

Monitorowanie stabilności oksydacyjnej oleju rzepakowego na różnych etapach procesu termooksydacji metodą spektrofotometrii UV-VIS

Jolanta Drabik, Ewa Pawelec*

Celem pracy była ocena stabilności oksydacyjnej oleju rzepakowego i kompozycji olejowych wytworzonych na jego bazie ze zróżnicowaną ilością przeciwutleniacza. Analizę spektralną UV-VIS zastosowano do monitorowania zmian zachodzących w strukturze niestabilizowanego i stabilizowanego oleju roślinnego podczas termooksydacji prowadząc proces w łaźni oksydacyjnej firmy Stanhope-Seta. Stabilność oksydacyjną oleju rzepakowego oraz kompozycji olejowych oceniono na podstawie zmian liczby nadtlenczkowej.

Wprowadzenie

W ostatnich latach zaznacza się tendencja do wprowadzania na rynek specjalistycznych produktów smarowych oraz następuje intensyfikacja działań wymuszających upowszechnienie certyfikowanych biodegradowalnych środków smarowych zmniejszających zagrożenie dla ekosystemu. Jednym z kierunków rozwoju proekologicznych środków smarowych jest wykorzystanie do ich opracowania roślinnych baz olejowych jako zamienników surowców ropopochodnych. Zasadniczy problem stosowania środków smarowych wytworzonych na odnawialnych surowcach naturalnych stanowi ich podatność na proces utleniania ponieważ podczas eksploatacji niejednokrotnie narażone są one na działanie podwyższonej temperatury, co sprzyja obniżeniu właściwości funkcjonalnych i nieuchronnie prowadzi do eliminacji tych środków z dalszego użytkowania

[1]. W związku z powyższym oleje roślinne przeznaczone do zastosowań technicznych należy odpowiednio modyfikować, a jednym ze sposobów zapobiegania w celu ograniczenia procesu utleniania olejów roślinnych jest zastosowanie przeciwutleniaczy.

Realizując prace badawcze nad wykorzystaniem inhibitowanych olejów roślinnych jako oleje bazowe w procesie otrzymywania smarów plastycznych, podjęto próbę oceny trwałości inhibitowanych kompozycji olejowych poddanych procesowi przyspieszonej termooksydacji na podstawie wskaźników analitycznych oraz metod spektralnych zastosowanych do monitorowania zmian jakościowych badań olejów [2].

W celu zwiększenia odporności oleju na proces utleniania zastosowano naturalne przeciwutleniacze uzyskane z ostropestu plamistego *Sylvestris marianum* (L.) oraz wielo-

funkcyjny handlowy dodatek przeznaczony do stabilizowania olejów roślinnych.

W niniejszym opracowaniu przedstawiono niektóre rezultaty badań uzyskane dla wybranych inhibitowanych kompozycji olejowych poddanych procesowi przyspieszonego utleniania.

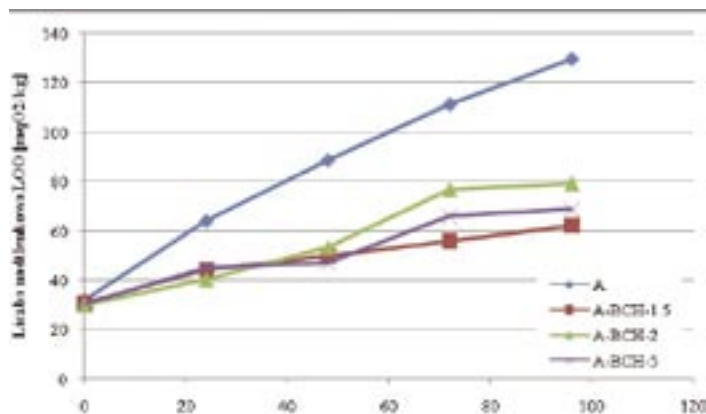
Część eksperymentalna

Przedmiotem badań był olej rzepakowy A oraz kompozycje olejowe z dodatkiem oleju z ostropestu plamistego OC oraz z wielofunkcyjnym dodatkiem oznaczonym jako BCH zawierającym w składzie oprócz przeciwutleniaczy, inhibitory korozji oraz dodatki EP/AW. Na bazie oleju rzepakowego A przygotowano kompozycje olejowe ze zróżnicowaną zawartością BCH, a mianowicie A-BCH-1,5 (1,5%*m/m*), A-BCH-2 (2%*m/m*), A-BCH-2,5 (2,5%*m/m*), A-BCH-5 (5%*m/m*) jak również kompozycje ze zróżnicowaną zawartością oleju z ostropestu

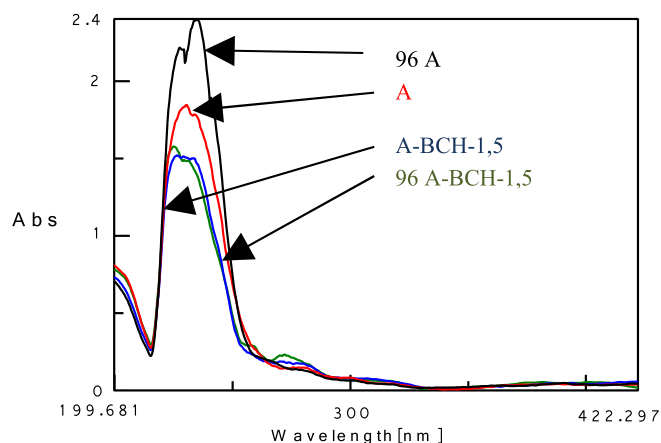
plamistego OC A-OC-1 (1%*m/m*), A-OC-2 (2%*m/m*), A-OC (50%*m/m*).

W celu sprawdzenia skuteczności działania zastosowanych dodatków w oleju roślinnym, przygotowane próbki oleju poddano procesowi przyspieszonego utleniania, który prowadzono w łaźni oksydacyjnej firmy Stanhope-Seta, w temperaturze 70°C przez 96 godzin i stałym przepływie powietrza z szybkością 15 l/h. Próbkę do badań pobierano co 24 godzin i oceniono wpływ zastosowanych przeciwutleniaczy na ograniczenie utleniania oleju rzepakowego.

Zmiany właściwości fizykochemicznych kompozycji olejowych zachodzące w trakcie kontrolowanego procesu utleniania oceniono na podstawie zmiany liczby nadtlenczkowej wyznaczonej zgodnie z normą PN-ISO 3960 oraz odporności oksydacyjnej wyznaczonej metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC [1]. Analizę spektrofotome-



Rys. 1. Krzywe utleniania oleju rzepakowego A i kompozycji olejowych inhibitowanych dodatkiem BCH



Rys. 2. Widmo elektronowe oleju rzepakowego A przed i po procesie utleniania trwającym 96h

tryczną UV-VIS wykorzystano do oceny zmian chemicznych zachodzących podczas utleniania w oleju wyjściowym i w próbkach stabilizowanych zmienną ilością dodatku. Widma absorpcyjne badanych kom-

pozycji olejowych w zakresie odpowiadającym długości fali 200 do 420nm zarejestrowano z zastosowaniem spektrofotometru Specord M40. Jako rozcieńczalniki odnośnik zastosowano cykloheksan. Dokonano

oceny efektywności działania zastosowanych dodatków w oleju roślinnym poprzez analizę zmian w spektralnych widmach absorpcyjnych wykonanych przed i po procesie utleniania. W zakresie analizy

widm i ich oceny korzystano z Programu Analizy Widm Jasco V500/FP-750.

Wyniki

Przebieg utleniania oleju roślinnego i stabilizowanych

METTLER TOLEDO

W naszej ofercie:

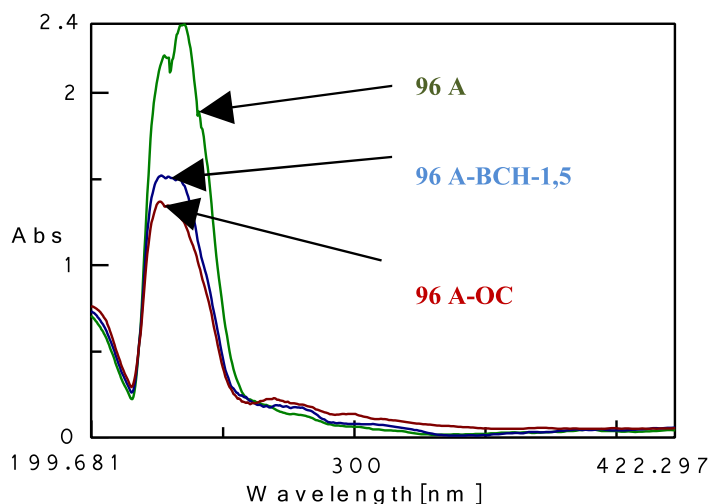
- mikrowagi
- wagi analityczne, precyzyjne i przemysłowe
- komparatory
- wagosuszarki
- ph-/jonometry i elektrody
- pipety automatyczne
- aparaty do miareczkowania
- systemy analizy termicznej
- gęstościomierze, refraktometry, wiskozymetry
- automatyczne reaktory laboratoryjne
- systemy pomiarowe ph-/Redox, O₂, przewodności, zmętnienia



Mettler-Toledo Sp. z o.o., 02-822 Warszawa, ul. Poleczki 21
tel. (22) 545 06 80; fax (22) 545 06 88
e-mail: Polska@mt.com, www.mt.com



Zadzwoń, dowiesz się więcej: 601 77 50 47



Rys. 3. Przykładowe widmo elektronowe oleju rzepakowego A i inhibitowanego dodatkami po procesie utleniania trwającym 96h

kompozycji olejowych badano na podstawie charakterystycznych wskaźników analitycznych oraz analizy spektralnej. Kinetykę procesu utleniania oleju i kompozycji olejowych oceniono na podstawie zmian liczby nadtlenkowej L_n w zależności od czasu utleniania (rys. 1).

Przebieg krzywych utleniania był zbliżony w przypadku wszystkich analizowanych próbek. Jednak tempo zmian oksydacyjnych było zróżnicowane, najwolniejsze w inhibitowanym oleju zawierającym 1,5% dodatku BCH, a najszybsze w oleju rzepakowym wyjściowym A.

Utlenianiu olejów roślinnych towarzyszą zmiany w strukturze chemicznej dające charakterystyczne sygnały przy określonych długościach fali. W widmach UViVIS oleju roślinnego sygnały te znajdują się przy długości fali w zakresie 230-235nm, a ich występowaniu przypisuje się ugrupowanie dienowym (-C=C-C=C-). Zmiany w strukturze chemicznej oleju powstające w wyni-

ku utleniania kwasów polienasyconych z ugrupowaniem dienowym powodują wzrost intensywności pasm w tym zakresie 230-235nm (rys. 2). Pod wpływem izomeryzacji z dwu izolowanych wiązań nienasyconych powstaje sprzężony układ dienowy, który wykazuje szerokie pasmo z maksimum absorpcji przy długości fali około 235 nm. Przyjmuje się, że jest to pasmo charakterystyczne dla związków powstających w czasie utleniania olejów roślinnych na skutek rozpadu wiązania C-C i powstania grupy CO [3].

Na podstawie porównania widm elektronowych uzyskanych dla badanych olejów zaobserwowano, że wyjściowy olej A ulega szybciej utlenieniu niż olej rzepakowy stabilizowany (A-BCH-1,5), którego widmo elektronowe po 96h utleniania nie uległo zmianie. W ten sposób, na podstawie analizy widm elektronowych inhibitowanych kompozycji olejowych po procesie utleniania prowadzonego w warunkach podwyższonej tem-

peratury i przy określonym przepływie powietrza oceniono skuteczność działania zastosowanych przeciwutleniaczy w oleju rzepakowego. Poniżej przedstawiono przykładowe widma elektronowe uzyskane dla utlenionego oleju rzepakowego 96 A oraz z dodatkiem naturalnego antyoksydanta - oleju z ostropestu (OC) 96 A-OC oraz z wielofunkcyjnym dodatkiem (BCH) 96A-BCH-1,5 (rys. 3).

Zaobserwowano, że olej rzepakowy poddany procesowi utleniania prowadzonego w sposób ciągły przez 96 godzin wykazał największą intensywność analizowanego pasma przy długości fali 235nm, co posłużyło do potwierdzenia zmian zachodzące w strukturze chemicznej oleju poddanego procesowi oksydacji. Zastosowane dodatki skutecznie wpłynęły na zahamowanie procesu utleniania oleju rzepakowego.

Podsumowanie

Zdolność przeciwutleniacza BCH oraz OC do zabezpieczenia oleju roślinnego przed utlenianiem, poprzez obniżenie szybkości utleniania kompozycji olejowych, oceniono na podstawie zmiany liczby nadtlenkowej w trakcie utleniania monitorując w określonych odstępach czasowych oceniany wskaźnik. Na podstawie analizy widma absorpcyjnego oraz zmiany liczby nadtlenkowej oleju rzepakowego zaobserwowano tendencję szybszego wzrostu pierwotnych i wtórnych produktów utleniania w porównaniu z olejami inhibitowanymi.

Na podstawie przeprowadzonych kompleksowych analiz stwierdzono występowanie zależności pomiędzy absorpcją w określonym zakresie spektralnym, a zmianą liczby nadtlenkowej określającą postęp procesu oksydacji. Wyniki przeprowadzonych analiz umożliwiły wybranie koniecznej i wystarczającej ilości przeciwutleniacza zabezpieczającego olej roślinny przed niekorzystnymi zmianami oksydacyjnymi.

Praca została wykonana w ramach projektu badawczego nr N205 011 32/0443 finansowanego przez MNiSW.

Literatura

1. Drabik J., Pawelec E., Szczucińska A.: Ocena zmian właściwości użytkowych stabilizowanego oleju roślinnego. Tribologia nr 2/2008, s. 153-166.
2. Janecki J., Drabik J., Pawelec E., Bajer J.: Opracowanie ekologicznych smarów plastycznych o podwyższonej stabilności termicznej. Sprawozdanie z działalności statutowej, Radom 2002.
3. Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych. Praca zbiorowa pod red. W. Zielińskiego i A. Rajcy. WNT, Warszawa 1996.

Temat był zaprezentowany w postaci referatu na Ogólnopolskim sympozjum „Nauka i przemysł - metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości” UMCS, Lublin 2009 r.

**Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy, Radom*