

Prace Naukowe Wydziału Chemicznego
Politechniki Wrocławskiej

5

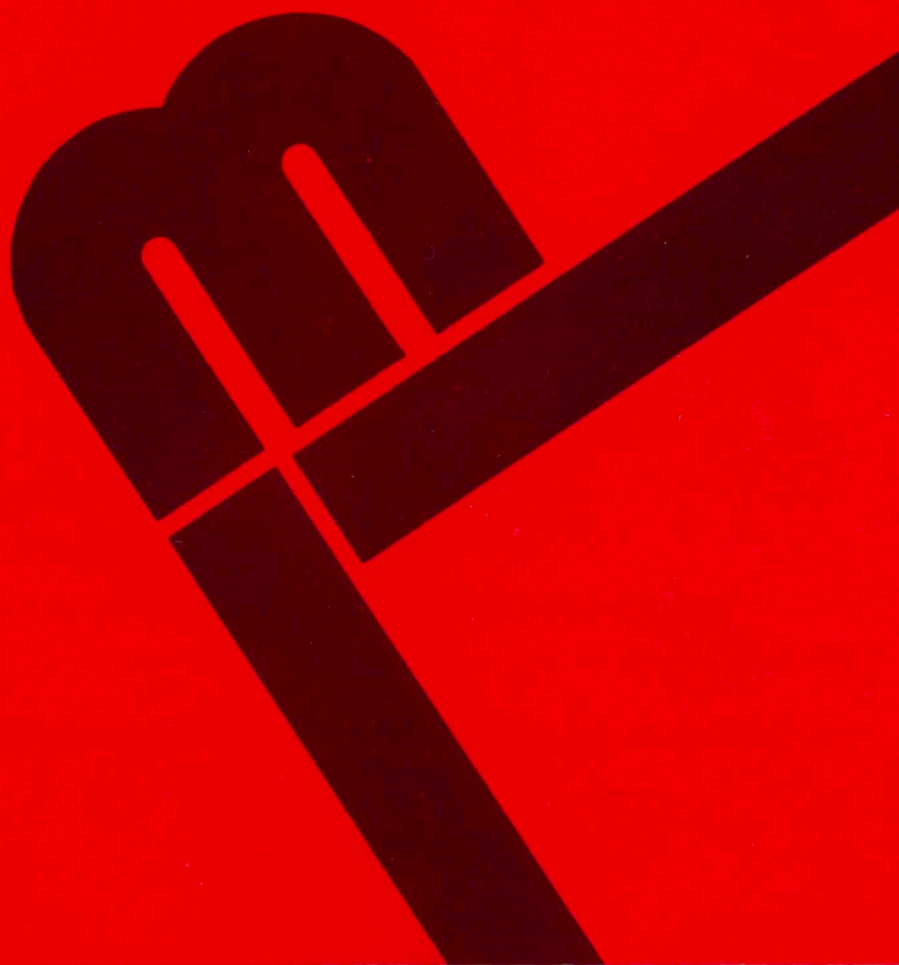
Seria: Monografie

5

Elżbieta Beran

**Wpływ budowy chemicznej
bazowych olejów smarowych na ich biodegradowalność
i wybrane właściwości eksploatacyjne**

Wrocław 2008



Prace Naukowe Wydziału Chemicznego
Politechniki Wrocławskiej

5

Seria:
Monografie

5

Elżbieta Beran

**Wpływ budowy chemicznej
bazowych olejów smarowych
na ich biodegradowalność
i wybrane właściwości eksploatacyjne**



Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej · Wrocław 2008

Elżbieta BERAN

Effect of chemical structure on biodegradability
and some service properties of lubricating base oils

Wydanie monografii finansowane przez Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu badawczego
N205 072 32/4249 realizowanego w latach 2007–2008

Recenzenci

Paweł KAFARSKI
Czesław KAJDAS

Opracowanie redakcyjne

Maria IZBICKA

Korekta

Alina KACZAK

Wszelkie prawa zastrzeżone. Żadna część niniejszej książki, zarówno w całości,
jak i we fragmentach, nie może być reprodukowana w sposób elektroniczny,
fotograficzny i inny bez zgody właściciela praw autorskich.

© Copyright by Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2008

OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCLAWSKIEJ
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
<http://www.oficyna.pwr.wroc.pl>
e-mail: oficwyd@pwr.wroc.pl

ISSN 1896-4532

Drukarnia Oficyny Wydawniczej Politechniki Wrocławskiej. Zam. nr 918/2008.

*bazowe oleje smarowe, budowa chemiczna,
biodegradowalność, stabilność termooksydacyjna,
stabilność hydrolityczna, właściwości reologiczne*

Elżbieta BERAN*

Wpływ budowy chemicznej bazowych olejów smarowych na ich biodegradowalność i wybrane właściwości eksploatacyjne

Praca jest podsumowaniem wyników kilkuletnich badań, których celem była analiza wpływu budowy chemicznej bazowych olejów smarowych na ich podatność na biodegradację, a także na właściwości oceniane w aspekcie ich jakości eksploatacyjnej.

Podjęta tematyka oraz wybór olejów bazowych różniących się pochodzeniem i budową chemiczną podyktowane zostały dokonującymi się w ostatnich latach dużymi zmianami w doborze olejów bazowych do produkcji olejów smarowych i różnego rodzaju cieczy eksploatacyjnych, a także kontynuowanymi pracami nad poprawą ich jakości. Stymulatorem tych działań jest postęp techniczny oraz dążenie do ograniczania negatywnego wpływu materiałów smarowych na środowisko i optymalnego wykorzystania zasobów surowcowych.

Poddane analizie bazowe oleje smarowe reprezentują konwencjonalne oleje mineralne wykorzystywane wciąż w największych ilościach do produkcji materiałów smarowych, a także coraz częściej stosowane niekonwencjonalne oleje mineralne, syntetyczne oleje węglowodorowe typu PAO, oleje estrowe naturalne i syntetyczne oraz oleje typu polioksyalkilenoglikoli (PAG), w tym uzyskane w wyniku modyfikacji chemicznej estrowe pochodne PAG.

Kompleksowa ocena bazowych olejów smarowych polegała na porównaniu wpływu budowy chemicznej poszczególnych olejów na ich podatność na biodegradację oraz na właściwości reologiczne (lepkość, wskaźnik lepkości, temperaturę płynięcia), stabilność termooksydacyjną i stabilność hydrolityczną. Wykazano, że znajomość podstawowych mechanizmów biodegradacji substancji organicznych w warunkach tlenowych w środowisku wodnym oraz biochemicznych przemian struktur związków jest konieczna przy wyborze metody oceny biodegradowalności olejów i interpretacji uzyskiwanych wyników.

Biodegradowalność olejów oznaczano według standardowych testów, a przede wszystkim testu ISO 14593, pozwalającego wyznaczać zdolność olejów do szybkiej-ostatecznej lub potencjal-

* Wydział Chemiczny, Wydziałowy Zakład Chemii i Technologii Paliw, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

nej-ostatecznej biodegradacji w środowisku wodnym. Analiza wpływu charakterystycznych elementów budowy chemicznej olejów na uzyskane wyniki ich biodegradacji, pozwoliła określić istotne elementy w strukturach cząsteczek olejów, które są odpowiedzialne za ich biodegradowalność. W podobny sposób, wykorzystując znajomość rodnikowo-łańcuchowego mechanizmu utleniania związków organicznych i analizując wyniki testów stabilności termooksydacyjnej olejów różniących się budową chemiczną, określono, które elementy w strukturach cząsteczek olejów mają istotny wpływ na ich stabilność termooksydacyjną. W rezultacie przeprowadzonych analiz wskazano w strukturach związków olejowych charakterystyczne elementy, które mają korzystny wpływ zarówno na biodegradowalność, jak i określone właściwości olejowe oraz na elementy struktury, które odgrywając korzystną rolę w kształtowaniu określonych właściwości olejowych, niekorzystnie wpływają na biodegradowalność. Zaprezentowane właściwości oleju o budowie triestrowej pochodnej polioksyalkilenotriolu (PAG) są przykładem możliwości modyfikacji biodegradowalności i właściwości użytkowych olejów, przeprowadzonej na podstawie wyników prezentowanej pracy.

1. Wstęp

Postęp techniczny i działania podejmowane w celu ochrony środowiska przyczyniły się do zwrócenia uwagi społeczeństwa na informacje pozwalające oceniać skutki przedostawania się produktów chemicznych do środowiska. Informacje ekologiczne zawierające między innymi dane dotyczące oceny biodegradowalności, ekotoksyczności i bioakumulacji substancji i preparatów chemicznych w ekosystemach wodnych powinny być przedstawiane w karcie charakterystyki bezpieczeństwa produktów chemicznych. Producent lub dostawca produktu jest zobowiązany przygotować kartę zgodnie z Ustawą o substancjach i preparatach chemicznych (Dz.U. 2001 Nr 11 poz. 84 z późniejszymi zmianami) i zgodnie ze standardowym wzorem zalecanym w krajach UE [1, 2]. Wyniki oceny biodegradowalności są szczególnie ważne, kiedy produkty chemiczne mogą przedostawać się do środowiska naturalnego w wyniku eksploatacji, niewłaściwego użytkowania i utylizacji. Problem ten dotyczy również olejów smarowych [3, 4]. Rodzaj, jakość i właściwości eksploatacyjne olejów smarowych zależą od olejów bazowych, które stanowią ich główne składniki (70–100%) i one przede wszystkim są odpowiedzialne za biodegradowalność materiałów smarowych [5, 6].

Stymulatorem zmian jakości i rodzaju produkowanych bazowych olejów smarowych jest postęp techniczny oraz dążenia do redukcji negatywnego wpływu olejów na środowisko i do optymalnego wykorzystania zasobów surowcowych [7, 8].

W ostatnich latach ok. 75% rocznej światowej produkcji bazowych olejów (szacowanej na 37–38 mln ton) przypada na konwencjonalne oleje mineralne, otrzymywane z ropy naftowej. Oleje te, według klasyfikacji API [9], należą do Grupy I bazowych olejów i są oceniane jako produkty o małej biodegradowalności i szkodliwe dla środowiska [10]. Kolejne 15% produkcji przypada na oleje Grupy II, II+ i III, które również są produkowane z ropy naftowej w oparciu o nowoczesne technologie pozwalające otrzymać oleje o zmodyfikowanym składzie i strukturze węglowodorów, przez co nazywane są niekonwencjonalnymi olejami mineralnymi. Niektóre z nich mogą charakteryzować się większą od olejów konwencjonalnych zdolnością do biodegradacji, szczególnie gdy są to oleje o małej lepkości [5]. Pozostałe, niecałe 10% światowej produkcji olejów przypada na polialfaolefinowe oleje PAO określane jako Grupa IV olejów bazowych oraz na wszystkie pozostałe oleje bazowe zaklasyfikowane do Grupy V.

Według oszacowań przedstawionych przez Murphy'ego i współautorów [11] blisko 80% światowego rynku syntetycznych olejów bazowych przypada na trzy grupy związków: polialfaolefiny 45%, estry organiczne 25% i polialkilenoglikole 10%.

W najbliższych latach należy się spodziewać wzrostu produkcji bazowych olejów estrowych, otrzymywanych zarówno jako zmodyfikowane oleje roślinne, jak i syntetyczne oleje estrowe produkowane na bazie surowców roślinnych i zwierzęcych [7, 12]. Obserwowany w krajach Europy Zachodniej wzrost zapotrzebowania rynku olejowego na tzw. biodegradowalne oleje jest wynikiem różnych działań, które zwracają uwagę społeczeństwa na konieczność redukcji negatywnego wpływu materiałów smarowych na środowisko, w tym między innymi wdrażanych programów przyznających ekoetykiety specjalnym olejom smarowym.

Kiedy 13–15% produkowanych rocznie olejów jest eksploatowanych w systemach otwartego smarowania, skąd w nieunikniony sposób przedostają się do środowiska jako tzw. całkowicie tracone oleje, wtedy zastosowanie do ich produkcji biodegradowalnych olejów bazowych ma istotne znaczenie dla ochrony środowiska. W 2004 r. około 3,6% całego rynku olejowego w Europie Zachodniej stanowiły biodegradowalne materiały smarowe wyprodukowane z wykorzystaniem ok. 114 tys. ton syntetycznych olejów estrowych i 58 tys. ton olejów roślinnych [13].

Gdyby w najbliższych latach produkcja biodegradowalnych olejów wzrosła nawet dwukrotnie, to i tak nie pokryje zapotrzebowania na materiały smarowe eksploatowane w systemach otwartego smarowania, których roczne zużycie w Unii Europejskiej pod koniec XX w. szacowano na ok. 600 tys. ton [14, 15].

W związku z deficytem łatwo biodegradowalnych olejów koniecznością staje się eksploatacja materiałów smarowych produkowanych z olejów bazowych o różnej potencjalnej biodegradowalności. Biodegradowalność, oceniana za pomocą standardowych testów, powinna być zatem przedstawiana obok właściwości eksploatacyjnych w ogólnej charakterystyce każdego oleju bazowego [16]. Powinno to ułatwiać optymalny dobór materiałów smarowych do określonych zastosowań, a informacje dotyczące wpływu budowy chemicznej na biodegradowalność mogą być użyteczne przy projektowaniu nowych olejów smarowych, o niższym ryzyku dla środowiska w porównaniu z konwencjonalnymi olejami mineralnymi.

2. Cel i zakres pracy

Obserwowane w ostatnich latach zmiany w produkcji różnego rodzaju olejów bazowych wykorzystywanych jako komponenty olejów smarowych, jak również wzrost zainteresowania oceną oddziaływania olejów smarowych na środowisko, motywują placówki badawcze do kompleksowych badań olejów, obejmujących zarówno analizę ich właściwości użytkowych, jak i ocenę biodegradowalności, która pozwala oszacować negatywny wpływ oleju na środowisko.

Wieloletnie doświadczenia i standardowe procedury stosowane w badaniach właściwości użytkowych olejów pozwalają na wymianę doświadczeń i kumulację wiedzy w zakresie wpływu budowy chemicznej również na właściwości eksploatacyjne różnych olejów. W porównaniu z analizą właściwości fizykochemicznych olejów wiedza dotycząca ich biodegradowalności jest znacznie skromniejsza, gdyż ocena biodegradowalności powinna być także dokonywana zgodnie ze standardowymi procedurami, które zaczęto wprowadzać dopiero w końcu XX wieku, a w przypadku olejów należących do substancji trudno rozpuszczalnych w wodzie wybór takiej procedury nie jest łatwy.

Przedstawiona w pracy tematyka badawcza, wynikająca z kilkuletnich doświadczeń związanych z oceną biodegradowalności i podstawowych właściwości fizykochemicznych olejów bazowych, może być istotnym uzupełnieniem wiedzy w tym zakresie.

Celem badań prezentowanych w pracy była analiza wpływu budowy chemicznej różnych bazowych olejów smarowych na ich podatność na biodegradację, a także na właściwości odpowiedzialne za jakość eksploatacyjną.

Zakres pracy wynikający z realizacji celu obejmował:

- analizę budowy chemicznej aktualnie stosowanych bazowych olejów smarowych,
- przegląd i analizę informacji literaturowych dotyczących mechanizmów biodegradacji substancji organicznych w środowisku wodnym w warunkach tlenowych oraz czynników decydujących o ich biodegradacji,
- wybór standardowych metod pozwalających na ocenę biodegradowalności bazowych olejów smarowych należących do trudno rozpuszczalnych w wodzie substancji organicznych,
- dokonanie, na podstawie testów, oceny wybranych do badań olejów pod względem ich zdolności do szybkiej-ostatecznej lub potencjalnej-ostatecznej biodegradacji w środowisku wodnym, która poparta jednocześnie analizą mechanizmu biodegradacji pozwala wykazać wpływ charakterystycznych elementów budowy chemicznej olejów na ich biodegradowalność,

- analizę wpływu elementów struktury chemicznej olejów na takie właściwości, jak lepkość, wskaźnik lepkości, temperatura płynięcia, stabilność termooksydacyjna i hydrolityczna bazowych olejów oraz określenie zależności wynikających z ich wpływu na biodegradowalność olejów,

- wykazanie na przykładzie wybranych PAG i otrzymanych ich estrowych pochodnych możliwości modyfikacji biodegradowalności i właściwości eksploatacyjnych olejów smarowych.

Przedmiot badań stanowiły różniące się budową chemiczną zarówno bazowe oleje estrowe, bazowe oleje węglowodorowe (mineralne konwencjonalne i niekonwencjonalne, w tym syntetyczne), jak i oleje typu polialkilenoglikoli i ich estrowych pochodnych. Wśród testowanych olejów badano handlowe bazowe oleje smarowe lub udostępnione do badań produkty z przemysłu, a także laboratoryjne próby olejów o charakterystycznych elementach budowy chemicznej, otrzymywane przez autorkę i współpracowników.

3. Oleje bazowe – ich budowa chemiczna i rola w otrzymywaniu materiałów smarowych

Oleje bazowe są to materiały o konsystencji oleistej, charakterystycznym składzie chemicznym i właściwościach, które decydują o zastosowaniu ich jako podstawowych składników ciekłych środków smarowych należących do grupy materiałów określanych mianem płynów eksploatacyjnych. Używa się ich także jako głównych komponentów w produkcji smarów plastycznych.

Powszechnie stosowane w Polsce określenie „środki smarowe” odnosi się do materiałów, których zadaniem jest zmniejszenie tarcia między powierzchniami stykających się i współpracujących ze sobą ruchomych elementów oraz spełnienie wielu innych funkcji wymaganych od materiałów smarowych w różnych maszynach i urządzeniach.

Ze względu na stan skupienia rozróżnia się materiały smarowe płynne, plastyczne, stałe i gazowe, chociaż te ostatnie mają bardzo ograniczone zastosowanie i mogą być wykorzystywane w specyficznych układach tribologicznych, na przykład w tzw. łożyskach gazowych [17–19].

Największe zastosowanie pod względem ilości, różnorodności gatunków i miejsc eksploatacji mają płynne środki smarowe. Są to przede wszystkim oleje smarowe oraz oleje zaliczane do płynów roboczych i płynów technologicznych. Ich roczna produkcja na świecie wynosi ok. 40 mln ton i eksploatowane są w różnych urządzeniach i maszynach, w transporcie lądowym, morskim, powietrznym, w przemyśle i we wszystkich innych dziedzinach gospodarki, także w urządzeniach stosowanych w gospodarstwach domowych. We współczesnej technice oleje smarowe stały się integralnymi elementami konstrukcyjnymi maszyn i urządzeń.

Większość olejów smarowych, takich jak np. oleje silnikowe i oleje przekładniowe samochodowe oraz oleje przemysłowe: przekładniowe, sprężarkowe, turbinowe, maszynowe, hydrauliczne itp., ma do spełnienia podczas eksploatacji wiele funkcji, takich jak:

- zmniejszanie tarcia i zużycia współpracujących elementów,
- odprowadzanie ciepła z węzłów tarcia,
- odprowadzanie zanieczyszczeń powstających w czasie eksploatacji układu smarowego,
- ochrona przed korozją, związaną ze szkodliwym oddziaływaniem otoczenia na elementy pracujące,
- doszczelnianie współpracujących elementów,

Często olej, zaprojektowany jako integralny element określonych urządzeń, realizując wymienione zadania, musi w tych urządzeniach pełnić określoną rolę, jak np.:

- oleje hydrauliczne, zaliczane do płynów roboczych, w różnego typu urządzeniach hydraulicznych mają za zadanie przenoszenie energii (mocy) i informacji,
- oleje transformatorowe, jako płyny o właściwościach dielektrycznych, w transformatorach pełnią rolę materiału izolacyjnego,
- oleje technologiczne jako płyny technologiczne muszą pełnić rolę medium pozwalającego na łatwą wymianę ciepła,
- oleje grzewcze, zaliczane również do płynów technologicznych, pełnią rolę nośnika ciepła wykorzystywanego zarówno jako czynnik grzewczy, jak i chłodzący.

Ze względu na przedstawione zadania, oleje smarowe powinny charakteryzować się odpowiednimi właściwościami fizykochemicznymi pozwalającymi na ich spełnienie, a do najważniejszych należą:

- właściwości lepkościowo-temperaturowe,
- stabilność termiczno-oksydacyjna,
- właściwości niskotemperaturowe,
- właściwości tribologiczne,
- odporność hydrolityczna,
- właściwości myjąco-dyspergujące,
- odporność na pienienie,
- inne specyficzne właściwości związane z miejscem eksploatacji.

Różnorodny obszar zastosowań ciekłych materiałów smarowych oraz różnorodne ich właściwości eksploatacyjne związane z otrzymywaniem i budową chemiczną olejów bazowych spowodowały, że powszechnie stosowana nazwa bazowe oleje smarowe obejmuje obecnie zarówno oleje wykorzystywane do otrzymywania różnego typu olejów smarowych, jak i olejów zaliczanych do tzw. płynów roboczych czy technologicznych. W literaturze anglojęzycznej można spotkać określenie *lubricating base oils* [20, 21] oraz *base fluids for lubricants*, a w odniesieniu do syntetycznych olejów bazowych – *synthetic base fluids* [22].

3.1. Pochodzenie i podział bazowych olejów smarowych

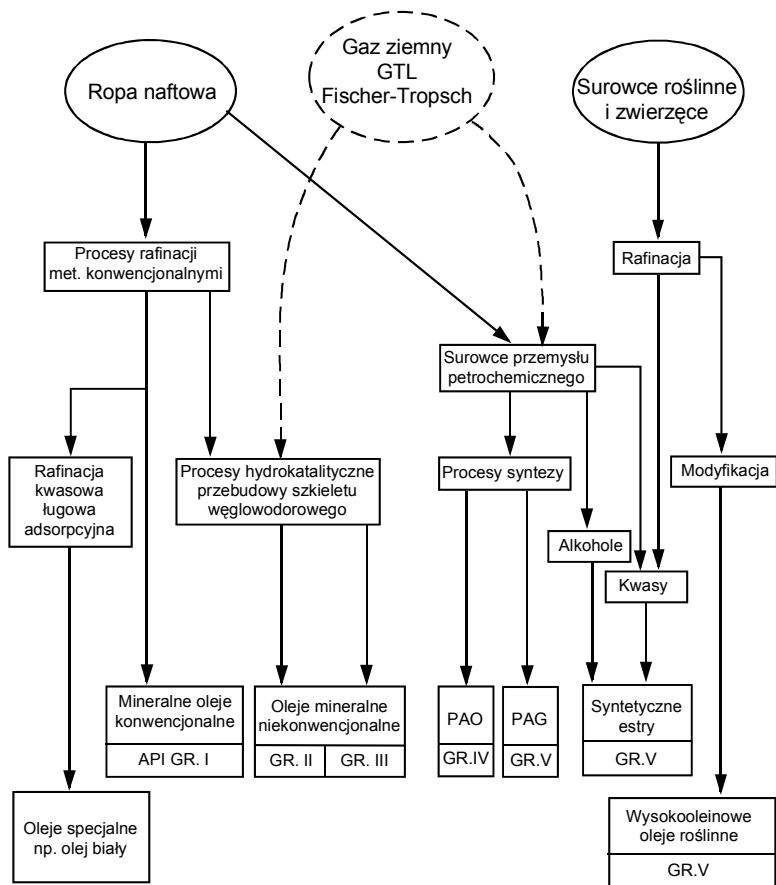
Oleje roślinne i tłuszcze zwierzęce, stanowiące kompozycje naturalnych związków estrowych, były stosowane jako materiały smarowe już w czasach antycznych. To dzięki nim, zmniejszając tarcie płóz sań, można było przemieszczać potężne bloki skalne i posagi, np. budując piramidy, smarować osie rydwanów używanych jako środki lokomocji [23]. Opracowanie techniki wydobywania ropy naftowej zapoczątkowane w II połowie XIX wieku i szybkie doskonalenie technologii jej przeróbki spowodowało, że już na początku ubiegłego stulecia naturalne środki smarowe zostały prawie całkowicie zastąpione przez oleje mineralne otrzymywane z ropy naftowej, o lepszych i bardziej różnorodnych właściwościach fizykochemicznych i eksploatacyjnych.

Kiedy wraz z postępem technicznym wzrosły wymagania w stosunku do olejów smarowych, już w I połowie XX wieku zaczęto wprowadzać do olejów naturalne i syntetyczne związki chemiczne, tzw. dodatki uszlachetniające.

W kolejnych dekadach XX wieku rozwijający się intensywnie przemysł oraz transport lądowy, morski i powietrzny spowodowały, że materiał smarowy stał się elementem konstrukcyjnym, uwzględnianym już na etapie projektowania nowoczesnego układu tribologicznego. Konsekwencją tego jest nie tylko doskonalenie technologii otrzymywania coraz to lepszych bazowych olejów z ropy naftowej i opracowywanie coraz nowszych receptur komponowania ich z dodatkami uszlachetniającymi, ale również skierowanie uwagi na syntetyczne związki chemiczne, które jako syntetyczne oleje bazowe, lub w kompozycji z olejami mineralnymi, mogą być stosowane do produkcji materiałów smarowych. Asumpt do tych poszukiwań dały pozytywne wyniki zastosowań na przykład olejów estrowych lub płynów eksploatacyjnych opartych na polialkilenoglikolach (PAG) w lotnictwie, w czasie II wojny światowej [22]. Chociaż oleje syntetyczne są znacznie droższe od olejów mineralnych, obecnie zapotrzebowanie na nie zaspokajane jest w niewielkim stopniu. Warto podkreślić fakt, że popyt na syntetyczne oleje smarowe wynika nie tylko z postępu w konstrukcji silników spalinowych i innych urządzeń wymagających wysokiej jakości olejów smarowych, ale również z sytuacji, w której olej syntetyczny jest jedynym materiałem smarującym możliwym do zastosowania w danym układzie. Przykładem tego mogą być powszechnie stosowane urządzenia chłodnicze, w których względy ochrony środowiska wymusiły wymianę freonów typu R-12 (CCl_2F_2) na nowy czynnik chłodniczy typu R-134a ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$). Spowodowało to konieczność zamiany dotychczas stosowanego w sprężarkach chłodniczych oleju mineralnego na olej syntetyczny o charakterze polarnym [24–28].

Aktualnie, przy rocznym światowym zużyciu materiałów smarowych wynoszącym na przykład 37,1 mln ton w 2001 r. i szacowanym na 41–42 mln ton/rok w 2010 roku [29], oleje smarowe pod względem liczby gatunków oraz pod względem tonażowym (95% środków smarowych) stanowią największą grupę.

Oleje smarowe składają się z olejów bazowych oraz zestawu dodatków uszlachetniających typu modyfikatorów lepkości, inhibitorów utleniania i korozji, dodatków smarowych, detergentowo-dyspergujących, depresatorów i innych. Ilość, rodzaj i wzajemne ich proporcje decydują o klasie wytwarzanego oleju. Współczesne oleje zawierają od ułamka procenta do kilkunastu a nawet kilkudziesięciu procent dodatków, resztę stanowi olej bazowy. Na przykład, udział olejów bazowych w olejach transformatorowych lub turbinowych wynosi ponad 99%, w olejach sprężarkowych lub hydraulicznych waha się w granicach 98–99%, gdy w przypadku olejów silnikowych zawartość oleju bazowego może wynosić od 60 do 90%. Tej samej klasy jakościowej olej silnikowy wyprodukowany z bazowego konwencjonalnego oleju mineralnego zawiera ponad dwukrotnie większą ilość dodatków uszlachetniających niż olej wyprodukowany z zastosowaniem bazy syntetycznej [30].



Rys. 1. Pochodzenie bazowych olejów smarowych

Można zatem stwierdzić, że jakość oleju bazowego w dużej mierze decyduje o właściwościach użytkowych gotowych olejów smarowych. Wzrastające wymagania stawiane olejom smarowym spowodowały, że jakość olejów bazowych w ciągu ostatnich 30 lat uległa dużym zmianom. Zmiany te uwarunkowane były zarówno postępem technicznym, jak i wymaganiami ochrony środowiska i czynnikami ekonomicznymi.

Ze względu na pochodzenie (rys. 1) oleje bazowe stosowane do produkcji współczesnych olejów smarowych można rozpatrywać jako:

- Oleje mineralne – będące produktami procesów przerobu ropy naftowej. W tej grupie rozróżnia się oleje mineralne konwencjonalne i niekonwencjonalne. Oleje konwencjonalne oznaczane symbolem SN (*Solvent Neutral*) lub rzadziej SR (*Solvent Refined*) otrzymywane są z ropy naftowej w wyniku zastosowania konwencjonalnych procesów rafinacji frakcji węglowodorowych wydzielonych z ropy naftowej (75% światowej produkcji olejów). Oleje mineralne niekonwencjonalne (oznaczane symbo-

lem HVI (*High Viscosity Index*) lub VHVI (*Very High Viscosity Index*) otrzymywane są z zastosowaniem wodorowych procesów katalitycznych, takich jak hydrotreating, hydrokraking, hydroizomeryzacja, pozwalających na przebudowę struktury węglowodorów wydzielanych z frakcji ropy naftowej (15% światowej produkcji olejów bazowych). Sposób ich otrzymywania i budowę chemiczną omówiono w p. 3.2.1.

- Oleje syntetyczne, których udział w światowej produkcji olejów nie przekracza 10% – to kompozycje związków organicznych o określonych strukturach, otrzymywane w wyniku reakcji chemicznych (np. polimeryzacji, kondensacji, estryfikacji, transestryfikacji) odpowiednio dobranych substratów. W większości przypadków substratami są produkty przemysłu petrochemicznego otrzymywane z ropy naftowej i gazu ziemnego, poddawane odpowiednim przemianom chemicznym, jak np. etylen i jego pochodne. Substraty do produkcji olejów syntetycznych pozyskiwane są również z surowców roślinnych i zwierzęcych. Wykorzystanie odnawialnych surowców roślinnych powinno stopniowo wzrastać i należy się spodziewać możliwości otrzymywania nie tylko kwasów tłuszczowych jako substratów do syntezy olejów smarowych, ale również innego typu związków [8, 31].

Zaznaczony na rysunku 1 linią przerywaną gaz ziemny może stanowić już w najbliższej przyszłości uzupełnienie deficytu ropy naftowej również ze względu na produkcję olejów smarowych. Realizowane intensywnie badania i optymalizacja procesów, takich jak synteza Fischera-Tropscha, pozwalająca z gazu otrzymywać ciekłe produkty, tzw. proces *Gas to Liquid* (GTL) wskazują na możliwości pozyskiwania z nich nie tylko produktów petrochemicznych. Ciekłe produkty GTL poddane procesom hydrokatalitycznym pozwolą otrzymać mieszaniny izoparafinowych węglowodorów odpowiadających jakością niekonwencjonalnym olejom mineralnym lub olejom syntetycznym PAO [32, 33].

Tabela 1. Podział olejów bazowych według API

Oleje bazowe	Zawartość siarki [% mas.]		Węglowodory nasycone [% mas.]	Wskaźnik lepkości
Oleje mineralne				
Grupa I	> 0,03	i/lub	< 90	80–120
Grupa II	≤ 0,03	i	≥ 90	80–120
Grupa III	< 0,03	i	≥ 90	> 120
Oleje syntetyczne i pozostałe				
Grupa IV	Wszystkie polialfaolefiny (PAO)			
Grupa V	Wszystkie oleje bazowe nienależące do Grup I–IV*			

* do grupy tej włączone są inne struktury syntetyczne niż PAO, również oleje roślinne.

Bardziej precyzyjna w określeniu rodzajów olejów bazowych jest systematyka zaproponowana przez Amerykański Instytut Naftowy (API) przedstawiona w tabeli 1,

która w zależności od składu, właściwości fizykochemicznych oraz technologii otrzymywania dzieli oleje bazowe na pięć grup [9]. Bazowe oleje mineralne zostały zaklasyfikowane do jednej z trzech pierwszych grup na podstawie wskaźnika lepkości, zawartości siarki i węglowodorów nasyconych.

Ponieważ uznane za kryteria właściwości olejów zależą od technologii ich otrzymywania, można stwierdzić, że:

- Grupa I obejmuje oleje mineralne konwencjonalne, otrzymywane w procesie rafinacji rozpuszczalnikowej, określane dotychczas jako SN (lub SR).

- Grupa II obejmuje oleje otrzymywane w wyniku zastosowania wodorowych procesów katalitycznych, takich jak hydrotreating i łagodny hydrokraking podczas przeróbki destylatów próżniowych ropy naftowej.

- Grupa III obejmuje oleje otrzymywane w wyniku zastosowania procesów głębokiego hydrokrakingu i hydroizomeryzacji destylatów próżniowych oraz hydroizomeryzacji parafin.

- Grupa IV – PAO – obejmuje zarówno produkty polimeryzacji 1-decenu lub innych długołańcuchowych alfa-olefin C_8-C_{12} , jak i ciekłe produkty polimeryzacji niżejcząsteczkowych alfa-olefin, np. mieszanin etylenu, propylenu i butylenu. Intensywnie realizowane prace związane z produkcją i oceną właściwości ciekłych EOP (ethylene- α -olefin polymer) [34] wskazują, iż te produkty jako oleje bazowe Grupy IV mogą być tańsze w stosunku do PAO otrzymywanych jako oligomery 1-decenu, którego ilość na rynku jest limitowana, gdyż jest również przemysłowym surowcem do produkcji alkoholi.

- Grupa V olejów bazowych obejmuje pozostałe, oprócz PAO, oleje syntetyczne oraz oleje roślinne, które zazwyczaj są wykorzystywane po odpowiedniej modyfikacji struktury. Najważniejszą pozycję w tej grupie zajmują oleje estrowe, polialkilenoglikole (PAG), oleje silikonowe, oleje węglowodorowe: polibutenowe, i alkiloaromatyczne.

Pojęcie „syntetyczne oleje smarowe” obejmuje więc szeroką gamę produktów, które różnią się budową chemiczną, a tym samym właściwościami, zakresem stosowania, ceną i w końcu akceptacją rynku [19, 21, 22]. Do nich należą:

- syntetyczne węglowodory:
 - polialfaolefiny (PAO),
 - poliizobutyleny,
 - alkilowane węglowodory aromatyczne,
 - węglowodory cykloalifatyczne,
- estry kwasów karboksylowych:
 - monoestry,
 - diestry,
 - poliolestry,
 - estry kompleksowe,
- glikole polialkilenowe (poliglikole, PAG),
- oleje silikonowe,
- estry kwasu fosforowego (arylowe i alkilowe estry fosforanowe),

- etery polifenylowe,
- perfluorowane polietery,
- fluorowane i chlorowane węglowodory

Pośród wymienionych cieczy syntetycznych najpowszechniej stosowane są polialfaolefiny, estry kwasów karboksylowych oraz polialkilenoglikole. Oszacowano, że z ich udziałem produkowanych jest na świecie ok. 80% syntetycznych materiałów smarowych [11]. Pomimo ich znacznie wyższych cen w stosunku do olejów mineralnych, ze względu na specyficzne właściwości znajdują one zastosowanie w różnych technikach smarowniczych, a szczególnie w lotnictwie, energetyce i transporcie samochodowym.

Na uwagę zasługuje wzrastające znaczenie olejów typu estrów alifatycznych kwasów dikarboksylowych i monoalkoholi oraz monokarboksylowych kwasów alifatycznych i polialkoholi, głównie trimetylopropanu i pentaerytrytu. Stanowią one między innymi pożądanym komponentem do olejów zawierających PAO, gdyż zastosowane w ilości od kilku do kilkunastu procent zabezpieczają wymagany poziom pęcznienia uszczelki z elastomerów oraz zwiększają zdolność rozpuszczania zarówno dodatków, jak i produktów starzenia powstających w czasie eksploatacji olejów.

Olejów estrowych coraz częściej używa się jako zamienników tradycyjnych olejów mineralnych w urządzeniach przemysłowych o specjalnym przeznaczeniu. Oleje tej grupy charakteryzują się nie tylko wieloma korzystnymi właściwościami eksploatacyjnymi, ale mają też tę zaletę, że przedostając się do środowiska, znacznie szybciej ulegają biodegradacji w porównaniu z pozostałymi olejami. Porównanie charakterystycznych właściwości wybranych olejów bazowych przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Porównanie właściwości bazowych olejów smarowych

Właściwości \ Olej bazowy	Mineralny		PAO	Diestry	Poliolestry neopentylowe
	konwencjonalny	niekonwencjonalny			
Właściwości wysokotemperaturowe	☆☆	☆☆☆	☆☆☆	☆☆☆	☆☆☆☆
Właściwości niskotemperaturowe	☆	☆☆	☆☆☆	☆☆☆☆	☆☆☆☆
Wskaźnik lepkości	☆☆	☆☆☆	☆☆☆☆	☆☆☆☆	☆☆☆☆
Odparowalność	☆☆	☆☆☆	☆☆☆	☆☆☆☆	☆☆☆☆☆☆
Właściwości smarowości	☆☆	☆☆	☆☆	☆☆☆☆	☆☆☆☆
Zdolność rozpuszczania dodatków	☆☆☆☆	☆☆☆☆	☆☆☆	☆☆☆☆	☆☆☆☆
Stabilność hydrolytyczna	☆☆☆☆	☆☆☆☆	☆☆☆☆	☆☆	☆☆
Biodegradowalność	☆	?	☆☆ ¹⁾	☆☆☆ ²⁾	☆☆☆☆ ²⁾

Skala oceny właściwości:

☆ – słaba; ☆☆ – dostateczna; ☆☆☆ – dobra; ☆☆☆☆ – bardzo dobra; ☆☆☆☆☆ – doskonała

¹⁾ wpływ na biodegradowalność ma lepkość – badania wykazały, że PAO 2 i 4 ulega biodegradacji, a PAO 6 i wyższe są trudniej biodegradowalne.

²⁾ wykazano, że wpływ na biodegradowalność ma zarówno budowa strukturalna, jak i lepkość.

3.2. Otrzymywanie i budowa chemiczna olejów bazowych

Określenie budowy chemicznej bazowych olejów mineralnych jest bardzo trudne, ponieważ zależy ona zarówno od procesów technologicznych, jak i składu ropy naftowej, z której są one otrzymywane. Mineralny olej bazowy jest więc kompozycją setek tysięcy węglowodorów różniących się strukturą, stopniem nasycenia i masą mową, a dodatkowo może być zanieczyszczony związkami zawierającymi siarkę, azot i tlen. Dlatego budowa chemiczna olejów mineralnych określana jest za pomocą składu elementarnego, składu grupowego wyrażającego procentową zawartość węglowodorów parafinowo-naftenowych, aromatycznych i związków heteroorganicznych lub za pomocą analizy składu strukturalno-grupowego, który pozwala w tzw. średniej hipotetycznej cząsteczce określić rodzaj i liczbę pierścieni oraz procentową zawartość węgla: C_P , C_N , C_A [35, 36]. Jest charakteryzowana również metodami analizy instrumentalnej wydzielanych z olejów składników grupowych, które pozwalają opisać istotne elementy budowy węglowodorów [34, 37, 38].

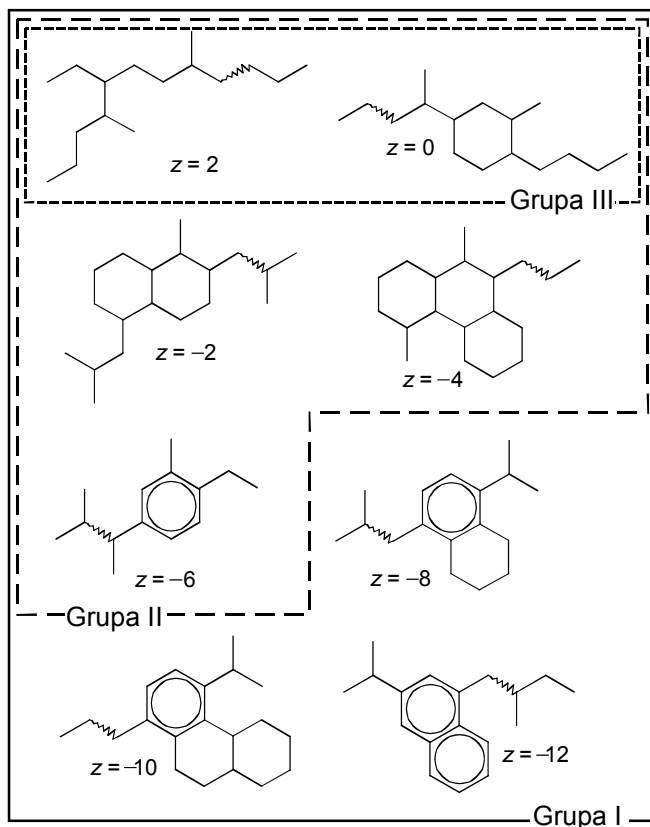
W przeciwieństwie do olejów mineralnych, oleje syntetyczne są kompozycją zaprojektowanych związków, których cząsteczki mają zdefiniowaną strukturę, gdyż otrzymuje się je z określonych reagentów na drodze syntezy chemicznej. Charakteryzują się również wysoką czystością ze względu na możliwość dokładnego oczyszczania substratów i produktów w trakcie produkcji.

W dalszej części tego rozdziału przedstawiono sposób otrzymywania i budowę chemiczną olejów mineralnych oraz trzech najczęściej stosowanych w technice smarowniczej syntetycznych olejów bazowych: polialfaolefin, olejów estrowych i polialkilenoglikoli, które stanowiły główny przedmiot badań prezentowanych w tej pracy.

3.2.1. Oleje mineralne

Mineralne oleje bazowe zgodnie z klasyfikacją API zaliczane są w zależności od zawartości węglowodorów nasyconych, zawartości siarki i wskaźnika lepkości do Grupy I, II lub III. Bez względu na podział, o olejach tych można powiedzieć, że są mieszaniną wysokowrzących węglowodorów, które mogą zawierać 20–45 atomów węgla w cząsteczkach o różnych strukturach i różnym stopniu nasycenia. Obszerne wiadomości z zakresu technologii otrzymywania olejów mineralnych, ich składu chemicznego i właściwości fizykochemicznych, przedstawione w wydaniach książkowych [20, 21, 37] oraz w licznych publikacjach, pozwalają stwierdzić, że mineralne oleje bazowe, należące nawet do tej samej grupy, różnią się budową chemiczną zarówno ze względu na zastosowane technologie ich produkcji, jak i zastosowane w tych technologiach surowce.

Można jednak, dokonując pewnych uogólnień, scharakteryzować typy struktur węglowodorów wchodzących w skład mineralnych olejów bazowych Grupy I, II i III (rys. 2).



Rys. 2. Typy struktur węglowodorów (C_nH_{2n+z}) wchodzących w skład olejów bazowych Grupy I, II i III

Oleje bazowe Grupy I otrzymywane są podczas zachowawczych procesów przerobu ropy naftowej, bez istotnych zmian struktury chemicznej poszczególnych składników. Proces otrzymywania olejów tej grupy, zwany rozpuszczalnikowym, polega na poddaniu destylatu próżniowego kolejno następującym po sobie procesom rafineryjnym: selektywnej rafinacji (pozwalającej na drodze ekstrakcji usuwać węglowodory aromatyczne i związki heteroorganiczne), odparafinowania rozpuszczalnikowego (w celu usunięcia długołańcuchowych parafin) i hydrrafinacji w tzw. hydrofinishingu (którego celem jest poprawa stabilności termooksydacyjnej oraz zmniejszenie zawartości siarki, azotu i tlenu). Otrzymane w wyniku omówionych procesów oleje należą do olejów klasy SN.

Oleje mineralne Grupy I są mieszaninami składającymi się z 70–80% węglowodorów nasyconych, tj. izoparafinowych i naftenowych – jedno-, dwu- i trójpierścieniowych z długimi podstawnikami alkilowymi oraz 20–30% węglowodorów dwu- i trójpierścieniowych naftenowo-aromatycznych i aromatycznych z dużym udziałem w tej

grupie węglowodorów alkilobenzenowych z długimi łańcuchami. Długość łańcuchów alkilowych maleje podczas przejścia od węglowodorów jednopierścieniowych do węglowodorów wielopierścieniowych, naftenowych, naftenowo-aromatycznych i aromatycznych. Obok związków heteroorganicznych zawierających siarkę i azot, które stanowią zanieczyszczenia olejów, to właśnie wielopierścieniowe węglowodory naftenowe i aromatyczne z krótkimi łańcuchami lub bez podstawników wywierają negatywny wpływ na oleje bazowe, gdyż pogarszają ich właściwości, w tym wskaźnik lepkości i odporność termooksydacyjną.

Zastosowane w produkcji olejów bazowych procesy katalityczne z udziałem wodoru pozwalają na eliminację niepożądanych w olejach składników na korzyść węglowodorów izoparafinowych i naftenowych z długimi podstawnikami alkilowymi, dzięki czemu otrzymuje się oleje Grupy II i III.

Oleje bazowe Grupy II i III otrzymywane są w różnych procesach katalitycznych, dzięki którym zachodzi przemiana obecnych w surowcu wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, węglowodorów naftenowych oraz węglowodorów *n*-parafinowych odpowiednio w: alkilobenzeny, węglowodory alkilonaftenowe i węglowodory izoparafinowe. Tak daleko posunięte zmiany w strukturze chemicznej związków można osiągnąć za pomocą procesów hydrotreatingu, hydrokrakingu oraz hydroizomeryzacji [19, 32, 37–40].

Bazowe oleje zaliczane do Grupy II otrzymywane są w procesach: hydrotreatingu i łagodnego hydrokrakingu lub w połączeniu procesu hydrokrakingu z odparafinowaniem rozpuszczalnikowym [39]. Surowcem do ich otrzymywania są wąskie frakcje destylatów próżniowych. Proces hydrotreatingu powoduje istotne zmiany w składzie grupowym w porównaniu z Grupą I. Obserwuje się wzrost składników o charakterze nasyconym, a tym samym zmniejszenie zawartości żywic oraz węglowodorów o charakterze aromatycznym.

W przypadku olejów bazowych Grupy III kluczowe znaczenie odgrywiają procesy głębokiego hydrokrakingu i hydroizomeryzacji. Ze względu na wysoki wskaźnik lepkości, oleje Grupy III często są opisywane symbolem VHVI.

Pewne różnice widoczne są w metodach prowadzenia procesu hydrokrakingu, ponieważ dla Grupy II jest on prowadzony w instalacjach jednostopniowych z recyrkulacją surowca, natomiast dla baz należących do Grupy III proces hydrokrakingu katalitycznego zachodzi w ostrzejszych warunkach w instalacjach dwustopniowych [39]. Destrukcyjne procesy katalityczne z udziałem wodoru zapewniają niemal całkowite odsiarczenie i odazotowanie produktu, dzięki czemu możliwe jest przerabianie ropy gatunkowo gorszej. W firmach takich jak Shell i Exxon, poddając gacz parafinowy procesowi hydroizomeryzacji, otrzymuje się bazowe oleje pozbawione aromatów o bardzo wysokim wskaźniku lepkości, przez co są określane jako oleje XVHVI i zaliczane są do Grupy III+ [32].

W Polsce, w Grupie Lotos S.A. i w PKN Orlen, produkowane są wysokiej jakości mineralne oleje bazowe zaliczane do Grupy I. Rozpoczęte inwestycje i planowana

produkcja olejów Grupy II i III na licencji firmy Chevron w Rafinerii Glimar S.A. [41] niestety nie zostały sfinalizowane.

Coraz lepsza jakość bazowych olejów mineralnych od I do III Grupy wskazuje, iż wprowadzając nowoczesne wodorowe procesy przerobu ropy naftowej, dąży się do maksymalizacji udziału w oleju bazowym węglowodorów o strukturze izoparafinowej, charakteryzujących się wysokim wskaźnikiem lepkości, wysoką czułością na działanie inhibitorów utleniania oraz poprawionymi właściwościami użytkowymi w stosunku do konwencjonalnych olejów mineralnych. Dlatego też producenci olejów bazowych Grupy III, chcąc podkreślić ich walory i sposób otrzymywania, polegający na głębokiej przeróbce struktur węglowodorów wydzielanych z ropy naftowej, zaczęli określać je jako oleje syntetyczne. Uwieńczeniem tych zabiegów w Stanach Zjednoczonych było wydanie w kwietniu 1999 r. orzeczenia przez Urząd Rady ds. Lepszego Handlu w Państwowym Wydziale ds. Reklamy (*National Advertising Division of the Council of Better Business Bureaux*). Według tego orzeczenia olej silnikowy zestawiony z udziałem oleju bazowego Grupy III może być określany jako olej syntetyczny.

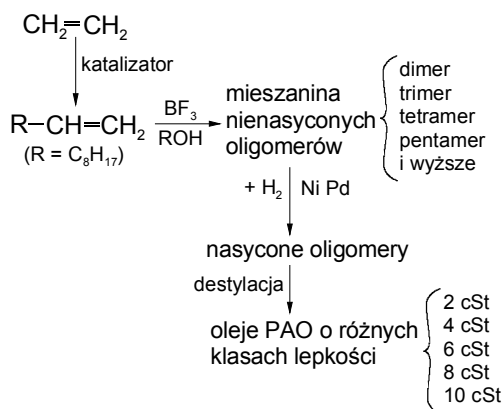
Decyzja ta wywołała wiele sprzecznych opinii, szczególnie w kręgach specjalistów zajmujących się badaniami i produkcją olejów syntetycznych należących do Grupy IV, a więc zarówno polialfaolefin (PAO), jak i innych olejów syntetycznych, zakwalifikowanych do Grupy V – np. olejów estrowych, polialkilenoglikoli czy też syntetycznych olejów węglowodorowych, takich jak poliizobuteny i alkiloaromaty. W opiniach tych podkreślany jest fakt, iż termin „syntetyczny” dotyczy produktu składającego się ze związków o określonej, zdefiniowanej strukturze, otrzymywanych drogą syntezy z innych związków (molekuł), co pozwala zaprojektować i przewidzieć jego strukturę i właściwości, a tego o olejach mineralnych Grupy III nie można powiedzieć [42, 43].

Bez względu na kontrowersyjne opinie, czy bazowe oleje Grupy III zasługują na miano „syntetyczne” czy nie, należy dostrzec, że różnią się one znacznie od pozostałych olejów mineralnych i swoimi właściwościami, w tym zawartością węglowodorów nasyconych, zbliżone są do polialfaolefin określanych jako oleje syntetyczne Grupy IV.

3.2.2. Oleje typu polialfaolefin (PAO)

Polialfaolefiny (PAO) zaliczane do Grupy IV olejów bazowych są kompozycją syntetycznych węglowodorów o strukturze izoparafin, które otrzymywane są w wyniku katalitycznej oligomeryzacji liniowych α -olefin, zawierających w łańcuchu 8–12 atomów węgla. Obecnie rynek PAO zdominowany jest pochodnymi α -decenu. Termin polialfaolefiny lub PAO jest zwyczajową nazwą tych cieczy, w tym również produktów otrzymanych z polimeryzacji mieszanin α -olefin C_8 – C_{12} [44,45]. Natomiast ciekłe produkty polimeryzacji niżej cząsteczkowych olefin, np. mieszanin etylenu, propylenu i butylen, określane są EOP od etyleno- α -olefino polimerów [34].

Oleje PAO w zależności od udziału dimerów, trimerów i tetramerów itd. 1-decenu charakteryzują się różną lepkością. Wśród olejów wyróżniamy wiele typów, zaczynając od PAO 2, a kończąc na PAO 100. PAO są zwykle klasyfikowane zgodnie z ich przybliżoną lepkością kinematyczną w 100 °C, i tak PAO 2, 4, 6, 8 itd. charakteryzują się lepkością wynoszącą w przybliżeniu 2, 4, 6, 8 itd. mm²/s w 100 °C.



Rys. 3. Schemat otrzymywania PAO

Na rysunku 3 przedstawiono schemat otrzymywania PAO z 1-decenu. Produkcja PAO obejmuje etap oligomeryzacji α -olefin, a następnie etap uwodornienia otrzymanych oligomerów i destylacji. W etapie oligomeryzacji, w celu otrzymania PAO o mniejszej lepkości, tj. 2–10 mm²/s w 100 °C, jako katalizator oligomeryzacji stosowany jest trifluorek boru (BF₃) z protonowym kokatalizatorem, jak np. alkohol. Otrzymanie PAO o znacznie większej lepkości, np. 40 i 100 mm²/s w 100 °C wymaga użycia innego typu katalizatorów, takich jak związki alkiloglinowe w połączeniu z TiCl₄ [44].

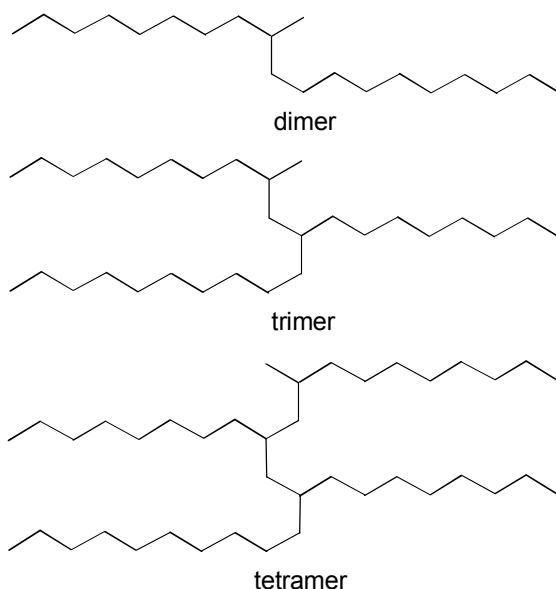
Reakcje syntezy PAO można sterować takimi parametrami, jak:

- długość łańcucha związku wyjściowego,
- temperatura, czas i ciśnienie reakcji,
- stężenie katalizatora,
- prędkość wprowadzania olefiny,
- destylacja.

Drugi etap w procesie produkcji PAO związany jest z uwodornieniem nienasyconych oligomerów. Uwodornienie może być przeprowadzone przed lub po destylacji. Destylacja jest wymagana, by usunąć wszystkie nieprzereagowane monomery, oddzielić dimery, które charakteryzują się lepkością 2 mm²/s w 100 °C. Uwodornienie przeprowadzone jest na katalizatorach, takich jak nikiel/ziemia oskrzemkowa lub pallad/glin. Uwodornienie jest konieczne, aby produkt końcowy był bardziej obojętny chemicznie i miał większą stabilność oksydacyjną.

W porównaniu do olejów mineralnych oleje PAO charakteryzują się bardzo niskimi temperaturami płynięcia, bardzo małą lotnością, co umożliwia stosowanie tych olejów w bardzo szerokim zakresie temperatury. Ponadto PAO są odporne na wysoką temperaturę i utlenianie i nie powodują korozji. Charakteryzują się bardzo wysokim wskaźnikiem lepkości, małą toksycznością i polarnością. Polialfaolefiny to praktycznie czyste mieszaniny homologów izaalkanów. W ich strukturze nieobecne są struktury aromatyczne. Wadą PAO jest słaba rozpuszczalność niektórych dodatków uszlachetniających w olejach tego typu, dlatego często stosuje się je w mieszaninie z olejami estrowymi, które mają większą polarność.

Na rysunku 4 przedstawiono przykładowe struktury dimeru, trimeru i tetrameru, stanowiących składniki oleju PAO 4 i PAO 6, które były testowane w badaniach prezentowanych w pracy.



Rys. 4. Przykładowe struktury izoparafin w olejach PAO 4 i PAO 6

3.2.3. Oleje estrowe

Do Grupy V według klasyfikacji API zaliczane są między innymi takie oleje bazowe, jak estry kwasów karboksylowych, estry kwasu fosforowego oraz estry kwasu krzemowego [19, 22]. Jednak określenie oleje lub ciecze estrowe dotyczy estrów kwasów karboksylowych i alkoholi.

Początkowo zastosowanie syntetycznych cieczy estrowych było ograniczone do produkcji olejów do silników turbinowych w lotnictwie (po raz pierwszy zastosowano

je w czasie II wojny światowej) oraz w przemyśle tekstylnym. Dostrzeżenie specyficznych właściwości syntetycznych olejów estrowych, a szczególnie diestrow i poliolestrów, spowodowało w ciągu ostatnich 20 lat wzrost zainteresowania nimi w aspekcie dużej różnorodności ich wykorzystania, między innymi do produkcji olejów silnikowych, cieczy przekładniowych i hydraulicznych, olejów sprężarkowych oraz cieczy do obróbki metali [21, 46–50].

Obecnie produkcja i zużycie estrowych olejów szybko rośnie (np. w Europie Zachodniej sprzedaż estrów w 1980 r. wynosiła 20 tys. ton, w 1995 już 38,5 tys. ton a w 2004 r. około 180 tys. ton) i przewidywane jest znacznie większe zapotrzebowanie na nie [13]. Wiąże się to z jednej strony z właściwościami eksploatacyjnymi estrów, a z drugiej z dużą podatnością na biodegradację.

Oleje estrowe używane do komponowania materiałów smarowych są ze względu na budowę chemiczną określane jako:

- monoestry, otrzymywane z kwasów tłuszczowych C_8 – C_{22} i liniowych lub rozgałęzionych monoalkoholi,
- diestry, otrzymywane z kwasów dwukarboksylowych, takich jak adypinowy, azelainowy i sebacynowy, lub dimerów kwasów tłuszczowych i alkoholi: 2-etyloheksyowego, 3,5,5-trimetyloheksyowego lub tridecylowego,
- poliolestry, otrzymywane z kwasów monokarboksylowych C_5 – C_{10} i wyższych kwasów tłuszczowych, jak kwas oleinowy, oraz alkoholi wielowodorotlenowych o strukturze neopentylu, takich jak glikol neopentylowy (GNP), trimetylolpropan (TMP) pentaerytryt (PE) oraz dipentaerytryt (DIPE),
- estry kompleksowe, otrzymywane w wyniku estryfikacji kwasów dikarboksylowych i alkoholi wielowodorotlenowych z udziałem w syntezie alkoholi monowodorotlenowych i kwasów monokarboksylowych.

Światową produkcję olejów estrowych trudno jest zbilansować, gdyż prawie wszystkie są produkowane w procesach okresowych jako partie o wielkości nieprzekraczającej od 1 do 20 ton, i ich produkcja może się zwiększać lub zmniejszać w zależności od rynku i zapotrzebowania [51].

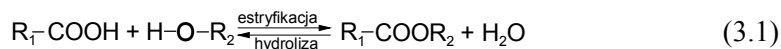
Chemia otrzymywania estrów, które mogą mieć zastosowanie jako oleje bazowe, wydaje się stosunkowo prosta i znane są metody przemysłowe estryfikacji bezpośredniej lub transestryfikacji. Jednak ze względu na dobór surowców do otrzymywania estrów zarówno o zaplanowanej strukturze, jak i wymaganej czystości produktu finalnego, przy otrzymywaniu estrowych olejów bazowych należy rozwiązać wiele problemów związanych nie tylko z syntezą, ale również z doбором procesów rafinacji.

Przy starannym doborze kwasów tłuszczowych i alkoholi możliwe jest otrzymywanie estrów o określonej strukturze i właściwościach wymaganych dla przewidywanego zastosowania jako oleje bazowe, wykorzystując takie surowce, jak:

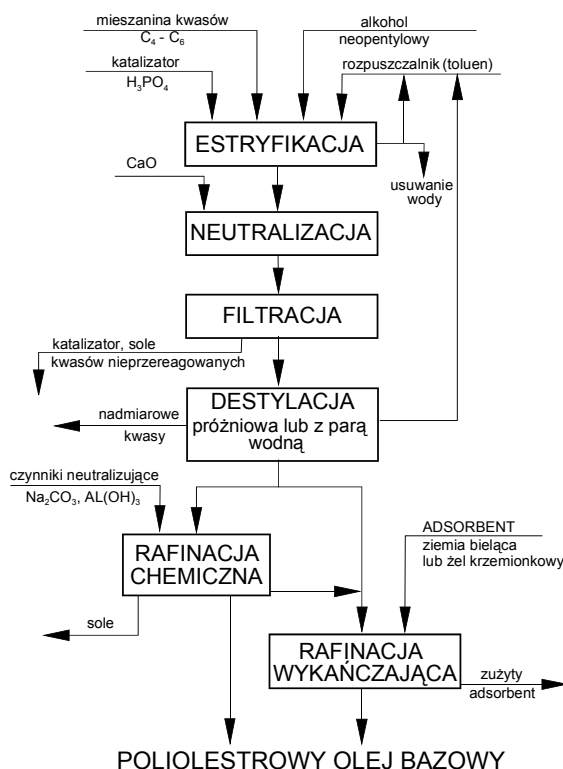
- nasycone i nienasycone kwasy monokarboksylowe,
- kwasy dikarboksylowe,
- alkohole jedno- i wielowodorotlenowe.

Metody, które są zazwyczaj stosowane przy otrzymywaniu estrowych baz olejowych to estryfikacja bezpośrednia i/lub transestryfikacja [21, 50–56].

Metoda bezpośrednia polega na reakcji alkoholi z kwasami zgodnie z reakcją:



Reakcja ta jest odwracalna i przebiega do ustalenia stanu równowagi. Czas ustalenia się stanu równowagi zależy od temperatury i stężenia substratów. W normalnych warunkach reakcja na ogół zachodzi dość wolno, a jej szybkość zwiększa podwyższenie temperatury oraz dodatek katalizatora. Katalizatorami procesu estryfikacji są substancje o charakterze kwasowym. Najczęściej stosuje się kwas ortofosforowy, kwas *p*-toluenosulfonowy, kwas siarkowy (VI), bezwodny kwaśny siarczan sodowy (NaHSO₄), tlenki fosforu, kwaśne jonity, octan cyny (II) i tetraalkilotytan [21, 50].



Rys. 5. Schemat otrzymywania poliolestawych olejów

Chcąc uzyskać w procesie estryfikacji możliwie największą wydajność, dobiera się takie warunki, aby równowaga reakcji była przesunięta maksymalnie w kierunku tworzenia estru. Można to osiągnąć przez zastosowanie nadmiaru kwasu lub alkoholu,

najczęściej jednak usuwa się z mieszaniny reakcyjnej jeden z tworzących się produktów (ester lub wodę). W przypadku gdy jeden z substratów jest lotny (najczęściej alkohol), wówczas z mieszaniny reakcyjnej oddestylowuje się jego azeotrop z wodą, po czym reagent, po oddzieleniu od wody, zawraca się do procesu. Jeśli zarówno substraty, jak i powstający ester są nielotne, z mieszaniny reakcyjnej oddestylowuje się wodę w miarę jej powstawania. Często proces estryfikacji prowadzi się w obecności pomocniczych rozpuszczalników (benzen, toluen), tworzących z wodą azeotropy o niskiej temperaturze wrzenia, ułatwiające usuwanie jej z układu reakcyjnego.

W zależności od stosowanych do syntezy surowców i oczekiwanego produktu finalnego należy zastosować odpowiednio dobrane układy reakcyjne. Aby zapewnić wysoki stopień przereagowania, stosuje się niewielki nadmiar jednego z surowców (5–10% w stosunku do ilości stechiometrycznej) [21, 50]. W syntezie diestrów z reguły stosuje się nadmiar alkoholu, jako bardziej lotnego od kwasów, w syntezie poliolestrów – nadmiar kwasów, które są bardziej lotne od alkoholi neopentylowych [21, 50, 52–54]. Na rysunku 5 przedstawiono schemat otrzymywania poliolestrowych olejów z PE i TMP oraz kwasów monokarboksylowych, które zsyntezowano w warunkach laboratoryjnych w celu uzyskania poliolestrów stanowiących przedmiot prezentowanych w pracy badań [55].

Transestryfikacja może przebiegać jako proces oparty na alkoholizacji lub acydolizacji [56].

Alkoholiza jest reakcją estru z alkoholem, podczas której następuje w estrze wymiana jednej grupy alkoksylowej na grupę innego alkoholu:



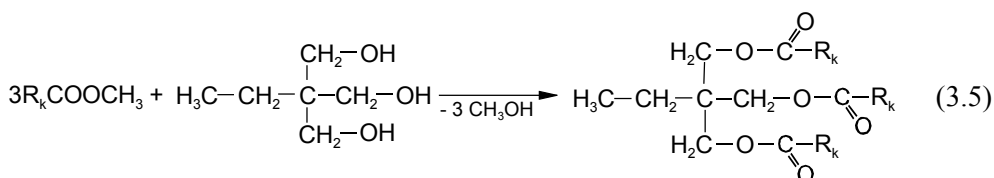
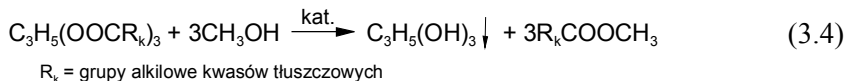
Jest to reakcja odwracalna, przebiegająca do końca wtedy, gdy jeden z produktów jest usuwany z mieszaniny reakcyjnej. Przyspieszają ją katalizatory o charakterze zasadowym, najczęściej są to alkoholany metali alkalicznych.

Acydoliza jest reakcją estru z kwasem, podczas której następuje w estrze wymiana reszt kwasowych:



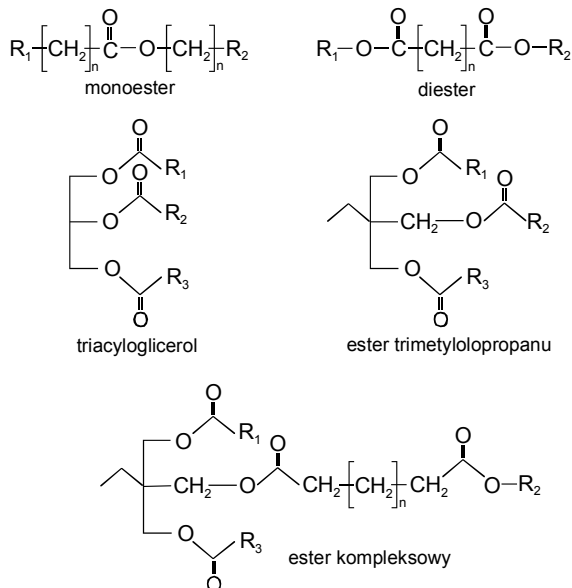
Jest to reakcja odwracalna, dająca się w praktyce przeprowadzić do końca wtedy, gdy kwas tworzący się podczas reakcji jest lotny i daje się łatwo usuwać z mieszaniny reakcyjnej, np. przez destylację.

Otrzymywanie estrowych baz olejowych metodą alkoholizy prowadzone jest w dwóch etapach. W pierwszym, w wyniku reakcji z metanolem tworzy się ester metylowy odpowiedniego kwasu (reakcja 3.4). W drugim etapie ester metylowy poddaje się transestryfikacji odpowiednim alkoholem (3.5). Metoda ta jest stosowana podczas otrzymywania z olejów roślinnych poliolestrowych olejów smarowych [52, 57]. Najpierw otrzymywane są z triacylogliceroli estry metylowe, a następnie monoestry poddawane są transestryfikacji polioliłalkoholem, jak np. TMP:



Bardzo często, w celu wyeliminowania zbyt dużej liczby wiązań nienasyconych w grupach alkilowych kwasów tłuszczowych, które pogarszają termooksydacyjną stabilność olejów estrowych, przed otrzymaniem poliolestrów monoestry są uwadarniane lub modyfikowane chemicznie [12, 57].

Transestryfikacja jest bardziej skomplikowana od metody bezpośredniej. Jej podstawową zaletą jest to, iż pozwala ona na otrzymanie estrów niezawierających wolnych kwasów karboksylowych, co nie udaje się w metodzie bezpośredniej. Wydajność procesu zależy od rodzaju i ilości katalizatora, temperatury reakcji i jej czasu, ilości reagentów użytych do transestryfikacji i prędkości mieszania [58]. Czystość tak otrzymanego oleju estrowego pod względem składu strukturalnego w dużej mierze zależy od stosowanych substratów. Przykłady struktur różnego typu estrów wykorzystywanych do produkcji olejów smarowych przedstawiono na rys. 6.



Rys. 6. Przykłady struktur różnego typu estrów stosowanych jako ciecze smarowe

Ogólnie wiadomo, że przy otrzymywaniu estrowych olejów bazowych, które mogą być eksploatowane w wysokich temperaturach, w obecności powietrza, problem czystości surowców i produktu estryfikacji jest sprawą najważniejszą. Zanieczyszczenia, takie jak produkty polimeryzacji, substancje nieprzereagowane i produkty przejściowe, muszą występować w ilościach znacznie mniejszych, niż jest to dopuszczalne w konwencjonalnych produktach naftowych, gdyż nawet śladowe ilości takich zanieczyszczeń mogą katalizować degradację estrów i wpływać niekorzystnie na właściwości eksploatacyjne olejów [59, 60].

Analiza dotycząca możliwości otrzymywania biodegradowalnych olejów smarowych o zaplanowanych właściwościach eksploatacyjnych przedstawiona przez Duncan i współautorów [61] wykazała, że zaprojektowanie struktury estrowej biodegradowalnego oleju bazowego o określonych wymaganych właściwościach fizykochemicznych jest najważniejszym etapem w tym przedsięwzięciu.

Jednak uzyskanie estrowej bazy olejowej, charakteryzującej się zarówno dobrymi właściwościami eksploatacyjnymi, jak i dużą podatnością na rozkład biologiczny, jest zadaniem dość złożonym, albowiem cechy strukturalne estrów, pozwalające na zapewnienie jednych właściwości, mogą utrudniać osiągnięcie innych, co ilustrują wyniki badań prezentowanych w dalszej części pracy.

Wykorzystanie do syntezy poliolestawych olejów wielowodorotlenowych alkoholi neopentytowych (takich jak TMP lub pentaerytryt) i odpowiednio dobranych kwasów karboksylowych o określonych szkieletach węglowodorowych powinno stworzyć optymalne możliwości uzyskania zaplanowanej struktury estrowej, która gwarantowałaby z jednej strony biodegradowalność, a z drugiej wymagane właściwości fizykochemiczne otrzymanych estrowych olejów bazowych.

Jednakże duże zapotrzebowanie na różnego typu poliestrowe oleje bazowe pozwalające uzyskać biodegradowalne oleje smarowe o różnym zastosowaniu tylko częściowo może być zaspokojone. Problemy z zaspokojeniem popytu związane są z kosztami produkcji, w tym przede wszystkim z technologią otrzymywania czystych poliolestrów o określonych strukturach oraz z kosztami substratów o odpowiednich szkieletach węglowodorowych stosowanych do syntezy.

Dlatego podejmowane są próby wyprodukowania poliolestrów oparte na dostępnych na rynku surowcach, w sposób umożliwiający zminimalizowanie kosztów syntezy. Wiele alkoholi, jak również niektóre kwasy tłuszczowe, to produkty petrochemiczne, jednakże większość kwasów tłuszczowych otrzymuje się z naturalnych roślinnych i zwierzęcych olejów i tłuszczów będących trójglicerydami [62, 63].

Do produkcji poliolestrów na bazie alkoholi wielowodorotlenowych stosuje się kwasy monokarboksylowe, otrzymywane przede wszystkim z dwóch źródeł [62]:

- z przemysłu petrochemicznego – w niektórych krajach kwasy: masłowy, walerianowy, heptanowy i pelargonowy oraz mieszaniny kwasów: C_5 – C_{10} otrzymywane są na drodze utleniania węglowodorów parafinowych.
- z procesów przerobu olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych – stosuje się procesy rozszczepiania, frakcjonowania, destylacji, odparafinowania czy uwodornie-

nia, otrzymując kwasy zawierające od 6 do 10 atomów węgla oraz nienasycony kwas oleinowy C₁₈.

Procesy te są jednak mało selektywne i w efekcie uzyskuje się produkty stanowiące złożone mieszaniny, które powodują poważne problemy związane z ich rozdziałem, co podraża koszt ich produkcji.

Podjęto również badania nad możliwością wykorzystania mieszaniny produktów głębokiego utleniania parafiny, jako substratów do syntezy środków smarowych typu estrów [64–66], otrzymując złożone mieszaniny różnorodnych związków tlenoorganicznych, co z reguły stwarza problemy z ich rozdziałem.

Produkowane w Polsce kwasy karboksylowe to: kwasy o łańcuchach zbudowanych z 16–18 atomów węgla, otrzymywane z procesów hydrolizy tłuszczów roślinnych i zwierzęcych, oraz dikarboksylowe kwasy C₈–C₁₀ z procesów utleniania węglowodorów. Istnieje również możliwość pozyskiwania średnicząsteczkowych kwasów karboksylowych C₄–C₆ na drodze wydzielania ich z odpadu powstającego w procesie utleniania cykloheksanu do cykloheksanonu, który jako bezużyteczny jest spalany [67]. Mieszanina tych odpadowych kwasów była wykorzystywana m.in. do otrzymywania poliolestrych olejów, stanowiących przedmiot badań prezentowanych w dalszej części opracowania [55, 68, 69].

3.2.4. Oleje typu polialkilenoglikoli (PAG)

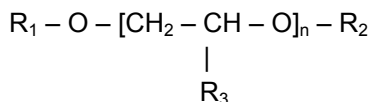
Polialkilenoglikole (PAG) są bardzo różnorodną pod względem właściwości i zastosowań grupą syntetycznych związków otrzymywanych w wyniku polimeryzacji tlenków alkilenów o strukturze epoksydów (oksiranów). Zazwyczaj do produkcji PAG stosuje się tlenki etylenu, propylenu, rzadziej butylenu i wyższych olefin, które otrzymywane są z olefin produkowanych przez przemysł petrochemiczny (rys. 1).

Polialkilenoglikole są wykorzystywane do różnych celów, między innymi do produkcji pianek i elastomerów, jako środki zmiękczejące i antystatyczne, jako plastyfikatory, nietoksyczne zagęszczacze (w przemyśle farmaceutycznym, kosmetycznym i spożywczym) [70, 71] oraz jako oleje smarowe [21, 52, 72–81].

Nazwa polialkilenoglikole (PAG), i stosowane również w literaturze nazwy poliglikole, polieteru lub polioksyalkilenoglikole, obejmuje zarówno homopolimery tlenku etylenu, tlenku propylenu lub tlenku butylenu, jak i kopolimery tlenku etylenu i tlenku propylenu, w tym kopolimery otrzymywane z udziałem tlenku butylenu oraz tetrahydrofuranu itp. [21, 74, 75].

Polimery tlenku etylenu są przeważnie nazywane polietylenoglikolami, a według nomenklatury Chemical Abstracts są to polimery oksiranu. Polimery tlenku propylenu są znane jako polipropylenoglikole, a według Chemical Abstracts to polimery metyloksiranu. Kopolimery są znane jako „polimer oksiranu z metyloksiranem” lub „polimer metyloksiranu z oksiranem”, w zależności od tego, który tlenek był użyty do syntezy w większej ilości [74]. Powszechnie stosowana nazwa polialkilenoglikole ze

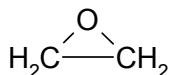
stosowanym skrótem PAG obejmuje szeroką gamę homopolimerów i kopolimerów tlenków alkilenowych i kryje w sobie zarówno związki typu polioksyalkilenodioli, -triole, jak i polioksyalkilenomonole, gdyż liczba grup –OH występujących na końcach łańcucha(ów) polioksyalkilenowych cząsteczki PAG zależy od inicjatora zastosowanego do polimeryzacji [82]. Ogólny wzór PAG jest najczęściej ilustrowany według następującego zapisu:



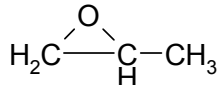
gdzie: $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ – grupa alkilowa lub H.

Do produkcji polialkilenoglikoli używa się przede wszystkim tlenków etylenu i propylenu i znacznie rzadziej tlenków α -butylenu lub wyższych olefin

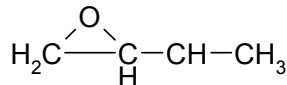
tlenek etylenu



tlenek propylenu



α -tlenek butylenu

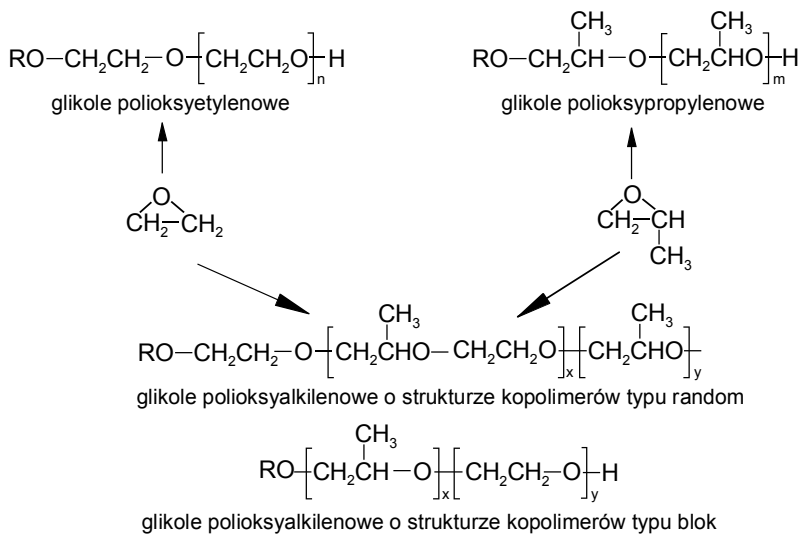


Reakcje polimeryzacji tlenków alkilenowych zawierających reaktywne grupy oksiranowe przebiegają z udziałem tzw. starterów (inicjatorów), tj. związków zawierających aktywny atom wodoru. Najczęściej stosowanymi starterami są mono-, di- i polialkohole, aminy lub także woda, które aktywność uzyskują w obecności katalizatorów zasadowych (wodorotlenku sodu lub potasu) [21, 74, 75]. Modelowe struktury PAG otrzymywane z tlenku etylenu i tlenku propylenu z udziałem jako startera alkoholu jednowodorotlenowego przedstawiono na rysunku 7. Na rysunku 8 przedstawiono przykładowe wzory strukturalne ilustrujące wpływ rodzaju surowca i rodzaju inicjatora reakcji polimeryzacji na budowę polialkilenoglikoli.

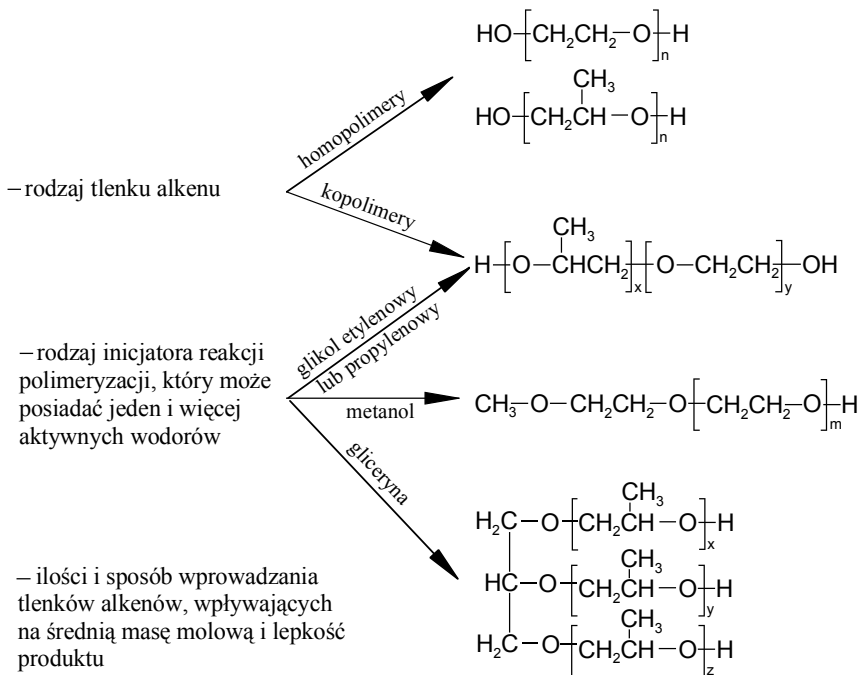
PAG to zatem cały szereg produktów otrzymywanych z polimeryzacji tlenku etylenu i/lub tlenku propylenu (rzadziej tlenku butylenu), których specyficzne właściwości zależą od rodzaju i ilości zastosowanego tlenku, inicjatora syntezy oraz uzyskanej średniej masy molowej polimeru.

Każdy PAG o określonej strukturze ma właściwości, które czynią go przydatnym do określonych zastosowań. Z grupy PAG można wybrać produkty o konsystencji stałej i produkty ciekłe o lepkości oznaczanej w 40 °C od 8 do 100 000 mm²/s. W zależności od struktury mogą być one rozpuszczalne lub nierozpuszczalne w wodzie, a także mieszające się lub nie z cieczami węglowodorowymi.

Aby otrzymać PAG o budowie i właściwościach pozwalających na ich zastosowanie jako komponentów materiałów smarowych, należy planując ich budowę brać pod uwagę zarówno rodzaj i ilość tlenków alkilenowych, typ inicjatora polimeryzacji, przewidywaną średnią masę molową, jak i charakter chemiczny grup funkcyjnych na końcach łańcuchów.



Rys. 7. Modelowe struktury PAG otrzymane z tlenku etylenu i tlenku propyleny z udziałem jako startera alkoholu jednowodorotlenowego



Rys. 8. Czynniki wpływające na strukturę i właściwości PAG

Dobór tlenku alkilenowego może decydować o przydatności PAG do stosowania jako bazowego oleju smarowego. Homologi tlenku etylenu o średniej masie molowej 600 g/mol i większej są już stałe w temperaturze otoczenia. Dlatego PAG wykorzystywane w technice smarowniczej są zazwyczaj homopolimerami tlenku propylenu lub kopolimerami, charakteryzującymi się temperaturami płynięcia poniżej $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Kopolimery mogą być syntezowane jako „random” (tlenki są dodawane w postaci mieszaniny) lub „block” (tlenki są dodawane osobno). PAG używane jako bazowe oleje są kopolimerami typu „random”. Proporcje pomiędzy oksiranem a metylooksiranem mają wpływ na takie właściwości kopolimeru, jak temperatura płynięcia, rozpuszczalność w wodzie, zależność lepkości od ciśnienia itp. [21, 74].

Inicjatory, określane również jako startery polimeryzacji nadają polialkilenoglikolom „chemiczną funkcjonalność” i wpływają również na ich właściwości fizyczne, np. hydrofobowość cząsteczki. Jedno- i dwufunkcyjne inicjatory dają cząsteczki o liniowych łańcuchach, lecz jednofunkcyjne mają połowę końcówek łańcucha zakończonych grupą alkilową. W zależności od użytego podczas syntezy startera można zaplanować strukturę przestrzenną PAG, np.:

- butanol – produkt ma jedną grupę $-\text{OH}$ i prosty łańcuch (monol),
- glikol propylenowy – produkt ma dwie grupy $-\text{OH}$ i prosty łańcuch (diol),
- gliceryna – produkt ma trzy grupy $-\text{OH}$ i łańcuch rozchodzący się w trzy strony (triol).

Średnia masa molowa PAG zależy od rodzaju tlenku, który polimeryzuje i stopnia jego polimeryzacji. Ma ona decydujący wpływ na lepkość produktu. Kontrolując ilość dodawanych tlenków, można otrzymywać PAG o różnych masach molowych (a więc o szerokim zakresie lepkości) [21, 74]. Jako produkty przydatne do celów smarowniczych są brane pod uwagę ciecze bazowe o lepkości pomiędzy ok. 20 do ok. 1000 mm^2/s w temperaturze $40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Charakter chemiczny grup skrajnych w łańcuchach PAG również wpływa na właściwości cieczy. Wszystkie polialkilenoglikole mają przynajmniej jedną grupę hydroksylową na końcu cząsteczki. Jeśli jako starter była użyta woda lub wielofunkcyjny inicjator, mają wtedy więcej niż jedną grupę $-\text{OH}$ [74]. Reakcje eteryfikacji końcowych grup hydroksylowych pozwalają otrzymywać eterowe pochodne PAG.

Można również, korzystając z obecności grup $-\text{OH}$ w polialkilenoglikolach, otrzymywać ich estrowe pochodne o właściwościach kwalifikujących je do zastosowań w technice smarowniczej. Badania własne autorki i współpracowników wykazały, że modyfikacja struktury polioksyalkilenodioli i -trioli na drodze estryfikacji powoduje zmianę niektórych ich właściwości i stwarza możliwość wykorzystania wybranych PAG produkowanych przez Z. CH. Rokita S.A. do otrzymywania olejów bazowych o zaprojektowanej strukturze i właściwościach, w tym także olejów charakteryzujących się wysoką potencjalną biodegradowalnością [69, 82–84]. Wykazano m.in., że zamiana w strukturze PAG końcowych grup funkcyjnych $-\text{OH}$ na grupy estrowe kwasów monokarboksylowych ($\text{C}_5\text{--}\text{C}_8$) powoduje korzystne dla oleju obniżenie

nie temperatury płynięcia, zmniejszenie lepkości i jednocześnie poprawienie indeksu lepkości, zmianę rozpuszczalności w wodzie i oleju mineralnym, poprawę podatności oleju na biodegradację w środowisku wodnym. Wybrane oleje tej grupy oraz polioksyalkilenodiolę i -triole produkowane w ZCH Rokita S.A. były przedmiotem badań, których wyniki prezentowane są w dalszej części pracy.

Obecnie największe zastosowanie na świecie w produkcji materiałów smarowych znajdują następujące polialkilenoglikole [74, 75]:

- homopolimery tlenku propylenu, typu polipropylenoglikole nierozpuszczalne w wodzie, a szczególnie ich monobutyloeterowe pochodne,
- kopolimery tlenku etylenu i tlenku propylenu o strukturze random, typu diole i pochodne monobutyloeterowe,
- polimery tlenków butylenu (producentem tego typu PAG jest przede wszystkim DOW Chemical Company [70]) – polibutylenoglikole (charakteryzują się większą rozpuszczalnością w oleju mineralnym niż polipropylenoglikole),
- kopolimery tlenku propylenu z tlenkami alkenów (C_6-C_{16}), które produkowane są do specjalnych zastosowań jako PAG rozpuszczalne w olejach mineralnych,
- PAG typu dimetylowe eterowe pochodne homopolimerów tlenku propylenu [81].

4. Wpływ budowy chemicznej bazowych olejów na ich biodegradowalność

4.1. Geneza oceny biodegradowalności olejów smarowych

Wpływ olejów smarowych na środowisko nabiera istotnego znaczenia, gdy analizowany jest roczny bilans zapotrzebowania na świeże oleje i wyniki zbiórki olejów przetworzonych [3, 4, 15, 85, 86]. Na przełomie XX i XXI w. szacowano, że przy rocznym światowym zużyciu świeżych olejów wynoszącym 36–38 mln ton, nieznanym jest los około 12 mln ton olejów przetworzonych.

W krajach UE, w których ochrona środowiska jest jedną z podstawowych zasad rozwoju gospodarczego, dostrzeżono, że przy zużyciu olejów smarowych wynoszącym 4,2 mln ton/rok, do środowiska przedostaje się około 1,1 mln ton oleju. W tej ilości około 600 tys. ton olejów w ciągu każdego roku (tj. 12 000 cystern kolejowych o pojemności 50 ton) jest uwalnianie z racji eksploatacji w układach tzw. smarowania otwartego [14, 15]. Są to m.in. oleje eksploatowane w piłach łańcuchowych, w silnikach dwusuwowych, przy produkcji betonu jako oleje formierskie, oraz jako materiały smarowe i środki ochronne w wielu innych dziedzinach. Również oleje eksploatowane w układach zamkniętych, które powinny być zbierane i utylizowane pod kontrolą, przedostają się do środowiska w wyniku awarii bądź niewłaściwej eksploatacji systemów smarowania, w związku z czym w ogólnym bilansie światowym los 25–35% rocznego zużycia olejów smarowych jest nieznanym.

Wzrost zainteresowania skutkami oddziaływania olejów na środowisko spowodował, że uchwalone w UE Dyrektywy [87, 88] określające substancje niebezpieczne i preparaty niebezpieczne oraz sposoby sporządzania kart charakterystyki bezpieczeństwa produktów chemicznych dotyczą również olejów smarowych. W konsekwencji, zgodnie z p. 12 tej karty, oleje smarowe powinny być charakteryzowane pod względem oddziaływania ekologicznego, co wymaga przedstawienia informacji o ich podatności na biodegradację i toksycznym oddziaływaniu na organizmy oraz o zdolności do bioakumulacji w środowisku. Informacje te z jednej strony pozwalają oszacować ewentualny negatywny wpływ oleju przedostającego się do środowiska (szczególnie na glebę i wodę), z drugiej strony stają się promotorem wdrażania rozwiązań technologicznych, ograniczających negatywne oddziaływanie olejów na środowisko. Dotyczy to również obszaru badań i opracowywania technologii biodegradowalnych olejów smarowych.

Ze względu na zawartość 75–99% oleju bazowego w materiałach smarowych to właśnie on decyduje o ich biodegradowalności. Bazowe oleje smarowe pochodzące

z przeróbki ropy naftowej nie mogą sprostać rosnącym wymaganiom ekologicznym i eksploatacyjnym. Podjęto więc poszukiwania substytutów olejów mineralnych. Ze względu na podatność na biodegradację zwrócono ponownie uwagę na oleje roślinne, jak i na syntetyczne oleje estrowe, niektóre polialkilenoglikole (PAG) oraz polialfaolefiny (PAO – szczególnie o mniejszej lepkości). Intensywny rozwój w zakresie badań i produkcji biodegradowalnych olejów smarowych został zapoczątkowany w latach 80. ubiegłego wieku. Pomimo ograniczonych możliwości ich produkcji i znacznie wyższych kosztów w stosunku do konwencjonalnych olejów mineralnych, znalazły one zastosowania w urządzeniach eksploatowanych na terenach objętych szczególną ochroną, jak np. tereny leśne, ujęć wodnych, rolnicze, parki narodowe, tereny rekreacyjne, a także przy budowie dróg i w budownictwie.

W niektórych krajach wprowadzono przepisy nakazujące stosowanie tylko biodegradowalnych cieczy eksploatacyjnych w określonych urządzeniach [5, 10, 89, 90]. W Szwajcarii od 1975 r. zaleca się stosowanie wyłącznie biodegradowalnych olejów w dwusuwowych silnikach motorówek pływających po Jeziorze Bodeńskim. Od 1992 r. w Austrii obowiązuje zakaz używania olejów innych niż biodegradowalne do pił łańcuchowych pracujących na terenach leśnych, a od 2002 r. w Szwecji wprowadzono obowiązek stosowania biodegradowalnych olejów hydraulicznych w urządzeniach jezdnych eksploatowanych na terenach chronionych.



Rys. 9. Przykłady ekoznaków przyznawanych:
a) w Niemczech, b) w krajach skandynawskich, c) w Unii Europejskiej, d) w Polsce

W wielu krajach realizowane są programy ekoetykietowania („ecolabel”) przyczyniające się do wzrostu zainteresowania społeczeństwa ochroną środowiska. Ekoznak na produkcie informuje użytkownika, że produkt ten jest mniej szkodliwy dla środowiska w porównaniu z konwencjonalnym. Również niektóre z biodegradowalnych olejów smarowych uzyskały prawo stosowania ekoetykiety [5]. Żeby znak ten został przyznany, olej musi przejść ustalone arbitralnie procedury testowe, których wyniki wskazują, iż charakteryzuje się on określonymi, zgodnymi z przeznaczeniem, właściwościami eksploatacyjnymi oraz wymaganą wartością biodegradowalności i spełnia wymogi dopuszczalnej wartości ekotoksyczności. Znak Niebieskiego Anioła (rys. 9), który jest najbardziej znaną ekoetykieta, przyznawaną w Niemczech przez Niemiecki

Instytut Bezpieczeństwa Produktów i Etykietowania (RAL), uzyskały trzy rodzaje olejów: oleje do pił łańcuchowych (RAL-UZ 48) [91], oleje formierskie do uwalniania betonu (RAL-UZ 64) [92] (a więc oleje stosowane w otwartych systemach smarowania) oraz oleje hydrauliczne (RAL-UZ 79) [93]. W krajach skandynawskich ekoznak „Łabędzia” otrzymały biodegradowalne oleje hydrauliczne.

Biodegradowalność w przypadku olejów hydraulicznych eksploatowanych w mobilnych urządzeniach ma istotne znaczenie, gdyż systemy hydrauliczne, gdzie stosowane jest wysokie ciśnienie, zagrożone są możliwościami powstawania defektów i nieszczelności węży gumowych, uszczelek czy cylindrów – może to doprowadzić do uwalniania do środowiska dużych ilości olejów (od kilkunastu do nawet 200 l). Ze względu na wpływ tych olejów na środowisko, w 2002 r. została opracowana międzynarodowa norma ISO-15380 [94] dotycząca klasyfikacji i wymagań technicznych (w tym wymaganych wartości biodegradowalności i ekotoksyczności) dla hydraulicznych cieczy akceptowanych przez środowisko (*environmentally acceptable lubricants* – *EAL* lub *compatible* to określenia aktualnie stosowane dla olejów o ograniczonej szkodliwości dla środowiska w miejsce stosowanego niefortunnie określenia *friendly*).

Ustawą o substancjach i preparatach chemicznych (Dz.U. 2001. Nr 11, poz. 84 z późniejszymi zmianami) i rozporządzeniami do ustawy, Polska dostosowuje się do wymogów prawnych UE. Informacje dotyczące biodegradowalności, ekotoksyczności i bioakumulacji produktów chemicznych powinny być przedstawiane przez ich producentów lub dystrybutorów w p. 12 karty charakterystyki bezpieczeństwa produktów chemicznych [2], przygotowywanych w krajach UE zgodnie z Dyrektywą 2001/58/EC [1]. Wiedza o biodegradowalności substancji i związków organicznych jest jednym z ważniejszych aspektów środowiskowych, ponieważ oczekuje się, że substancja ulegająca biodegradacji spowoduje mniej problemów ekologicznych. Dlatego biodegradowalność powinna być oceniana według standardowych metod ISO, OECD [95]. Dotyczy to również olejów smarowych.

4.2. Podstawowe definicje i zasady oceny biodegradowalności

Biodegradacja jest procesem usuwania organicznych składników ze środowiska pod wpływem mikroorganizmów i ich enzymów funkcjonujących w danym ekosystemie.

Badania biodegradacji pojedynczych związków organicznych, w tym węglowodórów i ich mieszanin, które pozwoliły uzyskać informacje o drogach ich metabolicznych przemian w środowisku naturalnym, są przedmiotem licznych publikacji i wydań książkowych podsumowujących ich wyniki [96–98]. Innym celem kontynuowanych badań biodegradacji substancji organicznych jest prognozowanie możliwości ich biochemicznego rozkładu w wodzie, gruntach i oczyszczalniach ścieków, co pozwala wyznaczać dopuszczalne stężenia substancji w wodach powierzchniowych i ściekach, a także

optymalizować warunki remediacji gruntów skażonych, np. produktami naftowymi [99, 100]. Istotne znaczenie mają również prace związane z doбором optymalnych metod pozwalających oceniać biodegradowalność produktów chemicznych tak, aby uzyskiwane wyniki były porównywalne w różnych placówkach badawczych i uznawane przez organizacje wykorzystujące te wyniki do klasyfikacji produktów [6, 16].

Wzrastające zainteresowanie oceną biodegradowalności, która pozwala przewidzieć zachowanie się substancji i preparatów chemicznych w środowisku, stanowi asumpt do upowszechniania znanych w nauce i zdefiniowanych pojęć i zjawisk dotyczących biodegradacji [99, 101–105]. Dlatego przed omówieniem standardowych metod zalecanych do oceny biodegradowalności omówiono krótko najczęściej używane pojęcia związane z procesem biodegradacji. Niektóre z nich nie są powszechnie używane i są to często tłumaczenia określeń stosowanych w literaturze anglojęzycznej.

Biodegradacja – rozkład cząsteczek i cząstek substancji w wyniku kompleksowych oddziaływań organizmów żywych oraz ich enzymów.

Biodegradacja może zachodzić w środowisku tlenowym i beztlenowym, w glebie, wodzie słodkiej i morskiej. Większość testów oceniających biodegradowalność substancji opracowano w celu śledzenia biodegradacji w środowisku tlenowym, definiowanej jako:

1) usuwanie materii organicznej z roztworu w wyniku przebiegu biologicznych procesów enzymatycznego utleniania i asymilacji,

2) utylizacja substancji jako źródła energii i węgla przez mikroorganizmy (przekształcenie związków do niskocząsteczkowych form nieorganicznych, takich jak dwutlenek węgla, azotany, siarczany i woda).

Oceniając podatność na biodegradację, należy zwrócić uwagę na możliwość śledzenia biodegradacji wstępnej i całkowitej:

Biodegradacja wstępna (*primary*) – czasami określana jako biodegradacja „pierwotna” lub „częściowa” jest oceniana wtedy, gdy analizowany jest rozkład substancji organicznej, jaki zachodzi w stopniu wystarczającym, aby utraciła ona swoje charakterystyczne, pierwotne właściwości, co w praktyce oznacza ubytek związku macierzystego w wyniku zmian strukturalnych. Zasada ta jest stosowana w badaniach olejów smarowych w teście CEC L-33-A-93 [106].

Biodegradacja ostateczna (*ultimate*) – zwana też biodegradacją całkowitą (patrz Polskie Normy) – jest oceniana, gdy analizowane jest całkowite (maksymalne) wykorzystanie substancji jako źródła energii i węgla przez mikroorganizmy, co w praktyce oznacza rozkład substancji organicznej do CO₂, H₂O, soli mineralnych pierwiastków wchodzących w skład substancji i biomasy.

Biodegradowalność – opisuje podatność związku na rozkład w środowisku pod wpływem mikroorganizmów; w przypadku degradacji wstępnej – do produktów pośrednich, a w przypadku degradacji całkowitej – do dwutlenku węgla, wody, soli mineralnych i biomasy (biodegradacja tlenowa) lub do CO₂, CH₄, a także NH₃ i H₂S (w przypadku biodegradacji beztlenowej). Biodegradowalność wyrażana jest w pro-

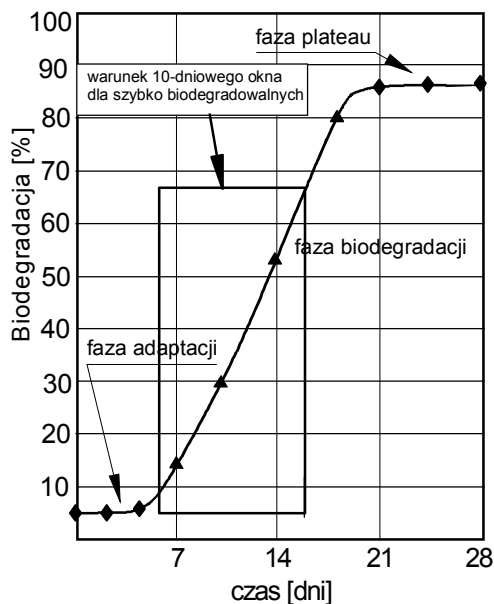
centach obliczanych na podstawie zmian określonych wskaźników (w zależności od testu), które pozwalają śledzić postęp biodegradacji w warunkach testu.

Inokulum – mieszanina bakterii i innych mikroorganizmów używana w teście na biodegradację. Źródło inokulum może znacząco wpływać na wyniki testu; szybkie namnażanie bakterii i wcześniejsza adaptacja do podobnych jak użyte w teście substancji, może zwiększyć prawdopodobieństwo zajścia degradacji. Najpowszechniejsze źródła inokulum to rzeki, morza, gleba, odpływy ścieków, odpływ osadu i osad czynny.

Adaptacja inokulum – proces, w wyniku którego mikroorganizmy adaptują się i pomnażają swoją masę przez metabolizm substancji, z którą nigdy wcześniej nie miały kontaktu. Proces może trwać godziny, tygodnie, a w niektórych przypadkach może nie zachodzić w ogóle.

Najczęściej stosowane parametry w ocenie podatności na biodegradację to:

- Teoretyczne Zapotrzebowanie Tlenu (TZT),
- Biochemiczne Zapotrzebowanie Tlenu (BZT),
- Chemiczne Zapotrzebowanie Tlenu (ChZT),
- Rozpuszczony Węgiel Organiczny (RWO),
- Teoretyczna ilość wydzielonego CO_2 (TCO_2).

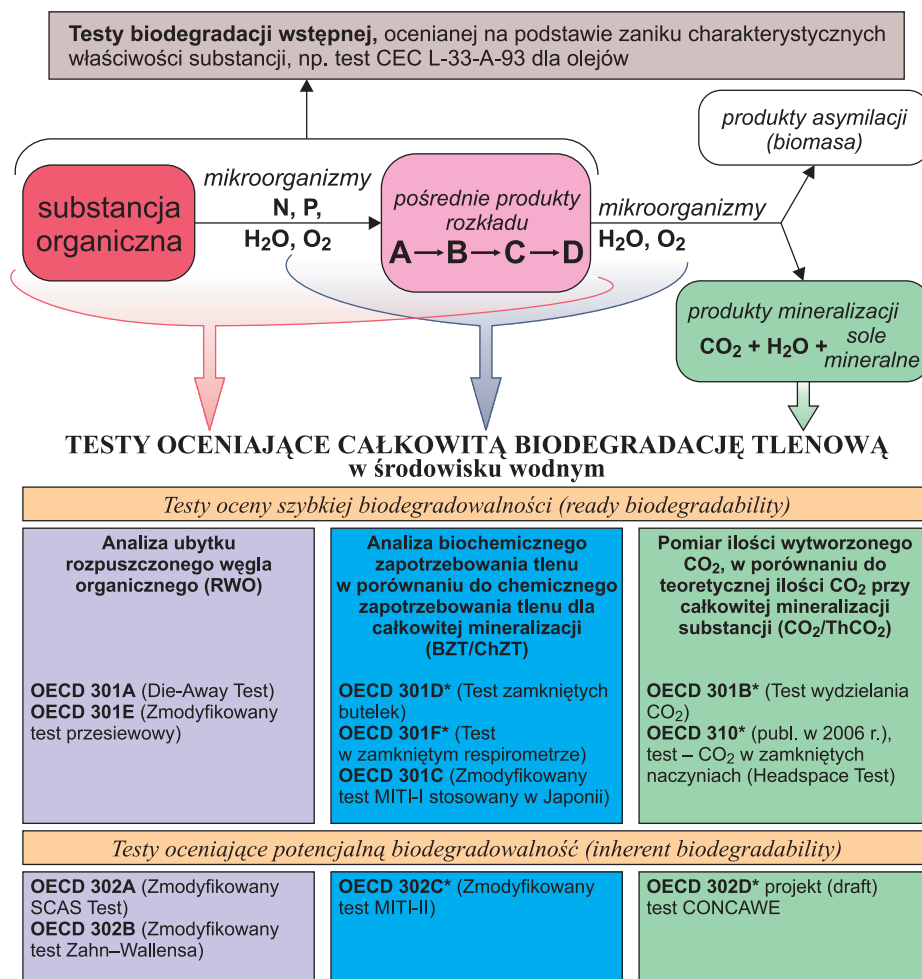


Rys. 10. Przykład krzywej biodegradacji

Wynik oceny biodegradowalności, wyrażanej w procentach, jest przedstawiany w postaci krzywej (rys. 10), na której można wyróżnić trzy zasadnicze etapy: 1) adaptacja inokulum do substancji testowanej; 2) degradacja substancji testowanej przez

mikroorganizmy, które wykorzystują ją do własnych procesów metabolicznych, 3) faza *plateau*, w której degradacja zanika.

Do oceny biodegradowalności substancji organicznej opracowano różne standardowe testy. Najczęściej biodegradowalność jest oceniana na podstawie standardowych testów umożliwiających analizę całkowitej tlenowej biodegradacji substancji w środowisku wodnym. Największe znaczenie mają standardowe testy ISO, których procedury są zgodne z zalecanymi przez OECD testami, co pozwala porównywać wyniki oceny biodegradowalności.



* testy rekomendowane do oceny biodegradowalności substancji trudno rozpuszczalnych w wodzie (np. olejów smarowych)

Rys. 11. Zasady oceny tlenowej biodegradowalności substancji organicznych w środowisku wodnym w testach przesiewowych

Według OECD [107] biodegradację związków organicznych rozpuszczalnych w wodzie i nietlonych powinno się prowadzić z zastosowaniem testów przesiewowych i symulacyjnych. Zasady oceny tlenowej biodegradowalności substancji organicznych w środowisku wodnym w testach przesiewowych zalecanych przez OECD przedstawiono na rysunku 11. Zgodnie z wytycznymi, pierwszym krokiem w ocenie biodegradowalności substancji jest zbadanie, czy substancja jest skłonna do szybkiej biodegradacji. Służą do tego testy OECD 301A-F oraz OECD 310, w których stosowane są zaostrzone warunki, między innymi małe stężenia inokulum nieadaptowanego wstępnie do badanej substancji. Test trwa 28 dni. Gdy substancja w tych testach osiąga wysoki wymagany poziom biodegradowalności, należy uznać, że będzie ulegać degradacji w środowisku w krótkim czasie. Jeśli substancja nie jest skłonna do szybkiej biodegradacji, to za pomocą testów przesiewowych OECD 302 A–C można zbadać czy wykazuje potencjalną biodegradowalność. W celu ustalenia dokładniejszych danych na temat szybkości degradacji substancji w środowisku lub w biologicznej oczyszczalni ścieków zalecane są testy symulacyjne OECD 303 A i B. Tak więc testy OECD, których procedury są zazwyczaj zgodne z testami ISO (tabele 4 i 5), pozwalające w badaniach laboratoryjnych oznaczać biodegradowalność substancji organicznych możemy podzielić na trzy grupy:

- testy do oceny szybkiej biodegradowalności (*ready biodegradability*),
- testy do oceny potencjalnej biodegradowalności (*inherent biodegradability*),
- testy symulacyjne.

Testy OECD serii 301 oraz 310 pozwalają śledzić szybką biodegradowalność oraz zakwalifikować substancję do łatwo biodegradowalnych, jeżeli osiągnie w ciągu 28 dni wymagany poziom biodegradacji, wynoszący 70% w przypadku oznaczania ubytku rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) i 60% w przypadku oznaczania biochemicznego zapotrzebowania tlenu (BZT) lub wytworzonego CO₂. Żeby zakwalifikować substancję do szybko biodegradowalnych nie wystarczy, że osiągnie ona wymagany procent biodegradacji, ale musi zostać również spełnione dodatkowe kryterium tzw. okresu 10-dniowego (*10 day window*), co oznacza, że od dnia, w którym 10% substancji uległo biodegradacji do uzyskania wymaganego poziomu nie powinno upłynąć więcej niż 10 dni (rys. 10). Warunek ten zazwyczaj jest bardzo trudny do spełnienia w przypadku olejów smarowych, gdyż biodegradacji ulega nie pojedyncza substancja, lecz mieszanina związków.

Jeśli badana substancja nie kwalifikuje się do łatwo biodegradowalnych, to prowadzone są testy pozwalające ocenić jej potencjalną zdolność do biodegradacji.

Aktualnie proponowane są przez OECD trzy testy określające potencjalną biodegradowalność. Należą do nich: OECD 302 A, OECD 302 B, OECD 302 C oraz opracowany przez CONCAWE projekt testu OECD 302 D (*draft*). Jednakże testy OECD 302 A i 302 B nie są wskazane dla substancji nierozpuszczalnych w wodzie. Natomiast test OECD 302 C (MITI II), polegający na pomiarze ubytku O₂, może być stosowany do substancji nierozpuszczalnych w wodzie, ale ze względu na ograniczenia

techniczne i złożony proces przygotowania inoculum wychodzi on z użycia. Zarówno ten test, jak i test OECD 301 C (MITI-I) są powszechnie stosowane w Japonii.

W testach do oceny potencjalnej biodegradowalności stosuje się większe stężenia inokulum, które może być również adaptowane do substancji testowej i przewidziany jest też wydłużony czas testu w procedurze OECD 302D (*draft*). W testach serii OECD 302 uzyskany poziom biodegradacji powyżej 20% (na podstawie pomiaru CO₂, BZT, RWO lub ChZT) pozwala uznać substancję za potencjalnie zdolną do wstępnej biodegradacji. Poziom biodegradacji powyżej 60%, gdy oznaczany jest CO₂ lub BZT, oraz poziom powyżej 70%, gdy oznaczane jest RWO lub ChZT, pozwala uznać badaną substancję za potencjalnie zdolną do całkowitej biodegradacji.

4.3. Czynniki decydujące o biodegradacji olejów smarowych

Biodegradacja olejów to procesy wywołane enzymami mikroorganizmów, dzięki którym poprzez przemiany struktury chemicznej związków stanowiących kompozycję olejową, mikroorganizmy pozyskują metabolity włączane do zachodzących w ich komórkach naturalnych szlaków *energiotwórczych* i biosyntezy. Postęp biodegradacji zależy zarówno od składu jakościowego i ilościowego mikroflory zdolnej do przeprowadzenia procesów rozkładu oraz czynników środowiskowych występujących w danym ekosystemie, jak i od właściwości fizykochemicznych rozkładanych substancji, w tym od ich budowy strukturalnej.

4.3.1. Drobnoustroje i czynniki biologiczne decydujące o postępie procesu biodegradacji

Świat mikroorganizmów (form żywych, niewidocznych gołym okiem [108]) bytujących w środowisku naturalnym – w wodzie, glebie i powietrzu – jest bardzo zróżnicowany. Ogólnie mikroorganizmy ze względu na budowę komórki podzielono na *Protista* (budowa komórki eukariotyczna) i *Procaryota* (budowa komórki prokariotyczna) [108–112]:

Do *Protista* należą: glony, pierwotniaki, grzyby, śluzowce (czasami zaliczane do grzybów) [109]. Do *Procaryota* należą: bakterie, sinice, archebakterie.

Protista są zdolne do wytwarzania błon jądrowych (mają prawdziwe jądro komórkowe) oraz organelli samoodtworządzających się, jak np. mitochondria. *Procaryota* natomiast nie wykształcają błon jądrowych i nie mają plastów autonomicznych charakterystycznych dla *Protista*.

Wśród *Protista* największy wpływ na procesy biodegradacji mają grzyby, natomiast spośród mikroorganizmów należących do *Procaryota* istotną rolę odgrywają bakterie.

Ocena udziału poszczególnych rodzajów bakterii i grzybów w procesie rozkładu biologicznego w środowisku naturalnym jest trudna, gdyż rozkład ten zależy zarówno

od cech charakterystycznych dla danego ekosystemu, jak i lokalnych warunków środowiskowych.

W środowisku wodnym dominują bakterie. Można tu na przykład wymienić rodzaje *Pseudomonas*, *Acinetobacter* czy *Bacillus*. Występują one licznie również w środowisku glebowym [109].

W glebie zarówno bakterie, jak i grzyby występują pospolicie i biorą aktywny udział w procesie biodegradacji. Spośród grzybów obecnych w obydwu środowiskach (wodnym i glebowym) można wymienić np. *Aspergillus* oraz *Penicillium* [113].

Drobnoustroje reprezentują skrajności ewolucyjne i w ramach jednej grupy występuje wiele dróg metabolicznych. Ze względu na typ odżywiania, bakterie i grzyby, które należą do heterotrofów, mają zdolność do wykorzystywania związków organicznych w charakterze jedyne go źródła węgla i energii, dzięki czemu przyczyniają się do rozkładu związków organicznych, zarówno naturalnych, jak i pochodzenia syntetycznego (antropogenne go), oczyszczając i odtruwając środowisko naturalne. Cecha ta umożliwia wykorzystanie drobnoustrojów w praktyce, na przykład podczas biologicznego oczyszczania ścieków, do remediacji gruntów zanieczyszczonych ksenobiotykami i w testowych ocenach podatności na biodegradację związków chemicznych, pozwalających przewidzieć zachowanie się badanych substancji w środowisku naturalnym.

Proces biodegradacji związków organicznych stanowiących bazy olej smarowy to cały szereg reakcji związanych z procesami metabolizmu (przemiany materii), które zachodzą w mikroorganizmach.

Procesy i ciągi reakcji określane katabolizmem zachodzącym w komórkach mikroorganizmów, które prowadzą do rozpadu większych cząsteczek na mniejsze fragmenty z jednoczesnym zazwyczaj dostarczeniem energii, oraz szlaki reakcji określane anabolizmem, w wyniku których biegnie synteza większych biocząsteczek z mniejszych (wtedy zazwyczaj pochłaniana jest energia), są opisane w licznych publikacjach i opracowaniach zwartych [99, 108–116]. Opracowania te zawierają szczegółowe opisy dotyczące szlaków katabolicznych procesów degradacji węglowodanów, tłuszczów i białek oraz ich prostych składników, takich jak glukoza, kwasy tłuszczowe i aminokwasy. W cytowanej literaturze przedstawione są opisy i ilustracje szlaków katabolicznych, które dostarczają energii oraz stanowią źródło podstawowych metabolitów pośrednich – używanych w procesach syntezy komórkowej (a więc przemiany centralne metabolizmu – procesy amfiboliczne), jak również opis reakcji wspomagających (anaplerotycznych) pozwalających zachować w różnych sytuacjach ciąg reakcji szlaków amfibolicznych [113]. Dlatego, omawiając biodegradację olejów smarowych z cytowanej literatury, wykorzystano tylko niektóre pojęcia i ilustracje szlaków katabolicznych pozwalających wyjaśnić mechanizm rządzący procesem biodegradacji olejów i zrozumieć wpływ budowy chemicznej i właściwości bazowych olejów smarowych na ich biodegradowalność.

Biochemiczne transformacje związków organicznych, które mikroorganizmy wykorzystują jako substraty pokarmowe, zachodzą z udziałem enzymów, działających

jako katalizatory reakcji biochemicznych. Większość enzymów zbudowana jest z części białkowej zwanej apoenzymem oraz części niebiałkowej zwanej kofaktorem.

Kofaktorami mogą być albo jony nieorganiczne, takie jak Zn^{2+} , albo małe cząstki organiczne, tak zwane koenzymy [116].

Koenzymami są między innymi witaminy, nukleotydy adeninowe (NAD) i flawinowe (FAD), odgrywające istotną rolę w procesach metabolicznych [99, 108]. Każdy szlak metaboliczny obejmuje dużą liczbę reakcji enzymatycznych. Enzymy sklasyfikowane są w sześciu grupach określanych mianem klas, w zależności od rodzaju reakcji, które katalizują [99, 108, 116]:

- hydrolazy – katalizują rozkład substratu po przyłączeniu wody, np. powodując rozerwanie wiązań estrowych, eterowych i peptydowych,
- oksydoreduktazy – przenoszą elektrony i protony z substratu na akceptor, powodując np. utlenienie, redukcję i wprowadzenie wiązania podwójnego przez oderwanie H_2 ,
- transferazy – przenoszą określone grupy chemiczne jednego związku na drugi, np. przeniesienie grupy fosforanowej lub aminowej,
- izomerazy – powodują przekształcenie struktury związku bez jego rozkładu,
- liazy – odszczepiające grupy chemiczne (bez udziału wody), katalizują rozszczepienie wiązań C–C, C–O, C–N, C–S, powodując np. utratę CO_2 , H_2O ,
- ligazy – katalizują procesy biosyntezy i wytwarzania nowego wiązania C–C, C–N, C–O itp., np. biorą udział w przyłączaniu CO_2 .

Mikroorganizmy wytwarzają enzymy wewnątrz komórek (endoenzymy) lub na zewnątrz komórek (egzoenzymy) [99]. Liczne enzymy są produkowane przez komórkę ciągle, w związku z tym znajdują się w komórce zawsze, niezależnie od warunków środowiska. Stanowią one stałe składniki komórki i nazywają się enzymami konstytutywnymi.

Najłatwiej procesom metabolicznym ulegają glukoza, kwasy tłuszczowe i białka. Jeśli ich nie ma, mikroorganizmy wykorzystują jako źródło węgla i energii związki organiczne o bardziej złożonej budowie, chociaż wymaga to skomplikowanego procesu przygotowawczego, związanego z syntezą wielu enzymów i modyfikacją ich katalizycznej aktywności.

Podstawowymi mechanizmami, dzięki którym następuje proces adaptacji, są *indukcja* lub *represja/derepresja* specyficznych enzymów oraz zmiany genetyczne prowadzące do powstania nowych możliwości metabolicznych.

Synteza wielu katabolicznych enzymów jest regulowana na drodze *indukcji*, co znaczy, że komórka syntezuje odpowiednie enzymy dopiero wtedy, gdy jest na nie zapotrzebowanie, gdy są potrzebne do wykorzystania pojawiającego się w środowisku związku jako substancji pokarmowej.

Podobnie w drodze *represji* regulowane jest wytwarzanie licznych anabolicznych enzymów, co oznacza, że nagromadzenie końcowego produktu reakcji jest sygnałem do represji, a więc do zmniejszenia szybkości syntezy wszystkich enzymów związanych z określonym szlakiem biosyntezy tego produktu. Natomiast pozbawienie komórek źródła końcowego produktu szlaku anabolicznego powoduje *derepresję* syntezy enzymów potrzebnych do wytwarzania tego produktu.

Regulacja syntezy enzymów może też wynikać ze zjawiska tzw. *represji katabolicznej* [111], która zachodzi wtedy, gdy obecne są np. dwa substraty jako źródło pokarmu, i kiedy jeden z substratów zapewnia lepszy wzrost komórek, wtedy hamowana jest synteza enzymów katabolicznych koniecznych do wykorzystania drugiego substratu.

Synteza enzymów *de novo* lub ich rozcieńczanie podczas wzrostu komórki prowadzi do stopniowej powolnej adaptacji do zmian warunków środowiska. O wiele szybsza adaptacja do nagłych wahań metabolicznych może być osiągnięta drogą modyfikacji aktywności katalitycznej enzymów. Procesy kataboliczne i anaboliczne są katalizowane przez odrębne enzymy, co umożliwia prawidłową regulację i sterowanie tymi procesami w zależności od potrzeb komórki mikroorganizmów. Ponieważ procesy te odbywają się wewnątrz komórek, do ich stałego podtrzymywania konieczne jest dostarczanie odpowiednich związków chemicznych ze środowiska zewnętrznego.

W przypadku bazowych olejów smarowych stanowiących mieszaninę związków chemicznych o mniej lub bardziej zróżnicowanej budowie, które jako źródło węgla i energii mogłyby zostać wykorzystane przez mikroorganizmy, musi zostać pokonana istotna przeszkoda, jaką jest ograniczona rozpuszczalność olejów w wodzie. Dlatego mikroorganizmy zmuszane są do wykształcenia kilku podstawowych mechanizmów, które umożliwiają im wykorzystanie komponentów olejowych w charakterze substratu pokarmowego.

Pierwszy z mechanizmów obejmuje biodegradację jedynie związków rozpuszczalnych w wodzie, zdolnych do przenikania przez błonę cytoplazmatyczną. W tym przypadku postęp biodegradacji zależy przede wszystkim od szybkości ich przechodzenia do fazy rozpuszczonej. Za rozpuszczone substancje organiczne uznawane są substancje o średnicy cząstek poniżej 10^{-3} μm , które mogą występować w formie jonowej, w postaci monomerów oraz niskocząsteczkowych polimerów. Substancje o średnicy $1-10^{-3}$ μm klasyfikowane są jako substancje koloidalne, a powyżej 1 μm jako substancje o charakterze zawiesin [99]. Średnica większości bakterii nie przekracza zwykle 1 μm , a wymiary małych sinic, drożdży i pierwotniaków zwykle nie przekraczają 10 μm [111]. Dlatego pobieranie związków olejowych przez komórki mikroorganizmów, gdy oleje w wodzie tworzą emulsję, wymaga uruchomienia dodatkowych mechanizmów. Na przykład krople większe od komórek bakterii są rozkładane przez bezpośredni kontakt bakterii z zawieszonymi w wodzie cząstkami związków organicznych. Na ich powierzchni rozwija się populacja mikroorganizmów i w miejscu kontaktu dochodzi do przechodzenia cząstek przez błonę cytoplazmatyczną. Utylizacja kropeł mniejszych od komórek mikroorganizmów jest możliwa dzięki procesowi

pseudosolubilizacji. Wytwarzane przez mikroorganizmy zewnątrzkomórkowe substancje powierzchniowo czynne emulgują krople o rozmiarach mniejszych niż jeden mikrometr i ułatwiają przenikanie związków przez błonę komórkową.

Zarówno wymienione mechanizmy uruchamiane przez mikroorganizmy, jak i zjawiska selekcji i adaptacji pozwalające na rozwój mikroorganizmów w zanieczyszczonym środowisku umożliwiają wykorzystanie drobnoustrojów obecnych w środowisku naturalnym do procesów degradacji nie tylko cukrów prostych, kwasów organicznych czy aminokwasów, ale również związków wielkocząsteczkowych wyprodukowanych przemysłowo (tzw. ksenobiotyków). W przypadku wielu związków rozkład mikrobiologiczny nie jest łatwy, gdyż struktura chemiczna może utrudniać ich wykorzystanie jako źródła węgla, mogą też być toksyczne dla mikroorganizmów.

Niektóre związki podlegają degradacji przez drobnoustroje jedynie wówczas, gdy występują razem z innymi substancjami. Tego typu degradacja jakiegoś związku, która sama nie podtrzymuje wzrostu komórki, ale przebiega w obecności innej degradowanej substancji (kosubstratu), nosi nazwę *kometabolizmu* lub koutlenia [99–111].

W wyniku *selekcji mikroorganizmów*, polegającej na eliminacji gatunków wrażliwych na toksyczne oddziaływanie wprowadzonych do środowiska związków, oraz w wyniku stopniowej *adaptacji mikroorganizmów* do nowego substratu wzrostowego liczebność drobnoustrojów zdolnych do rozkładu biologicznego wzrasta.

W technologiach oczyszczania opartych na procesach biologicznych często są wykorzystywane mutanty uzyskane metodami inżynierii genetycznej, zdolne do wyjątkowo aktywnego rozkładu poszczególnych ksenobiotyków. Wielu badaczy wskazuje, że stosowanie drobnoustrojów tego typu jest ryzykowne, gdyż istnieje niebezpieczeństwo utraty możliwości sterowania ich metabolizmem w warunkach naturalnych [99].

Czynniki biologiczne mogą być także przyczyną nieprawidłowego przebiegu procesu biodegradacji lub jego całkowitego zahamowania. Powszechne w środowisku wodnym i glebowym populacje drapieżników i pasożytów bakterii powodują zmniejszenie liczebności drobnoustrojów i zdolności do odnawiania populacji.

W testach na biodegradację najczęstszą formą inokulum jest osad czynny pobierany z biologicznych oczyszczalni ścieków, który jest zespołem mikroorganizmów, najczęściej bakterii heterotroficznych i pierwotniaków, wśród których występują orzęski i wiciowce. Tworzy on zawiesinę zlepionych śluzem drobnoustrojów formujących się w kłaczkach, które są widoczne gołym okiem. Osad czynny jest używany przede wszystkim do biologicznego usuwania organicznych związków ze ścieków.

4.3.2. Czynniki środowiskowe wpływające na biodegradację

Dla prawidłowego przebiegu procesu biodegradacji konieczne jest zapewnienie optymalnych parametrów środowiskowych, które będą warunkować wzrost mikroorganizmów i umożliwią ich rozmnażanie. Dobór odpowiedniego stężenia badanej substancji, natlenienie środowiska, temperatura, pH, zawartość wody czy dostępność

związków azotu i fosforu mogą wpływać na wyniki oceny podatności substancji na rozkład biologiczny.

Procesy rozkładu z udziałem drobnoustrojów opierają się w głównej mierze na wykorzystaniu *enzymów indukcyjnych*, katalizujących rozkład. Wytwarzanie tych enzymów przez mikroorganizmy związane jest z procesem tzw. *indukcji enzymatycznej*, która uruchamia produkcję enzymu przez drobnoustrój. Indukcja zachodzi wtedy, gdy stężenie rozkładanych związków jest dostatecznie duże. Zbyt mała ich koncentracja ogranicza lub uniemożliwia wytwarzanie enzymów indukcyjnych. Zbyt duże stężenie związku może działać toksycznie lub inhibicyjnie na mikroorganizmy i proces rozkładu biologicznego będzie niemożliwy bądź wydłuży się w czasie.

Większość mikroorganizmów biorących udział w procesach rozkładu biologicznego to organizmy aerobowe, dlatego stopień natlenienia środowiska odgrywa fundamentalną rolę w prawidłowym przebiegu biodegradacji. Obecność tlenu warunkuje rozwój drobnoustrojów, decyduje o możliwości ich wzrostu, wpływa na szybkość wzrostu i przyrost biomasy oraz na fizjologię komórek, a więc na rodzaj, wydajność i szybkość produkcji określonych metabolitów. Tlen jest głównym czynnikiem determinującym potencjał oksydacyjno-redukcyjny środowiska. U aerobów i względnych anaerobów jest końcowym akceptorem elektronów w łańcuchu oddechowym i zapewnia im najbardziej wydajną gospodarkę źródłem energii. W powiązaniu z tą funkcją tlen jest ważnym efektem metabolicznym, a mianowicie induktorem układu oddechowego i cyklu Krebsa oraz induktorem struktur mitochondrialnych u *Protista* (np. grzybów) i struktur transportu elektronów u *Prokaryota* (np. bakterii). Zapotrzebowanie mikroorganizmów na tlen zależy od charakteru ich metabolizmu, rodzaju i stężenia źródła węgla i energii, gęstości komórek oraz ich stanu fizjologicznego [113].

Gdy odpowiednie napowietrzenie środowiska jest niemożliwe, wówczas rozkład biologiczny może być prowadzony przez bakterie anaerobowe wykorzystujące do procesów utleniania komórkowego tlen pochodzący z redukcji siarczanów, azotanów lub węglanów [99, 117].

Psychrofile, mezofile oraz termofile są zdolne do rozkładu biologicznego związków organicznych. Dlatego procesy biodegradacji mogą zachodzić w szerokim zakresie temperatury. Od temperatury zależy szybkość reakcji katabolicznych, a jednocześnie stan fizykochemiczny makrocząstek białkowych i nukleinowych budujących komórki i struktury mikroorganizmów. Wzrost temperatury o 10 °C przyspiesza reakcje 2–3-krotnie, jednak podwyższenie jej powyżej granicy, przy której zostaje naruszona struktura białek enzymatycznych powoduje zahamowanie procesów metabolicznych u drobnoustrojów [110]. Obniżenie temperatury spowalnia reakcje, a poniżej 0 °C drobnoustroje ograniczają procesy życiowe, przechodząc w stan anabiozy bądź w formy przetrwalne [111]. W środowisku naturalnym optymalny poziom temperatury, w której mikroorganizmy są zdolne do rozkładu, mieści się w granicach 15–45 °C.

Parametrem decydującym również o warunkach rozwoju drobnoustrojów przeprowadzających proces biodegradacji jest pH środowiska. Zakres pH, przy którym mikroorga-

nizmy prowadzą procesy życiowe, zależy od gatunku drobnoustroju. Na przykład większość bakterii najlepiej rozwija się w obojętnym lub słabo alkalicznym podłożu, podczas gdy grzyby wykazują największy wzrost w warunkach pH od około 4 do 6 [110].

Jony H^+ i OH^- wpływają na szybkość reakcji enzymatycznych. Nadmierne ich stężenie hamuje wiele przemian, powoduje zakłócenie proporcji między wytwarzaniem a zużywaniem ATP w komórce oraz zmniejszenie wydajności biomasy z jednostki zużytego węgla i energii. Dodatkowo jony OH^- hamują syntezę białka i aktywność oddechową komórek mikroorganizmów [113]. Z wymienionych przyczyn drobnoustroje wykształciły mechanizmy, które w pewnym stopniu pozwalają im regulować pH środowiska. Przykładem może tu być wytwarzanie przez bakterie substancji zobojętniających kwaśne lub zasadowe oddziaływanie środowiska [110], które przeszkadza we właściwym procesie rozkładu biologicznego.

Do prawidłowego rozwoju mikroorganizmów niezbędna jest woda. Stanowi ona środowisko, w którym rozpuszczone są sole mineralne oraz związki organiczne będące substratem pokarmowym dla drobnoustrojów. Dostępność wody zależy między innymi od oddziaływań między cząsteczkami wody a substancjami w niej rozpuszczonymi. Substancje rozpuszczone w wodzie zmniejszają jej aktywność zależnie od stężenia, stopnia dysocjacji i stopnia hydratacji [113]. Zbyt duże rozcieńczenie oraz zbyt duże zagęszczenie składników odżywczych uniemożliwia rozwój bakterii.

Azot i fosfor są pierwiastkami niezbędnymi mikroorganizmom do produkcji białek i kwasów nukleinowych, a więc do budowania nowych komórek. Ponieważ proporcje między azotem, fosforem i węglem są zwykle zakłócone, konieczne jest wzbogacenie w te pierwiastki środowisk, w których biodegradacja substancji zachodzi [99].

4.4. Mechanizm biodegradacji olejów roślinnych

Oleje roślinne testowane pod względem ich podatności na szybką biodegradację w środowisku naturalnym, w porównaniu do wszystkich innych olejów bazowych stosowanych do produkcji materiałów smarowych, wykazują największą biodegradowalność mieszczącą się w przedziale 70–100% [118, 119], niezależnie od pochodzenia i warunków uprawy roślin, z których są otrzymywane. Wynika to z faktu, iż są to materiały syntezowane przez przyrodę, ale też wykorzystywane obok węglowodanów i białek przez heterotroficzne organizmy jako wysokoenergetyczne źródło węgla i energii.

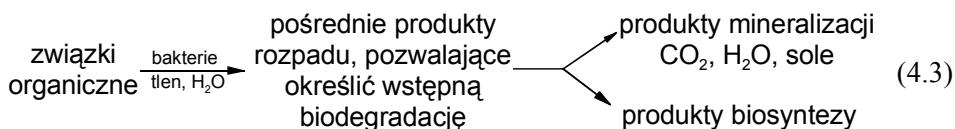
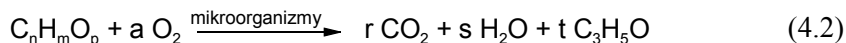
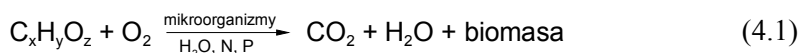
Należy jednak zwrócić uwagę, iż oleje roślinne stosowane aktualnie jako smarowe oleje bazowe, to oleje o zmodyfikowanej strukturze, uzyskiwanej bądź na drodze modyfikacji genetycznej upraw, bądź przez modyfikację chemiczną olejów [7, 12, 120, 123].

Ponieważ do oceny oddziaływania olejów na środowisko stosowane są testy określające ich biodegradowalność w warunkach tlenowych, dla zilustrowania mechanizmów biodegradacji olejów roślinnych posłużono się procesami metabolizmu związków organicznych, które zachodzą w drobnoustrojach wykorzystujących tlen w

procesie oddychania i tworzenia biomasy. Przedstawione mechanizmy i etapy biodegradacji odzwierciedlają procesy biodegradacji innych olejów omawianych w p. 4.6.

4.4.1. Ogólny schemat biodegradacji olejów roślinnych

Często przy omawianiu zjawiska biodegradacji proces rozkładu biologicznego związków organicznych jest ilustrowany następującymi reakcjami:



W przypadku braku dostatecznej wiedzy o istocie mechanizmu biodegradacji przedstawione w reakcjach (4.1) i (4.2) zapisy rozkładu biologicznego powodują często błędną interpretację zarówno pomiaru ilości wytwarzanego w procesie CO_2 , jak i ilości zużytego tlenu. Tak uproszczone zapisy sugerują, iż część substancji organicznej oraz tlen mikroorganizmy wykorzystują jako budulec, a część substancji organicznej pod ich wpływem zostaje utleniona do CO_2 i H_2O , co przypomina proces spalania związków organicznych.

Tymczasem reakcje organiczne, które zachodzą podczas rozkładu biologicznego substancji, nawet w najmniejszych i najprostszych organizmach, są bardziej skomplikowane niż reakcje przeprowadzane w laboratorium, przy czym niemal wszystkie reakcje w organizmach żywych katalizowane są przez enzymy. Proces rozkładu substancji organicznej, będącej dla mikroorganizmów źródłem węgla i energii, to całe ciągi różnych reakcji zachodzących w komórkach żywych organizmów, polegających na biochemicznych procesach syntezy i rozkładu, związanych z przemianą materii w tzw. procesach metabolizmu, na które składają się procesy katabolizmu i anabolizmu.

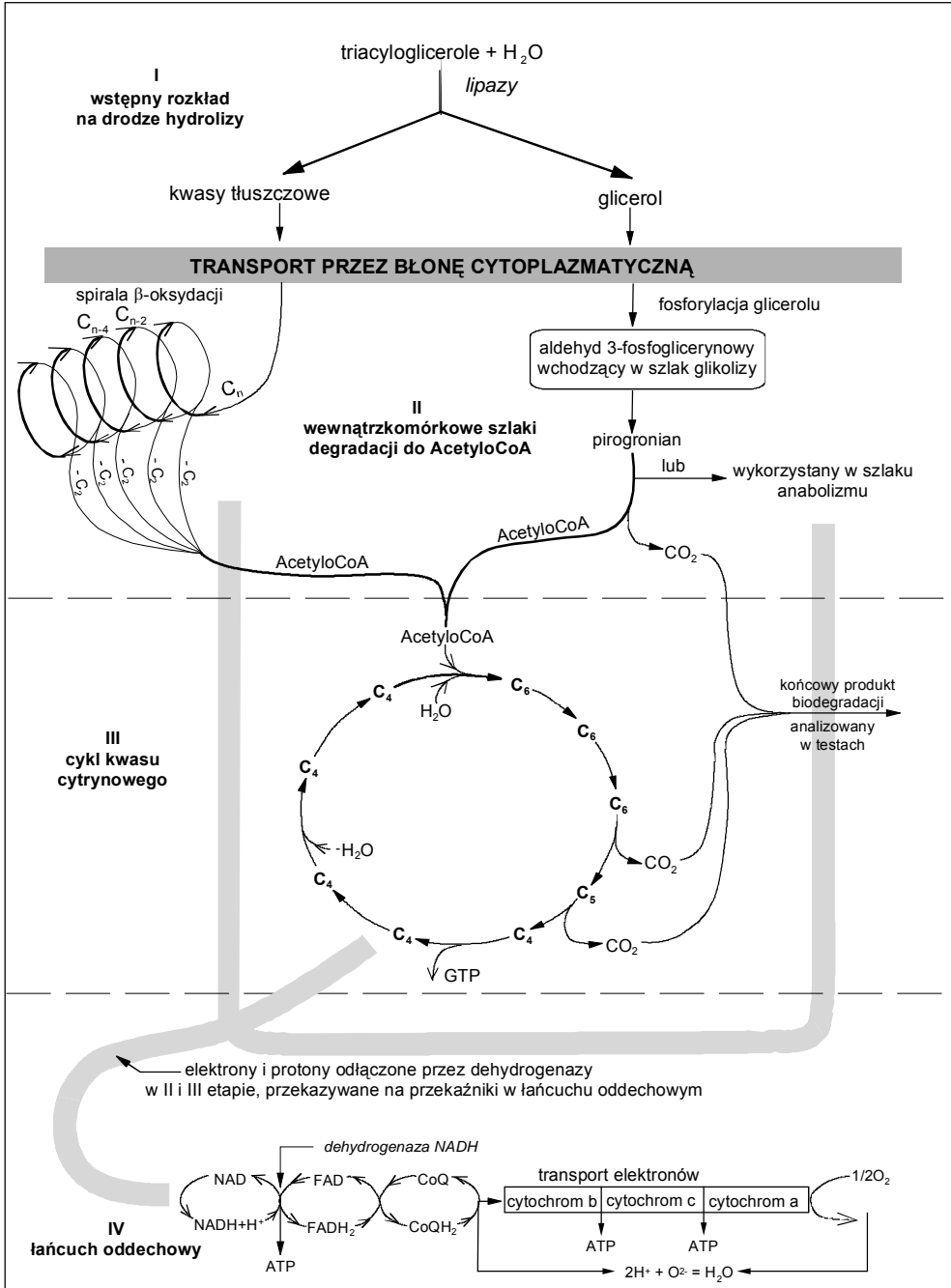
Celem procesów realizowanych w drodze przemian katabolicznych jest przekształcenie wysokoenergetycznego związku organicznego do niskoenergetycznych struktur, dzięki temu komórka organizmu uzyskuje energię niezbędną do wszystkich procesów życiowych, a związek organiczny ulega rozkładowi do produktów końcowych, jak np. CO_2 i H_2O , przy czym tlen obecny w środowisku wykorzystywany jest przede wszystkim w łańcuchu oddechowym komórki.

Znajomość mechanizmu biodegradacji olejów roślinnych i najważniejszych ciągów reakcji, według których w organizmach dokonują się przemiany chemiczne triacylogliceroli (powszechnie nazywanych trójglicerydami), z których składają się oleje roślinne, pozwala wyjaśnić zasady metod pomiaru i oceny biodegradowalności olejów, jak i zrozumieć wpływ budowy strukturalnej różnych związków stanowiących komponenty olejów mineralnych lub syntetycznych na podatność na biodegradację tych olejów.

Tabela 3. Skład kwasów tłuszczowych w strukturze triacylogliceroli w olejach roślinnych

Kwas Nazwa zwyczajowa Wzór Liczba wiązań nienasyconych	Heksadekanowy	Oktadekanowy	Oktadekenowy	Oktadekadienowy	Oktadekatrienowy	Dokozenowy
	palmitynowy	stearynowy	oleinowy	linolowy	linolenowy	erukowy
	$C_{16}H_{32}O_2$	$C_{18}H_{36}O_2$	$C_{18}H_{34}O_2$	$C_{18}H_{32}O_2$	$C_{18}H_{30}O_2$	$C_{22}H_{42}O_2$
	0	0	1	2	3	1
↓ Rodzaj oleju	Skład kwasów tłuszczowych, % mas.					
rzepakowy niskoerukowy (Canola oil)	2–4	1–2	60	20	8	2
rzepakowy wysokoerukowy	2	1	15	15	7	50
słonecznikowy	4–19	3–6	14–35	50–75	0,1	0
słonecznikowy wysokooleinowy (HOSO)	4,5		89,5	6,0		0
sojowy	7–10	3–5	22–31	49–55	6–11	0
oliwkowy	7–16	1–3	64–86	4–15	0,5–1	0
lniany	6–7	3–5	20–26	14–20	51–54	0
palmowy	40	4–6	38–41	8–12	1–2	0
arachidowy	10,4	8,9	47,1	32,9	0,5	0,2
kukurydziany	9,9	3,1	29,1	56,8	1,1	0
rycynowy* (Castor oil; rącznikowy)	4		4–5			0

* zawiera kwas hydroksyoleinowy $C_{18}H_{34}O_3$ – 89% mas.



Rys. 12. Schemat metabolicznego rozkładu olejów roślinnych przez mikroorganizmy oddychające tlenowo

Nie wnikając w różnicę budowy triacylogliceroli wchodzących w skład olejów roślinnych, która zależy od rodzaju i pochodzenia oleju oraz warunków upraw [123–126] (co przykładowo ilustruje tabela 3), na rysunku 12 przedstawiono schemat metabolicznego rozkładu triacylogliceroli przez mikroorganizmy oddychające tlenowo.

Analiza poszczególnych etapów katabolicznych przemian triacylogliceroli pozwala zrozumieć mechanizm biodegradacji olejów.

Szlaki przemian katabolicznych olejów roślinnych, na których zachodzi rozkład triacylogliceroli do dwutlenku węgla i wody oraz biochemiczna produkcja energii kumulowanej w ATP, obejmuje cztery stadia, które na rysunku 12 oznaczono I, II, III, IV.

W I stadium katabolizmu mikroorganizmy uruchamiają mechanizm, który pozwala przekształcić duże związki w mniejsze jednostki, aby mogły one być przetransportowane przez błonę cytoplazmatyczną do komórki. Stąd triacyloglicerole są rozkładane w wyniku hydrolizy wiązań estrowych na kwasy tłuszczowe i glicerol (powszechnie nazywany gliceryną).

W II stadium cząsteczki mniejsze w porównaniu do wyjściowych związków są przekształcane w 2 lub 3 węglowe struktury, w wyniku przemian metabolicznych zachodzących w komórkach według określonych szlaków reakcji (rys. 13 i 14).

Kwasy tłuszczowe są rozkładane w tzw. szlaku β -oksydacji, który prowadzi do skrócenia łańcucha kwasu o dwa węgle i powstania acetylo-CoA (dwuwęglowych grup acetylowych przyłączonych wiązaniem tioestrowym do dużej cząsteczki przenoszącej – koenzymu A). Ponieważ oddzielanie fragmentów dwuwęglowych zachodzi cyklicznie, aż do rozłożenia całego łańcucha, rozkład ten jest często zaznaczony jako spirala β -oksydacji (rys. 14).

Glicerol jest przekształcany do fosfodihydroksy acetonu, a następnie przez izomerizację powstaje aldehyd fosfoglicerynowy, który jest metabolitem pośrednim przemian w szlaku glikolizy (rys. 15). Produktem końcowym tych przemian jest pirogronian, który może być wykorzystany do biosyntezy lub ulegając dekarboksylacji z uwolnieniem CO_2 przekształcany w acetylo-CoA.

W III stadium grupy acetylowe wprowadzane są przez acetylo-CoA do cyklu kwasu cytrynowego (rys. 16) nazywanego również cyklem kwasów trójkarboksylowych lub cyklem Krebsa – od nazwiska Hansa Krebsa, który w 1937 r. wyjaśnił szczegóły przemian zachodzących w tym cyklu.

Cykl ten jest zasadniczym szlakiem przemian metabolicznych zachodzących w komórkach różnych organizmów tlenowych, w którym w wyniku reakcji enzymatycznych następuje odłączanie protonów i elektronów oraz wydzielanie CO_2 podczas przekształcania intermediatów cyklu, wydzielana jest też energia, zużywana w łańcuchu oddechowym do syntezy związku zwanego adenozyntrifosforanem (ATP).

Metabolity cyklu Krebsa są również wykorzystywane w syntezie związków organicznych będących substancjami budulcowymi lub zapasowymi dla mikroorganizmów.

W IV stadium do łańcucha oddechowego przekazywane są protony i elektrony przenoszone przez enzymy noszące wspólną nazwę dehydrogenaz, które biorą udział

w przemianach metabolicznych substratów w II i III stadium. W łańcuchu oddechowym protony i elektrony przekazywane są na przenośniki charakteryzujące się coraz wyższym potencjałem oksydoredukcyjnym:



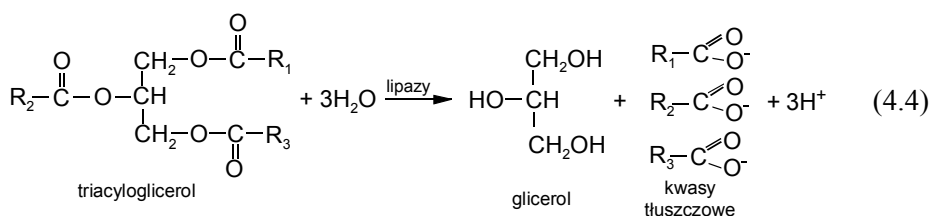
tak, że końcowym ich akceptorem jest tlen, w wyniku czego powstaje woda, a uwalniana w czasie transportu protonów i elektronów energia zostaje zmagazynowana w wysokoenergetycznych połączeniach adenosynotrifosforanu (ATP). ATP określane jest często „walutą energetyczną komórki” [116], która bierze udział w różnych procesach metabolizmu komórki, a przede wszystkim w reakcjach anabolizmu (syntez komórkowych).

4.4.1.1. Hydroliza wiązań estrowych

Oleje roślinne, w zależności od rodzaju i udziału reszt kwasów tłuszczowych w strukturze triacylogliceroli, jako ciecze charakteryzują się lepkością kinematyczną 30–60 mm²/s, oznaczoną w 40 °C. Ten zakres lepkości odpowiada klasom lepkości ISO VG 32, 46 lub 64 oznaczanej zgodnie z ISO 3448, które są charakterystyczne dla powszechnie stosowanych przemysłowych olejów smarowych, np. sprężarkowych, turbinowych, hydraulicznych i wielu innych.

Tak jak większość olejów smarowych, tak i oleje roślinne są cieczami trudno rozpuszczalnymi w wodzie i na jej powierzchni (w przypadku gęstości mniejszych od gęstości wody) tworzą warstewkę cienkiego filmu, a podczas mieszania powstaje emulsja olejowo-wodna. Dlatego też mikroorganizmy, aby wykorzystać związki olejowe jako źródło węgla i energii, muszą uruchamiać określone mechanizmy (o czym wspomniano w p. 4.3.1) w celu pokonania przeszkody, jaką jest ograniczona rozpuszczalność oleju w wodzie.

Wytworzenie substancji powierzchniowo czynnych, umożliwiających drobnoustrojom kontakt z kropelkami oleju, i produkcja specyficznych zewnątrzkomórkowych enzymów – lipaz (należących do hydrolaz), pozwala rozłożyć triacyloglicerole na kwasy tłuszczowe i glicerol



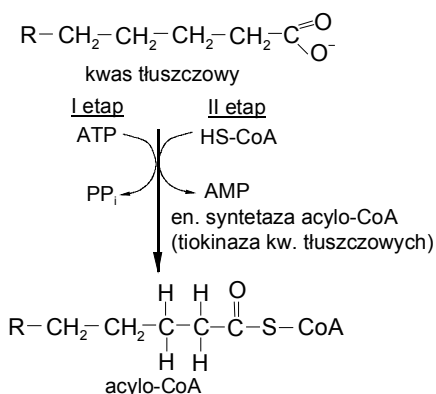
Produkty hydrolizy triacylogliceroli, jako substancje przystępne dla mikroorganizmów, pod wpływem działania mechanizmów transportujących przenoszone są do wnętrza komórki i ulegają w niej dalszym przemianom metabolicznym.

Bakterie pobierają substancje odżywcze całą powierzchnią ciała, które pokryte jest ścianą komórkową i błoną cytoplazmatyczną. *Procarvota* nie są zdolne do fagocytozy

(wchłaniania pokarmu w postaci cząstek) i pinocytozy (wchłaniania pokarmu płynnego w postaci kropelek), odgrywających istotną rolę w odżywianiu u *Protista*. Pobieranie pokarmu jest więc jednoznaczne z przeprowadzeniem go przez osłony komórkowe [110]. Względna przepuszczalność osłon komórki dla składników pokarmowych jest bardzo zróżnicowana, dlatego pobieranie substancji odżywczych u *Procaryota* nie może być procesem biernym, opierającym się jedynie na zjawiskach osmozy i dyfuzji. Istotną rolę w procesie transportu pokarmu (rozłożonego w wyniku hydrolizy na związki o mniejszych masach cząsteczkowych) przez bakterie odgrywa błona cytoplazmatyczna. Bakterie rozpoznają dany związek, następnie wiążą go na powierzchni błony za pomocą specjalnych białek, zwanych białkami wiążącymi lub permeazami, i dopiero wtedy mogą uruchomić mechanizmy transportujące substrat pokarmowy do wnętrza komórki.

4.4.1.2. Szlak β -oksydacji (spirala kwasów tłuszczowych)

Utlenianie kwasów tłuszczowych u *Protista* odbywa się w *mitochondriach*. U *Procaryota* funkcję tę pełnią wyspecjalizowane struktury (wpuklenia błony cytoplazmatycznej) zwane *mezosomami* [109]. Jednak przed wniknięciem do *matriks mitochondrialnej* lub do mezosomu kwasy tłuszczowe są aktywowane, co polega na utworzeniu wiązania tioestrowego pomiędzy grupą tiolową koenzymu A i karboksylową kwasu (rys. 13). Źródłem energii niezbędnej do przebiegu tej syntezy jest ATP.

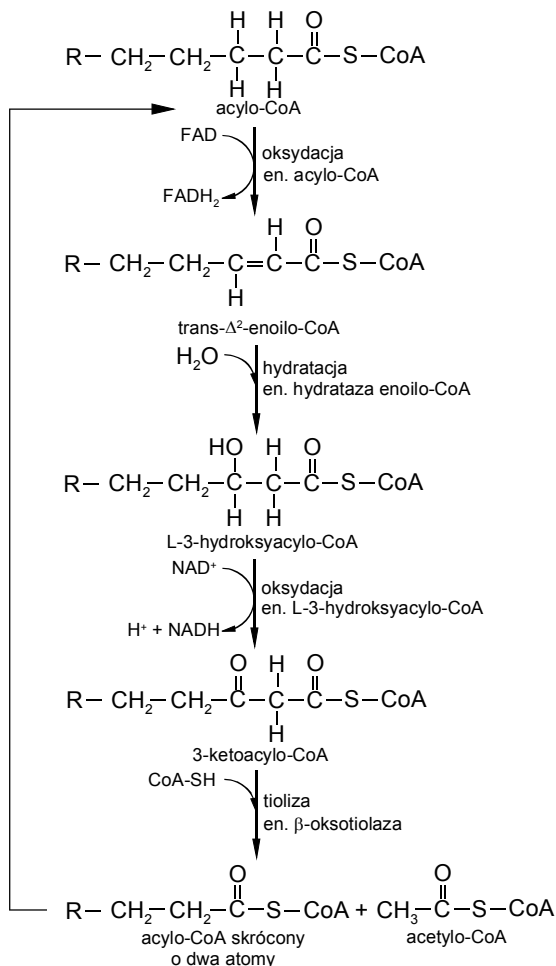


Rys. 13. Aktywacja kwasów tłuszczowych przez syntetazę acylo-CoA [115]

Kwasy tłuszczowe katabolizowane są przez powtarzającą się czteroetapową sekwencję reakcji enzymatycznych, nazywaną szlakiem β -oksydacji (rys. 14).

Wyjaśnienie tego mechanizmu zawdzięcza się pracom Franza Knoppa. Wykazał on, że kwasy tłuszczowe rozkładane są przez utlenianie węgla w pozycji β i rozpad wiązania między węglami α i β w łańcuchu kwasu [115]. Każde przejście szlaku β -oksydacji daje w rezultacie odszczerpienie dwuwęglowej grupy acetylowej z końca cząsteczki kwasu

tłuszczowego, aż cała cząsteczka zostanie ostatecznie rozłożona. W miarę jak tworzy się każda grupa acetylowa jest ona włączana do cyklu kwasu cytrynowego (rys. 16) i dalej katabolizowana w szlaku metabolicznym komórki drobnoustroju [116].



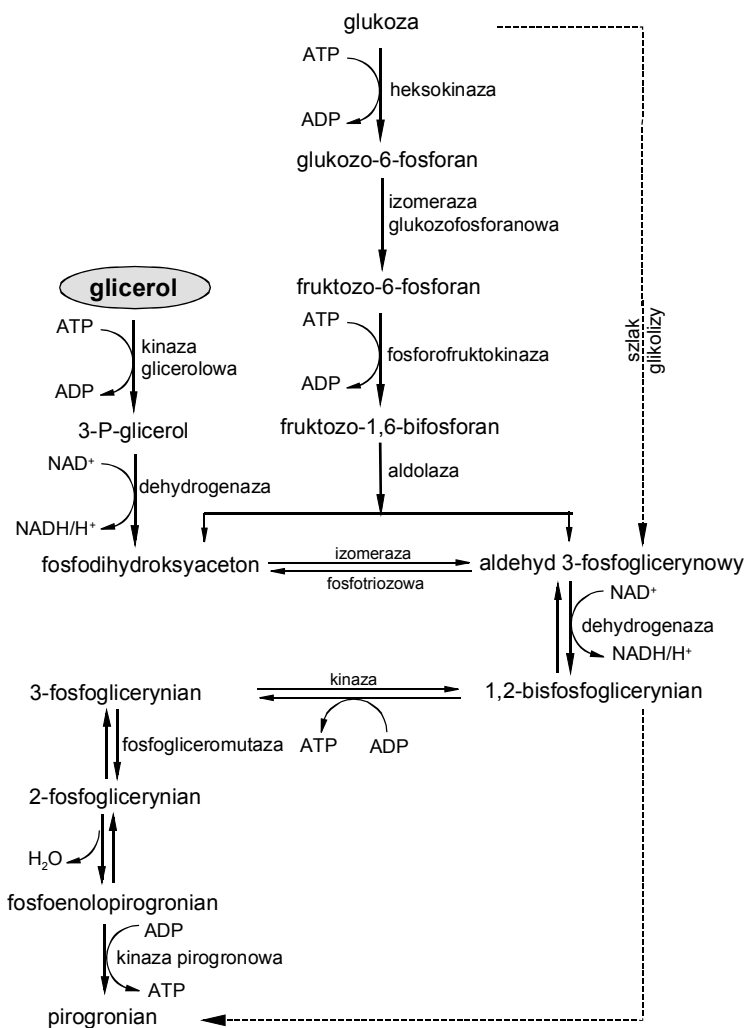
Rys. 14. Sekwencje enzymatycznego rozkładu kwasów tłuszczowych w szlaku β -oksydacji [99, 115, 116]

Końcowymi produktami reakcji ostatniego cyklu β -oksydacji dla kwasów tłuszczowych o parzystej liczbie atomów węgla są dwie cząsteczki acetylo-CoA. Kwasy tłuszczowe z nieparzystą liczbą atomów węgla lub z wiązaniami podwójnymi wymagają dodatkowych etapów degradacji. W przypadku kwasów o nieparzystej liczbie węgli ostatecznie tworzy się jedna cząsteczka acetylo-CoA i jedna cząsteczka propionilo-CoA. Dlatego zaktywowana jednostka trójwęglowa, jaką jest propionilo-CoA, ulega przemianie w bursztynilo-CoA

i w takiej postaci wchodzi w cykl kwasu cytrynowego. Nienasycone kwasy tłuszczowe podczas β -oksydacji wymagają dodatkowych reakcji, katalizowanych przez izomerazę i reduktazę [115], które pokonują impas związany z obecnością wiązań podwójnych.

4.4.1.3. Katabolizm glicerolu w komórkach drobnoustrojów

Glicerol, pozyskany przez mikroorganizmy w hydrolizie triacyloglicerolu (faza I, rys. 12), może być metabolizowany w komórce dzięki funkcjonowaniu takich enzymów, jak kinaza glicerolowa, dehydrogenaza 3-P-glicerolowa i izomeraza fosfotriozowa [113, 115].



Rys. 15. Schemat włączenia glicerolu w szlak glikolizy [99, 113]

Glicerol jest przekształcany w fosfodihydroksyaceton, a następnie przez izomeryzację w aldehyd-3-fosfoglicerynowy, który jako metabolit pośredni glikolizy może ulegać przemianom katabolitycznym, prowadzącym do pirogronianu, lub może być wykorzystany w przemianach anabolicznych do syntezy heksoz (rys. 15).

Włączenie glicerolu w szlak glikolizy dostarcza komórce energię w postaci ATP, NADH/H⁺ i pirogronian, który przekształcany jest w acetylo-CoA w wyniku wieloetażowej sekwencji reakcji, która angażuje trzy różne enzymy i cztery koenzymy [116].

Przekształceniu pirogronianu towarzyszy uwolnienie energii skumulowanej w formie NADH/H⁺ oraz cząsteczki CO₂, a czynny octan – acetyloCoA, tak jak produkty β-oksydacji, jest włączany w cykl Krebsa.

4.4.1.4. Cykl kwasu cytrynowego

Cząsteczki acetylo-CoA, które powstają w wyniku katabolizmu triacylogliceroli w pierwszych dwóch stadiach (I hydroliza, II przemiany kataboliczne kwasów tłuszczowych i gliceryny) wchodzi w następne stadium katabolizmu – w cykl kwasu cytrynowego (cykl Krebsa, rys. 16).

Cykl ten stanowi zamkniętą pętlę serii reakcji, w których produkt ostatniego etapu jest substratem etapu pierwszego. Cykl rozpoczyna się od kondensacji szczawiooctanu (C₄) z acetylo-CoA (C₂) prowadzącej do cytrynianu (C₆). Szlak przemian katabolicznych przebiegających w cyklu Krebsa zilustrowano na rysunku 16, oznaczając linią ciągłą poszczególne etapy cyklu od 1 do 9.

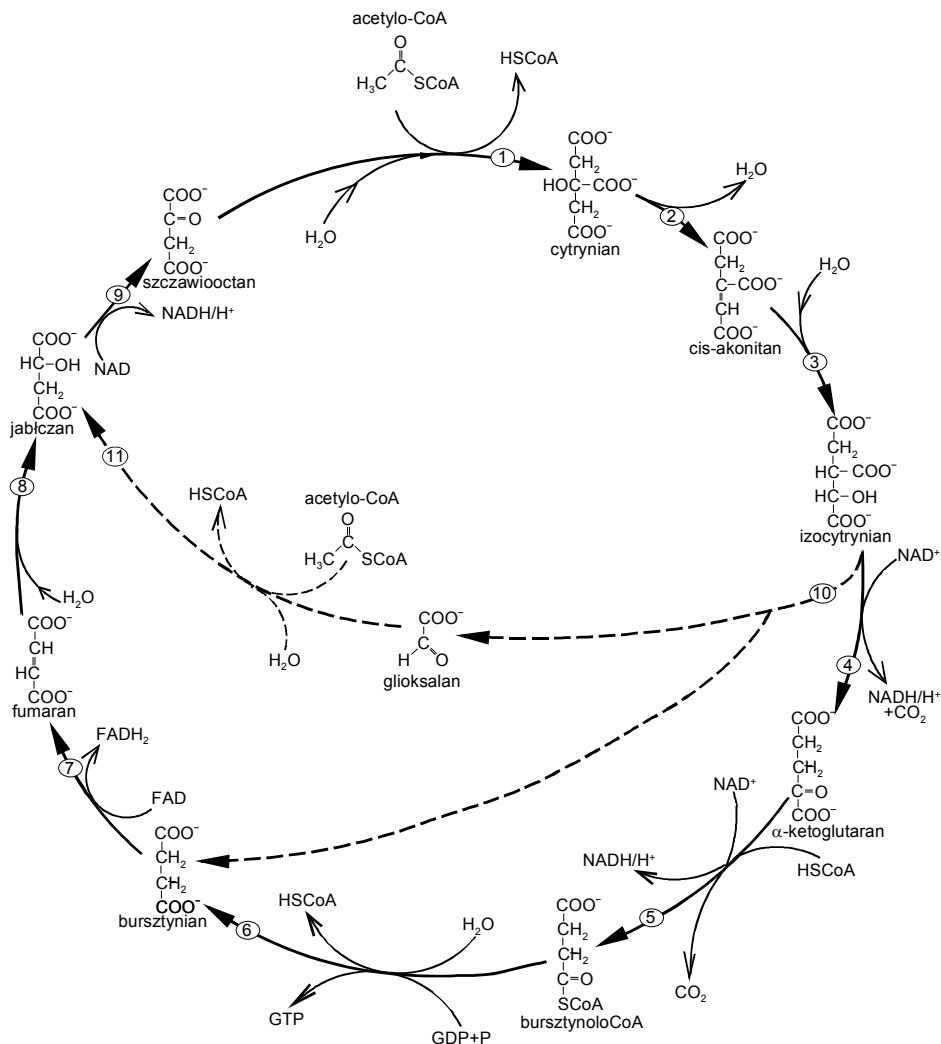
Reakcje w cyklu Krebsa u *Protista* przebiegają w matriks mitochondrialnej lub w przypadku *Procarvota* w mezosomach. W pojedynczym cyklu, przy włączeniu jednej dwuwęglowej cząsteczki jako grupy acetylowej, zachodzą dwie dekarboksylacje oksydacyjne, w wyniku których uwalniane są dwie cząsteczki CO₂, cztery dehydrogenacje dające energię skumulowaną w formie 3NADH/H⁺ i FADH₂ oraz w jednym miejscu zachodzi fosforylacja substratowa, gdzie uwalniana energia zostaje zmagazynowana w wysokoenergetycznym wiązaniu fosforanowym w formie guanozynotrójfosforanu (GTP).

Cykl Krebsa dostarcza również mikroorganizmom elementy budulcowe do biosyntezy, gdzie szczególną rolę w przemianach metabolicznych odgrywają takie intermediały, jak α-ketoglutaran, bursztynian i szczawiooctan.

Produkty pośrednie są nieustannie regenerowane i ciągle przepływają przez cykl, który jest aktywny tak długo, jak długo dostępne są utleniające koenzymy NAD⁺ i FAD.

By spełnić ten warunek ich zredukowane formy NADH/H⁺ i FADH₂ muszą być ponownie utleniane w łańcuchu oddechowym, a ten opiera się na tlenie jako ostatecznym akceptorze elektronów. Cykl kwasu cytrynowego zależny jest zatem od dostępności tlenu i działania łańcucha oddechowego.

Wyczerpaniu składników w cyklu Krebsa zapobiegają reakcje uzupełniające, „anaplerotyczne”, których przykładem jest seria reakcji nazwana cyklem glioksalowym. Zaznaczony na rysunku 16 cykl glioksalowy przebiega od etapu 1 do 3 (oznaczonych



Rys. 16. Ilustracja: a) przemian katabolicznych przebiegających w cyklu Krebsa, oznaczonych szlakiem od 1 do 9 linią ciągłą, w których uwalniane są 2CO₂, GTP, 3NADH/H⁺ i FADH₂, b) przemian w cyklu glioksalowym, oznaczonym szlakiem 1–2–3 i dalej 10 i 11 (linia przerywana) i kolejnymi etapami 4, 5 i 6 (linia ciągłą).

Widac więc, iż w cyklu glioksalowym wykorzystywany jest skrócony cykl Krebsa o etapy 4, 5 i 6. Wskazywałoby to, iż cykl Krebsa współzawodniczy z cyklem glioksalowym o izocytrynian znajdujący się w kluczowym punkcie rozgałęzienia obu cykli. Faktycznie izocytrynian pełni dwie ważne funkcje w przemianach metabolicznych w komórce:

- gdy istnieje zapotrzebowanie na energię jest on dekarboksylowany oksydacyjnie do α -ketoglutaranu,
- gdy energii jest bardzo dużo, izocytrynian jest rozkładany do bursztynianu i glioksalanu.

W okresie obfitującym w energię aktywność dehydrogenazy izocytrynianowej jest hamowana przez fosforylację, wskutek czego izocytrynian zostaje skierowany do szlaku glioksalowego w celu tworzenia intermediatów do biosyntezy [115].

Należy przy tym zauważyć, że w jednym cyklu glioksalowym włączone są dwie cząsteczki acetylo-CoA, podczas gdy w pojedynczy cykl kwasu cytrynowego włączona jest tylko jedna cząsteczka acetylo-CoA.

Poza tym przemiany metaboliczne przebiegające w cyklu glioksalowym, omijając dwa etapy dekarboksylacji zachodzące w cyklu kwasu cytrynowego, powodują, iż nie są podczas tych przemian wydzielane dwie cząsteczki CO₂.

Cykl glioksalowy, jak wiele innych reakcji anaplerotycznych przebiegających w trakcie przemian metabolicznych substancji organicznych ulegających biologicznemu rozkładowi, wyjaśnia przyjęte kryteria w standardowych testach oceniających biodegradowalność (p. 4.2). Oznaczając ilość wytworzonego podczas testu CO₂, przyjmuje się, iż uzyskanie poziomu powyżej 60% wydzielonego CO₂, obliczonego w stosunku do teoretycznego CO₂ (TCO₂) wyznaczonego z zawartości węgla w substancji testowanej, pozwala zaliczyć tę substancję do łatwo i szybko biodegradowalnych. Nie oczekuje się więc 100% wydajności wydzielanego CO₂, gdyż w warunkach testów standardowych, kiedy badana substancja jest dla mikroorganizmów jedynym źródłem węgla i energii, zgodnie z zapisami reakcji (4.1), (4.2) lub (4.3) część węgla substancji testowej zostaje wykorzystana do biosyntezy.

Warto też zauważyć, iż schemat ilustrujący katabolizm syntetycznego trójestrowego oleju otrzymanego z estryfikacji trójmetylopropanu (TMP) kwasami tłuszczowymi, zamieszczony w pracy Caina [118] w celu wyjaśnienia mechanizmu biodegradacji tego oleju przez zielone algi *Ochromonas danica* (*Protista*), nie odzwierciedla faktycznych przemian, jakie zachodzą w czasie rozkładu biologicznego oleju przez mikroorganizmy w warunkach tlenowych. Etap metabolizmu dwuwęglowych jednostek, jakimi są acetylo-CoA, powstałych z β -oksydacji kwasów tłuszczowych, jest zilustrowany przemianami cyklu glioksalowego i nie jest uwzględniony cykl Krebsa, w którym włączane acetylo-CoA są ostatecznie katabolizowane do CO₂.

4.4.1.5. Łańcuch oddechowy

Chociaż tlen cząsteczkowy nie bierze bezpośredniego udziału w reakcjach przemian katabolicznych zachodzących w szlaku β -oksydacji, w przemianach glicerolu włączanego w szlak glikolizy, czy w szlaku kwasu cytrynowego, to przemiany te funkcjonują wtedy, gdy zredukowane formy koenzymów NADH i FADH₂ są ponownie utleniane do NAD⁺ i FAD w łańcuchu oddechowym. Biodegradacja zatem triacy-

logliceroli przez mikroorganizmy oddychające tlenowo zależy od działania łańcucha oddechowego, który jest zespołem enzymów – oksosomów – zdolnych do przenoszenia protonów i elektronów. Ułożone są one w kolejności rosnącego potencjału oksydo-redukcyjnego w wewnętrznej błonie mitochondrium (grzebieniu) u *Protista* lub jak jest u *Procaryota* w błonie cytoplazmatycznej czy mezosomach.

Dehydrogenazy – enzymy katalizujące utlenianie substratów w czasie przemian metabolicznych – przekazują odłączone od substratów protony i elektrony na przenośniki łańcucha oddechowego [110, 111]. Pierwszym przekąźnikiem odbierającym elektrony jest zwykle NAD^+ (dinukleotyd nikotynoamidoadeninowy) lub NADP^+ (fosforan NAD^+), przekazujący je dalej na nukleotydy flawinowe (FAD lub FNM), ubichinon (koenzym Q), cytochromy (b i c) i oksydazę cytochromową (cytochromy a) (rys. 12, IV etap).

Przenoszeniu elektronów aż do etapu koenzymu Q towarzyszy przenoszenie protonów. Cytochromy przyłączają tylko elektrony i nie mają zdolności przyłączania protonów, dlatego koenzym Q, przekazując elektrony na cytochromy, uwalnia protony, które jako jony wodorowe przechodzą do wody. W wyniku aktywacji pod wpływem oksydazy cytochromowej powstaje z cząsteczki tlenu nietrwały jon O^{2-} łączący się z protonem (H^+) w cząsteczkę wody.

Zużywanie tlenu i oddychanie tlenowe mikroorganizmów podczas biologicznego rozkładu związków organicznych jest więc procesem złożonym. Jego istotą jest odrywanie pary elektronów i odwodorowanie substratów przez specyficzne enzymy, dehydrogenazy i stopniowe przenoszenie elektronów przez kolejne przenośniki aż na tlen, przy czym każdemu etapowi przenoszenia elektronów towarzyszy wyzwolenie pewnej ilości energii magazynowanej w wysokoenergetycznych wiązaniach fosforanowych w postaci ATP.

Od strony chemicznej istotą wszystkich przemian w szlaku metabolicznym jest mechanizm reakcji zachodzących na poszczególnych jego etapach, prowadzący do całkowitego rozkładu materiału organicznego do CO_2 i H_2O . Z biologicznego aspektu najważniejsze jest poznanie, w jaki sposób mikroorganizmy zdobywają i w jakich formach magazynują energię uwolnioną w procesach chemicznych katabolizmu. Energia bowiem niezbędna jest drobnoustrojom do zachowania podstawowych czynności życiowych, jak ruch, trawienie, wzrost czy budowa nowych komórek. Zjawisko biodegradacji łączy oba punkty widzenia i wymaga zrozumienia wynikających z nich zależności.

4.5. Charakterystyka standardowych testów stosowanych do oceny biodegradowalności

Istnieje wiele różnych testów do oceny biodegradowalności substancji organicznych, ale największe znaczenie mają standardowe testy zalecane przez OECD [107] i odpowiadające ich procedurom testy ISO [95].

Większość standardowych procedur testowych opracowano przede wszystkim do oceny tlenowej biodegradacji związków organicznych rozpuszczalnych w wodzie, w tym dla indywidualnych substancji. Są one jednak stosowane również do oceny różnych preparatów chemicznych stanowiących mieszaniny związków, w tym nierozpuszczalnych w wodzie. Stosowane są m.in. do oceny biodegradowalności środków powierzchniowo czynnych (SPC) oraz produktów zawierających SPC [127, 128], gdyż ocena ta ma istotne znaczenie ze względu na powszechność ich stosowania.

W tabelach 4 i 5 przedstawiono zestawienie testów do oceny szybkiej i potencjalnej biodegradowalności substancji organicznych w warunkach tlenowych w środowisku wodnym.

Tabela 4. Zestawienie standardowych testów do oceny szybkiej biodegradowalności

Polska Norma	Nr testu wg OECD i nazwa metody	Analizowany parametr
PN-EN ISO 7827 Jakość wody – oznaczenie całkowitej tlenowej biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym. Metoda z oznaczaniem rozpuszczonego węgla organicznego	301 A DOC Die-Away Test	Zmiana RWO
PN-EN ISO 9439 Jakość wody – oznaczenie całkowitej tlenowej biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym. Metoda z oznaczaniem wytworzonego CO ₂	301 B CO ₂ Evolution Test	Ilość wytworzonego CO ₂
brak	301 C MITI I Test	BZT
PN-EN ISO 10707 Jakość wody – oznaczenie całkowitej tlenowej biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym. Metoda z oznaczaniem biochemicznego zapotrzebowania tlenu	301 D Closed Bottle Test	BZT
PN-EN ISO 7827 Jakość wody – oznaczenie całkowitej tlenowej biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym. Metoda z oznaczaniem rozpuszczonego węgla organicznego	301 E Modified OECD Screening Test	Zmiana RWO
PN-EN ISO 9408 Jakość wody – oznaczenie całkowitej tlenowej biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym. Metoda z oznaczaniem zapotrzebowania tlenu w zamkniętym respirometrze	301 F Manometric Respirometry Test	BZT
PN-EN ISO 14593:2006(U) Jakość wody – oznaczenie całkowitej biodegradacji tlenowej związków organicznych w środowisku wodnym. Metoda oznaczania węgla nieorganicznego w naczyniach szczelnie zamkniętych (test gazowego CO ₂ nad roztworem)	310 CO ₂ Headspace Test	Ilość wytworzonego CO ₂

Testy służące do oceny biodegradacji różnią się następującymi parametrami:

- a) stosowaną aparaturą i warunkami testu, takimi jak: objętość i kształt użytych zamkniętych lub otwartych naczyń, temperaturą, sposobem napowietrzania roztworu testowego (mieszanie lub wytrząsanie),
- b) czasem trwania testu,
- c) stężeniem badanej substancji oraz ilością, rodzajem i pochodzeniem użytego inokulum,
- d) składem podłoża mineralnego i jego zdolnością do buforowania,
- e) stosowanymi substancjami wzorcowymi,
- f) metodą pomiaru stopnia biodegradacji, rodzajem i zakresem badań kontrolnych,
- g) kryteriami oceny podatności na biodegradację.

Tabela 5. Zestawienie standardowych testów do oceny potencjalnej biodegradowalności

Polska Norma	Nr testu wg OECD i nazwa metody	Analizowany parametr
PN-EN ISO 9887 Jakość wody – oznaczenie tlenowej biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym. Półciągła metoda osadu czynnego SCAS	302 A Zmodyfikowany test SCAS	Zmiana RWO
PN-EN ISO 9888 Jakość wody – oznaczenie całkowitej tlenowej biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym. Metoda Zahn–Wellensa	302 B Zmodyfikowany test Zahn–Wellensa	Zmiana RWO
brak	302C Zmodyfikowany test MITI II Stosowany w Japonii	BZT
brak	302 D (draft) Test CONCAWE (projekt)	Wytwarzanie CO ₂

Ogólne zasady stosowane w większości testów pozwalających ocenić biodegradowalność substancji organicznych w środowisku wodnym:

1. Mieszaninę testową stanowi roztwór odpowiednio dobranych soli mineralnych, określany jako medium, do którego wprowadza się badaną substancję i odpowiednio przygotowane inokulum.

2. Wprowadzona do testowanego roztworu badana substancja jest jedynym źródłem węgla i energii.

3. Stężenie badanej substancji w teście powinno być wystarczająco duże, by za pomocą technik analitycznych śledzić parametry świadczące o biodegradacji, ale by nie wpływało inhibicyjnie na mikroorganizmy w warunkach testu. Zazwyczaj stosowane stężenia badanych substancji mieszczą się w przedziale 20–200 mg/l i zależną od testu, np. 20 mg/l w przeliczeniu na RWO w teście ISO 7827, teście ISO 9439 lub ISO 14593, lub 100 mg/l testowej substancji wg ISO 9408.

4. Znormalizowany skład nieorganicznego medium testowego jest dobrany tak, aby pojemność buforowa zapewniała utrzymanie $\text{pH} \approx 7$ w czasie trwania testu.

5. Do testów stosowane jest inokulum, będące mieszaniną mikroorganizmów (bakterie, drożdże, grzyby itp.), które można pobrać jako na przykład osad czynny z oczyszczalni ścieków, i powinno charakteryzować się odpowiednio dużą aktywnością w biodegradacji (zazwyczaj 10^3 – 10^6 CFU/ml – tj. aktywnych komórek/ml). Do oznaczania szybkiej biodegradowalności stosowane jest inokulum nieadaptowane, ale adaptowane może być użyte do oznaczania potencjalnej biodegradowalności.

6. Biodegradacja badanej substancji jest zazwyczaj określana dla co najmniej dwóch równoległych prób i do kontroli przebiegu procesu biodegradacji należy przeprowadzać test dla ślepej próby (medium z inokulum), test biodegradacji substancji wzorcowej i ewentualnie testy kontrolne inhibicji, abiotycznego rozkładu i adsorpcji.

7. Test biodegradacji prowadzony jest tak, aby zapewniony był dostęp powietrza do roztworów, mieszanych w zaciemnieniu w temperaturze 20–25 °C.

8. Test biodegradacji trwa zazwyczaj 28 dni. W tym czasie w celu wyznaczenia krzywych biodegradacji wykonywane są cyklicznie badania kontrolne.

9. Testy tlenowej biodegradacji w środowisku wodnym są zazwyczaj stosowane do określenia całkowitej biodegradowalności badanej substancji (tj. do jej mineralizacji do CO_2 i H_2O). Dlatego najczęściej analizowane są parametry pozwalające śledzić przebieg procesu, takie jak: RWO (np. w ISO 7827), BZT (np. w ISO 9408) lub ilość CO_2 (np. w ISO 9439 czy ISO 14593).

10. Zmierzone różnymi technikami analitycznymi wielkości kontrolowanych parametrów pozwalają określić procent biodegradacji w określonym czasie trwania testów, np.: porównuje się ilość RWO pozostającego w roztworze testowym w danym czasie do ilości RWO, jaka była na starcie testu, lub wyraża się BZT jako procent TZT, albo ilość wytworzonego CO_2 jako procent TCO_2 . Na podstawie uzyskanych w trakcie testu wartości biodegradacji wykreślana jest krzywa biodegradacji i jako ostateczny wynik przedstawia się biodegradowalność badanej substancji, która jest wyrażona w procentach i jest średnią wartością biodegradacji oznaczonej w fazie plateau.

11. Wykonując testy oceniające „całkowitą” biodegradację badanej substancji, można również pobierać próbki roztworu testowego i za pomocą odpowiednich technik analitycznych określić jej „wstępną” biodegradację.

4.6. Badania wpływu budowy chemicznej olejów bazowych na ich biodegradowalność

Konieczność oceny biodegradowalności olejów standardową metodą dostrzeżono już w latach 70. ubiegłego wieku. Pierwszy znormalizowany test do oceny wstępnej biodegradacji olejów eksploatowanych w dwusuwowych silnikach zaburtowych w motorówkach został opracowany w ramach prac Koordynacyjnej Rady Europejskiej

(CEC) do postępu w zakresie testów sprawnościowych dla olejów i paliw silnikowych i od ponad 20 lat jest stosowany do oceny różnych środków smarowych, początkowo jako wersja tymczasowa CEC L-33-T-82, a następnie jako wersja standardowa CEC L-33-A-93 [106].

Obserwowany w ostatnich latach wzrastający popyt na biodegradowalne materiały smarowe i rozwój standardowych procedur testowych (ISO, OECD), pozwalających na ocenę „całkowitej” biodegradacji substancji organicznych w warunkach tlenowych w środowisku wodnym, spowodował, iż coraz częściej ocenę biodegradowalności olejów przeprowadza się według tych procedur. W niektórych przypadkach, jak np. przy ocenie biodegradowalnych olejów hydraulicznych w Szwecji, zgodnie z normą SS 155434 zaleca się stosowanie określonych testów. Na przykład dla olejów hydraulicznych, jeśli ich rozpuszczalność jest większa niż 100 mg/l (20 °C), dozwolone są testy OECD 301 A lub E, a gdy jest mniejsza od 100 mg/l (20 °C), biodegradowalność ocenia się na podstawie pomiaru wydzielonego CO₂ lub przez pomiar BZT [5], jednak najbardziej preferowanym testem jest ISO 9439 (OECD 301B).

Również w najnowszej normie międzynarodowej ISO 15380 [94] dotyczącej biodegradowalnych olejów hydraulicznych wymagana jest ocena biodegradowalności tylko na podstawie testów ISO 14593 lub ISO 9439.

4.6.1. Problemy z wyborem testów do oceny biodegradowalności olejów

Badanie biodegradowalności olejów wymaga wyboru odpowiedniego testu [15], gdyż test CEC L-33-A-93 [106] pozwala oceniać wstępną biodegradowalność, natomiast testy OECD [107]) pozwalają oznaczać biodegradowalność ostateczną.

Zalecane przez OECD testy przesiewowe do oceny szybkiej i potencjalnej ostatecznej biodegradowalności mają duże znaczenie praktyczne w laboratoriach, kiedy prowadzone są kompleksowe badania właściwości olejów.

Badanie biodegradowalności olejów smarowych nie jest łatwe, gdyż większość bazowych olejów smarowych należy do substancji słabo rozpuszczalnych w wodzie, np. syntetyczne oleje estrowe charakteryzują się rozpuszczalnością poniżej 1 mg/l [7], a zalecane stężenia substancji badanej w roztworach testowych są większe od limitu rozpuszczalności olejów. Poza tym oleje są zazwyczaj mieszaniną związków o różnej budowie chemicznej. Dlatego wymagany jest wnikliwy dobór testu do oceny ich biodegradowalności i zastosowanie dodatkowej procedury przygotowania roztworów testowych z badanymi olejami zgodnie z ISO 10634 [129].

Wybór testu do badań olejów jest ograniczony, gdyż testy OECD 301 A i E oraz 302 A i B (rys. 11) oparte są na analizie zmian zawartości rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) w testowanym roztworze, a testy OECD 301 C i 302 C zostały opracowane do stosowania w Japonii (MITI I i II). Do wyboru pozostają zatem 4 testy przesiewowe do oceny szybkiej biodegradowalności (OECD 301 D i F oparte na analizie BZT/TZT oraz OECD 301 B i 310, oparte na analizie CO₂/TCO₂), i tylko jeden

test przesiewowy do oceny potencjalnej biodegradowalności zaproponowany jako draft OECD 302 D [130], nazwany CONCAWE Test [131].

Z wymienionych czterech testów serii OECD 301 oraz testu OECD 310 przydatnych do oznaczania całkowitej biodegradowalności olejów smarowych, preferowane są testy mierzące wytwarzanie CO₂, jako dające jednoznaczną miarę rozkładu biologicznego. Ich wadą jest to, że trzeba znać zawartość węgla organicznego w oleju, by móc określić zasięg biodegradacji.

Wiele olejów smarowych, a zwłaszcza olejów mineralnych, nie należy do szybko biodegradowalnych i bardziej przydatne są dane na temat ich potencjalnej zdolności do biodegradacji. Zalecane do takiej oceny testy OECD 302A i B (zgodne z ISO 9887 i ISO 9888) zakładają możliwość stosowania większej koncentracji badanej substancji w roztworze testowym i większego stężenia inokulum, w tym również adaptowanego inokulum, niestety ich procedury zostały przygotowane dla testowania substancji rozpuszczalnych w wodzie. Wykorzystanie testu Zahn–Wellensa (ISO 9888) [132, 133] wymagało zatem zastosowania zmodyfikowanej procedury w przypadku badań olejów w początkowym okresie badań, gdyż test CONCAWE został dopiero w 2001 roku przedstawiony jako projekt testu OECD 302D.

4.6.1.1. Analiza możliwości zastosowania testu Zahn–Wellensa do oceny biodegradowalności olejów i jego modyfikacja

Zmodyfikowaną procedurę testu Zahn–Wellensa przygotowano na podstawie przeprowadzonych badań, których celem była ocena efektywności oznaczania zawartości związków organicznych w wodzie na podstawie oznaczania ChZT, biorąc pod uwagę, że w przypadku olejów będą testowane nie rzeczywiste roztwory wodne, lecz wodne dyspersje olejowe. Do oznaczania ChZT zastosowano dwie techniki analityczne:

1) zminiaturyzowaną metodę instrumentalną Hacha „Dichromate COD Method 8000”, zaaprobowaną przez US EPA [134],

2) konwencjonalną metodę ISO 6060 [135], sprowadzająca się do oznaczania ChZT metodą miareczkową.

W tabeli 6 przedstawiono wyniki, które pozwalają porównać teoretyczne zapotrzebowanie tlenu (TZT) i ChZT oznaczone dla wybranych substancji w modelowych roztworach. Wyniki uzyskano według następującej metodyki badań:

- Do badań przygotowano modelowe roztwory wodne substancji rozpuszczalnych w wodzie, takich jak glikol etylenowy, pentaerytryt (PE), kwas kapronowy, oraz substancji trudno rozpuszczalnych w wodzie, takich jak tetrakapronian pentaerytrytu, adypinian di-isotridecyli, trioleinian TMP, olej PAO 4 i mineralny olej bazowy.

- Dla każdej badanej substancji sporządzano po trzy modelowe roztwory o stężeniu 200 mg/l i objętości 150 ml każdy.

- Roztwory poddawano homogenizacji przez dyspersję ultradźwiękami w celu zminimalizowania wpływu hydrofobowych właściwości olejów, przejawiających się

adsorpcją kropeł oleju na ściankach naczynia i tworzeniem aglomeratów na powierzchni roztworów.

- Z każdego z trzech modelowych roztworów pobierano 2 ml roztworu do oznaczania ChZT zgodnie z metodą Hacha oraz 50 ml (tj. 1/3 wyjściowej objętości roztworu), w którym oznaczano ChZT, stosując procedurę ISO 6060.

- Pomiar ChZT (mg O₂/l) wykonano dla trzech roztworów o stężeniu substancji 200 mg/l przeliczając na ChZT wyrażone w g O₂/g substancji i obliczając średnią wartość ChZT. Porównanie średniej wartości ChZT otrzymanej dla badanej substancji z TZT, obliczonym na podstawie struktury cząsteczki i stechiometrii reakcji, ilustruje efektywność oznaczania zawartości badanej substancji w wodzie, którą wyrażono jako ChZT/TZT (%).

Tabela 6. Porównanie TZT i oznaczanego dwoma metodami ChZT dla modelowych roztworów wodnych substancji rozpuszczalnych i trudno rozpuszczalnych w wodzie

Związek badany i wzór chemiczny	TZT ¹⁾ [g O ₂ /g]	ChZT ³⁾ wyznaczone metodą Hacha		ChZT ⁴⁾ wyznaczone metodą ISO 6060	
		Wartość średnia [g O ₂ /g]	ChZT/TZT [%]	Wartość średnia [g O ₂ /g]	ChZT/TZT [%]
Glikol etylenowy C ₂ H ₆ O ₂	1,290	1,277	99	1,280	99
Pentaerytryt (PE) C ₅ H ₁₂ O ₄	1,412	1,403	99	1,398	99
Kwas n-kapronowy C ₆ H ₁₂ O ₂	2,207	2,170	98	2,162	98
Tetrakapronian pentaerytrytu ²⁾ C ₂₉ H ₅₂ O ₈	2,303	1,313	57	2,285	99
DITA, adypinian di-izotridecyłu ²⁾ C ₃₂ H ₆₂ O ₄	2,855	1,613	56	2,626	92
Trioleinian TMP ²⁾ C ₆₀ H ₁₁₀ O ₆	2,920	1,606	55	2,745	94
PAO 4 ²⁾ C _{29,2} H _{59,6}	3,442	1,893	55	3,166	92
Olej mineralny ²⁾ C ₂₈ H ₅₂	3,381	1,961	58	3,077	91

¹⁾ TZT obliczone ze struktury chemicznej. ²⁾ Testowane jako oleje trudno rozpuszczalne w wodzie.

³⁾ ChZT wyznaczone z analizy bardzo małych próbek roztworów (1.33% v/v).

⁴⁾ ChZT wyznaczone z analizy dużych próbek roztworów (33% v/v).

Przedstawione w tabeli 6 wyniki wskazują, że w przypadku badań substancji rozpuszczalnych w wodzie za pomocą dwóch technik analitycznych uzyskano porówny-

walne wartości ChZT. Porównanie ChZT/TZT wskazuje, że w obu metodach analitycznych otrzymano bardzo wysoką (98–99%) efektywność oznaczenia zawartości badanych substancji w roztworze. Do badań zawartości rozpuszczalnych w wodzie substancji organicznych można więc stosować metodę instrumentalną Hacha, która jest wygodna i wykorzystuje mniejszą ilość odczynników w porównaniu do konwencjonalnej metody ISO 6060.

Jednak w przypadku substancji słabo rozpuszczalnych w wodzie, do których należy większość olejów smarowych, metoda instrumentalna Hacha jest nieprzydatna.

Dla prób olejowych charakteryzujących się właściwościami hydrofobowymi uzyskano z pomiarów metodą Hacha wyniki efektywności oznaczeń ChZT/TZT poniżej 60%. Oznaczone wartości ChZT, zbyt małe w porównaniu do TZT, wskazują na duże błędy w oszacowaniu zawartości trudno rozpuszczalnych substancji w modelowych roztworach typu dyspersji olejowych. Błędy te wynikały z pobierania do analizy ChZT zbyt małych próbek roztworów (1,33% v/v), które nie reprezentowały rzeczywistych średnich stężeń badanych olejów w wodnej dyspersji.

Bardziej reprezentatywne próbki wodnych dyspersji olejowych były pobierane do oznaczania ChZT z zastosowaniem metody ISO 6060, kiedy analizie poddawano około 33%v/v roztworu modelowego. Uzyskane tą metodą oznaczenia ChZT wykazały ponad 90% zgodność w stosunku do TZT.

Wyniki te zachęciły do przeprowadzenia oceny potencjalnej biodegradowalności olejów według OECD 302 B, lecz z własną, zmodyfikowaną procedurą testu Zahn–Wellensa, polegającą na przygotowaniu osobnych naczyń testowych na określony czas pomiaru postępu biodegradacji.

4.6.2. Zastosowane metody testowe w ocenie biodegradowalności olejów

Analiza biodegradowalności olejów wymagała przygotowania stanowisk badawczych pozwalających oznaczać ich wstępną biodegradację według procedury testu CEC L-33-A-93 [106] oraz ostateczną biodegradację według procedur testów ISO (odpowiadających testom OECD). Do oceny ostatecznej biodegradowalności badanych olejów stosowano test ISO 9439 (OECD 301B) [136, 137] i test ISO 14593 (OECD 310) [138, 139]. Oleje, które nie spełniły kryterium szybkiej biodegradowalności poddano testowi CONCAWE (OECD 302D draft) [130, 131], w celu oceny ich potencjalnej biodegradowalności; wykorzystując stanowisko badawcze procedury ISO 14593, ale uwzględniając warunki testu OECD 302D (draft). Dla porównania wybrane oleje oceniano w teście ISO 9888 (OECD 302 B Zahn–Wellens test) [132, 133] z własną zmodyfikowaną procedurą. Modyfikacja polegała na przygotowaniu naczyń testowych w taki sposób, aby można było śledzić postęp biodegradacji olejów na podstawie ubytku węgla organicznego w roztworach, oznaczanego na podstawie analizy ChZT.

Przedstawiono tylko istotne elementy procedur testowych, zastosowanych do oceny biodegradowalności wybranych olejów bazowych.

Test CEC L-33-A-93: metoda opracowana do oceny wstępnej biodegradowalności olejów [106].

Zgodnie z procedurą testu stosowano po dwie kolby neutralne z wodnym medium mineralnym i inokulum, i nastawione na czas badań 0, 7, 14 i 21 dni po trzy testowe kolby z badanym olejem, po dwie kolby zatrute z badanym olejem oraz po trzy kolby testowe z DITA (di-izotridecylo adypinian) jako wzorcem biodegradacji RL-130 zalecanym w teście CEC i odpowiednio po dwie kolby zatrute z DITA.

Odstępstwem od metody CEC L-33-A-93 było zastosowanie czterochlorku węgla o czystości spektralnej zamiast 1,1,2-trichlorotrifluoroetanu. Zgodnie z metodą CEC przygotowano do badań roztwory o objętości 150 cm³ i stężeniu 50 mg oleju/dm³, do których wprowadzono po 1 cm³ inokulum zawierającego >10⁷ CFU/cm³ (aktywnych komórek/cm³). Inokulum zastosowane do testów otrzymano ze ścieków komunalnych po mechanicznym oczyszczeniu z Wrocławskiej Oczyszczalni Ścieków. W określonym czasie testu zawartość kolb była ekstrahowana czterochlorkiem węgla i w otrzymanych ekstraktach oznaczano maksimum absorpcji wiązań CH₃-CH₂ – przy 2930 cm⁻¹, stosując spektrofotometr FTIR Vector 22 firmy BRUKER.

Test ISO 9439: metoda z oznaczeniem wytworzonego CO₂ [136].

Metoda testowa jest zgodna z testem OECD 301B [137], który jest jednym z testów zalecanych do oceny szybkiej biodegradowalności [107]. Zgodnie z ISO 9439, do testów stosowano po dwa naczynia testowe dla badanego oleju, po dwa naczynia dla próby ślepej (tj. zawierającej tylko roztwór podłoża mineralnego i inokulum) oraz jedno naczynie testowe przygotowane z aniliną jako substancją wzorcową. Jako naczynia testowe stosowano kolby Erlenmayera o pojemności 1,5 dm³, wypełnione badanymi roztworami o objętości 1 dm³. Roztwory testowe o stężeniu 40 mg/dm³ otrzymano przez bezpośrednie dozowanie badanego oleju za pomocą mikropipety do roztworu pożywki mineralnej. Do roztworów wprowadzono po 10 cm³ inokulum przygotowanego jak w teście CEC L-33-A-93. Zgodnie z procedurą testy prowadzono w zaciemnionym pomieszczeniu w temperaturze 22 ± 2 °C, przepuszczając powietrze wolne od CO₂ przez roztwory testowe, które były mieszane za pomocą mieszadeł magnetycznych. Wytwarzany CO₂, jako produkt biodegradacji, był adsorbowany w połączonych szeregowo naczyniach zawierających 0,0125-molowy roztwór Ba(OH)₂, następnie przez miareczkowanie pozostałości Ba(OH)₂ w roztworach, za pomocą 0,05 molowego roztworu HCl wobec fenoloftaleiny, określono sumaryczną ilość wytworzonego CO₂. Test ISO 9439 został zastosowany tylko do oceny biodegradowalności olejów estrowych. Stwierdzono, że procedura tego testu w porównaniu z testem ISO 14593 jest bardziej pracochłonna zarówno na etapie przygotowania, jak i kontroli testu. Stanowisko badawcze zajmuje dużą przestrzeń w laboratorium, a uzyskane wyniki biodegradowalności wskazywały na zaniżone wartości oznaczanego CO₂.

Test ISO 14593: metoda z oznaczaniem węgla nieorganicznego w zamkniętych naczyniach (test gazowego CO₂ nad roztworem) [138].

Metoda testowa ISO 14593 jest stosowana w teście OECD 310 (opublikowanym w 2006 r.) [139], który wraz z testami OECD 301 jest zalecany do oceny szybkiej biodegradowalności. Test ISO 14593, podobnie jak ISO 9439, pozwala śledzić postęp biodegradacji oleju na podstawie ilości wytwarzanego CO₂. Istotną różnicą jest sposób inkubacji, który polega na zastosowaniu do badań szczelnie zamkniętych butelek wypełnionych w 2/3 objętości roztworem testowym, 1/3 objętości stanowi przestrzeń gazowa. Umieszczenie naczyń w orbitalnej wytrząsarce biologicznej pozwala na intensywne mieszanie i inkubację w zaciemnieniu w temperaturze 22 ± 2 °C. Powstający podczas biodegradacji CO₂ jest oznaczany jako węgiel nieorganiczny (CN) jedną z dwóch metod: 1) oznaczanie CO₂ w przestrzeni nad roztworem (np. przez pobieranie gazu do analizy chromatograficznej) po uprzednim zakwaszeniu testowanego roztworu do pH < 3 lub 2) oznaczanie węglanów w roztworze po osiągnięciu za pomocą alkaliów pH > 12.

Oceniając biodegradowalność badanych olejów, inkubację prowadzono w zamkniętych butelkach do surowicy o pojemności 600 cm³. Roztwory testowe o stężeniu 20–25 mg C/dm³ przygotowywano, wprowadzając do naczyń, zawierających 400 cm³ roztworów pożywki mineralnej, szkiełka zegarkowe (φ 18 mm) z odważoną ilością badanych olejów i poddając roztwory dyspersji ultradźwiękami (25 kHz, 20 °C). Jako inokulum do roztworów wprowadzano po 1 cm³ osadu czynnego (10⁸ CFU/cm³) pobranego z komory napowietrzania Wrocławskiej Oczyszczalni Ścieków w Janówku. W butelkach testowych oznaczano chromatograficznie stężenie CO₂ w gazie pobranym z nad roztworu uprzednio zakwaszonego do pH < 3, które przeliczano na stężenie węgla nieorganicznego (CN). Procent biodegradacji obliczano z ilości CN wytworzonego w kolbie testowej z olejem (pomniejszonej o CN oznaczony w próbie ślepej) w stosunku do teoretycznej ilości CN, jaka powinna być wytworzona przy 100-procentowej mineralizacji oleju wprowadzonego do testu.

Test ISO 9888: Zahn–Wellens/EMPA test [132] ze zmodyfikowaną procedurą.

Test ISO 9888 zgodny jest z procedurą testu OECD 302B [133], zalecaną do oceny potencjalnej biodegradowalności i opracowaną do oznaczania całkowitej biodegradacji tlenowej związków organicznych, które są rozpuszczalne w wodzie w stężeniach stosowanych w teście. Oceny biodegradowalności dokonuje się na podstawie analizy ubytku rozpuszczalnego węgla organicznego (RWO) lub na podstawie zmian Chemicznego Zapotrzebowania Tlenu (ChZT) w testowanych roztworach. Badane oleje należały do trudno rozpuszczalnych w wodzie i w czasie testu mogły być nierównomiernie zdyspergowane lub też częściowo zaadsorbowane na ściankach naczyń i osadzie czynnym. W celu zmniejszenia błędów, wynikających z pobierania małych próbek o objętości kilku cm³ z roztworów testowych o objętości 1–2 dm³ (co przewiduje oryginalny test), zastosowano własny sposób przygotowania naczyń testowych do śledzenia biodegradowalności olejów na podstawie zmian ChZT.

Test prowadzono w kolbach stożkowych o objętości 250 cm³, przygotowując osobne kolby (jak w teście CEC) na poszczególne okresy testu, tj. na rozpoczęcie testu

(3,5 h), a następnie na czas testu – 7, 14, 21 i 28 dni. Stosowano na każdy okres testu po dwie kolby testowe z badanym olejem, jedną kolbę z glikolem etylenowym jako wzorcem i jedną kolbę do próby „ślepej”. Kolby zawierały po 150 cm³ testowanego medium. Roztwory testowe o stężeniu 200 mg oleju/dm³ otrzymano przez wprowadzenie szkiełek zegarkowych z odważonymi próbkami olejów do roztworów pożywki mineralnej i zgodnie z ISO 10634 roztwory te poddano dyspersji ultradźwiękami (25 kHz, 20 °C) przed wprowadzeniem inokulum. Do testu zastosowano jako inokulum osad czynny taki jak w teście ISO 14593. Podczas testu kolby były inkubowane w zaciemnieniu, w temperaturze 20 ±1 °C w mechanicznej wytrząsarce biologicznej.

Po upływie odpowiedniego czasu, roztwory w kolbach poddawano dyspersji ultradźwiękowej, filtrowano, a następnie pobierano po 50 cm³ testowego roztworu do oznaczenia ChZT zgodnie z procedurą ISO 6060 [135]. Do obliczania stopnia biodegradacji wykorzystywano wyniki średnich wartości ChZT wyznaczonych dla dwóch równoległych kolb nastawianych na określony czas testu.

Test CONCAWE OECD 302D (draft): projekt testu opracowanego do oceny potencjalnej biodegradowalności substancji organicznych w warunkach tlenowych w środowisku wodnym.

Test ten, opracowany przez naukowców współpracujących w ramach Europejskiej Organizacji Przemysłu Naftowego ds. Ochrony Środowiska, Zdrowia i Bezpieczeństwa (CONCAWE) [130, 131], jest oparty na procedurze testu ISO 14593. Jest on szczególnie użyteczny przy ocenie biodegradowalności substancji nierozpuszczalnych, takich jak oleje, a także substancji zawierających składniki lotne.

Test OECD 302D (draft), wg opracowanego w 2001 r. projektu, różni się od testu OECD 310 (oceniającego szybkość biodegradowalność) przede wszystkim:

- użyciem inokulum adaptowanego wstępnie do badanej substancji,
- użyciem większej ilości chlorku amonu do przygotowania medium soli mineralnych, aby zapobiec możliwości zahamowania biodegradacji w wyniku zbyt małej ilości azotu w środowisku,
- przygotowaniem większej liczby naczyń testowych na dłuższy czas trwania testu (rekomendowany czas to 56 dni),
- zastosowaniem *n*-heksadekanu lub niskoerukowego oleju rzepakowego jako substancji wzorcowej do kontroli prawidłowości przebiegu testu.

Stosując podane modyfikacje w procedurze ISO 14593 przeprowadzono oznaczenie potencjalnej zdolności do biodegradacji dla tych olejów bazowych, które nie spełniały kryterium szybkiej biodegradowalności. Wyniki uzyskane w teście OECD 302D (draft) interpretowane są w następujący sposób:

- a) biodegradacja ≥ 60% – substancja charakteryzuje się potencjalną zdolnością do biodegradacji i ulegać będzie całkowitej biodegradacji w warunkach tlenowych,
- b) biodegradacja ≤ 20% – substancja nie ma potencjalnej zdolności do biodegradacji w warunkach testu,

c) biodegradacja > 20% – substancja ma potencjalną zdolność do biodegradacji i ulega biodegradacji wstępnej.

4.6.3. Wyniki badań i analiza wpływu budowy chemicznej na biodegradowalność olejów bazowych

4.6.3.1. Wpływ budowy chemicznej olejów estrowych na ich biodegradowalność

Smarowe oleje estrowe, zaliczane wg API do Grupy V, otrzymywane zarówno przez modyfikację naturalnych olejów, jak i w wyniku syntezy różnego typu kwasów karboksylowych i alkoholi, powszechnie uznawane są za łatwo ulegające biodegradacji w porównaniu do pozostałych olejów bazowych. W grupie olejów estrowych można jednak spotkać oleje wolno ulegające biodegradacji lub nawet odporne na rozkład biologiczny [6], gdyż szybkość i zasięg biodegradacji estrów zależy zarówno od struktury alkoholi i kwasów zastosowanych do ich syntezy, jak i struktury estru otrzymanego jako produkt finalny, a nawet od jego czystości, co wykazały wyniki własnych doświadczeń [55, 59].

Estry otrzymywane z kwasów karboksylowych i alkoholi z prostymi alkilowymi łańcuchami należą do związków organicznych łatwo ulegających biodegradacji [96, 98]. Związki takie w warunkach tlenowych w środowisku wodnym są szybko hydrolizowane przy udziale odpowiednich enzymów (hydrolaz) do kwasów i alkoholi, które w kolejnych szlakach metabolicznych ulegają szybko całkowitej degradacji, a więc mineralizacji do CO₂ i H₂O i biomasy, co przykładowo zilustrowano na rysunku 12 w p. 4.4.1.

Kwasy karboksylowe są szybciej wykorzystywane przez mikroorganizmy niż alkohole, które często wymagają najpierw przekształceń polegających na utlenianiu z udziałem enzymów typu dehydrogenaz do aldehydów i kwasów karboksylowych, co pozwala ostatecznie na włączenie ich w klasyczny szlak β -oksydacji.

W przypadku gdy prostołańcuchowe produkty hydrolizy estrów są związkami rozpuszczalnymi w wodzie, na szybkość ich biodegradacji nie ma wpływu parzysta lub nieparzysta liczba atomów węgla w strukturze. Negatywny wpływ łańcucha alkilowego kwasu lub alkoholu na biodegradowalność dostrzega się wtedy, gdy są one na tyle długie, że powodują ich słabszą rozpuszczalność w wodzie, co ogranicza kontakt z mikroorganizmami, przyczyniając się do zmniejszenia szybkości ich biodegradacji. Wykazano też, że podwójne wiązanie w łańcuchu alkilowym kwasów może wpływać korzystnie na postęp biodegradacji, gdyż ułatwia rozpuszczanie kwasów. W odróżnieniu od kwasów, podwójne wiązanie w łańcuchu alkilowym alkoholi może mieć negatywny wpływ na biodegradowalność, gdyż tego typu związki mogą być toksyczne dla mikroorganizmów [96].

Bazowe oleje estrowe, stosowane jako oleje smarowe, charakteryzują się zazwyczaj bardziej skomplikowaną strukturą estrów, gdyż proste estry zbudowane z kwasów

i alkoholi o prostych łańcuchach nie pozwalają uzyskać odpowiednich klas lepkościowych olejów. Estry stanowiące kompozycję bazowych olejów są zazwyczaj poliestrami o strukturze poliolestrów lub kompleksestrów, które zbudowane są z alkoholi o rozgałęzionej strukturze i różnorodnych kwasów karboksylowych, w tym o rozgałęzionej strukturze łańcucha. Każdy element takiej rozgałęzionej struktury może wpływać na biodegradowalność oleju. Szybkość i zasięg biodegradacji takich związków estrowych zależy więc od rodzaju i liczby rozgałęzień w strukturze, a przede wszystkim od miejsc, w których występują podstawniki w łańcuchu reszty kwasowej i alkoholowej. Dodatkowy wpływ na biodegradowalność może też mieć charakterystyczna budowa strukturalna produktu estrowego. Przykład taki ilustrują wyniki badań przedstawione w tym opracowaniu, dotyczące oceny biodegradowalności poliolestru z zawadami przestrzennymi przy wiązaniach estrowych [140].

Zebrane wyniki doświadczeń z oceny biodegradowalności związków organicznych [96–98] zwracają uwagę na niekorzystny wpływ trzeciorzędowych, a przede wszystkim czwartorzędowych atomów węgla w strukturach związków. W przypadku kwasów karboksylowych występowanie podstawników przy β węglu powoduje zablokowanie cyklu β -oksydacji. Wtedy często w wyniku utleniania węgla na drugim końcu łańcucha z udziałem enzymów typu oksigenaz powstają ω , α hydroksykwasy, a następnie dwukarboksylowe metabolity ulegające biodegradacji według mechanizmu β -oksydacji. Najtrudniejszymi dla postępu biodegradacji są kwasy, w których występują rozgałęzienia na dwóch końcach łańcucha, blokujące β -oksydację. Wtedy mikroorganizmy mogą uruchamiać mniej znane ścieżki ich przemian metabolicznych, rozpoczynających się na przykład etapem utleniania subterminalnego atomu węgla w długim łańcuchu.

W porównaniu do kwasów karboksylowych, biodegradacja alkoholi uwalnianych w wyniku enzymatycznej hydrolizy estrów wymaga bardziej zawilego mechanizmu przemian. Na podstawie zebranych przez Pittera i Chudobę [96] wyników doświadczeń różnych badaczy z oceny biodegradowalności alkoholi można stwierdzić, że postęp biodegradacji alkoholi zależy od:

- długości i rozgałęzienia struktury łańcucha alkilowego,
- liczby grup hydroksylowych i ich miejsca w strukturze cząsteczki,
- obecności w łańcuchu podwójnych i potrójnych wiązań, które, jak wspomniano wcześniej, toksycznie oddziałują na mikroorganizmy, szczególnie przy większych stężeniach.

Alkohole z łańcuchami alkilowymi do 10 atomów węgla w strukturze uznane zostały za łatwo biodegradowalne, a o większej liczbie atomów węgla za degradowane przez mikroorganizmy po wstępnej ich aklimatyzacji ze względu na słabszą rozpuszczalność tych alkoholi [96]. Biodegradowalność alkoholi zależy również od liczby i rodzaju rozgałęzień w strukturze. Wyższy stopień rozgałęzienia często oznacza słabszą podatność na biodegradację. Miejsca rozgałęzień są bardzo istotne, a szczególnie te, które po przekształceniu alkoholu do kwasu karboksylowego powodują blokadę szlaku β -oksydacji. Dlatego alkohole zawierające w strukturze łańcucha trzeciorzędowe, a szczególnie

czwartorzędowe atomy węgla zaliczane są do słabo biodegradowalnych, chociaż znane są przypadki, że w wyniku adaptacji może być uruchomiony przez mikroorganizmy mechanizm umożliwiający ich rozkład, i zależy to od ogólnej budowy alkoholu.

Poliole, takie jak glikol etylenowy, gliceryna, sorbitol, i wszystkie związki polihydroksylowe z prostymi łańcuchami alkilowymi uznawane są za łatwo ulegające biodegradacji. Jednakże w przypadku występowania w łańcuchu rozgałęzienia, w zależności od rodzaju podstawnika takie poliole mogą ulegać biodegradacji lub nie. Na przykład wyniki badań glikolu neopentylowego (GNP) (2,2-dimetylo-1,3-propandiol) oraz pentaerytrytu (PE) [(2,2-di(hydroksymetylo)-1,3-propandiol)] podsumowane przez Pittera i Chudobę [96] świadczą o tym, że na podstawie niektórych doświadczeń należy uznać zarówno GNP, jak i PE za związki, które nie ulegają biodegradacji. Jednak inne wyniki badań biodegradacji PE w testach przeprowadzonych w środowisku wodnym w atmosferze utleniającej w obecności CO₂ wykazały postęp biodegradacji PE. Fakt, iż PE ulega biodegradacji potwierdziły testy przeprowadzone przez autorkę [16, 141], a przedstawione wyniki w niniejszym opracowaniu wykazują, że w przeciwieństwie do PE, inny polioliol, stosowany również do syntezy olejów estrowych, tj. trimetylopropan (TMP) [2-(etylo-2-hydroksymetylo)-1,3-propandiol] nie ulega biodegradacji w warunkach tych samych testów.

W ramach badań własnych, stosując do oceny biodegradowalności bazowych olejów smarowych różne standardowe testy (scharakteryzowane w p. 4.6.2), przeprowadzono kilka serii doświadczeń oceniających biodegradowalność olejów estrowych o różnej strukturze [16, 55, 59, 69, 140–142]. Najważniejsze wyniki z tych badań, przedstawione na rysunkach 17–22, zilustrowane są za pomocą krzywych biodegradacji, pozwalających śledzić zarówno postęp biodegradacji, jak i poziom biodegradacji osiągany w czasie testu (testów) przez oleje estrowe typu poliolestrów, diestrow i kompleksestrow oraz wybranych substratów stosowanych do ich syntezy, a także mieszanych baz olejowych.

W serii badań poliolestrów (rys. 17–20) typu tetraestry PE, triestry TMP oraz diestrow oceniono biodegradowalność olejów o charakterystycznej budowie chemicznej, m.in.:

- Olej poliolestrowy o lepkości 19,4 mm²/s (40 °C) i strukturze tetrakapronianu PE, otrzymany zgodnie z procedurą opisaną w J. Synth. Lubr. [55] jako produkt estryfikacji pentaerytrytu i kwasu *n*-heksanowego.

- Olej poliolestrowy o lepkości 22,3 mm²/s (40 °C) i strukturze tetra(sec-kapronianu) PE – otrzymany zgodnie z procedurą opisaną w [55] jako produkt estryfikacji pentaerytrytu i kwasu 2-metylopentanowego.

Oleje poliolestrowe otrzymane w wyniku estryfikacji PE kwasami karboksylowymi C₆ o różnej strukturze charakteryzują się taką samą masą molową i składem elementarnym, lecz ze względu na budowę strukturalną kwasów różnią się właściwościami fizykochemicznymi; np. lepkością kinematyczną, temperaturą płynięcia [16, 141], odpornością hydrolityczną [60]. Oczekiwano, że badania tych olejów wyjaśnią, w jakim stopniu zawada steryczna przy wiązaniach estrowych wpłynie na wyniki biodegradacji uzyskiwane w różnych testach.

- Olej diestrowy DITA o lepkości 27,2 mm²/s (40 °C) i strukturze adypinianu diisotridekanilu (zalecanego jako wzorcowy biodegradowalny olej RL-130 w teście CEC), otrzymany z Unichema Chemie, Holandia.

- Olej rzepakowy o lepkości 35,2 mm²/s (40 °C) – niskoerukowy olej rzepakowy, zawierający 63% struktur kwasu oleinowego, 19% kwasu linolowego, 7% kwasu lino- lenowego i 11% pozostałych kwasów C₁₆ i C₁₈, produkt Z.T. „Kruszwica” S.A.

- Olej polioleostrowy PRIOLUBE 1427 o lepkości 46,9 mm²/s (40 °C), otrzymany jako trioleinian trimetylolpropanu, „TMP trioleate” – produkt firmy UNIQEMA (udostęp- niony do badań przez Unichema Chemie Holandia).

- Olej polioleostrowy PRIOLUBE 3999 o lepkości 89,9 mm²/s (40 °C), otrzymany w wyniku syntezy trimetylolpropanu i modyfikowanych kwasów tłuszczowych – pro- dukt firmy UNIQEMA (udostępniiony do badań przez Unichema Chemie Holandia).

- Olej polioleostrowy tetra(C₄–C₆)PE o lepkości 18,5 mm²/s (40 °C) i strukturze te- traestru PE, otrzymany zgodnie z procedurą opisaną w [55] jako produkt estryfikacji pentaerytrytu i mieszaniny kwasów karboksylowych C₄–C₆ odzyskanych z przemy- słowego produktu odpadowego [68].

- Olej polioleostrowy tri(C₄–C₆)TMP o lepkości 10,8 mm²/s (40 °C) i strukturze triestru TMP, otrzymany zgodnie z procedurą opisaną w [55] jako produkt estryfikacji trimetylolpropanu i mieszaniny kwasów karboksylowych C₄–C₆ odzyskanych z prze- mysłowego produktu odpadowego [68].

W serii badań bazowych olejów estrowych o budowie estrów kompleksowych (rys. 20b) ocenie biodegradowalności poddano:

- Olej estrowy ADIPE(C₄–C₆) o lepkości 118,3 mm²/s (40 °C), otrzymany zgodnie z procedurą opisaną w [55] jako produkt estryfikacji kwasu adypinowego, pentaery- trytu i mieszaniny kwasów karboksylowych C₄–C₆ odzyskanych z przemysłowego produktu odpadowego [68].

- Olej estrowy SGNO (chemsyn) o lepkości 31 mm²/s (40 °C), otrzymany w wyni- ku estryfikacji kwasu sebacynowego, glikolu neopentylowego i 2-etylo-1-heksanolu, przekazany do badań jako produkt Z.Ch. Boryszew-Erg.

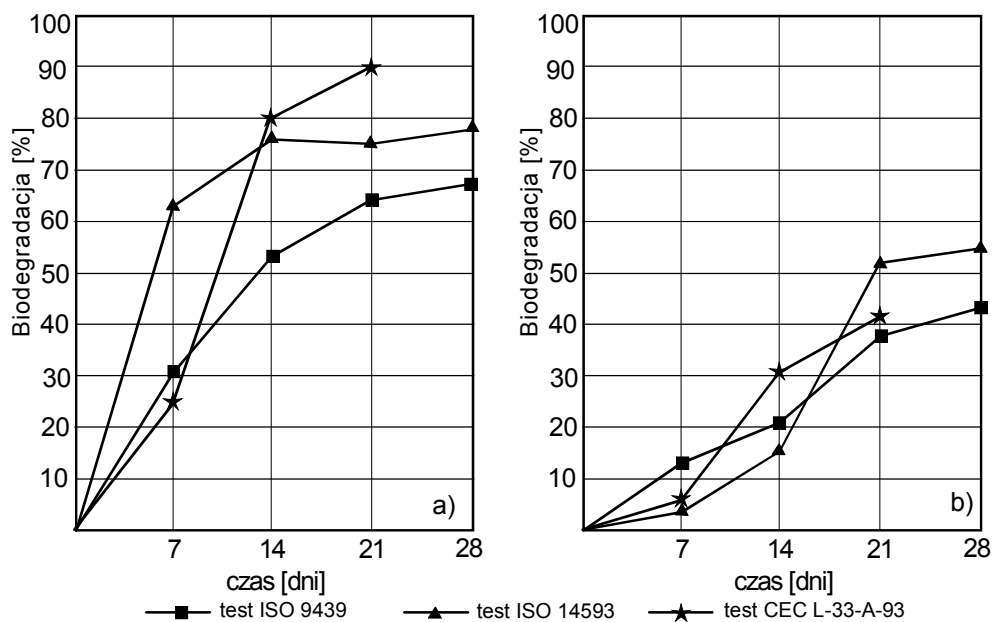
- Olej estrowy SGNO (biosyn) o lepkości 40,6 mm²/s (40 °C), otrzymany jako la- boratoryjna próba biokatalitycznej estryfikacji kwasu sebacynowego, glikolu neopen- tylowego i 2-etylo-1-heksanolu, z zastosowaniem immobilizowanej lipazy jako katali- zatora [142].

W serii badań substratów (rys. 21) stosowanych do otrzymywania olejów estro- wych ocenie biodegradowalności poddano:

- kwas adypinowy (kwas heksanodiowy), otrzymany z Sigma – Aldrich Comp.
- kwas kapronowy (*n*-heksanowy), otrzymany z Sigma – Aldrich Comp.
- kwas sec-kapronowy (2-metylopentanowy), otrzymany z Sigma – Aldrich Comp.
- pentaerytryt (PE) [(2,2-di(hydroksymetylo)-1,3-propandiol], Sigma – Aldrich Comp.
- trimetylolpropan (TMP) [2-(etylo-2-hydroksymetylo)-1,3-propandiol], otrzymany z Sigma – Aldrich Comp.

W serii badań mieszanych olejów bazowych (rys. 22) ocenie biodegradowalności poddano:

- olej tetra($C_4 - C_6$)PE/P 3999, otrzymany w wyniku zmieszania: 50:50 (% mas.) tetra($C_4 - C_6$)PE i PRIOLUBE 3999,
- olej P1427/PAO 4, otrzymany w wyniku zmieszania: 70:30 (% mas.) PRIOLUBE 1427 i PAO4,
- olej P3999/PAO 4, otrzymany w wyniku zmieszania: 70:30 (% mas.) PRIOLUBE 3999 i PAO4,
- olej PAO 4 otrzymany jako syntetyczny olej węglowodorowy o nazwie Nexbase 2004, produkowany przez Neste Oil N.V. o lepkości 17,9 i 4,1 mm²/s. (w 40 i 100 °C), będący kompozycją uwodornionych oligomerów 1-decenu (ok. 80% trimerów 1-decenu i 20% dimerów i tetramerów 1-decenu).



Rys. 17. Krzywe biodegradacji wyznaczone w standardowych testach dla:
a) tetrakapronianu PE, b) tetra(sec-kapronianu)PE

Przedstawione na rysunku 17a i b krzywe ilustrujące przebieg wstępnej biodegradacji (test CEC L-33-A-93) oraz krzywe ilustrujące przebieg całkowitej biodegradacji tlenowej (testy ISO 9439 i 14593) wykazały, że z dwóch poliolestawych olejów, o takiej samej masie molowej i składzie elementarnym, lecz różniących się strukturą chemiczną, tylko olej o strukturze tetrakapronianu pentaerytrytu (rys. 17a) należy do tzw. łatwo biodegradowalnych, gdyż spełnia kryterium testu OECD 310. Według testu ISO 9439 oraz ISO 14593 (rys. 17a) uzyskano poziom ponad 60% biodegradacji,

oznaczonej na podstawie ilości CO₂ wytworzonego w czasie 28 dni trwania testu. Poza tym, krzywa biodegradacji uzyskana w teście ISO 14593 wskazuje, że olej ten spełnia dodatkowe kryterium tzw. „10-dniowego okna” zasadniczej biodegradacji. Brak spełnienia tego warunku w teście ISO 9439 może świadczyć o niedoszacowaniu ilości CO₂ wytworzonego w czasie biodegradacji, który jest absorbowany poza układem.

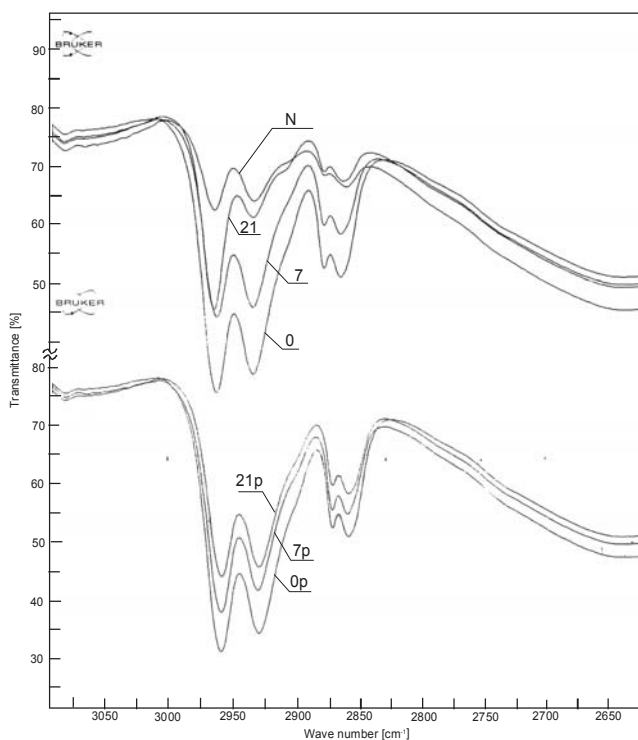
Duża pojemność naczyń, niedostateczne mieszanie i rozbudowany układ badawczy mogą być przyczyną pozostawania części CO₂ w naczyniach i roztworach testowych [143]. Niedogodności te nie występują w teście ISO 14593, który jest lepiej dostosowany do oznaczania całkowitej tlenowej biodegradacji substancji trudno rozpuszczalnych w wodzie. Poza tym warto zauważyć, że zazwyczaj oleje zaliczane są do łatwo biodegradowalnych wtedy, gdy osiągną poziom powyżej 60% biodegradacji, oznaczonej na podstawie analizy CO₂ w standardowych testach [94], nie oczekując od słabo rozpuszczalnych w wodzie olejów trudnego do spełnienia kryterium „10-dniowego okna”.

Poliolestry olej o strukturze tetra (sec-kapronianu) pentaerytrytu nie może być zakwalifikowany do łatwo biodegradowalnych, gdyż w żadnym z testów nie uzyskano wymaganego poziomu powyżej 60% biodegradacji po 28 dniach (rys. 17b). Olej ten w odróżnieniu od tetrakapronianu pentaerytrytu ma wokół wiązań estrowych zawady steryczne, wynikające z zastosowania do jego syntezy kwasu o rozgałęzionej strukturze, tj. kwasu 2-metylopentanowego (sec-kapronowy). Porównując na rys. 17a i b krzywe biodegradacji, można stwierdzić, że zawady steryczne wokół wiązań estrowych utrudniają wstępny etap procesu biodegradacji olejów estrowych, oparty na enzymatycznej hydrolizie wiązań estrowych, po którym przebiega etap β -oksydacji kwasów karboksylowych, prowadzący do ich całkowitej biodegradacji.

Zazwyczaj informacje literaturowe wykazują wyższy poziom wstępnej biodegradacji olejów estrowych (oznaczonej w teście CEC L-33-A-93) w porównaniu do poziomu ostatecznej ich biodegradacji wyznaczonej w standardowych testach analizujących CO₂, a budowa chemiczna estrów ma wpływ na większe lub mniejsze różnice w tych wynikach [6, 10]. Nieoczekiwanie, w przypadku tetra(sec-kapronianu)PE (rys. 17b), w czasie dwukrotnie przeprowadzonego testu ISO 14593 uzyskano wynik wskazujący na wyższy poziom ostatecznej biodegradacji w porównaniu z poziomem wstępnej biodegradacji wyznaczonym w 21 dniu testu CEC (rys. 17b). Przyczyną takich wyników jest zarówno budowa chemiczna tetra(sec-kapronianu)PE, jak i sposób obliczania stopnia wstępnej biodegradacji. Zgodnie z testem CEC stopień biodegradacji, wyrażany w procentach, jest obliczany na podstawie różnicy zawartości oleju resztkowego oznaczanego w naczyniach zatrutych (bez inokulum) i w naczyniach testowych. Ale w czasie testu CEC w naczyniach zatrutych z badanymi poliolestrami pentaerytrytu obserwowano abiotyczną ich degradację, co ilustruje rysunek 18. Stwierdzony w 21 dniu testu około 20-procentowy abiotyczny rozkład (hydroliza) tetra(sec-kapronianu)PE z jednej strony rzutuje na obliczony w teście CEC niższy

poziom wstępnej biodegradacji, a z drugiej strony ułatwia proces enzymatycznej hydrolizy, hamowanej przez zawady steryczne wokół wiązań estrowych, podwyższając tym samym poziom ostatecznej biodegradacji.

Widzimy więc, że chociaż w powszechnej opinii oleje poliolestone są uważane za łatwo biodegradowalne, to jednak ich ostateczna biodegradowalność może się znacznie różnić ze względu na budowę chemiczną, a test CEC L-33-A-93 nie jest przydatny do ich oceny.

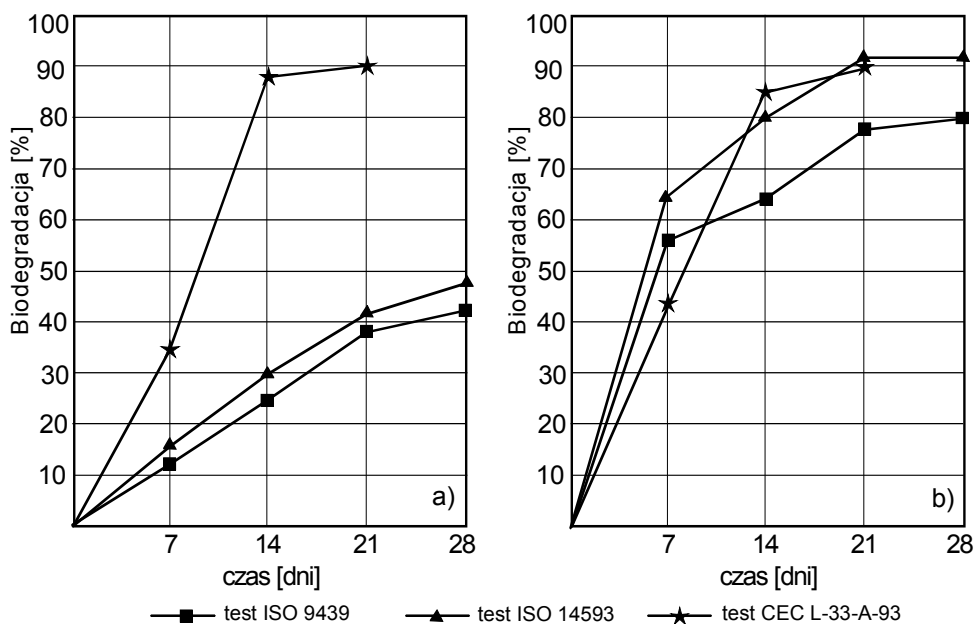


Rys. 18. Widmo IR wykonane w badaniach tetra *n*-kaponianu pentaerytrytu w teście CEC L-33-A-93:
 0, 7, 21 – widma ekstraktu rozpuszczalnikowego z kolb testowych po 0, 7, i 21 dniach;
 0p, 7p, 21p – widma ekstraktu rozpuszczalnikowego z kolb testowych zatrutych po 0, 7 i 21 dniach;
 N – widmo ekstraktu rozpuszczalnikowego kolby neutralnej

Wyniki testu CEC wyznaczającego wstępną biodegradację olejów często powodują przeszacowanie poziomu ich biodegradacji. Ilustrują to wyniki badań biodegradowalności DITA (rys. 19a) uzyskane na podstawie testu CEC oraz na podstawie standardowych testów ISO 9439 i ISO 14593 wyznaczających ostateczną biodegradację.

DITA jest diestrem kwasu adypinowego i alkoholu tridekanyłowego, zalecanym do kontrolowania prawidłowości przebiegu testu CEC, jako wzorcowy biodegradowalny olej RL-130. Na podstawie wyników zilustrowanych krzywymi biodegradacji na ry-

sunku 19a można stwierdzić, że DITA w teście CEC ulega w 90% biodegradacji, natomiast po 28 dniach testów ISO 9439 i ISO 14593, w których biodegradacja obliczana jest na podstawie ilości wytwarzanego CO₂, poziom ostatecznej biodegradacji DITA nie przekroczył 50%, co ewidentnie świadczy, że olej ten nie może być zaliczany do szybko biodegradowalnych, a przyczyną jest budowa chemiczna DITA [6,144].



Rys. 19. Krzywe biodegradacji wyznaczone w standardowych testach dla: DITA (wzorzec RL-130 w teście CEC, b) olej rzepakowy

DITA jest otrzymywany jako produkt estryfikacji pierwszorzędowego alkoholu C₁₃ (tridekanylowego) i kwasu dikarboksyłowego (adypinowego). Kwas adypinowy charakteryzuje się liniową strukturą, natomiast alkohol C₁₃ jest mieszaniną izomerów charakteryzujących się różnym stopniem rozgałęzień w strukturze łańcucha, wynikającym ze sposobu otrzymywania [6].

Alkohol „iso”-tridekanylowy jest zazwyczaj produktem addycji tlenu węgla i wodoru w syntezie „oxo” do takich surowców, jak tetrapropylen lub tributylen, które jako produkty polimeryzacji propyleny lub butyleny charakteryzują się różnym stopniem rozgałęzienia. W konsekwencji, w zależności od rozgałęzień i ich miejsc w łańcuchu, alkohol „iso”-tridekanylowy może w różnym stopniu ulegać biodegradacji.

Cząsteczka DITA, podobnie jak w przypadku estrów pochodzenia roślinnego (rys. 12), w początkowym etapie biodegradacji ulega hydrolizie enzymatycznej do kwasu adypinowego i alkoholu C₁₃. Kwas adypinowy jest łatwo biodegradowalny przez mikroorganizmy, i jak ilustrują wyniki przedstawione na rysunku 21, w ciągu 28 dni testu

ISO 14593 ulega mineralizacji do CO_2 w ponad 70%. Wyniki oceny biodegradacji DITA w testach wskazują, że alkohol C_{13} jest kompozycją rozgałęzionych struktur, które utrudniają ostateczną biodegradację. Prawdopodobnie obecność zarówno czwartorzędowych, jak i trzeciorzędowych atomów węgla w łańcuchu, w tym podstawniki na trzecim węglu (po utlenieniu do kwasu karboksylowego jest to β -węgiel w procesie β -oksydacji), są odpowiedzialne za słabszą ostateczną biodegradację DITA.

Jeżeli uwolniony w wyniku hydrolizy DITA alkohol C_{13} ulega utlenieniu do kwasu monokarboksylowego C_{13} , to dalszy etap może zachodzić, jeśli rozgałęzienia w łańcuchu nie będą blokować tej przemiany. Jeżeli β -węgiel jest z podstawnikiem, to w wyniku utleniania węgla na drugim końcu łańcucha mogą tworzyć się α , ω dikarboksylowe kwasy, których struktury mogą być również odporne na β -oksydację, ale kwasy takie są rozpuszczalne w wodzie i trudno ekstrahowane rozpuszczalnikiem w teście CEC [144], co właśnie powoduje zawyżone wyniki w ocenie biodegradacji.

Wysoki stopień biodegradacji DITA uzyskany w teście CEC może zatem świadczyć, że we wstępnej biodegradacji oprócz hydrolizy DITA nastąpiły przemiany struktur alkoholi C_{13} zarówno do monokarboksylowych kwasów, jak i dikarboksylowych. Takie metabolity C_{13} są rozpuszczalne w wodzie i nie są ekstrahowane przez rozpuszczalnik, w którym ocenia się absorbancję $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ za pomocą IR, a to powoduje lepsze wyniki biodegradacji w teście CEC w porównaniu z wynikami ostatecznej biodegradacji DITA w testach ISO 9439 i ISO 14593.

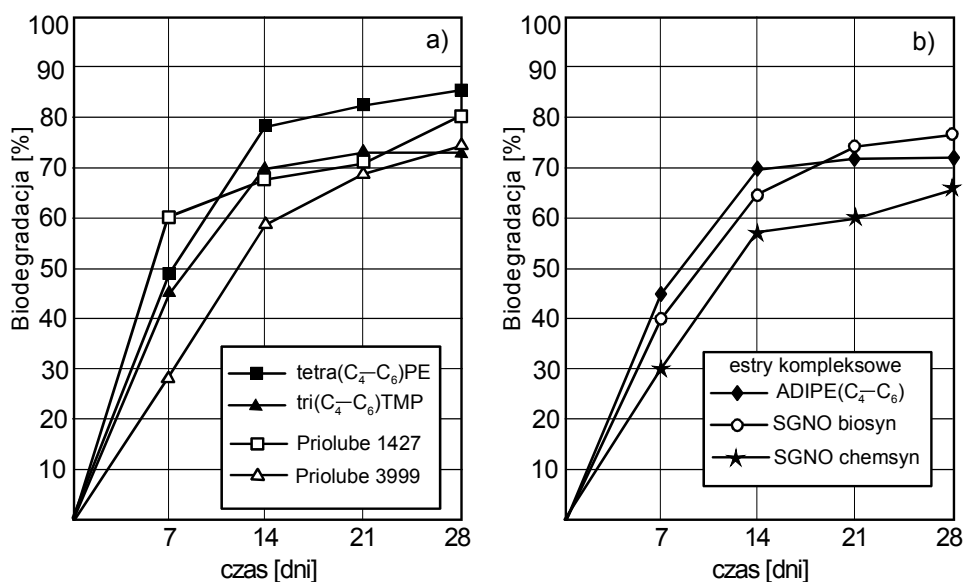
Jednocześnie przeprowadzone testy oceny biodegradowalności niskoerukowego oleju rzepakowego (rys. 19b) wykazały natomiast dużą zgodność w uzyskanych wynikach stopnia biodegradacji w 21 dniu testu CEC oraz 21 i 28 dniu testu ISO 14593. Nieco gorsze wyniki biodegradacji uzyskane w teście ISO 9439 zostały już wcześniej wyjaśnione niedoszacowaniem oznaczanego CO_2 . W przypadku oleju rzepakowego, kiedy wynikiem enzymatycznej hydrolizy są takie metabolity, jak gliceryna i kwasy prostolańcuchowe z jednym, rzadziej z dwoma lub trzema wiązaniami podwójnymi lub nasyconymi łańcuchami, proces dalszej ich biodegradacji przebiega bez utrudnień. W rezultacie uzyskany wynik biodegradacji w teście CEC dla oleju rzepakowego obejmuje zarówno wstępną, jak i ostateczną jego biodegradację, odnotowaną w teście ISO 14593.

Należy zatem, wybierając test do oceny biodegradacji olejów, mieć na uwadze fakt, że tak jak w przypadku zawyżonej oceny DITA w teście CEC, podobne zawyżone wyniki oceny biodegradacji można uzyskać w teście CEC w przypadku badań związków estrowych o rozgałęzionych łańcuchach i związków węglowodorowych o rozgałęzionych strukturach, np. rozgałęzionych węglowodorów parafinowych z podstawnikami w miejscach niekorzystnych dla mechanizmu β -oksydacji.

Standardowe testy wyznaczające ostateczną biodegradację, jak np. ISO 14593 w porównaniu z testem CEC, pozwalają nie tylko uzyskać bardziej wiarygodne wyniki oceny biodegradowalności olejów, ale również analizować wpływ ich budowy chemicznej na biodegradację.

Przebieg biodegradacji kolejnych poliolestawych olejów ocenianych w warunkach testu ISO 14593 ilustruje rysunek 20. Oleje Priolube 1427 i Priolube 3999 o strukturze triestrów TMP z długimi łańcuchami reszt kwasowych zostały udostępnione do badań jako komercyjny produkt UNIQEMA. Pozostałe dwa oleje o budowie tetraestrów PE i triestrów TMP, które charakteryzują się znacznie krótszymi łańcuchami reszt kwasowych w porównaniu z olejami Priolube, zostały otrzymane na skalę laboratoryjną przez autorkę i współpracowników [55, 68].

Olej Priolube 1427, zgodnie z informacją zamieszczoną w karcie charakterystyki produktu, charakteryzuje się budową trioleinianu TMP. Natomiast olej Priolube 3999 charakteryzuje się budową triestru TMP otrzymywanego na bazie zmodyfikowanych kwasów tłuszczowych (mniejsza liczba wiązań podwójnych i wprowadzone podstawniki alkilowe do łańcucha), co pozwala otrzymać olej o większej lepkości ($90 \text{ mm}^2/\text{s}$ w $40 \text{ }^\circ\text{C}$) w porównaniu do Priolube 1427 ($46 \text{ mm}^2/\text{s}$ w $40 \text{ }^\circ\text{C}$).



Rys. 20. Krzywe biodegradacji wyznaczone w teście ISO 14593 dla:
a) olejów poliolestawych, b) olejów o strukturze estrów kompleksowych

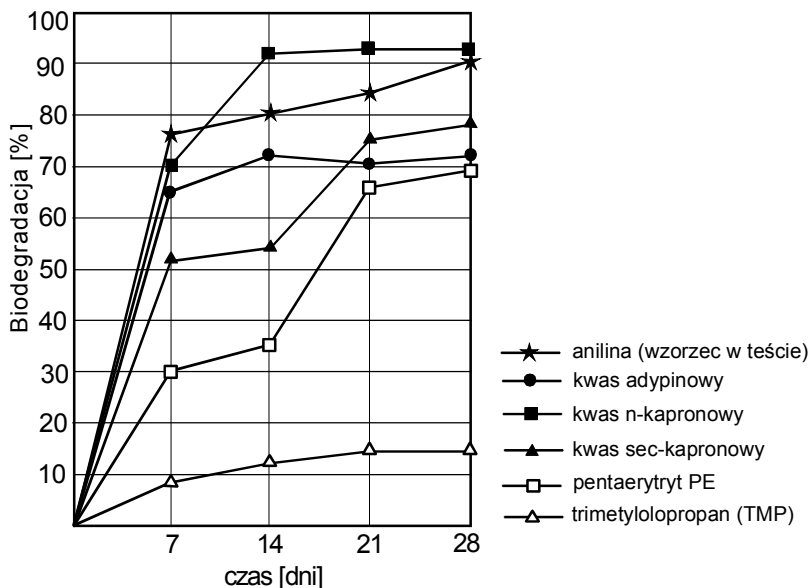
Przedstawione na rysunku 20a wyniki badań biodegradowalności wykazały, że oleje Priolube 1427 i Priolube 3999 ulegają szybko biodegradacji, na co niewątpliwie ma wpływ obecność w strukturze wiązań estrowych i reszt kwasów karboksylowych pochodzących z surowców roślinnych. Taka budowa chemiczna ułatwia mikroorganizmom wstępny rozkład poliolestru na drodze enzymatycznej hydrolizy wiązań estrowych i następnie rozkład kwasów karboksylowych w metabolicznych szlakach β -oksydacji i cyklu Krebsa.

Krzywe biodegradacji informują, iż badane poliolestone oleje ulegają biodegradacji z różną szybkością. Olej Priolube 1427 i Priolube 3999 charakteryzują się podobną budową chemiczną, jednak różnią się budową reszt kwasów tłuszczowych. Całkowita biodegradowalność oznaczona w teście ISO 14593 dla oleju Priolube 1427 wynosiła 80%, a dla oleju Priolube 3999 74%, co pozwala zakwalifikować je do szybko biodegradowalnych. Należy jednak zauważyć, że zgodnie z wymaganiami testu OECD 310 tylko olej Priolube 1427 o budowie chemicznej trioleinianu TMP osiągnął wymagany stopień biodegradacji 60% w czasie tzw. „10-dniowego okna”, natomiast olej Priolube 3999 o budowie chemicznej triestrów TMP ze zmodyfikowanymi resztami kwasowymi nie spełnił tego warunku. Śledząc postęp biodegradacji w czasie testu, można jednak zauważyć, że po kilkudniowym okresie adaptacji mikroorganizmów do rozkładu zmodyfikowanych struktur kwasów tłuszczowych, następuje szybka biodegradacja, dzięki czemu olej w czasie 28-dniowego testu ulega ostatecznej biodegradacji na poziomie powyżej 60%, co pozwala zakwalifikować go do łatwo biodegradowalnych.

Kolejne dwa oleje tetra(C₄–C₆)PE i tri(C₄–C₆)TMP, których krzywe biodegradacji przedstawiono na rys. 20a są produktami estryfikacji PE lub TMP mieszaniną kwasów karboksylowych (o składzie: 17% kwas masłowy, 71% kwas walerianowy, 12% kwas kapronowy). Mieszaninę tych kwasów odzyskaną ze spalanego dotychczas odpadu przemysłowego wykorzystywano jako tani surowiec w otrzymywaniu różnych estrowych pochodnych [55, 67–69]. Na podstawie krzywych biodegradacji tetra(C₄–C₆)PE i tri(C₄–C₆)TMP można stwierdzić, że są to również łatwo biodegradowalne poliolestone oleje, chociaż charakteryzują się mniejszym udziałem masowym reszt kwasowych w porównaniu do olejów Priolube.

Wyniki na rysunku 20a wskazują na wyższy poziom biodegradacji poliolestru PE w porównaniu do poliolestru TMP. Przyczyną może być większy udział masowy reszt kwasowych w cząsteczce tetra(C₄–C₆)PE niż w cząsteczce tri(C₄–C₆)TMP, a może przede wszystkim to, że PE, jak wykazały badania (rys. 21), ulega w warunkach testu biodegradacji, natomiast TMP należy do związków trudno biodegradowalnych. Podatność na biodegradację PE i odporność na biodegradację TMP wykazała również Duncan [61].

Poddane ocenie biodegradacji oleje o strukturze estrów kompleksowych (rys. 20b) w czasie 28-dniowego testu ISO 14593 osiągnęły poziom ostatecznej biodegradacji powyżej 60%, co kwalifikuje je do olejów łatwo biodegradowalnych. W przypadku badanych estrów kompleksowych, olej określony jako ADIPE(C₄–C₆) otrzymany jako produkt estryfikacji PE, kwasu adypinowego i mieszaniny kwasów C₄–C₆ charakteryzuje się znacznie większą lepkością (118 mm²/s w 40 °C) w porównaniu z olejami SGNO, otrzymanymi w wyniku estryfikacji glikolu neopentylowego, kwasu sebacynowego i 2-etylo-1-heksanolu. Olej o symbolu SGNO (chemsyn) jest produktem estryfikacji katalizowanej chemicznie, natomiast olej SGNO (biosyn) otrzymano w laboratorium jako produkt estryfikacji katalizowanej immobilizowaną lipazą [142].



Rys. 21. Krzywe biodegradacji wyznaczone w teście ISO 14593 dla substratów stosowanych w syntezie badanych olejów estrowych

Większa lepkość oleju ADIPE(C_4-C_6) wynika z bardziej rozgałęzionej struktury jego średniej cząsteczki w porównaniu do olejów SGNO. Pomimo to, postęp biodegradacji oleju ADIPE(C_4-C_6) jest największy i już w 14 dniu ostateczna biodegradacja oleju osiągnęła poziom 70%, z fazą plateau na krzywej biodegradacji do końca testu. Taki wynik biodegradacji wskazuje na korzystny wpływ udziału pentaerytrytu w strukturze estru kompleksowego. Z jednej strony PE pozwala na budowanie rozgałęzionej struktury, a z drugiej strony jego obecność w cząsteczce nie utrudnia jej biodegradacji.

Z dwóch olejów SGNO, szybszy postęp biodegradacji i wyższy poziom ostatecznej biodegradacji oleju SGNO biosyn wynikać może z większej jego czystości w porównaniu z SGNO chemsyn. Ponieważ do syntezy SGNO zastosowany był 2-etylo-1-heksanol, można się było obawiać, że jego struktura spowoduje tzw. zawadę steryczną przy wiązaniu estrowym. Jednak krzywe biodegradacji obydwu badanych olejów SGNO różnią się znacznie od krzywej biodegradacji tetra(sec-kapronianu)PE przedstawionej na rys. 17b. Należy więc sądzić, że pojedyncze wiązanie estrowe z zawadą steryczną w długim łańcuchu cząsteczki nie utrudnia wstępnego, istotnego dla biodegradacji procesu hydrolizy, w przeciwieństwie do skupionych wokół szkieletu pentaerytrytu wiązań estrowych z zawadami sterycznymi w cząsteczce.

Przewidując wpływ budowy chemicznej olejów estrowych na ich biodegradowalność i tym samym na ich oddziaływanie na środowisko, należy zwrócić uwagę na wpływ mieszania różnych olejów bazowych na biodegradowalność kompozycji olejowej. Oleje smarowe utworzone w wyniku zmieszania różnych baz olejowych cha-

rakteryzują się biodegradowalnością, która nie zawsze jest prostą wypadkową biodegradowalności ich składników. Komponując oleje, można się spodziewać, że:

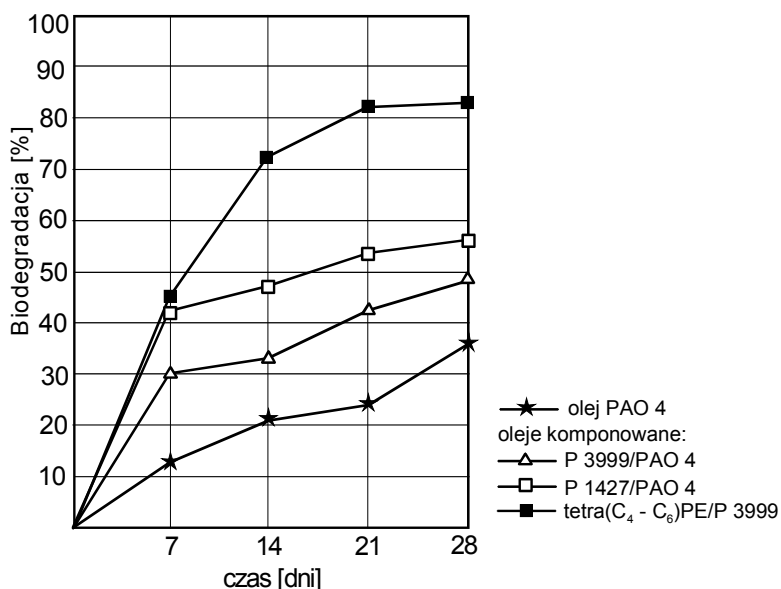
1) biodegradowalność mieszaniny odpowiada w przybliżeniu średniej biodegradowalności składników,

2) biodegradowalność mieszaniny jest większa niż biodegradowalności poszczególnych składników,

3) biodegradowalność mieszaniny jest mniejsza niż biodegradowalności poszczególnych składników.

Rysunek 22 ilustruje wyniki oceny ostatecznej biodegradacji kompozycji olejowych badanych zgodnie z testem ISO 14593. Krzywa biodegradacji i wyznaczony poziom ostatecznej biodegradacji na końcu testu dla oleju tetra(C_4-C_6)PE/P 3999, który jest mieszaniną 50 : 50% mas. oleju tetra(C_4-C_6)PE i oleju Priolube 3999, wskazuje iż w tym przypadku uzyskano efekt synergii, gdyż biodegradowalność mieszaniny jest większa niż szacowana wypadkowa biodegradowalność wynikająca z udziału poszczególnych olejów.

Krzywe biodegradacji przedstawione na rysunku 22 i wyznaczone poziomy ostatecznej biodegradacji dla olejów P 1427/PAO 4 i P 3999/PAO 4, otrzymanych jako mieszaniny 70% oleju Priolube (1427 lub 3999) i 30% mas. oleju PAO 4 wskazują, iż biodegradowalność tych kompozycji olejowych jest mniejsza niż średnia biodegradowalność wynikająca z udziału poszczególnych olejów. W tym przypadku nie odnotowano też inhibicyjnego wpływu PAO 4 na biodegradowalność poliolestrów.



Rys. 22. Krzywe biodegradacji wyznaczone w teście ISO 14593 dla komponowanych olejów oraz oleju PAO 4

Można raczej dostrzec, porównując krzywe biodegradacji przedstawione na rysunkach 20a i 22, że wyznaczone poziomy biodegradacji w poszczególnych dniach testów odpowiadają 70-procentowemu udziałowi łatwo biodegradowalnych olejów Priolube w ich kompozycji z PAO 4. Może to oznaczać, że pierwsze całkowitej biodegradacji ulegają cząsteczki poliolestrów, a struktury izoparafinowe PAO 4 dopiero w następnym etapie. Dokładne wyjaśnienie tego spostrzeżenia wymaga przeprowadzenia badań z zastosowaniem testów pozwalających oznaczać potencjalną zdolność do biodegradacji, w których czas testu jest wydłużony ponad 28 dni lub wykorzystywane jest adaptowane inokulum.

4.6.3.1.1. Wnioski z oceny biodegradowalności olejów estrowych

Na podstawie informacji literaturowych oraz uzyskanych wyników badań biodegradowalności różnego typu olejów estrowych przedstawiono poniżej najistotniejsze wnioski wyjaśniające wpływ budowy chemicznej olejów estrowych na ich biodegradowalność.

Atrybutem biodegradowalnych olejów estrowych są dostępne dla mikroorganizmów wiązania estrowe w strukturze związków tworzących kompozycję olejową. Szlak rozkładu estrów, który rozpoczyna reakcja hydrolizy wiązania estrowego katalizowana przez mikrobiologiczne hydrolazy, ma kluczowe znaczenie dla całego procesu biodegradacji, gdyż umożliwia przebieg kolejnych jej etapów. W przypadku olejów należących do substancji słabo rozpuszczalnych w wodzie, proces biodegradacji może przebiegać w wyniku działania efektu zasysania, gdyż rozpad wiązań estrowych i powstawanie kwasów i alkoholi zmienia warunki na styku fazy organicznej i wody, co pozwala na wejście kolejnych cząsteczek estrów do przestrzeni granicy faz, ułatwiając dostęp do nich mikroorganizmom. Dla powodzenia wstępnego etapu biodegradacji olejów estrowych duże znaczenie ma zatem liczba wiązań estrowych w cząsteczce i ich dostępność dla mikroorganizmów.

Dostępność wiązań estrowych dla mikroorganizmów zależy od charakterystycznej budowy związków estrowych, które tworzą kompozycję olejową. Na przykład olej poliolestrowy otrzymany z estryfikacji pentaerytrytu i kwasu monokarboksylowego z podstawnikiem przy węglu α charakteryzuje się strukturą, w której przy centralnym szkielecie neopentylowym występują aż cztery wiązania estrowe z zawadami przestrzennymi. Takie skupienie wiązań estrowych z zawadami sterycznymi powstrzymuje mikrobiologiczną hydrolizę i tym samym olej ten nie ulega szybko biodegradacji, chociaż substraty, z których został otrzymany, należą do łatwo biodegradowalnych. W przypadku kiedy wiązania estrowe z zawadami przestrzennymi nie tworzą skupisk i występują jako pojedyncze, oddalone od siebie elementy struktury łańcucha estru, np. estru kompleksowego, wtedy wiązania takie nie ograniczają biologicznej hydrolizy, od której zależy dalszy postęp biodegradacji.

Po wstępnym etapie biologicznej hydrolizy o szybkości i zasięgu ostatecznej biodegradacji oleju estrowego decydują elementy struktury reszt kwasowych i alkoholowych budujących cząsteczki estrów.

W przypadku reszt kwasowych korzystne jest, aby rozkładane metabolity karboksylowe miały atomy wodoru przy węglu α i β , co umożliwia cykl β -oksydacji, w którym uwalniane są z łańcucha kwasu dwuwęglowe fragmenty wprowadzane do cyklu Krebsa, współpracującego z cyklem glioksalowym. Zazwyczaj kwasy monokarboksylowe i dikarboksylowe ulegają szybko biodegradacji. W wyjątkowych przypadkach, gdy zmodyfikowana struktura łańcucha blokuje β -oksydację, kwasy takie mogą ulec częściowej biodegradacji lub mogą spowalniać proces biodegradacji o okres uruchamiania przez mikroorganizmy rzadziej wykorzystywanych ścieżek metabolizmu.

Wpływ na biodegradowalność struktury reszt alkoholowych w cząsteczkach estrów jest bardziej zawily niż w przypadku reszt kwasów karboksylowych. Alkohole wymagają często przekształceń polegających na utlenianiu ich z udziałem enzymów do kwasów karboksylowych, co pozwala ostatecznie na włączenie (lub nie) takiego kwasu w szlak β -oksydacji. Miejsca rozgałęzień są bardzo istotne, a szczególnie te, które po przekształceniu alkoholu do kwasu karboksylowego powodują blokadę szlaku β -oksydacji. Jako odporne na biodegradację uznawane są struktury z czwartorzędowym atomem węgla, chociaż w zależności od ogólnej budowy alkoholu, przez adaptację mikroorganizmów mogą być uruchamiane mniej znane ścieżki ich metabolizmu. Takim przykładem jest pentaerytryt, a więc polioliol o strukturze neopentylowej z czwartorzędowym atomem węgla. Jak wykazały badania, pentaerytryt w warunkach tlenowych i w obecności CO_2 osiąga w ciągu 28 dni testu poziom biodegradacji 70%. Natomiast TMP jest przykładem polioliolu o strukturze neopentylowej, który jest trudno biodegradowalny.

Ze względu na asymetrię cząsteczek i wynikających stąd właściwości olejów, do otrzymywania poliolestrów często stosowany jest TMP. Ponieważ jego udział masowy w strukturze estrów jest mały w porównaniu do reszt kwasowych, więc szybkość i stopień biodegradacji triestrów TMP zależy przede wszystkim od reszt kwasowych, na przykład trioleinian TMP należy do olejów łatwo biodegradowalnych.

Porównując triestry TMP i tetraestry PE o tych samych resztach kwasowych, wykazano, że tetraestry PE ulegają szybciej biodegradacji i osiągają wyższy stopień biodegradacji, na co wpływa zarówno większy udział masowy reszt kwasowych w cząsteczce poliolestru, jak i fakt, że PE jest biodegradowalny.

Wykazano też korzystny wpływ udziału pentaerytrytu w strukturze estru kompleksowego, gdyż z jednej strony pozwala on na budowanie rozgałęzionej struktury cząsteczki estru, a z drugiej strony jego obecność w cząsteczce nie utrudnia jej biodegradacji.

Wyniki biodegradowalności mieszanych olejów zwracają uwagę na konieczność oznaczania biodegradowalności oleju komponowanego z różnych baz olejowych, gdyż wyznaczana w teście jego biodegradowalność nie musi być wypadkową udziału i biodegradowalności zastosowanych do komponowania olejów. Na przykład 30-procentowy udział oleju PAO 4 o potencjalnej zdolności do biodegradacji w kompozycji z łatwo biodegradowalnymi olejami o strukturze triestrów TMP nie pozwolił uzyskać olejów, które można zaliczyć do łatwo biodegradowalnych, chociaż jak wykazały

testy, można je uznać za oleje o potencjalnej biodegradowalności przewyższającej biodegradowalność olejów mineralnych.

Test CEC L-33-A-93, którego procedura oparta jest na ocenie wstępnej biodegradacji olejów smarowych, zastosowana do badań olejów estrowych może dawać zawyżone wyniki i błędną ocenę ich biodegradowalności. Standardowy test ISO 14593, w którym wyznaczany jest zasięg całkowitej biodegradacji substancji, na podstawie pomiaru CO₂ jako produktu ostatecznego jej rozkładu, pozwala uzyskać bardziej adekwatne wyniki podatności olejów na biodegradację i oceniać wpływ budowy chemicznej na biodegradowalność olejów. Poza tym procedura tego testu jest dostosowana do badań olejów jako substancji słabo rozpuszczalnych w wodzie i jest ona zgodna z testem OECD 310 zalecanym do oceny szybko biodegradowalnych substancji.

4.6.3.2. Wpływ budowy chemicznej olejów węglowodorowych na ich biodegradowalność

Węglowodorowe oleje bazowe, których budowa chemiczna wynika z mniej lub bardziej różnorodnej mieszaniny węglowodorów o różnej strukturze i masie cząsteczkowej, mogą w zależności od sposobu otrzymywania i składu chemicznego reprezentować oleje bazowe klasyfikowane według API do Grupy I, II, III, a także IV lub V. Jak przedstawiono na rysunku 2, najbardziej różnorodną budowę chemiczną mają konwencjonalne oleje bazowe (Grupa I), nieco mniej – mineralne oleje niekonwencjonalne (Grupa II i III). Węglowodorowe oleje syntetyczne PAO (Grupa IV) lub należące do Grupy V alkiloaromaty lub poliizobutyleny charakteryzują się bardziej jednorodną budową chemiczną, którą wyznaczają zaplanowane struktury związków otrzymanych w syntezie, chociaż jak widać na przykładzie PAO 4 i PAO 6 (rys. 4), mogą to być również oleje stanowiące kompozycje różnych oligomerów.

Wyniki badań biodegradacji pojedynczych związków węglowodorowych i ich mieszanin, które dostarczają informacji o drogach ich metabolicznych przemian, są przedmiotem licznych publikacji i podsumowujących je wydań książkowych [96–98]. Mechanizmy biodegradacji węglowodorów są również analizowane w opracowaniach dotyczących oczyszczania gruntów z produktów naftowych [99, 100].

Biodegradacja mieszaniny węglowodorów zachodzi w środowisku wodnym w warunkach tlenowych z udziałem mieszanych kultur mikroorganizmów w wyniku wielu przemian metabolicznych. Tak jak hydroliza w przypadku biodegradacji estrów jest zasadniczym, wstępnym etapem procesu, tak w przypadku węglowodorów ważną rolę odgrywa ich utlenianie z udziałem enzymów typu oksygenaz. Często od struktury węglowodorów i struktury metabolitów otrzymanych w wyniku ich wstępnego utlenienia zależą kolejne etapy biodegradacji i jej ostateczny zasięg.

Ogólnie podatność na biodegradację węglowodorów jest przedstawiana w następującej kolejności: alkanany i alkeny prostolącuchowe > mono i dipierścieniowe aromaty > mono i dicykloalkany > WWA. W przypadku olejów węglowodorowych,

a szczególnie olejów mineralnych tak przedstawiona kolejność może nie być przydatna w oszacowaniu biodegradowalności oleju ze względu na różnorodność rozgałęzionych struktur w grupie węglowodorów parafinowych, naftenowych oraz aromatycznych. Warto jednak, analizując podatność na biodegradację olejów, zwrócić uwagę na najważniejsze zasady i mechanizmy biodegradacji, charakterystyczne dla poszczególnych grup węglowodorów [96–100], które przedstawiono poniżej.

Alkany i alkeny o prostych łańcuchach należą do węglowodorów najchętniej wykorzystywanych przez mikroorganizmy z mieszaniny węglowodorowej. Najpierw CH_3 na końcu łańcucha jest utleniane z udziałem enzymów typu oksygenaz do alkoholu, a następnie przez strukturę aldehydową do kwasu karboksylowego, który ulega biodegradacji według klasycznej β -oksydacji, a więc mechanizmów opisanych wcześniej. Gdy w łańcuchu wystąpi podstawnik, który utrudnia proces β -oksydacji, uruchamiany jest proces ω -oksydacji, tzn. utleniania węglowodoru na drugim końcu łańcucha, przez co węglowódor zostaje przekształcony do kwasu dikarboksylowego. W przypadku niekorzystnej struktury łańcuchów, możliwe jest tzw. subterminalne utlenianie węglowodorów do drugorzędowych alkoholi i w dalszej przemianie do ketonów i estrów, które są biodegradowane według mechanizmów opisanych w poprzednim punkcie. Tak jak w opisanych przypadkach rozgałęzionych struktur kwasów karboksylowych i alkoholi, tak w przypadku węglowodorów izoparafinowych po utlenieniu ich do alkoholi, a następnie kwasów karboksylowych może się okazać, że są łatwo biodegradowalne lub nie, na co mają wpływ miejsca i liczba rozgałęzień w łańcuchu cząsteczki, decydujące o powodzeniu procesu β -oksydacji. W cząsteczce węglowodoru to właśnie rozgałęzienie na 3 węglu w łańcuchu jest tym, który blokuje β -oksydację, natomiast rozgałęzienie na 2 węglu nie utrudnia jej. Jeżeli podstawniki nie występują na końcach łańcucha, lecz w innych miejscach, może zajść częściowa biodegradacja do momentu, gdy proces β -oksydacji w kolejnym przekształceniu natrafi na blokadę w pozycji β . Analizując szlak β -oksydacji (rys. 14), można zauważyć, że dla mechanizmu rozkładu kwasów karboksylowych ważna jest obecność atomów wodoru przy α i β węglu (tj. przy 2 i 3 atomie węgla łańcucha węglowodorowego). Dlatego też struktury z czwartorzędowym atomem węgla są odporne na degradację, a często też z trzeciorzędowym atomem węgla, w niekorzystnym ze względu na β -oksydację położeniu w łańcuchu.

W przypadku alkenów, a więc węglowodorów z wiązaniem podwójnym na końcu lub w środku łańcucha, mechanizm biodegradacji jest rozpatrywany jak w przypadku alkanów. Biodegradacja alkenów może przebiegać zgodnie z mechanizmem utleniania terminalnych grup CH_3 w łańcuchu do grup karboksylowych lub mechanizmem utleniania wiązania podwójnego do struktury dioli i następnie estru ulegającego hydrolytycznemu rozkładowi do kwasu karboksylowego i alkoholu.

W przypadku bazowych olejów węglowodorowych struktury typu alkanów z prostymi łańcuchami nie występują, gdyż są eliminowane jako niepożądane składniki pogarszające temperaturę płynięcia oleju już na etapie jego produkcji. Na biodegradowalność olejów węglowodorowych, zarówno mineralnych, jak i syntetycznych,

istotny wpływ może mieć zatem grupa węglowodorów izoparafinowych. Poza tym w olejach mineralnych struktury izoparafinowe mają znaczny udział w budowie węglowodorów naftenowych oraz aromatycznych, zbudowanych z jednego lub dwóch pierścieni z 1, 2 lub nawet 3 podstawnikami alkilowymi o różnej długości i rozgałęzieniu, co może mieć istotny wpływ na biodegradację oleju.

Spotyka się węglowodory izoparafinowe o idealnej budowie węglowodorowej ze względu na biodegradowalność, jak na przykład pristan (2,6,10,14-czterometylo-pentadekan) oraz skwalan (2,6,10,15,19,23-sześciometylotetrakozan), które charakteryzują się dużą biodegradowalnością, potwierdzoną testem CEC L-33-A-93 oraz testem Sturma, tj. ISO 9439 (OECD 301B) [15, 145]. Jednak trudno sobie wyobrazić, aby w różnorodnej mieszaninie węglowodorów, stanowiących kompozycje olejów bazowych, tego typu struktury występowały w większych stężeniach.

Węglowodory naftenowe (alicykliczne), zgodnie z podsumowanymi przez Pittera i Chudobę [96] wynikami z różnych publikacji, należą do węglowodorów znacznie słabiej biodegradowalnych niż alkanany i bardziej odpornych na biodegradację niż węglowodory aromatyczne o zbliżonej budowie i masie cząsteczkowej. Niskocząsteczkowe nafteny, chociaż mogą być degradowane przez wyizolowane szczepy mikroorganizmów i opisywane są mechanizmy ich biodegradacji [96–100], są uważane za toksyczne dla mikroorganizmów, gdyż powodują uszkodzenie błon komórkowych. Poza tym oporność na biodegradację węglowodorów naftenowych zwiększa się wraz ze zwiększaniem liczby pierścieni w strukturze.

Jednak, ze względu na ocenę biodegradowalności bazowych olejów węglowodorowych, oprócz informacji, że węglowodory naftenowe są słabo biodegradowalne, istotne są wyniki badań [96] wykazujące, że:

- alkilowe pochodne cykloalkanów mogą być łatwiej biodegradowane niż cykloalkany bez podstawników alkilowych,
- cykloalkany z krótkimi łańcuchami są bardziej odporne na biodegradację niż cykloalkany z długimi łańcuchami,
- wstępnymi produktami metabolizmu alkilocykloalkanów są cykloalkanowe kwasy karboksylowe,
- kiedy podstawnikiem jest łańcuch z nieparzystą liczbą atomów węgla, wówczas w końcowym etapie biodegradacji pierścien jest łatwiej degradowany,
- pochodne cyklopentanu i cykloheksanu, zawierające jedną lub dwie grupy typu OH, CO, COOH, są łatwo biodegradowane.

Wnioski te świadczą o tym, że w czasie biodegradacji alkilocykloalkanów początkowy atak mikroorganizmów następuje na podstawnik alkilowy. Wtedy, tak jak w przypadku alkanów, może być utleniona grupa CH_3 na końcu łańcucha do grupy karboksylowej, co pozwala na przebieg klasycznej β -oksydacji, jeżeli w łańcuchu nie wystąpią przeszkody strukturalne, które kolejny jej etap wyhamują. Jeśli budowa łańcucha z nieparzystą liczbą atomów węgla pozwala na przebieg β -oksydacji do końca, to przy pierścieniu pozostaje grupa $-\text{COOH}$, która ułatwia rozkład pierścienia i czą-

steczka ulega całkowitej biodegradacji. Trudno sobie jednak wyobrazić, aby w grupie węglowodorów naftenowych wchodzących zarówno w skład konwencjonalnych, jak i niekonwencjonalnych olejów mineralnych występowały alkilocykloalkany o strukturze idealnie zaprojektowanej dla ich ostatecznej biodegradacji. W ocenie olejów mineralnych, ze względu na różnorodne struktury łańcuchów alkilowych przy pierścieniach naftenowych, a także różne ich ilości, można się spodziewać ewentualnie ich wstępnej biodegradacji z niewielkim udziałem ostatecznej biodegradacji, której końcowym produktem jest CO_2 .

Węglowodory aromatyczne, w przypadku kiedy są to niskocząsteczkowe monoaromaty, uznawane są za toksyczne dla mikroorganizmów, ale gdy występują w małych stężeniach, ulegają szybciej biodegradacji niż cykloalkany, według znanych i często opisywanych szlaków metabolicznych [96–100]. Tlenowa ich biodegradacja polega na wprowadzeniu dwóch atomów tlenu do cząsteczki z udziałem enzymów dioksygenaz, a następnie, z udziałem dehydrogenaz powstają pochodne dihydroksylowe (katechole). Otwarcie pierścienia między dwiema sąsiadującymi grupami hydroksylowymi (rozszczenie w pozycji orto) powoduje powstanie kwasu mukonowego, a otwarcie między atomem węgla hydroksylowanym i sąsiadującym niehydroksylowanym (rozszczenie w pozycji meta) powoduje powstanie metasemialdehydu 2-hydroksymukonowego. Powstałe metabolity z rozszczepienia orto lub meta, jako struktury już niecykliczne, wchodzą w kolejne szlaki metabolizmu.

Duży wpływ na biodegradowalność ma obecność podstawników przy pierścieniu, i takie podstawniki jak $-\text{OH}$, COOH , CHO , CH_3 ułatwiają biodegradację, natomiast utrudniają biodegradację NO_2 , SO_3H , halogenki. Poza tym na biodegradowalność ma również wpływ liczba i położenie grup alkilowych przy pierścieniu aromatycznym. Grupy metylowe w pozycji 1, 3, 5 powodują utrudnienia biodegradacji pierścienia, ale w pozycji 1, 2, 4 wpływ ten jest znacznie mniejszy [96].

Węglowodory aromatyczne dwu- i trójpierścieniowe są mniej toksyczne dla mikroorganizmów, ale podlegają znacznie słabiej biodegradacji (im więcej pierścieni w skondensowanej strukturze aromatycznej, tym większa oporność na biodegradację). W konsekwencji, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) zaliczane są do węglowodorów najtrudniej ulegających biologicznej degradacji.

Rozpatrując biodegradowalność olejów mineralnych, należy zwrócić uwagę na pochodne alkilowe węglowodorów aromatycznych. WWA nie występują w tych olejach, ponieważ jako niepożądane zanieczyszczenia są eliminowane w czasie produkcji olejów. Również jedno- i dwupierścieniowe węglowodory aromatyczne z krótkimi podstawnikami w bazowych olejach smarowych nie występują, gdyż zawartość węgla w strukturze średniej cząsteczki oleju waha się od 25 dla olejów o niższej klasie lepkości do 40–45 dla olejów o wysokich klasach lepkości.

W grupie węglowodorów aromatycznych, obecnych w ilości 20–30% w olejach mineralnych Grupy I, poniżej 10% w olejach Grupy II i w śladowych ilościach $< 1\%$ w olejach Grupy III, występują przede wszystkim alkilobenzeny z 1, 2, a nawet 3 pod-

stawnikami alkilowymi, w tym z długimi i rozgałęzionymi łańcuchami, lub też węglowodory naftenowo-aromatyczne dwu-, rzadziej trójpierścieniowe również z długimi łańcuchami o różnym stopniu rozgałęzienia (rys. 2). Biodegradacja tak zbudowanych węglowodorów aromatycznych, podobnie jak w omawianych alkilocykloalkanach, zależy od długości łańcuchów i stopnia ich rozgałęzień. Jeżeli łańcuch jest prosty, to po etapie utlenienia terminalnej grupy CH_3 w łańcuchu następuje etap klasycznej β -oksydacji. Jeżeli występują niekorzystne dla β -oksydacji rozgałęzienia w łańcuchach, to biodegradacja może być wstrzymana lub uruchamiane są kolejne mechanizmy ich przekształceń. Najgorszym przypadkiem, kiedy podstawnik nie ulegnie biodegradacji, jest obecność czwartorzędowego atomu węgla w strukturze na końcu łańcucha. Gdy czwartorzędowy atom węgla występuje w środku łańcucha, takie związki mogą ulegać częściowej biodegradacji.

Trudno sobie wyobrazić, aby występujące w olejach mineralnych węglowodory aromatyczne o różnorodnej strukturze, nawet jeśli stanowiłyby jedyne źródło węgla i energii dla mikroorganizmów, mogły ulegać całkowitej biodegradacji, jak w przypadku biodegradowalnych olejów estrowych. Aby cząsteczka węglowodoru aromatycznego o budowie alkilopochodnej benzenu uległa w warunkach tlenowych całkowitej biodegradacji przy zaangażowaniu wielu enzymów, powinna charakteryzować się strukturą pozwalającą na jej metabolizm w trzech kolejnych etapach polegających na:

- 1) modyfikacji i przekształcaniu struktury podstawników alkilowych w taki sposób, aby powstał metabolit o strukturze pierścienia,
- 2) oksydatywnym rozszczepieniu pierścienia aromatycznego z udziałem dioksygenazu według znanego szlaku metabolicznego,
- 3) końcowej przemianie do CO_2 (w cyklu Krebsa) metabolitów otrzymanych z rozszczepienia pierścienia.

Przedstawiona analiza możliwych mechanizmów biodegradacji węglowodorów o różnej strukturze pokazuje, jak trudno jest wskazać najbardziej istotne elementy budowy, decydujące o tym, w jakim stopniu olej mineralny może być degradowany lub nie.

Często mineralne oleje bazowe opisywane są jako odporne na biodegradację [10, 144–148]. Jednak dla różnych olejów węglowodorowych, w tym mineralnych, uzyskano różne wartości wstępnej biodegradowalności oznaczanej za pomocą testu CEC, dlatego w ostatnich latach opublikowane zostały prace, których celem było ustalenie korelacji między wynikami wstępnej biodegradowalności olejów mineralnych a ich właściwościami fizycznymi oraz charakterystycznymi cechami budowy chemicznej. Zamierzeniem autorów tych prac było opracowanie modeli matematycznych pozwalających prognozować biodegradowalność olejów mineralnych na podstawie wybranych, wpływających na biodegradację właściwości fizycznych i określonych elementów ich budowy chemicznej. Między innymi Basu ze współautorami [149], stosując technikę sztucznych sieci neuronowych, ustalili matematyczny model do prognozowania wstępnej biodegradowalności olejów bazowych, na podstawie szeregu danych fizycznych

i strukturalnych uzyskanych z analizy 31 olejów bazowych. Badane oleje charakteryzowały się różną lepkością ($10\text{--}200\text{ mm}^2/\text{s}$ w $40\text{ }^\circ\text{C}$), a także różnymi metodami ich otrzymywania, w tym przez blending oleju mineralnego z PAO.

Być może zbyt duże różnice w typach i lepkości testowanych olejów nie pozwoliły na wyeksponowanie istotnych elementów budowy chemicznej w określonych grupach węglowodorów, które decydują o potencjalnej zdolności do biodegradacji oleju lub jej braku.

Inny sposób oszacowania biodegradowalności olejów mineralnych zaproponowali Haus i wsp. [150–153], którzy zastosowali analizę wielokrotnej regresji liniowej do ustalenia modelu matematycznego zależności biodegradacji od właściwości fizycznych i budowy chemicznej olejów. W celu ustalenia, które z właściwości fizycznych i elementów budowy chemicznej olejów mają wpływ na wstępną biodegradowalność, przeanalizowano wyniki badań 63 bazowych olejów mineralnych o różnych lepkościach od 10 do $600\text{ mm}^2/\text{s}$ [152]. Następnie do oceny wpływu wybranych właściwości na ostateczną biodegradowalność oznaczaną za pomocą testu OECD 301B wybrano już tylko kilkanaście olejów bazowych, co pozwoliło autorom wykazać, że zarówno wstępna, jak i ostateczna biodegradacja olejów mineralnych zależy liniowo od logarytmu z wartości ich lepkości kinematycznej [153]. Prawdopodobnie zbyt szeroki zakres lepkości testowanych olejów jest przyczyną, że autorzy nie wyeksponowali innych istotnych analizowanych parametrów olejów wpływających na biodegradację, chociaż we wcześniejszych pracach wskazywali na wpływ wskaźnika lepkości i $\%C_p$ oraz współczynnika załamania światła.

Analizując wpływ budowy chemicznej na biodegradowalność olejów węglowodorowych, zarówno mineralnych, jak i syntetycznych, należy brać pod uwagę:

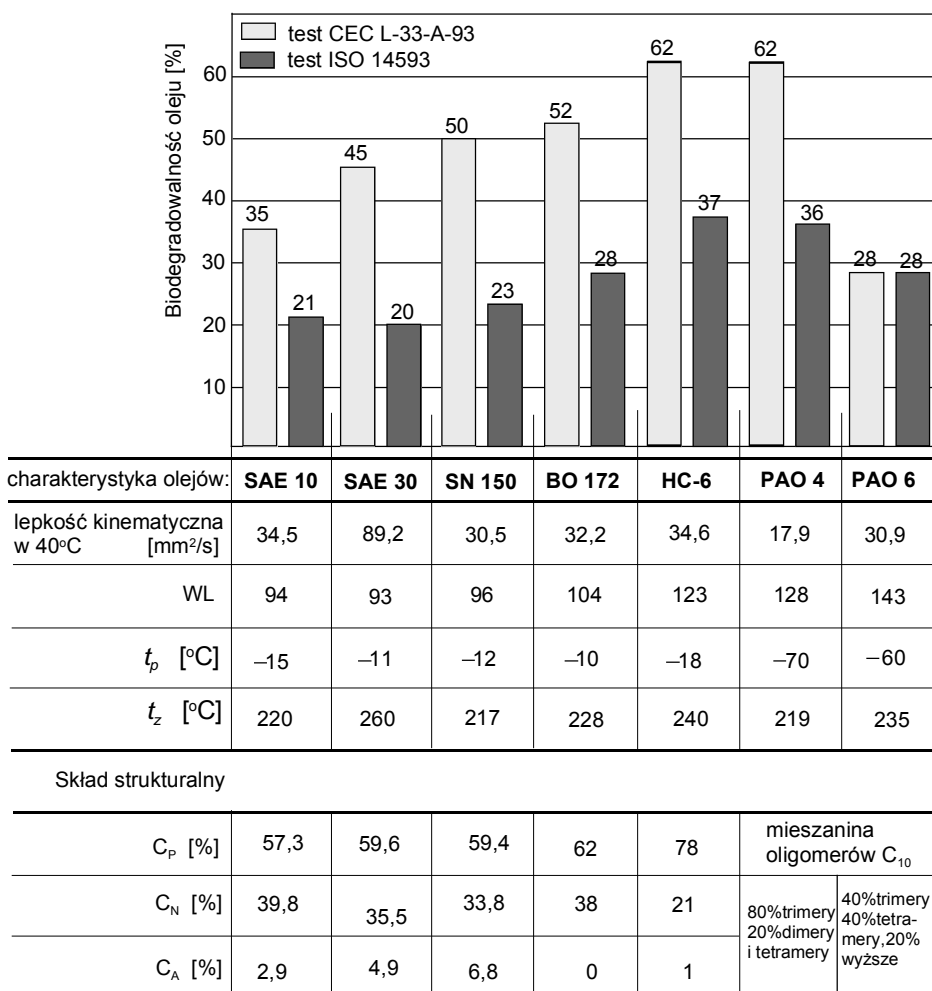
1. Sposób otrzymywania oleju ze względu na surowce i stosowane technologie, które decydują o składzie oleju i budowie chemicznej węglowodorów.

2. Budowę strukturalną izoparafinowych węglowodorów oraz budowę łańcuchów alkilowych w węglowodorach naftenowych i aromatycznych (szczególnie jednopierścieniowych).

3. Lepkość oleju, która wynika z jego budowy chemicznej. W grupie olejów otrzymywanych w ten sam sposób (surowiec i technologia) wzrost lepkości oleju związany jest ze wzrostem jego średniej masy molowej, co oznacza też większą różnorodność struktur w oleju. W przypadku olejów o różnej budowie chemicznej większa lepkość przy zbliżonej średniej masie cząsteczkowej oznacza większy udział w strukturze cząsteczki podstawników, w tym szczególnie pierścieni naftenowych i aromatycznych. Wzrost lepkości oleju utrudnia zatem dostęp mikroorganizmów do większych cząsteczek i w konsekwencji utrudnia ich biodegradację.

W badaniach własnych, analizując wpływ budowy chemicznej olejów węglowodorowych na ich biodegradowalność, zastosowano takie oleje, aby charakteryzowały się zbliżoną lepkością i różniły się budową chemiczną ze względu na sposób ich otrzymywania. Były to:

- konwencjonalne oleje mineralne SAE 10 i SAE 30 wyprodukowane w Rafinerii Gdańskiej S.A.,
- konwencjonalny olej mineralny SN 150 wyprodukowany przez PKN „Orlen” S.A.,
- biały olej mineralny Esso Marcol 172 otrzymany w firmie Esso jako wysokorafinowany olej specjalny o czystości medycznej, oznaczony w badaniach symbolem BO 172,
- niekonwencjonalny olej mineralny HC-6 wyprodukowany przez British Petroleum (udostępniony jako mała próba do testów przez CLN Warszawa),
- syntetyczne oleje węglowodorowe typu polialfaolefiny PAO 4 i PAO 6, o nazwie Nexbase 2004 i 2006, wyprodukowane w Neste Oil N.V., Belgia.



Rys. 23. Charakterystyczne właściwości olejów węglowodorowych i wyznaczone dla nich wartości biodegradowalności wstępnej (test CEC L-33-A-93) i ostatecznej (test ISO 14593)

Krótką charakterystykę badanych olejów przedstawiono w tabeli dołączonej do rysunku 23, który ilustruje wyniki oznaczonej wstępnej i całkowitej biodegradowalności badanych olejów. Do scharakteryzowania olejów wybrano właściwości fizyczne, takie jak lepkość kinematyczna, wskaźnik lepkości (WL), temperatura płynięcia (t_p) i temperatura zapłonu (t_z), które zależą od chemicznej budowy olejów bazowych, a także skład strukturalny określający procentowy udział węgla parafinowych, naftenowych i aromatycznych ($\%C_P$, C_N , C_A) w stosunku do całkowitej ilości węgla w strukturze średniej hipotetycznej cząsteczki oleju.

Ocenę biodegradowalności olejów bazowych przedstawionych na rysunku 23 przeprowadzono zgodnie z testem CEC L-33-A-93 wyznaczając po 21 dniach poziom ich wstępnej biodegradowalności, oraz zgodnie z testem ISO 14593 wyznaczając po 28 dniach poziom całkowitej biodegradowalności olejów, na podstawie ilości wytwarzanego CO_2 jako produktu ostatecznej biodegradacji związku.

Wybrane oleje poddano dodatkowo ocenie potencjalnej zdolności do biodegradacji (tzw. „inherent biodegradability”), wykorzystując opisaną w p. 4.6.2 zmodyfikowaną procedurę testu OECD 302B (Zahn–Wellens test) oraz specjalnie opracowaną dla testowania olejów smarowych procedurę testu CONCAWE, zgodną z projektem OECD 302D (draft).

Wyniki oceny biodegradowalności badanych olejów węglowodorowych, uzyskane z dwu- i czasami trzykrotnie przeprowadzonych testów, przedstawiono na rysunku 23. Badania wykazały, że przy zbliżonej lepkości olejów (oprócz SAE 30, który zastosowano dla porównania z SAE 10) uzyskano różne wartości wstępnej oraz ostatecznej biodegradowalności, zarówno węglowodorowych olejów mineralnych, jak i syntetycznych typu PAO. Wyznaczone wartości wstępnej biodegradowalności olejów od 28% do 62% są dowodem na to, że lepkość, a tym samym wskazywana przez Hausa i współautorów wartość z logarytmu lepkości kinematycznej [153], nie jest parametrem decydującym o rozmiarze biodegradacji oleju, a na postęp biodegradacji olejów znaczący wpływ ma ich budowa strukturalna. Również od budowy chemicznej zależy biodegradowalność całkowita, której wartości wyznaczone dla olejów w teście ISO 14593 były mniejsze o 15–25% od wartości wstępnej biodegradacji. Wyjątek stanowił olej PAO 6, dla którego wyznaczono porównywalną wstępną i całkowitą biodegradowalność.

Największe wartości wstępnej i całkowitej biodegradowalności, odpowiednio 62% i 37%, uzyskano dla oleju HC-6 (tj. niekonwencjonalnego oleju mineralnego Grupy III) charakteryzującego się największą zawartością struktur izoparafinowych w grupie olejów mineralnych. Porównywalne wartości biodegradowalności wstępnej 62% i całkowitej 36% uzyskano dla oleju PAO 4, zbudowanego z izoparafin o zdefiniowanej strukturze trimerów C_{10} ze śladami dimerów i tetramerów C_{10} (rys. 4). Najmniejsze wartości biodegradowalności wstępnej i całkowitej uzyskano w badaniach oleju PAO 6, na co prawdopodobnie ma wpływ duży udział w oleju tetramerów i wyższych oligomerów C_{10} – a to oznacza większą średnią masę molową tego oleju i bardziej rozbudowane struktury izoparafin, utrudniające ich biodegradację.

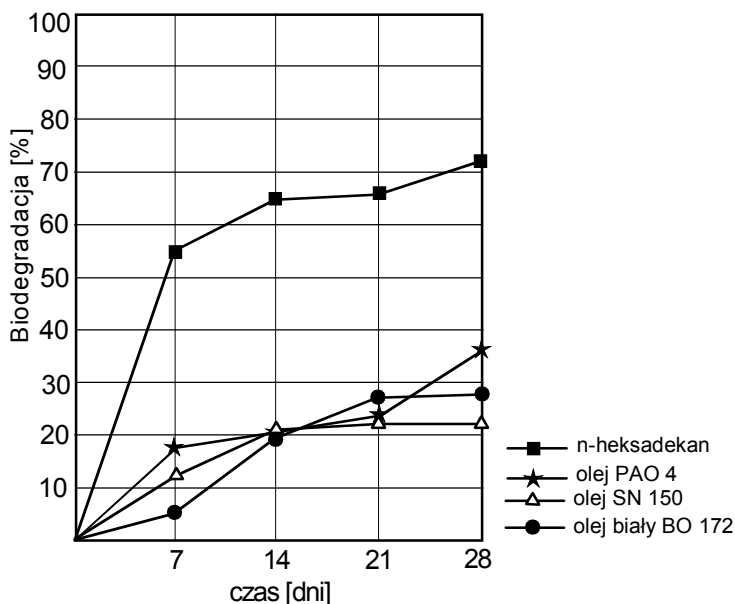
Wyznaczone w teście CEC większe wartości wstępnej biodegradowalności olejów w porównaniu z całkowitą biodegradowalnością wskazują, że część węglowodorów ulega przemianom do metabolitów o strukturze alkoholi i kwasów karboksylowych. Te nowe struktury, w porównaniu do wyjściowych węglowodorów, mogą być zaakumulowane w komórkach mikroorganizmów lub rozpuszczone w wodzie, i nie są ekstrahowane przez rozpuszczalnik stosowany w teście CEC, w którym analizowane jest stężenie związków wyjściowych metodą IR. To właśnie jest przyczyną otrzymania większych wartości wstępnej biodegradowalności olejów w porównaniu do otrzymanych wartości ostatecznej biodegradowalności. Warto też zauważyć, że część powstałych z węglowodorów metabolitów ulega dalszej, ostatecznej biodegradacji, o czym świadczą wyniki testu ISO 14593, według którego mierzona była ilość wytworzonego CO₂ jako produktu końcowych przemian całej cząsteczki węglowodoru bądź jej fragmentu.

Na podstawie wyników biodegradowalności w grupie olejów mineralnych od SAE 10 do HC-6 można stwierdzić, że wraz ze wzrostem udziału węgla parafinowego w strukturze węglowej średniej cząsteczki oleju (%C_P), zwiększa się podatność na biodegradację. Ponieważ udział węgla w strukturze parafinowej koreluje ze wskaźnikiem lepkości oleju, można przewidywać, że oleje mineralne o wysokich wskaźnikach lepkości, jak oleje Grupy III, będą się charakteryzowały większą podatnością na biodegradację w porównaniu do mineralnych olejów konwencjonalnych, w których za niższy wskaźnik lepkości odpowiadają węglowodorowe struktury z pierścieniem, to znaczy węglowodory naftenowe i aromatyczne. A więc za niższy poziom wstępnej i całkowitej biodegradacji konwencjonalnych olejów odpowiedzialne są występujące w nich jedno-, dwu-, a nawet trzypierścieniowe struktury z podstawnikami izoparafinowymi, a tym samym sumaryczna zawartość %C_N i %C_A w węglowej strukturze średniej cząsteczki oleju.

Porównując z kolei biodegradowalność oleju białego BO 172, z którego całkowicie usunięto węglowodory aromatyczne, z olejem SN 150, zawierającym w swoim składzie węglowodory aromatyczne (%C_A 6,8), można zauważyć, że wyznaczone w testach wartości wstępnej oraz całkowitej biodegradowalności są zbliżone dla tych olejów. Można więc sądzić, iż węglowodory aromatyczne o strukturze alkilobenzenu z długimi, rozgałęzionymi łańcuchami mogą ulegać we wstępnej fazie biodegradacji przemianom metabolicznym, które w kolejnych etapach mogą być wyhamowane przez niekorzystne elementy w strukturze łańcucha, co wyjaśniono przy omawianiu zasad metabolizmu węglowodorów aromatycznych i naftenowych.

Dodatkowych informacji o przebiegu biodegradacji olejów mogą dostarczać krzywe biodegradacji odzwierciedlające jej postępowanie w czasie testu. Na rysunku 24 przedstawiono dla wybranych olejów bazowych, różniących się sposobem otrzymywania, ich krzywe biodegradacji wyznaczone za pomocą testu ISO 14593. Dla porównania zamieszczono krzywą biodegradacji *n*-heksadekanu, reprezentującego węglowódor uznawany za łatwo biodegradowalny. Porównując krzywe biodegradacji, można stwierdzić, iż badane oleje ulegają znacznie słabiej biodegradacji w porównaniu z *n*-heksadekanem. Widać też, że dla oleju SN 150 i oleju białego BO 172 już po 21 dniu testu uzyskano fazę plateau

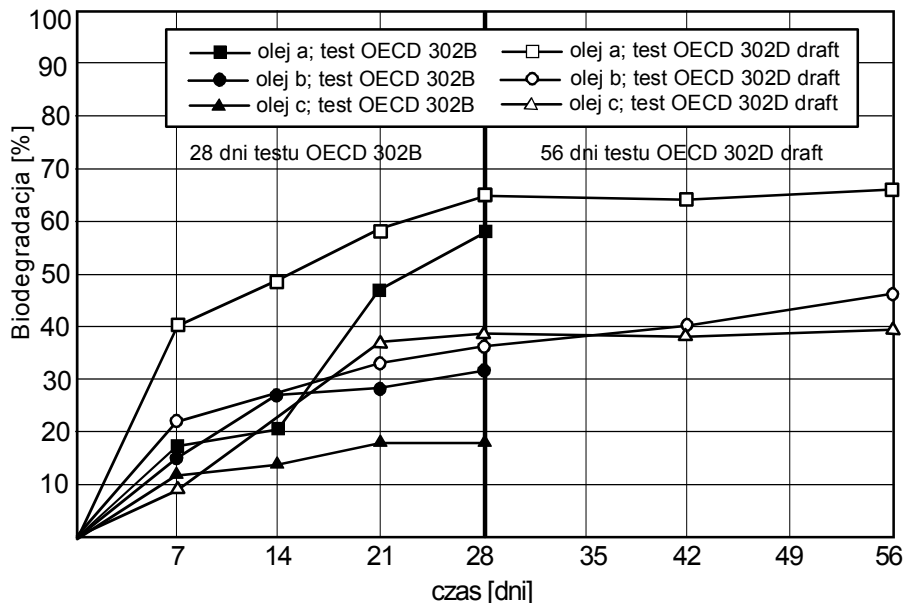
i wyznaczony poziom ich całkowitej biodegradacji wyniósł odpowiednio 23% i 28%. Może to świadczyć o tym, że tylko niektóre związki w tych olejach ulegają ostatecznej biodegradacji, lub utworzone metabolity uległy tylko częściowo biodegradacji do CO₂ z powodu blokad w strukturach, hamujących dalszy metabolizm.



Rys. 24. Krzywe biodegradacji olejów bazowych i *n*-heksadekanu wyznaczone w teście ISO 14593 oceniającym całkowitą biodegradację związków

Badany olej PAO 4, który jest kompozycją związków izoparafinowych, tj. uwodornionych trimerów 1-dekenu (> 80%) oraz dimerów i tetramerów 1-dekenu (< 20%) również ulega znacznie wolniej biodegradacji w porównaniu z *n*-heksadekanem. W 28 dniu testu jego stopień całkowitej biodegradacji wyniósł 36%. Na krzywej biodegradacji PAO nie występuje faza plateau jak dla olejów SN 150 i OB 172, a więc charakteryzuje się potencjalną zdolnością do biodegradacji. Wzrost stopnia biodegradacji świadczy o enzymatycznych zmianach struktur izoparafinowych i powstawaniu podczas testu metabolitów, których struktury całkowicie lub częściowo ulegają ostatecznej biodegradacji do CO₂. Prawdopodobnie przedłużenie czasu trwania testu pozwoliłoby wykazać znacznie wyższy stopień biodegradacji oleju PAO 4.

Spostrzeżenie to zostało potwierdzone wynikami testu CONCAWE, tj. OECD 302D (draft) (rys. 25), który obok testu OECD 302B został zastosowany do oceny potencjalnej zdolności do biodegradacji oleju PAO 4, oleju SN 150 oraz oleju poliolestonego o strukturze tetra(sec-kapronianu)PE, który w teście ISO 14593 (OECD 310) nie spełniał kryterium oleju szybko biodegradowalnego (rys. 17b).



Rys. 25. Wyniki potencjalnej biodegradowalności uzyskane na podstawie testów OECD 302B i OECD 302D (draft) dla: tetra(sec-kapronianu)PE – olej a; PAO 4 – olej b; SN 150 – olej c

Rysunek 25 ilustruje krzywe biodegradacji otrzymane dla estrowego oleju o strukturze tetra(sec-kapronianu)PE, oleju PAO 4 oraz konwencjonalnego oleju mineralnego SN 150. Oleje te nie osiągnęły wymaganego poziomu biodegradacji w testach oceniających szybko biodegradowalność i zgodnie z wytycznymi OECD dokonano ich oceny pod względem potencjalnej zdolności do biodegradacji według testów OECD 302. Na podstawie uzyskanych wyników (rys. 25) można stwierdzić, że olej estrowy tetra(sec-kapronian)PE, chociaż nie należy do szybko biodegradowalnych, może być uznany za olej o potencjalnej zdolności do całkowitej biodegradacji w warunkach tlenowych (spełnia kryterium $> 60\%$ biodegradacji). Oleje PAO 4 i SN 150 należy zakwalifikować do olejów, które mają potencjalną zdolność do biodegradacji i będą ulegać wstępnej biodegradacji (spełniają kryterium uzyskania poziomu ponad 20% biodegradacji). Dla oleju PAO 4 po 56 dniach testu również nie uzyskano fazy plateau, co wskazuje na możliwość osiągnięcia znacznie większej biodegradacji w przypadku przedłużenia testu. Podobny wzrost postępu biodegradacji PAO 4 zaobserwował Carpenter [154] w wydłużonym teście CEC L-33-T-82 wyznaczającym wstępną biodegradowalność.

Porównując wyniki testu OECD 302D (draft) i testu 302B, w którym wprowadzono zmodyfikowaną procedurę w celu pokonania trudności związanych z analizą rozтворów z trudno rozpuszczalnymi substancjami, należy stwierdzić, że wyniki testu OECD 302D (draft) wydają się bardziej wiarygodne, gdyż jest on opracowany dla

substancji trudno rozpuszczalnych, do których należą oleje. Wyniki testu OECD 302B, pomimo zastosowania specjalnie zmodyfikowanej procedury do badań wodnej dyspersji olejowej, wydają się znacznie zaniżone, na co niewątpliwie ma wpływ niejednorodność prób roztworów testowych pobieranych do oznaczenia ChZT, wynikająca ze słabej rozpuszczalności w wodzie olejów węglowodorowych.

W przypadku olejów, których nie można zakwalifikować do tzw. łatwo biodegradowalnych, oznaczanie ich potencjalnej biodegradowalności pozwala uzyskać informacje umożliwiające oszacowanie ich oddziaływania na środowisko.

4.6.3.2.1. Wnioski z oceny biodegradowalności olejów węglowodorowych

Na podstawie przedstawionej analizy informacji literaturowych oraz wyników własnych badań należy stwierdzić, że w grupie olejów węglowodorowych, zarówno mineralnych jak i syntetycznych, a szczególnie o klasach lepkości ISO VG 22–100, najczęściej stosowanych do produkcji olejów smarowych, nie są spotykane oleje charakteryzujące się wstępną biodegradowalnością ponad 80-procentową lub ostateczną biodegradowalnością ponad 60-procentową, wymaganą przy kwalifikowaniu olejów bazowych do produkcji tzw. olejów akceptowanych przez środowisko.

Znacznie słabsza podatność na biodegradację olejów węglowodorowych, zawierających w zależności od lepkości oleju od 25 do 45 atomów węgla w średniej cząsteczce, w porównaniu do olejów estrowych, których cząsteczki mogą być zbudowane z 50–60 a nawet większej ilości atomów węgla, wynika przede wszystkim ze wstępnego mechanizmu ich biodegradacji. Kiedy cząsteczki oleju estrowego ulegają hydrolizie, powstają metabolity o mniejszej masie molowej, które są łatwiej dostępne dla mikroorganizmów i w zależności od struktury ulegają kolejnym etapom biodegradacji. W przypadku olejów węglowodorowych pierwszy etap metabolicznych przemian zachodzi przede wszystkim na końcach łańcuchów w strukturach węglowodorów zarówno izoparafinowych, naftenowych, jak i aromatycznych. Taka przemiana nie powoduje zmniejszenia struktur powstałych metabolitów, a tym samym kolejne etapy możliwych przemian w dużym stopniu zależą od wielkości węglowodorów budujących olej oraz od budowy łańcuchów, stanowiących ich istotne elementy. Oleje o niższych klasach lepkości, tj. ISO VG 10–46, a więc o mniejszym rozmiarze cząstek (C_{25} – C_{30}), kiedy charakteryzują się dużym udziałem struktur parafinowych i bardzo wysokim wskaźnikiem lepkości (do takich należą niekonwencjonalne oleje mineralne Grupy III, a także olej PAO 4) mogą ulegać wstępnej biodegradacji powyżej 50, a nawet 60%, co zależy od ich budowy chemicznej. Ostateczna biodegradowalność tych olejów będzie jednak o 10–20% mniejsza od biodegradowalności wstępnej, gdyż jest ona jeszcze bardziej uzależniona od budowy chemicznej węglowodorów. W przypadku olejów o wyższych klasach lepkości rozmiar zarówno wstępnej, jak i ostatecznej biodegradacji będzie mniejszy, na co ma wpływ wielkość cząsteczek budujących lepkość oleju oraz ich budowa strukturalna.

Analizując wpływ budowy chemicznej olejów węglowodorowych na ich biodegradowalność może należałoby zwrócić większą uwagę na udział węgla parafinowych (CH_2) w porównaniu do udziału węgla z podstawnikami (C_{izo}). W przypadku ulegającego łatwo biodegradacji rozgałęzionego węglowodoru, jak np. skwalan (C_{30}) lub pristan (C_{19}) stosunek $\text{CH}_2/\text{C}_{\text{izo}}$ wynosi powyżej 2. Natomiast oleje Grupy III jak i oleje konwencjonalne charakteryzują się wartością $\text{CH}_2/\text{C}_{\text{izo}}$ około 1 lub poniżej [38, 40]. Wydaje się, iż większy stosunek $\text{CH}_2/\text{C}_{\text{izo}}$, a szczególnie powyżej wartości 2, to większa szansa na korzystną strukturę łańcuchów izoparafinowych ze względu na ich metabolizm w szlaku β -oksydacji. Ale takie zaprojektowane struktury olejów węglowodorowych dotyczyć mogą raczej niekonwencjonalnych, syntetycznych olejów, np. typu PAO 4 lub pokrewnych EOP (ethylene- α -olefin-polimer) [34], poli(internal-olefin)PIO [155] lub olejów otrzymywanych jako produkty GTL, a więc z gazu, w wyniku syntezy Fischera–Tropscha.

Biorąc pod uwagę produkowane obecnie oleje węglowodorowe, należy stwierdzić, że wraz ze wzrostem udziału węgla parafinowego w strukturze węglowej średniej cząsteczki oleju ($\%C_p$) zwiększa się podatność na biodegradację. Ponieważ udział węgla w strukturze parafinowej koreluje ze wskaźnikiem lepkości oleju, można przewidywać, że oleje mineralne o wysokich wskaźnikach lepkości, jak oleje Grupy III, będą się charakteryzowały większą podatnością na biodegradację w porównaniu do mineralnych olejów konwencjonalnych, w których za niższy wskaźnik lepkości i biodegradowalność odpowiadają węglowodorowe struktury z pierścieniem, to znaczy węglowodory naftenowe i aromatyczne.

Chociaż olejów mineralnych nie można zaliczyć do łatwo biodegradowalnych, jak np. oleje estrowe lub niektóre oleje typu PAG, to należy oznaczać ich potencjalną zdolność do biodegradacji zgodnie z ustalonymi standardowymi testami (ISO, OECD). Taka ocena pozwala na oszacowanie ich oddziaływania na środowisko, jak i dokonywanie optymalnego wyboru oleju bazowego do produkcji materiałów smarowych eksploatowanych na terenach chronionych, a także dostarcza wiedzy przy projektowaniu nowych materiałów smarowych zarówno o lepszych właściwościach użytkowych, jak i mniejszej szkodliwości dla środowiska.

4.6.3.3. Ocena wpływu budowy chemicznej olejów typu polialkilenoglikoli na ich biodegradowalność

Oleje bazowe o strukturze polialkilenoglikoli (PAG), określane często polieterami, należą według klasyfikacji API do Grupy V. Informacje literaturowe dotyczące ich biodegradowalności i przemian metabolicznych przez wiele lat były znacznie skromniejsze w porównaniu z informacjami dotyczącymi węglowodorów i estrów. W ciągu ostatnich 20 lat polietylenoglikole (PEG) i polipropylenoglikole (PPG), jak również ich kopolimery i alkilenowe pochodne znajdują coraz powszechniejsze zastosowanie w produkcji surfaktantów i poliuretanów, w przemyśle farmaceutycznym i kosmetycznym i wielu innych dziedzinach, w tym w otrzymywaniu materiałów smarowych

[82–84]. Przyczyniło się to do zwiększenia zainteresowania oceną biodegradowalności PAG i mechanizmami ich biodegradacji [157, 161].

W opracowaniu Pittera i Chudoby [96] podsumowującym uzyskane do 1990 r. wyniki badań biodegradowalności substancji chemicznych w środowisku wodnym, biodegradowalność PAG i mechanizmy ich biologicznego rozkładu są słabo rozpoznane, a informacje dotyczą przede wszystkim PEG. Według autorów [96] PEG o małej masie molowej i łańcuchu zakończonym grupami hydroksylowymi należą do związków ulegających szybkiej biodegradacji w środowisku wodnym. Wzrost ilości grup oksyetylenowych w łańcuchu powoduje wzrost średniej masy molowej PEG i wpływa na zmniejszenie biodegradowalności. PEG o dużej masie cząsteczkowej nie ulegają łatwo biodegradacji, co tłumaczone jest problemami transportu dużych cząsteczek przez błony komórkowe mikroorganizmów. Ujemnie na biodegradowalność PEG wpływa podstawienie grup –OH kończących łańcuch cząsteczki grupami alkilowymi. Takie ugrupowanie alkilowo-eterowe nie pozwala na mikrobiologiczną degradację PEG według przedstawionego przez autorów mechanizmu, który polega na hydrolitycznym rozerwaniu wiązania eterowego między dwoma ostatnimi w łańcuchu jednostkami oksyetylenu, z uwolnieniem dwuwęglowych związków. Mechanizm biodegradacji PEG przedstawiony przez autorów odpowiada mechanizmowi biodegradacji beztlenowej opisanej w późniejszych latach [157].

Opublikowane w ciągu ostatnich lat prace podsumowujące wyniki badań dotyczących oceny biodegradowalności PEG i PPG [157–161] dostarczają kolejnych informacji wyjaśniających mechanizm ich biodegradacji. Między innymi Kawai ze wsp. [157, 158] wyjaśniają, iż istotą tlenowej biodegradacji PEG i PPG w środowisku wodnym są przemiany zachodzące pod wpływem mikroorganizmów na końcach łańcuchów cząsteczek PAG. Początkowy etap biodegradacji polega na przekształceniu grup alkoholowych w grupy karboksylowe, po czym następuje rozerwanie ostatniego wiązania eterowego w łańcuchu. Istotnym więc warunkiem biodegradacji PAG jest obecność grupy –OH na końcu łańcucha. Eterowe pochodne PAG, w których łańcuchy zakończone są grupami alkiloeterowymi, mogą nie ulegać biodegradacji, co wyjaśniałoby słabe wyniki biodegradowalności PAG prezentowane w niektórych publikacjach przy porównaniu ich z innymi olejami bazowymi [10, 118].

Na podstawie wieloletnich badań mechanizmu biologicznej degradacji PEG i PPG w środowisku wodnym stwierdzono, że zapoczątkowanie degradacji PEG związane jest z utlenianiem grupy alkoholowej do grupy karboksylowej i wymaga udziału enzymów typu alkoholowych i aldehydowych dehydrogenaz PEG, których obecność wykazano w bakteriiach osadu czynnego wykorzystywanego w testach biodegradacji PEG. Okazało się jednak, że bakterie degradujące PEG nie degradują PPG. W bakteriiach osadu czynnego stosowanych do biodegradacji PPG dopiero po adaptacji następuje indukcja odpowiednich enzymów typu alkoholowych dehydrogenaz PPG, których obecność jest niezbędna do zapoczątkowania I etapu biodegradacji PPG (utlenianie grup alkoholowych), po którym następuje szybki postęp biodegradacji

PPG. Okres adaptacji osadu czynnego, w którym indukowane są odpowiednie enzymy został również zaobserwowany przez autorkę monografii w czasie testów oceniających biodegradowalność wybranych polialkilenoglikoli i omówiony w pracy [162].

Chociaż mechanizmy przemian metabolicznych PPG i PAG o budowie kopolimerów nie zostały jeszcze ostatecznie wyjaśnione, prezentowane są wyniki oceny biodegradowalności PAG uzyskane na podstawie różnych testów [74, 82, 159–161]. W opracowaniu omawiającym możliwości stosowania PAG jako komponentów materiałów smarowych [74] przedstawiono udostępnione przez Union Carbide Corp. wyniki oceny biodegradowalności PAG, uzyskane w 28-dniowych testach Sturma (ISO 9439) z użyciem jako inokulum bakterii wydzielonych z osadu czynnego miejskiej oczyszczalni ścieków. Dla trzech serii różniących się budową strukturalną PAG uzyskano następujące wyniki:

- W serii PAG o strukturze homopolimerów tlenku propylenu, z łańcuchem zakończonym z jednej strony grupą hydroksylową, a z drugiej butyloeterową, uzyskano stopień biodegradacji powyżej 84% dla PPG o masie molowej od 340 do 1000 oraz niższe stopnie degradacji 48% i 23% odpowiednio dla PPG o masie molowej 1500 i 2500.
- W serii PAG o strukturze kopolimerów (50:50 EO/PO), z łańcuchem zakończonym z jednej strony grupą hydroksylową, a z drugiej butyloeterową, uzyskano najwyższy stopień biodegradacji 93% dla PAG o masie 520 i odpowiednio mniejsze wartości biodegradacji, tj. 45% i 7% dla PAG o masach molowych 1700 i 3900.
- W serii PAG o strukturze kopolimerów (75:25 EO/PO) typu dioli (łańcuchy zakończone z dwóch stron grupami –OH) uzyskano stopień biodegradacji 71% dla PAG o masie molowej ok. 2500 i 8% dla PAG o masie molowej 12000.

Na podstawie przedstawionych wyników stwierdzono, że polialkilenoglikole (PAG) należą do substancji ulegających biodegradacji i szybkość biodegradacji zależy od średniej masy molowej PAG.

Przedstawione w literaturze dane dotyczące biodegradacji PEG i PPG [157–160] częściowo wyjaśniają mechanizm ich tlenowej biodegradacji w środowisku wodnym, ale prognozowanie zasięgu ostatecznej biodegradacji PAG jest raczej trudne. W porównaniu do polietylenoglikoli, polipropylenoglikole oraz polialkilenoglikole o strukturze kopolimerów charakteryzują się bardziej skomplikowaną budową chemiczną, gdyż mogą mieć budowę prostołańcuchową (typ dioli) lub rozgałęziony łańcuch (typy trioli), a także na końcach łańcuchów mogą występować pierwszorzędowe lub drugorzędowe grupy alkoholowe lub ugrupowania alkiloeterowe, jak w PAG omawianych powyżej. Poza tym PEG należą do rozpuszczalnych w wodzie, a PPG o masie molowej powyżej 1000 g/mol oraz wysokocząsteczkowe PAG typu kopolimerów z przewagą w łańcuchu struktur oksypropylenowych należą do nierozpuszczalnych w wodzie.

Zgodnie ze standardowymi procedurami testowymi, w ramach badań realizowanych przez autorkę przeprowadzono ocenę biodegradowalności polialkilenoglikoli o różnej budowie chemicznej w celu określenia wpływu struktury PAG na stopień ich tlenowej biodegradacji w środowisku wodnym.

Ocenie biodegradacji w środowisku wodnym poddano zarówno polioksyalkilendiole, jak i -triole oraz ich estrowe pochodne, których charakterystykę przedstawiono w tabeli 7.

Tabela 7. Charakterystyka badanych PAG i ich estrowych pochodnych

Typ i nazwa PAG	Struktura PAG		Średnia masa molowa [g/mol]	Lepkość w 40 °C [mm ² /s]	Wskaźnik lepkości
	Udział EO i PO % EO % PO	Inicjator polimeryzacji			
P – 400 DE P – 400	polioksyetylenodiol 100% EO	glikol etylenowy	350 520	41,0 20,0	143 203
R – 7PO DE R – 7PO	polioksypropylenodiol 100% PO	glikol propylenowy	450 620	33,0 19,1	104 148
R – D1012E DE R – D1012E	polioksyalkilendiole 20% EO, 80% PO	glikol propylenowy	1120 1300	72,5 59,4	177 221
R – PE-40 DE R – PE-40	polioksyalkilendiole 60% EO, 40% PO	glikol propylenowy	2500 2670	267,5 228,0	222 241
R – TG600E TE R – TG600E	polioksyalkilientriole 20% EO, 80% PO	gliceryna	500 670	97,4 27,7	59 155
R – 330 TE R – 330	polioksyalkilientriole 20% EO, 80% PO	gliceryna	3600 3770	270,6 253,0	210 222

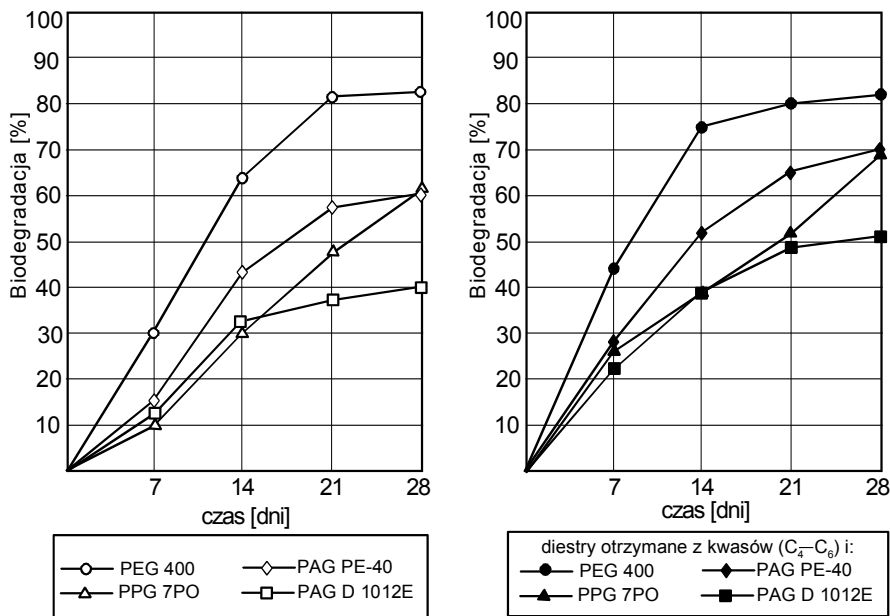
P = Polikol, R = Rokopol; DE – diestrowa lub TE – triestrowa pochodna badanego PAG i mieszaniny kwasów karboksylowych C₄–C₆.

Badane PAG wybrano jako reprezentatywne z dużej grupy Polioli i Rokopoli produkowanych przez Z.Ch. „Rokita” S.A., ocenianych przez autorkę i współpracowników w aspekcie ich zastosowania jako olejów bazowych [82–84, 162, 163]. Wybrane do badań PAG różniły się średnią masą molową, liniową (diole) i rozgałęzioną (triole) budową cząsteczki zależną od inicjatora polimeryzacji oraz budową strukturalną łańcuchów, wynikającą z różnego udziału tlenu etylenu i tlenu propylenu zastosowanych w syntezie PAG.

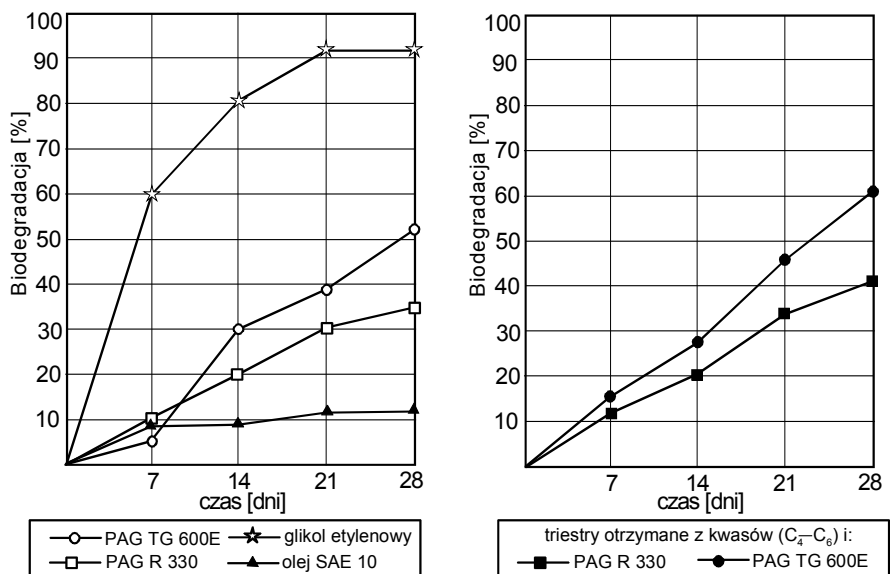
Badane estrowe pochodne otrzymano w wyniku estryfikacji wybranych PAG mieszaniną kwasów monokarboksylowych C₄–C₆ (masłowy, walerianowy, kapronowy), wykorzystywaną jako tani substrat estryfikacji odzyskany z odpadu przemysłowego [55, 67–69, 82–84].

Ponieważ badane PAG i ich estrowe pochodne stanowiły próby olejów bazowych zarówno rozpuszczalnych, jak i nierozpuszczalnych w wodzie, przeprowadzono badania ich biodegradacji na podstawie ISO 9888 (OECD 302B Zahn–Wellens/EMPA Test), lecz z zastosowaniem zmodyfikowanej procedury opisanej w punkcie 4.6.2.

Wyniki oceny biodegradowalności badanych PAG i ich estrowych pochodnych, zilustrowane jako krzywe biodegradacji (uzyskane w zmodyfikowanym teście ISO 9888), przedstawiono na rys. 26 i 27.



Rys. 26. Krzywe biodegradacji uzyskane w zmodyfikowanym teście ISO 9888 dla polioksyaliklenoglikoli (homopolimerów: PEG 400, PPG 7P i kopolimerów: PAG PE-40, PAG D 1012E) oraz ich diestrowych pochodnych



Rys. 27. Krzywe biodegradacji uzyskane w zmodyfikowanym teście ISO 9888 dla polioksyaliklenotrioli oraz ich triestrowych pochodnych

Dodatkowo na rysunku 27 zamieszczono krzywą biodegradacji glikolu etylenowego (zalecanego w teście jako wzorzec łatwo biodegradowalny – pozwalający ocenić poprawność testu) oraz krzywą biodegradacji testowanego dla porównania z PAG oleju mineralnego SAE 10/95, który został scharakteryzowany jako słabo biodegradowalny na podstawie 28-dniowego testu ISO 14593 (OECD 310), gdy jego ostateczna biodegradacja osiągnęła maksymalny poziom 21% (rys. 23).

Otrzymane dla badanych PAG wyniki biodegradacji wykazały, że homopolimery tlenu etylenu, tj. Polikol 400 (PEG 400), ulegają łatwiej biodegradacji w porównaniu z homopolimerami tlenu propylenu – Rokopol 7PO (PPG 7PO). Uzyskane dla tych PAG wartości całkowitej biodegradacji (na koniec testu) wynosiły odpowiednio 82% i 62%. Polioksyalkilenodiol z większym udziałem struktur oksyetylenowych (EO) w kopolimerze ulegają łatwiej biodegradacji niż kopolimery z większym udziałem struktur oksypropylenowych (PO). Uzyskane dla Rokopol PE-40 (PAG PE-40) i dla Rokopol D1012E (PAG D 1012E) wartości całkowitej biodegradacji wynosiły odpowiednio 60% i 40%.

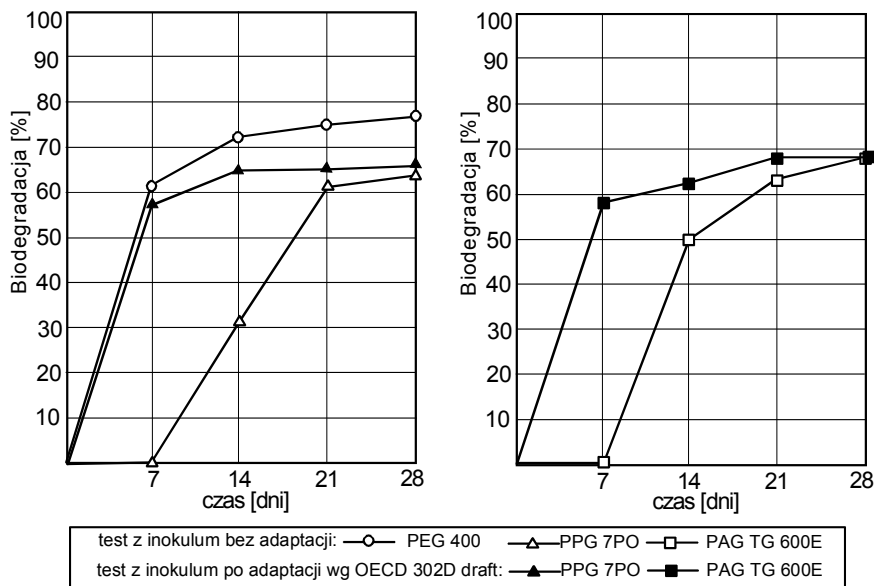
Polioksyalkilenotrioli o rozgałęzionej strukturze cząsteczki, otrzymanych jako kopolimery 20% EO i 80% PO, nie można zaliczyć na podstawie wyników testu Zahn–Wellensa do szybko biodegradowalnych w środowisku wodnym. Jednak można zauważyć, że zarówno Rokopol TG600E (PAG TG 600E), jak i Rokopol 330 (PAG R 330) wykazują wzrost biodegradacji wraz z czasem testu i po 28 dniach ich krzywe biodegradacji nie wykazują tzw. fazy plateau, szczególnie w porównaniu ich postępu degradacji z bazowym olejem mineralnym SAE 10/95.

Modyfikacja chemiczna struktury polioksyalkilenodiolu i -trioli przez przekształcenie grup hydroksylowych w ugrupowania estrowe powoduje zmianę niektórych właściwości PAG rozpatrywanych w aspekcie zastosowania jako baz olejowych. Różnice we właściwościach PAG i ich estrowych pochodnych zależą od udziału grup hydroksylowych w średniej cząsteczce, a tym samym od liczby grup estrowych wprowadzanych do struktury PAG [82].

Zastąpienie grup funkcyjnych –OH grupami estrowymi w wyniku reakcji z kwasami monokarboksylowymi nC_4-C_6 spowodowało między innymi:

- zmniejszenie lepkości kinematycznej,
- poprawę wskaźnika lepkości,
- obniżenie temperatury płynięcia,
- poprawę podatności na biodegradację w środowisku wodnym.

Otrzymane wyniki oceny całkowitej biodegradacji (po 28 dniach testu) wykazały, że w przypadku Polikolu 400, który charakteryzuje się dużą podatnością na biodegradację (82%), modyfikacja jego struktury na drodze estryfikacji kwasami $n-C_4-C_6$ nie wpływa na ostateczny wynik, chociaż porównanie krzywych biodegradacji na rys. 26 świadczy o tym, że diester Polikolu 400 ulega szybciej biodegradacji niż Polikol 400. Podobnie w przypadku diestru Rokopol 7PO można zauważyć wyższy stopień biodegradacji w poszczególnych dniach testu w porównaniu z Rokopolem 7PO. Po 28 dniach testu diestry osiągnęły poziom biodegradacji 70%, a Rokopol 7PO niemodyfikowany 62%.



Rys. 28. Krzywe biodegradacji polialkilenoglikoli uzyskane w teście ISO 14593 z zastosowaniem inokulum nieadaptowanego i adaptowanego

W przypadku polioksyalkilenodiolu Rokopol D1012E i Rokopol PE-40, jak również polioksyalkilenotriolu Rokopol TG 600E i Rokopol R 330, zmodyfikowanie ich struktur przez zastąpienie grup $-OH$ grupami estrowymi spowodowało korzystny wpływ na szybkość biodegradacji oraz wzrost (od kilku do kilkunastu procent) stopnia całkowitej biodegradacji po 28 dniach testu. Można więc z tej serii badań wnioskować, że estrowe pochodne PAG poprawiają ich biodegradowalność w przeciwieństwie do eterowych pochodnych, które utrudniają biodegradację.

Znamienne jest to, że w teście Zahn–Wellensa (ISO 9888) z wyjątkiem Polikolu P 400 i jego diestrowych pochodnych żaden z pozostałych badanych PAG i ich estrowych pochodnych nie osiągnął fazy plateau, świadczącej o zaniku procesu biodegradacji. Wydawało się więc słuszne przeprowadzenie testu zgodnie ze standardową procedurą umożliwiającą przedłużenie testu w celu określenia ostatecznego poziomu biodegradacji badanych PAG. Z tego względu zdecydowano się przeprowadzić testy według procedury ISO 14593, przygotowując warunki testu odpowiadające metodzie OECD 310, zalecanej do wyznaczania szybkiej biodegradowalności, oraz przygotowując adaptowane inokulum do badanych PAG zgodnie z procedurą CONCAWE Test, tj. metody OECD 302 (draft) zalecanej do oznaczania potencjalnej biodegradowalności z przedłużonym powyżej 28 dni testem.

Okazało się, że w warunkach testu ISO 14593 (OECD 310), dla Rokopolu 7PO (PPG 7PO) i Rokopolu TG 600E (PAG TG 600E) uzyskano wyższy poziom biodegradacji (rys. 28) niż w teście Zahn–Wellensa (rys. 26). Wyniki testu ISO 14593,

w którym biodegradowalność oznacza się na podstawie wydzielanego CO₂ jako ostatecznego produktu biodegradacji, wydają się bardziej obiektywne w porównaniu do wyników testu Zahn–Wellensa ze zmodyfikowaną procedurą oznaczania ChZT.

Śledząc postęp biodegradacji w czasie testu ISO 14593 z inokulum nieadaptowanym, który ilustrują krzywe biodegradacji na rys. 28 można zauważyć, że w porównaniu z Polikolem 400 (PEG 400), Rokopole 7PO i TG 600E (PPG 7PO i PAG TG 600E) w 7 dniu testu wykazywały brak biodegradowalności, a następnie między 7 a 21 dniem testu bardzo szybki postęp biodegradacji.

Kiedy śledzono postęp biodegradacji w równoległe prowadzonym teście według procedury ISO 14593, ale z inokulum adaptowanym (wg OECD 302D draft), stwierdzono, że w 7 dniu testu uzyskano poziom biodegradacji dla PPG 7PO i PAG TG 600E powyżej 50%, a po 14 i 21 dniu uzyskano już fazę plateau (a więc nie kontynuowano testu po 28 dniu). Wyniki testu ISO 14593 wykazały, że oprócz Polikolu 400 również Rokopol 7 PO i Rokopol TG 600E można zaliczyć do szybko biodegradowalnych. Brak postępu biodegradacji PPG 7PO i PAG TG 600 do 7 dnia testu z inokulum nieadaptowanym i w kolejnych dniach szybki wzrost, a także szybki postęp ich biodegradacji już w początkowym okresie w teście z adaptowanym inokulum, potwierdza teorię Kawaii [157], iż biodegradacja polioksyalkilenoglikoli z łańcuchami oksypropylenowymi jest zapoczątkowana przemianami grup alkoholowych na końcu łańcucha w karboksylowe. Etap ten wymaga zaangażowania enzymów typu alkoholowe dehydrogenazy, które są indukowane w mikroorganizmach podczas ich adaptacji do degradowanych PAG.

4.6.3.3.1. Wnioski z oceny biodegradowalności olejów typu PAG

Ocena biodegradowalności wykazała, że oleje bazowe typu polioksyalkilenoglikoli o zakresie lepkości 30–250 mm²/s (w 40 °C) w porównaniu do olejów węglowodorowych charakteryzują się większą podatnością na biodegradację, jeżeli na końcach łańcucha PAG znajdują się grupy –OH lub grupy estrowe.

Polialkilenoglikole o masie molowej do 1000 g/mol, zarówno homopolimery tlenku etylenu i homopolimery tlenku propylenu, jak i kopolimery tych tlenków, należą do łatwo biodegradowalnych.

Stopień ostatecznej biodegradacji i szybkość procesów biodegradacji olejów typu PAG o strukturze typu polioksypropylenodioli i -trioli oraz strukturze kopolimerów zależy od średniej masy molowej, decydującej również o lepkości PAG (im większa, tym wolniejszy przebieg biodegradacji) oraz od udziału grup oksyetylenowych i oksypropylenowych w strukturze kopolimerów (im większy udział grup oksyetylenowych, tym większy zasięg biodegradacji).

O postępie biodegradacji PAG w warunkach tlenowych w środowisku wodnym decyduje nie tylko budowa chemiczna PAG, ale również inne czynniki, w tym mikroorganizmy biorące udział w przemianach metabolicznych PAG. W przypadku polietyle-

noglikoli w mikroorganizmach występują konstytutywne enzymy typu alkoholowych i aldehydowych dehydrogenaz pozwalających na szybki postęp biodegradacji PEG. W przypadku glikoli polipropylenowych w mikroorganizmach osadu czynnego indukowane są enzymy typu alkoholowych dehydrogenaz PPG, co przedłuża czas rozpuszczenia ich biodegradacji o okres konieczny do adaptacji mikroorganizmów do PPG.

Zastosowanie inokulumu adaptowanego do badanych PAG nie zwiększa końcowego wyniku biodegradacji, ale pozwala na szybsze osiągnięcie fazy plateau w teście. Można więc zamiast adaptacji mikroorganizmów przedłużyć test biodegradacji PAG o czas, który na krzywej biodegradacji odczytuje się jako fazę adaptacji.

Test CEC L 33-A-93 nie może być stosowany do oceny biodegradowalności PAG, gdyż niektóre z nich należą do rozpuszczalnych w wodzie lub też tworzące się metabolity są rozpuszczalne w wodzie. Poza tym, gdy testowane są homopolimery lub kopolimery oksypropylenowe, istnieje duże prawdopodobieństwo, że stosowane w teście CEC rozpuszczalniki mogą wstrzymywać adaptację mikroorganizmów i indukcję enzymów niezbędnych do zapoczątkowania degradacji PAG. Dlatego przy porównywaniu wyników biodegradacji uzyskanych w teście CEC, dla różnego typu olejów bazowych, nie powinny być zamieszczane zakresy biodegradowalności PEG i PPG, co niestety można spotkać w licznych publikacjach.

5. Wpływ budowy chemicznej bazowych olejów na ich wybrane właściwości eksploatacyjne

Do najważniejszych właściwości olejów bazowych, stosowanych do produkcji materiałów smarowych o określonej charakterystyce eksploatacyjnej, należą:

- właściwości lepkościowe,
- płynność w niskich temperaturach,
- stabilność termooksydacyjna,
- odparowalność według NOACKA (lotność),
- stabilność hydrolityczna (szczególnie istotna w przypadku olejów estrowych).

Właściwości te odnoszą się również do wszystkich ważniejszych grup gotowych olejów smarowych. Oczywiście poza tymi właściwościami analizowanych jest wiele innych, np.: właściwości tribologiczne, liczba kwasowa, pozostałość po koksowaniu, pozostałość po spopieleniu, zawartość stałych ciał obcych, zawartość wody, punkt anilinowy i inne. Specjalne właściwości, jak np. współczynnik stratności dielektrycznej czy napięcie przebicia, odnoszą się do olejów izolacyjnych, a jeszcze inne kontrolowane są jako cechy specjalne, związane tylko z jednym rodzajem olejów. Zakres analiz i badań właściwości fizykochemicznych różnego typu olejów bazowych, odzwierciedlający ich charakterystykę eksploatacyjną, jest znacznie szerszy, ale szczegółowe ich omówienie wykracza poza zakres prezentowanej pracy.

Dla zilustrowania wpływu budowy chemicznej na właściwości użytkowe bazowych olejów węglowodorowych, estrowych oraz o budowie polioksyalkilenoglikoli zaprezentowano analizę ich właściwości reologicznych, stabilności termooksydacyjnej oraz stabilności hydrolitycznej. Wybrane właściwości rozpatrywane w powiązaniu z przedstawioną wcześniej oceną podatności na biodegradację bazowych olejów o różnej budowie chemicznej pozwalają wyjaśnić trudności związane z projektowaniem i otrzymywaniem nowoczesnych materiałów smarowych. Zaprezentowane wyniki analiz mogą ułatwiać podejmowanie decyzji dotyczącej doboru olejów bazowych do określonych zastosowań. Szczególnie gdy się oczekuje, aby otrzymany z nich materiał smarowy charakteryzował się ograniczonym negatywnym wpływem na środowisko lub kwalifikował się do materiałów określanych jako akceptowane przez środowisko naturalne.

5.1. Budowa chemiczna a właściwości reologiczne olejów bazowych

Charakterystyki reologiczne (lepkości w temperaturach dodatnich i ujemnych, wskaźnik lepkości, graniczna temperatura pompowalności i temperatura płynięcia)

należą do podstawowych właściwości najczęściej stosowanych przy opisie jakości i porównaniach fizykochemicznych właściwości olejów smarowych.

Lepkość, najogólniej definiowana jako miara tarcia wewnętrznego cieczy, jest wyznaczana najczęściej jako lepkość dynamiczna (wyrażana w mPa·s lub cP) lub lepkość kinematyczna (wyrażana w mm²/s lub cSt, której wielkość wynika ze stosunku lepkości dynamicznej do gęstości wyznaczonej w tej samej temperaturze).

Na podstawie lepkości można oceniać zachowanie się olejów w określonych węzłach tarcia. Jest więc ona jedną z podstawowych właściwości uwzględnianych przy doborze substancji smarowych, mających za zadanie zmniejszenie tarcia i ochronę przed zużyciem smarowanych elementów w warunkach ich pracy. Współczynnik tarcia, zależny od grubości warstwy oleju znajdującego się między współpracującymi powierzchniami elementów trących, jest proporcjonalny do iloczynu lepkości dynamicznej (η) i prędkości przesuwających się powierzchni (V), a odwrotnie proporcjonalny do obciążenia P , co wyrażane jest bezwymiarowym parametrem $\eta V/P$ nazwanym liczbą Herseya [19]. Dla zapewnienia w węzle tarcia najkorzystniejszych warunków, tzw. smarowania hydrodynamicznego musi być zatem dobrany materiał smarowy o optymalnej lepkości. Ponieważ prędkości (V) i obciążenia (P) w różnego typu węzłach tarcia mogą się bardzo różnić, więc oleje smarowe stosowane w eksploatacji reprezentują całą gamę olejów o różnych lepkościach. Dlatego też dla przemysłowych olejów smarowych, dla których lepkość jest podstawowym kryterium ich doboru do określonych układów tribologicznych, powszechnie jest stosowana międzynarodowa klasyfikacja lepkościowa wg ISO 3448 [17, 164, 165]. Definiuje ona 18 klas lepkościowych, oznaczanych jako ISO VG 2 do 1500. Oleje są do tych klas kwalifikowane na podstawie oznaczeń ich lepkości kinematycznej w 40 °C (PN ISO 3104).

Klasyfikacja lepkościowa samochodowych olejów silnikowych oparta na międzynarodowym systemie SAE J 300 [166, 167] wymaga znacznie szerszych badań właściwości lepkościowych, obejmujących oznaczenie:

- lepkości kinematycznej w 100 °C (wyrażanej w mm²/s),
- lepkości dynamicznej w ujemnej temperaturze (tzw. maksymalnej lepkości strukturalnej wyrażanej w mPa·s),
- granicznej temperatury pompowności (tj. temperatury, w której olej osiąga lepkość 60 000 mPa·s),
- lepkości dynamicznej w 150 °C (oznaczanej przy dużych naprężeniach ścinających, tj. 10⁶·s⁻¹) określanej jako HT/HS (*High Temperature/High Shear*).

W charakterystyce lepkościowo-temperaturowej olejów smarowych pomocnym parametrem jest wskaźnik lepkości (WL), określany też indeksem wiskozowym (VI). Jest on empiryczną wartością liczbową obliczaną na podstawie lepkości kinematycznej badanego oleju wyznaczonej w 40 i w 100 °C i dwóch wzorcowych olejów (o WL = 0 i WL = 100) charakteryzujących się lepkością w 100 °C taką samą jak olej badany (PN-79/C 04013 zgodna z ISO 2909). Przy czym olej o WL = 0 wykazuje dużą zależność lepkości od temperatury, a olej o WL = 100 charakteryzuje się znacznie mniejszą zależnością lepkości od temperatury.

Charakterystykę reologiczną olejów smarowych uzupełnia często taka właściwość jak temperatura płynięcia. Określa ona najniższą temperaturę, w której obserwuje się jeszcze płynność badanego oleju podczas jego oziębiania w znormalizowanych warunkach (PN ISO 3016). Spośród wielu standardowych metod, oceniających płynność oleju w niskiej temperaturze [168, 169], temperatura płynięcia jest właściwością, którą najszybciej bez skomplikowanej aparatury można analizować, co pozwala oszacować zachowanie się oleju w zmiennych warunkach otoczenia, a przede wszystkim w ujemnej temperaturze [168, 170].

Wiele informacji dotyczących wpływu struktury węglowodorów oraz składu chemicznego olejów mineralnych na lepkość, wskaźnik lepkości i temperaturę płynięcia zawiera praca [37]. Znacznie skromniejsze informacje dotyczące wpływu budowy chemicznej olejów estrowych oraz olejów typu polialkilenoglikoli (PAG) na ich właściwości reologiczne zawierają opracowania dotyczące olejów syntetycznych, zawarte w publikacjach [21] i [22].

Tabela 8. Porównanie właściwości reologicznych olejów bazowych o różnej budowie chemicznej

Oznaczenie	SAE 10/95	PAO 4	Tetra(<i>n</i> -C ₆)PE	Rokopol 7P (PAG)
Lepkość kinematyczna w 40 °C [mm ² /s]	34,5	17,9	19,4	33,5
Lepkość kinematyczna w 100 °C [mm ² /s]	5,6	4,1	4,3	5,4
Wskaźnik lepkości	94	128	136	93
Temperatura płynięcia [°C]	-15	< -60	< -60	-39
Średnia masa molowa [g/mol]	388	410	528	424
Wzór średniej cząsteczki	C ₂₈ H _{52,5}	C _{29,2} H _{59,6}	C ₂₉ H ₅₂ O ₈	C ₂₁ H ₄₄ O ₈

Zazwyczaj przy omawianiu wpływu budowy chemicznej na właściwości reologiczne olejów podawana jest informacja, że w olejach określonej grupy wzrost lepkości i temperatury płynięcia związany jest ze zwiększeniem średniej masy molowej związków tworzących kompozycję oleju. Jeżeli jednak zwiększenie masy powoduje zwiększenie lepkości, to zmiana charakterystycznych elementów struktury może ten efekt niwelować lub wzmacniać i jednocześnie wpływać korzystnie lub nie na pozostałe właściwości oleju. Porównanie właściwości przedstawionych w tabeli 8, oznaczonych dla olejów bazowych takich, jak: konwencjonalny olej mineralny SAE 10/95, syntetyczny olej węglowodorowy PAO 4 oraz polioleostrowy olej tetra(*n*-C₆)PE i olej o budowie polioksypropylenodiolu tj. Rokopol 7P, wskazuje, że większy wpływ na lepkość i temperaturę płynięcia mogą mieć charakterystyczne elementy struktury związków tworzących olej niż średnia masa molowa. Analizując chemiczną budowę olejów prezentowanych w tabeli 8 warto zauważyć, że:

• Węglowodorowe oleje SAE 10/95 i PAO 4, pomimo bardzo zbliżonej średniej masy molowej, charakteryzują się różną lepkością, wskaźnikami lepkości oraz temperaturą płynięcia, a PAO 4 o większej masie molowej ma mniejszą lepkość i bardzo niską temperaturę płynięcia. W grupie olejów węglowodorowych istotny wpływ będą miały inne elementy struktury [37], a nie tylko średnia masa molowa, co ilustruje tabela 9.

Tabela 9. Wpływ elementów struktury na właściwości olejów węglowodorowych

Właściwość	Wzrost \bar{M} wynikający z wydłużenia łańcucha	Zmiany w strukturze przy stałej \bar{M}		
		Krótkie podstawniki w łańcuchu	Pojedyncze długie podstawniki w centralnej części łańcucha	Pierścienie w łańcuchu
Lepkość	↑ (+)	↑ (+)	↑ (+)	↑ (+/-)
Wskaźnik lepkości	↑ (+)	↓ (-)	↑ (+)	↓ (-)
Temperatura płynięcia	↑ (-)	↓ (+)	↓ (+)	↓ (+)
Odparowalność	↓ (+)	↑ (-)	↓ (+)	↓ (+/-)
Biodegradowalność	(+/-)	↓ (-)	(+/-)	↓ (-)

↑ – wzrost ↓ – spadek (+) – efekt korzystny (-) – efekt niekorzystny

(+/-) – w zależności od innych elementów struktury może wystąpić efekt korzystny lub nie

Tabela 10. Wpływ zróżnicowania struktury estrów na właściwości olejów

Właściwość	Wzrost \bar{M} wynikający z wydłużenia łańcucha	Liniowość cząsteczki	Wzrost rozgałęzienia łańcuchów	Wzrost rozgałęzienia cząsteczki (wynikający z liczby grup estrowych)
Lepkość	+	-	+	+
Wskaźnik lepkości	+	+	-	+/-
Temperatura płynięcia	-	-	+	zależy od symetrii cząsteczki +/-
Smarność	+	+	-	zależy od symetrii cząsteczki +/-
Stabilność hydrolityczna	+	-	+	-
Stabilność termooksydacyjna	-	+	-	+
Biodegradowalność	+/-	+	-	+

(+) – efekt korzystny (-) – efekt niekorzystny

(+/-) – w zależności od innych elementów struktury może wystąpić efekt korzystny lub nie

- Porównując oznaczone właściwości dla oleju tetra(n -C₆)PE i olejów węglowodorowych widać, że przy znacznie większej masie molowej zarówno lepkość poliolestru, jak i jego temperatura płynięcia zbliżone są do wartości oznaczonych dla PAO 4, co wskazuje na istotny wpływ grup estrowych na właściwości reologiczne oraz inne właściwości oleju, co ilustruje tabela 10.

- Porównując olej typu PAG o budowie polioksypropylenodiolu, tj. Rokopol 7P, z poliolestrom olejem, można zauważyć, że przy porównywalnej liczbie atomów tlenu w strukturze cząsteczki i mniejszej liczbie atomów węgla i tym samym mniejszej masie molowej, Rokopol 7P charakteryzuje się większą lepkością i temperaturą płynięcia. O właściwościach Rokopolu 7P decyduje specyficzna struktura łańcuchów, w których co trzecią pozycję zajmuje atom tlenu.

Analiza budowy kilkunastu polioksyalkilenodioli i -trioli, produkowanych przez Z.Ch. „Rokita” S.A., z których wybrane opisano w tabeli 7 (p. 4.6.3.3) i w tabeli 15 (p. 5.2.5), oraz przeprowadzona ocena ich właściwości w aspekcie wykorzystania PAG jako olejów bazowych [82–84] wykazała, że:

- Lepkość, wskaźnik lepkości, temperatura płynięcia zależą zarówno od średniej masy molowej, jak i budowy strukturalnej łańcuchów, a także liniowej lub rozgałęzionej budowy cząsteczek PAG.

- Większa średnia masa molowa, wynikająca z dłuższych łańcuchów PAG, pozwala uzyskać oleje o większej lepkości; ale przy zbliżonej masie molowej i budowie łańcucha polioksyalkilenotriole o rozgałęzionej strukturze cząsteczek charakteryzują się większą lepkością niż polioksyalkilenodirole o liniowych cząsteczkach.

- Homopolimery tlenku etylenu charakteryzują się większą lepkością i wyższym wskaźnikiem lepkości niż homopolimery tlenku propylenu i w PAG o budowie kopolimerów większy udział tlenków etylenu pozwala uzyskać oleje o większych lepkościach i wyższych wskaźnikach lepkości.

- Homopolimery tlenku etylenu charakteryzują się dodatnimi temperaturami płynięcia, co stanowi niepożądaną właściwość dla zastosowania jako olejów smarowych. Natomiast homopolimery tlenku propylenu i kopolimery tlenku etylenu i tlenku propylenu charakteryzują się niskimi temperaturami płynięcia (ok. -30 °C). Jest więc możliwość takiego doboru PAG o określonej strukturze, aby przy wymaganej lepkości i wysokim wskaźniku lepkości uzyskać oleje o pożądanych właściwościach niskotemperaturowych.

- Homopolimery tlenku etylenu i homopolimery tlenku propylenu (o masie molowej poniżej 900) są rozpuszczalne w wodzie, natomiast kopolimery wykazują ograniczoną rozpuszczalność (szczególnie polioksyalkilenotriole o większej masie molowej). Wzrost udziału grup oksypropylenowych w kopolimerze i wzrost masy molowej powoduje, że PAG nie rozpuszczają się w wodzie.

Ocena właściwości polioksyalkilenodioli i -trioli, wybranych z szerokiej gamy PAG oferowanych przez Z.Ch. „Rokita” S.A., wykazała, że reprezentują one oleje bazowe o lepkości kinematycznej w 40 °C od 30 do 270 mm²/s i wskaźniku lepkości

powyżej 100, a nawet 200, o niskiej temperaturze płynięcia oraz dobrych właściwościach smarnych, co czyni je przydatnymi do komponowania syntetycznych olejów smarowych [82–84].

Poza tym, jak wykazały wyniki oceny biodegradowalności (p. 4.6.3.3), badane polioksyalkilenodiole i -triole charakteryzują się znacznie większą podatnością na biodegradację w porównaniu do olejów węglowodorowych, a polialkilenoglikole o masie molowej < 1000 g/mol, zarówno homopolimery tlenku etylenu i homopolimery tlenku propylenu, jak i kopolimery, można zaliczyć do łatwo biodegradowalnych.

Szybkość procesu biodegradacji PAG w środowisku wodnym w warunkach tlenowych zależy od:

- budowy ich łańcuchów, gdyż homopolimery tlenku etylenu ulegają szybciej biodegradacji w porównaniu z homopolimerami tlenku propylenu,
- liczby grup oksyetylenowych i oksypropylenowych w strukturze kopolimerów (im większy udział grup oksyetylenowych, tym wyższy stopień biodegradacji),
- średniej masy molowej, która również decyduje o lepkości PAG (im większa lepkość PAG, tym wolniej przebiega biodegradacja).

Analiza wpływu elementów struktury na właściwości olejów bazowych o różnej budowie chemicznej pokazuje, że na lepkość i właściwości lepkościowo-temperaturowe, a także inne właściwości olejów ma wpływ zarówno średnia masa molowa, jak i różny sposób rozgałęzienia w strukturze cząsteczki, a także obecność grup funkcyjnych takich jak estrowe. To stymuluje zainteresowanie różnego typu olejami estrowymi, których właściwości można przewidywać i modyfikować już na etapie projektowania struktury estrów, uwzględniając przy tym możliwości doboru do ich syntez alkoholi i kwasów o odpowiedniej strukturze.

Otrzymywanie olejów estrowych o dużej czystości i jednorodnej, zaplanowanej strukturze jest uzasadnione wtedy, gdy można uzyskać oleje o odpowiednich właściwościach eksploatacyjnych do określonych zastosowań. Możliwość wykorzystania do ich produkcji odnawialnych surowców [7], komponowania olejów estrowych z olejami mineralnymi oraz olejami typu PAO, a przede wszystkim otrzymanie wysokiej jakości olejów o budowie pozwalającej na ich szybką biodegradację w środowisku [171] – to duże wyzwanie dla przemysłu chemicznego i producentów olejów smarowych.

Analizując przedstawiony w tabeli 10 wpływ struktury estrów na właściwości olejów, można stwierdzić, że uzyskanie oleju charakteryzującego się odpowiednią lepkością i właściwościami eksploatacyjnymi oraz dużą podatnością na rozkład biologiczny jest zadaniem dość złożonym, albowiem elementy struktury pozwalające na zapewnienie jednej z cech eksploatacyjnych mogą utrudniać osiągnięcie innych.

I tak na przykład cząsteczki o liniowej budowie, wykazujące większą biodegradowalność niż ich rozgałęzione analogi, charakteryzują się także wysokimi wskaźnikami lepkości i dobrą stabilnością termooksydacyjną. Z drugiej strony, estry złożone wyłącznie z liniowych kwasów i alkoholi będą charakteryzowały się słabszą odpornością

hydrolityczną i małymi lepkościami, a wydłużenie łańcucha kwasu lub alkoholu pozwoli uzyskać większą lepkość, powodując niestety niekorzystny wzrost temperatury płynięcia.

Wprowadzenie rozgałęzionych struktur do budowy cząsteczki sprzyja zwiększeniu lepkości, obniża temperaturę płynięcia i może zwiększać stabilność hydrolityczną. Jeśli jednak do syntezy zostaną zastosowane wyłącznie alkohole i kwasy o rozgałęzionych cząsteczkach, to powstały ester może charakteryzować się gorszą biodegradowalnością.

W przypadku gdy do otrzymywania poliolestrów zastosowane zostaną wyłącznie kwasy karboksylowe mające podstawniki przy α -węglu, powstaje efekt tzw. zawady sterycznej zwiększający odporność oleju na hydrolizę, a ich biodegradacja będzie utrudniona.

W celu uzyskania estrowej bazy olejowej o korzystnych właściwościach eksploatacyjnych i jednocześnie dużej biodegradowalności, konieczne jest zastosowanie zarówno komponentów o cząsteczkach rozgałęzionych, jak i liniowych.

5.2. Wpływ budowy chemicznej na stabilność termooksydacyjną olejów

Kiedy oleje smarowe przedostają się do środowiska naturalnego, ich biodegradacja rozpatrywana jest jako proces pożądaných biochemicznych przemian struktur związków tworzących oleje bazowe, a ich ostatecznym efektem jest całkowity rozkład oleju do CO_2 , H_2O i biomasy. Jakikolwiek zmiany budowy chemicznej związków olejowych w czasie eksploatacji są niepożądane, chociaż są one nieuniknione z powodu działania takich czynników, jak podwyższona temperatura i ciśnienie, kontakt z tlenem atmosferycznym i katalityczne oddziaływanie metali. Zmiany struktur związków stanowiących kompozycję olejową są główną przyczyną degradacji właściwości eksploatacyjnych olejów, które przejawiają się między innymi zmianami lepkości, temperatury płynięcia i zapłonu, wydzielaniem się osadów, szlamów, wzrostem liczby kwasowej oleju powodującej jego korozyjne oddziaływanie na smarowane elementy.

Dlatego też stabilność termooksydacyjna jest jedną z istotnych właściwości oleju, pozwalającą ocenić zdolność oleju do zachowania składu, a więc chemicznej struktury składników i tym samym właściwości fizykochemicznych i eksploatacyjnych. Często stabilność termooksydacyjna określana jest również jako odporność olejów na utlenianie [18] lub odporność na starzenie się oleju [37, 172].

Wiedza pozwalająca wyjaśniać i przewidywać wpływ składu chemicznego oleju na reakcje zachodzące podczas utleniania, będące przyczyną degradacji właściwości oleju, ma istotne znaczenie przy doborze oleju bazowego do określonych zastosowań i przy projektowaniu nowych olejów.

Na stabilność gotowych olejów smarowych ma wpływ nie tylko skład chemiczny olejów bazowych, ale również zawartość dodatków uszlachetniających, a zwłaszcza

inhibitorów utleniania. Jednak o doborze dodatków, ich ilości i rodzaju, decyduje struktura chemiczna i wynikająca z niej stabilność oleju bazowego [173].

Od prawie 100 lat realizowane są badania w celu ustalenia korelacji pomiędzy składem chemicznym olejów bazowych i ich kompozycji z dodatkami uszlachetniającymi a zmianami ich właściwości fizykochemicznych, zachodzącymi w warunkach eksploatacji.

Do dzisiaj w rozważaniach, mających na celu ustalenie optymalnego składu chemicznego ze względu na termooksydacyjną stabilność olejów mineralnych, uwzględniana jest koncepcja „optymalnej aromatyczności” olejów bazowych, przedstawiona przez Fuchsa w publikacji z 1942 r. [174], wskazująca na działanie związków aromatycznych i związków siarki zawartych w oleju jako naturalnych inhibitorów utleniania. Teoria ta, w wielu pracach rozwijana i wyjaśniana [37, 40, 175–179], wskazuje na istotną rolę minimalnej zawartości związków aromatycznych przy optymalnym ich stosunku do zawartości związków siarki, co wywołuje synergiczny efekt ich działania jako inhibitorów utleniania zarówno w konwencjonalnych (Grupa I API), jak i niekonwencjonalnych (Grupa II i III API) olejach mineralnych.

Wraz z rozwojem technik analitycznych i postępem w badaniach nad kinetyką reakcji, uzupełniane są informacje na temat wpływu budowy chemicznej olejów na ich termooksydacyjną stabilność.

Rezultaty tych badań przyczyniły się między innymi do zwrócenia uwagi na oleje syntetyczne, szczególnie na PAO – o najbardziej zbliżonej budowie do grupy węglowodorów parafinowych w olejach, charakteryzujących się większą termooksydacyjną stabilnością w porównaniu do grupy węglowodorów aromatycznych i naftenowych [33, 34, 44, 45, 180].

Wyniki wieloletnich badań nad mechanizmem utleniania i procesem starzenia olejów roślinnych [181–186] pozwalają projektować i otrzymywać syntetyczne oleje estrowe o optymalnej chemicznej strukturze [46, 50, 187–191].

5.2.1. Metody oceny stabilności termooksydacyjnej olejów

Ocena stabilności termooksydacyjnej olejów pozwala więc scharakteryzować trwałość oleju w czasie pracy, w określonych temperaturach, przy dostępie powietrza, i tym samym służy do oceny przydatności eksploatacyjnej oleju oraz do przewidywania okresów wymiany oleju w urządzeniu.

Testy termooksydacyjnej stabilności, w których następuje degradacja struktury chemicznej olejów i zmiana ich właściwości, służą zarówno do badań olejów bazowych, jak i gotowych materiałów smarowych. Badania te pozwalają oszacować odporność olejów na starzenie podczas eksploatacji. Do oznaczania stabilności termooksydacyjnej olejów stosuje się wiele standardowych metod, różniących się zarówno budową aparatury, w której utleniający jest olej, jak i warunkami utleniania (czynnik utleniający, np. powietrze lub tlen, ciśnienie, temperatura), obecnością lub brakiem katalizatorów metalicznych itp.

Tabela 11. Znormalizowane metody testowe oceny stabilności termooksydacyjnej olejów

Norma	Warunki	Czas	Wielkości mierzone
ASTM D4871-88 (test termooksydacyjnej stabilności w uniwersalnej aparaturze) PN-67/C-04080	Masa próbki: do 100 g (100 ml) Temp.: 50–375 °C Powietrze/O ₂ /N ₂ : 1,5–13 l/h;	Brak określeń ramowych Często: 4×6 h	Różne parametry (np. lepkość, liczba kwasowa, masa, liczba jodowa, temp. płynięcia i zapłonu)
IP 48 DIN 51352 PN-91/C-04191 PN-80/C-0417 (test odporności na utlenianie olejów smarowych)	40 ml oleju Temp.: 200 °C Powietrze: 15 l/h	2×6 h	Zmiana lepkości kinematycznej Zmiana pozostałości po koksowaniu
ASTM D4636-86 PN-97/C-04365 Badanie działania korodującego i odporności na utlenianie olejów	Metody: A, B, C Ilość oleju: 200 ml, 165 ml, 100 ml Temp.: 100–360 °C (najczęściej: 175 i 204 °C) Różne kat. Powietrze: 3–10 l/h	Próby pobierane kolejno, co 8 i 16 h optymalny czas: 96 h	Różne parametry (np. lepkość, liczba kwasowa, masa oleju i płytek, zawartość osadów)
ASTM D 2893 DIN 51586 PN-91/C- 04086 Ocena odporności na utlenianie olejów smarowych z dodatkiem EP	300 ml oleju Temp.: 95 °C lub 120 °C Powietrze: 10 l/h	312 h	Zmiana lepkości [%] Ilość wydzielonych osadów
BAADER Test DIN 51554 Oznaczenie termooksydacyjnej stabilności olejów mineralnych	60 ml oleju Temp.: 95 °C Powietrze Kat.: Cu	72 h	Zmiana lepkości [%] Zmiana liczby kwasowej

Zastosowanie odpowiednio wybranej metody testowej i przeprowadzenie testu w określonych standardowych warunkach pozwala na porównanie wyników oceny stabilności termooksydacyjnej olejów przeprowadzanej w różnych laboratoriach, a także dostarcza informacji wykorzystywanych w praktyce przy produkcji materiałów smarowych.

Często efekty utleniania analizowane są na podstawie zmian określonych właściwości olejów, np. lepkości, liczby kwasowej lub zdolności do tworzenia pozostałości po koksowaniu. Dodatkowo można wykreślać tzw. krzywe starzenia ilustrujące zmiany wybranych parametrów w funkcji czasu, temperatury. Niektóre oznaczenia polegają na określaniu tzw. okresu indukcyjnego, wyznaczanego na przykład na podstawie spadku ciśnienia tlenu w układzie testowym z badanym olejem. Dobór metody zależy od rodzaju oleju i założonego celu badań. Innych informacji oczekuje się od badań olejów bazowych, a innych w przypadku oceny gotowych olejów smarowych.

Tabela 12. Znormalizowane metody testowe oceny stabilności termooksydacyjnej olejów
(ocena jakości eksploatacyjnej olejów)

Norma	Warunki	Czas	Wielkości mierzone
ASTM D943-81 IP 157 DIN 51587 PN-83/C-04149 Ocean odporności na utlenianie olejów turbinowych i hydraulicznych	300 ml oleju obecność wody Temp.: 95 °C O ₂ : 3 l/h Kat.: Cu i Fe	Czas do osiągnięcia określonej wartości liczby kwasowej	Czas utleniania do osiągnięcia liczby kwasowej 2 mg KOH/g
ASTM D2272-85 IP 229 Ocena stabilności oksydacyjnej w bombie rotacyjnej	50 g oleju, 5 g wody Temp.: 150 °C O ₂ ($p = 6,2$ bar) Kat.: Cu (spirala)	Czas do spadku ciśnienia	Czas spadku ciśnienia od 6,2 o 1,75 bar
CIGRE 15-04-01-73 IP280 PN-76/C-04131 Badanie odporności termooksydacyjnej inhibitowanych olejów turbinowych	25 g oleju Temp.: 120 °C O ₂ : 1 l/h Kat.: naftian żelaza i miedzi	164 h	Okres indukcyjny Liczba kwasowa Zawartości osadów

W tabelach 11 i 12 przedstawiono najczęściej stosowane znormalizowane oznaczenia stabilności oksydacyjnej, ujęte w normach polskich i zagranicznych.

Jak widać istnieje cała gama różnych norm, których zastosowanie zależy od: warunków aparaturowych laboratorium, charakteru badanego produktu oraz jego ilości, i możliwości dostosowania metody do indywidualnych potrzeb. Istotny jest również kierunek badań. Gdy nadrzędnym celem jest charakterystyka porównawcza produktu i poznanie właściwości produktu przed i po procesie oksydacji, preferowane są metody przedstawione w tabeli 11.

Gdy natomiast nadrzędnym celem jest ocena właściwości eksploatacyjnych oleju i mierzony jest czas potrzebny do zmiany określonej wielkości do założonego normą poziomu, stosowane są metody przedstawione w tabeli 12. Zaprezentowane normy nie obejmują wszystkich standardowych metod stosowanych do oceny odporności olejów na utlenienie. Często w standardowych procedurach wprowadzane są modyfikacje warunków utleniania. Na przykład oceniając stabilność termooksydacyjną olejów estrowych, należy tak dobrać warunki, aby proces utleniania nie zachodził w obecności wody. Przy porównywaniu termooksydacyjnej stabilności olejów często analizowane są tzw. indukcyjne czasy utleniania olejów, wyznaczone za pomocą technik skaningowej kalometrii różniczkowej [188, 189, 192].

W ocenie termooksydacyjnej degradacji olejów stosowane są także metody, które umożliwiają analizę zmian budowy chemicznej związków olejowych przed i po utle-

nieniu. Do tego celu stosuje się: metody analizy spektralnej w zakresie podczerwieni (IR) i ultrafioletu (UV), chromatografii żelowej, chromatografii gazowej połączonej ze spektroskopią masową (GC/MS) oraz metody magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR ^{13}C) [173, 193, 194].

Badania stabilności termooksydacyjnej olejów estrowych, stosowanych w silnikach odrzutowych, wykonywane są również nowoczesnymi technikami analizy jonizacji chemicznej połączonej ze spektroskopią masową (CI/MS) oraz metodą laserowej desorpcji i jonizacji połączonej ze spektroskopią masową (MALDI/MS) [195]. Przykładem innej metody jest chromatografia cieczowa połączona z techniką jonizacji typu „elektrospray” sprzężonej ze spektroskopią masową (LC/ESI/MS) [196], służąca do badań produktów starzenia olejów estrowych.

Stabilność oksydacyjną materiałów smarowych można też oceniać metodą mikrooksydacji, która polega na utlenieniu oleju w cienkiej warstwie i analizie powstających osadów, lżejszej i cięższej frakcji w ciekłych produktach oraz stopnia odparowania oleju, porównując parametry struktury olejów wyznaczone techniką NMR. Metoda ta znalazła zastosowanie w badaniach termooksydacyjnej stabilności olejów mineralnych Grupy II i III [197].

5.2.2. Wyniki oceny stabilności termooksydacyjnej wybranych olejów bazowych różniących się budową chemiczną

W celu zilustrowania złożoności problemu analizy wpływu budowy chemicznej olejów bazowych na ich termooksydacyjną stabilność w tabeli 13 i na rysunku 29 zaprezentowano wyniki badań ukierunkowanych na ocenę wpływu termooksydacyjnej degradacji olejów na zmianę ich właściwości.

Przedmiotem badań były oleje bazowe o różnej budowie chemicznej, należące do olejów poddanych ocenie biodegradowalności w standardowych testach (p. 4.6.3). Symbole badanych olejów, których wyniki prezentuje tabela 13 i rysunek 29, oznaczają odpowiednio:

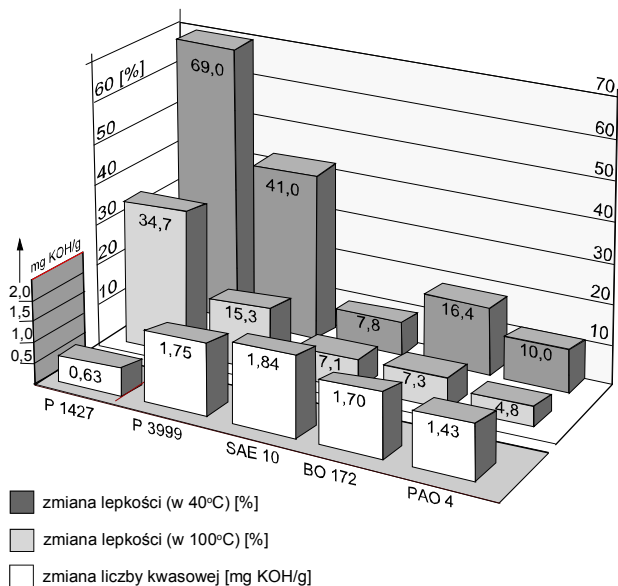
- P 1427 – olej polioleostrowy PRIOLUBE 1427 (vide str. 71);
- P 3999 – olej polioleostrowy PRIOLUBE 3999 (vide str. 71);
- PAO 4 – olej PAO 4 otrzymany jako syntetyczny olej węglowodorowy o nazwie Nexbase 2004, produkowany przez Neste Oil N. V., będący kompozycją uwodornionych oligomerów 1-decenu (ok. 80% trimerów 1-decenu i 20% dimerów i tetramerów 1-decenu) (dodatkowe informacje – rys. 23);
- BO 172 – biały olej mineralny Esso Marcol 172 (vide str. 89);
- SAE 10 – konwencjonalny bazowy olej mineralny SAE 10 wyprodukowany w Rafinerii Gdańskiej S.A. (dodatkowe informacje – rys. 23).

Ocenę stabilności termooksydacyjnej badanych olejów bazowych przeprowadzono za pomocą uniwersalnej aparatury do badań odporności olejów na utlenianie, wg PN-67/C-04080 (zgodnej z ASTM D 4871 – 88).

Tabela 13. Fizykochemiczne właściwości bazowych olejów smarowych przed i po teście termooksydacyjnej stabilności

Właściwości	Oleje bazowe				
	Oleje estrowe		PAO 4	Oleje mineralne	
	P 1427	P 3999		BO 172	SAE 10 ¹⁾
Lepkość kinematyczna w 40 °C, mm ² /s (ISO 3104)	46,9 79,4	89,9 126,5	17,9 19,7	32,2 37,5	35,5 38,3
Lepkość kinematyczna w 100 °C, mm ² /s (ISO 3104)	9,5 12,8	14,4 16,6	4,1 4,3	5,5 5,9	5,6 6,0
Liczba kwasowa, mg KOH/g (ISO 6618)	0,98 1,61	0,51 2,26	0,07 1,50	0,09 1,79	0,02 1,83
Liczba jodowa, gI/100g (ISO 3961)	76 41	42 29	0,6 1,3	2,4 5,7	5,5 8,8
Temperatura płynięcia, °C (ISO 3016)	-39 -43	-30 -28	↓-50 ↓-50	-10 -8	-15 -10
Zawartość wody, ppm (ISO 12937)	320 540	360 740	45 140	60 130	65 160
Gęstość w 15 °C, kg/m ³ (ISO 3675)	905 933	920 938	811 825	860 869	865 878

¹⁾ Olej po teście ciemny, właściwości oznaczano po przesączeniu, gdyż zawierał 0,5% szlamu nierozpuszczalnego w *n*-heptanie.



Rys. 29. Zmiany lepkości kinematycznej i liczby kwasowej olejów bazowych wynikające z ich termooksydacyjnej degradacji

W czasie testu próbki olejów o masie 75 g, umieszczane w szklanym naczyniu testowym, poddawano działaniu temperatury 150 °C, w obecności suchego powietrza przepływającego przez olej z szybkością 15 l/h. Utlenianie oleju prowadzono w czterech cyklach (4 dni) po 6 godzin. Każdy z badanych olejów testowano dwukrotnie. Po zakończeniu testu, po 24 godzinach oznaczano fizykochemiczne właściwości utlenionych olejów.

Oznaczone właściwości olejów bazowych przed i po teście termooksydacyjnej stabilności, przedstawione w tabeli 13, pozwalają porównać odporność olejów na utlenianie na podstawie zmian ich właściwości, które są wynikiem przemian struktur chemicznych związków olejowych. Na rysunku 29 przedstawiono wyniki zmian lepkości kinematycznej (oznaczanej w 40 i 100 °C) oraz zmiany liczby kwasowej badanych olejów.

Analiza zmian takich właściwości, jak lepkość kinematyczna i liczba kwasowa utlenianych olejów (rys. 29) wykazuje między innymi, że największy wzrost lepkości, oznaczanej w 40 °C, zaobserwowano w oleju P 1427 (69%), mniejszy wzrost lepkości w P 3999 (41%), a najmniejszy w PAO 4 (10%) i oleju mineralnym SAE 10 (7,8%). Należy jednak podkreślić, iż olej SAE 10 po utlenieniu charakteryzował się ciemnobrązową barwą i przed oznaczaniem jego właściwości wydzielono z niego 0,5% mas. szlamu, który nie rozpuszcza się w *n*-heptanie. Otrzymane wyniki świadczą o różnym stopniu polimeryzacji i kondensacji struktur chemicznych związków olejowych.

Największe zmiany lepkości oleju P 1427 można tłumaczyć największym udziałem wiązań podwójnych, odpowiadających za małą odporność na utlenianie (tabela 13, liczba jodowa 76 g I/100 g). Poza tym różnice we wzroście lepkości kinematycznej olejów oznaczanej w 40 °C oraz w 100 °C wskazują, że do struktur chemicznych związków zostały wbudowane grupy funkcyjne zawierające tlen. W utlenionych olejach nastąpił wzrost liczby kwasowej, ale w tym przypadku najmniejsze zmiany odnotowano w oleju P 1427. Prawdopodobnie za większy wzrost liczby kwasowej w pozostałych olejach odpowiedzialna jest obecność struktur rozgałęzionych, zarówno w łańcuchu reszty kwasowej oleju estrowego P 3999, jak i w izoparafinach oleju PAO 4 oraz w węglowodorach olejów mineralnych SAE 10 i BO 172. Wiązanie C–H przy trzeciorzędowym atomie węgla zmniejsza odporność na utlenianie związków.

Analiza zmian pozostałych badanych właściwości olejów (tab. 13) wykazuje między innymi:

- Ogólne zmniejszenie liczby wiązań podwójnych w olejach estrowych P 1427 i P 3999, i wzrost liczby wiązań podwójnych w olejach węglowodorowych.

- Wzrost temperatury płynięcia w olejach mineralnych SAE 10 i BO 172, a także w oleju estrowym P 3999, co może wskazywać na destrukcję struktur rozgałęzionych zachodzącą w wyniku termooksydacyjnych przemian związków. Efekt ten może wynikać również z polikondensacji i polimeryzacji związków.

- We wszystkich olejach po utlenieniu odnotowano wzrost zawartości wody, która jest jednym z produktów termooksydacyjnych przemian w strukturach związków.

- We wszystkich badanych olejach odnotowano zwiększenie gęstości.

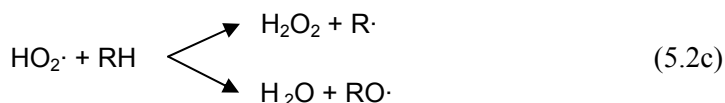
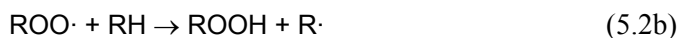
Zaprezentowane wyniki badań olejów o różnej budowie chemicznej i ich analiza wskazują na trudności, jakie pojawiają się przy interpretacji wyników dotyczących oceny i porównywania termooksydacyjnej stabilności olejów. Wydaje się więc, że podobnie jak w przypadku analizy wpływu budowy chemicznej na biodegradowalność związków bardzo przydatnym narzędziem jest znajomość mechanizmów biodegradacji, tak w przypadku oceny termooksydacyjnej stabilności olejów znajomość mechanizmu utleniania węglowodorów może pomóc w interpretacji wyników testów.

W publikacjach prezentujących wyniki badań stabilności termooksydacyjnej olejów mineralnych, syntetycznych czy też roślinnych, zmiany zachodzące pod wpływem tlenu w budowie chemicznej związków olejowych ilustrowane są często za pomocą ogólnego, 4-etapowego schematu reakcji rodnikowo-łańcuchowych:

Etap I: Zapoczątkowanie łańcucha reakcji, w którym pod wpływem takich czynników, jak temperatura, światło, tlen, katalityczne oddziaływanie metali, powstają rodniki przez rozerwanie wiązania C–C (reakcja 5.1a) i C–H (reakcja 5.1b).



Etap II: Rozwijanie (wzrost) łańcucha reakcji



Etap III: Rozgałęzienie łańcucha reakcji



Etap IV: Zakończenie reakcji łańcuchowych



Rodnikowo-łańcuchowy mechanizm utleniania olejów często określany jest jako proces samoutleniania, gdyż główne przemiany struktur związków olejowych są wynikiem przebiegających reakcji autokatalitycznych (są to przede wszystkim reakcje 5.2 i 5.3), które katalizowane są produktami kolejnych przemian.

Podany 4-etapowy mechanizm utleniania olejów nie wyjaśnia jednak wpływu różnych elementów struktur chemicznych związków olejowych na zróżnicowaną ich stabilność termooksydacyjną.

Przedstawione w dalszej części opracowania wyniki badań stabilności olejów o różnej budowie chemicznej i analiza kluczowych reakcji w mechanizmie rodnikowo-łańcuchowego utleniania związków olejowych dostarczają dodatkowych informacji o wpływie określonych elementów strukturalnych na podatność oleju na utlenianie.

5.2.3. Wpływ budowy chemicznej olejów węglowodorowych na ich stabilność termooksydacyjną

Konwencjonalne bazowe oleje mineralne, ze względu na złożoność składu wynikającą zarówno z różnych mas cząsteczkowych, jak i różnorodnych struktur węglowodorów parafinowych, naftenowych, aromatycznych, a przede wszystkim struktur mieszanych, były ważnym, a przy tym skomplikowanym przedmiotem badań realizowanych w wielu ośrodkach na świecie.

Wyniki prac dotyczących badań wpływu poszczególnych grup węglowodorów i ich struktur na stabilność termooksydacyjną olejów węglowodorowych zostały w kompleksowy sposób podsumowane przez Rasbergera w [177].

Wybrane z tej publikacji niektóre informacje, przedstawione poniżej, pozwalają dostrzec wpływ określonych elementów strukturalnych węglowodorów na zachodzące pod wpływem tlenu destrukcyjne przemiany związków olejowych oraz zrozumieć wpływ warunków termicznych na selektywność zachodzących reakcji rodnikowych, które są przyczyną istotnych różnic w produktach termooksydacyjnej degradacji olejów (jak np. w testowanych olejach SAE 10, BO 172, PAO 4).

5.2.3.1. Analiza mechanizmów utleniania i wpływu elementów struktury chemicznej na podatność na utlenianie olejów węglowodorowych

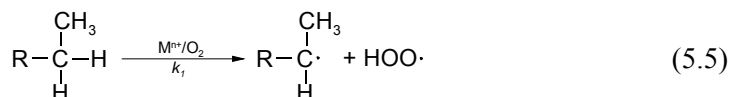
Ze względu na temperaturę można cykl termooksydacyjnych przemian węglowodorów rozpatrywać jako mechanizm autokatalitycznych reakcji utleniania zachodzących w umiarkowanych temperaturach (30–120 °C) lub jako cykl przemian zachodzących w wysokich temperaturach (>120 °C) [177].

W przedstawionym dalej mechanizmie utleniania węglowodorów w temperaturach umiarkowanych należy zwrócić uwagę na czynniki wpływające w poszczególnych etapach na proces degradacji oleju:

Etap I: Inicjowanie rodnikowej reakcji łańcuchowej

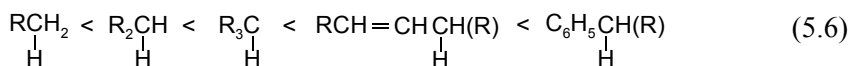
W umiarkowanych warunkach temperaturowych, w obecności tlenu atmosferycznego, rodnik węglowodorowy może powstać przez odszczepienie wodoru przez cząsteczkę tlenu, a czynnikiem katalizującym tę reakcję może być metal będący elemen-

tem konstrukcyjnym smarowanego urządzenia lub jony metali obecne w oleju w postaci różnych zanieczyszczeń





M – metal przejściowy (Co, Fe, V, Cr, Cu, Mn); R – grupa alkilowa.

Reakcje inicjacji (5.5) przebiegają wolno, ze stałą szybkością reakcji $k_1 \approx 10^{-9}-10^{-10} \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Miejsce ataku tlenu wynika z siły wiązania C–H w cząsteczce węglowodoru i elementy strukturalne węglowodorów, ze względu na zdolność do oderwania wodoru, można przedstawić w postaci ciągu wzrastającej reaktywności:



Różnice reaktywności wynikają z energii dysocjacji wiązań C–H [198] występujących w strukturach węglowodorów, przedstawionych jako wartości wyrażone w kJ/mol:

$\text{CH}_3\text{---H}$	435
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{---H}$	410
$(\text{CH}_3)_2\text{CH---H}$	398
$(\text{CH}_3)_3\text{C---H}$	381
$\text{CH}_2=\text{CH---H}$	435
$\text{CH}_2=\text{CH---CH}_2\text{---H}$	368
 ---H	469
 ---CH ₂ ---H	356

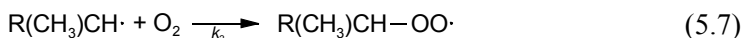
Dane te wskazują, że oderwanie wodoru jest najłatwiejsze od atomu węgla w pozycji α w stosunku do pierścienia aromatycznego, jak również od atomu węgla w pozycji α w stosunku do wiązania podwójnego w strukturze węglowodorowej.

W przypadku struktur parafinowych najłatwiej ulega oderwaniu wodorów od trzeciorzędowego atomu węgla, nieco trudniej od drugorzędowego, a najtrudniej od pierwszorzędowego atomu węgla występującego na krańcach łańcuchów. W związku z tym utlenianie *n*-parafin rozpoczyna się przez odłączenie wodoru przy drugorzędowym węglu, a w przypadku izoparafin ich najczulszym miejscem są węgle trzeciorzędowe.

Etap II: Rozwijanie rodnikowych reakcji łańcuchowych

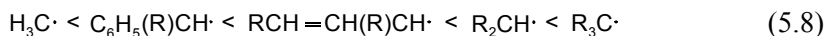
- Reakcja rodnika węglowodorowego z tlenem.

W wyniku nieodwracalnych reakcji rodników węglowodorowych z tlenem cząsteczkowym tworzą się rodniki nadtlenkowe, które są podstawowym produktem pośrednim procesu utleniania węglowodorów



Reakcja (5.7) przebiega szybko, ze stałą szybkości reakcji $k_2 \approx 10^7-10^9 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ i zależy od typu podstawników przy atomie węgla.

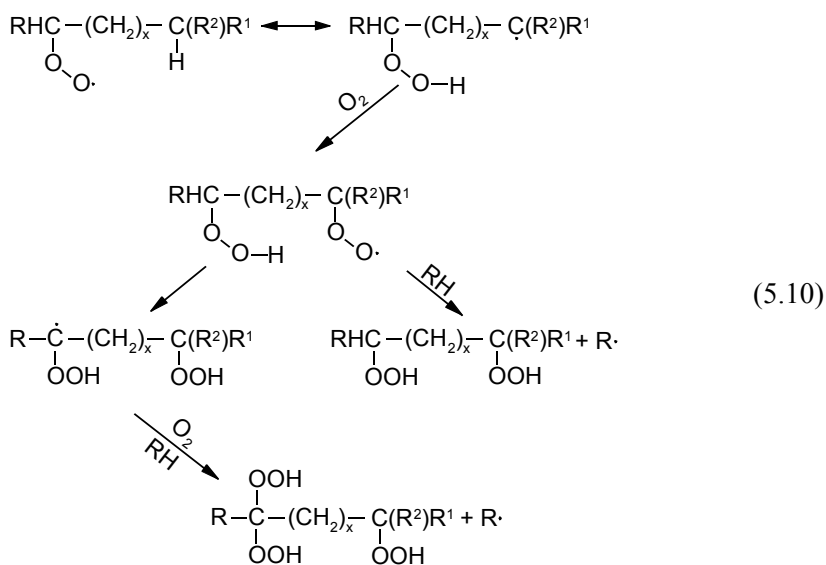
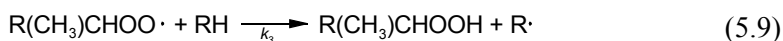
Reaktywność rodników wzrasta w następującym szeregu:



Najszybciej reagujący z tlenem trzeciorzędowy rodnik alkilowy wyjaśnia efekt szybszego utleniania izoparafina w porównaniu do *n*-parafina.

• Powstawanie hydroksynadtlenków i nowych rodników węglowodorowych.

Tworzenie hydroksynadtlenkowych struktur węglowodorowych i propagacja nowych rodników może być wynikiem zarówno reakcji rodników nadtlenkowych z innymi węglowodorami (reakcja 5.9), jak i przemian wewnątrzcząsteczkowych (reakcja 5.10)

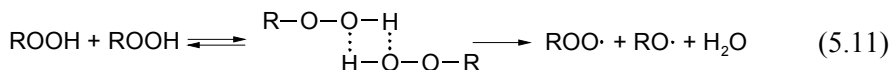


gdzie $x = 1$ lub 2 , $\text{R}^1 =$ terminalna grupa alkilowa, $\text{R}^2 =$ wodór lub grupa alkilowa.

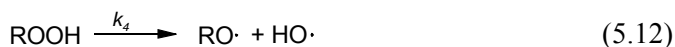
Reakcja (5.9) w porównaniu do reakcji (5.7) przebiega wolniej, ze stałą szybkości reakcji $k_3 \approx 10^{-1}-10^{-5} \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ i z tego względu to one decydują o szybkości propagacji nowych rodników. Ponieważ szybkość reakcji rodników nadtlenkowych zależy od rzędowości atomu węgla, od którego odrywany jest wodór, np. $\text{R}_3\text{CH} : \text{R}_2\text{CH}_2 : \text{RCH}_3 = 300 : 30 : 1$, więc na tym etapie rozwijania łańcuchów reakcji utleniania można dostrzec istotny wpływ struktury węglowodorów na selektywność powstających rodników, działających autokatalitycznie w łańcuchowym mechanizmie utleniania.

Etap III: Rozgałęzianie reakcji łańcuchowych

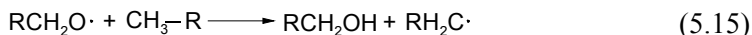
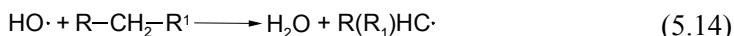
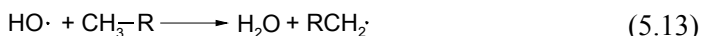
Wzrost liczby aktywnych rodników, inicjujących kolejne reakcje łańcuchowe, jest również wynikiem rozpadu tworzących się według reakcji (5.9) i (5.10) wodoronadtlenków. W warunkach, kiedy występuje duże stężenie wodoronadtlenków, może zachodzić dwucząsteczkowy mechanizm ich rozpadu i tworzenia rodników:



Przy małym stężeniu wodoronadtlenków, a więc w początkowej fazie utleniania węglowodorów, w wyniku ich homolitycznego rozpadu powstają rodniki wodorotlenowe i alkoksylowe (reakcja 5.12). Rozkładowi temu sprzyja podwyższona temperatura i obecność jonów metali przejściowych:

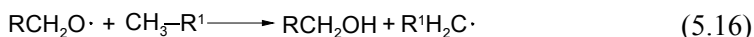


Powstające z rozkładu wodoronadtlenków bardzo aktywne rodniki odrywają wodór od innych węglowodorów w sposób nieselektywny, powodując rozgałęzienie kolejnych rodnikowo-łańcuchowych reakcji.

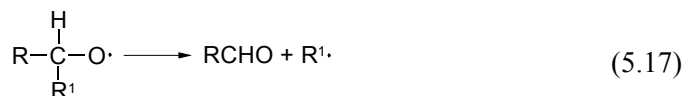


W zależności od struktury rodniki alkoksylowe mogą tworzyć alkohole (5.16), aldehydy (5.17) lub ketony (5.18):

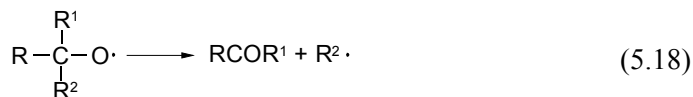
– rodnik I-rzędowy



– rodnik II-rzędowy



– rodnik III-rzędowy

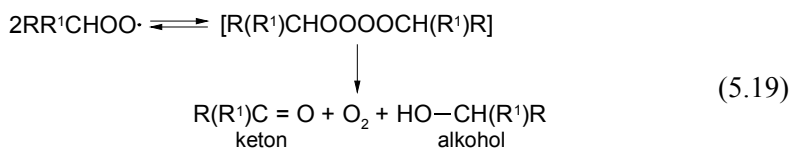


Każdy z powstających w reakcjach wolny rodnik może zainicjować jeden łańcuch reakcji przebiegających do czasu pojawienia się możliwości zajścia jednej z reakcji przzerwania łańcucha.

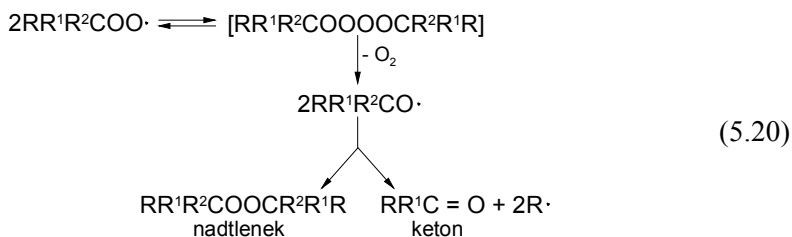
Etap IV: Zakończenie rodnikowych reakcji łańcuchowych

Przerywanie łańcuchowych reakcji może nastąpić wtedy, gdy cząstki reaktywne zostaną zużyte na utworzenie nieaktywnych produktów. Zakończenie reakcji łańcuchowych może wynikać z reakcji dwóch rodników nadtlenkowych, kiedy proces utleniania węglowodorów przebiega w warunkach nadmiaru tlenu i zwiększa się stężenie nadtlenkowych rodników węglowodorowych (w wyniku bardzo szybko przebiegających reakcji tworzenia ROO· zgodnie z (5.7)). Szybkość reakcji przerywających łańcuchy zależy od struktury nadtlenkowych rodników węglowodorowych. Pierwszorzędowe, a następnie drugorzędowe rodniki nadtlenkowe charakteryzują się większą reaktywnością w porównaniu do trzeciorzędowych.

W przypadku reakcji pierwszo- i drugorzędowych rodników nadtlenkowych poprzez utworzenie struktur przejściowych powstają alkohole i ketony:



Natomiast w przypadku reakcji trzeciorzędowych rodników nadtlenkowych mogą powstawać di-tertalkilowe nadtlenki lub tworzyć się ketony i rodniki węglowodorowe inicjujące kolejne reakcje łańcuchowe:



W procesie termooksydacyjnych przemian węglowodorów zachodzących w warunkach ograniczonej dyfuzji tlenu do oleju, kiedy oprócz wzrostu stężenia nadtlenkowych rodników zwiększa się stężenie rodników węglowodorowych i rodników wodorotlenkowych, mogą przebiegać również inne reakcje związane z rekombinacją rodników, które przerywają rodnikowo-łańcuchowy mechanizm utleniania:



Podsumowując przedstawione za pomocą reakcji (5.5)–(5.23) przemiany struktur węglowodorów, można stwierdzić, iż przyczyną degradacji właściwości bazowych

olejów węglowodorowych ulegających utlenieniu w umiarkowanych warunkach temperaturowych (30–120 °C) są różnorodne produkty utleniania węglowodorów:

alkilowodoronadtlenki	ROOH
dialkilonadtlenki	ROOR
alkohole	ROH
aldehydy	RCHO
ketony	$R(R^1)C=O$
diketony	$RCO(CH_2)_xCOR^1$
ketoaldehydy	$RCO(CH_2)_xCHO$
hydroksyketony	$RCH(OH)-(CH_2)_xCOR^1$
oraz inne.	

Badania termooksydacyjnej stabilności olejów w umiarkowanych warunkach temperaturowych służą zazwyczaj do oceny zmian właściwości olejów smarowych eksploatowanych w łagodnych warunkach i w czasie długotrwałego przechowywania. Badania te, ze względu na większą selektywność reakcji w niższych temperaturach utleniania pozwalają dostrzec wpływ określonych elementów struktury węglowodorów na ich przemiany, i tym samym optymalizować skład oleju bazowego.

Testy stabilności termooksydacyjnej olejów wykazują, że utlenianie węglowodorowych komponentów olejowych charakteryzuje się występowaniem tzw. okresu indukcyjnego, w ciągu którego nie zachodzą istotne zmiany właściwości wyjściowego oleju, chociaż obserwuje się zwiększenie stężenia w oleju wodoronadtlenków. Czas ten zależy od struktury chemicznej związków mających istotny wpływ na rodzaj struktur wodoronadtlenkowych oraz szybkość ich powstawania zgodnie z reakcjami etapu rozwijania łańcucha. Kumulacja w oleju wodoronadtlenków i dalszy ich rozpad na etapie rozgałęziania łańcucha powodują bardzo szybki wzrost aktywnych rodników inicjujących nowe łańcuchy reakcji, przy czym rodniki te reagują już w sposób znacznie mniej selektywny z węglowodorami (5.12)–(5.15) niż rodniki na etapie propagacji i rozwijania łańcucha (5.7)–(5.10). Po upływie okresu indukcji w procesie utleniania oleju obserwuje się znaczny wzrost szybkości przemian węglowodorów i wskutek destrukcji ich struktur oraz zachodzących reakcji polikondensacji i polimeryzacji nowo powstałych produktów pośrednich zauważalne są zmiany właściwości oleju.

Wyniki badań wpływu temperatury na tzw. „indukcyjny czas utleniania” olejów z zastosowaniem PDSC wykazały, że powyżej 150 °C każdy wzrost temperatury utleniania oleju o 10 °C powoduje skrócenie indukcyjnego czasu utleniania o 30–40% [189].

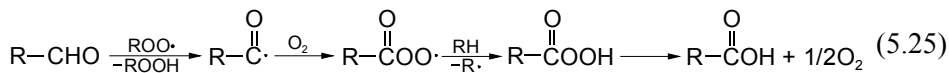
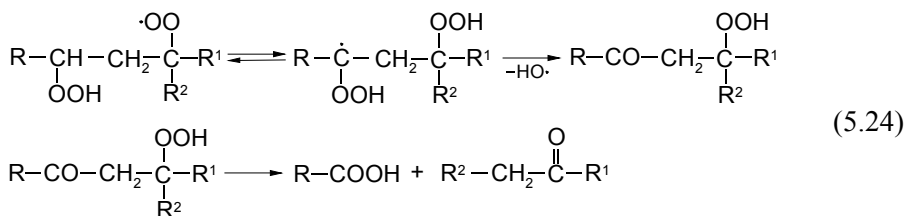
Zasada, że wzrost temperatury o 10 °C podwaja szybkość reakcji, dotyczy również szybkości reakcji utleniania związków stanowiących kompozycję oleju bazowego, i powyżej temperatury 100 °C obserwuje się wzrost szybkości degradacji właściwości oleju. Dlatego też ocena termooksydacyjnej stabilności olejów dokonywana jest na podstawie badań oleju zarówno w umiarkowanych, jak i wysokich temperaturach.

Podczas utleniania w wysokich temperaturach (powyżej 120 °C [177]) wyróżniamy dwa zasadnicze etapy:

- Główna faza oksydacji, w której w wyniku rodnikowo-łańcuchowego mechanizmu utleniania węglowodorów następują przemiany ich struktur powodujące wstępną degradację oleju.

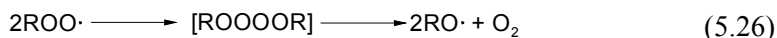
- Wtórna faza oksydacji, w której produkty utleniania z pierwszej fazy ulegają dalszym przemianom w reakcjach polikondensacji i polimeryzacji, co powoduje dalszą degradację oleju przejawiającą się m.in. wzrostem lepkości, liczby kwasowej oleju, tworzeniem w oleju szlamów i osadów.

W głównej fazie utleniania węglowodorów w wysokich temperaturach rozerwanie wiązań C–C i H–C powoduje powstawanie rodników węglowodorowych, z których tworzą się rodniki nadtlenkowe powodujące wzrost stężenia kolejnych rodników węglowodorowych. Mechanizmy inicjacji i rozwinięcia rodnikowo-łańcuchowych reakcji są analogiczne do utleniania w umiarkowanych temperaturach, ale szybkość reakcji jest większa i maleje ich selektywność. W wysokich temperaturach rozpad wodoronadtlenków (5.12) odgrywa bardzo ważną rolę, gdyż powoduje wzrost liczby bardzo aktywnych rodników wodorotlenowych, które w sposób nieselektywny odrywają atomy wodoru z innych węglowodorów (5.13). Jednym z podstawowych produktów utleniania olejów węglowodorowych w wysokich temperaturach są kwasy karboksylowe, reakcje (5.24) i (5.25) których prekursorami są rodniki wodoronadtlenkowo-nadtlenkowe, reakcja (5.10) oraz aldehydy, reakcja (5.17)



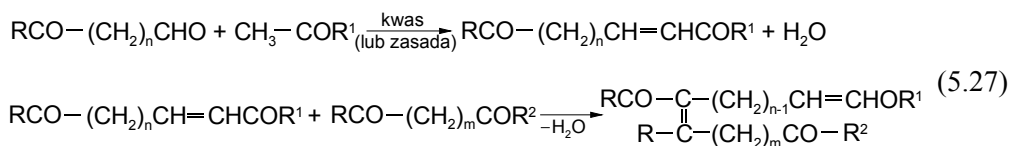
Powstające kwasy karboksylowe mogą także ulegać dalszym przemianom, tworząc estry z alkoholami (produktami reakcji (5.16) i (5.19)).

Przerwanie reakcji łańcuchowych może nastąpić przez reakcję pierwszo- i drugorzędowych rodników nadtlenkowych, ale też w temperaturze powyżej 120 °C te same rodniki mogą utworzyć struktury przejściowe, które ulegając rozpadowi tworzą pierwszo- i drugorzędowe rodniki tlenkowe, inicjując kolejne łańcuchy reakcji (5.16) i (5.17).



We wtórnej fazie utleniania oleju wzrost autokatalitycznych reakcji utleniania węglowodorów oraz wtórne reakcje produktów ich utleniania powodują zauważalne zmiany barwy, liczby kwasowej czy też lepkości oleju.

Wyraźne zwiększenie lepkości oleju węglowodorowego w drugiej fazie utleniania jest rezultatem reakcji polikondensacji produktów powstających w wyniku kondensacji aldolowej, reakcja (5.27) aldehydów oraz ketonów, wytworzonych w pierwszej fazie utleniania



Kolejne etapy kondensacji aldolowej powodują tworzenie wysokocząsteczkowych struktur jeszcze rozpuszczalnych w oleju (gdy masa molowa tych produktów jest mniejsza od 2000), ale znacząco wpływających na zwiększenie lepkości oleju. Jeżeli reakcje ograniczane są utrudnioną dyfuzją przez lepkość oleju, to rodniki alkoksylo- we mogą inicjować polimeryzację produktów polikondensacji, co powoduje dalsze zwiększenie lepkości.

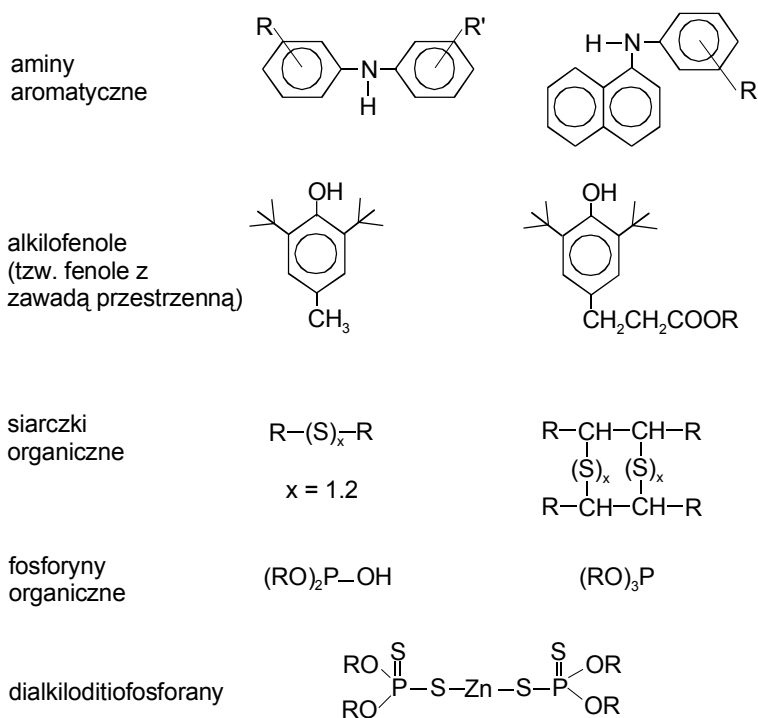
Ostatecznie reakcje polikondensacji i polimeryzacji wysokocząsteczkowych produktów utleniania węglowodorów prowadzą do tworzenia nierozpuszczalnych struktur, które w postaci szlamów i osadów wydzielają się z oleju. W warunkach wysokiej temperatury i szczególnie przy ograniczonym dostępie tlenu do oleju węglowodory mogą ulegać krakingowi termicznemu do nienasyconych węglowodorów o mniejszej masie cząsteczkowej i większej lotności.

5.2.3.2. Inhibitory utleniania olejów smarowych i mechanizm ich działania

Niedostateczna stabilność termooksydacyjna olejów smarowych wymaga wprowadzania dodatków hamujących utlenianie związków olejowych. Dotyczy to zarówno olejów mineralnych, zawierających mniejsze lub większe ilości związków działających jako inhibitory naturalne, jak i syntetycznych olejów węglowodorowych typu PAO, olejów estrowych oraz innego typu syntetycznych olejów bazowych typu polialkilenoglikoli.

Efektywność działania inhibitorów utleniania zależy zarówno od chemicznego charakteru oleju i warunków jego eksploatacji, jak i od rodzaju inhibitorów i mechanizmów ich działania.

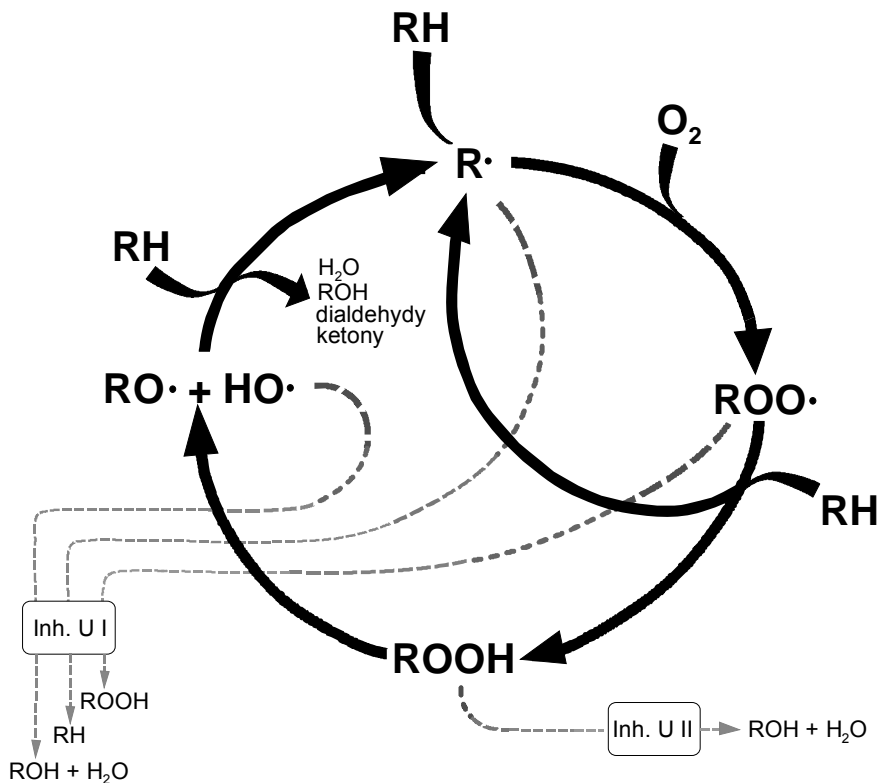
W produkcji olejów smarowych wykorzystywane są różnego typu związki chemiczne jako inhibitory utleniania i są one często stosowane wraz z innymi rodzajami dodatkami uszlachetniającymi. Kompozycje olejów bazowych z dodatkami uszlachetniającymi są przedmiotem ciągle aktualizowanych badań, a ich wyniki znajdują odzwierciedlenie w ukazujących się patentach.



Rys. 30. Podstawowe typy związków stosowanych jako inhibitory utleniania olejów smarowych

Na rysunku 30 przedstawiono podstawowe typy związków z charakterystycznymi grupami funkcyjnymi, które znalazły zastosowanie jako inhibitory utleniania olejów.

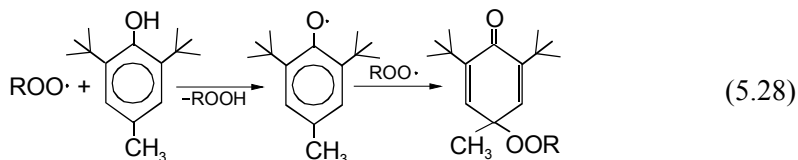
Inhibitory utleniania powodują wydłużenie tzw. okresu indukcyjnego utleniania oleju przez wyhamowanie rodnikowo-łańcuchowego mechanizmu utleniania struktur węglowodorowych. Przedstawiony na rys. 31 dwojaki sposób hamowania przez inhibitory cyklu autooksydacji węglowodorów, wynika z ich budowy chemicznej. Oznaczone na rysunku 31 inhibitory jako Inh. U I reagują z wolnymi rodnikami i eliminują je z reakcji łańcuchowych przez tworzenie bardziej stabilnych chemicznie związków. Taki mechanizm działania charakteryzuje inhibitory utleniania typu alkilowanych fenoli i aromatycznych amin, i są one określane jako inhibitory utleniania I rodzaju. Związki typu Inh. U I podczas działania tworzą również rodniki, ale nie inicjują one nowych reakcji łańcuchowych dzięki odpowiedniej stabilności wynikającej z dużej energii rezonansu pierścienia aromatycznego, na co również ma wpływ rodzaj odpowiednio dobranych podstawników. Inhibitory oznaczone na rysunku 31 jako Inh. U II reagują z wodoronadtlenkami i rozkładając je, tworzą nierodnikowe, stabilne chemicznie związki, przez co zapobiegają reakcji rozkładu wodoronadtlenków na dwa aktywne rodniki rozwijające rodnikowo-łańcuchowy mechanizm utleniania oleju.



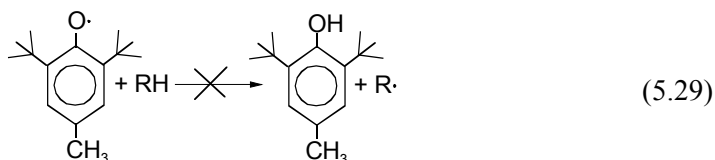
Rys. 31. Działanie stabilizacyjne inhibitorów w cyklu autoutleniania węglowodorów

Taki mechanizm działania, oparty na reakcjach redox, charakteryzuje inhibitory utleniania typu organicznych siarczków, disiarczków, fosforynów. Są one określane jako inhibitory utleniania II rodzaju.

Wpływ określonych elementów budowy chemicznej poszczególnych typów inhibitorów utleniania na skuteczność i mechanizm ich działania w olejach smarowych jest przedmiotem badań realizowanych od kilku dziesięcioleci przez ośrodki naukowe i przemysłowe. Sukcesywnie ukazujące się publikacje z wynikami tych badań oraz dokonywane na ich podstawie podsumowania są prezentowane w opracowaniach zwartych dotyczących oceny jakości olejów smarowych, np. [19, 37, 172, 177, 199, 200], oraz w publikacjach dotyczących termooksydacyjnej stabilności olejów, np. [188, 189, 201]. W opracowaniach tych omawiane są reakcje ilustrujące mechanizm działania różnego typu inhibitorów. Dla zwrócenia uwagi na złożoność roli węglowodorów aromatycznych w mechanizmie utleniania olejów mineralnych przedstawiono reakcję (5.28), która ilustruje mechanizm działania stosowanego na przykład w olejach turbinowych i transformatorowych inhibitora o nazwie BHT (skrót od butylohydroksy toluenu) o strukturze di-tertbutyloparakrezolu.



BHT, reprezentujący alkilofenole, należy do inhibitorów I rodzaju, a zawady przestrzenne uzyskane przez wprowadzenie grup tertbutylowych w pozycji 2 i 6 szczególnie chronią inne węglowodory przed odrywaniem od nich wodorów przez rodnik fenylowy i reakcja (5.29) nie zachodzi



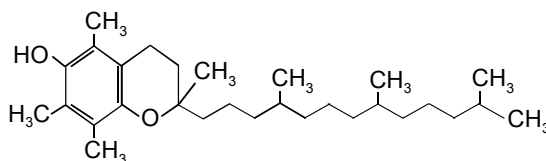
Działanie jednego typu inhibitora można wzmocnić obecnością innego inhibitora. Gdy są to inhibitory tego samego rodzaju, uzyskuje się efekt homosynergizmu, a efekt heterosynergizmu występuje wtedy, gdy zastosowane są inhibitory I i II rodzaju.

Taki efekt może występować w olejach mineralnych, kiedy węglowodory aromatyczne o małej liczbie pierścieni z podstawnikami alkilowymi ulegają przemianom strukturalnym pod wpływem utleniania, i przez powstające struktury aryłowodorodotlenków i struktury fenolowe wraz z odpowiednim typem i zawartością związków siarki działają na pozostałe węglowodory jak naturalne inhibitory utleniania [178].

Trudno jednak sobie wyobrazić, że w grupie węglodorów aromatycznych występujących w olejach mineralnych będą przeważały te najbardziej pożądane struktury z zawadami przestrzennymi jak BHT. Należy raczej sądzić, że różnorodne struktury łańcuchów przy pierścieniach aromatycznych są miejscem kolejnych przemian zachodzących w cząsteczkach aromatów. Nic więc dziwnego, że niekonwencjonalne oleje mineralne klasyfikowane do Grupy III, o wysokim (VHVI) i bardzo wysokim (XVHVI) wskaźniku lepkości, zawierające ponad 95% węglodorów nasyconych przy jednocześnie zmniejszonej poniżej 300 ppm zawartości siarki oraz syntetyczne oleje typu PAO, pozbawione naturalnych inhibitorów utleniania charakteryzują się bardzo dużą czułością na działanie odpowiednio dobranych inhibitorów utleniania. W konsekwencji otrzymywane z nich oleje smarowe wykazują większą stabilność termooksydacyjną w porównaniu do olejów smarowych otrzymywanych na bazie olejów konwencjonalnych.

Kolejnym wyzwaniem dla producentów olejów smarowych jest zwrócenia uwagi na fakt, iż sprawdzone i skutecznie działające inhibitory takie jak ZnDTP, niektóre fenole z rozgałęzionymi podstawnikami lub alkilowane aminy aromatyczne mogą nie spełniać wymagań związanych z zaostrzonymi przepisami ochrony środowiska i ze wzrastającym zapotrzebowaniem na oleje smarowe o coraz wyższej jakości, opartych na różnorodnych olejach bazowych. Konsekwencją tego jest rezygnacja z wielu efek-

tywnych i sprawdzonych w praktyce dodatków uszlachetniających na rzecz nowych dodatków, np. dodatków niezawierających metali, tzw. dodatków bezpopiołowych [201–203]. Poza tym przepisy związane z wdrażaniem do eksploatacji „akceptowanych przez środowisko” olejów smarowych (określanych w języku angielskim EAL) stawiają wymagania spełnienia określonych kryteriów dotyczących biodegradowalności, toksyczności względem wody oraz biokumulacji zarówno olejom bazowym, jak i stosowanym w nich dodatkom uszlachetniającym. Dlatego wśród różnego typu związków, ocenianych jako efektywnie działających inhibitorów utleniania, olejów, zwrócono uwagę również na naturalny inhibitor utleniania, jakim jest witamina E (rys. 32), należąca do grupy związków nazywanych tokoferolami [188].



Rys. 32. Struktura cząsteczki witaminy E
(2,5,7,8-tetramethyl-2(4', 8', 12'-trimethyltridecyl)chroman-6-ol)

Poszukiwania nowych typów bezpopiołowych biodegradowalnych inhibitorów utleniania (jak i innego rodzaju dodatków uszlachetniających) stanowi wyzwanie dla różnych ośrodków badawczych oraz producentów olejów smarowych [203–205].

5.2.3.3. Analiza wpływu budowy chemicznej na stabilność termooksydacyjną olejów węglowodorowych

W wyniku termooksydacyjnych przemian węglowodorów olejowych tworzą się między innymi związki, takie jak: alkohole, aldehydy, ketony, kwasy organiczne. Powstają związki o szkielecie węglowym wyjściowych węglowodorów, ale o zmienionej strukturze, jak również związki o mniejszej masie cząsteczkowej, powstające na skutek rozerwania szkieletu węglowego oraz związki o znacznie większych masach cząsteczkowych, będące produktami polikondensacji i polimeryzacji struktur tworzących się w czasie utleniania węglowodorów.

Zarówno szybkość utleniania, jak i charakter powstających produktów zależą od składu strukturalno-grupowego oleju, obecności inhibitorów oraz od warunków procesu. Podczas utleniania oleju przemianom ulegają różne związki węglowodorowe, a rezultaty badań prezentowanych w wielu publikacjach, pomimo pewnych rozbieżności w ocenie roli poszczególnych grup związków w procesie utleniania, pozwalają sformułować następujące wnioski:

– węglowodory parafinowe zawarte w oleju stanowią grupy związków o największej stabilności termooksydacyjnej, ale w porównaniu do *n*-parafin, izoparafiny mają

gorszą stabilność, gdyż rozgałęzione struktury łańcucha oznaczają obecność trzeciorzędowych atomów węgla, które sprzyjają procesom utleniania cząsteczki węglowodoru,

- podatne na utlenianie są alkilowe podstawniki zarówno przy pierścieniach aromatycznych, jak i naftenowych, ich liczba oraz długość i rozgałęziona struktura mają istotny wpływ na termooksydacyjne przemiany węglowodorów aromatycznych i naftenowych,

- węglowodory naftenowe pod względem stabilności termooksydacyjnej zajmują miejsce pośrednie pomiędzy węglowodorami parafinowymi a węglowodorami aromatycznymi; duży wpływ na stabilność węglowodorów naftenowych ma liczba i długość bocznych podstawników oraz liczba pierścieni (wielopierścieniowe są mniej stabilne od jednopierścieniowych i są to zazwyczaj struktury z krótkimi rozgałęzionymi łańcuchami),

- stabilność termooksydacyjna węglowodorów aromatycznych zależy od budowy chemicznej – im bardziej złożona jest ich budowa, tym mniejsza stabilność, a najmniejszą stabilnością charakteryzują się węglowodory wielopierścieniowe, które są odpowiedzialne za tworzenie osadów i depozytów węglowych w olejach,

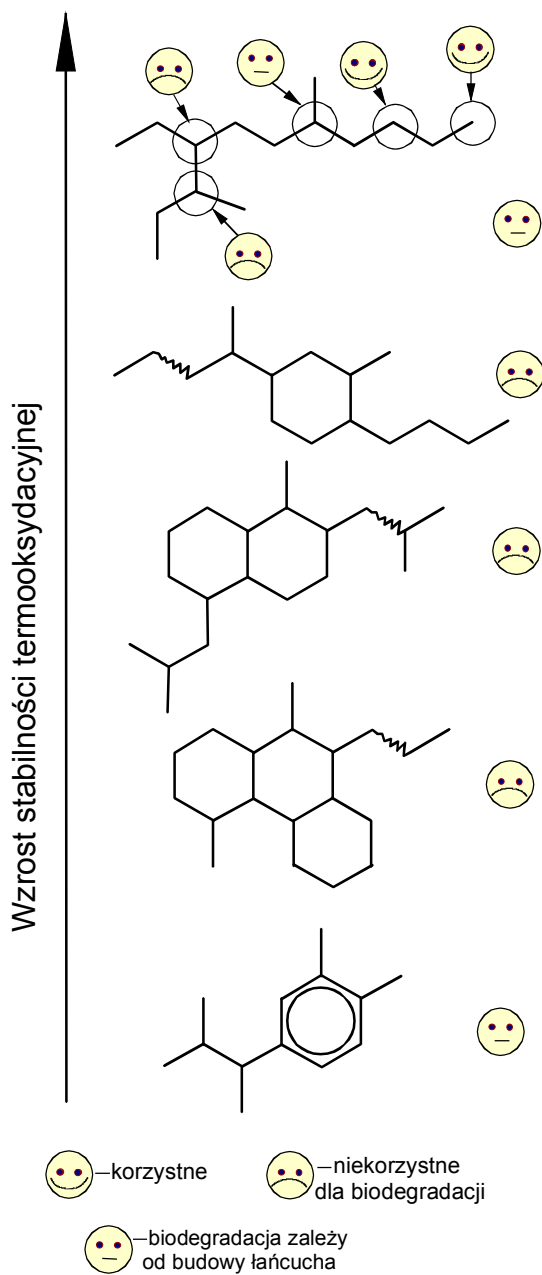
- w grupie węglowodorów aromatycznych występujących w olejach przeważają struktury jednopierścieniowe z dwoma lub trzema podstawnikami alkilowymi o różnej długości i rozgałęzieniu, a ich najsłabszym elementem ze względu na termooksydacyjną stabilność jest wiązanie C–H przy atomie węgla w pozycji α w stosunku do pierścienia,

- jeśli w łańcuchu węglowodorowym występuje wiązanie podwójne, to najsłabszym elementem w strukturze jest wiązanie C–H przy atomie węgla w pozycji α w stosunku do wiązania podwójnego (szczegółowe wyjaśnienie wpływu wiązania podwójnego na przemiany w strukturach związków przedstawiono w p. 5.2.4),

- stabilność termooksydacyjna olejów mineralnych o zbliżonym składzie grupowym i właściwościach fizykochemicznych może być bardzo zróżnicowana, ponieważ zależy od struktury chemicznej węglowodorów, stopnia oczyszczenia olejów, jak również obecności związków działających jako naturalne inhibitory.

Z podanych wniosków wynika, że w przypadku konwencjonalnych olejów mineralnych z powodu różnorodności budowy węglowodorów trudno jest wskazać najbardziej istotne elementy struktury, odpowiedzialne za termooksydacyjne ich przemiany i degradację właściwości olejów. W przypadku syntetycznych olejów węglowodorowych o bardziej jednorodnej budowie typu PAO lub niekonwencjonalnych olejów mineralnych zaliczanych do Grupy III o bardzo wysokim wskaźniku lepkości (są to oleje zawierające poniżej 1% węglowodorów aromatycznych) można zauważyć, że stabilność termooksydacyjna tych olejów będzie wzrastać wraz ze wzrostem udziału węgla parafinowych w stosunku do węgla izoparafinowych w łańcuchach (C_P/C_{izo}).

Korzystny wpływ wyższego stosunku C_P/C_{izo} w strukturach izoparafinowych olejów węglowodorowych omawiany był w p. 4.6.3.2, gdy analizowano wpływ budowy chemicznej olejów na ich biodegradowalność. Przedstawiony na rysunku 33 wpływ



Rys. 33. Wpływ budowy chemicznej olejów węglowodorowych na ich termooksydacyjną stabilność, ze wskazaniem istotnych dla biodegradacji elementów struktury

budowy chemicznej olejów węglowodorowych na ich termooksydacyjną stabilność, z zaznaczeniem istotnych dla biodegradacji elementów struktury węglowodorów, wskazuje na trudności w określeniu zależności pomiędzy wpływem określonych elementów struktury olejów węglowodorowych na termooksydacyjną stabilność z jednej strony, a korzystnym lub niekorzystnym ich wpływem na biodegradowalność z drugiej. Wynika to z faktu, że proces biodegradacji zależy przede wszystkim od pierwszego etapu przemian struktur węglowodorowych, polegających na enzymatycznym utlenianiu terminalnych węgli w łańcuchach. Powodzenie dalszego postępu biodegradacji zależy od rozgałęzień (a więc trzeciorzędowych węgli), które w zależności od położenia w łańcuchu mogą blokować lub nie kolejne etapy biodegradacji. Wprawdzie trzeciorzędowe węgle w strukturach węglowodorów również osłabiają stabilność termooksydacyjną, lecz ze względu na sposób otrzymywania olejów nie można zaplanować ich odpowiedniego rozmieszczenia w strukturze, a obecność rozgałęzień zapewnia pożądane właściwości eksploatacyjne (jak np. lepkość czy temperaturę płynięcia) olejów.

5.2.4. Wpływ budowy chemicznej olejów estrowych na ich stabilność termooksydacyjną

Wiedza dotycząca wpływu określonych elementów struktury związków węglowodorowych na rodnikowo-łańcuchowy mechanizm ich utleniania, a przede wszystkim na typ, szybkość, trwałość i dalsze przemiany powstających rodników podczas utleniania olejów węglowodorowych może być również wykorzystywana w analizie termooksydacyjnej stabilności olejów estrowych. W porównaniu do bazowego oleju mineralnego stanowiącego mieszaninę węglowodorów o różnych strukturach i masach molowych, określony typ oleju estrowego jest bardziej jednorodną kompozycją związków, o jednakowej lub zbliżonej strukturze i masie molowej. Nie oznacza to jednak, że ocena wpływu struktury chemicznej olejów estrowych na ich stabilność termooksydacyjną jest łatwiejsza.

Każdy typ oleju estrowego o określonej budowie chemicznej monoestrów, diestrów, kompleksestrów lub też poliolestrów, charakteryzuje się istotnymi elementami w strukturze, które wpływają na efekt termooksydacyjnej degradacji oleju. Poza tym wpływ na stabilność termooksydacyjną olejów może mieć zarówno ich czystość, sposób otrzymywania, jak i surowce wykorzystywane do ich produkcji. Pomijając w opracowaniu oleje estrowe otrzymywane z kwasu fosforowego czy krzemowego, które mają ograniczone zastosowania w technice smarowniczej, przedstawiono analizę wpływu budowy chemicznej na termooksydacyjną stabilność olejów estrowych kwasów karboksylowych, na które popyt ciągle wzrasta, mając na uwadze:

- naturalne oleje roślinne ze wzbogaconą zawartością kwasu oleinowego w strukturach triacylogliceroli, jak np. wysokooleinowy olej słonecznikowy lub rzepakowy (VHOSO, VHORO), które pozyskuje się w wyniku specjalnych upraw i modyfikacji genetycznej [126, 183, 206, 207],

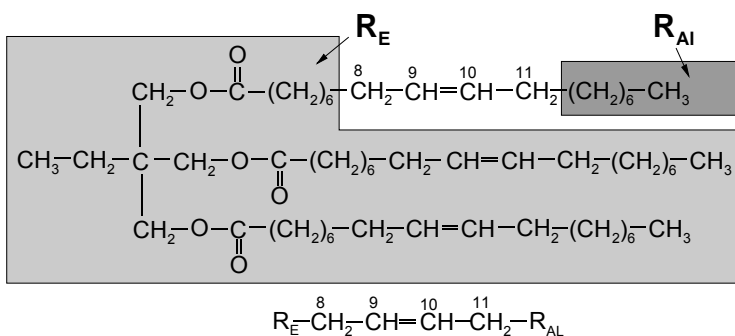
- oleje syntetyczne z surowców odnawialnych produkowane na bazie kwasów karboksylowych i alkoholi uzyskiwanych przez chemiczne przetwarzanie surowców odnawialnych [7, 12, 57, 123, 202, 208] (przede wszystkim olejów roślinnych i zwierzęcych),

- oleje syntetyczne otrzymywane na bazie alkoholi i kwasów karboksylowych pozyskiwanych jako produkty przemysłu chemicznego [45–50, 53–55, 124].

W przypadku olejów estrowych z nasyconymi węglowodorowymi łańcuchami, zgodnie z rodnikowo-łańcuchowym mechanizmem utleniania struktur węglowodorowych, najbardziej wrażliwymi miejscami w cząsteczkach estrów są atomy wodoru przy trzecio-, a następnie drugorzędowym węglu w łańcuchu. W olejach roślinnych, jak również w olejach typu poliolestrów, do syntezy których wykorzystano kwasy oleinowe, najbardziej wrażliwym elementem w strukturze cząsteczki estru jest wodór przy węglu w pozycji α do wiązania podwójnego C=C, określanymi jako alilowy atom wodoru, który ulega oderwaniu łatwiej niż wodór przy trzeciorzędowym węglu (p. 5.2.3.1). Znajomość przemian zachodzących podczas utleniania w strukturze cząsteczki triacyloglicerolu, reprezentującego oleje roślinne typu VHOSO i VHORO, lub podobnej cząsteczki typu trioleinianu trimetylolopropanu (np. olej typu Priolube 1427 w p. 5.2.2), reprezentującego estrowe oleje syntetyczne, otrzymywane na bazie surowców odnawialnych, pozwala wyjaśnić zmiany właściwości tych olejów i przewidzieć rodzaje produktów ich starzenia w czasie eksploatacji.

5.2.4.1. Wpływ wiązania nienasyconego w strukturze estru na stabilność termooksydacyjną oleju

Przedstawiony na przykładzie cząsteczki trioleinianu TMP mechanizm utleniania olejów estrowych typu syntetycznych poliolestrów i olejów roślinnych, wyjaśnia istotny wpływ podwójnego wiązania w strukturze łańcucha acylowego na przemiany destrukcyjne i polimeryzacyjne zachodzące w czasie starzenia tych olejów (np. największy wzrost lepkości w oleju Priolube 1427, tabela 13, rys. 29).

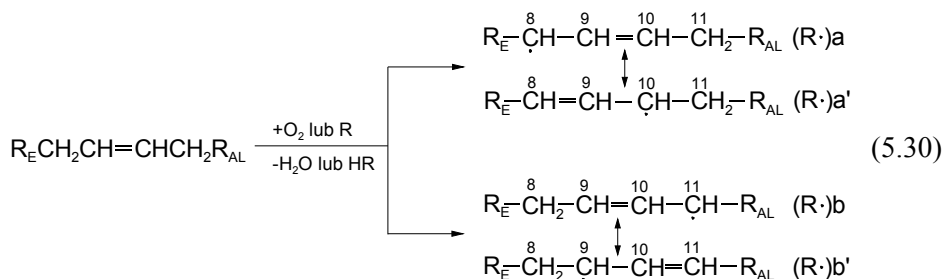


Rys. 34. Wzór cząsteczki trioleinianu TMP oraz uproszczony zapis

Dla uproszczenia w opisie kolejnych etapów przemian struktury poliolestru zastosowano uproszczony zapis wzoru cząsteczki oraz fragmentów struktury, odpowiadający strukturze przedstawionej na rys. 34.

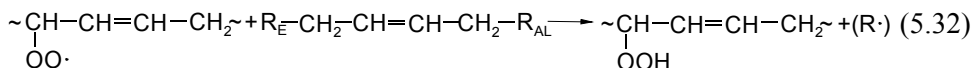
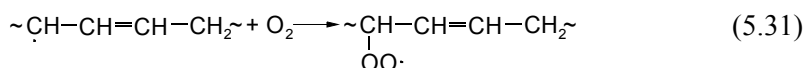
1. Etap inicjacji łańcucha reakcji

Na tym etapie pod wpływem np. tlenu, energii, katalizatorów lub tworzących się na kolejnych etapach utleniania rodników następuje oderwanie atomu wodoru od 8 lub 11 atomu węgla, tj. od grupy α -metylenowej w strukturze kwasu oleinowego. Należy przy tym zwrócić uwagę na możliwość powstawania rodnikowych struktur rezonansowych (R·)a i (R·)a' lub (R·)b i (R·)b' przedstawionych w reakcji 5.30.



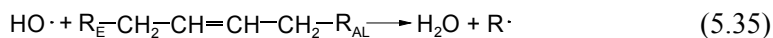
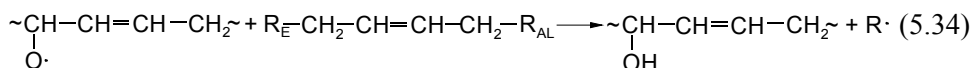
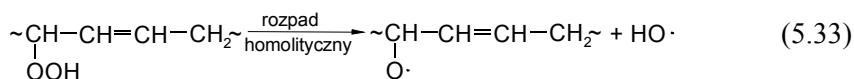
2. Etap propagacji łańcucha reakcji utleniania

Reakcja (5.31) zachodzi z bardzo dużą szybkością, zgodnie z reakcją (5.7), a powstający rodnik nadtlenkowy reaguje z kolejną cząsteczką estru, tworząc nowy rodnik – (5.32).



3. Etap rozgałęzienia łańcucha reakcji

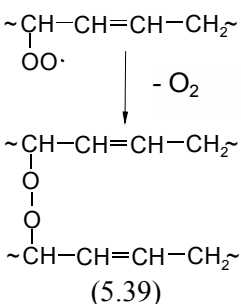
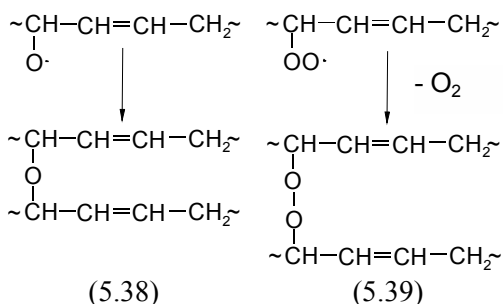
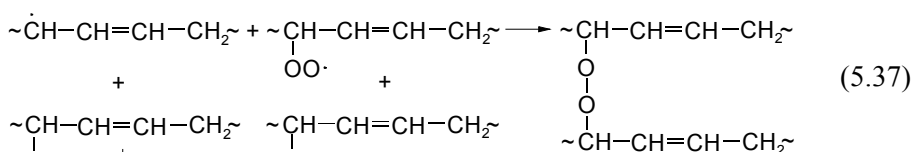
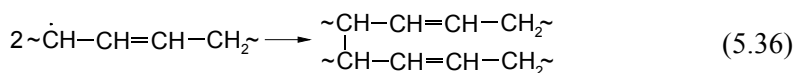
Wodoronadtlenkowa struktura estru, ulegając homolitycznemu rozkładowi (czemu sprzyja wysoka temperatura), prowadzi do powstawania rodników tlenkowych typu RO· oraz HO·, według reakcji (5.33), które inicjują powstawanie nowych rodników typu R· – (5.34) i (5.35).



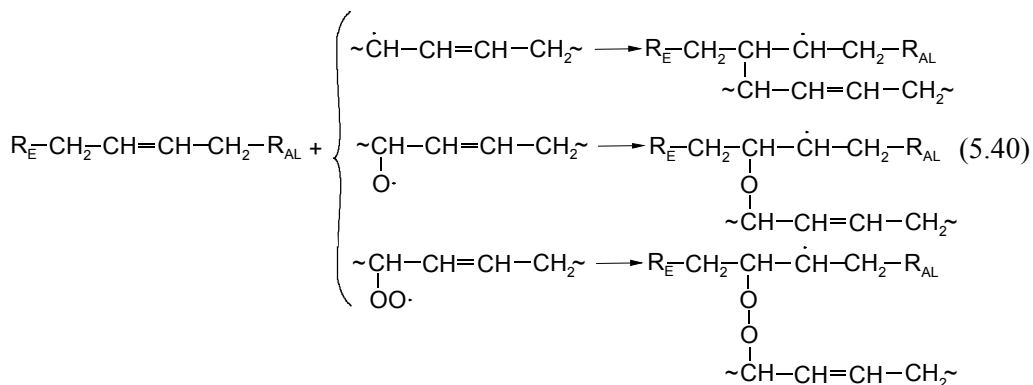
Powstający rodnik, na przykład typu $\text{RO}\cdot$, może ulegać jako II-rzędowy rozpadowi, tworząc zgodnie z reakcją (5.17) aldehyd i nowy rodnik, może reagować z cząsteczką wyjściowego oleju, powodując propagację łańcucha reakcji (5.30)–(5.35), ale może też z drugim rodnikiem ulegać rekombinacji (5.38), tworząc w ten sposób dimer jako końcowy produkt rodnikowo-łańcuchowego utleniania cząsteczki estru.

4. Etap zakończenia rodnikowo-łańcuchowych reakcji

Rodnikowo-łańcuchowy mechanizm utleniania olejów estrowych z podwójnymi wiązaniami $\text{C}=\text{C}$ w grupach acylowych może być przerywany w różny sposób. Najbardziej prawdopodobny jest udział rodników typu $\text{R}\cdot$, $\text{ROO}\cdot$, $\text{RO}\cdot$ w reakcjach rekombinacji, które powodują materialny wzrost łańcuchów acylowych w strukturach estrów, dając produkty o większej masie aniżeli estry oleju wyjściowego. Reakcje rekombinacji (5.36)–(5.39) tłumaczą zwiększenie lepkości olejów estrowych, a nawet wydzielanie się z oleju produktów estrowych o strukturze spolimeryzowanej.

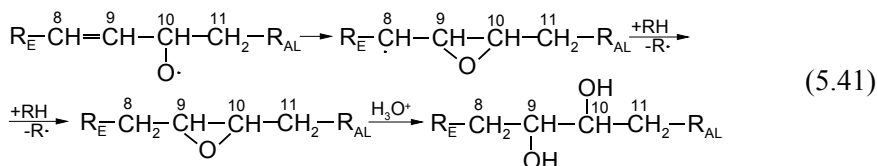


Przedstawiony za pomocą reakcji (5.30)–(5.39) mechanizm utleniania cząsteczek estrów i przemian strukturalnych nie wskazuje na bezpośredni udział wiązań podwójnych $\text{C}=\text{C}$ w rodnikowo-łańcuchowych reakcjach. Jednak zarówno wyniki badań przedstawionych w tabeli 13 w p. 5.2.2 i na rysunku 35, jak i wyniki innych prac, np. [190, 191, 209, 210] wykazały, że o ok. 25–50% zmniejsza się liczba jodowa podczas utleniania olejów estrowych z wiązaniami podwójnymi w grupach acylowych. Obniżenie stopnia nienasycenia i jednocześnie zwiększenie lepkości olejów roślinnych czy też poliolestrów kwasu oleinowego może wynikać z rozbudowy łańcuchów węglowodorowych, w strukturach grup acylowych w estrach, na etapie rozgałęzienia rodnikowo-łańcuchowych reakcji. Z udziałem monorodników typu $\text{R}\cdot$, $\text{ROO}\cdot$ mogą powstawać nowe rodniki o rozbudowanej strukturze według schematu, który ilustruje reakcja (5.40).



Identyfikacja produktów utleniania olejów poliolestrowych, typu trioleinianu TMP [190, 191] lub typu triacylogliceroli wzbogaconych w reszty acylowe kwasu oleinowego [184, 185], wskazuje na możliwość udziału tlenu nie tylko w reakcji z α -metylenowymi grupami reszt acylowych poliolestrów (czego ostatecznym efektem w utlenionym oleju jest obecność dimerów/oligomerów i zwiększenie lepkości oleju), ale również w tworzeniu się produktów destrukcji poliolestrów wzbogaconych w tlen, takich jak alkohole, aldehydy, kwasy itp.

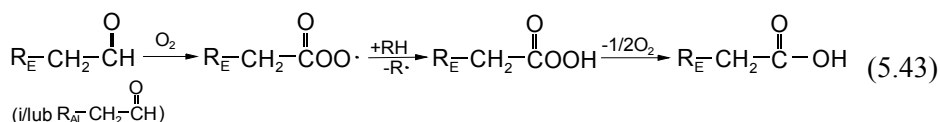
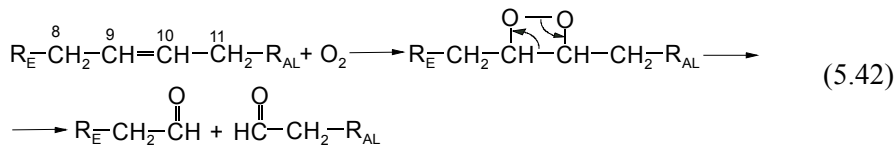
Oprócz reakcji (5.40) również kolejne reakcje (5.41)–(5.43) ilustrują możliwy przebieg termooksydacyjnych przemian cząsteczki poliolestru, którym towarzyszy spadek liczby jodowej oleju ze względu na udział wiązań nienasyconych w tych reakcjach



Według reakcji (5.41) rodnik typu $RO \cdot$, utworzony na etapie propagacji i rozgałęzienia łańcucha reakcji, może poprzez wewnątrzcząsteczkowy mechanizm przemian łańcucha reszty kwasowej prowadzić do tworzenia cząsteczki poliolestru z grupą acylową o strukturze kwasu 9,10-dihydroksyoctadekanowego. Ich obecność w produktach utleniania (w temperaturze 120 i 160 °C) trioleinianu TMP oraz wysokooleinowych olejów roślinnych, a także tworzące się produkty pośrednie z łańcuchem acylowym o strukturze kwasu 9,10-epoksyoktadekanowego potwierdzają wyniki badań, w których do analizy stosowano zarówno techniki GC i GCMS [191], jak i widma Ramana [209].

Według reakcji (5.42) i (5.43) może zachodzić utlenianie wiązania nienasyconego w łańcuchu acylowym trioleinianu TMP i w konsekwencji zachodzi rozszczepienie łańcucha acylowego w miejscu wiązania $C=C$. Powstające związki o strukturze aldehydów ulegają dalszym przemianom, zgodnie z (5.25) i (5.43), tworząc kwasy kar-

boksyłowe, należące do istotnych i niepożądanych produktów termooksydacyjnej destrukcji olejów poliolestrych. Obecność struktur typu kwasu nonanowego i kwasu 9-oxononanowego wykazała m.in. identyfikacja techniką GCMS produktów utleniania w 120 °C trioleinianu TMP [191]



Podsumowując przedstawiony mechanizm utleniania olejów estrowych (typu badanych olejów Priolube 1427 i 3999), będących kompozycją poliolestrów zawierających grupy acylowe z wiązaniem podwójnym C=C, należy stwierdzić, iż obecność tego wiązania stanowi najsłabszy element struktury cząsteczki estru pod względem jej termooksydacyjnej stabilności. Z tego wynika, że istnieje prosta zależność między stabilnością termooksydacyjną tego typu olejów a ich liczbą jodową.

Oczywiście w przypadku olejów estrowych, pozyskiwanych na bazie olejów roślinnych (bądź na drodze transestryfikacji lub przez modyfikację chemiczną triacylogliceroli), całkowita eliminacja reszt acylowych z pojedynczymi wiązaniami nienasyconymi nie jest wskazana, gdyż ich obecność w strukturze wpływa korzystnie na obniżenie temperatury płynięcia oleju. Przy otrzymywaniu takich olejów estrowych należy jednak eliminować reszty acylowe z wieloma wiązaniami nienasyconymi np. o strukturze kwasu linolinowego (18:3) czy linolowego (18:2). W czasie utleniania tworzące się sprzężone układy wiązań podwójnych w łańcuchu kwasowym jeszcze bardziej obniżają termooksydacyjną stabilność tego typu olejów estrowych [185, 186]. Podatność na utlenianie łańcuchów kwasów tłuszczowych w zależności od liczby wiązań nienasyconych wyrażana stosunkiem ich względnych szybkości utleniania zmienia się następująco: C(18:0) : C(18:1) : C(18:2) : C(18:3) jak 1 : 10 : 100 : 200 [126, 183].

Pomimo że w grupie bazowych olejów estrowych oleje roślinne czy też syntetyczne z grupami acylowymi o strukturze kwasu oleinowego charakteryzują się najsłabszą termooksydacyjną stabilnością, wzrasta zainteresowanie ich wykorzystywaniem w technikach smarowniczych, szczególnie tam, gdzie nie są stosowane wysokotemperaturowe warunki eksploatacji materiałów smarowych.

Motorem tych działań są oczywiście względy ochrony środowiska, gdyż są to oleje na bazie surowców odnawialnych, łatwo biodegradowalne w przypadku wycieku do środowiska.

5.2.4.2. Analiza wpływu elementów struktury estrów na stabilność termooksydacyjną olejów

Analizując wpływ elementów budowy chemicznej olejów estrowych na ich termooksydacyjną stabilność, należy rozpatrywać zarówno budowę chemiczną cząsteczek estrów stanowiących kompozycję olejową, jak i sposób ich otrzymywania oraz czystość produktu.

Wpływ budowy chemicznej na termooksydacyjną stabilność i wynikające stąd różne zmiany właściwości olejów estrowych po testach, w których nastąpiła ich termooksydacyjna degradacja, ilustrują wyniki badań olejów o różnej budowie chemicznej, przedstawione na rys. 35 i 36. Testy termooksydacyjnej degradacji struktur olejów estrowych przeprowadzono zgodnie z metodą opisaną w p. 5.2.2, korzystając z uniwersalnej aparatury do badań odporności olejów na utlenianie, wg PN-67/C-04080 (zgodnej z ASTM D 4871 – 88).

Próbki olejów o masie 75 g, umieszczane w szklanym naczyniu testowym, poddawano działaniu temperatury 150 °C, przy przepływie 15 l/h suchego powietrza przez próbkę oleju. Utlenianie oleju prowadzono w czterech cyklach (4 dni) po 6 godzin. Każdy z badanych olejów testowano dwukrotnie. Po zakończeniu testu, po 24 godzinach oznaczano fizykochemiczne właściwości utlenionych olejów.

Badane oleje, oznaczane na rysunkach 35 i 36 symbolami A–J, wybrano z produktów handlowych oraz z produktów otrzymywanych w laboratoryjnych syntezach:

A – olej polioleostrowy PRIOLUBE 1427 o lepkości 46,9 mm²/s (40 °C) (vide str. 71).

B – olej polioleostrowy PRIOLUBE 3999 o lepkości 89,9 mm²/s (40 °C), otrzymany w wyniku syntezy trimetylopropanu i modyfikowanych kwasów tłuszczowych (w strukturze zmodyfikowanych kwasów mniejsza liczba wiązań nienasyconych w porównaniu z PRIOLUBE 1427 i podstawniki w środku łańcucha acylowego (vide str. 71).

C – olej rzepakowy o lepkości 35,2 mm²/s (40 °C) – niskoerukowy olej rzepakowy, zawierający 63% struktur kwasu oleinowego, 19% kwasu linolowego, 7% kwasu lino-lenowego i 11% pozostałych kwasów C₁₆ i C₁₈ (vide str. 71).

D – olej polioleostrowy o lepkości 19,4 mm²/s (40 °C) i strukturze tetrakapronianu PE (vide str. 70).

E – olej diestrowy DITA o lepkości 27,2 mm²/s (40 °C) i strukturze adypinianu di-isotridekanylu (zalecanego jako wzorcowy biodegradowalny olej RL-130 w teście CEC). DITA jest otrzymywany jako produkt estryfikacji pierwszorzędowego alkoholu C₁₃ (tridekanylowego) i kwasu dwukarboksylowego (adypinowego). Kwas adypinowy charakteryzuje się liniową strukturą, natomiast alkohol C₁₃ jest mieszaniną izomerów charakteryzujących się różnym stopniem rozgałęzień w strukturze łańcucha, wynikającym ze sposobu otrzymywania [6].

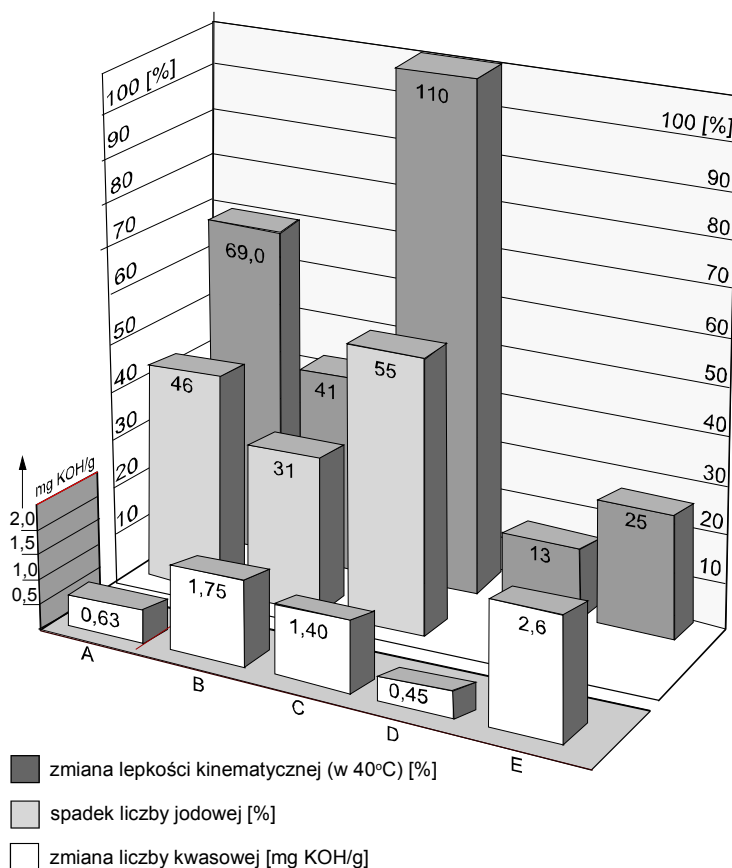
F – olej polioleostrowy tri(C₄–C₆)TMP o lepkości 10,8 mm²/s (40 °C) (vide str. 71).

G – olej polioleostrowy tetra(C₄–C₆)PE o lepkości 18,5 mm²/s (40 °C) (vide str. 71).
Olej G(N) – słabo oczyszczony olej o liczbie kwasowej 1,2 [mg KOH/g] – zanieczyszczony katalizatorem i substratami syntezy.

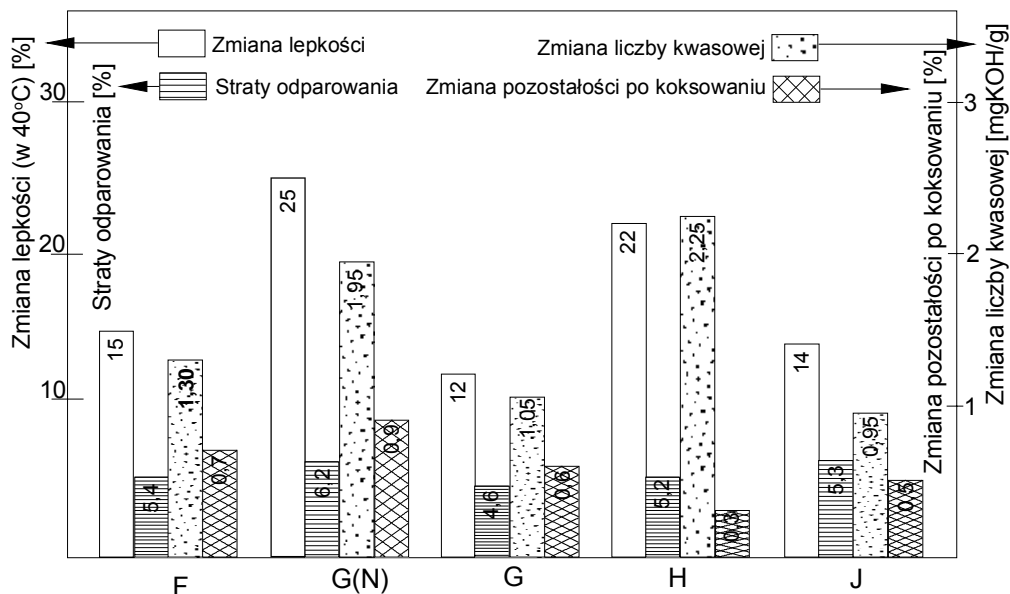
H – olej o budowie estru kompleksowego o lepkości 28,2 mm²/s (40 °C) (produkt firmy NYCO, jego budowa i sposób otrzymywania są zastrzeżone przez producenta).

J – olej polioleostrowy o lepkości 34,6 mm²/s (40 °C) i budowie triestru TMP o różnej długości łańcuchów acylowych w cząsteczce (produkt firmy HATCO, jego budowa i sposób otrzymywania są zastrzeżone przez producenta).

Wzrastające zainteresowanie wykorzystywaniem olejów estrowych jako substytutów lub komponentów olejów mineralnych przyczyniło się do intensyfikacji badań dotyczących oceny wpływu ich budowy chemicznej na właściwości fizykochemiczne, w tym na stabilność termooksydacyjną [21, 50, 57, 186–196].



Rys. 35. Zmiany właściwości wynikające z termooksydacyjnej degradacji (w teście: temp. 150 °C, 24 h, V_{powietrza} 15 l/h) bazowych olejów estrowych: A – PRIOLUBE 1427, B – PRIOLUBE 3999, C – olej rzepakowy, D – tetrakapronian PE, E – DITA



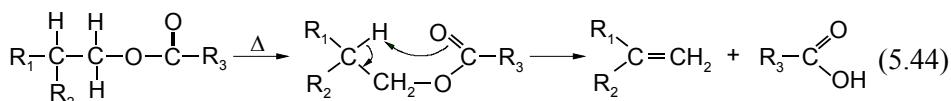
Rys. 36. Zmiany właściwości bazowych olejów estrowych wynikające z ich termooksydacyjnej degradacji (w teście: temp. 150 °C, 24 h, $V_{\text{powietrza}}$ 15 l/h). Badane oleje: F – tri(C_4-C_6)TMP, G – tetra(C_4-C_6)PE dwustopniowo rafinowane, G(N) – tetra(C_4-C_6)PE nierafinowane, H – ester kompleksowy (NYCO), J – triester TMP (HATCOL)

Wyniki tych badań i wyniki badań własnych przedstawione na rysunkach 35 i 36 pozwalają na sprecyzowanie określonych zależności stabilności termooksydacyjnej olejów od charakterystycznych elementów budowy estrów.

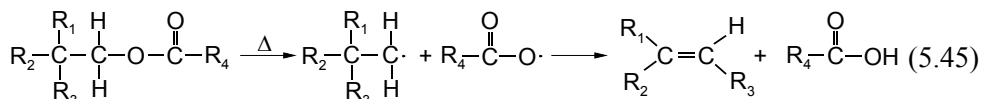
Wiązania estrowe w strukturach cząsteczek estrów charakteryzują się dużą stabilnością termooksydacyjną w porównaniu do innych elementów struktury. Ugrupowania estrowe są odporne na działanie tlenu w podwyższonej temperaturze, co potwierdziły między innymi wyniki analiz widm Ramana wykonanych dla nieutlenionych i utlenionych w temp. 160 °C różnych olejów roślinnych [209]. Potwierdzają to również małe zmiany lepkości i liczby kwasowej (rys. 35 i 36) tetrakapronianu PE (olej D), tetra(C_4-C_6)PE (olej G)

Obecność wodoru przy węglu β w części alkoholowej struktury estru pogarsza stabilność termiczną cząsteczki estru. Taki atom wodoru jest obecny w strukturach triacylogliceroli stanowiących kompozycję olejów roślinnych (olej C, rys. 35). Dlatego stosując oleje roślinne (szczególnie wysokooleinowe) do produkcji materiałów smarowych, należy przeprowadzić transestryfikację, wprowadzającą na miejsce gliceryny polialkohole o strukturze neopentylowej, jak np. PE, TMP, NPG. Obecność atomu wodoru przy węglu β w alkoholowym łańcuchu w strukturach diestrowych lub kompleksestrowych olejów otrzymanych na bazie kwasów dikarboksylovych i monoalkoholi jest także odpowiedzialna za ich słabszą termiczną stabilność w porównaniu

do poliolestrych olejów. Uwidacznia się to szczególnie w temperaturze powyżej 200 °C, gdyż w obecności β -H może zachodzić dekompozycja cząsteczki estru wg reakcji (5.44) [21, 50, 202] przez tworzenie się sześciocząłkowego cyklicznego produktu pośredniego, z którego tworzy się kwas i 1-alken. Może to wyjaśniać większy wzrost liczby kwasowej DITA (olej E na rys. 35) oraz estru kompleksowego (olej H na rys. 36)



Jeżeli atom wodoru przy β -węglu w łańcuchu alkoholowym jest podstawiony grupą alkilową, to destrukcja cząsteczki estru może zajść przez mechanizm wolnorodnikowy wg reakcji (5.45), który wymaga większej energii inicjacji



Podany mechanizm wyjaśnia, dlaczego poliolestry otrzymane z polialkoholi o strukturze neopentylowej są bardziej stabilne od diestrów i triacylogliceroli. Porównanie olejów estrowych o tej samej lepkości, z których jeden stanowi kompozycję diestrów, a drugi poliolestrów, wykazuje, że termiczna destrukcja poliolestrów zachodzi w wyższej o 30–80 °C temperaturze [50].

Stabilność termiczna poliolestrych olejów otrzymanych z tych samych kwasów karboksylowych, ale różnych wielowodorotlenowych alkoholi, zależy od struktury alkoholu i wg Randlesa [50] maleje zgodnie z przedstawionym szeregiem: PE > diPE > TMP > NPG. Na przykład temperatura destrukcji poliolestrów otrzymanych z tych samych kwasów i PE w atmosferze azotu jest o ok. 100 °C wyższa w porównaniu do poliolestrów otrzymanych z NPG. W przypadku termooksydacyjnej degradacji w temp. 150 °C (w warunkach testu) w przypadku oleju tri(C₄–C₆)TMP i tetra(C₄–C₆)PE nie odnotowano dużych różnic (rys. 36).

Liczba i typ wiązań wodór–węgiel w łańcuchach kwasów i alkoholi, z których otrzymywane są cząsteczki estrów mają istotny wpływ na termooksydacyjną stabilność bazowego oleju estrowego. Ogólna zasada dotycząca stabilności struktur węglowodorowych (opisana w p. 5.2.3) dotyczy również łańcuchów węglowodorowych reszt kwasowych i alkoholowych w strukturze cząsteczki estru. Stabilność termooksydacyjna cząsteczki estru będzie zatem zależała od rodzaju wiązań H–C w strukturze, których stabilność maleje w szeregu: –CH₃ > –CH₂– > –CRH– > –CH₂CH=CHCH₂. Najslabszym elementem w strukturze estru jest więc wiązanie nienasycone w łańcuchu, co zostało wyjaśnione w p. 5.2.4.1 i potwierdzone wynikami przedstawionymi na rys. 35 i 36. Na skutek termooksydacyjnej degradacji w olejach A, B, C odnotowano znacznie większy wzrost lepkości w porównaniu z olejami D, F, G, J.

W przypadku olejów estrowych stanowiących kompozycję estrów zawierających w swojej strukturze nasycone łańcuchy, najsłabszym elementem jest wiązanie H–C przy trzeciorzędowym atomie węgla (stąd np. większy wzrost liczby kwasowej oleju Priolube 3999 – olej B oraz DITA – olej E). Można stwierdzić też, że krótkie i proste łańcuchy wpływają na większą stabilność termooksydacyjną oleju (np. poliolestrowe oleje D, F, G), a długie i rozgałęzione łańcuchy zmniejszają stabilność oleju.

Istnieje możliwość zastosowania rozgałęzionych łańcuchów z efektem zawady przestrzennej w projektowanych strukturach estrów, które pozwalają uzyskać zamierzone właściwości fizykochemiczne bazowego oleju bez pogorszenia jego termooksydacyjnej stabilności. Taki efekt mogą dawać reszty kwasów karboksylowych z dwoma jednakowymi podstawnikami, na przykład metylowymi, przy węglu w łańcuchu acylowym lub z węglem trzeciorzędowym ochranianym przez podstawniki etylowe lub metylowe przy sąsiednim węglu [21, 50].

W grupie olejów estrowych (niebadanych przez autorkę) największą termooksydacyjną stabilnością charakteryzują się estry otrzymany z kwasów aromatycznych i monoalkoholi. Należą do nich estry ftalowe lub trimelilitowe alkoholi C_8 – C_{13} [50]. Ich stabilność wynika z wyjątkowo korzystnej struktury estru w części kwasowej. Energia rezonansu pierścienia aromatycznego stabilizuje układ atomów wraz z grupą karbonylową i wiązaniem estrowym, dlatego rodnikowo-łańcuchowy mechanizm utleniania tych estrów zależy od struktur łańcuchów alkoholowych. Struktury aromatyczne w przypadku tych olejów poprawiają więc ich termooksydacyjną stabilność, podczas gdy w olejach węglowodorowych to właśnie węglowodory aromatyczne z podstawnikami alkilowymi są przyczyną łatwo tworzących się rodników typu $C_6H_5RHC\cdot$ (p. 5.2.3), napędzających rodnikowo-łańcuchowy mechanizm utleniania oleju węglowodorowego.

Na stabilność termooksydacyjną bazowych olejów estrowych mogą mieć istotny wpływ zanieczyszczenia wynikające z ich produkcji. Optymalnie zaprojektowane pod względem geometrii estry, pozwalające na uzyskanie olejów o określonych charakterystykach oraz przeprowadzenie ich syntezy na bazie czystych surowców, nie gwarantuje otrzymania olejów estrowych o stabilnych, zaplanowanych właściwościach, gdy zlekceważona zostanie kontrola czystości produktów estrowych. Taki efekt uzyskano w przypadku oceny zanieczyszczonego oleju o strukturze tetra(C_4 – C_6)PE (rys. 36, olej G(N)). Oleje estrowe wymagają zazwyczaj zastosowania specjalnych procesów oczyszczania w celu usunięcia lub zminimalizowania zawartości zanieczyszczeń pozostających w nich po produkcji, takich jak: nieprzereagowane kwasy i alkohole, pozostałości rozpuszczalników używanych w produkcji, pozostałości katalizatorów stosowanych w syntezach, oraz zanieczyszczenia w postaci substancji stosowanych jako czynniki neutralizujące i oczyszczające w procesie produkcji. Ważne jest również usunięcie wody, obecnej w oleju jako efekt nieusuniętego produktu ubocznego syntezy estrów, ale też jako zanieczyszczenie wprowadzane do oleju przy niewłaściwym zabezpieczeniu przed wilgotnym powietrzem lub przeprowadzaniu źle dobranych zabiegów pielęgnacyjnych. Nawet niewielka zawartość wymienionych zanieczyszczeń

może w istotny sposób wpływać na właściwości oleju estrowego, w tym na jego stabilność termooksydacyjną [50, 54, 55, 59, 60, 187].

Oczywiście wielkość i geometria cząsteczki estru, w tym przede wszystkim jej liniowość i rozgałęzienia, liczba grup funkcyjnych i ich rozmieszczenie, determinują zarówno właściwości fizykochemiczne, jak i eksploatacyjne oleju estrowego, a więc termooksydacyjną stabilność oraz biodegradowalność.

Tabela 14. Relacje wpływu charakterystycznych elementów budowy olejów estrowych na ich termooksydacyjną stabilność i biodegradowalność

Elementy struktury estrów	Termooksydacyjna stabilność	Biodegradowalność
Wiązania estrowe	↑	↑
H przy węglu β w części alkoholowej	↓	↑
Wiązanie podwójne w łańcuchu	↓	0 (↑ gdy wiązanie w łańcuchu acylowym)
Długość łańcucha	↓	0 (↑ korzystny wpływ, gdy brak rozgałęzień)
Rozgałęzienia w łańcuchu z węglem III-rzędowym	↓	↓
Rozgałęzienia w łańcuchu z węglem IV-rzędowym	↑	↓
Udział w strukturze poliolestrów lub kompleksestrów szkieletu pentaerytrytu (PE)	↑	↑
Udział w strukturze poliolestrów lub kompleksestrów szkieletu trimetylołpropanu (TMP)	↑	0 (↓ – jeżeli duży udział TMP w strukturze estru)
Duży udział C_P/C_{i20} w strukturze estru	↑	↑

↑ – pozytywny wpływ, ↓ – negatywny wpływ, 0 – brak wpływu i w ocenie konieczne jest uwzględnienie relacji z pozostałymi elementami struktury

W tabeli 14 przedstawiono relacje między termooksydacyjną stabilnością i biodegradowalnością olejów estrowych, wynikające z udziałów charakterystycznych elementów strukturalnych w cząsteczkach estrów.

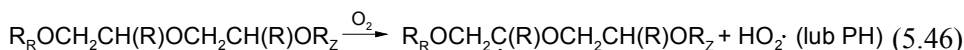
Biorąc pod uwagę inne właściwości olejowe, jak lepkość, wskaźnik lepkości, temperatura płynięcia, odporność hydrolityczna itp., projektując olej estrowy o określonej budowie i zastosowaniu, należy się liczyć z koniecznością racjonalnego wyboru pomiędzy określonymi elementami struktury estru. Ogólne zasady pozwalające oszacować ich wpływ na termooksydacyjną stabilność i biodegradowalność mogą być również przydatne przy takim projektowaniu.

5.2.5. Wpływ budowy chemicznej olejów typu PAG na ich stabilność termooksydacyjną

Polioksyalkilenoglikole (PAG), zarówno monole i diole o strukturze liniowej, jak i triole o strukturze rozgałęzionej [83, 84] zbudowane są z polieterowych łańcuchów,

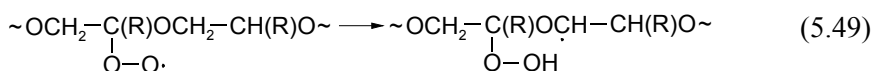
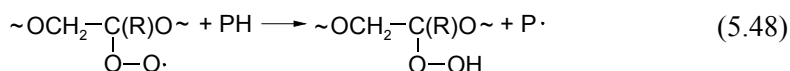
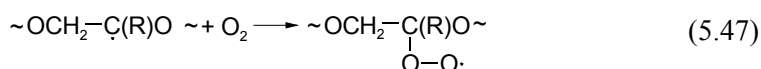
w których co trzecią pozycję szkieletu zajmuje atom tlenu. Stąd termooksydacyjna degradacja cząsteczki PAG związana jest z atakiem tlenu na drugorzędowy lub trzeciorzędowy atom węgla sąsiadujący z tlenem eterowym, a mechanizm inicjowany jest utworzeniem makrorodnika, w wyniku oderwania wodoru od węgla znajdującego się w pozycji α w stosunku do tlenu eterowego. Zgodnie z przyjętym mechanizmem utleniania związków organicznych, przemiany zachodzące w strukturze cząsteczki PAG pod wpływem tlenu i temperatury, należy traktować jako proces rodnikowo-łańcuchowych reakcji.

Inicjowanie i wzrost łańcucha reakcji utleniania PAG (zarówno homopolimerów, jak i kopolimerów tlenku etylenu i tlenku propylenu, a także rzadziej wykorzystywanego tlenku butylenu) można opisać za pomocą reakcji (5.46)–(5.49)



(R) = H, Me, Et P· = rodnik powstały z reakcji utleniania PAG

R_R i R_Z = reszta cząsteczki PAG, którą dla uproszczenia zapisu w kolejnych reakcjach pominięto



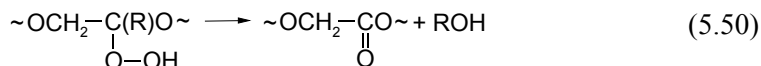
Reakcje (5.48) i (5.49) wskazują, że stabilizacja makrorodnika nadtlenkowego może przebiegać przez oderwanie wodoru od nowej cząsteczki PAG, co powoduje utworzenie nowego rodnika i rozwinięcie nowych reakcji łańcuchowych oraz przez oderwanie wodoru wewnątrz makrorodnika w pozycji α , β lub dalszej w stosunku do tlenu eterowego, przy którym znajduje się rodnik.

Makrorodniki nadtlenkowe i wodoronadtlenki powstające w wyniku reakcji (5.46)–(5.49) ulegają dalszym reakcjom, w wyniku których tworzą się produkty przemian termooksydacyjnych PAG oraz rodniki inicjujące kolejne łańcuchowe reakcje.

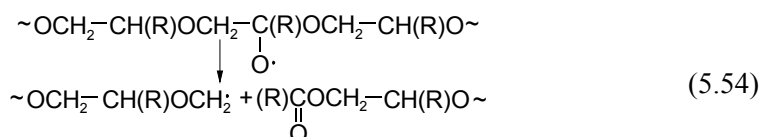
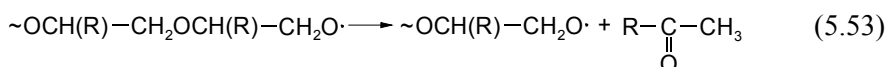
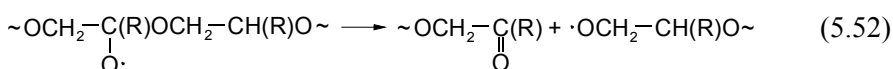
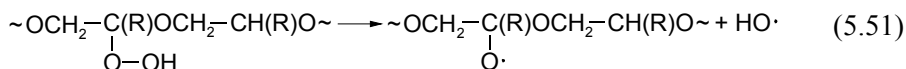
Dokonany w pracy doktorskiej przez Janika [211] przegląd reakcji wyjaśniających mechanizm termoutleniania polialkilenoglikoli oraz wyniki kompleksowych badań dotyczących termoutleniającego rozkładu polioksypropylenu oraz kopolimerów tlenku etylenu i tlenku propylenu wykazały, że głównymi produktami tworzącymi się podczas utleniania PAG są struktury estrowe, następnie ketony i kwasy karboksylowe, a najmniej powstaje aldehydów. Natomiast tworzące się również podczas termooksydacyjnej degradacji PAG lotne produkty stanowią mieszaninę ok. 30 związków, w której głównymi związkami jest woda, aldehyd octowy i aceton [74].

Z reakcji opisujących mechanizmy utleniania PAG i rozważanych w pracy Janika [211], przedstawiono te reakcje, które mają istotne znaczenie w wyjaśnianiu termooksydacyjnej destrukcji struktury PAG i zmian ich właściwości rozpatrywanych w aspekcie wykorzystywania PAG jako olejów smarowych.

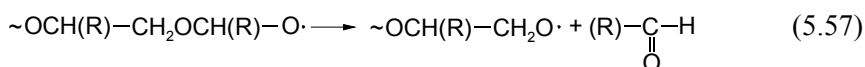
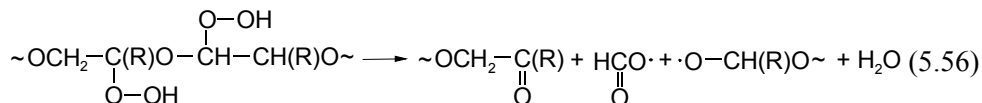
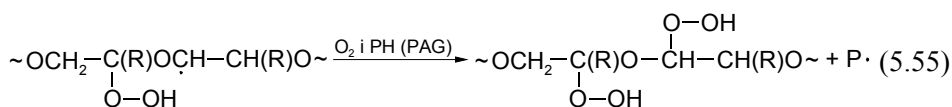
Powstająca w reakcji (5.48) wodoronadtlenkowa struktura PAG rozpada się według reakcji (5.50), dając grupę estrową wewnątrz łańcucha PAG oraz wodę w przypadku struktur polioksyetylenowych ($R = H$) lub metanol, w przypadku struktur polioksypropylenowych ($R = CH_3$)



Rozgałęzienie rodnikowo-łańcuchowych reakcji mechanizmu utleniania struktur PAG może przebiegać poprzez reakcję rozpadu wodoronadtlenków z utworzeniem drugorzędowych makrorodników alkoksylowych (5.51), ulegających przemianom, które ilustrują reakcje (5.52), (5.53) i (5.54)



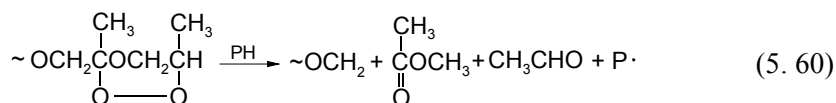
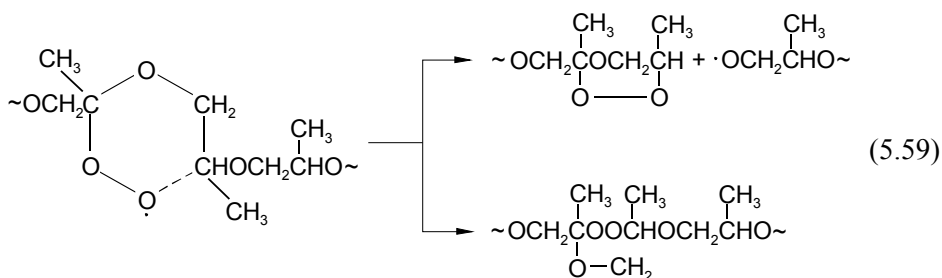
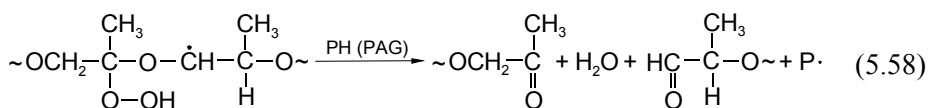
Powstający w reakcji (5.49) makrorodnik alkilowy, mający w strukturze grupę wodoronadtlenkową w sąsiedztwie, może ulegać przemianom zgodnie z reakcjami (5.55), (5.56) i (5.57)



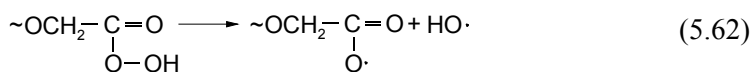
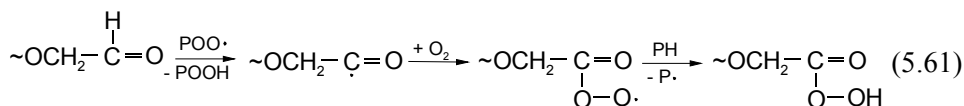
W przypadku PAG o strukturach polioksypropylenowych tworzące się produkty podczas termooksydacyjnej degradacji cząsteczki PAG są bardziej różnorodne w porównaniu do produktów utleniania PAG o strukturach polioksyetylenowych. Wiąże się to z obecnością trzeciorzędowych atomów wodoru w łańcuchu PAG, co ułatwia utle-

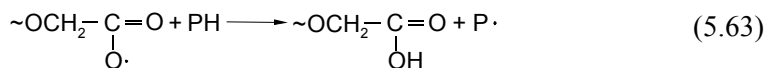
nianie makrocząsteczki. Obecność grup metylenowych przy węglu α w stosunku do tlenu w łańcuchu PAG dodatkowo osłabia wiązanie C–O–C i umożliwia specyficzne dla struktur polioksypropylenowych przemiany i tworzenie się bardziej różnorodnych grup funkcyjnych zarówno na końcu, jak i wewnątrz szkieletu PAG.

Powstające na przykład w reakcji (5.49) makrorodniki alkilowe z grupą wodoronadtlenkową mogą ulegać przemianom według reakcji (5.58), a nadtlenkowe rodniki powstające w reakcji (5.47) mogą również reagować wewnątrzcząsteczkowo zgodnie z reakcją (5.59). Niestabilne struktury nadtlenkowe powstające według mechanizmu (5.59) ulegają rozpadowi, dając kolejne produkty termooksydacyjnej destrukcji struktur łańcucha polioksypropylenowego, np. wg reakcji (5.60)



Z przedstawionych reakcji, ilustrujących mechanizm termooksydacyjnych przemian struktury PAG, jedynie reakcja (5.56) ilustruje możliwości powstawania niskocząsteczkowego kwasu. Tymczasem zarówno wyniki badań przeprowadzonych przez Janika [211], jak i analiza zmian liczby kwasowej PAG dokonywana przy ocenie termooksydacyjnej stabilności PAG jako olejów smarowych [83, 84], wykazały, że liczba kwasowa w produktach utleniania PAG wzrasta. Można więc przypuszczać, że kwasy mogą być produktami utleniania aldehydów, np. zgodnie z mechanizmem przedstawionym w reakcjach (5.61)–(5.63)





Przedstawione reakcje, ilustrujące przemiany termooksydacyjne struktur cząsteczek PAG, wskazują na procesy rozkładu, które przebiegają ze statystycznym rozrywaniem łańcucha cząsteczek PAG. Ich destrukcja na mniejsze fragmenty zawierające nowe grupy funkcyjne, jest przyczyną spadku lepkości olejów polialkilenoglikolowych (rys. 37) [83, 84]. Utlenianie PAG daje więc efekt przeciwny niż utlenianie olejów węglowodorowych czy estrowych, których lepkość w czasie utleniania rośnie (p. 5.2.2 i 5.2.4).

Na termooksydacyjny rozkład cząsteczek PAG stanowiących kompozycję olejową, tak jak w przypadku olejów innych typów, ma wpływ temperatura utleniania oraz ilość tlenu i czas jego kontaktu z olejem. Utlenianie PAG prowadzi do ciągłego wzrostu stężenia grup karbonylowych różnych typów w łańcuchu polieterowym, a wzrost temperatury znacznie ten proces przyspiesza.

Sledząc przebieg termoutleniającego rozkładu polioksyalkilenoglikoli typu dioli o strukturze homopolimeru tlenku propylenu (PO) oraz kopolimeru tlenku propylenu i tlenku etylenu (EO/PO), korzystając z różnych technik instrumentalnych i klasycznych analiz chemicznych w badaniach zawartości określonych grup funkcyjnych w utlenianych PAG, Janik [211] wykazał, że:

- w PAG utlenianych w temperaturze poniżej 160 °C stosunek utworzonych grup funkcyjnych można przedstawić według szeregu: $-\text{COOR} > =\text{C}=\text{O} + -\text{CHO} > -\text{COOH}$, a ilość tych grup zwiększa się proporcjonalnie do stopnia rozkładu,

- w PAG utlenianych powyżej 160 °C stosunek ilości utworzonych grup funkcyjnych przedstawia następujący szereg: $=\text{C}=\text{O} + -\text{CHO} > -\text{COOR} > -\text{COOH}$ i zmiana w składzie produktów termooksydacji PAG może wynikać ze wzrostu udziału procesów termicznego rozpadu kopolimerów,

- głównym składnikiem w lotnych produktach powstających podczas termooksydacyjnej destrukcji cząsteczek PAG jest woda, której zawartość maleje wraz ze stopniem rozkładu na rzecz pozostałych lotnych produktów, z grupami funkcyjnymi według szeregu: $=\text{C}=\text{O} + -\text{CHO} > -\text{COOH} > -\text{COOR}$. Natomiast badania autorki i współpracowników [84] wykazały, że w utlenianym oleju wzrasta zawartość wody wraz ze wzrostem termooksydacyjnych przemian w strukturach PAG, co ilustrują wyniki przedstawione na rysunku 38.

Konsekwencją termooksydacyjnej degradacji struktur cząsteczek PAG są zmiany właściwości fizykochemicznych olejów będących ich kompozycją. Analiza zmian lepkości kinematycznej wyznaczanej w 40 °C i/lub w 100 °C, przyrostu liczby kwasowej oleju, zmian masy oleju i wydajności lotnych produktów termooksydacji, przyrostu zawartości wody w oleju itp., pozwala więc porównać termooksydacyjną stabilność olejów typu PAG o różnej masie molowej i budowie chemicznej.

Przedstawione w tabeli 15 polioksyalkilenoglikole (PAG) reprezentują wybrane z szerokiej gamy produkowanych przez Z.Ch. „Rokita” S.A. polioksyalkilenodiolu

i -trioli, które oceniano w aspekcie wykorzystania ich jako bazowych olejów smarowych [83, 84]. Wyniki z badań ich termooksydacyjnej stabilności ilustrują rysunki 37 i 38.

Na podstawie testów odporności na utlenianie, przeprowadzonych w temperaturze 100 i 200 °C na kilkunastu próbach olejów typu PAG, różniących się nie tylko lepkością i średnią masą molową, ale budową chemiczną, ze względu na udział w łańcuchach struktur oksyetylenowych i oksypropylenowych, jak również ze względu na liniową (-dirole) lub rozgałęzioną (-trirole) strukturę cząsteczek, potwierdzono istotne zależności stabilności termooksydacyjnej olejów polialkilenoglikolowych od ich budowy chemicznej [84].

Tabela 15. Polioksyalkilenoglikole (PAG) wybrane z produktów Z.Ch. „Rokita” S.A. i badane w aspekcie ich zastosowania jako oleje smarowe

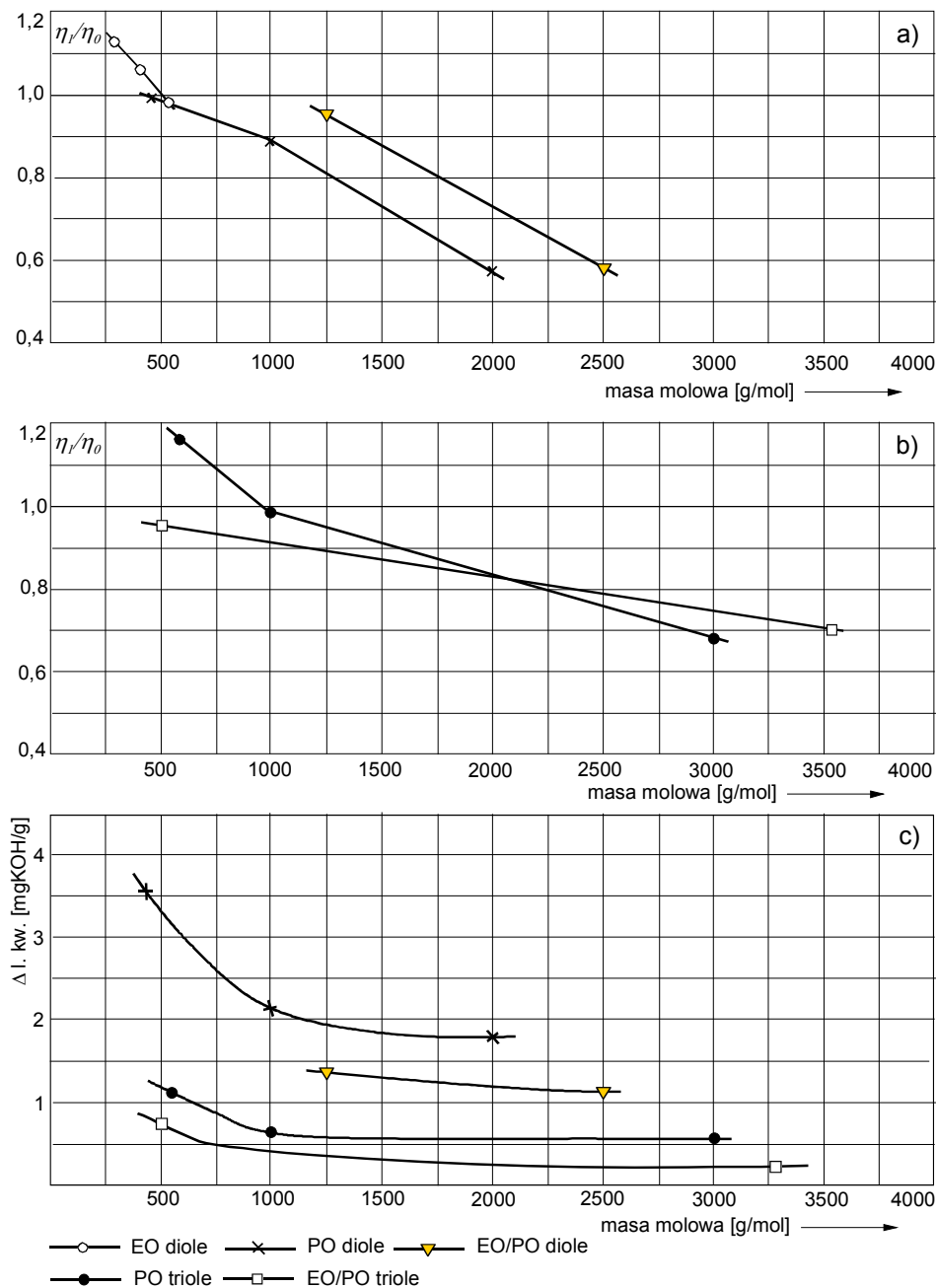
Nazwa PAG		Lepkość kinematyczna [mm ² /s]		Wskaźnik lepkości	Temperatura płynięcia [°C]
		40 °C	100 °C		
dirole	Polikol 300 •	31,0	5,5	113	-17
	Polikol 400 •	41,0	7,4	143	+ 5
	Polikol 600 •	69,8	11,7	139	+ 35
	Rokopol 7P *	33,5	5,4	92	-39
	Rokopol D1002 *	56,4	10,5	176	-37
	Rokopol D2002 *	121,4	22,0	208	-41
	½ Rokopol PE40 •*	178,4	26,8	187	-32
	Rokopol PE40 •*	251,0	43,3	230	-30
trirole	Rokopol TG500 *	106,5	9,3	42	-28
	Rokopol G1000 *	96,2	11,6	109	-30
	Rokopol 3 *	185,9	32,0	220	-29
	Rokopol TG600E •*	95,4	9,0	53	-27
	Rokopol 330 •*	281,1	43,2	211	-29

• – polioksyetylenoglikole, * – polioksypropylenoglikole, •* – polioksyalkilenoglikole

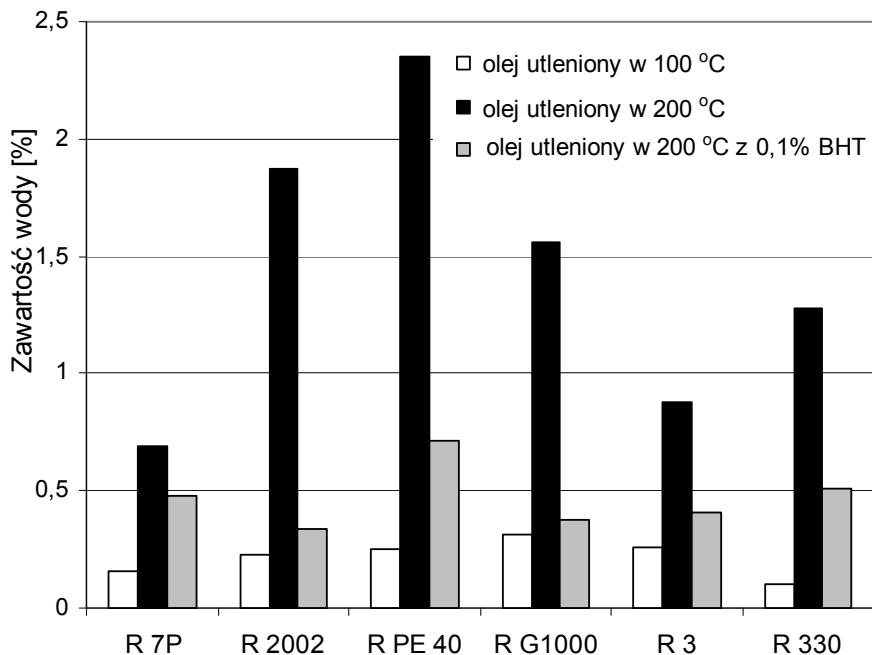
Analiza zmian właściwości olejów poddanych utlenianiu w temperaturze 200 °C i wyniki przedstawione na rysunku 37 wykazały, że:

1. Oleje typu PAG, będące kompozycją polioksyalkilenotrioli, a więc cząsteczek o szkieletcie rozgałęzionym, charakteryzują się większą stabilnością termooksydacyjną w porównaniu do olejów będących kompozycją polioksyalkilenodioli – o szkieletcie liniowym (-trirole wykazują mniejsze zmiany lepkości oraz zmiany liczby kwasowej oleju w porównaniu do -dioli).

2. Oleje będące kompozycją kopolimerów tlenku etylenu i tlenku propylenu (zarówno -dirole, jak i -trirole) charakteryzują się większą termooksydacyjną stabilnością



Rys. 37. Zmiany lepkości kinematycznej (w 40 °C) oraz liczby kwasowej olejów o strukturze polioksyalkilenodiolu i -triole, utlenionych w uniwersalnej aparaturze do badań termooksydacyjnej stabilności olejów (200 °C, 16 h, $V_{\text{powietrza}} = 15 \text{ dm}^3/\text{h}$)



Rys. 38. Zawartość wody oznaczona według ISO 12937 w olejach typu PAG po utlenianiu w uniwersalnej aparaturze do badań termooksydacyjnej stabilności olejów (200 °C, 16 h, $V_{\text{powietrza}} = 15 \text{ dm}^3/\text{h}$ oraz w 100 °C, 32 h, $V_{\text{powietrza}} = 5 \text{ dm}^3/\text{h}$)

w porównaniu do olejów składających się z homopolimerów tlenku propylenu. Potwierdzono też wyniki badań uzyskane przez Janika [211], które wykazały, że udział tlenku etylenu w strukturze kopolimerów typu -dioli powoduje wzrost ich termooksydacyjnej stabilności.

3. Wraz ze wzrostem średniej masy molowej PAG odnotowano mniejsze zmiany liczby kwasowej utlenianych olejów, co świadczyłoby, że wraz ze wzrostem średniej masy molowej olejów typu PAG, zarówno o strukturze -dioli, jak i -trioli, wzrasta ich stabilność termooksydacyjna. Wyniki te potwierdzałyby wnioski z badań Janika [211], że wraz ze wzrostem masy molowej polioksyalkilenodioli wzrasta ich odporność na termoutlenianie. Tymczasem zmiany lepkości po utlenieniu olejów typu PAG, zarówno o strukturze -dioli, jak i -trioli, są tym większe, im większa jest ich średnia masa molowa, a to świadczyłoby o mniejszej stabilności termooksydacyjnej olejów PAG o dużej masie molowej. W tych rozważaniach należy brać pod uwagę fakt, że z jednej strony polioksyalkilenoglikole o dużych masach molowych i długich łańcuchach mają więcej miejsc, które mogą być atakowane przez tlen, czemu sprzyja wysoka temperatura utleniania. Z drugiej jednak strony rozpad długiego łańcucha w jednym miejscu może pociągać za sobą duży spadek lepkości, a to niekoniecznie musi świadczyć o wyższym stopniu termooksydacyjnej przemiany cząsteczki.

4. W żadnym z badanych olejów typu PAG, w wyniku termooksydacyjnych przemian (zachodzących w temp. 200 °C, przy przepływie powietrza 15 dm³/h i czasie utleniania 16 h), nie stwierdzono tworzenia się w produktach degradacji oleju związków o charakterze żywic, asfaltenów czy osadów, które to związki są obecne w konwencjonalnych olejach mineralnych utlenianych w tych samych warunkach.

Przedstawione zależności wpływu budowy chemicznej olejów typu PAG na ich termooksydacyjną stabilność znajdują potwierdzenie w przypadku utleniania tych olejów w temperaturach powyżej 120 °C [83, 84]. Podczas utleniania polioksyalkilenowych olejów w łagodniejszych warunkach, w 100 °C, przy przepływie powietrza 5 dm³/h, po 32 godzinach, zmiany liczby kwasowej w badanych kilkunastu olejach nie przekraczały wartości 0,02–0,03 mg KOH/g oleju, a więc poziomu 10⁻¹–10⁻² mg KOH/g, wymaganego od świeżych olejów bazowych. Odnotowywany w utlenianych olejach kilkuprocentowy wzrost lepkości oznaczanej w 40 °C lub też kilkuprocentowy spadek lepkości w 100 °C świadczą o niewielkich przemianach w strukturach cząsteczek PAG, związanych z wbudowaniem w struktury łańcuchów grup funkcyjnych typu estrowego, bez ich destrukcyjnego rozpadu [84]. W niskich temperaturach utleniania oleje będące kompozycją polioksyalkilenoglikoli charakteryzują się zatem wysoką termooksydacyjną stabilnością, a zmiany właściwości fizykochemicznych tych olejów są zbyt małe, aby wykazać wpływ budowy chemicznej tych olejów na ich stabilność.

5.3. Stabilność hydrolityczna olejów bazowych

Ocena stabilności hydrolitycznej oleju smarowego, przeprowadzona na podstawie standardowych testów, pozwala przewidzieć, czy składniki oleju będą skłonne ulegać przemianom podczas kontaktu z wodą. Skłonności takie wykazują niektóre składniki w kompozycji olejów mineralnych, jak np. substancje zanieczyszczające lub źle dobrane dodatki uszlachetniające, a przede wszystkim oleje estrowe, które ze względu na budowę chemiczną są najbardziej podatne na hydrolityczny rozkład. W wyniku hydrolizy estrów mogą powstawać kwasy agresywne korozyjnie względem materiałów konstrukcyjnych skojarzeń trących smarowanych olejem. W rezultacie może wystąpić wypadanie osadów, a także pogarszanie innych właściwości eksploatacyjnych olejów, jak np. skłonność do platerowania miedzią przenoszoną ze stopów zawierających miedź na części wykonane ze stali lub żeliwa. Produkty przemian hydrolitycznych w olejach hydraulicznych są między innymi przyczyną korozji i zakleszczania zaworów, a także zmian lepkości oleju prowadzących do awarii układów hydraulicznych.

Stabilność hydrolityczna olejów jest zazwyczaj oceniana w teście określanym „metodą Coca-Cola”. Procedura tej metody według ASTM D 2619 jest zgodna z testem PN-88/C-04084, opracowanym do oceny odporności hydrolitycznej mineralnych i syntetycznych cieczy hydraulicznych.

Zasada oznaczenia polega na umieszczeniu 75 g oleju i 25 g wody destylowanej wraz z płytką miedzianą w szczelnie zamkniętych butelkach typu Coca-Cola (stąd nazwa). Butelka wraz z próbką jest poddawana rotacji w ciągu 48 h w temperaturze 93 °C w specjalnej cieplnej komorze, zapewniającej utrzymanie temperatury i wyposażonej w urządzenie powodujące ruch obrotowy butelek wokół poziomej osi ze zmianą kierunku obrotu co minutę.

Odporność hydrolityczna badanego oleju oceniana jest na podstawie:

- zmiany całkowitej liczby kwasowej oleju (mg KOH/g oleju),
- całkowitej kwasowości wody (mg KOH),
- straty masy płytki miedzianej (mg/cm²), a dodatkowo można oszacować stopień korozji płytki na podstawie wzorców zamieszczonych w ASTM D 130.

W tabeli 16 przedstawiono wyniki badań stabilności hydrolitycznej (przeprowadzonych zgodnie z PN-88/C-04084) wybranych olejów bazowych węglowodorowych, estrowych oraz PAG, których analizę biodegradowalności przedstawiono w p. 4.6.3 oraz ocenę termooksydacyjnej stabilności omówiono w p. 5.2.

Tabela 16. Porównanie stabilności hydrolitycznej olejów bazowych o różnej budowie chemicznej

Rodzaj oleju	Badany olej	Wyniki testu stabilności hydrolitycznej			Ocena korozji paska miedzi ¹
		Zmiana liczby kwasowej [mg KOH/g]	Całkowita kwasowość wody [mg KOH]	Ubytek masy paska miedzi [mg/cm ²]	
Oleje węglowodorowe	Olej SN 150	0,04	1,50	0,30	2b/3a
	Olej biały BO 172	0,03	0,00	0,00	1b
	Olej grupy III HC-6	0,07	0,17	0,00	1b
	Olej PAO 4	0,02	0,01	0,00	1b/2a
Oleje estrowe	Olej rzepakowy	0,39	11,89	przyrost ²	matowa
	Tetrakapronian PE	0,35	3,40	0,35	3a
	Tetra(sec-kapronian)PE	0,02	1,40	0,03	1b/2a
	Trioleinian TMP (NYCO)	2,25	8,55	5,50	2c/3a
	Priolube 3999	1,75	5,65	3,25	3a
PAG	Rokopol D 2002 (polioksypropylenodiol)	0,01	0,73	0,01	4a
	Rokopol 3 (polioksypropylenotriol)	0,01	0,89	0,00	3b/4a

¹ ocenę korozji płytki Cu po teście stabilności hydrolitycznej dokonano na podstawie wzorców wg ASTM D130

² płytka katalizatora Cu pokryta tlenkami

Wyniki testów wskazują, że oleje węglowodorowe charakteryzują się dużą odpornością hydrolityczną. Największe zmiany odnotowane w badaniach oleju mineralnego

SN 150 można wyjaśnić obecnością śladowych ilości związków o charakterze żywicznym i zawartością ok. 0,3% związków siarki w oleju.

Badane PAG, tj. Rokopol D 2002 i Rokopol 3, cechują podobne właściwości w porównaniu do olejów węglowodorowych. Można zatem stwierdzić, iż poddane ocenie polialkilenoglikole jako oleje bazowe charakteryzują się dobrą odpornością hydrolytyczną. Należy jednak zauważyć, iż w warunkach testów nastąpiły korozyjne zmiany barwy płytek miedzianych przy badaniu Rokopolu D 2002 i Rokopolu 3, co wskazywałoby na możliwość ich elektrochemicznego oddziaływania na miedź w obecności wilgoci.

W grupie olejów estrowych bardzo słabą odpornością hydrolytyczną charakteryzuje się olej rzepakowy niskoerukowy i handlowe poliolestry NYCO 3118 o budowie trioleinianu TMP oraz Priolube 3999 otrzymany jako triester TMP (ze zmodyfikowanymi kwasami oleinowymi). Zakładając, że większa stabilność hydrolytyczna tetrakapronianu PE i tetra(sec-kapronianu)PE w stosunku do olejów Priolube i NYCO może wynikać z różnych czystości, a przede wszystkim z liczby kwasowej olejów, przeprowadzono badania oceniające wpływ rafinacji adsorpcyjnej na stabilność hydrolytyczną olejów poliolestrych [60]. Wyniki tych badań przedstawiono w tabeli 17.

Tabela 17. Porównanie stabilności hydrolytycznej olejów poliolestrych (przed i po rafinacji adsorpcyjnej)

Rodzaj oleju estrowego	Liczba kwasowa oleju [mgKOH/g]	Wyniki testu stabilności hydrolytycznej		
		Zmiana liczby kwasowej oleju [mgKOH/g]	Całkowita kwasowość wody [mg KOH]	Ubytek masy paska Cu [mg/cm ²]
	Badane właściwości przed rafinacją oleju			
	Badane właściwości po rafinacji oleju			
Tetrakapronian PE	0,85 0,04	6,50 0,35	10,50 3,40	1,25 0,35
Tetra (sec-kapronian) PE	1,10 0,05	2,13 0,02	3,33 1,40	0,82 0,03
Tetra(nC ₄ -C ₆)PE	1,20 0,05	4,44 0,03	9,13 2,10	0,33 0,20
Tri(nC ₄ -C ₆)TMP	0,75 0,08	5,85 0,03	11,20 2,65	0,45 0,23
Priolube 3999 Modyfikowany trioleinian TMP	0,65 0,05	1,75 0,20	5,65 3,30	3,25 0,40
NYCO 3118 trioleinian TMP	1,25 0,10	2,25 0,35	8,55 3,50	5,50 0,50
Lz 7631 HOSO*	– 0,08	– 0,39	– 10,75	– 11,89

* modyfikowany genetycznie wysokooleinowy olej słonecznikowy

Uzyskane rezultaty oceny stabilności hydrolitycznej poliolestrów, podobnie jak wyniki oceny ich stabilności termooksydacyjnej pokazują, iż optymalny dobór alkoholu i kwasów karboksylowych do syntezy olejów estrowych o określonej, zaplanowanej strukturze i właściwościach nie oznacza pełnego sukcesu. Niezbędnym etapem w produkcji oleju jest dobór i zastosowanie odpowiedniej metody rafinacji, której zadaniem jest usunięcie z oleju kwasów pozostających po syntezie, wody oraz innych zanieczyszczeń [54, 55, 59, 60]. Testy odporności hydrolitycznej wykazały, iż w przypadku kiedy oleje estrowe charakteryzują się liczbą kwasową ~ 1 mgKOH/g, ich stabilność hydrolityczna jest znacznie gorsza od stabilności tych samych olejów, które po rafinacji charakteryzują się liczbą kwasową ok. 0,1 mgKOH/g. Analiza wyników testów tak oczyszczonych olejów pozwala stwierdzić, że struktura cząsteczek estrów ma również istotny wpływ na stabilność hydrolityczną. Można na przykład zauważyć, że zawady steryczne wokół wiązań estrowych tetra(sec-kapronianu)PE, które są odpowiedzialne za znacznie wolniejszą biodegradację w porównaniu z biodegradacją tetrakapronianu PE (rys. 17, p. 4.6.3.1), poprawiają odporność hydrolityczną oleju. Wyniki stabilności hydrolitycznej olejów Priolube 3999 i NYCO 3118 oraz wysokooleinowego oleju słonecznikowego Lz 7631 (z wodorem przy węglu β w strukturze glicerynowej, który ułatwia hydrolizę) ilustrują korzystny wpływ zastąpienia w strukturze poliolestrów gliceryny przez neopentylowy alkohol TMP. Przedstawione przykłady potwierdzają ogólnie znane zasady wpływu struktury estrów na ich podatność na hydrolizę, które w przypadku projektowania olejów estrowych do określonych zastosowań należy uwzględnić [212]. W celu przeciwdziałania słabszej odporności hydrolitycznej olejów estrowych, gdy pozostałe właściwości eksploatacyjne decydują o ich zastosowaniu, można stosować różne środki zaradcze, między innymi:

- używać bardziej stabilnych olejów estrowych, skomponowanych z estrów z zawadami przestrzennymi wokół wiązań estrowych,
- skutecznie odwadniać olej do poziomu kilkudziesięciu ppm zawartości wody,
- wprowadzać do oleju specjalne dodatki, takie jak epoksydy lub karbodiimidy, których zadaniem jest wiązanie kwasów karboksylowych i spowalnianie procesów hydrolizy estrów [202, 212],
- stosować rozwiązania konstrukcyjne gwarantujące szczelność układów, w których oleje są eksploatowane.

5.4. Estrowe pochodne PAG jako przykład możliwości modyfikacji biodegradowalności i właściwości olejów bazowych

Projektowanie biodegradowalnych olejów bazowych o zadowalającej charakterystyce eksploatacyjnej wymaga różnych kompromisów. Wynikają one zarówno z możliwości antagonistycznych efektów wpływu określonych elementów struktury na właściwości oleju, jak i z ograniczonych możliwości doboru substratów do syntezy ze względu na ich dostępność i cenę.

Biodegradowalne oleje estrowe o optymalnie zaprojektowanej strukturze można otrzymywać, gdy do ich syntezy użyje się:

- alkoholi neopentytowych takich jak trójmetylolpropan (TMP) lub pentaerytryt (PE), które zapewniają lepszą termooksydacyjną stabilność olejów, przy czym TMP wprowadza korzystną asymetrię do cząsteczki, ale jest słabiej biodegradowalny od PE (udział masowy TMP w strukturze cząsteczki nie może być zbyt duży),

- kwasów karboksylowych, zarówno o strukturach liniowych jak i strukturach rozgałęzionych, gdyż kwasy o prostym łańcuchu zapewnią lepszą biodegradowalność, w tym kwasy o krótszym łańcuchu ($< C_{10}$) poprawią stabilność termooksydacyjną oleju, natomiast kwasy rozgałęzione pozwolą budować lepkość i otrzymywać oleje o niższych temperaturach płynięcia,

- pewnej, niewielkiej ilości kwasów karboksylowych z podstawnikami przy węglu α dla poprawy stabilności hydrolitycznej,

- kwasów dikarboksylowych i polialkoholi pozwalających budować oleje o wyższych klasach lepkości, na bazie wymienionych alkoholi i kwasów, przez otrzymywanie kompleksestrów o strukturach polimerów.

Przy ograniczonych zasobach substratów do produkcji biodegradowalnych olejów estrowych warto zwrócić większą uwagę na polialkilenoglikole (PAG), szczególnie o budowie polioksyalkilenodioli i -trioli.

Analiza budowy strukturalnej polialkilenoglikoli (PAG) i ocena jej wpływu na podstawowe właściwości fizykochemiczne i eksploatacyjne PAG jako olejów bazowych wykazała, że w grupie syntetycznych cieczy produkowanych przez Z.Ch. „Rokita” S.A. znajdują się polioksyalkilenodirole i -triole, które mogą być zastosowane do komponowania olejów smarowych [82–84]. Modyfikacja struktury PAG na drodze estryfikacji, która powoduje zmianę niektórych właściwości, stwarza możliwość wykorzystania PAG do otrzymywania olejów bazowych o zaprojektowanej strukturze i właściwościach, w tym również olejów, które będą ulegać szybkiej biodegradacji w środowisku.

Zamiana w strukturze polioksyalkilenodioli i -trioli końcowych grup funkcyjnych – OH na grupy estrowe kwasów monokarboksylowych (C_5 – C_8) powoduje korzystne dla oleju obniżenie temperatury płynięcia, zmniejszenie lepkości i zwiększenie wskaźnika lepkości, zmianę rozpuszczalności w wodzie i oleju mineralnym, poprawę podatności na biodegradację w środowisku wodnym [82–84].

Przykład wpływu modyfikacji struktury PAG na drodze estryfikacji ilustrują wyniki badań polioksyalkilenotriolu o nazwie Rokopol TG 600E wyprodukowanego przez Z.Ch. „Rokita” S.A. oraz triestrowych pochodnych Rokopolu TG 600E i kwasu karboksylowego o prostym łańcuchu lub o łańcuchu z podstawnikiem w pozycji α . W obu przypadkach zastosowane do estryfikacji kwasy zawierały tę samą liczbę atomów węgla. Współpraca z Centralnym Laboratorium Naftowym w Warszawie umożliwiła przeprowadzenie badań Rokopolu TG 600E i jego estrowych pochodnych na aparaturze, w której testowane są gotowe oleje smarowe i oleje bazowe stosowane do ich komponowania [213].

Przeprowadzone testy obejmowały badania: lepkości kinematycznej (PN-81/C-04011) oraz lepkości strukturalnej w temperaturze -10 i -15 °C (PN-88/C-04150), lepkości dynamicznej HT/HS (PN-94/C-04098), temperatury płynięcia (PN-83/C-04117), badania właściwości smarnych na aparacie czterokulowym (PN-76/C-04147), ocenę stabilności hydrolitycznej (PN-88/C-04084) i stabilności termooksydacyjnej (PN-80/C-04176). Wyniki testów porównywano z wynikami otrzymanymi dla oleju mineralnego SN 200 i wysokooleinowego oleju słonecznikowego VHOSO, które stosowane są jako bazowe oleje do komponowania olejów smarowych. Wyniki tych badań oraz ocenę biodegradowalności przedstawiono w tabelach 18, 19 i 20.

Na ich podstawie można stwierdzić, że wykorzystując wiedzę na temat wpływu elementów struktury cząsteczek na właściwości olejowe, i modyfikując Rokopol TG 600E przez zastąpienie grup $-OH$ grupami estrowymi, z prostym lub rozgałęzionym (w pozycji α) łańcuchem acylowym, uzyskano jego triestrowe pochodne o planowanych właściwościach olejowych. Na bazie PAG o klasie lepkości ISO VG 100 otrzymano oleje o niższej klasie lepkości (ISO VG 32), co potwierdza przedstawione w p. 5.1 spostrzeżenie, że wprowadzenie do struktury cząsteczki ugrupowań estrowych powoduje zmniejszenie lepkości. Wydłużenie łańcuchów przez reszty acylowe w zmodyfikowanym Rokopolu spowodowało, zgodnie z oczekiwaniem, wzrost wskaźnika lepkości – większy w przypadku liniowego kwasu, a mniejszy w przypadku rozgałęzionego. Triestrowe pochodne Rokopolu TG 600E charakteryzują się niższą temperaturą płynięcia i lepkością strukturalną w ujemnych temperaturach w porównaniu do Rokopolu. Ich właściwości reologiczne są korzystniejsze w porównaniu do oleju mineralnego SN 200.

Modyfikacja Rokopolu TG 600E spowodowała również spodziewany efekt (p. 4.6.3.3) zwiększenia podatności na biodegradację, co potwierdzają przedstawione w tabeli 18 wyniki testu ISO 14593.

Porównując właściwości smarne Rokopolu TG 600E i jego estrowych pochodnych można stwierdzić, że są one lepsze w porównaniu z właściwościami oleju mineralnego i porównywalne z właściwościami oleju słonecznikowego VHOSO. Niestety, w porównaniu do Rokopolu TG 600E jego estrowe pochodne wykazują słabsze właściwości przeciwzużyciowe, oceniane na podstawie d_{40} , co może świadczyć, iż w tym przypadku obecność grup $-OH$ na końcu łańcucha jest korzystniejsza od ugrupowań estrowych.

Za modyfikacją PAG na drodze estryfikacji przemawia fakt, że z Rokopolu TG 600E, który rozpuszcza się w wodzie, otrzymano oleje nierozpuszczające się w wodzie. Triestrowe pochodne Rokopolu TG 600E charakteryzują się większą stabilnością hydrolityczną w porównaniu do oleju słonecznikowego VHOSO, co ilustrują wyniki przedstawione w tabeli 20. Poza tym przeprowadzony test odporności na utlenianie potwierdził zaprezentowane w p. 5.2.5 wnioski, że efektem zachodzących przemian w strukturach PAG jest zmniejszenie lepkości w odróżnieniu od efektu utleniania olejów mineralnych oraz poliolestawych, w tym roślinnych, w których obserwuje się zwiększenie lepkości.

Tabela 18. Właściwości reologiczne i biodegradowalność Rokopolu TG 600E, estrowych pochodnych TG 600E, oleju mineralnego i wysokooleinowego oleju słonecznikowego

Badane właściwości	Badane oleje				
	Rokopol TG 600E	Triestry Rokopolu TG 600E i kwasu karboksylowego		Olej mineralny SN 200	Olej słonecznikowy wysokooleinowy VHOSO
		kwas liniowy	kwas(α) rozgałęziony		
Lepkość kinematyczna: w 40 °C [mm ² /s] w 100 °C [mm ² /s]	95,4 9,0	31,5 6,4	34,0 6,7	43,2 6,4	39,5 8,5
Wskaźnik lepkości	53	169	159	94	200
Lepkość strukturalna: metodą CCS w -10 °C [mPa·s] w -15 °C [mPa·s]	>8400 –	690 1000	1325 2100	1225 2050	– –
Lepkość dynamiczna HT/HS [mPa·s]	3,28	2,96	3,04	2,36	3,57
Temperatura płynięcia [°C]	-27	-40	-34	-12	-12
Ostateczna biodegradowalność [%] (28 dni test ISO 14593)	69	79	75	–	89

Tabela 19. Porównanie właściwości smarnych Rokopolu TG 600E, estrowych pochodnych TG 600E, oleju mineralnego i wysokooleinowego oleju słonecznikowego

Badane właściwości	Badane oleje				
	Rokopol TG 600E	Triestry Rokopolu TG 600E i kwasu karboksylowego		Olej mineralny SN 200	Olej słonecznikowy wysokooleinowy VHOSO
		kwas liniowy	kwas(α) rozgałęziony		
Właściwości smarne wg PN-76/C-04147: – obciążenie niezacierające, P_n [kG] – obciążenie zespawania, P_z [kG] – wskaźnik zużycia pod obciążeniem, I_h [Kg]	50 160 22,3	50 126 29,8	50 160 25,0	40 126 17,5	50 160 22,3
Właściwości przeciwzużyciowe: – średnia średnica skazy (40 kG, 60 min) d_{40} [mm]	0,58	0,75	0,95	1,28	0,55

Tabela 20. Porównanie stabilności hydrolitycznej i odporności na utlenianie Rokopolu TG 600E, estrowych pochodnych TG 600E, oleju mineralnego i wysokooleinowego oleju słonecznikowego

Badane właściwości	Badane oleje				
	Rokopol TG 600E	Triestry Rokopolu TG 600E i kwasu karboksylowego		Olej mineralny SN 200	Olej słonecznikowy wysokooleinowy VHOSO
		kwas liniowy	kwas(α) rozgałęziony		
Liczba kwasowa oleju [mg KOH/g]	0,02	0,01	0,38	0,01	0,08
Stabilność hydrolityczna: – zmiana liczby kwasowej oleju, [mg KOH/g]	–*	0,15	0,33	0,04	0,39
– całkowita kwasowość fazy wodnej, [mg KOH]	–*	8,85	4,04	0,30	10,75
– straty masy paska Cu, [mg/cm ²]	–*	0,44	0,001	0,210	11,89
Odporność na utlenianie: (120 °C, 96 h, $V_p = 5 \text{ dm}^3/\text{h}$) – zmiana lepkości kinematycznej w 40 °C, [%]	–6,3	–	–7,9	0,2	275
– pozostałość po koksowaniu, [%]	0,03	–	0,44	0,00	0,47

* – nieznaczone, gdyż Rokopol TG 600E rozpuszcza się w wodzie

Wykazano zatem, że odpowiedni wybór polioksyalkilenodioli lub –trioli, rozpatrywanych w aspekcie zastosowania jako komponentów olejów smarowych, i przeprowadzenie ich modyfikacji chemicznej na drodze estryfikacji kwasami karboksylowymi o określonej strukturze, stwarza możliwość uzyskania biodegradowalnych olejów o zaplanowanych strukturach i właściwościach. Oleje te mogą uzupełnić deficyt poszukiwanych biodegradowalnych komponentów do produkcji materiałów smarowych eksploatowanych w systemach otwartego smarowania, w których biodegradowalność olejów ma istotne znaczenie ze względu na bezpośrednie ich oddziaływanie na środowisko.

6. Podsumowanie i wnioski

Biodegradowalność jest właściwością, która w przypadku olejów smarowych jest istotnym kryterium w ocenie ich oddziaływania na środowisko. Właściwość ta powinna być przedstawiana w ogólnej charakterystyce oleju, gdyż z jednej strony pozwala oszacować ewentualny negatywny wpływ na glebę i wodę oleju przedostającego się do środowiska, z drugiej strony wymagana jest przy projektowaniu nowych olejów, określanymi jako biodegradowalne lub mniej szkodliwe dla środowiska.

Wprowadzane do praktyki w ostatnich 20 latach standardowe procedury testowe, pozwalające na uzyskiwanie w różnych laboratoriach porównywalnych wyników oceny biodegradowalności substancji chemicznych, są ciągle doskonalone. W przypadku olejów należących do substancji trudno rozpuszczalnych w wodzie i stanowiących zazwyczaj mieszaninę różnych związków, wybór odpowiedniej procedury testowej nie jest łatwy, dlatego w porównaniu z informacjami literaturowymi dotyczącymi oceny właściwości fizykochemicznych olejów, bank informacji dotyczący oceny ich biodegradowalności jest znacznie skromniejszy. Przedstawiona w pracy analiza wpływu budowy chemicznej olejów bazowych różnego pochodzenia na ich biodegradowalność oraz na ich właściwości użytkowe częściowo uzupełnia wiedzę w tym zakresie.

Podsumowując prezentowane w monografii rozważania i wyniki badań dotyczące zasad oceny biodegradowalności olejów oraz analizy wpływu budowy chemicznej na biodegradowalność i właściwości eksploatacyjne bazowych olejów smarowych, wydaje się słuszne przedstawienie najbardziej istotnych wniosków.

W kwestii zasad oceny biodegradowalności olejów wykazano, że:

- Znajomość mechanizmu biodegradacji olejów roślinnych i najważniejszych ciągów reakcji, według których zachodzą biochemiczne przemiany triacylogliceroli budujących oleje roślinne, pozwala zrozumieć zasady metod pomiaru i oceny biodegradowalności olejów, a także wyjaśniać wpływ budowy chemicznej olejów bazowych różnego pochodzenia (zarówno mineralnych, jak i syntetycznych) na ich biodegradację.

- Oznaczanie biodegradowalności olejów smarowych z wykorzystaniem przesiewowych standardowych testów dostarcza informacji potrzebnych do celów legislacyjnych oraz pozwala w laboratoriach badawczych poszerzać wiedzę o wpływie budowy chemicznej olejów na ich biodegradowalność.

- Wybór odpowiedniego standardowego testu do oceny szybkiej-ostatecznej lub potencjalnej-ostatecznej biodegradowalności olejów nie jest łatwy, gdyż większość bazowych olejów smarowych należy do substancji słabo rozpuszczalnych w wodzie. Test ISO 14593 może być praktycznym i użytecznym narzędziem w laboratoriach, w których kompleksowo badane są ekologiczne i eksploatacyjne właściwości olejów. Na podsta-

wie procedury testu ISO 14593, uwzględniając warunki i kryteria metody testowej OECD 310, można oceniać „szybką biodegradowalność” olejów lub stosując tę samą aparaturę i reagenty, uwzględniając w teście warunki i kryteria metody testowej OECD 302D (draft), można oceniać „potencjalną zdolność do biodegradacji” olejów.

- Ponieważ ponad 95% bazowych olejów stosowanych do produkcji olejów smarowych nie spełnia kryterium „szybkiej biodegradowalności”, oznaczanie ich „potencjalnej zdolności do biodegradacji” może mieć istotne praktyczne znaczenie przy projektowaniu nowych materiałów smarowych o ograniczonej szkodliwości dla środowiska.

- Powszechnie stosowany przez placówki badawcze test CEC L-33-A-93, który pozwala oznaczać wstępną biodegradowalność, jest mało przydatny do oceny biodegradowalności olejów estrowych, gdyż proces hydrolizy estrów i wzrastająca rozpuszczalność produktów hydrolizy w wodzie powodują przeszacowanie wyników testu. Test ten nie jest również przydatny do badań olejów bazowych typu PAG.

Na podstawie analizy wpływu charakterystycznych elementów budowy chemicznej na biodegradowalność olejów bazowych wykazano, że:

- W grupie olejów estrowych można spotkać oleje o budowie chemicznej pozwalającej na ich szybką biodegradowalność, a także oleje trudno biodegradowalne. Atrybutem biodegradowalnych olejów estrowych są dostępne dla mikroorganizmów wiązania estrowe w strukturze związków tworzących kompozycję olejową. Szlak rozkładu estrów, który rozpoczyna reakcja hydrolizy wiązania estrowego katalizowana przez mikrobiologiczne hydrolazy, ma kluczowe znaczenie dla całego procesu biodegradacji, gdyż umożliwia przebieg kolejnych jej etapów. Dostępność wiązań estrowych dla mikroorganizmów zależy od charakterystycznej budowy związków estrowych, które tworzą kompozycję olejową. Skupienie w strukturze cząsteczki wiązań estrowych z zawadami sterycznymi powstrzymuje mikrobiologiczną hydrolizę, i tym samym olej taki nie ulega szybko biodegradacji, chociaż substraty, z których został otrzymany, należą do łatwo biodegradowalnych. Kiedy wiązania estrowe z zawadami przestrzennymi nie tworzą skupisk i występują jako pojedyncze, oddalone od siebie elementy struktury łańcucha estru (co może wystąpić w diestrach lub estrach kompleksowych), wtedy wiązania takie nie ograniczają biologicznej hydrolizy, od której zależy dalszy postęp biodegradacji. Po wstępnym etapie biologicznej hydrolizy, o szybkości i zasięgu ostatecznej biodegradacji oleju estrowego decydują elementy struktury reszt kwasowych i alkoholowych budujących cząsteczki estrów. W przypadku reszt kwasowych korzystne jest, aby rozkładane metabolity karboksylowe posiadały atomy wodoru przy węglu α i β , co umożliwia cykl β -oksydacji. W przypadku reszt alkoholowych korzystny jest brak podstawników przy 2 i 3 atomie węgla w łańcuchu. Jako odporne na biodegradację uznawane są struktury z czwartorzędowym atomem węgla (wyjątek stanowi struktura pentaerytrytu), a następnie z trzeciorzędowym, gdy podstawniki przy węglu występują w pozycjach mogących wyhamować szlak β -oksydacji. W przypadku oleju komponowanego z różnych baz olejowych należy oznaczać jego biodegradowalność, gdyż uzyskany w teście stopień jego biodegradacji może odbie-

gać od teoretycznej wartości wynikającej z udziału i biodegradowalności składników zastosowanych do komponowania oleju.

• W grupie olejów węglowodorowych, zarówno mineralnych, jak i syntetycznych, o klasach lepkości ISO VG 22–100, często stosowanych do produkcji olejów smarowych, nie są spotykane oleje charakteryzujące się wstępną biodegradowalnością ponad 80% lub ostateczną biodegradowalnością ponad 60%, które to kryteria wymagane są przy kwalifikowaniu olejów bazowych do produkcji tzw. olejów akceptowanych przez środowisko. Znacznie słabsza podatność na biodegradację olejów węglowodorowych w porównaniu do olejów estrowych wynika przede wszystkim ze wstępnego mechanizmu ich biodegradacji. Kiedy cząsteczki oleju estrowego ulegają hydrolizie, powstają metabolity o mniejszych masach molowych i mniej rozbudowanej strukturze, które są łatwiej dostępne dla mikroorganizmów i w zależności od struktury ulegają kolejnym etapom biodegradacji. W przypadku olejów węglowodorowych pierwszy etap metabolicznych przemian zachodzi przede wszystkim na końcach łańcuchów w strukturach węglowodorów zarówno izoparafinowych, naftenowych, jak i aromatycznych. Taka przemiana nie powoduje istotnych zmian masy molowej powstałych metabolitów, a tym samym kolejne etapy możliwych biochemicznych przemian w ich strukturach w dużym stopniu zależą od wielkości węglowodorów budujących olej oraz od charakterystycznych elementów budowy łańcuchów. Oleje o niższych klasach lepkości, tj. ISO VG 10–46, a więc o mniejszym rozmiarze cząstek (C_{25} – C_{30}), które charakteryzują się dużym udziałem struktur parafinowych i bardzo wysokim wskaźnikiem lepkości (do takich należą niekonwencjonalne oleje mineralne Grupy III, a także olej PAO 4) mogą ulegać wstępnej biodegradacji powyżej 50, a nawet 60%, co zależy od ich budowy chemicznej. Ostateczna biodegradowalność tych olejów będzie jednak o 10 do 20% mniejsza od biodegradowalności wstępnej, gdyż jest ona jeszcze bardziej uzależniona od budowy chemicznej węglowodorów. Biorąc pod uwagę produkowane obecnie oleje mineralne i syntetyczne oleje węglowodorowe należy stwierdzić, że wraz ze wzrostem udziału węgla parafinowego w strukturze węglowej średniej cząsteczki oleju ($\%C_p$), wzrasta podatność na biodegradację. Ponieważ udział węgla w strukturze parafinowej koreluje ze wskaźnikiem lepkości oleju, można zatem przewidywać, że oleje mineralne o wysokich wskaźnikach lepkości, jak oleje Grupy III, będą charakteryzowały się większą podatnością na biodegradację w porównaniu do mineralnych olejów konwencjonalnych, w których za niższy wskaźnik lepkości i słabszą biodegradowalność odpowiadają węglowodory naftenowe i aromatyczne. Analizując wpływ budowy chemicznej olejów węglowodorowych na ich biodegradowalność, należałoby zwracać większą uwagę na udział węgla parafinowych (CH_2) w porównaniu do udziału węgla z podstawnikami (C_{izo}). Wyższy stosunek CH_2/C_{izo} w strukturze cząsteczki, a szczególnie powyżej wartości 2, stwarza szansę na korzystną strukturę łańcuchów węglowodorowych ze względu na ich metabolizm w szlaku β -oksydacji. Takie zaprojektowane struktury hipotetycznych cząsteczek w olejach węglowodorowych dotyczyć mogą raczej niekonwencjonalnych, syntetycznych olejów, np. typu PAO 4 lub pokrewnych oraz olejów otrzymywanych jako produkty GTL.

- Oleje bazowe typu polioksyalkilenoglikoli (PAG), o zakresie lepkości 30–250 mm²/s (w 40 °C), w porównaniu do olejów węglowodorowych charakteryzują się większą podatnością na biodegradację, jeżeli na końcach łańcucha PAG znajdują się grupy –OH lub grupy estrowe. Polialkilenoglikole o masie molowej do 1000 g/mol, zarówno homopolimery tlenku etylenu i homopolimery tlenku propylenu, jak i kopolimery tych tlenków, należą do łatwo biodegradowalnych. Stopień ostatecznej biodegradacji i szybkość procesów biodegradacji olejów typu PAG o strukturze typu polioksypropylenodiolu i -triolu oraz strukturze kopolimerów zależy od średniej masy molowej, decydującej również o lepkości PAG (im większa, tym wolniejszy przebieg biodegradacji) oraz od udziału grup oksyetylenowych i oksypropylenowych w strukturze kopolimerów (im większy udział grup oksyetylenowych, tym większy zasięg biodegradacji). O postępie biodegradacji PAG w warunkach tlenowych w środowisku wodnym decyduje nie tylko budowa chemiczna PAG, ale również inne czynniki, w tym mikroorganizmy biorące udział w przemianach metabolicznych PAG. W przypadku polioksyetylenoglikoli w mikroorganizmach występują konstytutywne enzymy typu alkoholowych i aldehydowych dehydrogenaz pozwalających na szybki postęp biodegradacji PEG. W przypadku glikoli polioksypropylenowych w mikroorganizmach osadu czynnego indukowane są enzymy typu alkoholowych dehydrogenaz PPG, co przedłuża czas rozpoczęcia ich biodegradacji o okres konieczny do adaptacji mikroorganizmów do PPG.

W obszarze tematycznym dotyczącym analizy wpływu elementów budowy chemicznej olejów bazowych na wybrane właściwości użytkowe, takie jak właściwości reologiczne, stabilność termooksydacyjną i hydrolityczną, z próbą powiązania wpływu tych elementów na podatność olejów na biodegradację, wykazano że:

- Większy wpływ na właściwości reologiczne mają charakterystyczne elementy struktury związków budujących oleje niż ich średnia masa molowa. Zmiana charakterystycznych elementów struktury powoduje zmianę lepkości, wskaźnika lepkości, temperatury płynięcia i jednocześnie może wpływać korzystnie lub nie na pozostałe właściwości oleju, w tym na jego podatność na biodegradację. Na przykład wzrost w strukturze ilości węgla z podstawnikami, we wszystkich badanych rodzajach olejów, powoduje korzystne obniżenie temperatury płynięcia i niekorzystne zmniejszenie biodegradowalności olejów. Jednak w przypadku olejów mineralnych możliwość kontroli struktury cząsteczek jest ograniczona, w przeciwieństwie do syntetycznych olejów węglowodorowych typu PAO, olejów estrowych czy też olejów typu PAG, które stanowią kompozycję związków o zdefiniowanej i zaprojektowanej budowie, gdyż są otrzymywane z określonych reagentów na drodze syntezy chemicznej.

- W ocenie wpływu elementów struktury chemicznej związków tworzących kompozycję olejów bazowych na ich termooksydacyjną stabilność przydatnym narzędziem jest znajomość rodnikowo-łańcuchowego mechanizmu utleniania związków organicznych.

- We wszystkich analizowanych typach olejów (węglowodorowych, estrowych i PAG), gdy w strukturach związków występują trzeciorzędowe atomy węgla, są one

elementem negatywnie wpływającym na stabilność termooksydacyjną i podatność na biodegradację olejów (choć, jak wspomniano wcześniej, korzystnie wpływają na temperaturę płynięcia). Jednak, jak prezentowano w pracy, w poszczególnych grupach olejów występują inne charakterystyczne elementy struktury, które w mniejszym lub większym stopniu niekorzystnie wpływają na stabilność termooksydacyjną oleju i jednocześnie pozytywnie lub negatywnie wpływają na biodegradowalność. Na przykład w olejach mineralnych węglowodory aromatyczne i naftenowe mają negatywny wpływ zarówno na stabilność termooksydacyjną, jak i na biodegradowalność. Natomiast olej węglowodorowy o strukturze izoparafinowej, chociaż charakteryzuje się większą stabilnością termooksydacyjną, może być podatny na biodegradację lub nie, w zależności od liczby podstawników w łańcuchach i miejsc ich występowania. Z kolei w olejach estrowych oprócz trzeciorzędowych atomów węgla, które negatywnie wpływają na stabilność termooksydacyjną i mogą zmniejszać biodegradowalność, elementem struktury, który występuje w niektórych estrach i niekorzystnie wpływa na stabilność termooksydacyjną jest wiązanie podwójne w resztach kwasowych, które nie pogarsza biodegradowalności i pozytywnie wpływające na płynność olejów w niskich temperaturach.

Podsumowując wpływ budowy chemicznej olejów na ich właściwości, należy stwierdzić, że trudno jest otrzymać olej o idealnej strukturze i oczekiwanych właściwościach. Zakładając nawet nieskończone możliwości wykorzystania jako surowców alkoholi i kwasów o różnych strukturach, trudno jest zaprojektować idealną strukturę estrów bez konieczności uwzględniania określonych kompromisów. Uzyskanie oleju charakteryzującego się odpowiednią lepkością i właściwościami eksploatacyjnymi oraz zadowalającą podatnością na rozkład biologiczny jest zadaniem dość złożonym, albowiem elementy struktury pozwalające na zapewnienie jednej z cech eksploatacyjnych mogą utrudniać osiągnięcie innych.

Na przykład cząsteczki o liniowej budowie, wykazujące większą biodegradowalność niż ich rozgałęzione analogi, charakteryzują się także wysokimi wskaźnikami lepkości i dobrą stabilnością termooksydacyjną. Z drugiej strony, estry złożone wyłącznie z liniowych kwasów i alkoholi będą charakteryzowały się słabszą odpornością hydrolityczną i małymi lepkościami, a wydłużenie łańcucha kwasu lub alkoholu pozwoli uzyskać większą lepkość, powodując niestety niekorzystny wzrost temperatury płynięcia.

Wprowadzenie rozgałęzionych struktur do budowy cząsteczki sprzyja zwiększeniu lepkości, obniża temperaturę płynięcia i może zwiększać stabilność hydrolityczną. Jeśli jednak do syntezy zostaną zastosowane wyłącznie alkohole i kwasy o rozgałęzionych cząsteczkach, to powstały ester może charakteryzować się mniejszą biodegradowalnością.

W przypadku gdy do otrzymywania poliolestrów zastosowane zostaną wyłącznie kwasy karboksylowe mające podstawniki przy α -węglu, powstaje efekt tzw. zawady sterycznej zwiększający odporność oleju na hydrolizę, ale za to ich biodegradacja będzie utrudniona.

Uzyskanie estrowej bazy olejowej o zadowalającej biodegradowalności i korzystnych właściwościach eksploatacyjnych wymaga zastosowania do syntezy odpowiednio dobranych substratów zarówno o cząsteczkach rozgałęzionych, jak i liniowych. Jest to związane z wyższymi kosztami produkcji takiego oleju, ale też z koniecznością akceptacji faktu, iż optymalnie zaprojektowane właściwości oleju dla określonych zastosowań mogą nie spełniać oczekiwań w innych zastosowaniach. Dokonując racjonalnego wyboru oleju bazowego do produkcji materiału smarowego eksploatowanego w systemie zamkniętym, nie warto rezygnować z jego optymalnych właściwości eksploatacyjnych na rzecz pożądaney podatności na biodegradację. Postęp techniczny w eksploatacji maszyn i urządzeń oznacza przede wszystkim zmniejszenie ich zapotrzebowania na energię i zmniejszenie ich zużycia, a także zmniejszenie zużycia materiałów smarowych i wydłużenie czasu ich eksploatacji, po którym materiały smarowe powinny być w świadomy i racjonalny sposób zagospodarowane, co również ograniczy ich negatywny wpływ na środowisko naturalne.

Literatura

- [1] Commission Directive, 2001/58/EC of 27 July 2001 amending for the second time Directive 91/155/EC defining and laying down the detailed arrangements for the system of specific information relating to dangerous preparations in implementation of Article 14 of European Parliament and Council Directive 1999/45/EC and relating to dangerous substances in implementation of Article 27 of Council Directive 67/548/EC (safety data sheets). 2001, Off. J. L212.
- [2] PN-ISO 1014-1: 1998 *Karta charakterystyki bezpieczeństwa produktów chemicznych*. Wyd. PKN, zgodna z ISO 11014-1: 1994. *Safety data sheet for chemical products – part 1*. International Organization for Standardization.
- [3] Bartz W.J., *Lubricants and the environment*. Tribol. Int., 1998, 31(1–3), 35–47.
- [4] Bartz W.J., *Ecotribology: Environmentally acceptable tribological practices*. Tribol. Int., 2006, 39, 728–733.
- [5] Bongardt F. and Willing A., *European ecolabels for biodegradable hydraulic oils – a challenge to base material producers and formulators*. J. Synth. Lubr., 2003, 20(1), 53–68.
- [6] Battersby N.S., *Biodegradable lubricants – What does “biodegradable” really mean?* J. Synth. Lubr., 2005, 22(1), 3–18.
- [7] Willing A., *Lubricant based on renewable resources – an environmentally compatible alternative to mineral oil products*. Chemosphere, 2001, 43, 89–98.
- [8] Willing A., *What lies ahead? Challenges and opportunities for the lubricants industry in the next decade*. Proceedings of the 14th International Colloquium Tribology, Technische Akademie Esslingen, 2004, ed. W.J. Bartz, vol. 1, 23–28.
- [9] API Publication 1509. *Engine oil and licensing certification system*. 14th ed. American Petroleum Institute, 1996.
- [10] Goyan R.L., Melley R.E., Wissner W.C., Ong W.C., *Biodegradable lubricants*. Lubr. Eng., 1998, 7, 10–17.
- [11] Murphy W.R., Blain D.A., Galiano-Roth A.S., *Synthetic basies – benefits of synthetic lubricants in industrial applications*. J. Synth. Lubr., 2002, 18(4), 301–325.
- [12] Wagner H., Luther R., Mang T., *Lubricant base fluids based on renewable raw materials. Their catalytic manufacture and modification*. Applied Catalysis A: General, 2001, 221, 429–442.
- [13] Whitby R.D., *Bio-lubricants: Applications and prospects*. Proceedings of the 15th International Colloquium Tribology. Technische Akademie Esslingen 2006. Manuscript publ. on CD, ed. W.J. Bartz.
- [14] Stempfel E.M. *Practical experience with highly biodegradable lubricants, especially hydraulic oils and lubricating greases*. NLGI Spokesman, 1998, 62 (1), 8–23.
- [15] Battersby N.S. *The biodegradability and microbial toxicity testing of lubricants – some recommendations*. Chemosphere, 2000, 41, 1011–1027.
- [16] Beran E. *Biodegradowalność jako nowe kryterium w ocenie jakości olejów smarowych*. Przem. Chem., 2005, 84(5), 320–328.
- [17] Kajdas C., *Industrial lubricants*, w: Chemistry and technology of lubricants. R.M. Mortier, S.T. Orszulik (red.), Blackie Academic and Professional, Chapman & Hall London, 1997.
- [18] Podniało A., *Paliwa oleje i smary w ekologicznej eksploatacji*. WNT, Warszawa 2002.
- [19] Plaza S., Margielewski L., Celichowski G., *Wstęp do tribologii i tribochemia*. Wyd. Uniwersytetu Łódzkiego, 2005.

- [20] Sequeira A., *Lubricant base oil and wax processing*. Marcel Dekker. Inc. New York, 1994.
- [21] Mortier R.M., Orszulik S.T., *Chemistry and technology of lubricants*. Blackie Academic and Professional, Chapman & Hall, London, 1997.
- [22] Rudnick L.R., Shubkin R.L., *Synthetic Lubricants and High-Performance Functional Fluids*. Second Edition. Marcel Dekker Inc., New York, 1999.
- [23] Górski W., *Technika smarowania w starożytnym Egipcie*. Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji, 1996, 28, 22–26.
- [24] Scott T. J., *New and unique lubricants for use in compressors utilizing R-134a refrigerant*. ASHRAE – Purdue CFC Conference. Ed. by David R. Tree, Jul 1990, 145–150.
- [25] Beran E., Steining M., Rutkowski M., Kulczycki A., *Nowe kierunki w technologii olejów do sprężarek chłodniczych z ekologicznie bezpiecznymi czynnikami chłodniczymi*, w: Materiały na IX Sympozjum Paliw Płynnych i Produktów Smarowych w Gospodarce Morskiej. Gdańsk: Wyd. Instytutu Morskiego, 1991, 3–14.
- [26] Beran E., Gryglewicz S., Steining M., *Układ roboczy: czynnik R-134a – olej smarowy; Problemy stosowania w chłodziarkach domowych*. Klimatyzacja – Chłodnictwo K-Ch., 1993, 4, 11–12.
- [27] Gryglewicz S., Beran E., Janik R., Steining M., *R-134a compatible lubricants based on C₄-C₆ esters of pentaerythritol and polyalkyleneglycol*. J. Synth. Lubr., 1997, 13(4), 337–345.
- [28] Rutkowski M., Beran E., Gryglewicz S., Steining M., *Badania nad doborem środków smarowych do hermetycznych sprężarek pracujących z nową generacją ekologicznie bezpiecznych czynników chłodniczych*. Raport z projektu badawczego KBN 7 0247 9101. Wyd. PWr., 1994.
- [29] Fuchs M., *The World Lubricants Market – Year 2001 and Outlook*, Proceedings of the 13th International Colloquium Tribology, Technische Akademie Esslingen, 2002, ed. W.J. Bartz, Supplement, 11–26.
- [30] Mang T., *Future Importance of Base Oil in Lubricants*, Proceedings of the 12th International Colloquium Tribology, Technische Akademie Esslingen, 2000, ed. W.J. Bartz, vol. 1, 23–35.
- [31] Havet L., Blouet J., Valloire R.F., Brasseur E., Słomka D., *Tribological characteristics of some environmentally friendly lubricants*. Wear, 2001, 248, 140–146.
- [32] Phillips R.A., *Highly refined mineral oils*, w: Synthetic Lubricants and High-Performance Functional Fluids. L.R. Rudnick, R.L. Shubkin (red.), Marcel Dekker Inc., New York, 1999.
- [33] Barrett Ch.D., *Another live cycle phase for PAO (Polyalphaolefin) base oil*. Proceedings of the 15th International Colloquium Tribology. Technische Akademie Esslingen 2006. Manuscript publ. on CD, ed. W.J. Bartz.
- [34] Papke B.L., Heilmann W.J. at all. *Composition and Tribological Properties of New High Performance Synthetic Hydrocarbon Fluids*. Proceedings of the 14th International Colloquium Tribology, Technische Akademie Esslingen, 2004, ed. W.J. Bartz, vol. 1, 503–510.
- [35] Grzechowiak J., Grzechowiak J.R., *Metody analizy strukturalno-grupowej wysokowrzących mieszanin węglowodorowych*. Wyd. PWr., Seria Monografie 1972.
- [36] Grzechowiak J. R., *Chemia ropy naftowej*. Wyd. Pol. Wroc. 1987.
- [37] Kajdas C., *Chemia i fizykochemia ropy naftowej*. WNT, Warszawa, 1979.
- [38] Sarpal A.S., Kapur G.S., Mukherjee S., Jain S.K., *Characterization by ¹³C N. M. R. spectroscopy of base oils produced by different processes*. Fuel, 1997, 76(10), 931–937.
- [39] Genetti W.B., Gorshteyn A.B., Ravella A., Hilbert T.L., Gallagher J.E., Baker C.L., Tabak S.A., Cody I.A., *Process options for high quality base stocks*. Materiały 3rd Russian Refining Technical Conference Moscow, Russia, September 25–26, 2003.
- [40] Stolarski M., Beran E., *Literaturowe rozpoznanie dearomatyzacji baz olejowych*. Raport serii SPR 26/97, IChITNiW, Politechnika Wroclawska, 1997.
- [41] Tokarska S., Szpyrka R., *Produkcja olejów II i III grupy w RN Glimar S.A.* Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji. 2002, 109, 4–12.

- [42] Beran E., *Oleje smarowe. Komponenty mineralne i syntetyczne*. Branż. Mag. Przem., Chem. Przem. 2004, 6, 26–28.
- [43] Publisher's Note: *The Meaning of 'Synthetic'*. J. Synth. Lubr. 2000, 17(1), 3–5.
- [44] Rudnick L.R., Shubkin R.L., *Poly(α -olefins)*, w: *Synthetic Lubricants and High-Performance Functional Fluids*, L.R. Rudnick, R.L. Shubkin (red.), Marcel Dekker Inc., New York 1999.
- [45] Benda R., Bullen J., Plomer A., *Synthetic Basic: Polyalphaolefins – base fluids for high performance lubricants*. J. Synth. Lubr. 1996, 13(1), 41–57.
- [46] Randles S.J., Wright M., *Environmentally Considerate Ester Lubricants of Automotive and Engineering Industries*. J. Synth. Lubr. 1992, 9(2), 145–162.
- [47] Szałajko K., Jasiulek K., *Komponenty syntetycznych środków smarowych w postaci estrów różnego typu kwasów i alkoholi*. Nafta–Gaz, 1993, 49(8), 307–314.
- [48] Van der Waal G., Keinbeek D., *Testing, Application and Future Development of Environmentally Friendly Ester Base Fluids*. J. Synth. Lubr. 1993, 10(1), 67–83.
- [49] Bongardt F., *Synthetic esters as multipurpose base stocks for lubricants*, w: *Jahrbuch für den Praktiker*. H. Ziolkowsky (red.), Verlag für chemische Industrie GmbH, 1996, 348–361.
- [50] Randles S.J., *Esters*, w: *Synthetic Lubricants and High-Performance Functional Fluids*. L.R. Rudnick, R.L. Shubkin (red.), Marcel Dekker Inc., New York 1999.
- [51] Tocci L., *Who dominates in synthetic stocks?* Lube Report, 2005, 6.
- [52] Górska K., Górski W., *Materiały pędne i smary*. WKiŁ, Warszawa 1986.
- [53] Gryglewicz S., Beran E., Rutkowski M., Steininger M., *Poliestrowe bazy olejowe*. Chemik, 1996, 49(10), 267–270.
- [54] Beran E., Gryglewicz S. *Synthesis and physicochemical methods of refining polyolester base oils*. Pet. Coal, 1999, 41(1), 3–47.
- [55] Beran E., *Application of waste carboxylic acids to manufacture biodegradable polyolester base oils*. J. Synth. Lubr., 2001, 18(1), 39–50.
- [56] Bogoczek R., Kociołek-Balawejder E., *Technologia Chemiczna Organiczna*. Wyd. AE we Wrocławiu, 1992.
- [57] Murrenhoff H., *Environmentally friendly fluids – Chemical modifications, characteristics and condition monitoring*. O+P >Ölhydraulik und Pneumatic<, 2004, 48(3), 1–31.
- [58] Paździoch W., Myszkowski J., Goc W., *Synthesis of methyl esters of fatty acids*. Polish Journal of Applied Chemistry 1992, 36(3–4), 335–343.
- [59] Beran E. *Rola rafinacji adsorpcyjnej w otrzymywaniu biodegradowalnych olejów smarowych*. Chem. Inż. Ekol., 2001, 8(10), 1011–1017.
- [60] Beran E., *Effect of adsorption refining on the hydrolytic stability of biodegradable lubricants*. Pol. J. Environ. Stud., 2005, 14(4), 135–138.
- [61] Duncan C.B., Manry E.E., Winkelmann D.A., Lee C. *Design High Performance Biodegradable Lubricants*. Proceedings of the 11th International Colloquium Tribology, Technische Akademie Esslingen, 1998, ed. W.J. Bartz, vol. 1, 291–298.
- [62] Szydywar J., *Ester Base Stocks*. Materiały otrzymane z firmy Nycos S.A., Paris, France 1992.
- [63] Van der Waal G., *Estrów oleje bazowe*. Materiały Seminarium ITN. Kraków, 30 maja 1995.
- [64] Szałajko U., Fiszer S., Jasiulek K., *Produkty utleniania parafiny jako substrat do syntezy środków smarowych typu estrów*. Nafta–Gaz, 1992, 48(3–4), 71–76.
- [65] Szałajko U., Grochowska M., Fiszer S., Jasiulek K., *Współdziałanie dodatku wiskozowo-depresacyjnego i składników estrowych w półsyntetycznych olejach smarowych*. Nafta–Gaz, 1994, 50(6), 261–268.
- [66] Szeja W., Szałajko U., Specjał W., Bugła J., *Badania biodegradowalności półsyntetycznych olejów estrowych*. Nafta–Gaz, 1998, 54(7–8), 319–322.
- [67] Beran E., Gryglewicz S., Rutkowski M., Steininger M., Biskupski A., *Sposób wytwarzania mieszaniny kwasów monokarboksylowych*. Patent PL 177450.

- [68] Beran E., Szczawnicka E., Biskupski A., *Zagospodarowanie odpadowych kwasów karboksylowych w kierunku uzyskania wysokiej jakości biodegradowalnych olejów*. Raport z projektu badawczego KBN 3 T09B 036 14. Wyd. PWR., 2000.
- [69] Beran E., *Waste carboxylic acids from catalytic oxidation of cyclohexane as substrates for the production of biodegradable lubricants*, w: *Catalysis and adsorption in fuel processing and environmental protection*. IV International Conference. Wrocław, Oficyna Wyd. PWR., 2002, 385–390.
- [70] *The Polyglycol Handbook* – katalog The DOW Chemical Company 1988.
- [71] Rokopols – Polyether polyols. Informator Wyrobów Zakładów Chemicznych „Rokita” S.A. w Brzegu Dolnym, 2002.
- [72] Bartz W.J., *Food Grade Lubricants – A Review on Regulations, Formulations and Properties*. Proceedings of the 12th International Colloquium Tribology 2000-Plus, Technische Akademie Esslingen, 2000, ed. W.J. Bartz, vol. 1, 69–81.
- [73] Rajewski T.E., Fokens J.S., Watson M.C., *The Development and Application of Synthetic Food Grade Lubricants*. Proceedings of the 12th International Colloquium Tribology 2000-Plus, Technische Akademie Esslingen, 2000, ed. W.J. Bartz, vol. 1, 83–88.
- [74] Matlock P.L., Brown W.L., Clinton N.A., *Polyalkylene Glycols*, w: *Synthetic Lubricants and High-Performance Functional Fluids*. L.R. Rudnick, R.L. Shubkin (red.), Marcel Dekker Inc., New York 1999.
- [75] Baumgartner W., *Polyglycols – Characteristics and Applications*. Proceedings of the 11th International Colloquium Tribology, Technische Akademie Esslingen, 1998, Ed. W.J. Bartz, vol. III, 2513–2526.
- [76] Van Voorst R., Alam F., *Polyglycols as Base Fluids for Environmentally Friendly Lubricants*. *J. Synth. Lubr.* 2000, 16(4), 313–322.
- [77] Buczyński P., *Syntetyczne środki smarowe dla przemysłu (cz. 2)*. Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji, 1998, 56, 5–7.
- [78] Kudowicz A., *Trudno palne ciecze hydrauliczne*. Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji, 2002, 103, 5–8.
- [79] *EMKAROX – Polyalkylene Glycols and EMKARATE – Esters*. Katalog ICI Performance Chemicals, 1997, Anglia.
- [80] *Breox Fluids and Lubricants*. Katalog LAPORTE PERFORMANCE CHEMICALS UK Ltd., marzec 2001.
- [81] *Breox Fluids and Lubricants – Product Guide*, COGNIS PERFORMANCE CHEMICALS UK Ltd., listopad 2003.
- [82] Beran E., *Structurally modified polyglycols as biodegradable base stocks for synthetic lubricants*. *J. Synth. Lubr.*, 2003, 20(1), 3–14.
- [83] Beran E., Janik R., Biskupski A., *Ocena polioksyalkilenoglikoli (PAG) i modyfikacja ich struktur w aspekcie zastosowania jako bazowych olejów smarowych*. *Przem. Chem.*, 2003, 82(8/9), cz. 1, 555–558.
- [84] Beran E., Janik R., Biskupski A., *Ocena polioksyalkilenoglikoli (PAG) i modyfikacja ich struktur w aspekcie zastosowania jako bazowych olejów smarowych*. Raport z projektu badawczego KBN 4 T09B 069 22. Wyd. PWR., 2004.
- [85] Fuchs M., *The world lubricants market – current situation and outlook*. Proceedings of the 12th International Colloquium Tribology 2000-Plus, Technische Akademie Esslingen, 2000, ed. W.J. Bartz, vol. 1, 9–22.
- [86] Plaza S., Celichowski G., Margielewski L., Korczak E., *Środki smarowe a środowisko*. *Biuletyn ITN*, 1999, 9(3), 193–202.
- [87] Commission Directive, 1993a. 93/21/EEC of 27 April 1993 adapting to technical progress for the 18th time Council Directive 67/548/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions relating to the classification, packaging and labeling of dangerous substances. 1993, Off. J. E.C. L110.

- [88] Commission Directive, 1993b. 93/112/EEC of 10 December 1993 amending. Commission Directive 91/155/EEC defining and laying down detailed arrangements for the system of specific information relating to dangerous preparations in implementation of Article 10 to Council Directive 88/379/EEC. 1993, Off. J. E.C. L314.
- [89] Mang T., *Environmentally harmless lubricants – current status and relevant environmental legislation*. NLGI Spokesman 1993, 57, 233–239.
- [90] Rhee I., *Evaluation of environmentally acceptable hydraulic fluids*. NLGI Spokesman 1996, 60, 28–35.
- [91] RAL-UZ 48. *Rapidly Biodegradable Chain Lubricants for Power Saws*. Umweltbundesamt, Berlin 1991.
- [92] RAL-UZ 64. *Rapidly Biodegradable Total Loss Lubricants and Shuttering Oils*. Umweltbundesamt, Berlin, 1991.
- [93] RAL-UZ 79. *Rapidly Biodegradable Hydraulic Fluids*. Umweltbundesamt, Berlin, 1995.
- [94] ISO 15380: 2002(E), *Lubricants, industrial oils and related products (class L) – Family H (Hydraulic systems)*. Specifications for categories HETG, HEPG, HEES and HEPR. International Organization for Standardization.
- [95] Pagga U., *Testing biodegradability with standardized methods*. Chemosphere, 1997, 35, 2953–2972.
- [96] Pitter P., Chudoba J., *Biodegradability of organic substances in the aquatic environment*. CRS Press., Boca Raton, 1990.
- [97] Atlas R.M. *Petroleum Microbiology*. Macmillan Publ. Comp., New York 1984.
- [98] Gibson D.T., *Microbial degradation of organic compounds*. Marcel Dekker Inc. New York, 1984.
- [99] Klimiuk E., Lebkowska M., *Biotechnologia w Ochronie Środowiska*. PWN, Warszawa 2003.
- [100] Kołwzan B., *Biodegradacja gleb skażonych produktami naftowymi wraz z oceną ekotoksykologiczną*, Seria Monografie, nr 44, Oficyna Wyd. PWr., 2005.
- [101] Szałajko U., Fiszer S., *Biodegradacja syntetycznych środków smarowych*. Nafta–Gaz, 1996, 52(2), 71–76.
- [102] Kańska Z., *Application of Biodegradation Test Methods in Environmental Biotechnology*. Mat. 4th International Symposium Chemical Forum, Wyd. Chem. UW, Warszawa, 8–29 kwiecień 1998.
- [103] Gawrońska H., Górski W., *Biodegradowalne ciecze eksploatacyjne a środowisko*. Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji, 1999, 66, 25–27.
- [104] Gawrońska H., Górski W., *Toksykologiczne aspekty zanieczyszczenia środowiska cieczami eksploatacyjnymi*. Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji, 1999, 67, 12–15.
- [105] Gawrońska H., Górski W., *Biodegradowalność i ekotoksyczność wybranych rodzajów cieczy eksploatacyjnych*. Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji, 1999, 68, 5–10.
- [106] CEC-L-33-A-93 *Test Method: Biodegradability of Two-Stroke Cycle Outboard Engine Oils in Water*. (CEC-L-33-T-82 do 1995) Co-ordinating European Council for the Development of Performance Tests for Lubricants and Engine Fuels, 1995.
- [107] Introduction to the OECD Guidelines for the Testing of Chemicals. Section 3, part 1: *Principles and strategies related to the testing of degradation of organic chemicals*. Organisation for Economic Co-operation and Development, Paris, 2003.
- [108] Pawlaczyk-Szpilowa M., *Biologia i ekologia*. Oficyna Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1997.
- [109] Jawetz E., Melnick J.L., Adelberg E.A., *Przegląd mikrobiologii lekarskiej*. Państwowy Zakład Wyd. Lekarskich, Warszawa, 1991.
- [110] Kunicki-Goldfinger W.J.H., *Życie bakterii*. PWN, Warszawa, 2001.
- [111] Schlegel H.G., *Mikrobiologia ogólna*. PWN, Warszawa, 1996.
- [112] Kłyszajko-Stefanowicz L., *Cytobiochemia*. PWN, Warszawa, 1998.

- [113] Chmiel A., *Biotechnologia – Podstawy mikrobiologiczne i biochemiczne*. PWN, Warszawa, 1998.
- [114] Solomon E.P., Berg L.R., Martin D.W., Villee C.A., *Biologia*. Multico, Oficyna Wyd. Warszawa, 1996.
- [115] Stryer L., *Biochemia*. PWN, Warszawa, 1997.
- [116] McMurry J., *Chemia organiczna cz. II*. PWN, Warszawa, 2000.
- [117] Malicka M., *Wykorzystanie mikroorganizmów do biodegradacji produktów ropopochodnych*, w: Mat. Międzynarodowego Sympozjum Szkoleniowego „Usuwanie zanieczyszczeń naftowych z gruntów i wód podziemnych. Metodyka, oceny zagrożeń”. Poznań, 1994.
- [118] Cain R.B., *Biodegradation of Lubricants*. 8th International Biodeterioration and Biodegradation. Ed. by Rossmore H.W.; Elsevier Science Publisher, 1991, 249–275.
- [119] Croci C., Senorre M., Townsley C., *Rozkład biologiczny substancji smarujących opartych na olejach roślinnych*. Nafta–Gaz, 1993, 59(9), 349–355.
- [120] Honary Lou A.T., *A status raport on promoting the use of biobased lubricants made of commodity and enhanced vegetable oils*. NLGI Spokesman, 2002, 66(3), 14–18.
- [121] Herdan J.M., *Rolling fluids based on vegetable oils*. J. Synth. Lubr., 1999, 16(3), 201–210.
- [122] Walisiewicz-Niedbalska W. i inni: *Synteza pochodnych hydroksylowych i hydrometoksyłowych triacylogliceroli*. Przem. Chem., 2001, 80(4), 154–157.
- [123] Szałajko U., Fiszer S., *Modyfikacja chemiczna olejów roślinnych w aspekcie ich wykorzystania w produkcji paliw silnikowych i środków smarowych*. Przem. Chem., 2003, 82(1), 18–21.
- [124] Miles P., *Synthesis versus vegetable oils: applications, options and performance*. J. Synth. Lubr., 1998, 15(1), 43–52.
- [125] Fiszer S., Szałajko U., *Oleje roślinne jako substytuty środków smarowych pochodzenia naftowego*. Nafta–Gaz, 2000, 56(3), 181–188.
- [126] Käß H., *Very high oleic sunflower oils – chemical basis and aspects of application*. Proceedings of the 13th International Colloquium Tribology, Technische Akademie Esslingen, 2002, ed. W.J. Bartz, vol. 1, 279–292.
- [127] Szwach I., Bekierz G., *Nowe poglądy na oddziaływanie substancji powierzchniowo czynnych na naturalne środowisko*. Przem. Chem., 1996, 75(2), 49–52.
- [128] Woyciechowska J., Dojlido J., Dmitruk U., *Podatność na biodegradację niektórych środków do prania używanych w Polsce*. Przem. Chem. 1997, 76(4), 147–148.
- [129] PN EN ISO 10634; 1995E; *Jakość wody – Wytyczne dotyczące przygotowania i obróbki słabo rozpuszczalnych związków organicznych w celu oceny ich biodegradacji w środowisku wodnym*. PKN, Warszawa, 2001.
- [130] OECD Guidelines for Testing of Chemicals. Draft Document. *Proposal for a new Guideline 302D Inherent Biodegradability – CONCAWE Test*. Organization for Economic Co-operation and Development, Paris, 2001
- [131] Battersby N.S., Ciccognani D., Evans M.R., King D., Painter H.A., Peterson D.R., Starkey M., *An inherent biodegradability test for oil products. Description and results of an international ring test*, Chemosphere, 1999, 38, 3219–3235.
- [132] ISO Standard 9888. *Water quality – Evaluation of ultimate aerobic biodegradability of organic compounds in aqueous medium – Static test (Zahn-Wellens method)*. International Organization for Standardization, 1999.
- [133] OECD Guidelines for Testing of Chemicals. *302B Inherent Biodegradability: Zahn-Wellens/EMPA Test*. Organization for Economic Co-operation and Development, Paris, 1992.
- [134] *Water Analysis Handbook. Methods 8000 and 8328*. 3rd Ed. Hach Company Loveland, Colorado, USA, 1997.
- [135] ISO Standard 6060. *Water quality – Determination of chemical oxygen demand*. International Organization for Standardization, 1989.

- [136] PN – EN ISO 9439: 2000. *Oznaczanie całkowitej biodegradacji tlenowej związków organicznych w środowisku wodnym. Metoda z oznaczaniem wytworzonego dwutlenku węgla*. PKN, Warszawa, 2002.
- [137] OECD Guidelines for Testing of Chemicals. *301B Ready Biodegradability: CO₂ evolution test (modified Sturm test)*. Organization for Economic Co-operation and Development, Paris, 1992.
- [138] ISO Standard 14593. Water quality – Evaluation of ultimate aerobic biodegradability of organic compounds in aqueous medium – Method by analysis of inorganic carbon in sealed vessels (CO₂ headspace test). International Organization for Standardization, 1999.
- [139] OECD Guidelines for Testing of Chemicals. *310 Ready Biodegradability: CO₂ in sealed vessels (Headspace Test)*. Organization for Economic Co-operation and Development, Paris, 2006.
- [140] Beran E., *Experience with evaluating biodegradability of lubricating base oils*. Tribol. Int. (2008) doi: 10.1016/j.triboint.2008.03.003.
- [141] Beran E., *Effect of chemical structure on biodegradability of polyester and polyalkylene glycol base oils*, w: Proceedings of the 14th International Colloquium Tribology, Technische Akademie Esslingen, 2004, ed. W.J. Bartz, vol. 2, 743–749.
- [142] Beran E., Grzyb B., *Zastosowanie lipaz jako katalizatorów w syntezie estrowych olejów bazowych*. Chem. Inż. Ekol., 2001, 8(10), 1019–1024.
- [143] Weytjens D., Van Ginneken I., Painter H.A., *The recovery of carbon dioxide in the Sturm test for ready biodegradability*. Chemosphere, 1994, 28(4), 801–812.
- [144] Battersby N.S., Fieldwick P.A., Ablitt T., Lee S.A., Moys G.R., *The interpretation of CEC L-33-T-82 Biodegradability test data*. Chemosphere, 1994, 28(4), 787–800.
- [145] Battersby N.S., Pack S.E., Watkinson R.J., *A correlation between the biodegradability of oil products in the CEC L-33-T-82 and modified Sturm tests*, Chemosphere, 1992, 24(12), 1989–2000.
- [146] Cornish A., Battersby N.S., Watkinson R.J., *Environmental fate of mineral, vegetable and transesterified vegetable oils*. Pestic. Sci., 1993, 37, 173–178.
- [147] Novick N.J., Metha P.G., McGoldrick P.B., *Assessment of the biodegradability of mineral oil and synthetic ester base stocks, using CO₂ ultimate biodegradability tests and CEC L-33-T-82*. J. Synth. Lubr., 1996, 13(1), 19–30.
- [148] Völtz M., Yates N.C., Gegner E., *Biodegradability of lubricant base stocks and fully formulated products*. J. Synth. Lubr. 1995, 12, 215–230.
- [149] Basu B., Singh M.P., Kapur G.S., Ali N., Sastry M.I.S., Jain S.K., Srivastana S.P., Bhatnagar A.K., *Periodiction of biodegradability of mineral base oils from chemical composition using artificial neural networks*. Tribol. Int., 1998, 31, 159–168.
- [150] Haus F., German J., Junter G.-A., *Viscosity properties of mineral paraffinic base oils as a key factor in their primary biodegradability*. Biodegradation, 2000, 11, 365–369.
- [151] Haus F., German J., Junter G.-A., *Primary biodegradability of mineral base oils in relation to their chemical and physical characteristics*. Chemosphere, 2001, 45, 983–990.
- [152] Haus F., Boissel O., Junter G.-A., *Multiple regression modelling of mineral base oil biodegradability based on their physical properties and overall chemical composition*. Chemosphere, 2003, 50, 939–948.
- [153] Haus F., Boissel O., Junter G.-A., *Primary and ultimate biodegradabilities of mineral base oils and their relationships with oil viscosity*. Int. Biodeterioration & Biodegradation, 2004, 54, 189–192.
- [154] Carpenter J.F., *Biodegradability and toxicity of polyalphaolefin base stocks*. J Synth Lubr., 1995, 12(1), 13–20.
- [155] Corsico G., Mattei L., Roselli A., Gommellini C., *Poly(internal olefins)*, w: Synthetic Lubricants and High-Performance Functional Fluids, L.R. Rudnick, R.L. Shubkin (red.), Marcel Dekker Inc., New York, 1999.
- [156] Staples C.A., Davis J.W., *An examination of the physical properties, fate, ecotoxicity and potential environmental risks for a series of propylene glycol ethers*, Chemosphere, 2002, 49, 61–73.

- [157] Kawai F., *Microbial degradation of polyethers*. Appl. Microbiol. Biotechnol., 2002, 58, 30–38.
- [158] Tachibana S., Kuba N., Kawai F., Duine J.A., Yasuda M., *Involvement of a quinoprotein (PQQ-containing) alcohol dehydrogenase in the degradation of polypropylene glycols by the bacterium Stenotrophomonas maltophilia*. FEMS Microbiol. Lett., 2003, 218, 345–349.
- [159] Zgola-Grześkowiak A., Grześkowiak T., Zembrzuska J., Łukaszewski Z., *Comparison of biodegradation of poly(ethylene glycol)s and poly(propylene glycol)s*. Chemosphere, 2006, 64, 803–809.
- [160] Zgola-Grześkowiak A., Grześkowiak T., Zembrzuska J., Franska M., Franski R., Kozik T., Łukaszewski Z., *Biodegradation of poly(propylene glycol)s under the conditions of the OECD screening test*. Chemosphere, 2007, 67(5), 928–933.
- [161] Huang Yi-Li, Li Qing-Biao, Deng Xu, Lu Ying-Hua, Liao Xin-Kai, Hong Ming-Yuan, Wang Yan, *Aerobic and anaerobic biodegradation of polyethylene glycols using sludge microbes*. Proc. Biochem., 2005, 40, 207–211.
- [162] Lisik A., Beran E., *Ocena podatności na biodegradację bazowych olejów smarowych*. Pr. Nauk. Wydz. Chem. PWr., Pr. Badaw. Stud., 2004, z. 2, 177–180.
- [163] Biskupski P., Beran E., *Ocena przydatności polialkilenoglikoli (PAG) jako komponentów olejów smarowych*. Pr. Nauk. Wydz. Chem. PWr., Pr. Badaw. Stud., 2003, z. 1, 143–146.
- [164] ISO 3448: 1992, *Industrial Liquid Lubricants, ISO Viscosity Classification*. International Organisation for Standardisation, 1992.
- [165] Dudek A., *Oleje smarowe Rafinerii Gdańskiej*. Gdańsk, Wyd. MET-PRESS, 1997.
- [166] *SAE viscosity grades for engine oils*. Society of Automotive Engineers, SAE J 300, Dec. 1999.
- [167] Górski W., Pluta D., *Zalecenia eksploatacyjne producentów pojazdów w zakresie klas lepkości wg SAE J 300 (samochody osobowe i dostawcze)*. Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji, 2000, 77, 24–35.
- [168] Boyde S. *Low-temperature characteristics of synthetic fluids*. J. Synth. Lubr., 2001, 18(2), 99–114.
- [169] Ridderikhoff H., Oosterman S., *Biodegradable hydraulic fluids: Rheological behaviour at low temperatures of several oleochemically derived synthetic esters*, w: Proceedings of the 14th International Colloquium Tribology, Technische Akademie Esslingen, 2004, ed. W.J. Bartz, vol. 2, 751–757.
- [170] Boyde S., *Green lubricants. Environmental benefits and impacts of lubrication*. Green Chemistry, 2002, 4, 293–307.
- [171] Pettersson A., *High performance base fluids for environmentally adapted lubricants*. Tribol. Int. 2007, 40(4), 638–645.
- [172] Klamann D., *Lubricants and related products*. Wyd. Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1984.
- [173] Barman B.N., *Behavioral differences between group I and group II base oils during thermo-oxidative degradation*. Tribol. Int., 2002, 35, 15–26.
- [174] Von Fuchs G.H., Diamond H., *Oxidation characteristics of lubricating oils*. Ind. Eng. Chem., 1942, 34(8), 927–937.
- [175] Burn A.J., Greig G., *Optimum aromaticity in lubricating oil oxidation*. J. Inst. Petrol., 1972, 58, 346–350.
- [176] Krocek S., Jansen R.K., *Relation between base oil composition and oxidation stability at increased temperatures*. ASLE Trans., 1976, 19(2), 83–94.
- [177] Rasberger M., *Oxidative degradation and stabilization of mineral oil based lubricants*, w: Chemistry and technology of lubricants. R.M. Mortier, S.T. Orszulik (red.) Blackie Academic and Professional, Chapman & Hall, London, 1997.
- [178] Igarashi J., Yoshida T., Watanabe H., *Concept of optimal aromaticity in base oil oxidative stability revisited*. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem. Preprints, 1997, 42(1), 211–217.
- [179] Cerny J., Pospisil M., Seber G., *Composition and oxidative stability of hydrocracked base oils and comparison with PAO*. J. Synth. Lubr., 2001, 18(3), 199–214.

- [180] Blenda R., Palmer A., Reboul P., *Polyalphaolefins – base fluids for modern heavy duty diesel oils*. J. Synth. Lubr., 1998, 15(2), 117–125.
- [181] Ochrimienko J.S., Wiercholonec W., *Chemia i technologia substancji blonotwórczych*. WNT Warszawa, 1982.
- [182] Mallegol J., Gonon L., Commereuc S., Verney V., *Thermal (DSC) and chemical (iodometric titration) methods for peroxides measurements in order to monitor drying extent of alkyd resins*. Progress in Organic Coatings, 2001, 41, 171–176.
- [183] Kodali D.R., *High performance ester lubricants from natural oils*, w: Proceedings of the 13th International Colloquium Tribology, Technische Akademie Esslingen, 2002, ed. W.J. Bartz, vol. 1, 257–265.
- [184] Adhvaryu A., Erhan S.Z., Liu Z.S., Perez J.M., *Oxidation kinetic studies of oil derived from unmodified and genetically modified vegetables using pressurized differential scanning calorimetry and nuclear magnetic resonance spectroscopy*. Thermochim. Acta, 2000, 364, 87–97.
- [185] Wheatley R.A., *Some recent trends in the analytical chemistry of lipid peroxidation*. Trends in Analytical Chemistry, 2000, 19(10), 617–628.
- [186] Fox N.J., Stachowiak G.W., *Vegetable oil-based lubricants. A review of oxidation*. Tribol. Int., 2007, 40(7), 1035–1046.
- [187] Nakanishi H., Onodera K., Inoue K., Yamada Y., Hirata M., *Oxidation stability of synthetic lubricants*. Lubr. Eng., 1997, 53(5), 29–37.
- [188] Hamblin P.C., *Oxidative stabilisation of synthetic fluids and vegetable oils*. J. Synth. Lubr., 1999, 16(2), 157–181.
- [189] Rohrbach P., Hamblin P.C., Ribeaud M., *Benefits of antioxidants in lubricants and greases assessed by pressurized differential scanning calorimetry (PDSC)*, w: Proceedings of the 14th International Colloquium Tribology, Technische Akademie Esslingen, 2004, ed. W.J. Bartz, vol. 1, 185–191.
- [190] Zhang X., Schmidt M., Murrenhoff H., *Ageing mechanisms of ester based Lubricants*. O+P Olhydraulik und Pneumatik, 2002, 46(4), 1–16.
- [191] Zhang X., Murrenhoff H., Weckes P., Hölderich W., *Effect of temperature on th ageing behaviour of unsaturated ester-based lubricants*. J. Synth. Lubr., 2004, 21(1), 3–11.
- [192] Erhan S.Z., Sharma B.K., Perez J.M., *Oxidation and low temperature stability of vegetable oil-based lubricants*. Industrial Crops and Products, 2006, 24, 292–299.
- [193] Szalajko U., Fiszer S., *Stabilność oksydacyjna mineralnych, syntetycznych i roślinnych olejów smarowych*. Nafta–Gaz, 1998, 54(9), 373–379.
- [194] Fuchs H.J., Zeman A., *Polymer formation during thermal-oxidative ageing of aviation turbine oils*. J. Synth. Lubr., 1993, 10(1), 3–22.
- [195] Bartl P., Völkl Ch., *The application of matrix-assisted laser desorption/ionization-time-of-flight mass spectrometry (MALDI-TOFMS) to the analysis of lubricants*. J. Synth. Lubr., 1999, 16(2), 99–113.
- [196] Kohler M., Herb N.V., *Characterization of ageing products of ester-based synthetic lubricants by liquid chromatography with electrospray ionization mass spectrometry and by electrospray ionization (tandem) mass spectrometry*. J. Chromatogr. A, 2001, 926, 161–165.
- [197] Adhvaryu A., Erhan S.Z., Sahoo S.K., Singh I.D., *Thermo-oxidative stability studies on some new generation API group II and III base oils*. Fuel, 2002, 81(6), 785–791.
- [198] Morrison R.T., Boyd N., *Chemia organiczna*. Tom 1, PWN Warszawa 1985.
- [199] Kajdas C., *Podstawy zasilania paliwem i smarowania samochodów*. Wyd. WKiŁ, Warszawa, 1983.
- [200] Płaza S., *Fizykochemia procesów trybologicznych*. Wyd. Uniwersytetu Łódzkiego, 1997.
- [201] Hamblin P., Rohrbach P., *Piston deposit control using metal free additives*, w: Proc. 12th International Colloquium Tribology 2000-Plus. Techn. Akad. Esslingen, 2000, ed. W.J. Bartz, vol I, 415–423.

- [202] Duncan C., Reyes-Gavilan J., Costantini D., Oshode S., *Ashless additives and new polyol ester base oils formulated for use in biodegradable hydraulic fluid applications*. *Lubr. Eng.*, 2002, 58(9), 18–28.
- [203] Kajdas C., Majzner M., *CHO ester-type Compounds/Products as ecologically accepted tribological additives*, w: *Proceedings of the 14th International Colloquium Tribology*, Technische Akademie Esslingen, 2004, ed. W.J. Bartz, vol. 1, 117–130.
- [204] Pauschitz A., Kenesey E., Franek F., Dörr N., Kajdas C., Majzner M., *Tribological investigation of environmentally acceptable lubricants*, w: *Proceedings of the 14th International Colloquium Tribology*, Technische Akademie Esslingen, 2004, ed. W.J. Bartz, vol. 2, 769–778.
- [205] Plaza S., Margielewski L., Celichowski G., *Tribological properties of polyalkoxy glycol ditiophosphate derivatives*, w: *Proceedings of the 13th International Colloquium Tribology*, Technische Akademie Esslingen, 2002, ed. W.J. Bartz, vol. 2, 1115–1123.
- [206] Erhan S., Asadauskas S., *Lubricant basestocks from vegetable oils*. *Industrial Crops and Products*, 2000, 11, 277–282.
- [207] Lal K., Carrick V., *Performance testing of lubricants based on high oleic vegetable oils*, w: *Proceedings of the 9th International Colloquium Tribology*, Technische Akademie Esslingen, 1994, ed. W.J. Bartz, vol. 1, 2.9(1–14).
- [208] Birova A., Pavlovičova A., Cvengroš J., *Lubricating oils based on chemically modified vegetable oils*. *J. Synth. Lubr.*, 2002, 18(4), 291–300.
- [209] Muik B., Lendl B., Molina-Diaz A., Ayora-Canada M.J., *Direct monitoring of lipid oxidation in edible oils by Fourier transform Raman spectroscopy*. *Chemistry and Physics of Lipids*, 2005, 134, 173–182.
- [210] Beran E., Łoś M., Kmieciak A., *Influence of thermo-oxidative degradation on the biodegradability of lubricant base oils*. *J. Synth. Lubr.*, 2008, 25, 75–83. DOI: 10.1002/jsl.52.
- [211] Janik R., *Termoutleniający i biologiczny rozkład niejonowych związków powierzchniowo czynnych typu pluroników*. Praca doktorska. Politechnika Wroclawska, Wrocław, 1976.
- [212] Boyde S., *Hydrolytic stability of synthetic ester lubricants*. *J. Synth. Lubr.*, 2000, 16(4), 297–313.
- [213] Frydrych J., *Wykonanie badań fizykochemicznych i użytkowych dla dostarczonych próbek olejów podstawowych typu polialkilenoglikoli*. Raport z realizacji zlecenia Z-16. Centralne Laboratorium Naftowe, Warszawa, 2003.

Effect of chemical structure on biodegradability and some service properties of lubricating base oils

The monograph summarises the results of many year research into the problem of how the chemical structure influences the biodegradability of lubricating base oils and their functional properties.

The subject matter of this monograph and the choice of diverse base oils for the purpose of the study have been stimulated by the recent advances in the selection of base oils for the production of lubricants and a variety of functional fluids as well as by continuing the research on upgrading their properties. Another major stimulus has been the technological progress and the tendency to minimise the environmental impact of lubricating materials and to use the available resources in an optimal way.

The lubricating base oils chosen for the study differ in origin and chemical structure. They include conventional mineral oils (widely used and in large amounts for the manufacture of lubricants), unconventional mineral oils (whose applications continue to increase), synthetic hydrocarbon oils of PAO type, natural and synthetic ester oils, as well as oils of polyoxyalkyleneglycol (PAG) type (including ester derivatives obtained by chemical modification of PAGs).

The assessment of the lubricating base oils under study consisted in comparing the effect of the chemical structure of particular oils on their biodegradability, rheological properties (viscosity, viscosity index, pour point), thermo-oxidative stability, and hydrolytic stability. It has been demonstrated that the understanding of the basic mechanisms underlying the biodegradation of organic substances in an aerobic aqueous environment and the biochemical changes in the structure of the compounds is a prerequisite for the choice of a reliable method of oil biodegradability assessment and interpretation of the results obtained.

Biodegradability was determined by standard tests, preference being given to the ISO 14593 test, which permits the ready-ultimate or inherent-ultimate biodegradability of the oil in the aerobic aqueous medium to be established. The analysis of how the characteristic elements of the chemical structure of the oil affect the results of biodegradation made it possible to identify which of the elements of the molecular structure are responsible for the biodegradability of the oil. In the same way, considering the mechanism of the radical chain oxidation of organic compounds and taking into account the results of thermo-oxidative stability tests for oils differing in chemical structure, it was possible to define which of the elements in the molecular structure make a significant contribution to the thermo-oxidative stability of the oil. On the basis of relevant analyses it has been established which of the characteristic molecular structure elements exert a beneficial effect not only on the biodegradability but also on some properties of the oils, and which of these elements have a favourable influence on defined properties of the oils and an adverse effect on their biodegradability. The properties of the oil with the structure of the triester derivative of polyoxyalkylenetriol (PAG), obtained as a result of the study, exemplify the possibility of modifying the biodegradability and service properties of lubricating base oils.

Spis treści

1. Wstęp	5
2. Cel i zakres pracy	7
3. Oleje bazowe – ich budowa chemiczna i rola w otrzymywaniu materiałów smarowych	9
3.1. Pochodzenie i podział bazowych olejów smarowych	10
3.2. Otrzymywanie i budowa chemiczna olejów bazowych	16
3.2.1. Oleje mineralne	16
3.2.2. Oleje typu polialfaolefin (PAO)	19
3.2.3. Oleje estrowe	21
3.2.4. Oleje typu polialkilenoglikoli (PAG)	27
4. Wpływ budowy chemicznej bazowych olejów na ich biodegradowalność	32
4.1. Geneza oceny biodegradowalności olejów smarowych	32
4.2. Podstawowe definicje i zasady oceny biodegradowalności	34
4.3. Czynniki decydujące o biodegradacji olejów smarowych	39
4.3.1. Drobnoustroje i czynniki biologiczne decydujące o postępie procesu biodegradacji	39
4.3.2. Czynniki środowiskowe wpływające na biodegradację	43
4.4. Mechanizm biodegradacji olejów roślinnych	45
4.4.1. Ogólny schemat biodegradacji olejów roślinnych	46
4.4.1.1. Hydroliza wiązań estrowych	50
4.4.1.2. Szlak β -oksydacji (spirala kwasów tłuszczowych)	51
4.4.1.3. Katabolizm glicerolu w komórkach drobnoustrojów	53
4.4.1.4. Cykl kwasu cytrynowego	54
4.4.1.5. Łańcuch oddechowy	56
4.5. Charakterystyka standardowych testów stosowanych do oceny biodegradowalności	57
4.6. Badania wpływu budowy chemicznej olejów bazowych na ich biodegradowalność	60
4.6.1. Problemy z wyborem testów do oceny biodegradowalności olejów	61
4.6.1.1. Analiza możliwości zastosowania testu Zahn–Wellensa do oceny biodegradowalności olejów i jego modyfikacja	62
4.6.2. Zastosowane metody testowe w ocenie biodegradowalności olejów	64
4.6.3. Wyniki badań i analiza wpływu budowy chemicznej na biodegradowalność olejów bazowych	68
4.6.3.1. Wpływ budowy chemicznej olejów estrowych na ich biodegradowalność	68
4.6.3.2. Wpływ budowy chemicznej olejów węglowodorowych na ich biodegradowalność	83
4.6.3.3. Ocena wpływu budowy chemicznej olejów typu polialkilenoglikoli na ich biodegradowalność	95

5. Wpływ budowy chemicznej bazowych olejów na ich właściwości eksploatacyjne	104
5.1. Budowa chemiczna a właściwości reologiczne olejów bazowych	104
5.2. Wpływ budowy chemicznej na stabilność termooksydacyjną olejów	110
5.2.1. Metody oceny stabilności termooksydacyjnej olejów	111
5.2.2. Wyniki oceny stabilności termooksydacyjnej wybranych olejów bazowych różniących się budową chemiczną	114
5.2.3. Wpływ budowy chemicznej olejów węglowodorowych na ich stabilność termooksydacyjną	118
5.2.3.1. Analiza mechanizmów utleniania i wpływu elementów struktury chemicznej na podatność na utlenianie olejów węglowodorowych	118
5.2.3.2. Inhibitory utleniania olejów smarowych i mechanizm ich działania	125
5.2.3.3. Analiza wpływu budowy chemicznej na stabilność termooksydacyjną olejów węglowodorowych	129
5.2.4. Wpływ budowy chemicznej olejów estrowych na ich stabilność termooksydacyjną	132
5.2.4.1. Wpływ wiązania nienasyconego w strukturze estru na stabilność termooksydacyjną oleju	133
5.2.4.2. Analiza wpływu elementów struktury estrów na stabilność termooksydacyjną olejów	138
5.2.5. Wpływ budowy chemicznej olejów typu PAG na ich stabilność termooksydacyjną	143
5.3. Stabilność hydrolityczna olejów bazowych	151
5.4. Estrowe pochodne PAG jako przykład możliwości modyfikacji biodegradowalności i właściwości olejów bazowych	154
6. Podsumowanie i wnioski	159
Literatura	165
Streszczenie w języku angielskim	175

PRACE NAUKOWE WYDZIAŁU CHEMICZNEGO
(wydane w latach 2006–2008)

- Nr 1, Monografie nr 1, A. Mucha, *Fosfonamidowe oraz fosfinopeptydowe inhibitory metaloproteaz*, Wrocław 2006
- Nr 2, Monografie nr 2, G. Piąza, *Bioremediacja gruntów silnie zanieczyszczonych związkami ropopochodnymi metodą biopryzmy*, Wrocław 2006
- Nr 3, Monografie nr 3, D. Dobrzyńska, *Kompleksy metali z jonami chinolino-2-karboksylanowym i 9,10-dihydro-9-okso-10-akrydynooctanowym – badania strukturalne, spektroskopowe i magnetyczne*, Wrocław 2007
- Nr 4, Monografie nr 4, A. Lewanowicz, *Fotoaktywność układów organicznych. Fotochromizm i fotoluminescencja 1,4-dihydropirydyn i zasad Schiffa*, Wrocław 2007

Wydawnictwa Politechniki Wrocławskiej
są do nabycia w księgarni
„Tech”
plac Grunwaldzki 13, 50-377 Wrocław
budynek D-1 PWr., tel. (0-71) 320 29 35
Prowadzimy sprzedaż wysyłkową

ISSN 1896-4532