1983
- [2] Rozporządzenie Ministra Gospodarki, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 14 stycznia 2004 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy przy czyszczeniu powierzchni, malowaniu natryskowym i natryskiwaniu cieplnym.
- [3] Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Społecznej z dnia 23 czerwca 2014 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy.
- [4] Materiały informacyjne firmy EKO-BHL Tuszko, *Urządzenia do odlakierowania detali*, [online – dostęp: 18 styczeń 2014] Dostępny w Internecie: <http://eko-bhl.pl/pl/urządzenia-do-odlakierowania-detali>
- [5] Materiały informacyjne firmy Arena Comet SCS Polska, *Czyszczenie termiczne*, [online – dostęp: 18.01.2014] Dostępny w Internecie: <http://www.arenacomet.pl/pl/CZYSZCZENIE%20TERMICZNE>
- [6] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 7 listopada 2014 r. w sprawie standardów emisyjnych dla niektórych rodzajów instalacji, źródeł spalania paliw oraz urządzeń spalania lub współspalania odpadów
- [7] Materiały informacyjne firmy Sarpi Dąbrowa Górnicza, *Spalanie*, [online – dostęp: 20.01.2014] Dostępny w internecie: <http://www.sarpi.pl/podstrony-spalanie.php>
- [8] Oleniacz R., Rutowicz L., *Wpływ dużej spalarni odpadów przemysłowych i niebezpiecznych na jakość powietrza*, Geomatics and environmental engineering, 2007, 1, 83-92
- [9] Pikon K., Grabski T., *Spalanie odpadów niebezpiecznych – studium przypadku*, Archives of Waste Management and Environmental Protection, 2006, 4, 57-68
- [10] Raport Komisji Europejskiej, *Methylene chloride: Advantages and Drawbacks of Possible Market Restrictions in the EU*, [online – dostęp: 08.07.2013]. Dostępny w Internecie: http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/files/studies/tno-methylene_chloride_en.pdf
- [11] Raport Komisji Europejskiej, *Impact Assessment of Potential Restrictions on the Marketing and Use of Dichloromethane in Paint Strippers*, [online – dostęp: 08.07.2013]. Dostępny w Internecie: http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/files/markrestr/j549_dcm_final_report_en.pdf
- [12] Decyzja Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) NR 455/2009/WE z dnia 6 maja 2009 r.

zmieniającą dyrektywę Rady 76/769/EWG w zakresie ograniczeń we wprowadzaniu do obrotu i stosowaniu dichlorometanu

[13] Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r [online - dostęp 31.10.2012]. Dostępny w Internecie: http://www.chemikalia.gov.pl/informacje_ogolne4.html.

[14] Biuletyn informacyjny Polskiego Związku Przemysłu Kosmetycznego, *Planowany zakaz stosowania N-metylo-2-pirolidonu*, [online - dostęp 31.10.2012]. Dostępny w Internecie: <http://www.kosmetyczni.pl/aktualnosc.php?f=386>.

[15] Rozporządzenie komisji (UE) Nr 1282/2001 z dnia 28 listopada 2011 [online - dostęp 31.10.2012]. Dostępny w Internecie: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:328:0022:0029:PL:PDF>.

[16] Materiały informacyjne firmy Foster Chemia, *Biuletyn informacyjny*, [online – dostęp: 02.01.2014]. Dostępny w internecie: <http://www.fosterchemia.pl/file/foster.pdf>

[17] Elber G., *The Bare Facts About Paint Strippers*, PaintPRO, 2000, 3, [online – dostęp: 02.01.2014]. Dostępny w internecie: http://www.paintpro.net/Articles/PP303/PP303_strippers.cfm

[18] Patent nr US6235694, Pearl R.E., *Latex paint remover*, 22.05.2001.

[19] Patent nr US6001192, Lallier J-P., Fouquay S., *Paint stripping composition*, 14.12.1999

[20] Patent nr US6465405, Vitomir S., *Paint stripper compositions*, 15.10.2002

[21] Materiały informacyjne firmy Ecoprocote, *Oferta*, [online – dostęp: 02.01.2014]. Dostępny w internecie: <http://www.ecoprocote.com/Soy-It-Polyurethane-Stripper-1-Gal-p/ste-4010-1.htm>

[22] Materiały informacyjne firmy Ecoprocote, *Oferta*, [online – dostęp: 2.01.2014]. Dostępny w internecie: <http://www.ecoprocote.com/EcoFast-HD-Paint-Stripper-p/efhd-100gs.htm>

[23] Materiały informacyjne firmy Fanmar, *Oferta*, [online – dostęp: 02.01.2014]. Dostępny w internecie: http://www.fanmar.com/paint-removal/index0.php?option=com_content&view=article&id=32:franmar-paint-removal-soy-gel-paint-and-rethane&catid=29

[24] Patent nr US7087566, Shireman D.E., *Paint removing composition*, 08.08.2006.

[25] Patent nr US6159915, Machac, J.R., Jr, Marquis E.T, Woodrum S.A., Darragas K., *Paint and coating remover*, 12.12.2000.

[26] Patent nr US5932530, Radu G., Maruyama S., *N-methylpyrrolidone, dimethyl ester and terpene-containing, paint removing composition*, 03.08.1999.

- [27] Patent nr US20060229220, Hawes C.L., Shireman D.E., *Color changing paint removing composition*, 12.10.2006.
- [28] Patent nr US6923873Pageau, D., Marcu E., Aston D., *Paint stripping composition and method of using the same*, 02.08.2005.
- [29] Patent nr CA 2331439, Pageau D., Marcu E., Aston D., *Paint stripping composition and method of using the same*, 19.01.2001.
- [30] Patent nr US5990062, Summerfield S.R., Clark M.W., Wilson N.R., Moore M.E., Vivian T.A., Hofacker S.A., *Low toxicity paint stripper*, 23.11.1999.
- [31] Patent nr WO9729158, European Patent EP0879267B1, Belt J.L., Zieleniewski A.T., *Paint Remover*, 2001).
- [32] Patent nr US6358907, Vitomir S., *Aerosol formulations*, 19.03.2002
- [33] Patent nr EP0860482B1, Distaso J., DeGuzman A.G., *Paint-stripping formulations, their preparation and use*, 25.02.1998.
- [34] Patent nr WO2008/142562, European Patent EP2152816A1, Brailsford M., *Biodegradable ecological paint remover*, 27.11.2008).
- [35] Patent nr US2010326479, Brailsford M., Dormon S.M., *Paint remover*, 30.12.2010.
- [36] Patent nr US20050026799, Detar M., Connelly F., *Water-based paint stripper*, 03.02.2005.
- [37] Patent nr US6586380, Marquis E.T., Baldwin R.E., *Paint and coating remover*, 01.07.2003.
- [38] Patent nr US6174847, Lallier J.-P., *Composition for stripping paints varnishes or lacquers*, 16.01.2001.
- [39] Patent nr US2010/0326479, Brailsford M., Dormon S.M., *Paint remover*, 30.12.2010.
- [40] Patent nr WO99/32564, European Patent EP1040170A1, Summerfield S., Clark M., Wilson N.R., Moore M.E., Vivian T.A., Hofacker S., *Low toxicity paint stripper*, 01.07.1999).
- [41] Australian Patent Application 2007902248, Brailsford M., *Biodegradable ecological paint remover*, 30.04.2007.
- [42] Patent nr WO2006/071194, Samuelsson A., *Agent to remove paint, lacquer, glue, plastic or similar from objects and use of it*, 06.07.2006.
- [43] Patent nr US7485608, Perlman D., *pH-buffered alkylene carbonate nail polish and paint remover*, 03.03.2009.
- [44] Patent nr US6548464, Machac J.R., Jr., Chung-Yit Nieh E., Woodrum S.A., Marquis E.T., *Pains stripper for aircraft and other multicoat systems*, 15.04.2003.

- [45] Patent nr US6040284, Marquis E.T., Baldwin R.E., *Paint coating remover comprising propylenecarbonate and hydrogen peroxide*, 21.03.2000.
- [46] Patent nr US20060058208, Ventura M., Bolkan S., Ashley R.F., *Paint & Ink remover two-phase system*, 16.03.2006.
- [47] Patent nr WO0142376A1, Marquis E.T., Baldwin R.E., Machac J.R., Jr., Darragas K., Woodrum S.A., *Thickened paint and coating remover*, 14.06.2001.
- [48] Patent nr US616906, Machac J.R., Jr., Marquis E.T., Woodrum S.A., *Paint and coating remover*, 02.01.2001.
- [49] Patent nr US6417149, Wojcik, G., *Paint stripping composition and process containing methyl benzoate and formic acid*, 09.07.2002.
- [50] Patent nr US6624222, Kestyn P.E., Chen A.T., Zhao H., *Environmentally safe paint stripper emulsion*, 23.08.2003.
- [51] Patent nr US6790891, Kestyn P.E., Chen A.T., Zhao H., *Environmentally safe paint stripper*, 14.08.2004.
- [52] Patent nr WO2010/084159, European Patent EP2384359A1, Bourdette A., Zanetto J.-E., Lasnet de Lanty P., *Stripping composition*, 29.07.2010.
- [53] Patent nr US6395103, Machac, Jr J.R., Marquis E.T., Woodrum S.A., *Degreasing compositions*, 28.05.2002.
- [54] Patent nr US6673157, McKim A.S., Kvakovszky G., Schmidheiser J.E., *Methods for stripping paint with DMSO containing compositions*, 06.01.2004.
- [55] Patent nr US6797684, Henneberry M., Snively J.A., Vasek G.J., Datta R., *Biosolvent composition of lactate ester and D-limonene with improved cleaning and solvating properties*, 28.09.2004.
- [56] Patent nr US6534461, Lallier J.-P., *Stripping composition which can be used in particular in the construction and yachting field*, 18.03.2003.
- [57] Patent nr EP2345702, Valls R., Bigorra Llosas J., Graupera E., Raya J., *Paint and coating remover compositions*, 20.07.2011.
- [58] Patent nr WO03052004, Hensley Ch.H., *Cyclic ether based paint remover*, 26.06.2003.
- [59] Patent nr US7482316, Wilson N.R., Murphy, M.A., Jr., *Water-based flushing solution for paint and other coatings*, 27.01.2009.
- [60] Patent nr EP1918322A1, Foster K.E., Ciemiega M.S., *Paint stripper with corrosion inhibitor for aluminum*, 31.10.2007.
- [61] Patent nr US20030119688, Rehm H.-J., Spei B., *Organic paint stripper*, 26.06.2003.

- [62] Patent nr US2012/0040880, Rieth L. R., Tjosass M. J., Yontz D. J., *Carboxy ester ketal removal compositions, method of manufacture, and uses thereof*, 16.02.2012.
- [63] Patent nr WO2010/122515, European Patent EP2421922A1, Adami G., *Paint stripping composition and device for application thereof for paint stripping by pell-off*, 28.10.2010
- [64] Patent nr US6169061, Machac J.R., Jr.; Marquis E.T., Woodrum S.A., *Paint and coating remover*, 02.01.2001
- [65] Patent nr EP1772496A1, *Graffiti remover, paint stripper, degreaser*, 11.09.2000.
- [66] Patent nr US7449437, Gross S.F., Barabash M.J., Hessel J.F., *Graffiti remover, paint stripper, degreaser*, 11.11.2008.
- [67] Materiały informacyjne firmy Lotus Biotechnology, *Hydroxypropyl methyl cellulose production technology and applications*, [online – dostęp: 08.07.2013]. Dostępny w Internecie: <http://www.lotus-biotech.com/en/shownews.asp?id=188>
- [68] Burdock G.A., *Safety assessment of hydroxypropyl methylcellulose as a food ingredient*, Food and Chemical Toxicology, 2007, 45, 2341–2351
- [69] Materiały informacyjne firmy Hercules, *Culminal methylcellulose, methylhydroxyethylclulose, methylhydroxypropylcellulose physical and chemical properties*, „ [online – dostęp: 08.07.2013]. Dostępny w Internecie: http://www.brenntagsspecialties.com/en/downloads/Products/Multi_Market_Principals/Aqualon/Culminal_MC_Booklet.pdf
- [70] Patent nr US6096699, Bergemann E.P., Opre J.E., Henneberry M., *Environmentally friendly solvent*, 01.08.2000.
- [71] Materiały informacyjne firmy Elements, *BioGel Graffiti Remover*, [online – dostęp: 08.08.2013]. Dostępny w internecie: <http://www.parish-supply.com/msds/0042401.pdf>.
- [72] Patent nr US6824623, Gross S.F., Barabash M.J., Hessel J.F., *Graffiti remover, paint stripper, degreaser*, 30.11.2004.
- [73] Patent nr WO0121719A1, Gross S.F., Barabash M.J., Hessel J.F., *Graffiti remover, paint stripper, degreaser*, 29.03.2001.
- [74] Materiały reklamowe firmy Atotech, *Master Remover – Technologia Usuwania Lakieru*, [online – dostęp: 18.01.2014]. Dostępny w internecie: http://www.atech.com/data/Atotech Poland/Master Remover-Broszurka_PL.pdf.
- [75] Kulczyński M., *Master Remover – biotechnologiczny innowacyjny proces przemysłowego usuwania lakieru*, Lakiernictwo przemysłowe, 2007, 6(50), 52.
- [76] Materiały informacyjne firmy Atotech, *KleerAid Biotechnologiczny proces odseparowania farby ekonomiczny i przyjazny dla środowiska*, [online – dostęp: 18.01.2014].

Dostępny w Internecie: [http://www.atotech.com/data/Atotech Poland/KleerAid_Broszura_PL.pdf](http://www.atotech.com/data/Atotech_Poland/KleerAid_Broszura_PL.pdf).

[77] Patent nr US8202424, Almadidy A., Lavayssierre N., *Microbial degradation of water-borne paint containing high levels of organic solvent*, 19.06.2012.

[78] Kurowski G., Vogt O., Ogonowski J., *Wiadomości chemiczne*, 2013, 67, 3-4

[79] Biuletyn informacyjny Agencji Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (*United States Environmental Protection Agency*), [online – dostęp 2013-07-10]. Dostępny w Internecie: http://www.epa.gov/oppt/existingchemicals/pubs/TSCA_Workplan_Chemical_Risk_Assessment_of_NMP.pdf

[80] Biuletyn informacyjny firmy BASF Corporation, [online – dostęp 10.07.2013]. Dostępny w Internecie: http://www2.basf.us/diols/pdfs/nmp_brochure_biod.pdf

[81] Biuletyn informacyjny Departamentu Zdrowia Publicznego Stanu California (*The California Department of Public Health*), [online – dostęp 31.10.2012]. Dostępny w Internecie: <http://www.cdph.ca.gov/programs/hesis/Documents/nmp.pdf>.

[82] Rozporządzenie ministra środowiska z dnia 29 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów

[83] Plan gospodarki odpadami miasta Rzeszowa na lata 2008 – 2011 z uwzględnieniem lat 2012 – 2015, [online – dostęp: 08.07.2013]. Dostępny w Internecie: <http://bip.erzeszow.pl/file/15856/pgo.pdf>

[84] Wojewódzki plan gospodarki odpadami dla Województwa Dolnośląskiego 2012, [online - dostęp: 08.07.2013]. Dostępny w Internecie: <http://bip.umwd.dolnyslask.pl/plik.php?id=22328>

[85] Plan gospodarki odpadami Województwa Kujawsko – Pomorskiego na lata 2012 – 2017 z perspektywą na lata 2018 – 2023, [online - dostęp: 08.07.2013]. Dostępny w Internecie: http://www.kujawsko-pomorskie.pl/pliki/srodowisko/20121001_plan/PGO_uchwalony_24_09_2012.pdf

[86] Plan gospodarki odpadami dla Województwa Lubelskiego 2017, [online - dostęp: 08.07.2013]. Dostępny w Internecie: http://www.lubelskie.pl/img/userfiles/files/PDF/Ochrona_Srodowiska/nowe_do_aktualizacji_PGO/WPGO_18_lipca_z_nr_uchwaly.pdf

[87] Plan gospodarki odpadami dla Województwa Lubuskiego na lata 2012-2017 z perspektywą do 2020 roku, [online - dostęp: 08.07.2013]. Dostępny w Internecie: http://lubuskie.pl/uploads/projekt_Planu_gospodarki_odpadami_dla_województwa_lubuskiego_na_lata_2012-2017_z_perspektywą_do_2020.pdf

- [88] Wojewódzki plan gospodarki odpadami dla Województwa Łódzkiego 2012, [online - dostęp: 08.07.2013]. Dostępny w Internecie: <http://uml.lodz.pl/get.php?id=4293>
- [89] Plan gospodarki odpadami Województwa Małopolskiego, [online - dostęp: 08.07.2013]. Dostępny w Internecie: <http://www.malopolskie.pl/Pliki/2012/PGOWM.pdf>
- [90] Wojewódzki plan gospodarki odpadami dla Mazowsza na lata 2012 – 2017 z uwzględnieniem lat 2018 – 2023, [online - dostęp: 08.07.2013]. Dostępny w Internecie: <http://www.otwock.pl/dokumenty/2012/WPGO.pdf>
- [91] Plan gospodarki odpadami dla Województwa Opolskiego na lata 2012-2017, [online - dostęp: 08.07.2013]. Dostępny w Internecie: <http://bip.strzelceopolskie.pl/docs/1plangospodarkiodpadamidl.pdf>
- [92] Plan gospodarki odpadami Województwa Podkarpackiego, [online - dostęp: 08.07.2013]. Dostępny w Internecie: http://www.sejmik.podkarpackie.pl/images/stories/file/IV/XXIII/wpgo_czerwiec.pdf
- [93] Plan gospodarki odpadami Województwa Podlaskiego na lata 2012-2017, [online], [dostęp: 2013-07-08]. Dostępny w Internecie: http://www.wrotapodlasia.pl/NR/rdonlyres/6B367590-C939-4230-8E4A-6BA7B9EBA6AD/0/WPGO_20122017.pdf
- [94] Plan gospodarki odpadami dla Województwa Pomorskiego 2018, [online - dostęp: 08.07.2013] Dostępny w Internecie: http://http://urząd.pomorskie.eu/res/umwp/dokumenty/pos_pgo/pgo_wp_2018_ostateczny_sejmik.pdf
- [95] Plan gospodarki odpadami dla Województwa Śląskiego 2014, [online – dostęp: 08.07.2013]. Dostępny w Internecie: <http://www.slaskie.pl/zalaczniki/2012/08/31/1346329324/1346401766.pdf>
- [96] Plan gospodarki odpadami dla Województwa Świętokrzyskiego 2012 – 2018, [online - dostęp: 2013-07-08]. Dostępny w Internecie: http://www.sejmik.kielce.pl/temp/zdjecia_kat/32403/wpgo_2012_2018.pdf
- [97] Plan gospodarki odpadami dla Województwa Wielkopolskiego na lata 2012 – 2017, [online – dostęp: 08.07.2013]. Dostępny w Internecie: http://www.bip.umww.pl/pliki/2012/DSR/pgo_wielkopolska_2012_2017.pdf
- [98] Plan gospodarki odpadami dla Województwa Zachodniopomorskiego na lata 2012-2017 z uwzględnieniem perspektywy na lata 2018-2023, [online - dostęp: 08.07.2013]. Dostępny w Internecie: https://bip.wzp.pl/attachments/33986_WPGO%20czerwiec%202012-za%C5%82%C4%85cznik%20do%20uchwa%C5%82y%20sejmiku.pdf

- [99] Ustawa o odpadach z dnia 14 grudnia 2012 r. (Dz.U. z 2013 r. poz. 21) [online - dostęp: 08.07.2013]. Dostępny w Internecie: <http://www.dziennikustaw.gov.pl/DU/2013/21/10021>
- [100] Decyzja Marszałka Województwa Wielkopolskiego w sprawie pozwolenia zintegrowanego na prowadzenie instalacji do unieszkodliwiania odpadów niebezpiecznych dla firmy Presseko Sp. z o.o. [online - dostęp: 08.07.2013]. Dostępny w Internecie: <http://www.presseko.pl/assets/decyzja-presseko.pdf>
- [101] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 21 marca 2002 r. w sprawie wymagań dotyczących prowadzenia procesu termicznego przekształcania odpadów [online - dostęp: 08.07.2013]. Dostępny w Internecie: <http://isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20020370339>
- [102] Bilitewski B., Härdtle G., Marek K., Podręcznik gospodarki odpadami, Wydawnictwo Seidel-Przywecki, Warszawa 2006
- [103] Praca zbiorowa, Skrypt Spalanie i paliwa, Wrocław 2006, [online - dostęp: 08.11.2013], Dostępny w internecie: http://www.spalanie.pwr.wroc.pl/dydaktyka/Spalanie/spalanie_skrypt.htm
- [104] Materiały informacyjne firmy MD-ProEco, [online - dostęp: 08.11.2013], Dostępny w internecie: <http://www.mdproeco.pl/>
- [105] Sarna M., Mokrzycki E., Uliasz-Bocheńczyk A., Paliwa alternatywne z odpadów dla cementowni – doświadczenia Lafarge Cement Polska S.A., Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej, 2003, 21, 309 – 316, dostępny w internecie http://www.min-pan.krakow.pl/se/publikacje/03_13mub_um.pdf
- [106] Materiały informacyjne Stowarzyszenia Producentów Cementu, [online - dostęp: 08.11.2013], Dostępny w Internecie: http://www.polskicement.pl/files/Pages/104/uploaded/10_69.pdf
- [107] Materiały informacyjne firmy Lafarge, *Paliwa alternatywne*, [online - dostęp: 08.11.2013], Dostępny w internecie: <http://www.lafarge.pl/Paliwa%20Alternatywne.pdf>
- [108] Unieszkodliwianie odpadów niebezpiecznych w piecach cementowych [online - dostęp: 08.11.2013], Dostępny w internecie :http://zasoby1.open.agh.edu.pl/dydaktyka/inzynieria_srodowiska/c_utylizacja_odpadow/index1.php?menu=06&domenu=06&nrPorzadkowy=5&strona=0&podMenu=T&wczytaj=technologie/piece_cementowe/opis.htm
- [109] Decyzja Marszałka Województwa Śląskiego w sprawie pozwolenia zintegrowanego dla instalacji do odzysku odpadów niebezpiecznych dla firmy Ekamax Sp. z o.o. , [online - dostęp: 08.11.2013]. Dostępny w Internecie: <http://www.ekomax.com.pl/pobierz/13/pozwo>

lenie-zintegrowane-zmiana-decyzja-marszalka-wojewodztwa-slaskiego.html

[110] Decyzja Marszałka Województwa Opolskiego w sprawie pozwolenia zintegrowanego dla instalacji do odzysku odpadów niebezpiecznych dla firmy Solveco Sp. z o.o. , [online - dostęp: 08.11.2013]. Dostępny w Internecie: http://www.solveco.pl/download2/decyzja_310708.pdf

[111] Decyzja Marszałka Województwa Pomorskiego w sprawie pozwolenia zintegrowanego dla instalacji do odzysku odpadów niebezpiecznych dla firmy Fenix Sp. z o.o. , [online - dostęp: 08.11.2013]. Dostępny w Internecie: <http://www.rozpuszczalniki.pl/decyzja.pdf>

[112] Arquiga M. C., Canter L. W., Robertson J. M., *Microbiological characterization of the biological treatment of aircraft paint stripping wastewater*, Environmental Pollution, 1995, 89, 189-195

[113] Vanderberg-Twary L., Steenhoudt K., Travis B.J., Hanners J. L., Foreman T. M., Brainard J. R., *Biodegradation of paint stripper solvents in a modified gas lift loop bioreactor*, Biotechnology and bioengineering, 1997, 55, 163-169

[114] Giacomucci L., Toja F., Sanmartín P., Toniolo L., Prieto B., Villa F., Cappitelli F., *Degradation of nitrocellulose-based paint by Desulfovibrio desulfuricans ATCC 13541*, Biodegradation, 2012, 23, 705

[115] Ishfaq S., Ali N., Tauseef I., Khattak M. N. K., Shinwari Z. K., Ali M. I., *Analysis of paint degradation by fungal and bacterial species*, Pakistan Journal Of Botany, 2015, 47, 753

[116] Dwipayana dan Herto Dwi Ariesyady, *Identification of bacterial diversity in waste recycling paint sludge by conventional microbiological technique*, [online - dostęp: 11.10.2015] Dostępny w Internecie: http://www.ftsl.itb.ac.id/kk/rekayasa_air_dan_limbah_cair/wp-content/uploads/2010/11/pe-ww7-dwipayana-15305020.pdf

[117] Wojturska J., *Degradacja enzymatyczna powłok poliuretanowych*, Ochrona przed Korozją, 2009, 52(12), 595

[118] Halim A., El-Sayed M. M., Mahmoud W. M., Davis E.M., Coughlin R.W., *Biodegradation of Polyurethane Coatings by Hydrocarbon-Degrading Bacteria*, International Biodeterioration & Biodegradation, 1996, 37, 69-79

[119] Gautam R., Bassi A.S., Yanful E.K., Cullen E., *Biodegradation of automotive waste polyester polyurethane foam using Pseudomonas chlororaphis ATCC55729*, International Biodeterioration & Biodegradation, 2007, 60, 245-249

[120] Howard G.T., *Microbial biodegradation of polyurethane*, Recent Developments in Polymer Recycling, 2011: 215-238

- [121] Howard G.T., *Biodegradation of polyurethane: a review*, International Biodeterioration & Biodegradation, 2002, 49, 245-252
- [122] Zakłady Azotowe w Tarnowie Mościcach S.A., materiały ds. Ekologii, Tarnów, 2002.
- [123] Krzysztoforski A., Rygiel S., *Produkcja cykloheksanonu. Od fenolu do benzenu i z powrotem?*, Przemysł Chemiczny, 2016, 95, 1055-1060
- [124] Materiały informacyjne Grupy Azoty S.A. Niepublikowane
- [125] Burakowski T., Wierzchoń T., *Inżynieria powierzchni metali*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1995
- [126] Tomczyk T., *Lakiery bezbarwne*, Autonaprawa, 2011, 11, 20-21
- [127] Ulbrich D., *Badanie połączenia adhezyjnego powłoki z podłożem*, Praca doktorska, Poznań 2015
- [128] Baldan A., *Adhesion phenomena in bonded joint*, International Journal of Adhesion & Adhesives, 2012, 38, 95–116
- [129] Żenkiewicz M., *Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2000
- [130] Rudawska A., *Wybrane zagadnienia konstytuowania połączeń adhezyjnych jednorodnych i hybrydowych*, Monografie – Politechnika Lubelska, Lublin 2013
- [131] Krawczyk-Kłys I., Jaruga I., *Właściwości adhezyjne powierzchni*, Technologia i Jakość Wytrobów 59, 2014
- [132] Arif Butt M., Chughtai A., Ahmad J., Ahmad R., Majeed U., Khan I.H., *Theory of Adhesion and its Practical Implications*, Journal of Faculty of Engineering & Technology, 2007
- [133] Schmidt R.G., Bell J.P. (1986) Epoxy adhesion to metals. In: Dušek K. (eds) Epoxy Resins and Composites II. Advances in Polymer Science, vol 75. Springer, Berlin, Heidelberg
- [134] Ahola P., *Adhesion between paints and wooden substrates: effects of pre-treatments and weathering of wood*, Materials and Structures, 1995, 28, 350-356
- [135] O'Donoghue M., Garrett R., Graham R., Datta V.J., White D., Peer L., Chemical Strippers and Surface-Tolerant Coatings: A Tandem Approach for Steel and Concrete [online: 30.01.2017] Dostępny w internecie: http://www.paintsquare.com/library/articles/Technology_Chemical_Strippers_and_Surface_Tolerant_Coatings.pdf
- [136] Tator K. B., *Coating Deterioration*, ASM Handbook, Volume 5B, Protective Organic Coatings

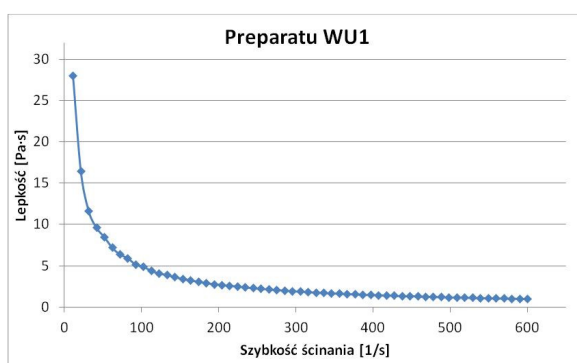
- [137] Hare C.H., *Effects of Solvents on Coating Films*, Journal of Protective Coatings & Linings, 1997, 5, 69-81
- [138] Kembłowski Z., *Reometria płynów nienewtonowskich*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1973
- [139] Kiljański T., Dziubiński M., Sęk J., Antosik K., *Wykorzystanie pomiarów właściwości reologicznych płynów w praktyce inżynierskiej*, Warszawa 2009
- [140] Specyfikacja techniczna, *Methocel K100M FG*, Brenntag Polska Sp. z o.o. 04.10.2013
- [141] Specyfikacja techniczna, *Culminal™ methylcellulosed erivatives*, Ashland
- [142] Odom J., Singleton R. Jr., *The Sulfate-Reducing Bacteria: Contemporary Perspectives*, Springer-Verlag, New York 1993
- [143] Miksch K., Sikora J., *Biotechnologia ścieków*, Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa 2010

Aneks

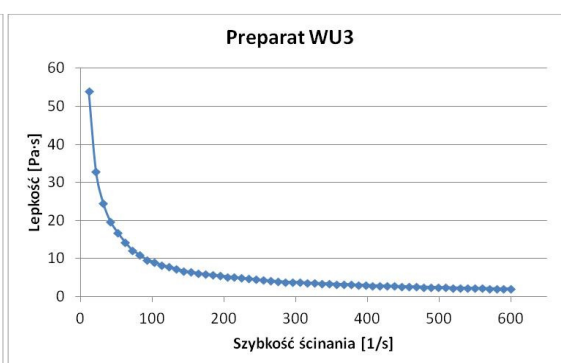
Wyniki pomiarów lepkości

Krzywe lepkości preparatów z serii WU

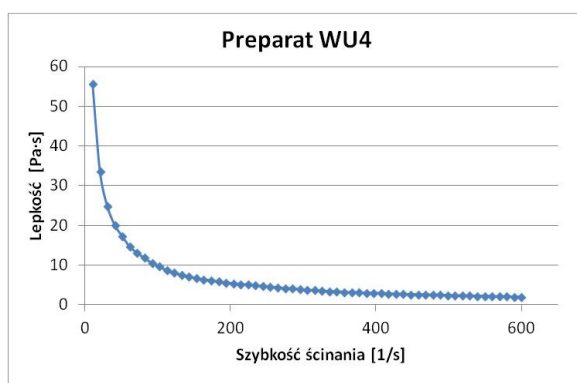
Krzywe lepkości wykonane po sporządzeniu preparatu



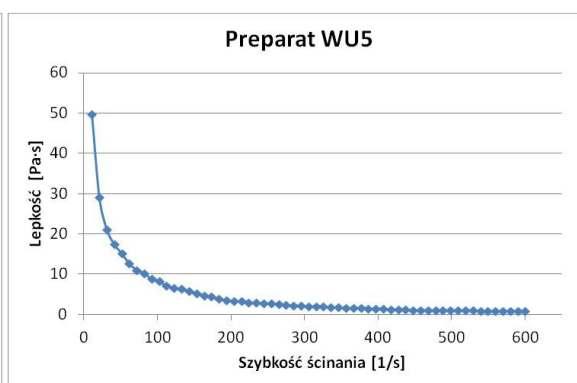
Rysunek 1. Krzywa lepkości preparatu WU1



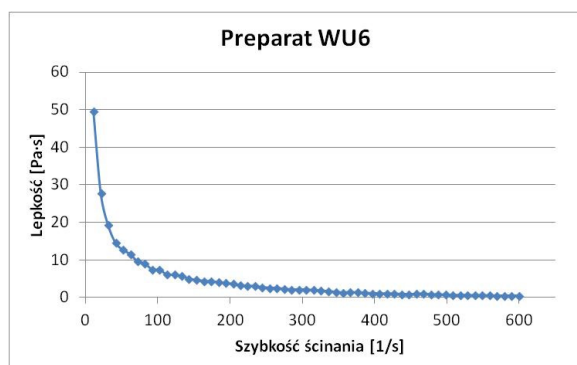
Rysunek 2. Krzywa lepkości preparatu WU3



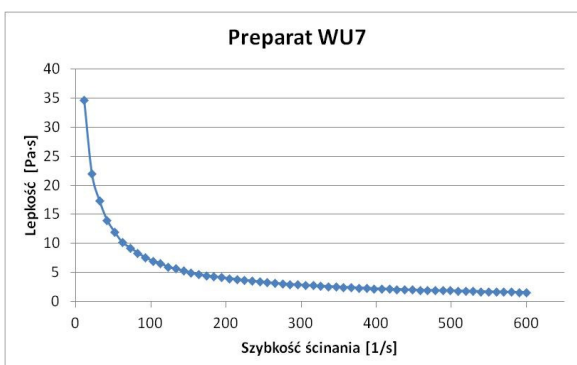
Rysunek 3. Krzywa lepkości preparatu WU4



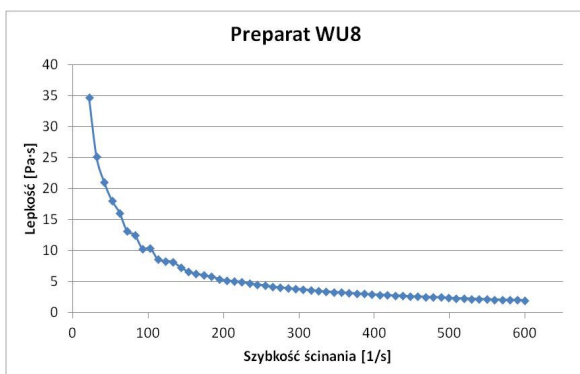
Rysunek 4. Krzywa lepkości preparatu WU5



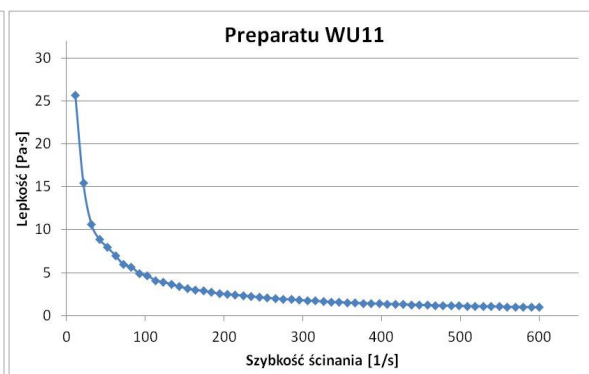
Rysunek 5. Krzywa lepkości preparatu WU6



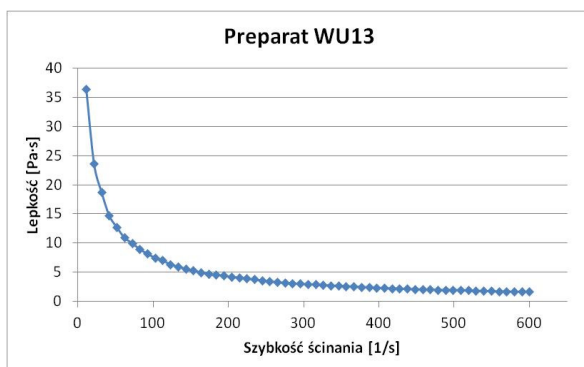
Rysunek 6. Krzywa lepkości preparatu WU7



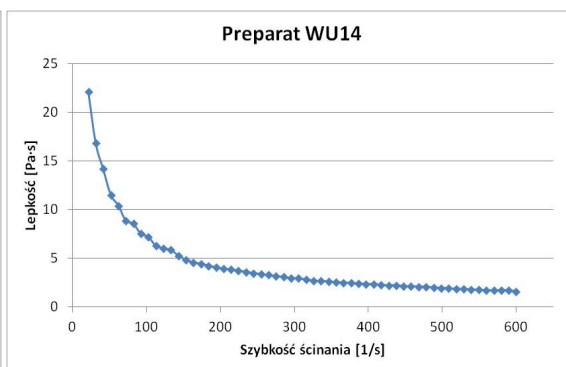
Rysunek 7. Krzywa lepkości preparatu WU8



Rysunek 8. Krzywa lepkości preparatu WU11

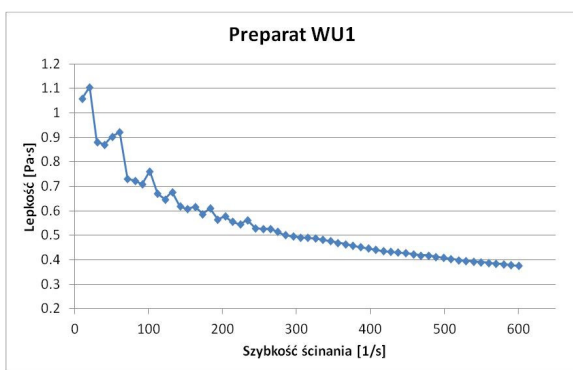


Rysunek 9. Krzywa lepkości preparatu WU13

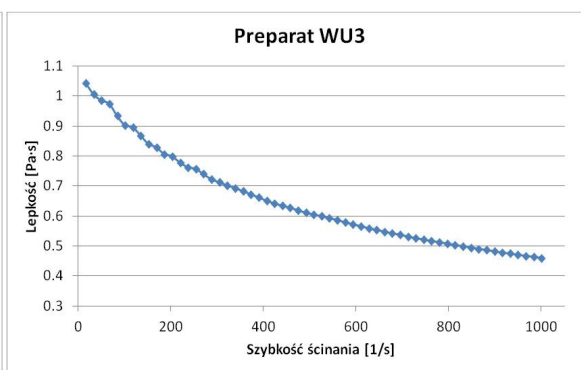


Rysunek 10. Krzywa lepkości preparatu WU14

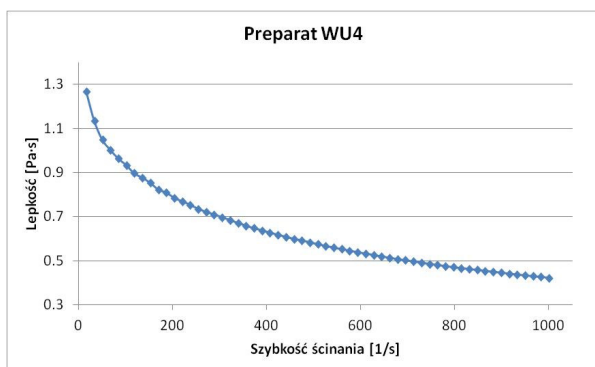
Krzywe lepkości sporządzone po miesiącu od sporządzenia preparatu



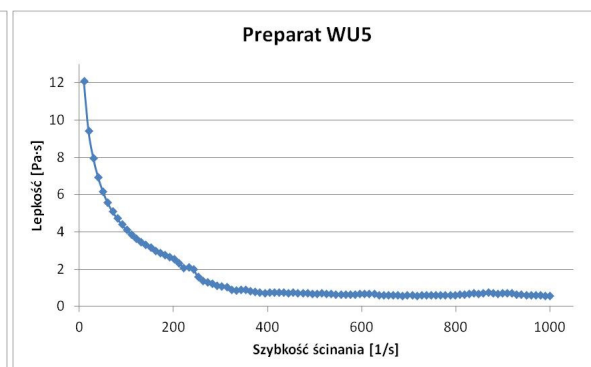
Rysunek 11. Krzywa lepkości preparatu WU1
po miesiącu od sporządzenia



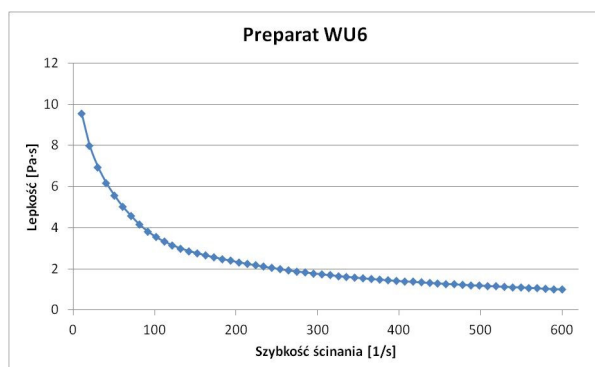
Rysunek 12. Krzywa lepkości preparatu WU3
po miesiącu od sporządzenia



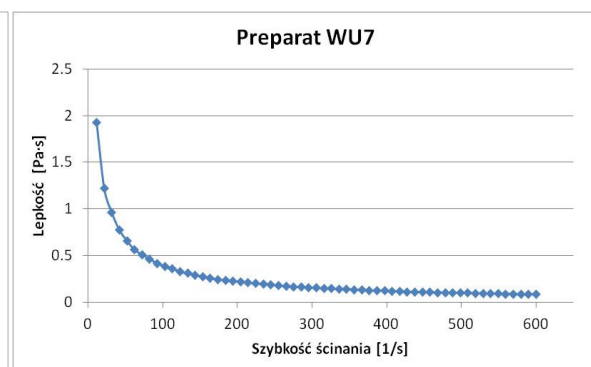
Rysunek 13. Krzywa lepkości preparatu WU4 po miesiącu od sporządzenia



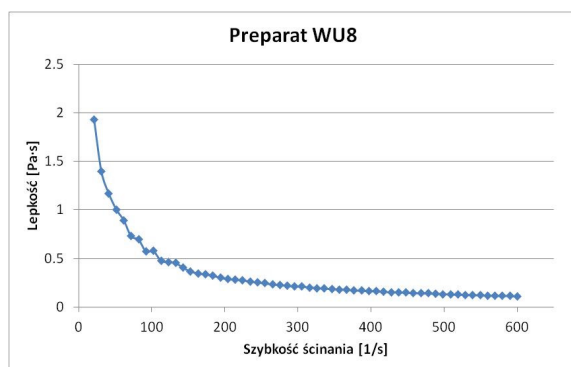
Rysunek 14. Krzywa lepkości preparatu WU5 po miesiącu od sporządzenia



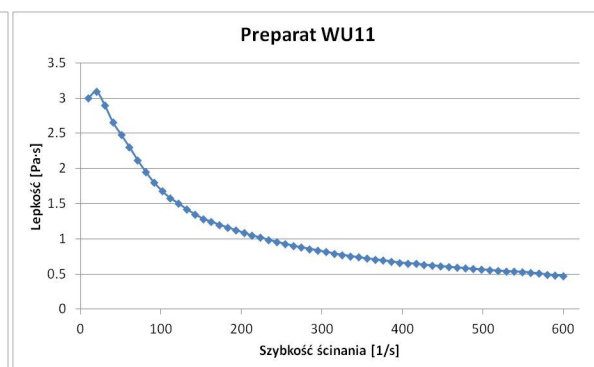
Rysunek 15. Krzywa lepkości preparatu WU6 po miesiącu od sporządzenia



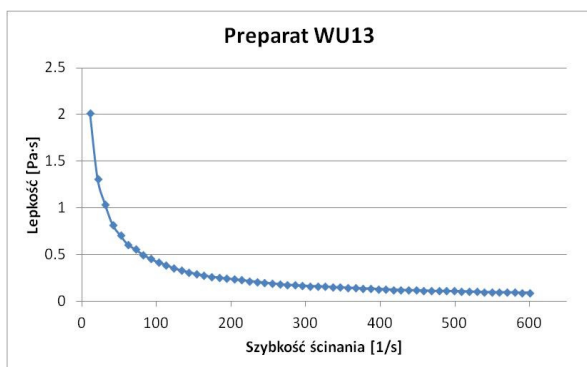
Rysunek 16. Krzywa lepkości preparatu WU7 po miesiącu od sporządzenia



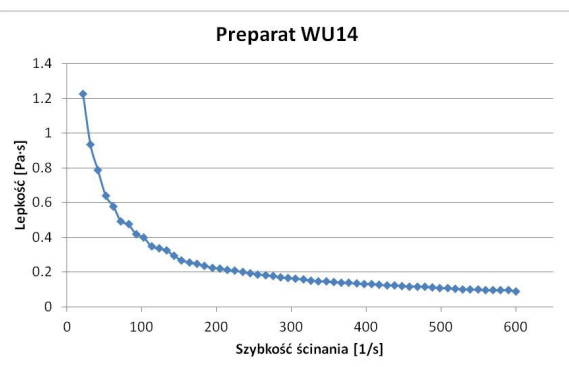
Rysunek 17. Krzywa lepkości preparatu WU8 po miesiącu od sporządzenia



Rysunek 18. Krzywa lepkości preparatu WU11 po miesiącu od sporządzenia

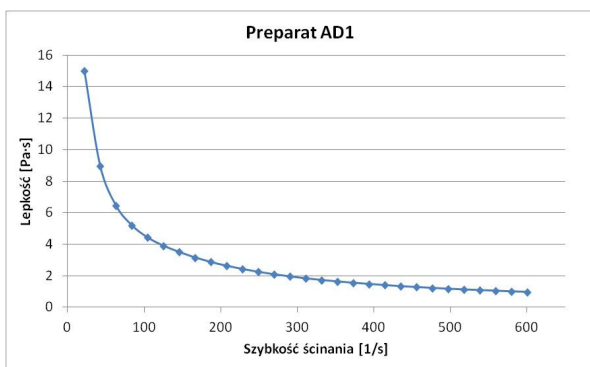


Rysunek 19. Krzywa lepkości preparatu WU13 po miesiącu od sporządzenia

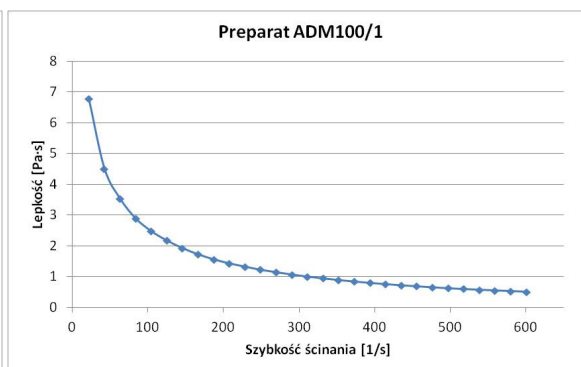


Rysunek 20. Krzywa lepkości preparatu WU14 po miesiącu od sporządzenia

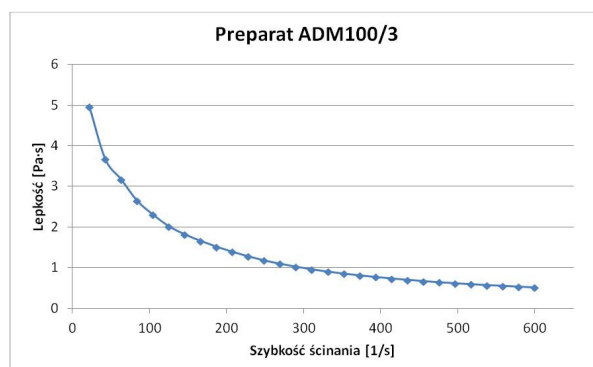
Krzywe lepkości preparatów serii AD



Rysunek 21. Krzywa lepkości preparatu AD1

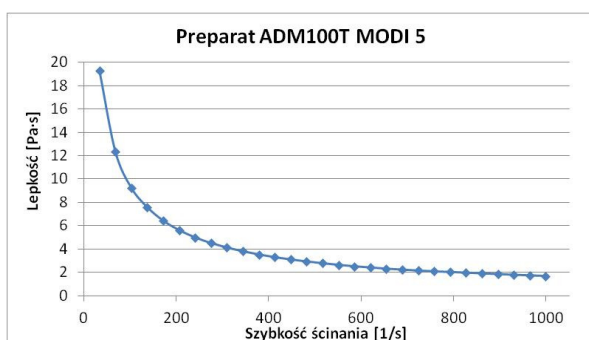


Rysunek 22. Krzywa lepkości preparatu ADM100/1

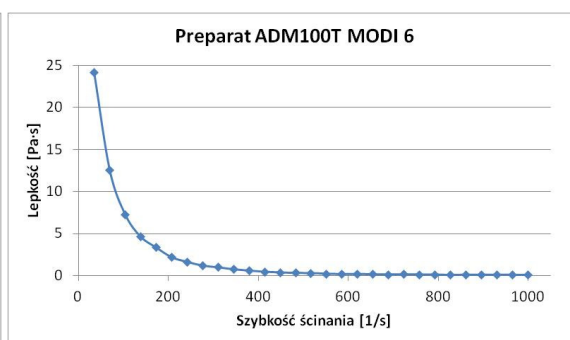


Rysunek 23. Krzywa lepkości preparatu ADM100/3

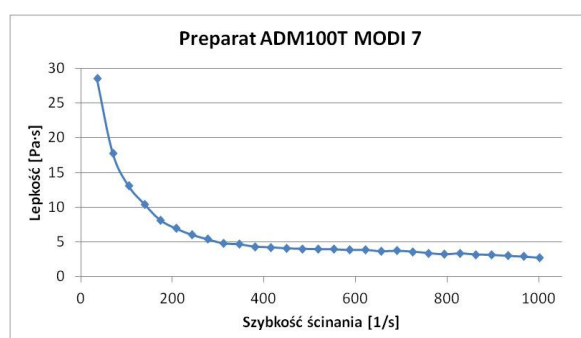
Krzywe lepkości preparatów serii MODI



Rysunek 24. Krzywa lepkości preparatu
ADM100T MODI 5

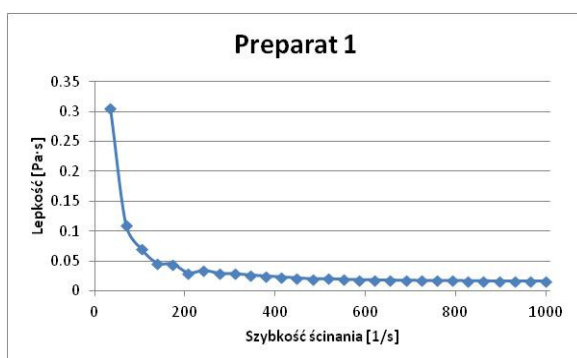


Rysunek 25. Krzywa lepkości preparatu
ADM100T MODI 6

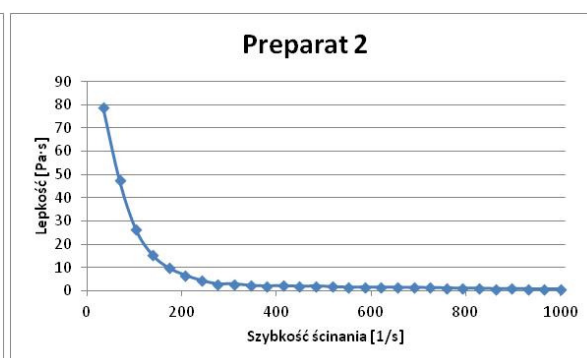


Rysunek 26. Krzywa lepkości preparatu ADM100T MODI 7

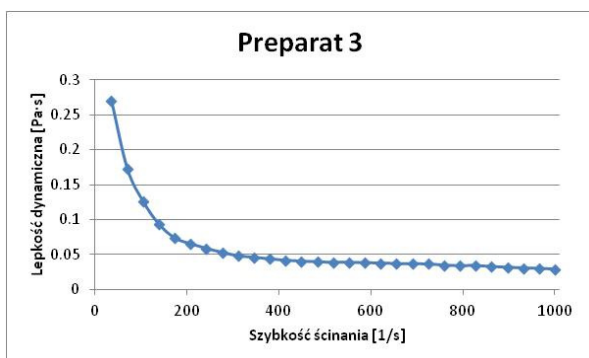
Krzywe lepkości preparatów sporządzonych zgodnie z planem simpleksowo-centroidowym z ograniczeniami dla preparatów w formie żelu.



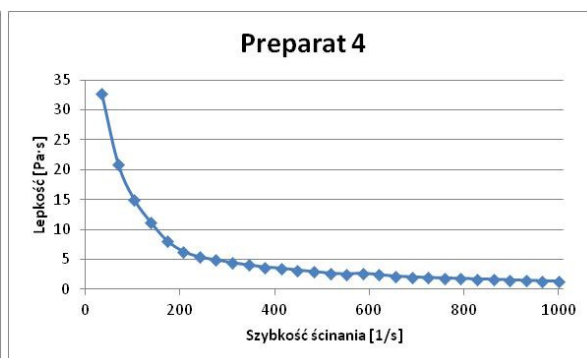
Rysunek 27. Krzywa lepkości preparatu 1



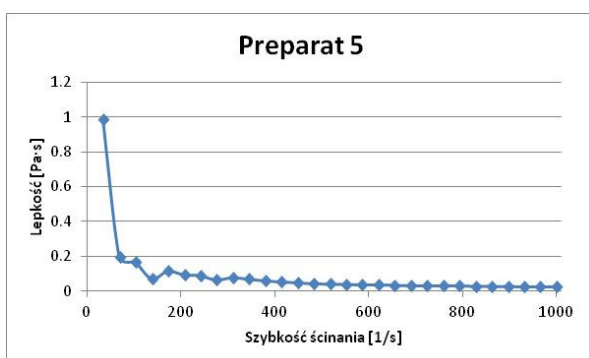
Rysunek 28. Krzywa lepkości preparatu 2



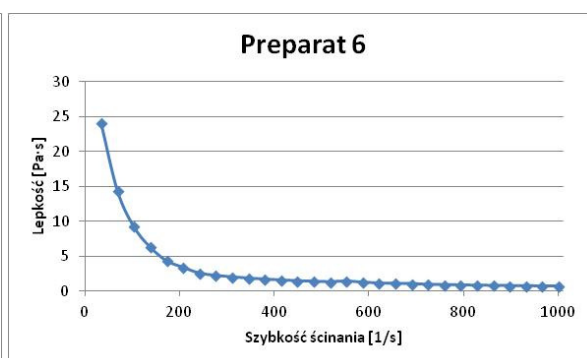
Rysunek 29. Krzywa lepkości preparatu 3



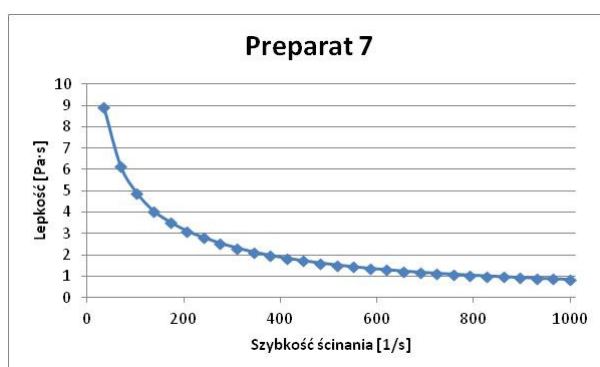
Rysunek 30. Krzywa lepkości preparatu 4



Rysunek 31. Krzywa lepkości preparatu 5

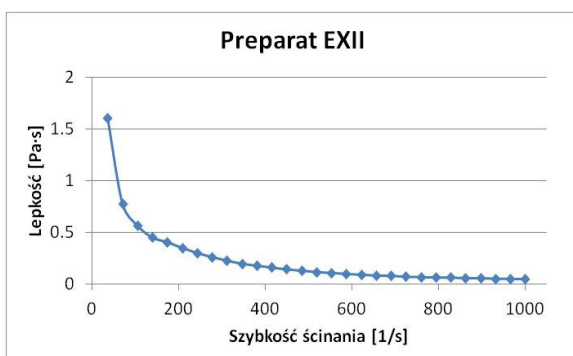


Rysunek 32. Krzywa lepkości preparatu 6

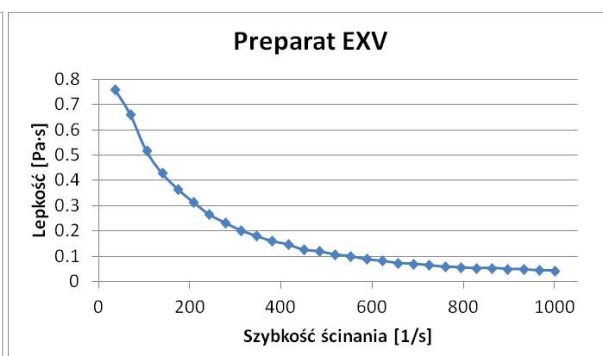


Rysunek 33. Krzywa lepkości preparatu 7

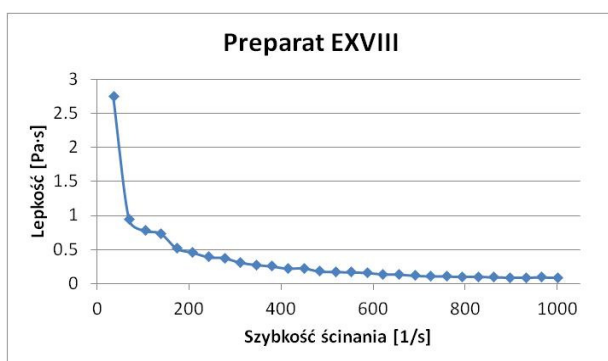
Krzywe lepkości preparatów w formie emulsji



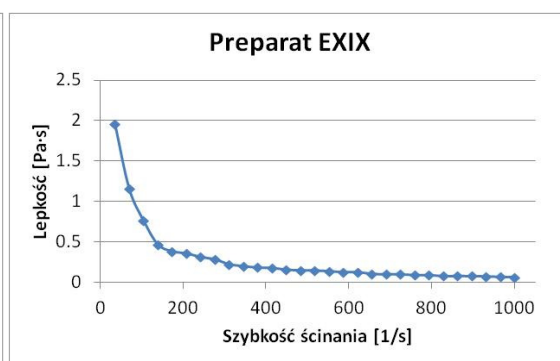
Rysunek 34. Krzywa lepkości preparatu EXII



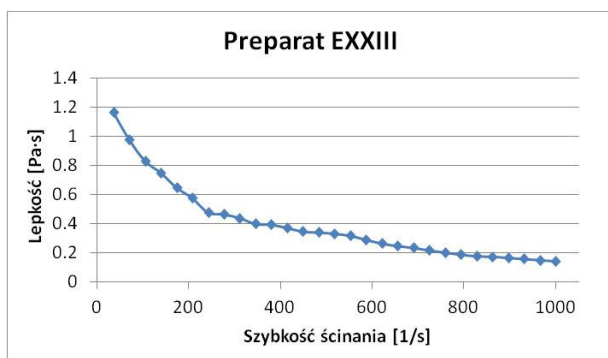
Rysunek 35. Krzywa lepkości preparatu EXV



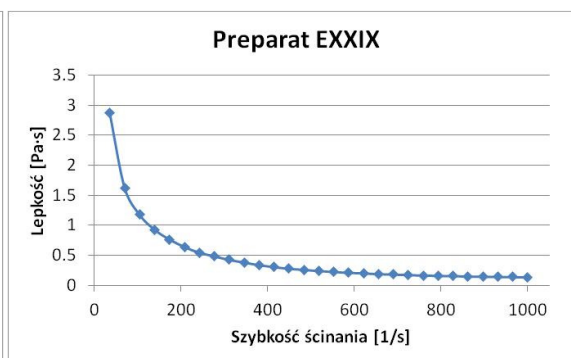
Rysunek 36. Krzywa lepkości preparatu EXVIII



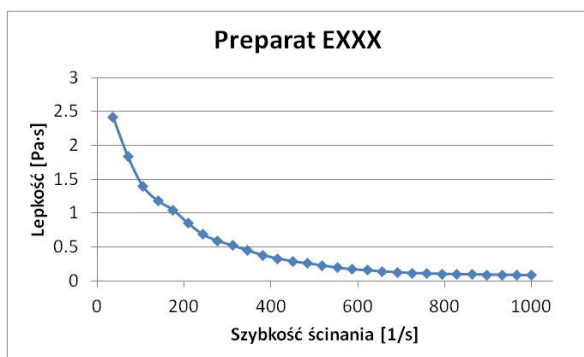
Rysunek 37. Krzywa lepkości preparatu EXIX



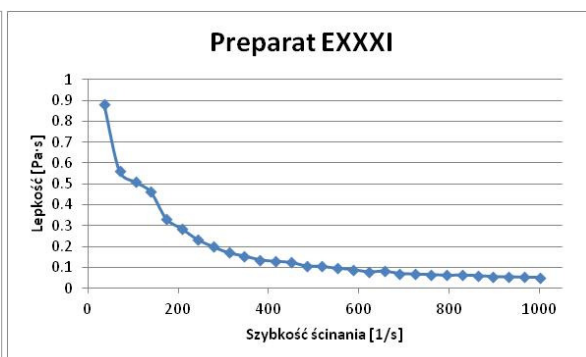
Rysunek 38. Krzywa lepkości preparatu EXXIII



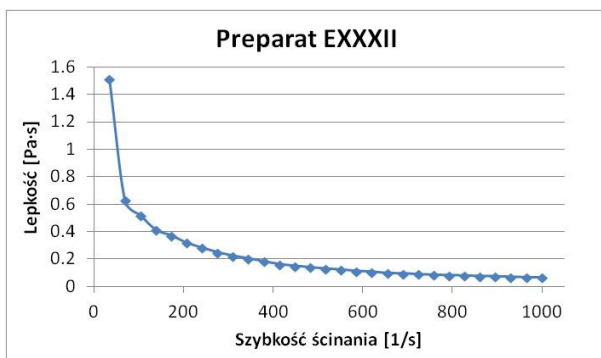
Rysunek 39. Krzywa lepkości preparatu EXXIX



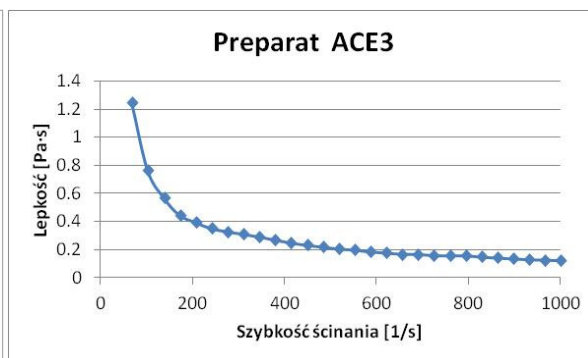
Rysunek 40. Krzywa lepkości preparatu EXXX



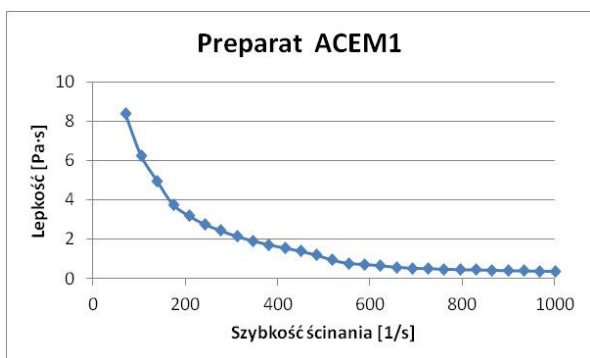
Rysunek 41. Krzywa lepkości preparatu EXXXI



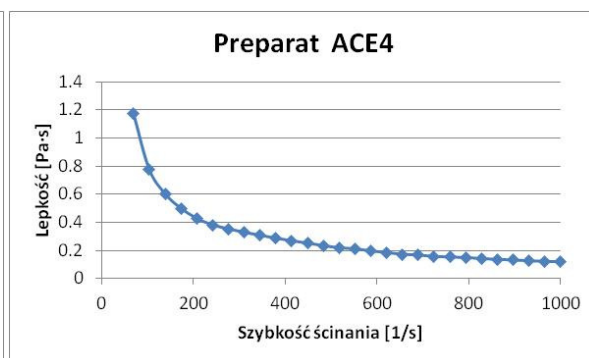
Rysunek 42. Krzywa lepkości preparatu EXXXII



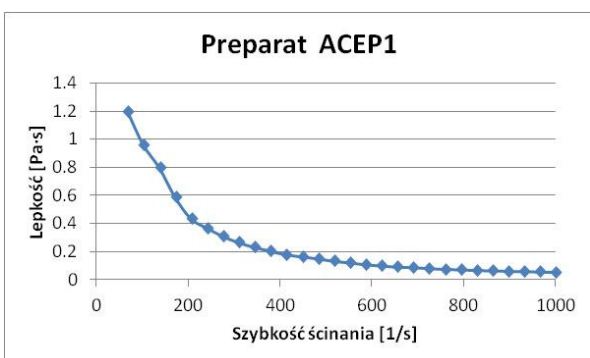
Rysunek 43. Krzywa lepkości preparatu ACE 3



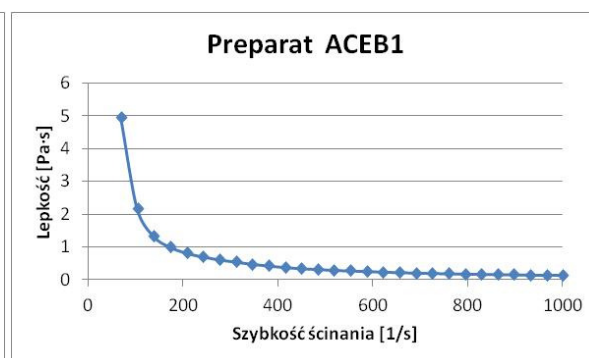
Rysunek 44. Krzywa lepkości preparatu ACEM 1



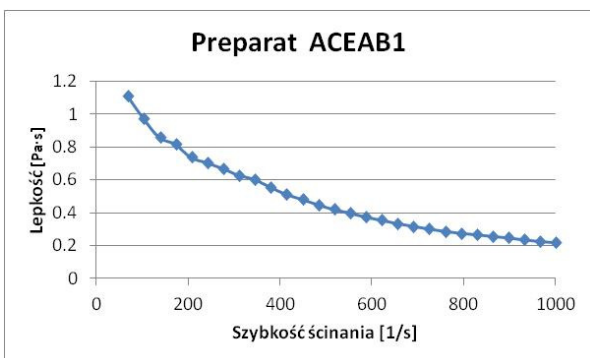
Rysunek 45. Krzywa lepkości preparatu ACE 4



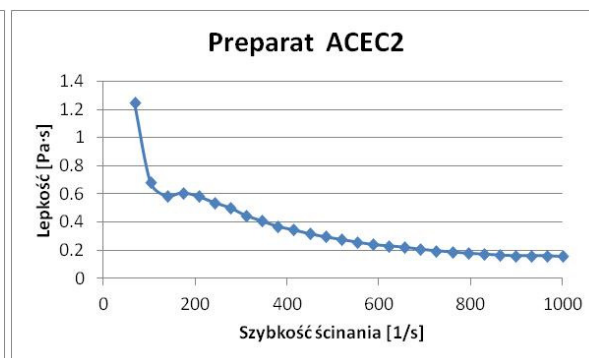
Rysunek 46. Krzywa lepkości preparatu ACEP 1



Rysunek 47. Krzywa lepkości preparatu ACEB 1

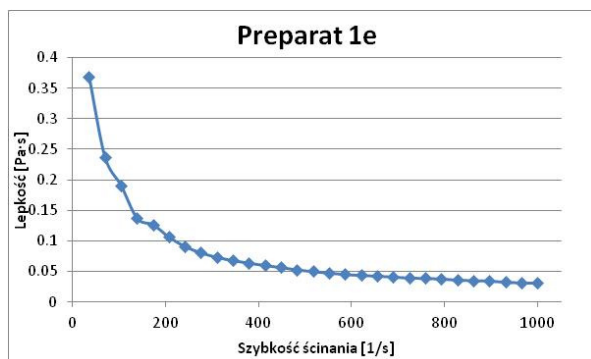


Rysunek 48. Krzywa lepkości preparatu ACEAB 1

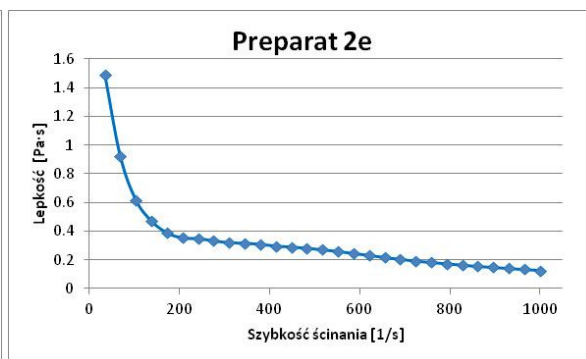


Rysunek 49. Krzywa lepkości preparatu ACEC 2

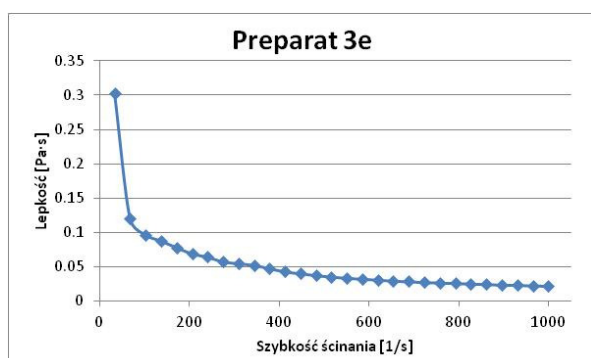
Krzywe lepkości preparatów sporządzonych zgodnie z planem simpleksowo-centroidowym z ograniczeniami dla preparatów w formie emulsji.



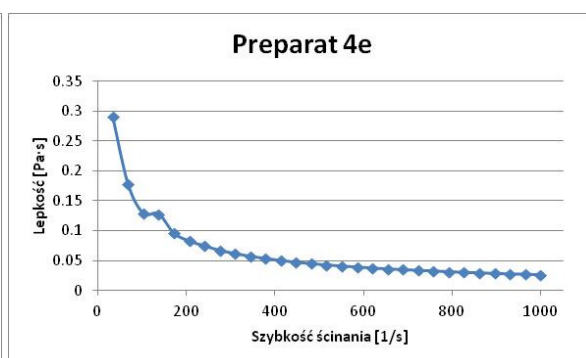
Rysunek 50. Krzywa lepkości preparatu 1e



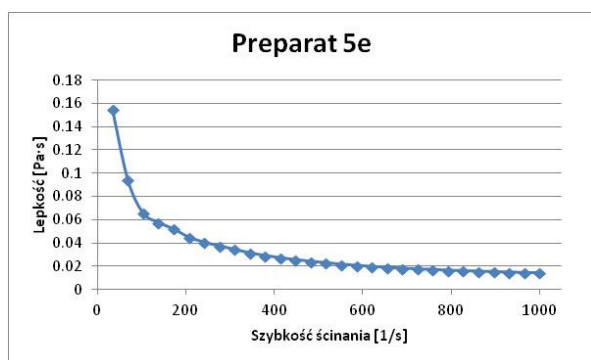
Rysunek 51. Krzywa lepkości preparatu 2e



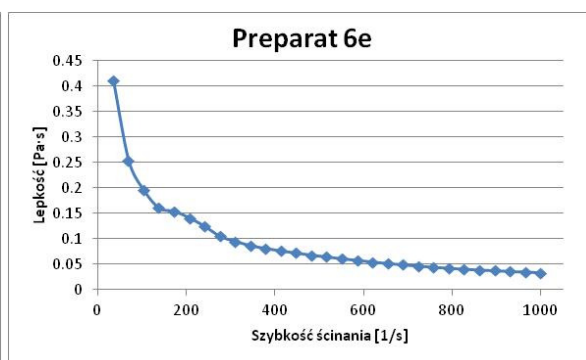
Rysunek 52. Krzywa lepkości preparatu 3e



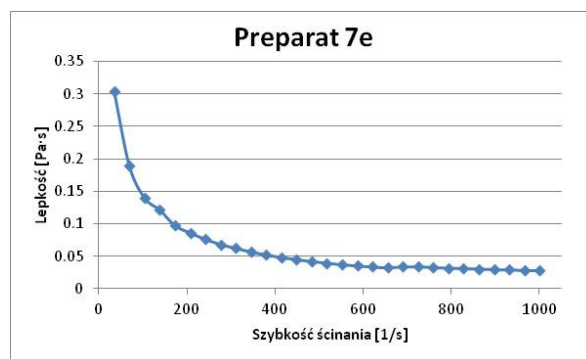
Rysunek 43. Krzywa lepkości preparatu 4e



Rysunek 54. Krzywa lepkości preparatu 5e



Rysunek 55. Krzywa lepkości preparatu 6e

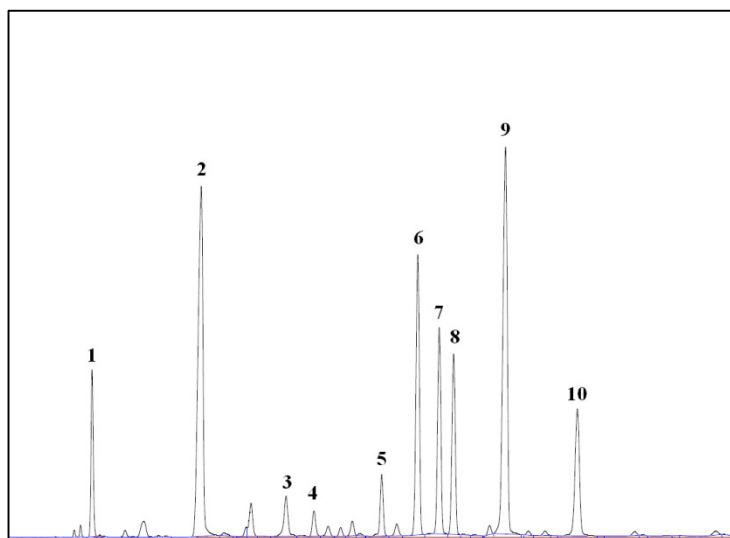


Rysunek 56. Krzywa lepkości preparatu 7e

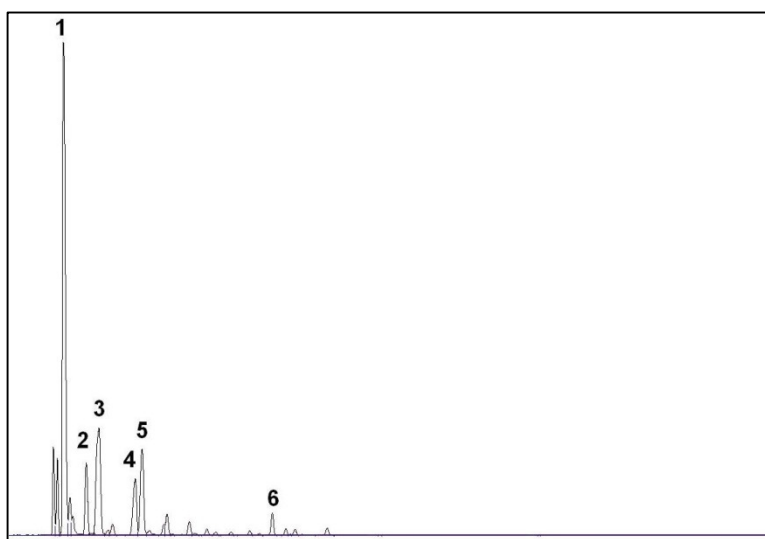
Wyniki chromatografii gazowej

Chromatogramy frakcji otrzymanych podczas badań wpływu temperatury wrzenia rozpuszczalnika estrowego na stabilność preparatów do usuwania powłok lakierniczych.

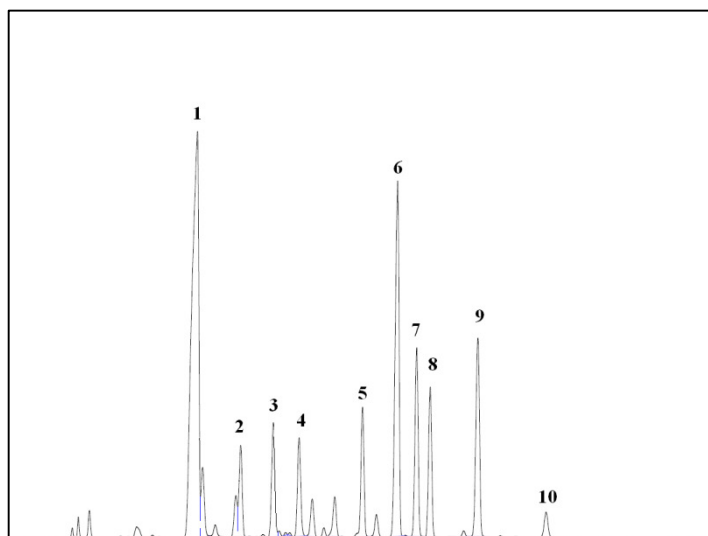
Skład jakościowy mieszaniny ustalono na podstawie analizy porównawczej z chromatogramem wzorcowym.



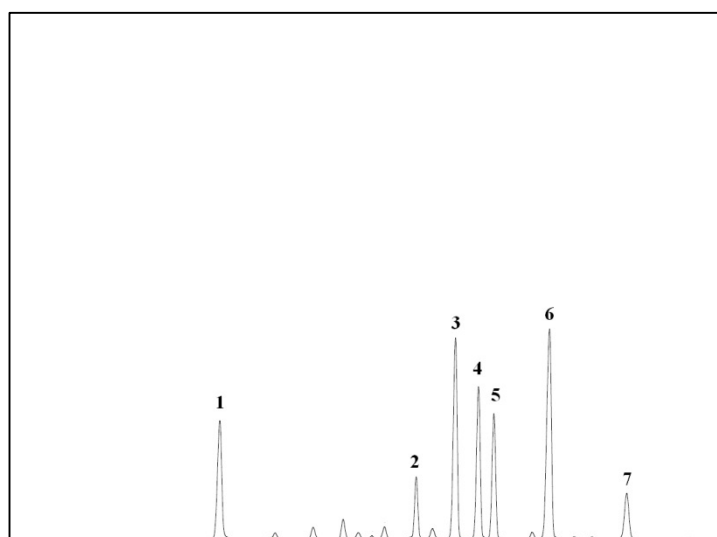
Rysunek 57. Chromatogram frakcji 1.1 (1) niezidentyfikowany pik; (2) pentanol; (3) mrówczan pentylu; (4) 2-metylocyklopentanon; (5) octan pentylu; (6) propionian pentylu; (7) eter dipentylowy; (8) maślan pentylu; (9) walerian pentylu; (10) kapronian pentylu.



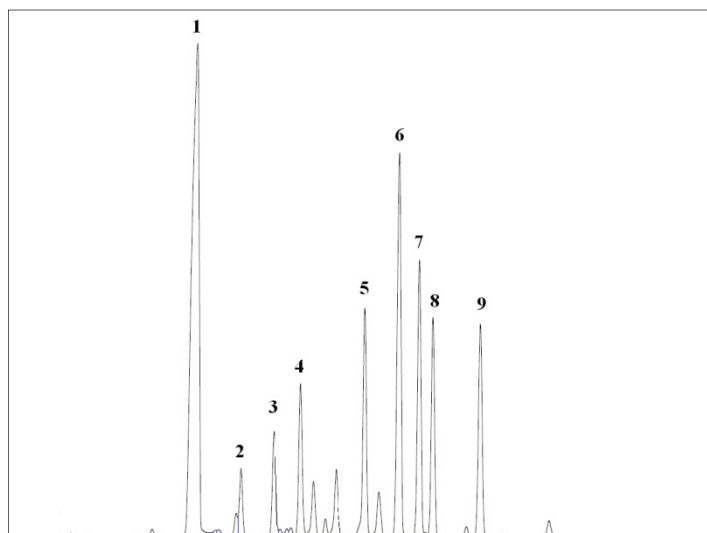
Rysunek 58. Chromatogram frakcji 2.1 (1) niezidentyfikowany pik (2) 1-metylocyklopenten; (3); cykloheksen (4); pentanol (5); cyklopentanon (6); octan pentylu



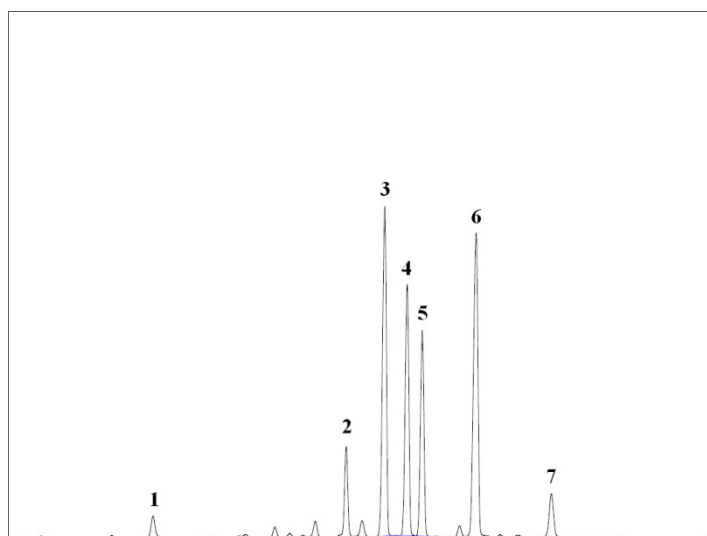
Rysunek 59. Chromatogram frakcji 2.2 (1) Pentanol; (2) niezidentyfikowany pik; (3) mrówczan pentylu; (4) 2-metylocyklopentanon; (5) octan pentylu; (6) propionian pentylu; (7) eter dipentylowy; (8) maślan pentylu; (9) walerian pentylu; (10) kapronian pentylu.



Rysunek 60. Chromatogram frakcji 2.3 (1) pentanol; (2) octan pentylu; (3) propionian pentylu; (4) eter dipentylowy; (5) maślan pentylu; (6) walerian pentylu; (7) kapronian pentylu.

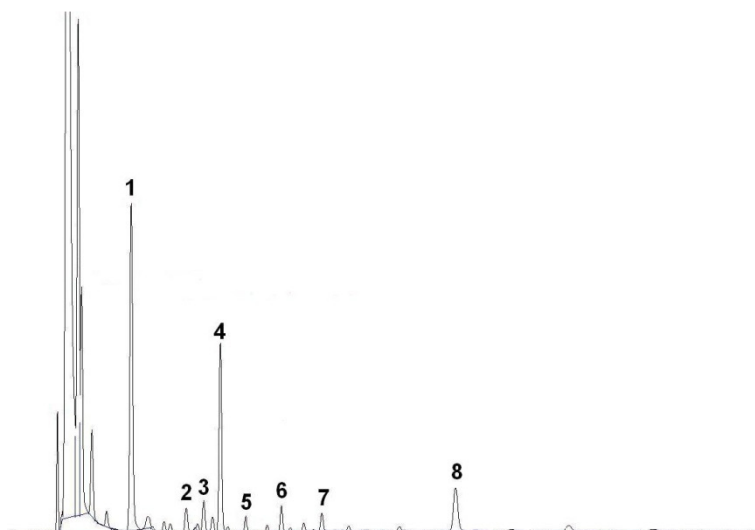


Rysunek 61. Chromatogram frakcji 3.1 (1) pentanol; (2) niezidentyfikowany pik; (3) mrówczan pentylu; (4) 2-metylocyklopentanon; (5) octan pentylu; (6) propionian pentylu; (7) eter dipentylowy; (8) maślan pentylu; (9) walerian pentylu.

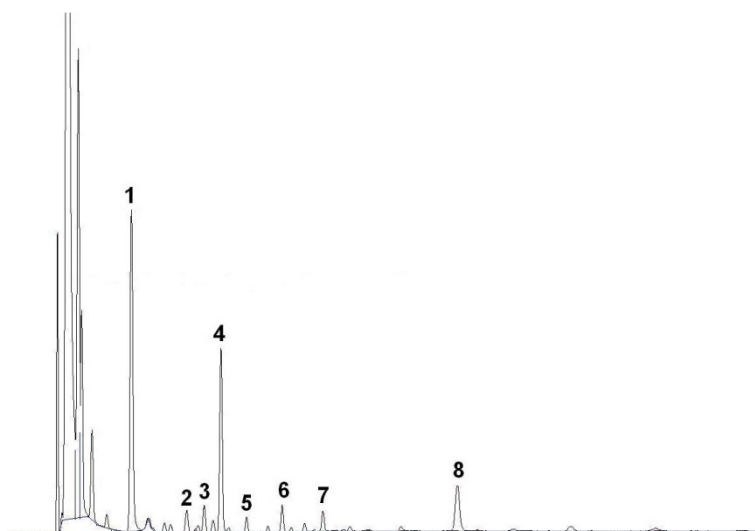


Rysunek 62. Chromatogram frakcji 3.2 (1) pentanol; (2) octan pentylu; (3) propionian pentylu; (4) eter dipentylowy; (5) maślan pentylu; (6) walerian pentylu; (7) kapronian pentylu.

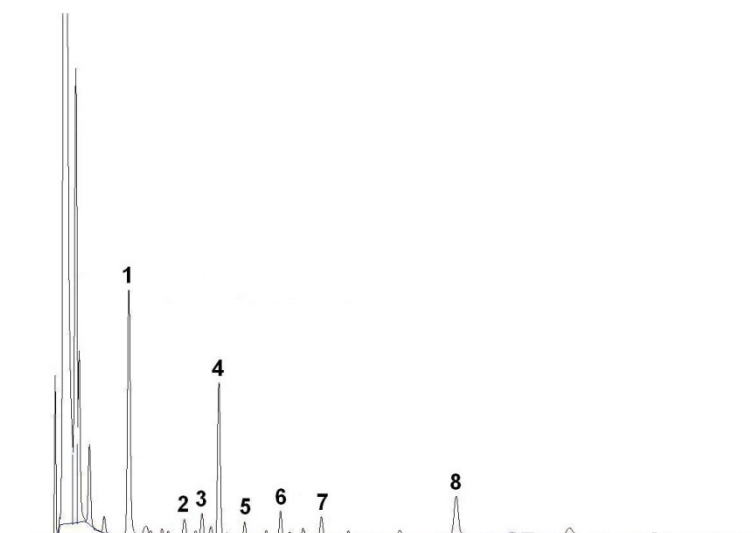
Chromatogramy próbek poddanych biodegradacji za pomocą bakterii *Desulfovibrio*.



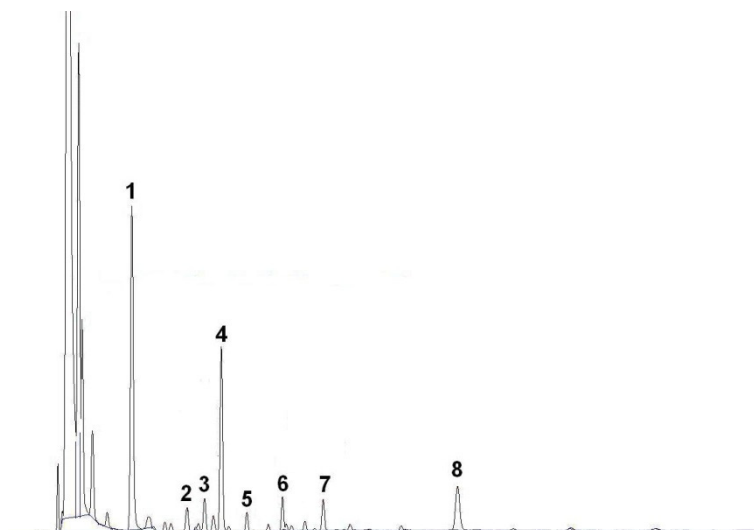
Rysunek 63. Chromatogram próbki PB-K; (1) alkohol amyłowy; (2) mrówczan pentylu; (3) 2-metylcyklopentanon; (4) cykloheksanon; (5) octan pentylu; (6) maślan mentylu; (7) walerian pentylu; (8) pik niezidentyfikowany.



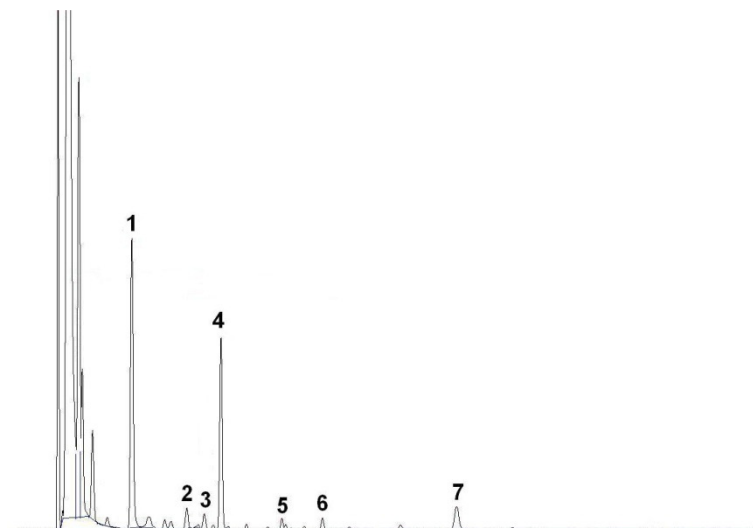
Rysunek 64. Chromatogram próbki PB-DLNa; (1) alkohol amyłowy; (2) mrówczan pentylu; (3) 2-metylcyklopentanon; (4) cykloheksanon; (5) octan pentylu; (6) maślan mentylu; (7) walerian pentylu; (8) pik niezidentyfikowany.



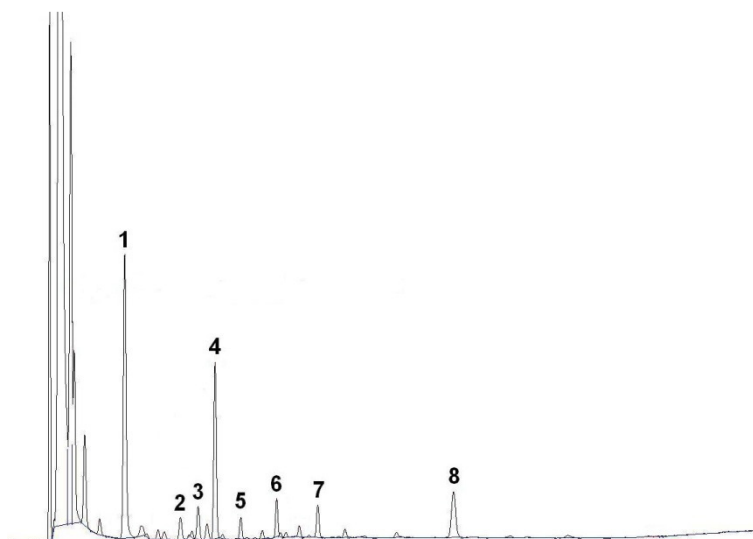
Rysunek 65. Chromatogram próbki PB; (1) alkohol amyłowy; (2) mrówczan pentylu; (3) 2-metylcyklopentanon; (4) cykloheksanon; (5) octan pentylu; (6) maślan mentylu; (7) walerian pentylu; (8) pik niezidentyfikowany.



Rysunek 66. Chromatogram próbki PC-K; (1) alkohol amyłowy; (2) mrówczan pentylu; (3) 2-metylcyklopentanon; (4) cykloheksanon; (5) octan pentylu; (6) maślan mentylu; (7) walerian pentylu; (8) pik niezidentyfikowany.



Rysunek 67. Chromatogram próbki PC-DLNa; (1) alkohol amyłowy; (2) mrówczan pentylu; (3) 2-metylcyklopentanon; (4) cykloheksanon; (5) maślan mentylu; (6) walerian pentylu; (7) pik niezidentyfikowany.



Rysunek 68. Chromatogram próbki PC; (1) alkohol amyłowy; (2) mrówczan pentylu; (3) 2-metylcyklopentanon; (4) cykloheksanon; (5) octan pentylu; (6) maślan mentylu; (7) walerian pentylu; (8) pik niezidentyfikowany.