

**Małgorzata WRONA\* , Karolina DZIOSA\***

## **BADANIE PRZEMIAN CHEMICZNYCH OLEJÓW SMAROWYCH WYTWARZANYCH Z UDZIAŁEM SUROWCÓW ROŚLINNYCH**

### **INVESTIGATION OF THE CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF LUBRICATING OILS MADE USING PLANT MATERIALS**

#### **Słowa kluczowe:**

przeciwutleniacze naturalne, kompozycje olejowe, stabilność termooksydacyjna

#### **Key words:**

natural antioxidants, oil compositions, thermo-oxidative stability

#### **Streszczenie**

Produkty pochodzenia roślinnego stanowią bogate źródło związków o właściwościach przeciwutleniających. Przeprowadzono badania dotyczące składu i możliwości zastosowań tych produktów w technologii otrzymywania środków smarowych. Zbadano skutki przemian kompozycji opartych na surowcach naturalnych zachodzące podczas procesu utle-

---

\* Instytut Technologii Eksploatacji – PIB, ul. K. Pułaskiego 6/10, 26-600 Radom.

niania. Ocenę składu chemicznego badanych kompozycji przeprowadzono metodą spektrofotometrii FTIR.

## WPROWADZENIE

Niedostateczna stabilność termooksydacyjna olejów smarowych wymaga wprowadzania dodatków hamujących utlenianie związków wchodzących w skład olejów [L. 1]. Dotyczy to zarówno olejów mineralnych, zawierających związki działające jako inhibitory naturalne, jak i olejów syntetycznych. Efektywność działania inhibitorów utleniania zależy zarówno od struktury chemicznej oleju bazowego, jak i od rodzaju inhibitorów i mechanizmów ich działania. W produkcji olejów smarowych wykorzystuje się różnego typu związki chemiczne jako inhibitory utleniania i są one często stosowane wraz z innego rodzaju dodatkami uszlachetniającymi [L. 1–3]. Jednak sprawdzone i skutecznie działające inhibitory mogą nie spełniać wymagań związanych z zastrzonymi przepisami ochrony środowiska. Stwarza to duże możliwości wykorzystania surowców roślinnych jako źródła związków o właściwościach przeciwutleniających [L. 4–7].

Celem pracy jest porównanie właściwości przeciwutleniających wybranych produktów pochodzenia roślinnego w olejach bazowych.

## METODYKA BADAŃ

Badaniami objęto kompozycje produktów roślinnych z olejami bazowymi o różnym składzie procentowym. W badaniach użyto handlowych produktów roślinnych: olej ostropestowy, amarantusowy, herbaciany zimnotłoczony, herbaciany – wyciąg i z zarodków pszennych. Jako oleje bazowe zastosowano: olej mineralny SAE 30/95, poli ( $\alpha$ ) olefinowy Spectrasyn 6, poliestrowy Priolube 3970. Kompozycje przygotowano przez dodanie do olejów bazowych wybranych produktów w ilościach 0,5, 1; 5 i 10% (wag.).

Stabilność termooksydacyjną poszczególnych kompozycji wyznaczono za pomocą aparatu PetroOXY (Petrotest Instruments, Niemcy) w temp. 110°C. Oznaczenie polegało na pomiarze tzw. czasu indukcji, wyznaczanego na podstawie spadku ciśnienia tlenu w naczynku reakcyjnym. W celu oceny termooksydacyjnej degradacji olejów zastosowano metodę spektrofotometrii w zakresie podczerwieni, umożliwiającą analizę zmian budowy chemicznej składników olejowych przed i po utlenie-

niu. Widma transmisyjne w podczerwieni uzyskano za pomocą spektrofotometru FTIR 6200 (Jasco, Japonia) wyposażonego w przystawkę ATR z kryształem diamentowym w następujących warunkach: zakres spektralny:  $4000-600\text{ cm}^{-1}$ , rozdzielczość:  $4\text{ cm}^{-1}$ , tło i pomiar: 10 skanów.

## WYNIKI BADAŃ

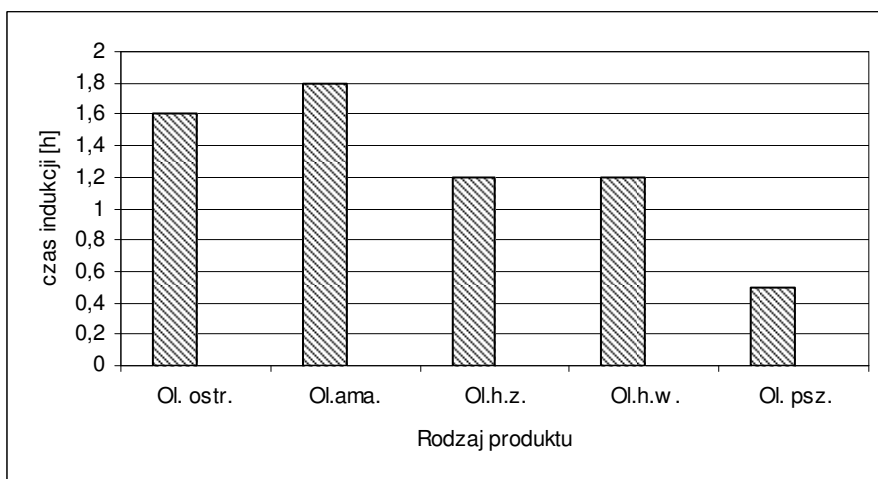
Na **Rysunku 1** przedstawiono aktywność przeciwutleniającą wybranych produktów roślinnych, wyznaczoną za pomocą testu PetroOXY. Wykazano, że badane produkty różniły się pod względem właściwości przeciwutleniających. Wartości czasu indukcji tych surowców wahały się od 0,5 h w przypadku oleju z zarodków pszennych, do 1,8 h w przypadku oleju amarantusowego. Oznacza to, że olej z zarodków pszennych ulegał utlenieniu najszybciej i dlatego charakteryzował się najmniejszą trwałością, natomiast olej amarantusowy wykazywał największą odporność na procesy oksydacyjne.

Analogiczne badania wykonano dla kompozycji olejów bazowych z produktami roślinnymi. Czasy indukcji utleniania badanych kompozycji przedstawiono na **Rys. 2–4**. Wyniki prowadzonych badań wykazały zróżnicowaną aktywność przeciwutleniającą badanych produktów, uzależnioną od ich stężenia w olejach bazowych. Najlepszymi właściwościami przeciwutleniającymi, ocenionymi w teście PetroOXY, odznaczały się kompozycje mineralnego oleju bazowego z olejem ostropestowym. Wartości czasu indukcji tych kompozycji wahały się od 107,8 h do 93,2 h. Dodatek 0,5% oleju z ostropestu do oleju mineralnego spowodował wydłużenie czasu indukcji bazy olejowej z 93,3 h do 107,8 h, tj. o ok. 15,5%. Zwiększenie stężenia tego produktu do 1 i 5% spowodowało nieco mniejsze, choć równie istotne wydłużenie czasu indukcji – odpowiednio – o 12,5% i 9,1%. Przy maksymalnym stężeniu, wynoszącym 10% nie zaobserwowano znaczącego wpływu zastosowanego produktu na olej bazowy.

Wśród badanych produktów działanie ochronne w stosunku do oleju mineralnego wykazał również olej amarantusowy. Zastosowany w stężeniu 1% wydłużył on czas indukcji oleju mineralnego do 100,2 h (o 7,4%), a w stężeniu 5% do 100,5 h (o 7,7%). W przypadku stężeń 0,5 i 10% olej amarantusowy wykazywał działanie przeciwne, czyli prooksydacyjne.

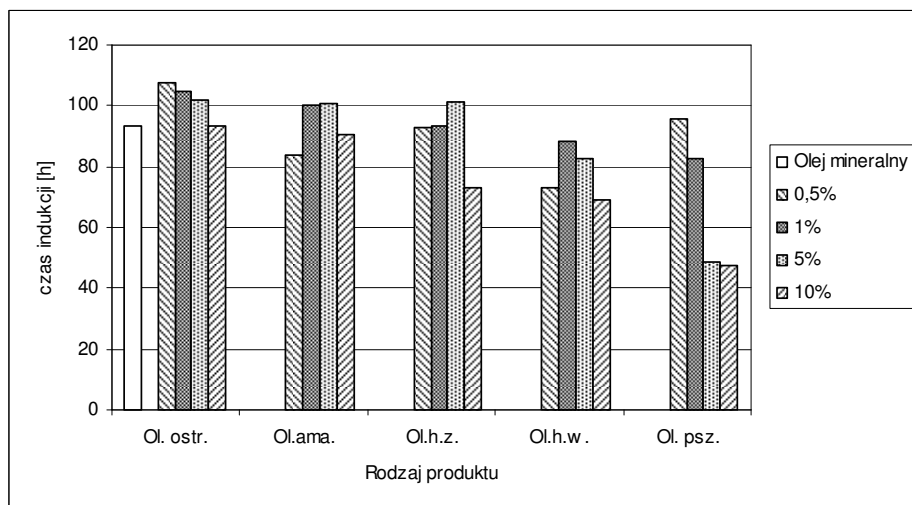
Porównując wpływ badanych surowców roślinnych na stabilność olejów bazowych (**Rys. 3, 4**), stwierdzono, że olej herbaciany (wyciąg)

w stężeniu 0,5% hamował efektywnie oksydację oleju polialfaolefinowego. Czas indukcji oleju bazowego zwiększył się z 67,6 h do 73,3 h (o 8,4%). Pozostałe produkty zastosowane do ochrony olejów bazowych charakteryzowały się obniżoną aktywnością przeciwutleniającą.



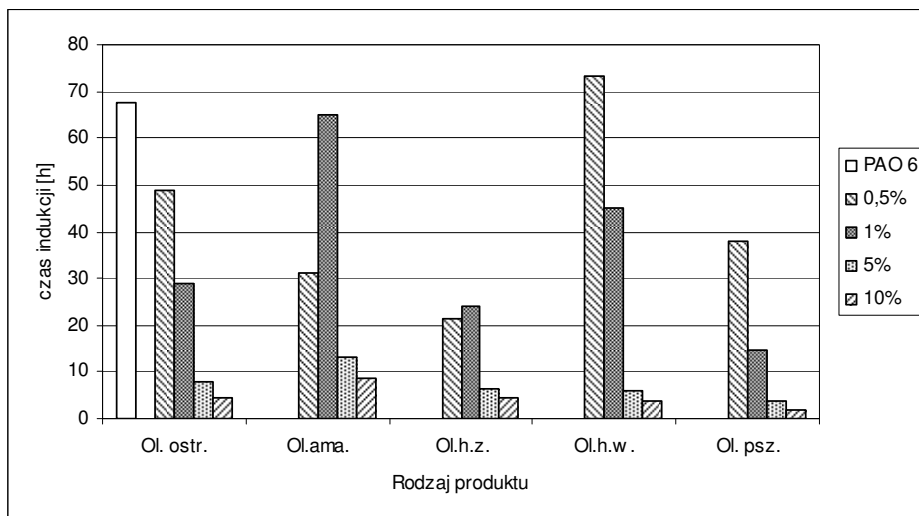
**Rys. 1. Zestawienie czasów indukcji produktów roślinnych**

Fig. 1. The induction times of the plant products



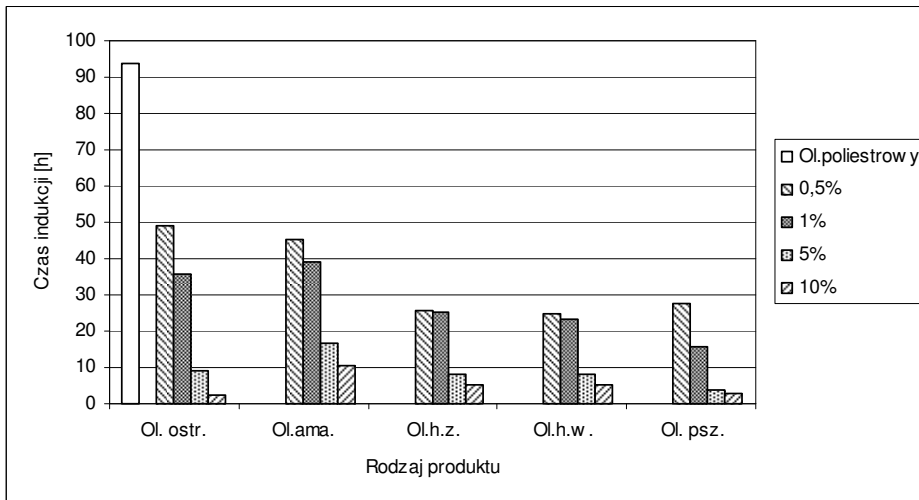
**Rys. 2. Wpływ produktów roślinnych na czas indukcji oleju mineralnego**

Fig. 2. The influence of the plant products on the inductions time of the mineral oil



**Rys. 3. Wpływ produktów roślinnych na czas indukcji oleju PAO 6**

Fig. 3. The influence of the plant products on the inductions time of the PAO 6 oil

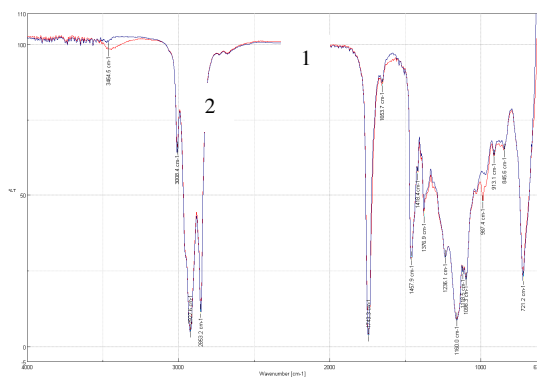


**Rys. 4. Wpływ produktów roślinnych na czas indukcji oleju poliestrowego**

Fig. 4. The influence of the plant products on the inductions time of the polyester oil

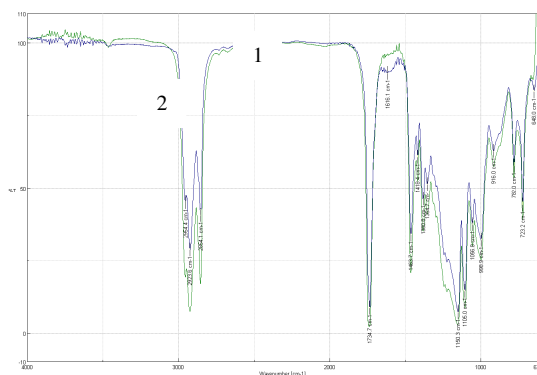
Analizę wpływu procesu termooksydacji na badane produkty roślinne i ich kompozycje z olejami bazowymi przeprowadzono również za pomocą metody spektroskopowej FTIR. Przykładowe widma w pod-

czerwieni IR przedstawiono na **Rys. 5–7**. W widmach IR badanych produktów roślinnych widoczne jest położone przy  $1743\text{ cm}^{-1}$  silne pasmo drgań rozciągających grupy karbonylowej C=O i pasmo drgań grupy C-O położone przy  $1160\text{ cm}^{-1}$  (**Rys. 5**). Pasma położone przy  $1459\text{ cm}^{-1}$  i  $720\text{ cm}^{-1}$  pochodzą od drgań deformacyjnych C-H, natomiast pasmo przy  $1377\text{ cm}^{-1}$  może być przypisane do drgań deformacyjnych O-H. W zakresie od ok.  $3100$  do ok.  $2860\text{ cm}^{-1}$  obserwuje się pasma pochodzące od drgań rozciągających C-H. Analiza widm IR badanych produktów po utlenianiu nie wykazała istotnych różnic w ich przebiegu.



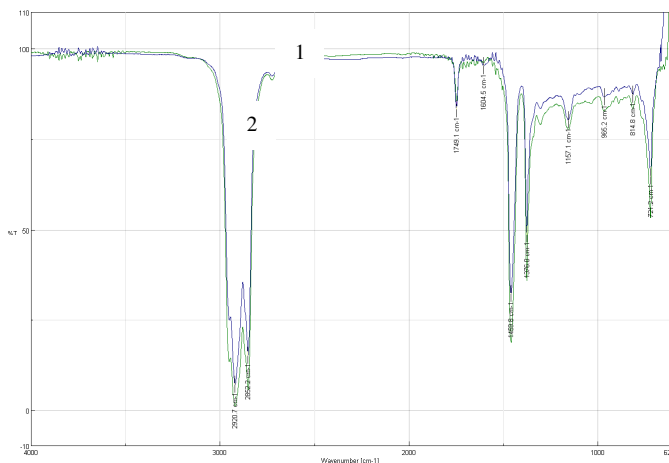
**Rys. 5. Widma FTIR oleju amarantusowego przed (1) i po (2) utlenianiu**

Fig. 5. The FTIR spectra of the amaranth oil before (1) and after (2) oxidation



**Rys. 6. Widma FTIR kompozycji oleju poliestrowego z dodatkiem 5% oleju amarantusowego przed (1) i po (2) utlenianiu**

Fig. 6. The spectra of the polyester oil composition with the addition of 5 % amaranth oil before (1) and after (2) oxidation



**Rys. 7. Widma FTIR kompozycji oleju mineralnego z dodatkiem 5% oleju amarantusowego przed (1) i po (2) utlenianiu**

Fig. 7. The spectra of the mineral oil composition with the addition of 5 % amaranth oil before (1) and after (2) oxidation

Z kolei widma IR badanych kompozycji olejowych zawierały pasma absorpcji charakterystyczne dla grup funkcyjnych olejów bazowych i surowców roślinnych, będące wypadkową nakładających się pasm. Przedstawione na **Rys. 6** widma IR oleju poliestrowego z produktami roślinnymi potwierdzają obecność pasm absorpcji typowych dla tego oleju bazowego. W widmach IR oleju mineralnego i polialfaolefinowego z dodatkiem tych surowców widoczne jest dodatkowo pasmo przy  $1750\text{ cm}^{-1}$  charakterystyczne dla związków pochodzenia roślinnego (**Rys. 7**). Obserwowane zmiany w wymienionych widmach zależały od ilości produktu roślinnego wprowadzonej do oleju bazowego. Pojawienie się pasm w obszarze  $1700\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  w widmach kompozycji po utlenieniu może świadczyć o obecności produktów utleniania (aldehydy, ketony, kwasy karboksylowe).

## PODSUMOWANIE

Wyniki badań wskazują na nowe możliwości wykorzystania surowców roślinnych w technologii otrzymywania środków smarowych, oddziałujących pozytywnie na stabilność oksydacyjną olejów bazowych. Zastosowanie naturalnych przeciwutleniaczy jako dodatków do środków smarowych może być korzystne w porównaniu z przeciwutleniaczami synte-

tycznymi, ponieważ są one z reguły bardziej przyjazne środowisku. Skuteczność przeciwutleniająca zależy m.in. od struktury związków czynnych, stężenia, temperatury i/ oraz oddziaływania prooksydacyjnego lub synergetycznego tych związków względem siebie. Wykazane w badaniach różnice aktywności przeciwutleniającej, zależne od składników badanych kompozycji mogą posłużyć do projektowania środków smarowych o pożądanych właściwościach przeciwutleniających.

*Praca wykonana w ramach realizacji Programu Strategicznego pn. „Innowacyjne systemy wspomagania technicznego zrównoważonego rozwoju gospodarki” w Programie Operacyjnym Innowacyjna Gospodarka.*

## LITERATURA

1. Beran E.: Wpływ budowy chemicznej bazowych olejów smarowych na ich biodegradowalność i wybrane właściwości eksploatacyjne. Prace Naukowe Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. Monografie. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2008.
2. Podniało A.: Paliwa, oleje i smary w ekologicznej eksploatacji. WNT, Warszawa 2009.
3. Surygała J.: Ropa naftowa a środowisko przyrodnicze. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2001.
4. Kaczor E., Molenda J., Sadowski D.: Badanie przydatności sylimaryny jako ekologicznego dodatku przeciwutleniającego do syntetycznych i mineralnych baz olejowych. Mat. Konf. „Nafta i Gaz 2009”, Radom, 07-05-2009, s. 92–98.
5. Kozancev i in.: Stabilizacja oleju rzepakowego oraz jego estrów metylo- wych naturalnymi przeciwutleniaczami. Tłuszcze Jadalne 2004, **39**, 246–251.
6. Małecka M.: Składniki frakcji nieglicerydowej olejów roślinnych jako przeciwutleniacze. Tłuszcze Jadalne 1995, **30**, 123–130.
7. Patil A.S., Pattanshetti V.A., Dwivedi M.C.: Functional Fluids and Additives based on Vegetable Oils and Natural Products: A Review of the Potential. Journal of Synthetic Lubrication 1998, **15**, 193–212.

**Recenzent:**  
**Ryszard MARCZAK**



### Summary

**Products of natural origin represent a rich source of compounds with antioxidant properties. Investigations concerning chemical composition and possible applications of these products in lubricating materials technology were conducted. The transformations of the compositions based on natural materials arising during the oxidation process were studied. The assessment of the chemical composition of base oils with plant products was carried out by the FTIR spectrophotometric method.**