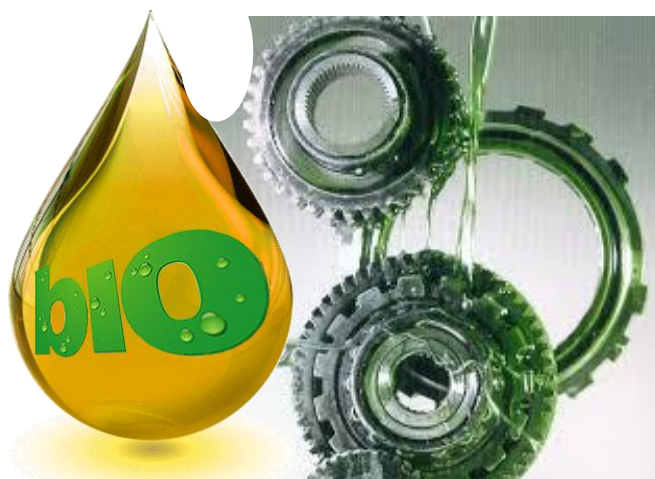


ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ IV: Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών  
- Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών



## ΜΕΛΕΤΗ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ ΒΙΟΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ



**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

Πάνος Παναγιώτης

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ**

Φ. Ζαννίκος, Καθηγητής ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ, 2016



## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο « Μελέτη Οξειδωτικής Σταθερότητας Βιολιπαντικών» εκπονήθηκε στο εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου από τον Απρίλιο του 2015 έως τον Ιούνιο του 2016.

Για την ανάθεση και την ολοκλήρωση αυτής της εργασίας οφείλω να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή κ. Φανούριο Ζαννίκο, υπεύθυνο αυτής της εργασίας, ο οποίος με την πολύτιμη και ουσιαστική καθοδήγηση και τις συμβουλές του συνέβαλε καθοριστικά στην ολοκλήρωσή της.

Οφείλω να ευχαριστήσω θερμά τα μέλη του εργαστηρίου Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών που καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας μου παρείχαν πολύτιμη βοήθεια. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Γεώργιο Αναστόπουλο και την Υ.Δ. Χρυσοβαλάντη Τσεσμελή.

Περισσότερο από όλους ευχαριστώ τον Δρ. Γεώργιο Ντόντο για την καρποφόρα μας συνεργασία, την ανιδιοτελή του βοήθεια καθώς και την άψογη καθοδήγηση για την πραγματοποίηση αυτής της εργασίας.

Επίσης, εκφράζονται ευχαριστίες προς την εταιρία λιπαντικών ELDON'S AEBE για την προμήθεια των εμπορικών βασικών βιολιπαντικών και ορυκτελαίων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω την οικογένειά μου που ανέκαθεν με στήριζε σε κάθε μου βήμα, δίχως τη βοήθεια των οποίων τίποτα από όλα αυτά δε θα ήταν πραγματικότητα. Ακόμη, ευχαριστώ τους φίλους μου Θωμά, Γιώργο και Λευτέρη που σε κάθε άσχημη στιγμή της δύσκολης καθημερινότητας είναι παρόντες και μεριμνούν να μένω πιστός στον σκοπό μου.

Παναγιώτης Πάνος  
Ιούνιος 2016

# **ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ**

ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	iii
ABSTRACT .....	v
Λίστα Πινάκων .....	vii
Λίστα Σχημάτων.....	viii
Λίστα Διαγραμμάτων .....	ix
Λίστα Εικόνων .....	x

## Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>

Θεωρητικό Μέρος.....	1
1.1 Βιολιπαντικά - Εισαγωγή.....	1
1.2 Θεσμικό πλαίσιο - Ενέργειες προώθησης βιολιπαντικών.....	3
1.2.1 CEN.....	3
1.2.2 EPA.....	4
1.2.3 ELGI.....	5
1.2.4 Οικολογική Σήμανση Λιπαντικών .....	5
1.3 Προέλευση - παραγωγή βιολιπαντικών.....	7
1.3.1 Φυτικά έλαια (Fatty Oils).....	7
1.3.1.1 Πρόσθετα .....	9
1.3.1.2 Γενετικά τροποποιημένα φυτικά έλαια.....	10
1.3.1.3 Χημική μετατροπή των λιπιδίων .....	11
1.3.2 Ελαιοχημικοί Εστέρες .....	13
1.4 Οξειδωτική σταθερότητα βιολιπαντικών .....	15
1.5 Αντιοξειδωτικά πρόσθετα .....	19

## Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>

Πειραματικό Μέρος.....	24
2.1 Εισαγωγή.....	24
2.2 Δείγματα βιολιπαντικών .....	25
2.3 Αντιοξειδωτικές Ενώσεις .....	27
2.4 Μέτρηση Οξειδωτικής Σταθερότητας Βιολιπαντικών .....	30
2.4.1 Rancimat .....	32

2.4.2	Rapid Small Scale Oxidation Test – PetroOXY .....	35	
2.5	Μέτρηση Αριθμού Οξύτητας.....	37	
2.6	Μέτρηση Λιπαντικής Ικανότητας.....	38	
2.7	Φασματοσκοπία FT - IR.....	41	
Κεφάλαιο 3 <sup>ο</sup>			
Αποτελέσματα – Συζήτηση Αποτελεσμάτων.....			43
3.1	Εισαγωγή.....	43	
3.2	Οξειδωτική σταθερότητα βασικών Βιολιπαντικών .....	44	
3.3	Επίδραση αντιοξειδωτικών προσθέτων.....	46	
3.3.1	Εμπορικά βιολιπαντικά.....	46	
3.3.1.1	PetroOxy - RSSOT.....	46	
3.3.1.2	Rancimat.....	56	
3.3.2	Μη εμπορικά βιολιπαντικά.....	61	
3.3.3	Σύγκριση οξειδωτικής σταθερότητας βιολιπαντικών με συμβατικά ορυκτέλαια.....	63	
3.4	Αριθμός Οξύτητας Βιολιπαντικών.....	66	
3.4.1	Επίδραση της προσθήκης αντιοξειδωτικών.....	66	
3.4.1.1	Εμπορικά Βιολιπαντικά.....	66	
3.4.1.2	Μη εμπορικά βιολιπαντικά .....	68	
3.4.2	Επίδραση της οξείδωσης στον αριθμό οξύτητας.....	69	
3.4.2.1	Εμπορικά Βιολιπαντικά.....	69	
	Βασικά βιολιπαντικά.....	69	
	Βιολιπαντικά με πρόσθετα .....	70	
3.4.2.2	Μη εμπορικά βιολιπαντικά .....	71	
3.5	Λιπαντική Ικανότητα.....	71	
3.6	Ανάλυση Φασμάτων FT IR .....	78	
Κεφάλαιο 4 <sup>ο</sup>			
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....			90
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....			95

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα βιολιπαντικά (biolubricants) ή ανανεώσιμα λιπαντικά συνιστούν προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας η αγορά των οποίων θεωρείται μία από τις πλέον αναπτυσσόμενες σε παγκόσμιο επίπεδο. Οι ευοίωνες προοπτικές αυτής της κατηγορίας βιο-προϊόντων απορρέουν κυρίως από την ολοένα αυξανόμενη περιβαλλοντική ευαισθητοποίηση καθώς και από την ανάγκη για συμμόρφωση με τις επιταγές της αειφόρου ανάπτυξης.

Τα ανανεώσιμα λιπαντικά, συνήθως, παρασκευάζονται από παράγωγα των φυτικών ελαίων και λιπών, όπως επί παραδείγματι, οι μόνο και πολυολ-εστέρες των λιπαρών οξέων οι οποίοι ανήκουν στην γενικότερη οικογένεια των ελαιοχημικών εστέρων. Τα λιπαντικά αυτά διαθέτουν επιθυμητά χαρακτηριστικά αναφορικά με τη δυνατότητα βιοαποικοδόμησης και την αμελητέα οικο-τοξικότητα, αλλά επίσης και όσον αφορά στην λιπαντική ικανότητα, το δείκτη ιξώδους, το σημείο ανάφλεξης και την απώλεια εξάτμισης. Στον αντίποδα, παρά το γεγονός ότι παρουσιάζουν βελτιωμένη θερμική σταθερότητα σε σχέση με τα αμιγή φυτικά έλαια, εντούτοις συνήθως χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές με μέτριες θερμοκρασιακές απαιτήσεις. Η σταδιακή υποκατάσταση των συμβατικών πετρελαιοειδών προϋποθέτει την παροχή οικονομικά βιώσιμων προϊόντων με εφάμιλλα ποιοτικά χαρακτηριστικά και συνεπώς υφίσταται πεδίο διερεύνησης αναφορικά με την αναβάθμιση των ιδιοτήτων των βιολιπαντικών και ιδιαιτέρως αυτών που αφορούν την θερμική και οξειδωτική σταθερότητα των προϊόντων.

Με βάση τα παραπάνω, η παρούσα διπλωματική εργασία αποσκοπεί στο να εξετάσει τις διαφοροποιήσεις στην οξειδωτική συμπεριφορά των εξεταζόμενων βιολιπαντικών που οφείλονται τόσο στη χημική τους δομή όσο και στην επίδραση του τύπου και της συγκέντρωσης των εφαρμοζόμενων αντιοξειδωτικών ουσιών. Διερευνήθηκε η ικανότητα των τελευταίων να αναβαθμίσουν τα χαρακτηριστικά των βασικών βιολιπαντικών καθώς και η σχετική δραστηριότητά τους στις διαφορετικές μεθόδους επιταχυνόμενης οξείδωσης. Η οξειδωτική σταθερότητα προσδιορίστηκε με την μέθοδο Rancimat και με την μέθοδο RSSOT (Rapid Small Scale Oxidation Test). Περαιτέρω, τα παραπάνω δείγματα μελετήθηκαν ως προς τα ποιοτικά και φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά, όπως ο αριθμός οξύτητας, η λιπαντική ικανότητα καθώς επίσης έγινε ανάλυση του φάσματος FTIR τόσο πριν όσο και μετά την έκθεσή τους σε επιταχυνόμενη οξείδωση ώστε να γίνει συγκριτική αξιολόγηση των όποιων εμφανιζόμενων μεταβολών.

Τα βασικά βιολιπαντικά που εξετάστηκαν είχαν μονοεστερική (IPO, EHO), τριεστερική (TMPTO, TMPUH, TMPTC, POMTMPE, PALMTMPE) ή τετραεστερική δομή (FAPEE) και διαφορετικό προφίλ λιπαρών οξέων. Χρησιμοποιήθηκαν πρωτογενείς αντιοξειδωτικοί παράγοντες (φαινολικού τύπου αρωματικές αμίνες), οι οποίοι ήταν εμπορικά διαθέσιμοι (BHA, BHT, DTBHQ, PG, PY, DTBHHC, DPA). Επίσης, χρησιμοποιήθηκε ένα μη εμπορικό πρόσθετο, το οποίο ανήκει στην οικογένεια των αρωματικών αμιδίων (A). Κάθε αντιοξειδωτικό προστέθηκε σε όλα τα βιολιπαντικά σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις κατά βάρος (0,1% ,0,25% , 0,5%) εκτός του DTBHHC, το οποίο προστέθηκε μόνο στα βιολιπαντικά TMPUH, TMPTC και FAPEE.

Η οξειδωτική σταθερότητα των εξεταζόμενων βιολιπαντικών παρατηρήθηκε ότι ακολουθεί την εξής σειρά - μονο-εστέρες < τρι-εστέρες < τετρα-εστέρας. Με την εισαγωγή των αντιοξειδωτικών προσθέτων στα παραπάνω βιολιπαντικά, η οξειδωτική σταθερότητα αυτών επηρεάζεται τόσο από τον τύπο όσο και από την συγκέντρωση των αντιοξειδωτικών που προστέθηκαν. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε πως σε γενικές γραμμές τα φαινολικού τύπου αντιοξειδωτικά έχουν πολύ καλή συμπεριφορά όταν προστίθενται στην μεγαλύτερη εξεταζόμενη συγκέντρωση, η αρωματική αμίνη δεν είναι ικανή να ενισχύσει την οξειδωτική σταθερότητα των ακόρεστων - πλούσιων σε ελαϊκό οξύ - βιολιπαντικών ενώ όλα τα εξεταζόμενα δείγματα εμφανίζουν ισχυρή αντιοξειδωτική συμπεριφορά με την εισαγωγή του μη εμπορικού αρωματικού αμιδίου σε όλες τις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις. Επίσης, παρατηρήθηκε πως η ενισχυτική συμπεριφορά μερικών προσθέτων μεταβάλλεται σημαντικά με τις συνθήκες μέτρησης. Πιο συγκεκριμένα, η δραστηριότητα του προσθέτου DTBHQ ήταν ικανοποιητική βάσει των αποτελεσμάτων του Rancimat ενώ στη μέθοδο RSSOT ήταν αμελητέα, γεγονός που αποδίδεται στις διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας των μεθόδων. Όσον αφορά την επίδραση των αντιοξειδωτικών προσθέτων στον αριθμό οξύτητας των βιολιπαντικών, παρατηρήθηκε ένα μικρό ποσοστό αύξησης αυτού από την προσθήκη των φαινολικού τύπου αντιοξειδωτικών με εξαίρεση το PG που παρουσιάζει δραματική αύξηση ενώ η προσθήκη τόσο του αρωματικού αμιδίου όσο και της αρωματικής αμίνης δεν συμβάλλουν στην μεταβολή του. Επιπλέον, παρατηρήθηκε πως η λιπαντική ικανότητα παρουσιάζει σχετική μείωση κατά την προσθήκη αντιοξειδωτικών στους μονο-εστέρες σε αντίθεση με τους πολυολ-εστέρες όπου μένει αμετάβλητη.

Στη συνέχεια, η επιταχυνόμενη οξείδωση στην οποία υπεβλήθησαν τα δείγματα επηρέασε τις ποιοτικές τους παραμέτρους που αφορούν τόσο στον αριθμό οξύτητας όσο και στη λιπαντική ικανότητα, οδηγώντας σε αισθητή υποβάθμιση αυτών. Από την ανάλυση των φασμάτων FTIR υποδεικνύεται ότι υπό την επίδραση της διαδικασίας οξείδωσης οι κύριες μεταβολές στη δομή των βιολιπαντικών είναι περισσότερο εμφανείς στους μονο-εστέρες σε σύγκριση με τους πολυολ -εστέρες.

## ABSTRACT

Biolubricants (or biobased lubricants) are renewable products of high added value and their market is considered to be one of the most promising in a universal scale. The positive perspectives of this particular product group mainly stem from the increasing environmental awareness and the sustainable strategy for natural resources.

Renewable lubricants are usually formulated from fatty oil derivatives such as mono-esters and polyol-esters of fatty acids, which belong in the general category of oleochemicals. Biolubricants possess certain desirable characteristics regarding the ability of biodegradation and negligible eco-toxicity. Moreover, biolubricants have advantages such as high lubricity, high viscosity index (VI), high flash point and low evaporation loss rate. On the contrary, even though biolubs possess better thermal stability compared to the original fatty oils, they are commonly used in applications with medium temperature requirements. The progressive substitution of the conventional petroleum products premises the provision of economically viable products of corresponding quality. Therefore the probation regarding the upgrade of biolubricants' properties is a necessity, especially concerning their thermal and oxidative stability.

Taking into account the aforementioned, this thesis' primary goal is to investigate the oxidative behavior of certain biolubricants' due to the variation of their chemical structure and the effect of the antioxidants' composition and concentration. Furthermore, the capability of antioxidants to upgrade biolubricants' certain characteristics was investigated. Their relative activity was evaluated two different methodologies of accelerating oxidation, namely the Rancimat and the RSSOT (Rapid Small Scale Oxidation Test) methods. Moreover, the samples' physicochemical and qualitative characteristics such as lubricity, acid value and FT-IR spectrums have been analyzed, before and after oxidation, in order to evaluate their potential changes.

The biobased lubricants, which were tested, were either commercially available or laboratory formulated. Their structures were mono-esteric (IPO, EHO) or tri-esteric (TMPTO, TMPUH, TMPUH, POMTMPE and PALMTMPE) or tetra-esteric (FAPEE). The used antioxidants are commercially available phenols (BHA, BHT, DTBHQ, PG, PY, and DTBHHC) and aromatic amines (DPA). Among the rest a laboratory formulated antioxidant was used which is an aromatic amide (A). Every lubricant was mixed with every antioxidant agent in three different concentrations (0,1% , 0,25% , 0,5% wt.).

Concerning the analyzed lubricants' oxidative stability the following order has been observed - mono-esters < tri-esters < tetra-ester. Furthermore, the



oxidative stability of the treated biolubricants has proved to be affected not only from the additives' chemical structure but their concentration as well. More specifically, the majority of the phenolic agents are rather beneficial, especially when added in the highest probed concentration. The aromatic amine proved to be inefficient, when added in lubricants with an unsaturated – abundant in oleic acid – fatty acid profile. Simultaneously all the examined biolubricants proved to acquire potent antioxidative behavior when mixed with the non-commercial aromatic amide. In addition, a phenomenon has observed in which the reinforcing behavior of certain additives was significantly altered by the test conditions. For example, the efficiency of DTBHQ was satisfactory according to Rancimat method; however that was not the case in the RSSOT method. The fact is attributed to the methods' different test parameters. Then the investigation of antioxidants' effect on the biolubricants' acid value has shown a small increase when phenolic agents were added. The aforementioned doesn't apply for PG, which causes a dramatic increase to the biolubricants' acid value. On the contrary, not only the aromatic amide causes no alterations on the acid value of the samples but the aromatic amine as well. Moreover, it has been observed that the lubricity of mono-esters is susceptible to relative decrease during the adding of the antioxidants, a fact that doesn't apply for the polyol-esters.

Subsequently, the evaluation of the effect of accelerated oxidation on the samples' characteristics showed that both the acid value and lubricity were significantly degraded. Last but not least, the FT-IR analysis suggests that the alterations on the biobased lubricants' structure, under the effect of oxidation, were more evident in the mono-esters compared to the polyol-esters.

## Λίστα Πινάκων

Πίνακας 1.1. Διαφοροποίηση φυσικοχημικών ιδιοτήτων ανάλογα με τη δομή .....	12
Πίνακας 2.1. Τα βιολιπαντικά που εξετάστηκαν στην παρούσα μελέτη .....	25
Πίνακας 2.2. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των εξεταζόμενων βιολιπαντικών .....	26
Πίνακας 2.3. Περιεκτικότητα σε λιπαρά οξέα των εργαστηριακών TMP εστέρων.....	27
Πίνακας 2.4. Ουσίες εξεταζόμενες ως προς την αντιοξειδωτική τους δράση .....	28
Πίνακας 2.5. Συνδυασμοί βιολιπαντικών - ΑΟ προσθέτων που εξετάστηκαν .....	30
Πίνακας 2.6. Rancimat vs. RSSOT.....	31
Πίνακας 2.7. Παράμετροι της τροποποιημένης μεθόδου ISO 12156-1.....	40
Πίνακας 3.1. Αποτελέσματα οξειδωτικής σταθερότητας βασικών βιολιπαντικών .....	44
Πίνακας 3.2. Χρόνοι οξείδωσης του βιολιπαντικού IPO.....	46
Πίνακας 3.3. Χρόνοι οξείδωσης του βιολιπαντικού ΕΗΟ .....	46
Πίνακας 3.4. Χρόνοι οξείδωσης του βιολιπαντικού ΤΜΡΤΟ.....	46
Πίνακας 3.5. Χρόνοι οξείδωσης του βιολιπαντικού ΤΜΡUΗ .....	47
Πίνακας 3.6. Χρόνοι οξείδωσης του βιολιπαντικού ΤΜΡΤC .....	47
Πίνακας 3.7. Χρόνοι οξείδωσης του βιολιπαντικού FΑΡΕΕ .....	47
Πίνακας 3.8. Χρόνοι οξείδωσης των μη εμπορικών βιολιπαντικών μετά την προσθήκη των αντιοξειδωτικών ουσιών (0.5%κ.β).....	62
Πίνακας 3.9. Οξειδωτική σταθερότητα των δυο ορυκτελαίων αναφοράς .....	64
Πίνακας 3.10. Εικόνες φθοράς και τιμές διορθωμένης διαμέτρου φθοράς για τα φρέσκα και οξειδωμένα βασικά βιολιπαντικά .....	72
Πίνακας 3.11. Αποτελέσματα HFRR για συντελεστή τριβής (CoF) και σχηματισμό λιπαντικής μεμβράνης (Film) για τα φρέσκα και οξειδωμένα βασικά βιολιπαντικά.....	73
Πίνακας 3.12. Εικόνες φθοράς και τιμές διορθωμένης διαμέτρου φθοράς για τα IPO και ΤΜΡUΗ μετά την προσθήκη των αντιοξειδωτικών σε συγκέντρωση 0,5% κ.β. ....	75
Πίνακας 3.13. Αποτελέσματα HFRR για συντελεστή τριβής (CoF) και σχηματισμό λιπαντικής μεμβράνης (Film) για τα IPO και ΤΜΡUΗ μετά την προσθήκη των αντιοξειδωτικών σε συγκέντρωση 0,5% κ.β.....	77

## Λίστα Σχημάτων

Σχήμα 1.1. (α) Κρίσιμα σημεία στη χημική δομή ενός τριγλυκεριδίου (β) Θερμική διάσπαση φυτικών ελαίων με β-υδρογόνο .....	8
Σχήμα 1.2. Συνήθειες πολυαλκοόλες προς παραγωγή ελαιοχημικών εστέρων για εφαρμογές λίπανσης.....	13
Σχήμα 1.3. Συνήθειες μόνο-αλκοόλες προς παραγωγή ελαιοχημικών εστέρων για εφαρμογές λίπανσης.....	14
Σχήμα 1.4. Τα στάδια της οξειδωσης των λιπιδίων .....	16
Σχήμα 1.5. Τα στάδια της οξειδωσης και τα προϊόντα αποδόμησης του λινολενικού μεθυλεστέρα.....	18
Σχήμα 1.6. Συνήθη αντιοξειδωτικά φαινολικού τύπου .....	20
Σχήμα 1.7. Παραδειγμα αρωματικής αμίνης ως αντιοξειδωτικό.....	20
Σχήμα 1.8. Μηχανισμός δράσης (αναχαίτιση ελευθέρων ριζών) των αντιοξειδωτικών προσθέτων (α) φαινολικού τύπου και (β) των αρωματικών αμινών.....	21
Σχήμα 1.9. Μηχανισμός δράσης (αποικοδόμηση υπεροξειδίων) των δευτερογενών αντιοξειδωτικών προσθέτων (ZDDP).....	22
Σχήμα 2.1. Αρχή λειτουργίας της μεθόδου προσδιορισμού της οξειδωτικής σταθερότητας Rancimat.....	33
Σχήμα 2.2. Τυπικό διάγραμμα του χρόνου επαγωγής από τη συσκευή Rancimat : (α) αυτόματος υπολογισμός, (β) χειροκίνητος υπολογισμός .....	34
Σχήμα 2.3. Η συσκευή προσδιορισμού της οξειδωτικής σταθερότητας PetroOxy.....	35
Σχήμα 2.4. Τυπικό διάγραμμα του χρόνου επαγωγής από τη συσκευή RSSOT .....	36
Σχήμα 2.5. Σχηματική περιγραφή συσκευής HFRR.....	39
Σχήμα 2.6. Επιτρεπτές συνθήκες περιβάλλοντος .....	40
Σχήμα 3.1. Δυνατότητα των αντιοξειδωτικών να προσδώσουν οξειδωτική σταθερότητα παρόμοια με τα ορυκτέλαια PMO & NMO, στα βιολιπαντικά (α) IPO, (β) EHO, (γ) TMPTO, (δ) TMPUH, (ε) TMPTC, (στ) FAPEE, (ζ) POMTMPE, (η) PALMTMPE.....	65

## Λίστα Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 3.1. RSSOT vs Rancimat.....	44
Διάγραμμα 3.2. Σχετική δραστικότητα BHA.....	48
Διάγραμμα 3.3. Σχετική δραστικότητα BHT.....	49
Διάγραμμα 3.4. Σχετική δραστικότητα DTBHQ.....	49
Διάγραμμα 3.5. Σχετική δραστικότητα PG.....	50
Διάγραμμα 3.6. Σχετική δραστικότητα PY.....	51
Διάγραμμα 3.7. Σχετική δραστικότητα DPA.....	51
Διάγραμμα 3.8. Σχετική δραστικότητα A.....	52
Διάγραμμα 3.9. Σχετική δραστικότητα DTBHHC.....	53
Διάγραμμα 3.10. Επίδραση προσθέτων στην οξειδωτική σταθερότητα σε συγκέντρωση 0,1 % w/w.....	53
Διάγραμμα 3.11. Επίδραση προσθέτων στην οξειδωτική σταθερότητα σε συγκέντρωση 0,25 % w/w.....	54
Διάγραμμα 3.12. Επίδραση προσθέτων στην οξειδωτική σταθερότητα σε συγκέντρωση 0,5 % w/w.....	54
Διάγραμμα 3.13. Αποτελέσματα Rancimat για βιολιπαντικά με βάση το IPO.....	57
Διάγραμμα 3.14. Αποτελέσματα Rancimat για βιολιπαντικά με βάση το EHO.....	57
Διάγραμμα 3.15. Αποτελέσματα Rancimat για βιολιπαντικά με βάση το TMPTO.....	58
Διάγραμμα 3.16. Αποτελέσματα Rancimat για βιολιπαντικά με βάση το TMPUH.....	58
Διάγραμμα 3.17. Αποτελέσματα Rancimat για βιολιπαντικά με βάση το TMPTC.....	59
Διάγραμμα 3.18. Αποτελέσματα Rancimat για βιολιπαντικά με βάση το FAPEE.....	59
Διάγραμμα 3.19. Συγκριτικά αποτελέσματα δραστικότητας των αντιοξειδωτικών για τη μέθοδο Rancimat.....	61
Διάγραμμα 3.20. Επίδραση προσθέτων στην οξειδωτική σταθερότητα των μη εμπορικών βιολιπαντικών σε συγκέντρωση 0,5 % w/w.....	62
Διάγραμμα 3.21. Μεταβολή του αριθμού οξύτητας των βιολιπαντικών λόγω προσθήκης αντιοξειδωτικών σε συγκέντρωση 0,5% w/w.....	67
Διάγραμμα 3.22. Μεταβολή αριθμού οξύτητας δειγμάτων λόγω προσθήκης AO.....	68
Διάγραμμα 3.23. Ποσοστιαίες μεταβολές αριθμού οξύτητας βιολιπαντικών λόγω οξείδωσης.....	69
Διάγραμμα 3.24. Μεταβολή του αριθμού οξύτητας των βιολιπαντικών με πρόσθετα σε συγκέντρωση 0,5% κ.β. λόγω οξείδωσης.....	70
Διάγραμμα 3.25. Επίδραση της οξείδωσης στον αριθμό οξύτητας μη εμπορικών βιολιπαντικών.....	71
Διάγραμμα 3.26. Αποτελέσματα ποσοστιαίας μεταβολής διορθωμένης διαμέτρου φθοράς βασικών βιολιπαντικών λόγω οξείδωσης.....	74
Διάγραμμα 3.27. Επίδραση της προσθήκης αντιοξειδωτικού στην λιπαντική ικανότητα του IPO.....	76
Διάγραμμα 3.28. Επίδραση της προσθήκης αντιοξειδωτικού στην λιπαντική ικανότητα του TMPUH.....	77

## Λίστα Εικόνων

Εικόνα 2.1. Ανίχνευση τελικού σημείου.....	38
Εικόνα 2.2. Συσκευή HFRR και στερεοσκόπιο LeicaM165C.....	41
Εικόνα 2.3. Συσκευή IRAffinity-1.....	42
Εικόνα 2.4. Αρχή λειτουργίας της τεχνικής ATR στη συσκευή FTIR.....	42
Εικόνα 3.1. Διάγραμμα Rancimat βιολιπαντικού ΕΗΟ με πρόσθετο DPA.....	56
Εικόνα 3.2. Χαρακτηριστικά παραδείγματα μετρήσεων στο Rancimat στις οποίες δεν υπήρχε η δυνατότητα ακριβούς προσδιορισμού χρόνου επαγωγής.....	60
Εικόνα 3.3. Φάσμα εκπομπής ΕΗΟ.....	78
Εικόνα 3.4. Φάσμα εκπομπής ΙΡΟ.....	78
Εικόνα 3.5. Φάσμα εκπομπής ΤΜΡΤΟ.....	79
Εικόνα 3.6. Φάσμα εκπομπής ΡΟΕΥΗ.....	79
Εικόνα 3.7. Φάσμα εκπομπής ΤΜΡΤC.....	79
Εικόνα 3.8. Φάσμα εκπομπής FΑΡΕΕ.....	80
Εικόνα 3.9. Φάσμα εκπομπής ΡΟΜΤΜΡΕ.....	80
Εικόνα 3.10. Φάσμα εκπομπής ΡΑΛΜΤΜΡΕ.....	80

# Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>

## Θεωρητικό Μέρος

---

### 1.1 Βιολιπαντικά - Εισαγωγή

Τις τελευταίες δεκαετίες η περιβαλλοντική επαγρύπνηση, οι γεωπολιτικές στρατηγικές όσον αφορά στο συμβατικό πετρέλαιο καθώς και η ανάγκη αξιοποίησης εναλλακτικών πρώτων υλών οδήγησε στην ανάπτυξη των λιπαντικών από ανανεώσιμες πρώτες ύλες ή αλλιώς των βιο-λιπαντικών (biobased lubricants - biolubricants). Είναι γεγονός ότι παγκοσμίως από το σύνολο των καταναλισκόμενων λιπαντικών - πετρελαϊκής βάσης στη συντριπτική πλειοψηφία - σχεδόν 10 -12 εκατ. τόνοι/έτος απορρίπτονται στο περιβάλλον, κυρίως μέσω της λεγόμενης μη ανακτώμενης λίπανσης (loss-lubrication) και των εφαρμογών υψηλής επικινδυνότητας (high risk applications), με άμεσες επιπτώσεις στα οικοσυστήματα και τους υδάτινους ορίζοντες. [1]

Ιδιαίτερα έντονη ερευνητική δραστηριότητα υφίσταται στις μέρες μας αναφορικά με την παραγωγή και αξιολόγηση βιολιπαντικών από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, όπως τα φυτικά έλαια, τα λίπη και τα παράγωγα αυτών. Η ιδέα της αξιοποίησης των λιπιδίων ως λιπαντικών δεν είναι πρόσφατη. Μέχρι το 19<sup>ο</sup> αιώνα τα λιπαντικά παρασκευάζονταν με τη χρήση κυρίως ή σχεδόν αποκλειστικά φυτικών ελαίων και ζωικών λιπών. Με την ανακάλυψη του πετρελαίου, την εμφάνιση και ανάπτυξη των μηχανών εσωτερικής καύσης, η διαθεσιμότητα των φθηνών πετρελαϊκών προϊόντων μετέτρεψε τα ως τότε χρησιμοποιούμενα λιπαντικά μη ελκυστικά με συνέπεια να περιθωριοποιηθούν και εν τέλει να εγκαταλειφθούν. Η επανεξέταση των φυτικών ελαίων ως πρώτης ύλης για την παραγωγή λιπαντικών κρίθηκε αναγκαία κατά τις πολεμικές περιόδους του 20<sup>ου</sup> αιώνα. Είναι χαρακτηριστικό ότι στη διάρκεια των Παγκοσμίων Πολέμων η χρήση των φυτικών ελαίων ως πηγή καυσίμων, υγρών λιπαντικών και γράσων αυξήθηκε ραγδαία για να ατονήσει και πάλι με τη λήξη

τους. Περαιτέρω, το πετρελαϊκό εμπάργκο του 1973 κατέδειξε την ανάγκη εξεύρεσης εναλλακτικών πηγών. Ως αποτέλεσμα της περιβαλλοντικής ανησυχίας και της - τότε θεωρούμενης - εξάντλησης των πετρελαϊκών αποθεμάτων, το πρώτο βιοαποικοδομήσιμο λιπαντικό εισήχθη στην ευρωπαϊκή αγορά το 1975 και αφορούσε λιπαντικό εξωλέμβιων κινητήρων. Ο κύριος λόγος για την πρόωρη ανάπτυξη των βιοαποικοδομήσιμων λιπαντικών στην Ευρώπη οφείλεται αφενός μεν στην αυξημένη πυκνότητα του πληθυσμού και αφετέρου δε στις υψηλά βιομηχανοποιημένες χώρες όπως η Μεγάλη Βρετανία και η Γερμανία [2]. Επίσης δεν θα πρέπει να παραβλέπεται και το γεγονός ότι η Ευρώπη είναι μια ήπειρος εξαρτημένη ενεργειακά από άλλες πετρελαιοπαραγωγές χώρες.

Στις μέρες μας πάντως η χρήση αυτών των ανανεώσιμων πρώτων υλών συνάδει με τις προσαγές της αειφόρου ανάπτυξης και συνεισφέρει τόσο στη μερική απεξάρτηση από τα πετρελαϊκά παράγωγα όσο και στο μειωμένο "αποτύπωμα" CO<sub>2</sub> αυτών των προϊόντων. Η αντικατάσταση 1 τόνου λιπαντικού με βάση το ορυκτέλαιο από 1 τόνο λιπαντικού από παράγωγο φυτικού ελαίου λέγεται ότι σχετίζεται με την εξοικονόμηση 31 GJ μη ανανεώσιμης ενέργειας και 2,4 τόνων CO<sub>2</sub>. [3].

Τα βιολιπαντικά συνιστούν επομένως προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας η αγορά των οποίων θεωρείται μία από τις πλέον αναπτυσσόμενες σε παγκόσμιο επίπεδο. Όπως φάνηκε και παραπάνω οι ευοίωνες προοπτικές αυτής της κατηγορίας βιο-προϊόντων απορρέουν κυρίως από την ολοένα αυξανόμενη περιβαλλοντική ευαισθητοποίηση καθώς και από την ανάγκη για συμμόρφωση με τις επιταγές της αειφόρου ανάπτυξης. Από τεχνικής σκοπιάς θεωρείται ότι η αγορά των βιολιπαντικών στην Ευρώπη έχει δυναμική να ανέλθει στο επίπεδο των 1.5 εκατ. τόνων/ χρόνο. Επί παρόντος, πάντως, η κατανάλωση βιολιπαντικών στην Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ-27) υπολογίζεται περίπου στους 100.000 τόνους/χρόνο. Εντούτοις και σύμφωνα με διάφορες προβλέψεις, εκτιμάται ότι η ζήτηση θα μπορούσε να τετραπλασιαστεί στη δεκαετία του 2020 σε περίπτωση που υπάρξει πολιτική δέσμευση για ουσιαστική υποστήριξη της χρήσης ανανεώσιμων λιπαντικών, π.χ. μέσω υποχρεωτικής χρήσης ανανεώσιμων προϊόντων σε περιβαλλοντικά ευαίσθητες περιοχές-εφαρμογές

[4,5]. Συχνά αξιώνεται ότι το 90% των λιπαντικών θα μπορούσαν να παραχθούν από ανανεώσιμες πρώτες ύλες. Αυτό όμως δεν θα μπορέσει να πραγματοποιηθεί έως ότου γίνουν ευρέως διαθέσιμα και αποδεκτά λιπαντικά τετράχρονων Μ.Ε.Κ. Οι αυστηρές προδιαγραφές, ως επί το πλείστον των ήδη υφιστάμενων συμβατικών λιπαντικών δυσκολεύει τη διείσδυση των βιολιπαντικών σε αυτή την κατηγορία [3]. Προς τα παρόν η αγορά των βιολιπαντικών εντοπίζεται κατά κύριο λόγο σε εφαρμογές υψηλής επικινδυνότητας (high risk) και μη ανακτώμενης λίπανσης (total loss) και σε συγκεκριμένες κατηγορίες λιπαντικών όπως επί παραδείγματι υδραυλικών συστημάτων, αλυσίδων και αλυσοπρίονων, κατεργασίας μετάλλων, αντικολλητικών σκυροδέματος, δίχρονων εξωλέμβιων κινητήρων, και γενικά λιπαντικών για τη βιομηχανία τροφίμων. Επίσης τα γράσα συνιστούν μια κατηγορία προϊόντων όπου η διείσδυση των βιολιπαντικών - παρότι θεωρούνται ακόμα "niche" προϊόντα - έχει τη δυναμική να αποκτήσει σημαντικό μερίδιο αγοράς [6].

## 1.2 Θεσμικό πλαίσιο - Ενέργειες προώθησης βιολιπαντικών

Σημαντικά προκαταρκτικά βήματα έχουν ήδη πραγματοποιηθεί προς αυτή την κατεύθυνση από ευρωπαϊκούς φορείς και διεθνείς οργανισμούς.

### 1.2.1 CEN

Ο Ευρωπαϊκός Οργανισμός Τυποποίησης (CEN) έχει εκδώσει από το 2011 μια τεχνική αναφορά (Technical Report 16227) η οποία αποτέλεσε τη βάση για το πρώτο Ευρωπαϊκό Πρότυπο των βιολιπαντικών που δημοσιεύτηκε το 2014/2015 ως prEN16807. Σε αυτό δίνεται ο ακριβής ορισμός και η συναφής ορολογία των "βιολιπαντικών" ενώ ταυτόχρονα θέτει τις θεμελιώδεις απαιτήσεις που πρέπει να ακολουθεί οποιαδήποτε ουσία ορίζεται ως βιολιπαντικό που αφορούν κυρίως το ανανεώσιμο περιεχόμενο, τη βιοαποικοδόμηση, την τοξικότητα καθώς και τις τεχνικές επιδόσεις. Συγκεκριμένα οι ελάχιστοι περιορισμοί που προδιαγράφονται είναι οι εξής [7]:

- **Ανανεώσιμο περιεχόμενο** (Biobased carbon content):  $\geq 25\%$  κβ. σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D6866



- **Βιοαποικοδόμηση:**  $\geq 60\%$  για υγρά βιολιπαντικά,  $\geq 50\%$  για βιογράσσα σύμφωνα με τη μέθοδο OECD 301
- **Τοξικότητα:** να μην έχει επισήμανση επικινδυνότητας στο περιβάλλον σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Οδηγία CLP

### 1.2.2 **EPA**

Ο EPA (Environmental Protection Agency) έχει θέσει σε εφαρμογή από το 2008/2013 το πρόγραμμα VGP (Vessel General Permit) που καθορίζει τα προαπαιτούμενα για τις απορρίψεις οι οποίες είναι συναφείς με τη φυσική λειτουργία ενός πλοίου - που λειτουργεί για σκοπούς μεταφοράς και έχει μήκος πάνω από 79ft - στα εγχώρια ύδατα ή σε απόσταση τριών μιλίων από τα χωρικά ύδατα των ΗΠΑ. Η αναθεωρημένη συμφωνία VGP του 2013 επιβάλλει την χρήση περιβαλλοντικά αποδεκτών λιπαντικών (Environmentally Acceptable Lubricants - EALs) στις εφαρμογές όπου υφίσταται διεπιφάνεια λιπαντικού-θάλασσας για τα υπάρχοντα πλοία (με τη προϋπόθεση ότι είναι τεχνολογικά εφικτό) και για όλα τα νεόκτιστα πλοία. Ως EALs καθορίζονται λιπαντικά τα οποία έχουν αποδειχθεί ότι πληρούν τις απαιτήσεις βιοαποικοδόμησης, τοξικότητας και πιθανότητας βιοσυσσώρευσης, έτσι ώστε να ελαχιστοποιείται η πιθανότητα αρνητικών συνεπειών στο υδάτινο περιβάλλον. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν βιολιπαντικά που περιέχουν αμιγή φυτικά έλαια ή/και ελαιοχημικούς εστέρες και ικανοποιούν τα εξής [8]:

- **Βιοαποικοδόμηση:** Τουλάχιστον 90%κβ (για υγρά λιπαντικά) ή 75% κβ (για γράσσα) του προϊόντος να είναι άμεσα βιοαποικοδομήσιμο ( $\geq 60\%$  σύμφωνα με τη μέθοδο OECD 301). Ένα 5% κβ του προϊόντος μπορεί να μην είναι βιοαποικοδομήσιμο αρκεί να μην προκαλεί βιοσυσσώρευση
- **Τοξικότητα:** Ελάχιστη τοξικότητα σύμφωνα με τις μεθόδους OECD 20x,  $LC50 < 100\text{mg/L}$  για υγρά λιπαντικά και  $< 1000\text{mg/L}$  για γράσσα.
- **Βιοσυσσώρευση:** Να μην προκαλεί βιοσυσσώρευση. Ο συντελεστής διασποράς ( $\log KOW$ ) να είναι  $< 3$  ή  $> 7$  (OECD 117/107)

### **1.2.3 ELGI**

Το Ευρωπαϊκό Ινστιτούτο Λιπαντικών Γράσσων (European Lubricating Grease Institute - ELGI) προωθεί, μέσω των δραστηριοτήτων των ομάδων εργασίας του (Biobased Greases Working Group), την εναρμόνιση των τεχνικών δοκιμών και των προδιαγραφών με τη φύση και τα χαρακτηριστικά των βιολιπαντικών γράσσων [9].

### **1.2.4 Οικολογική Σήμανση Λιπαντικών**

Η οικολογική σήμανση είναι από τις πιο σημαντικές μεθόδους ενθάρρυνσης για τη χρήση περιβαλλοντικά αποδεκτών προϊόντων. Χρησιμοποιεί ουσιαστικά την αγοραστική δύναμη του κοινού ώστε να επιβραβευτούν τα προϊόντα εκείνα που με κάθε τρόπο προξενούν την ελάχιστη των επιπτώσεων στο περιβάλλον. Από τις εθνικές οικολογικές σημάνσεις, οι κυριότερες που περιλαμβάνουν και λιπαντικά στις κατηγορίες των προϊόντων δυνάμενων να αποκτήσουν την επισήμανση είναι ο Blaue Engel (Γερμανία) και ο Nordic Swan (Σκανδιναβικές /Νορδικές χώρες). Πέρα από τις επιμέρους περιπτώσεις εθνικών οικολογικών σημάτων, υφίστανται και κριτήρια απονομής οικολογικού σήματος της Ε.Ε. σε συγκεκριμένες κατηγορίες λιπαντικών γεγονός που εκλαμβάνεται ως πρόθεση της Ευρωπαϊκής επιτροπής να προωθηθεί η αγορά των βιολιπαντικών. Στις 26.04.2005 (2005/360/EC) η Ευρωπαϊκή Επιτροπή εξέδωσε την απόφαση για τον καθορισμό οικολογικών κριτηρίων και των σχετικών απαιτήσεων για την απονομή κοινοτικού οικολογικού σήματος στα λιπαντικά, και τα οποία επικαιροποιήθηκαν στις 24.6.2011. Τα κριτήρια καλύπτουν τις εξής πέντε κατηγορίες λιπαντικών [10]:

1. Υδραυλικά υγρά και λιπαντικά συστημάτων μετάδοσης κίνησης αγροτικών μηχανημάτων
2. Λιπαντικά Γράσσα
3. Λιπαντικά αλυσοπρίονων, αντικολλητικά σκυροδέματος,
4. λιπαντικά συρματόσχοινων, και άλλα μη ανακτώμενα λιπαντικά
5. Λιπαντικά για δίχρονους κινητήρες
6. Λιπαντικά κιβωτίων ταχυτήτων για βιομηχανικές και θαλάσσιες εφαρμογές.

Τα οικολογικά κριτήρια για τα λιπαντικά αντικατοπτρίζουν τη φιλοσοφία των οδηγιών της Ε.Ε. για τα χημικά προϊόντα (REACH) και αποσκοπούν ιδιαίτερω στην προώθηση εκείνων των προϊόντων τα οποία προξενούν μειωμένες επιπτώσεις στο νερό και το έδαφος κατά τη χρήση τους και έχουν ως αποτέλεσμα μειωμένες εκπομπές CO<sub>2</sub>. Οι απαιτήσεις αφορούν επιγραμματικά στα εξής:

- Φράσεις κινδύνων (φράσεις R) που υποδεικνύουν απειλές για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία
- Απαιτήσεις για την υδατική τοξικότητα
- Βιοαποικοδομησιμότητα και βιοσυσσωρευτική ικανότητα
- Εξάιρεση συγκεκριμένων ουσιών
- Περιεκτικότητα σε ανανεώσιμες πρώτες ύλες
- Τεχνικές επιδόσεις

Γενικά κρίνονται ως ιδιαίτερα αυστηρά, όπως και στις λοιπές κατηγορίες προϊόντων, και έχουν θεσπιστεί με σκοπό να μπορεί να ανταποκριθεί ένα ποσοστό της τάξης του 5 – 25% της αγοράς. Η απαίτηση, πάντως, του κριτηρίου για αυξημένη χρήση ανανεώσιμων πρώτων υλών ουσιαστικά αποσκοπεί στην προώθηση και διεύρυνση της αγοράς των βιολιπαντικών. Η ελάχιστη απαιτούμενη περιεκτικότητα σε ανανεώσιμες πρώτες ύλες ανά κατηγορία προϊόντων είναι:

Κατηγορία 1:  $\geq 50\%$  κ.β.

Κατηγορία 2:  $\geq 45\%$  κ.β.

Κατηγορία 3:  $\geq 70\%$  κ.β.

Κατηγορία 4:  $\geq 50\%$  κ.β.

Κατηγορία 5:  $\geq 50\%$  κ.β.

Η μεγάλη αναγνωρισιμότητα πάντως της κοινοτικής οικολογικής σήμανσης έχει τη δυναμική να διαδραματίσει καθοριστικό ρόλο στο μερίδιο αγοράς των βιολιπαντικών.

## 1.3 Προέλευση - παραγωγή βιολιπαντικών

### 1.3.1 Φυτικά έλαια (Fatty Oils)

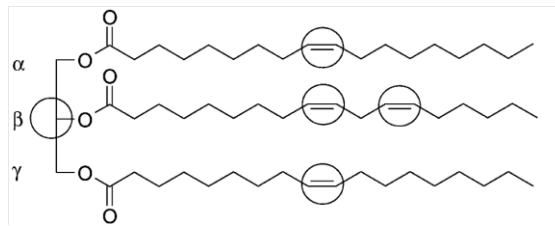
Τα φυτικά έλαια (τριγλυκερίδια) θεωρούνται μία αρκετά ελκυστική τροφοδοσία για την παραγωγή βιολιπαντικών καθώς διαθέτουν εξαιρετική λιπαντική ικανότητα, ενώ ταυτόχρονα είναι άμεσα βιοαποικοδομήσιμα και πολύ χαμηλής τοξικότητας. [2, 11,12]. Παρόλα αυτά η χρήση τους υπόκειται σε περιορισμούς λόγω των αδυναμιών που επιδεικνύουν ως προς τη οξειδωτική σταθερότητα και τη συμπεριφορά σε χαμηλές θερμοκρασίες. Παρακάτω αναλύονται τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της χρήσης αμιγών φυτικών ελαίων ως βασικών λιπαντικών [2].

#### **Πλεονεκτήματα**

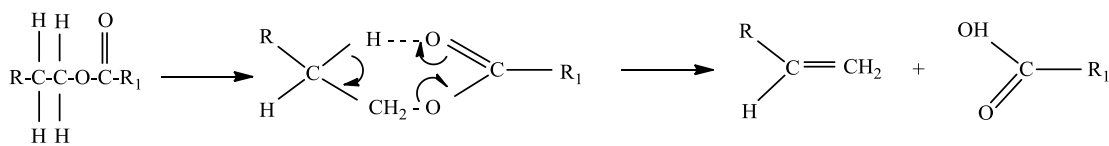
- **Εξαιρετική λιπαντική ικανότητα.** Η λιπαντική ικανότητα των φυτικών ελαίων οφείλεται στην υψηλή πολικότητα των μορίων του εστέρα με αποτέλεσμα να προσροφάται μέσω φυσικών ή χημικών δεσμών στην μεταλλική επιφάνεια δημιουργώντας ένα προστατευτικό φιλμ.
- **Πολύ υψηλός δείκτης ιξώδους (VI).** Έχουν μέσο δείκτη ιξώδους της τάξης του 200. Αυτό συνιστά ένα πλεονέκτημα στις περιπτώσεις σχεδιασμού λιπαντικών για χρήση σε ευρύ θερμοκρασιακό φάσμα.
- **Υψηλό σημείο ανάφλεξης.** Το χαρακτηριστικό τους αυτό συνεισφέρει στη μεγαλύτερη ασφάλεια κατά τη λειτουργία.
- **Μικρότερη απώλεια εξάτμισης.** Ο βαθμός πτητικότητάς τους είναι έως και 10 φορές χαμηλότερος από τα συμβατικά ορυκτέλαια
- **Χαμηλή Οικο-τοξικότητα.** Αναπόφευκτα λόγω της πολύ χαμηλής τους υδατοδιαλυτότητας επιδεικνύουν μικρές δυσμενείς επιπτώσεις στις δοκιμές οξείας και χρόνιας οικοτοξικότητας
- **Υψηλός βαθμός βιοαποικοδόμησης.** Αποικοδομούνται σε ποσοστό > 80% σε δοκιμές αρχικής βιοαποικοδόμησης (μέθοδος CEC) και σε ποσοστό >70% στις δοκιμές τελικής βιοαποικοδόμησης (μέθοδοι OECD)

## Μειονεκτήματα

- ❖ **Περιορισμένη οξειδωτική σταθερότητα** και γρήγορη «γήρανση». Η αιτία για αυτή τη θερμική και οξειδωτική αστάθεια την οποία επιδεικνύουν τα φυτικά έλαια απαντάται στο γεγονός της ύπαρξης διπλών δεσμών στη δομή των λιπαρών οξέων και επίσης στη β-CH ομάδα. (Σχήμα 1.1) Το β-υδρογονοάτομο αποσπάται εύκολα από τη μοριακή δομή με αποτέλεσμα τη διάσπαση των εστέρων. Από την άλλη μεριά όσο υψηλότερη είναι η περιεκτικότητα ενός φυτικού ελαίου σε ακόρεστα λιπαρά οξέα τόσο μειώνεται και η οξειδωτική του σταθερότητα. Η επιδεκτικότητα στην οξείδωση των πολυακόρεστων λιπαρών οξέων είναι συνάρτηση του αριθμού των δις-αλλυλικών μεθυλενίων που υπάρχουν σε αυτό. Για μονοακόρεστα λιπαρά οξέα όπως το ελαϊκό οξύ, η οξείδωση που παρουσιάζει είναι πολύ μικρότερη και αυτό διότι τα μονο-αλλυλικά υδρογόνα είναι περισσότερο ανθεκτικά στην απόσπαση.



(α)



(β)

**Σχήμα 1.1. (α) Κρίσιμα σημεία στη χημική δομή ενός τριγλυκεριδίου (β) Θερμική διάσπαση φυτικών ελαίων με β-υδρογόνο**

- ❖ **Περιορισμοί στη συμπεριφορά σε συνθήκες χαμηλών θερμοκρασιών.** Τα φυτικά έλαια περιέχουν συνήθως υψηλότερο ποσοστό ακόρεστων λιπαρών οξέων, με αποτέλεσμα να έχουν και χαμηλό σημείο τήξης. Παρά το

γεγονός ότι το σημείο ροής τους είναι ενίοτε παρεμφερές με αυτό των ορυκτελαίων εντούτοις αυτό δεν παρέχει μια σαφή εικόνα για το τι συμβαίνει πραγματικά στις χαμηλές θερμοκρασίες αν ληφθεί υπ' όψη ότι το κραμβέλαιο στερεοποιείται μετά από 7 ημέρες ψυχρής αποθήκευσης στους -10°C. Αυτό οδηγεί και σε προβλήματα κατά το φιλτράρισμα στις χαμηλές θερμοκρασίες.

❖ **Περιορισμένη υδρολυτική σταθερότητα.** Η υδρόλυση των φυτικών ελαίων είναι άμεσα συνδεδεμένη με τη χημική τους δομή και είναι δεδομένη για τους εστέρες. Οφείλεται στα γραμμικά λιπαρά οξέα τα οποία έχουν μικρή στερεοχημική παρεμπόδιση όσο και στη δομή της γλυκερίνης.

Σε κάθε περίπτωση λοιπόν η περιορισμένη θερμική σταθερότητα κατά πρώτον και οι μη ικανοποιητικές ιδιότητες ψυχρής ροής των φυτικών ελαίων καθιστούν στις περισσότερες περιπτώσεις αναγκαία είτε τη μετατροπή τους ή τη σταθεροποίησή τους, ούτως ώστε να ικανοποιούν τις βασικές προδιαγραφές ως βασικά λιπαντικά. Οι διαθέσιμες τεχνικές βελτίωσης των χαρακτηριστικών περιλαμβάνουν τα εξής:

- Τεχνολογία προσθέτων
- Γενετική τροποποίηση ελαιούχων φυτών
- Τεχνολογίες χημικής μετατροπής

### **1.3.1.1 Πρόσθετα**

Τα έτοιμα προς χρήση λιπαντικά είναι σκευάσματα που αποτελούνται από το βασικό λιπαντικό και από αναλογία προσθέτων που βασίζεται στις επιθυμητές τελικές ιδιότητες. Σε γενικές γραμμές η χρήση προσθέτων (π.χ. αντιοξειδωτικών, ταπείνωσης του σημείου ροής) μπορεί να βελτιώσει τα χαρακτηριστικά των φυτικών ελαίων, όμως η επίδρασή τους είναι πεπερασμένη. Θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ότι σε σύγκριση με τα ορυκτέλαια και γενικά τα συμβατικά βασικά λιπαντικά απαιτείται μεγαλύτερη συγκέντρωση προσθέτων ώστε να επιτευχθεί ικανοποιητική παρεμφερής επίδοση. Από την άλλη μεριά θα πρέπει να είναι ουσίες (ή πακέτα προσθέτων) που δεν διαταράσσουν τη δυνατότητα αποικοδόμησης των προϊόντων. Γενικά έχουν εξελιχθεί πρόσθετα που

απευθύνονται αποκλειστικά σε βιολιπαντικά όμως για την ώρα η διαθεσιμότητα και η ποικιλία είναι περιορισμένες. Η ύπαρξη πάντως περιορισμένων ποσοτήτων προσθέτων στο τελικό προϊόν είναι μια προοπτική που επιδιώκεται.

### **1.3.1.2 Γενετικά τροποποιημένα φυτικά έλαια**

Η υψηλή περιεκτικότητα των φυτικών ελαίων σε πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (λινελαϊκό-λινολενικό) τα κάνει επιρρεπή στην οξείδωση και στη θερμική καταπόνηση. Η μετατροπή αυτών σε κορεσμένα λιπαρά οξέα βελτιώνει σημαντικά την οξειδωτική σταθερότητα, εντούτοις, η απουσία διπλών δεσμών επιδεινώνει τη συμπεριφορά στις χαμηλές θερμοκρασίες. Τα φυτικά έλαια με αυξημένη περιεκτικότητα σε μονοακόρεστα λιπαρά οξέα παρέχουν βελτιστοποιημένη οξειδωτική σταθερότητα και ικανοποιητική συμπεριφορά σε χαμηλές θερμοκρασίες. Μέσα από τη γενετική τροποποίηση των ελαιοσπόρων είναι δυνατή η καλλιέργεια φυτικών οργανισμών οι οποίοι να αποδίδουν φυτικά έλαια με υψηλή περιεκτικότητα σε μονοακόρεστα λιπαρά οξέα όπως το ελαϊκό και το ερουκικό οξύ. Έχουν αναπτυχθεί επομένως κατά παραγγελία ποικιλίες όπως:

- Ελαιοκράμβη με > 70% ελαϊκό οξύ (HORO)
- Ελαιοκράμβη με > 40% ερουκικό οξύ (HEAR)
- Ηλιέλαιο με > 90% ελαϊκό οξύ (HOSO)
- Σογιέλαιο με > 80 % ελαϊκό οξύ (HOSbO)

στις οποίες η περιεκτικότητα σε πολυακόρεστα λιπαρά οξέα έχει μειωθεί δραματικά με παράλληλη αύξηση σε μονοακόρεστα λιπαρά οξέα. Ως αποτέλεσμα η σταθερότητα στην οξείδωση αυξάνεται κατά 3 με 6 φορές σε σχέση με τα συμβατικά φυτικά έλαια και τα παραγόμενα λιπαντικά επιδεικνύουν βελτιωμένες τεχνικές επιδόσεις χωρίς να θυσιάζουν τον οικολογικό τους χαρακτήρα. Εντούτοις, η χρήση τους περιορίζεται σε εφαρμογές στις οποίες οι θερμοκρασιακές απαιτήσεις είναι χαμηλές. Σε περισσότερο απαιτητικές εφαρμογές, η οξειδωτική σταθερότητα και η συμπεριφορά στις χαμηλές

θερμοκρασίες θα πρέπει να βελτιωθούν περαιτέρω. Στην Ευρώπη πάντως, η γενική κοινή άποψη για τη γενετική μηχανική και τα γενετικώς τροποποιημένα φυτά είναι αρνητική. Εγείρονται ανησυχίες τόσο για την ασφάλεια όσο και για την κατανάλωση των διατροφικών προϊόντων που βασίζονται σε γενετικώς τροποποιημένους οργανισμούς (GMOs), καθώς και για τις μακροπρόθεσμες επιπτώσεις στο περιβάλλον από την καλλιέργεια τέτοιου είδους φυτών [2].

### **1.3.1.3 Χημική μετατροπή των λιπιδίων**

Η χημική μετατροπή των φυτικών ελαίων βασίζεται στην ελαιοχημική τεχνολογία και σε αντιδράσεις οι οποίες βελτιώνουν αισθητά τα χαρακτηριστικά τους. Οι χημικές αντιδράσεις ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες. Σε εκείνες που αφορούν την τροποποίηση της καρβοξυλικής ομάδας των λιπαρών οξέων και σε εκείνες που τροποποιούν την υδρογονανθρακική αλυσίδα των λιπαρών οξέων. Η πρώτη κατηγορία ουσιαστικά περιλαμβάνει τις αντιδράσεις (μετ-) εστεροποίησης των φυτικών ελαίων ή των λιπαρών οξέων αυτών και παραγωγή των λεγόμενων ελαιοχημικών εστέρων (απλών ή σύνθετων) που έχουν ευρύ πεδίο εφαρμογών. Ειδικότερα ο ελαϊκός τριμεθυλοπροπυλεστέρας (TMP oleate) χρησιμοποιείται ευρέως στην παρασκευή λιπαντικών. Στη δεύτερη κατηγορία, εκμεταλλεύεται το γεγονός ότι λόγω της υψηλής τους δραστηριότητας, οι διπλοί δεσμοί των ακόρεστων λιπαρών οξέων και τα παράγωγά τους αποτελούν εξαιρετικές αφετηρίες για περαιτέρω μετατροπές. Συνεπώς πραγματοποιούνται αντιδράσεις επιλεκτικής υδρογόνωσης, διμερισμού, μετάθεσης, ενδομοριακής εστεροποίησης, υδροφορμυλίωσης, αλκυλίωσης, εποξειδίωσης κ.α. Ένα από τα προϊόντα αυτού του είδους των αντιδράσεων που βρίσκουν - πιλοτική για την ώρα - εφαρμογή στη βιομηχανία λιπαντικών είναι τα εστολίδια (estolides). [2,13,14]. Στον Πίνακα 1.1 παρατίθενται οι διαφοροποιήσεις που προκύπτουν στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των λιπαρών οξέων ανάλογα με τη δομή που έχει προκύψει από τις εκάστοτε αντιδράσεις.

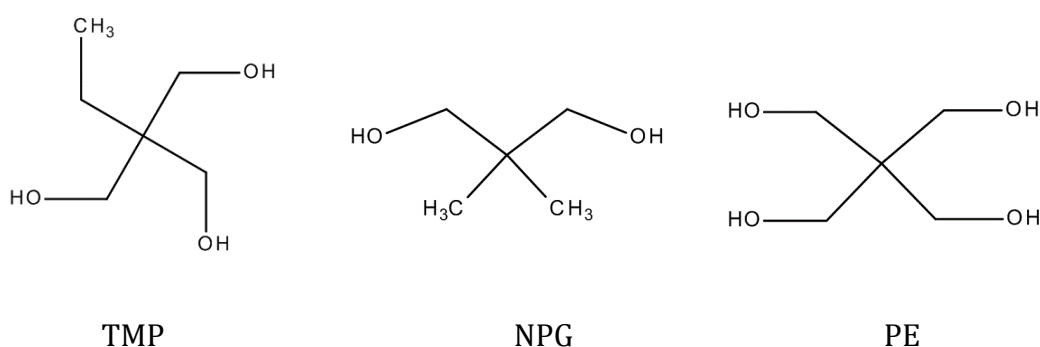


**Πίνακας 1.1. Διαφοροποίηση φυσικοχημικών ιδιοτήτων ανάλογα με τη δομή**

Υψηλός βαθμός διακλαδώσεων	<ul style="list-style-type: none"> <li>⇒ Εξαιρετική Συμπεριφορά σε Χαμηλές Θερμοκρασίες</li> <li>⇒ Υψηλή Υδρολυτική Σταθερότητα</li> <li>⇒ Χαμηλός Δείκτης Ιξώδους</li> <li>⇒ Υψηλότερη Τιμή του Συντελεστή Τριβής</li> <li>⇒ Μείωση Βαθμού Βιοαποικοδόμησης</li> </ul>
Υψηλός βαθμός γραμμικότητας	<ul style="list-style-type: none"> <li>⇒ Υψηλός Δείκτης Ιξώδους</li> <li>⇒ Ανεπαρκής Επίδοση σε Χαμηλές Θερμοκρασίες</li> <li>⇒ Περιορισμένη Οξειδωτική Σταθερότητα</li> <li>⇒ Αύξηση της Λιπαντικής Ικανότητας</li> <li>⇒ Αύξηση του Σημείου Ανάφλεξης</li> </ul>
Χαμηλός βαθμός κορεσμού	<ul style="list-style-type: none"> <li>⇒ Εξαιρετική Συμπεριφορά σε Χαμηλές Θερμοκρασίες</li> <li>⇒ Περιορισμένη Οξειδωτική Σταθερότητα</li> </ul>
Υψηλός βαθμός κορεσμού	<ul style="list-style-type: none"> <li>⇒ Εξαιρετική Οξειδωτική Σταθερότητα</li> <li>⇒ Ανεπαρκής Επίδοση σε Χαμηλές Θερμοκρασίες</li> <li>⇒ Χαμηλότερες Τιμή του Συντελεστή Τριβής</li> </ul>
Υψηλό M.B.	<ul style="list-style-type: none"> <li>⇒ Αύξηση Ιξώδους</li> <li>⇒ Αύξηση Σημείου Ροής</li> <li>⇒ Αύξηση Σημείου Ανάφλεξης</li> <li>⇒ Αύξηση Υδρολυτικής Σταθερότητας</li> </ul>
Χαμηλό M.B.	<ul style="list-style-type: none"> <li>⇒ Μείωση Ιξώδους</li> <li>⇒ Ταπείνωση Σημείου Ροής</li> <li>⇒ Μείωση Σημείου Ανάφλεξης</li> </ul>

### 1.3.2 Ελαιοχημικοί Εστέρες

Οι ελαιοχημικοί εστέρες συνιστούν μία κλάση προϊόντων που λαμβάνεται μέσω διεργασιών χημικής τροποποίησης των τριγλυκεριδίων με πιο διαδεδομένους στη βιομηχανία λιπαντικών τους ελαιοχημικού εστέρες πολυ (αλκο-)όλης. Ουσιαστικά απομακρύνεται η γλυκερόλη και τα λιπαρά οξέα προσδένονται σε μια νεο-πεντυλο-αλκοόλη με τεταρτοταγές άτομο άνθρακα, όπως είναι η τριμεθυλοπροπανόλη (Trimethylolpropanol - TMP), η νεοπεντυλογλυκόλη (Neopentylglycol - NPG) και η πενταερυθριτόλη (Pentaerythritol - PE) που φαίνονται στο Σχήμα 1.2 [13].



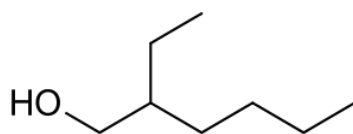
**Σχήμα 1.2. Συνήθεις πολυαλκοόλες προς παραγωγή ελαιοχημικών εστέρων για εφαρμογές λίπανσης**

Σε γενικές γραμμές οι εστέρες αυτοί διατηρούν μεν τα επιθυμητά χαρακτηριστικά των φυτικών ελαίων - όπως πολύ καλά τριβολογικά χαρακτηριστικά, υψηλό δείκτη ιξώδους, υψηλό σημείο ανάφλεξης και αυξημένη βιοαποικοδόμηση [11] - εντούτοις μπορούν να ικανοποιήσουν τις κύριες απαιτήσεις ως βασικά λιπαντικά (lubricant basestocks). Η κατηγορία αυτή των προϊόντων προσφέρει σε σχέση με τα τριγλυκερίδια πολύ καλλίτερη σταθερότητα λόγω της απουσίας του β-υδρογόνου καθώς και της παρουσίας του τεταρτοταγούς ατόμου άνθρακα στο μόριο.

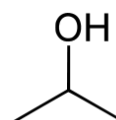
Ειδικά στην περίπτωση της TMP πρόκειται για την αντικατάσταση της γλυκερόλης πάλι από μία τρι-όλη η οποία ουσιαστικά διατηρεί τη δομή του τρι-εστέρα (επομένως και το ιξώδες περίπου στο ίδιο επίπεδο) δίνει όμως καλλίτερα χαρακτηριστικά ως εξής [15]:

- Αυξημένη υδρολυτική σταθερότητα καθώς η τριμεθυλοπροπανόλη έχει τρεις πρωτοταγείς υδροξυλομάδες σε σύγκριση με τη γλυκερόλη που έχει δύο πρωτοταγείς και μία δευτεροταγή (γενικά οι εστέρες δευτεροταγών αλκοολών είναι πιο επιρρεπής στην υδρόλυση)
- Χαμηλότερο σημείο ροής (η TMP είναι διακλαδισμένη με ασύμμετρη δομή)
- Βελτιωμένη θερμική σταθερότητα.

Έκτός από τους εστέρες πολυόλης, σε κάποιες εφαρμογές βρίσκουν χρήση και οι λεγόμενοι ελαιοχημικοί εστέρες μονο-αλκοόλης. Πρόκειται για μονοεστέρες όπου ένα λιπαρό οξύ συνδυάζεται με μια μονο-αλκοολη, όπως η 2-Αιθυλοεξανόλη (EHA) και η Ισοπροπανόλη (IPA) που φαίνονται στο Σχήμα 1.3, Επιλέγονται συνήθως στις περιπτώσεις εκείνες όπου επιθυμείται τελικό προϊόν με χαμηλότερο ιξώδες.



EHA



IPA

**Σχήμα 1.3. Συνήθεις μόνο-αλκοόλες προς παραγωγή ελαιοχημικών εστέρων για εφαρμογές λίπανσης**

Ελαιοχημικοί εστέρες μόνο - ή νεοπεντυλο -αλκοόλης μπορούν να παραχθούν τόσο από μεμονωμένα λιπαρά οξέα όσο και απευθείας από τα φυτικά έλαια χωρίς μεταβολή του προφίλ των λιπαρών οξέων. Στη τελευταία αυτή περίπτωση

ο παραγόμενος εστέρας περιέχει την αναλογία των λιπαρών οξέων του φυτικού ελαίου της τροφοδοσίας. Στη βιβλιογραφία υφίστανται πολλές εργασίες στις οποίες έχει πραγματοποιηθεί σύνθεση ελαιοχημικών εστέρων και αξιολόγηση τους ως βιολιπαντικών με βάση λιπαρά έλαια όπως, το βαμβακέλαιο, το ηλιέλαιο, το καστορέλαιο, το κραμβέλαιο, το πυρηνέλαιο, το σησαμέλαιο, το σογιέλαιο, το φοινικέλαιο και το έλαιο λουνάριος. [16-18]. Σε βιομηχανική κλίμακα, πάντως, υπάρχει μια προτίμηση - λόγω της απαίτησης για μικρές ποιοτικές αποκλίσεις ανά προϊόν- στους ελαιοχημικούς εστέρες που περιέχουν συνήθως έναν τύπο λιπαρού οξέως, όπως π.χ. ο ελαϊκός τριμεθυλοπροπυλεστέρας (TMP tri-oleate) που είναι από τους πιο διαδεδομένους ανανεώσιμους εστέρες πολυόλης στην σύνθεση βιολιπαντικών.

Οι ελαιοχημικοί εστέρες δεν μπορούν βέβαια να χρησιμοποιηθούν σε εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες όμως θεωρούνται κατάλληλοι στην παρασκευή τελικών προϊόντων για εφαρμογές μέτριων σχετικά θερμικών απαιτήσεων. Σημαντικό ρόλο επίσης διαδραματίζει και η περιεκτικότητα σε πολυακόρεστα της πρώτης ύλης που χρησιμοποιείται. Σε κάθε περίπτωση πάντως η θερμική και οξειδωτική τους σταθερότητα είναι ένα πεδίο που χρήζει περαιτέρω διερεύνησης και αναβάθμισης και ως εκ τούτου περαιτέρω ερευνητικές μελέτες είναι δυνατές. Σε μια πρόσφατη ερευνητική εργασία παρουσιάστηκε η δυνατότητα σύνθεσης βιολιπαντικών με αναβαθμισμένα χαρακτηριστικά - με έμφαση στη βελτίωση των θερμικών-οξειδωτικών χαρακτηριστικών - με χρήση ενός εναλλακτικού αμινο-αλκοξειδίου ως αλκαλικού καταλύτη [19].

#### **1.4 Οξειδωτική σταθερότητα βιολιπαντικών**

Η επιδεκτικότητα των φυτικών ελαίων και των ελαιοχημικών εστέρων σε οξειδωτική υποβάθμιση είναι ένα από τα κύρια τεχνικά ζητήματα που προκύπτουν κατά τη χρήση τους ως (βιο-) λιπαντικά. Η οξείδωση μπορεί να λάβει χώρα τόσο κατά το στάδιο της αποθήκευσης όσο και κατά διάρκεια της χρήσης του υπό την επίδραση των συνθηκών και των θερμικών φορτίων στα οποία υποβάλλεται το λιπαντικό. Ο έλεγχος της οξειδωτικής υποβάθμισης του

λιπαντικού είναι σημαντικός καθώς αυτή οδηγεί σε ελάττωση της λειτουργικότητάς του, σε μείωση του ωφέλιμου χρόνου ζωής/χρήσης και σε ακραίες περιστάσεις στη δυσλειτουργία και πρόωρη φθορά του λιπαινόμενου συστήματος.

Η οξείδωση είναι μια σύνθετη διαδικασία από την οποία σχηματίζεται μια σειρά οργανικών χημικών ενώσεων όπως οξέα, αλδεΐδες, κετόνες καθώς και ολιγομερή τα οποία προκαλούν με τη σειρά τους μεταβολές στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και την ποιότητα ενός βιολιπαντικού. Σε γενικές γραμμές η οξείδωση των βιολιπαντικών προάγεται σύμφωνα με το μηχανισμό αυτο-οξείδωσης των λιπιδίων. Ο μηχανισμός βασίζεται στην αρχή ότι το οξυγόνο έχει τη δυνατότητα να αντιδρά με οργανικά υποστρώματα (RH) προς παραγωγή υδροϋπεροξειδίων και άλλων οξυγονούχων ενώσεων. Ουσιαστικά συνιστά μια σειρά αλυσιδωτών αντιδράσεων ελευθέρων ριζών που περιλαμβάνει τα στάδια της έναρξης, της διάδοσης και του τερματισμού [20] όπως φαίνεται χαρακτηριστικά και στο Σχήμα 1.4.

<b>Έναρξη</b>		$R_nH \rightarrow R_n^*$	
<b>Διάδοση</b>	Πρώτη φάση	$R_n^* + O_2 \leftrightarrow R_nOO^*$	
	Δεύτερη Φάση	$R_nOO^* + R_{n+1}H \rightarrow R_{n+1}^* + R_nOOH$	
<b>Τερματισμός</b>	Συνδυασμός	$R_nOO^* + R_nO^*$	} Ολιγομερή, κετόνες, αιθέρες, αλκάνια, αλδεΐδες
		$R_nOO^* + R_nOO^*$	
		$R_nO^* + R_nO^*$	
	Διάσπαση	$R_nOO^*$	} Αλδεΐδες, κετόνες, αλκοόλες, αλκάνια,
	$R_nOO^*$		

**Σχήμα 1.4. Τα στάδια της οξείδωσης των λιπιδίων**

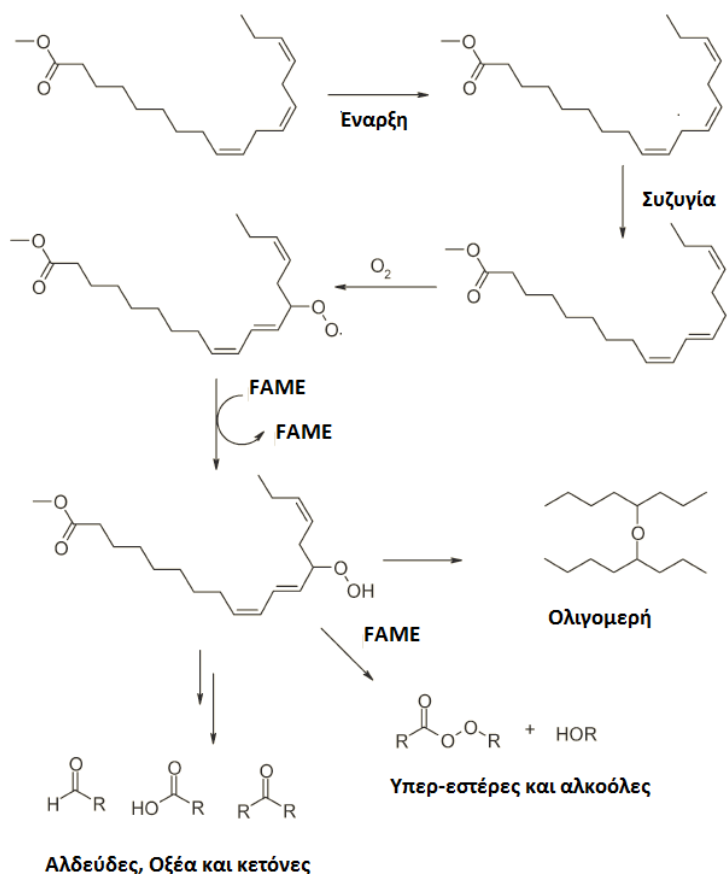
Στο στάδιο της έναρξης μία ελεύθερη ρίζα προσβάλλει το λιπίδιο αποσπώντας ένα αλλυλικό άτομο υδρογόνου και παράγοντας μια αλλυλική ρίζα ( $R^*$ ). Ο εκκινητής είναι μια ελεύθερη ρίζα η οποία προκύπτει από την αποσύνθεση ενός υδροϋπεροξειδίου το οποίο με τη σειρά του έχει σχηματιστεί λόγω φωτο-οξειδωσης, υψηλών θερμοκρασιών ή παρουσίας μεταλλικών ιόντων που δρουν καταλυτικά. Η αυτο-οξείδωση χαρακτηρίζεται από έναν χρόνο επαγωγής (Induction Period- IP) κατά τον οποίο η συγκέντρωση των ελευθέρων ριζών αυξάνει μέχρι το αυτο-καταλυόμενο στάδιο της διάδοσης να γίνει κυρίαρχο. Εν προκειμένω, η αύξηση των προϊόντων της οξείδωσης είναι σχετικά μικρή.

Το στάδιο της διάδοσης περιλαμβάνει δύο φάσεις. Στην πρώτη η αλλυλική ρίζα αντιδρά με το οξυγόνο προς παραγωγή υπεροξειδικών ριζών ( $ROO^*$ ) ενώ στη δεύτερη φάση οι τελευταίες αποσπών ξανά ένα αλλυλικό υδρογόνο σχηματίζοντας ουσιαστικά ένα αλλυλικό υδροϋπεροξείδιο ( $ROOH$ ) μια καινούρια αλλυλική ρίζα η οποία με τη σειρά της επαναλαμβάνει την παραπάνω ακολουθία. Καθώς η δεύτερη φάση είναι πιο αργή το στάδιο διάδοσης είναι πιο καθοριστικό.

Η συσχέτιση της επιδεκτικότητας ενός βιολιπαντικού με την εξέλιξη του παραπάνω μηχανισμού μπορεί να γίνει λαμβάνοντας υπόψη τις θέσεις από τις οποίες πραγματοποιείται η απόσπαση του υδρογόνου από τις ελεύθερες ρίζες. Αυτή γίνεται κατά προτίμηση στις θέσεις όπου η ενέργεια του δεσμού μεταξύ του υδρογόνου και του άνθρακα είναι χαμηλή. Τέτοιες είναι θέσεις δίπλα σε έναν διπλό δεσμό (αλλυλική,) ενώ είναι ακόμα χαμηλότερη στις θέσεις μεταξύ δύο διπλών δεσμών (δισ-αλλυλική). Επομένως το δισ-αλλυλικό υδρογόνο αποσπάται ευκολότερα από το αλλυλικό και αυτό στην περίπτωση των λιπαρών οξέων μεταφράζεται σε σειρά αυξανόμενης σταθερότητας ελαϊκό > λινελαϊκό >> λινολενικό [21]. Συνεπώς γίνεται κατανοητή η αυξημένη σταθερότητα ενός βιολιπαντικού - ελαιοχημικού εστέρα με αυξημένη περιεκτικότητα σε μονο-ακόρεστα λιπαρά οξέα σε σχέση με αντίστοιχο προϊόν με υψηλότερη συγκέντρωση πολυακόρεστων και δη λινολενικού οξέος.

Κατά τη φάση τώρα του σταδίου τερματισμού λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις οι οποίες απομακρύνουν τις σχηματισθείσες στα προηγούμενα στάδια ελεύθερες

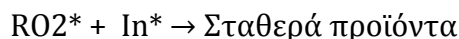
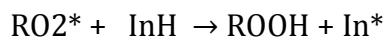
ρίζες. Κατά κύριο λόγο συμβαίνουν αντιδράσεις αναδιάταξης μεταξύ των ριζών προς σχηματισμό μονομερών και πολυμερών και αντιδράσεις αποδόμησης των υδροϋπεροξειδίων. Τα υδροϋπεροξειδία του λινελαϊκού οξέος είναι τα πιο δραστικά και εύκολα διασπώνται σε σύνθετα μείγματα δευτερογενών προϊόντων οξειδωσή όπως φαίνεται και στο απλοποιημένο Σχήμα 1.5. Τα κυριότερα δευτερογενή προϊόντα που παράγονται σε αυτό το στάδιο είναι αλδεΐδες, κετόνες, λακτόνες, αιθέρες, αλκάνια μικρο-μοριακά οξέα (μυρμηκικό και οξικό οξύ) καθώς και ολιγομερή.



**Σχήμα 1.5. Τα στάδια της οξειδωσης και τα προϊόντα αποδόμησης του λινολενικού μεθυλεστέρα**

## 1.5 Αντιοξειδωτικά πρόσθετα [22-29]

Τα φυτικά έλαια συνήθως περιέχουν φυσικά αντιοξειδωτικά όπως α-, β-, γ-τοκοφερόλη, εντούτοις η περιεκτικότητά τους μειώνεται σταδιακά με την επεξεργασία της πρώτης ύλης για την παραγωγή βιολιπαντικών. Επομένως η καταστολή των οξειδωτικών δράσεων είναι υψίστης σπουδαιότητας και επιτυγχάνεται συνήθως με την προσθήκη συνθετικών αντιοξειδωτικών ουσιών ώστε να ενισχυθεί ή θερμική σταθερότητα και να αυξηθεί ο χρόνος ζωής του λιπαντικού. Η παρεμποδιστική δράση των αντιοξειδωτικών (InH) έχει αποδειχθεί ότι είναι αποτέλεσμα του τερματισμού των αλυσιδωτών αντιδράσεων με την εισδοχή των υπεροξειδικών ριζών

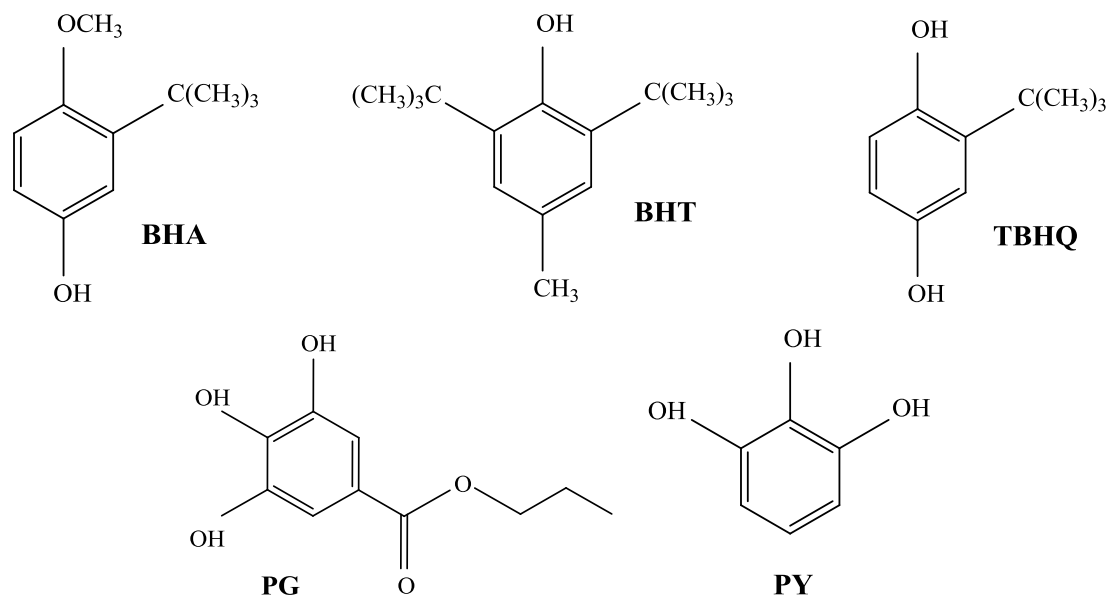


Τα αντιοξειδωτικά συνήθως κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη κλάση περιλαμβάνει τα λεγόμενα πρωτογενή αντιοξειδωτικά (primary antioxidants) τα οποία για να είναι δραστικά θα πρέπει να ανταγωνιστούν το ακόρεστο υπόστρωμα των λιπιδίων το οποίο βρίσκεται σε μεγάλη συγκέντρωση. Η δεύτερη κλάση των αντιοξειδωτικών είναι τα αποκαλούμενα δευτερογενή αντιοξειδωτικά (secondary antioxidants) τα οποία ανταγωνίζονται το O<sub>2</sub> μέσω ταχέων αντιδράσεων. Σύμφωνα με το μηχανισμό δράσης τους τα πρωτογενή αντιοξειδωτικά ονομάζονται και αναχαιτιστές ελευθέρων ριζών (radical scavengers) ενώ τα δευτερογενή ως αποικοδομητές υπεροξειδίων (peroxide decomposers).

Οι φαινολικού τύπου ουσίες (hindered phenolic compounds) καθώς και οι αρωματικές αμίνες (aromatic amines) αποτελούν ενώσεις οι οποίες χρησιμοποιούνται ως πρωτογενείς ανασταλτικοί παράγοντες. Οι στερεοχημικά παρεμποδιζόμενες φαινόλες είναι φαινόλες υποκατεστημένες από τριτοταγείς αλκυλομάδες με πιο συνηθισμένο υποκαταστάτη το τριτοταγές βουτύλιο. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν οι ουσίες BHA (butylated hydroxyanisole), BHT (butylated hydroxytoluene), TBHQ (tert -butyl hydroquinone), PG (propyl gallate) και PY (pyrogallol) οι οποίες βρίσκουν ευρεία εφαρμογή τόσο γενικά στο πεδίο των λιπιδίων όσο και στην περίπτωση του

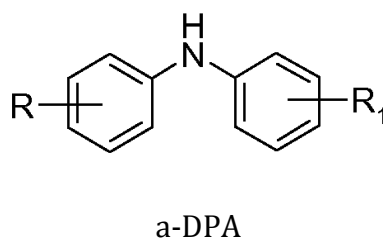


βιοντήζελ. Συνεπώς θα είχε ιδιαίτερο ενδιαφέρον να μελετηθεί η δράση τους και στο πεδίο των βιολιπαντικών. Στο Σχήμα 1.6 απεικονίζονται οι παραπάνω ενώσεις.



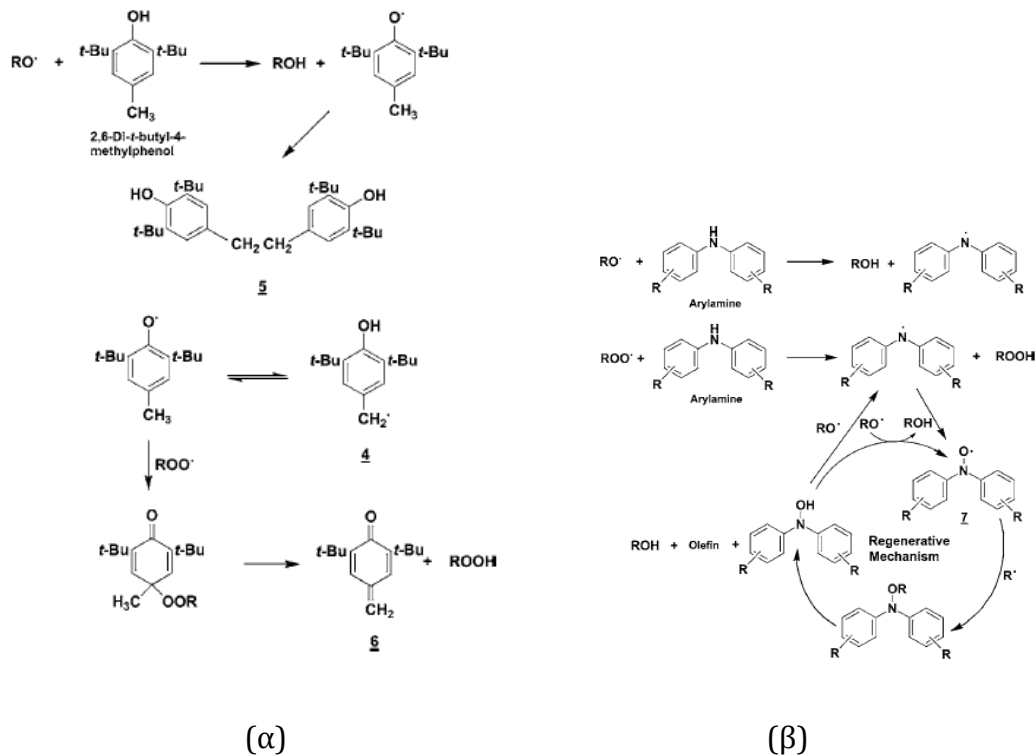
Σχήμα 1.6. Συνήθη αντιοξειδωτικά φαινολικού τύπου

Οι δευτεροταγείς αρωματικές αμίνες είναι μία σημαντική κατηγορία επίσης πρωτογενών αντιοξειδωτικών που βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στη βελτίωση της οξειδωτικής συμπεριφοράς των συμβατικών λιπαντικών. Οι κύριοι υποκαταστάτες στο άτομο του αζώτου είναι είτε δυο αρυλομάδες είτε μια φαινυλο-ομάδα και μια ναφθυλο-ομάδα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα ενώσεων αυτού του τύπου είναι οι αλκυλιομένες διφαινυλαμίνες (a-DPA) όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.7.



Σχήμα 1.7. Παράδειγμα αρωματικής αμίνης ως αντιοξειδωτικό

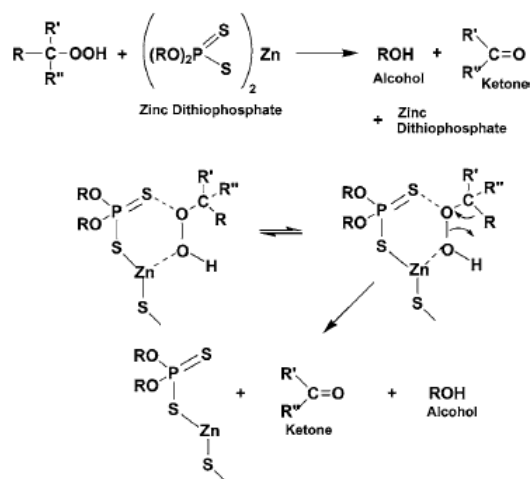
Οι συνθετικές αυτές χημικές ουσίες λειτουργούν ως πρωτογενή αντιοξειδωτικά τα οποία έχουν τη δυνατότητα να αναχαιτίζουν τις αλυσιδωτές οξειδωτικές αντιδράσεις σχηματισμού ελευθέρων ριζών, συνεισφέροντας ουσιαστικά ένα πιο ασταθές άτομο υδρογόνου (σε σχέση με τα αλλυλικά ή δισαλλυλικά υδρογόνα) από την υδροξυλομάδα του φαινολικού δακτυλίου - όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.8 - ενώ ταυτόχρονα μετασχηματίζονται σε σταθερές ελεύθερες ρίζες οι οποίες δεν εκκινούν ή διαδίδουν περαιτέρω οξείδωση των λιπιδίων.



**Σχήμα 1.8. Μηχανισμός δράσης (αναχαιτίση ελευθέρων ριζών) των αντιοξειδωτικών προσθέτων (α) φαινολικού τύπου και (β) των αρωματικών αμινών**

Από την άλλη μεριά, ως δευτερογενείς αντιοξειδωτικοί παράγοντες εφαρμόζονται ουσίες που περιέχουν ενώσεις θείου ή /και φωσφόρου, με πιο αντιπροσωπευτικό παράδειγμα τον παράγοντα ZDDP (Zinc dialkyl dithiophosphate) που συνιστά ένα πρόσθετο πολλαπλών χρήσεων με εφαρμογή σε μεγάλη γκάμα συμβατικών λιπαντικών. Στο Σχήμα 1.9 παρουσιάζεται ο

μηχανισμός δράσης του ZDDP ως αποικοδομητή υπεροξειδίων, οποίος επιτυγχάνεται είτε δρώντας καταλυτικά είτε αντιδρώντας με τα υπεροξείδια προς σχηματισμό ενώσεων που έχουν τη δυνατότητα να αποικοδομήσουν με τη σειρά τους περαιτέρω τα υπεροξείδια.



**Σχήμα 1.9. Μηχανισμός δράσης (αποικοδόμηση υπεροξειδίων) των δευτερογενών αντιοξειδωτικών προσθέτων (ZDDP)**

Αναφορικά με τη χρήση προσθέτων, συχνά έχει αναφερθεί ότι συνήθως απαιτείται μεγαλύτερη συγκέντρωση αυτών στα βιολιπαντικά ώστε τα τελευταία να αποκτήσουν ιδιότητες εφάμιλλες των συμβατικών λιπαντικών [5]. Συνεπώς είναι σημαντικό να επιλέγονται εκείνα τα πρόσθετα και στις κατάλληλες συγκεντρώσεις ώστε να αναβαθμίζουν ουσιαστικά τα τεχνικά χαρακτηριστικά των βιολιπαντικών και να τα καθιστούν ελκυστικά στους τελικούς χρήστες. Σε αυτό το πλαίσιο μελέτες όπως η παρούσα εξετάζουν τη δραστηριότητα των άμεσα διαθέσιμων προσθέτων στη σχετικά νέα αλλά γοργά αναπτυσσόμενη κατηγορία ανανεώσιμων υποκατάστατων των πετρελαιοειδών και επίσης έχουν τη δυναμική να συνεισφέρουν προς την κατεύθυνση της επιλογής των πιο αποδοτικών αντιοξειδωτικών παραγόντων για την παρασκευή υψηλής προστιθέμενης αξίας τελικών βιολιπαντικών προϊόντων. Λαμβάνοντας υπόψη το είδος των εφαρμογών στις οποίες βρίσκουν επί του παρόντος

εφαρμογή τα βιολιπαντικά, στην παρούσα εργασία διερευνάται η επίδραση των πρωτογενών αντιοξειδωτικών παραγόντων στην οξειδωτική σταθερότητα των βιολιπαντικών.

# Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>

## Πειραματικό Μέρος

---

### 2.1 Εισαγωγή

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η οξειδωτική σταθερότητα διαφόρων τύπων βασικών βιολιπαντικών, παρουσία ή μη αντιοξειδωτικών προσθέτων. Η μελέτη αποσκοπεί στο να εξετάσει τις διαφοροποιήσεις στην οξειδωτική συμπεριφορά των εξεταζόμενων βιολιπαντικών που οφείλονται τόσο στη χημική τους δομή όσο και στην επίδραση της σύστασης και της συγκέντρωσης των εφαρμοζόμενων αντιοξειδωτικών ουσιών. Επιπλέον διερευνήθηκε η ικανότητα των τελευταίων να αναβαθμίσουν τα χαρακτηριστικά των βασικών βιολιπαντικών καθώς και η σχετική δραστηρότητά τους στις διαφορετικές μεθόδους επιταχυνόμενης οξείδωσης. Τα βιολιπαντικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν εμπορικά διαθέσιμα δείγματα και ανήκουν στην ευρύτερη οικογένεια των ελαιοχημικών εστέρων. Επιπλέον παρασκευάστηκαν και δυο εργαστηριακοί ελαιοχημικοί εστέρες για συγκριτικούς λόγους. Οι πρωτογενείς αντιοξειδωτικοί παράγοντες προστέθηκαν και μελετήθηκαν σε μια σειρά συγκεντρώσεων και ήταν επίσης στην πλειονότητά τους εμπορικά διαθέσιμοι. Η οξειδωτική σταθερότητα προσδιορίστηκε με δύο διαφορετικές μεθόδους, σε δύο διαφορετικές συσκευές. Αφενός μεν με τη μέθοδο Rancimat στην αντίστοιχη συσκευή και αφετέρου δε με τη μέθοδο RSSOT (Rapid Small Scale Oxidation Test) στη συσκευή PetroOxy. Περαιτέρω, τα παραπάνω δείγματα μελετήθηκαν αναφορικά με ποιοτικά και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά, όπως τον αριθμό οξύτητας, τη λιπαντική ικανότητα και το φάσμα FT-IR τόσο πριν όσο και μετά την έκθεσή τους σε επιταχυνόμενη οξείδωση ώστε να γίνει συγκριτική αξιολόγηση των όποιων εμφανιζόμενων μεταβολών. Παρακάτω ακολουθεί λεπτομερώς η πειραματική διαδικασία όπως εφαρμόστηκε για την εξαγωγή των επιθυμητών αποτελεσμάτων κατά την εκπόνηση της διπλωματικής έρευνας. Αρχικά, δίνονται πληροφορίες για τα βασικά λιπαντικά και τα πρόσθετα που

χρησιμοποιήθηκαν και εν συνεχεία, παρουσιάζονται και επεξηγούνται ενδελεχώς οι πειραματικές συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν ώστε να επιτευχθεί η ανάλυση των προαναφερθέντων ιδιοτήτων, με επίκεντρο την οξειδωτική σταθερότητα.

## 2.2 Δείγματα βιολιπαντικών

Στη παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκαν οκτώ (8) διαφορετικά είδη βιολιπαντικών βασικών ελαίων, για την εξέταση της οξειδωτικής τους συμπεριφοράς παρουσία ή μη αντιοξειδωτικών προσθέτων. Στον Πίνακα 2.1. Τα βιολιπαντικά που εξετάστηκαν στην παρούσα μελέτη δίνεται η ονοματολογία τους, ενώ κάποια βασικά ποιοτικά χαρακτηριστικά τους αναφέρονται στον Πίνακα 2.2. Όλα τα εξεταζόμενα βιολιπαντικά κατατάσσονται στην ευρύτερη οικογένεια των ελαιοχημικών εστέρων και είτε ήταν εμπορικά διαθέσιμα προϊόντα είτε παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο.

**Πίνακας 2.1. Τα βιολιπαντικά που εξετάστηκαν στην παρούσα μελέτη**

Δείγμα	
Ονοματολογία	Σύντμηση
Ελαϊκός αιθυλ-εξυλ-εστέρας ( <i>Ethylhexyl Oleate</i> )	<i>EHO</i>
Ελαϊκός ισοπροπυλ-εστέρας ( <i>Isopropyl Oleate</i> )	<i>IPO</i>
Ελαϊκός τριμεθυλο-προπυλ-εστέρας ( <i>Trimethylolpropane Trioleate</i> )	<i>TMPTO</i>
Τριμεθυλοπροπυλ-εστέρας κοκκο- φοινικελαίου ( <i>Trimethylolpropane Tricocoate</i> )	<i>TMPTC</i>
Τριμεθυλοπροπυλ-εστέρας Ακόρεστων Λιπαρών Οξέων ( <i>Unsaturated hindered trimethylolpropane esters</i> )	<i>TMPUH</i>
Λιπαροί εστέρες Πενταερυθριτόλης ( <i>Pentaerythritol fatty acid esters</i> )	<i>FAPEE</i>
Τριμεθυλοπροπυλ-εστέρας Πυρηνελαίου ( <i>Pomace olive oil trimethylolpropane esters</i> )	<i>POMTMPE</i>
Τριμεθυλοπροπυλ-εστέρας Φοινικελαίου ( <i>Palm oil trimethylolpropane esters</i> )	<i>PALMTMPE</i>

**Πίνακας 2.2. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των εξεταζόμενων βιολιπαντικών**

Ιδιότητες	ΕΗΟ	ΙΡΟ	ΤΜΡΤΟ	ΤΜΡΥΗ	ΤΜΡΤΣ	FAPEE	POM TMPE	PALM TMPE	Μέθοδος
Πυκνότητα, 15°C (g/cm <sup>3</sup> )	<b>0.8699</b>	<b>0.8622</b>	<b>0.9195</b>	<b>0,9337</b>	<b>0.9267</b>	<b>0.9570</b>	<b>0.9140</b>	<b>0.9076</b>	EN 12185
κ.. Ιξώδες, 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	<b>8.517</b>	<b>5.492</b>	<b>47.61</b>	<b>36,99</b>	<b>35.43</b>	<b>32.56</b>	<b>42.71</b>	<b>35.09</b>	EN 3104
κ.. Ιξώδες, 100°C (mm <sup>2</sup> /s)	<b>2.751</b>	<b>2.031</b>	<b>9.605</b>	<b>7,354</b>	<b>6.992</b>	<b>5.890</b>	<b>8.939</b>	<b>7.590</b>	EN 3104
Δείκτης Ιξώδους (VI)	<b>188</b>	<b>208</b>	<b>192</b>	<b>169</b>	<b>163</b>	<b>126</b>	<b>197</b>	<b>193</b>	ASTM D2270
Αριθμός Οξύτητας, (mgKOH/g)	<b>0.42</b>	<b>0.28</b>	<b>0.28</b>	<b>1.88</b>	<b>0.98</b>	<b>0.28</b>	<b>0.18</b>	<b>0.21</b>	EN 14104

Τα ΕΗΟ, ΙΡΟ, ΤΜΡΤΟ, ΤΜΡΥΗ, ΤΜΡΤΣ και FAPEE είναι εμπορικά διαθέσιμα βιολιπαντικά έλαια χωρίς πρόσθετα, τα οποία προμηθεύτηκαν από εγχώρια εταιρία παραγωγής λιπαντικών. Τα ΕΗΟ και ΙΡΟ αποτελούν τυπικά παραδείγματα μονοεστέρων ελαϊκού οξέος, που χρησιμοποιούνται στην παρασκευή τελικών βιολιπαντικών. Τα ΤΜΡΤΟ, ΤΜΡΥΗ, ΤΜΡΤΣ και FAPEE χαρακτηρίζονται ως πολυολ-εστέρες με τριεστερική (TMP - εστέρες τριμεθυλοπροπανόλης) ή τετραεστερική (PE - εστέρες πενταερυθριτόλης) δομή. Το ελαϊκό (C18:1) είναι το μόνο λιπαρό οξύ που περιέχεται στο ΤΜΡΤΟ, ενώ το ΤΜΡΤΣ αποτελείται ως επί το πλείστον από λαυρικό οξύ (C12:0), το οποίο είναι το κυρίαρχο συστατικό του ελαίου κοκκοφοίνικα. Σχετικά με την σύσταση των ΤΜΡΥΗ και FAPEE, το πρώτο περιέχει ακόρεστα λιπαρά οξέα, ενώ το δεύτερο αποτελείται από μίγμα κορεσμένων και μονοακόρεστων λιπαρών οξέων των οποίων ο ακριβής τύπος και η αναλογία δεν ήταν διαθέσιμες.

Τα υπόλοιπα δύο βιολιπαντικά, (POMTMPE) και (PALMTMPE), παρασκευάστηκαν εργαστηριακά μέσω μιας μεθοδολογίας με μετεστεροποίηση δύο σταδίων, όπως περιγράφεται στη σχετική βιβλιογραφία [16]. Ως πρώτες ύλες χρησιμοποιήθηκαν το ακατέργαστο πυρηνέλαιο (crude pomace olive oil)

και φοινικέλαιο (palm oil) αντίστοιχα, των οποίων η προμήθεια έγινε από εγχώρια σπορελαιουργεία. Το ακατέργαστο πυρηνέλαιο είναι υποπροϊόν που λαμβάνεται από τους πυρήνες ελιάς ενώ το φοινικέλαιο είναι ένα υψηλά κορεσμένο έλαιο που χρησιμοποιείται συνήθως για την παραγωγή ανανεώσιμων υποκατάστατων του πετρελαίου, π.χ. βιοντήζελ. Στον Πίνακα 2.3 συνοψίζεται το προφίλ των περιεχόμενων λιπαρών οξέων των εργαστηριακών TMP εστέρων. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε συσκευή αέριας χρωματογραφίας (GC DANI) σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο EN14103 (στη μορφή των μεθυλεστέρων). Το POMTMPE αποτελείται κατά κύριο λόγο από ελαϊκό οξύ, σε συγκέντρωση 72,5 % w/w. Αντίθετα, το PALMTMPE περιέχει κυρίως ελαϊκό και παλμιτικό οξύ (C16:0). Και στις δύο περιπτώσεις, το περιεχόμενο σε πολυακόρεστα λιπαρά οξέα – λινελαϊκό (C18:2) και λινολενικό (C18:3) – είναι χαμηλό.

**Πίνακας 2.3. Περιεκτικότητα σε λιπαρά οξέα των εργαστηριακών TMP εστέρων**

Λιπαρά Οξέα		%, w/w	
		POMTMPE	PALMTMPE
Μυριστικό (Myristic)	C14:0	-	1.00
Παλμιτικό (Palmitic)	C16:0	10.18	36.58
Παλμιτελαϊκό	C16:1	0.89	0.24
Στεατικό (Stearic)	C18:0	3.15	4.17
Ελαϊκό (Oleic)	C18:1	72.49	44.44
Λινελαϊκό (Linoleic)	C18:2	10.01	11.85
Λινολενικό (Linolenic)	C18:3	0.66	0.22
Αραχιδικό (Arachidic)	C20:0	0.48	0.39
Γαδελαϊκό (Gadoleic)	C20:1	0.38	0.18
Μπεχενικό (Behenic)	C22:0	0.19	-

### 2.3 Αντιοξειδωτικές Ενώσεις

Οκτώ (8) διαφορετικές ουσίες μελετήθηκαν αναφορικά με την αποδοτικότητά τους να αναβαθμίζουν την οξειδωτική συμπεριφορά των βασικών βιολιπαντικών. Οι ενώσεις που ελέγχθηκαν ως αντιοξειδωτικά πρόσθετα παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.4, μαζί με μερικές βασικές πληροφορίες αναφορικά με το είδος και την προέλευση τους.



**Πίνακας 2.4. Ουσίες εξεταζόμενες ως προς την αντιοξειδωτική τους δράση**

A/A	Ονομασία	Φυσική Κατάσταση	Κατηγορία	Προέλευση
1	<b>BHA</b>	Στερεό	Φαινολικό	Εμπόριο
2	<b>BHT</b>	Στερεό	Φαινολικό	Εμπόριο
3	<b>DTBHQ</b>	Στερεό	Φαινολικό	Εμπόριο
4	<b>PG</b>	Στερεό	Φαινολικό	Εμπόριο
5	<b>PY</b>	Στερεό	Φαινολικό	Εμπόριο
6	<b>DTBHHC</b>	Υγρό	Φαινολικό	Εμπόριο
7	<b>DPA</b>	Υγρό	Αρωματική Αμίνη	Εμπόριο
8	<b>A</b>	Στερεό	Αρωματικό Αμίδιο	Εργαστηριακό (Ε.Τε.Κ.Λ.)

Οι επτά (1-7) πρώτες (BHA, BHT, DTBHQ, PG, PY, DTBHHC και DPA) είναι εμπορικά διαθέσιμες ενώσεις ενώ η A παρασκευάστηκε εργαστηριακά. Γενικά όλες οι ενώσεις χαρακτηρίζονται ως πρωτογενή αντιοξειδωτικά. Συγκεκριμένα οι ουσίες 1 έως 6 του Πίνακα 2.4 κατατάσσονται στις στερεοχημικά παρεμποδισμένες φαινόλες, η ουσία 7 (DPA) ανήκει στην οικογένεια των αρωματικών αμινών, ενώ τέλος η εργαστηριακή ουσία A είναι ένα αρωματικό αμίδιο. Όπως έχει αναφερθεί και στο πρώτο κεφάλαιο τα BHA, BHT, DTBHQ, PG, PY είναι χημικές ενώσεις που βρίσκουν εφαρμογή ως ανασταλτικοί παράγοντες της (αυτο-)οξείδωσης των λιπιδίων και των παραγώγων τους. Από την άλλη μεριά οι ενώσεις BHT, DTBHHC και DPA χρησιμοποιούνται εκτεταμένα ως αντιοξειδωτικά πρόσθετα για τη σταθεροποίηση συμβατικών λιπαντικών.

Κάθε αντιοξειδωτικός παράγοντας προστέθηκε ξεχωριστά στα 8 εξεταζόμενα βιολιπαντικά σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις

1. 0,10% κ.β. (1000ppm)
2. 0.25% κ.β. (2500ppm)
3. 0.50% κ.β. (5000ppm)

Οι παραπάνω τιμές επελέγησαν με βάση τις μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις των προσθέτων για τις περιπτώσεις όπου το τελικό λιπαντικό είτε προορίζεται για εφαρμογή σε εξοπλισμό όπου μπορεί να υπάρξει τυχαία επαφή του με τρόφιμα (foodgrade H1 formulations - FDA/21CFR 178.3570), είτε πρέπει να πληροί τις προϋποθέσεις / προδιαγραφές της ευρωπαϊκής οικολογικής σήμανσης (European Ecolabel of Lubricants).

Επισημαίνεται ότι καταβλήθηκε κάθε δυνατή προσπάθεια να παρασκευαστούν και να μελετηθούν όλοι οι συνδυασμοί βιολιπαντικών - προσθέτων - συγκεντρώσεων, εντούτοις αυτό δεν κατέστη δυνατό εξολοκλήρου λόγω περιορισμών είτε χρονικής είτε τεχνικής φύσεως. Στον παρακάτω

Πίνακας 2.5 δίνονται συνοπτικά όλοι οι συνδυασμοί που εξετάστηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία.

Η ανάμειξη των αντιοξειδωτικών ουσιών στα βιολιπαντικά έγινε με ανάδευση και ήπια θέρμανση για ικανό χρονικό διάστημα προς παρασκευή ομοιογενούς και διαυγούς μείγματος. Για κάθε ένα από τα πρόσθετα αρχικά παρασκευάστηκε ένα "πυκνό" δείγμα με υψηλή συγκέντρωση από το οποίο με τις κατάλληλες αραιώσεις προέκυψαν οι επιθυμητές συγκεντρώσεις.

**Πίνακας 2.5. Συνδυασμοί βιολιπαντικών - ΑΟ προσθέτων που εξετάστηκαν**

		ΒΑΣΙΚΑ ΒΙΟΛΙΠΑΝΤΙΚΑ							
		ΕΗΟ	ΙΡΟ	ΤΜΡΤΟ	ΤΜΡΤC	ΤΜΡΥΗ	FAPEE	POM TMPE	PALM TMPE
<b>ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ</b>	<b>BHA</b>	+++	+++	+++	+++	+++	+++	-	-
	<b>BHT</b>	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+	+
	<b>DTBHQ</b>	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+	+
	<b>PG</b>	+++	+++	+++	+++	+++	+++	-	-
	<b>PY</b>	+++	+++	+++	+++	+++	+++	-	-
	<b>DTBHHC</b>	-	-	-	+++	+++	+++	-	-
	<b>DPA</b>	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+	+
	<b>A</b>	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+	+

- +++ Όλες οι συγκεντρώσεις  
 + Μία μόνο συγκέντρωση προσθέτου  
 - Δεν εξετάστηκε ο συνδυασμός

## 2.4 Μέτρηση Οξειδωτικής Σταθερότητας Βιολιπαντικών

Η συγκριτική αξιολόγηση της οξειδωτικής συμπεριφοράς των βασικών βιολιπαντικών καθώς και η εξέταση της δραστηριότητας των αντιοξειδωτικών προσθέτων, πραγματοποιήθηκε μέσω προσδιορισμών της οξειδωτικής σταθερότητας με δυο διαφορετικές μεθοδολογίες επιταχυνόμενης οξείδωσης.

- Rapid Small Scale Oxidation Test (RSSOT) - ASTM D7545/EN16091
- Rancimat - EN14112

Η επιλογή των παραπάνω μεθόδων έγινε με το εξής σκεπτικό. Αφενός μεν δεν υφίσταται πρότυπη μέθοδος προσδιορισμού της οξειδωτικής σταθερότητας των βιολιπαντικών. Αφετέρου δε, οι πρότυπες μέθοδοι που υπάρχουν, αφορούν στα συμβατικά λιπαντικά και σε πολλές περιπτώσεις έχει αποδειχθεί ότι δεν δύναται να εφαρμοστούν ή να δώσουν αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα στην

περίπτωση των βιολιπαντικών [2,9,30]. Ως εκ τούτου, χρησιμοποιήθηκαν οι συσκευές Rancimat και RSSOT και συγκεκριμένα οι αντίστοιχες πρότυπες μέθοδοι που σχετίζονται με τον προσδιορισμό της οξειδωτικής σταθερότητας των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων (Βιοντήζελ - FAME) που έχουν παρεμφερή χημική δομή με τα εξεταζόμενα βιολιπαντικά (ελαιοχημικοί εστέρες λιπαρών οξέων). Οι δυο μέθοδοι (RSSOT και Rancimat) διαφέρουν τόσο ως προς την αρχή λειτουργίας τους όσο και ως προς τον τρόπο προσδιορισμού της οξειδωτικής σταθερότητας των εξεταζόμενων δειγμάτων. Στον Πίνακα 2.6 παρατίθενται συνοπτικά και σε αντιπαραβολή οι παράμετροι και οι συνθήκες μέτρησης των δύο μεθόδων [31-33]. Λεπτομερής περιγραφή των μεθόδων/οργάνων ακολουθεί στις επόμενες παραγράφους.

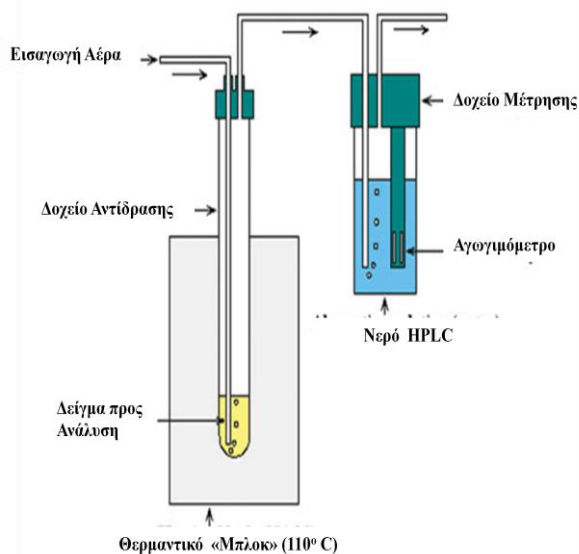
**Πίνακας 2.6. Rancimat vs. RSSOT**

	<b>RSSOT</b>	<b>Rancimat</b>
<b>Πρότυπη Μέθοδος</b>	ASTM D 7545 /EN 16091	EN 14112
<b>Συνθήκες</b>		
<i>Ποσότητα Δείγματος</i>	5 ml	3.0g
<i>Θερμοκρασία</i>	140°C	110°C
<i>Οξειδωτικός παράγοντας</i>	Οξυγόνο (O <sub>2</sub> ) - 700kPa	Ατμοσφαιρικός αέρας - 10L/h
<i>Αποτέλεσμα</i>	Χρόνος επαγωγής (Induction Period) σε λεπτά (min)	Χρόνος επαγωγής (Induction Period) σε ώρες (hours)
<b>Προσδιορισμός χρόνου επαγωγής</b>	Άμεσος, μέσω της κατανάλωσης οξυγόνου (10% πτώση πίεσης)	Έμμεσος, μέσω της διαφοράς στην αγωγιμότητα (εύρεση μεγίστου στη δεύτερη παράγωγο στο διάγραμμα χρόνου -αγωγιμότητας)
<b>Δυνατότητα μέτρησης πετρελαιοειδών</b>	Ναι	Όχι
<b>Περιορισμοί στο χρόνο μέτρησης</b>	Όχι	Ναι

Χρησιμοποιώντας, συνεπώς, δύο διαφορετικές μεθοδολογίες επιταχυνόμενης οξείδωσης κατέστη επίσης δυνατό να διερευνηθεί η οξειδωτική συμπεριφορά των εξεταζόμενων δειγμάτων υπό την επίδραση των διαφορετικών παραμέτρων που υπεισέρχονται στις δυο αυτές συσκευές. Επισημαίνεται ότι λόγω του ότι στη συσκευή RSSOT αφενός μεν ο προσδιορισμός του χρόνου επαγωγής γίνεται με άμεσο τρόπο και αφετέρου δε η κάθε μέτρηση είναι αυτοτελής, αυτή αποτέλεσε ταυτόχρονα την κύρια μέθοδο εξέτασης της οξειδωτικής σταθερότητας και την κύρια διεργασία οξείδωσης των δειγμάτων για περαιτέρω μετρήσεις των μεταβολών στις ιδιότητες τους. Συγκεκριμένα στη συσκευή RSSOT εξετάστηκαν όλοι οι παραπάνω προαναφερθέντες συνδυασμοί βιολιπαντικών - προσθέτων και με το πέρας της κάθε μέτρησης γινόταν συλλογή του οξειδωμένου δείγματος. Αντιθέτως, στη συσκευή Rancimat πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της οξειδωτικής σταθερότητας μόνο των βασικών βιολιπαντικών και των μειγμάτων τους με 0.5% κβ. περιεκτικότητα σε πρόσθετα, χωρίς περαιτέρω συλλογή των οξειδωμένων δειγμάτων.

#### **2.4.1 Rancimat**

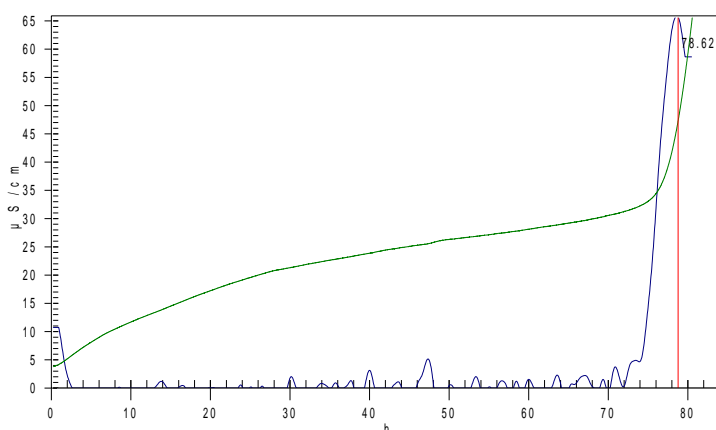
Η συσκευή επιταχυνόμενης οξείδωσης Rancimat βασίζεται στη μεθοδολογία του λεγόμενου Δείκτη Σταθερότητας Ελαίου (Oil Stability Index - OSI) η οποία είχε αρχικώς σχεδιαστεί για τον προσδιορισμό του χρόνου επαγωγής σε έλαια και λίπη και τη μέτρηση της αποτελεσματικότητας των αντιοξειδωτικών προσθέτων σε αυτά τα προϊόντα. Η μέθοδος αυτή έχει προσαρμοστεί και εφαρμόζεται κυρίως για τον προσδιορισμό της οξειδωτικής σταθερότητας του βιοντήζελ και των μειγμάτων του βιοντήζελ με πετρελαϊκό ντήζελ σύμφωνα με τα ευρωπαϊκά πρότυπα EN14112 και EN15751 αντίστοιχα. Και στις δυο δοκιμαστικές μεθόδους η αρχή λειτουργίας είναι πανομοιότυπη και αναπαριστάται στο Σχήμα 2.1. Αρχή λειτουργίας της μεθόδου προσδιορισμού της οξειδωτικής σταθερότητας Rancimat. Παρά το γεγονός ότι δεν υπάρχει πρότυπη διαδικασία για τη μέτρηση τη οξειδωτικής σταθερότητας των βιολιπαντικών με τη μέθοδο Rancimat, εντούτοις η τελευταία εφαρμόζεται συχνά για τη συγκριτική αξιολόγηση προϊόντων αυτής της κατηγορίας .



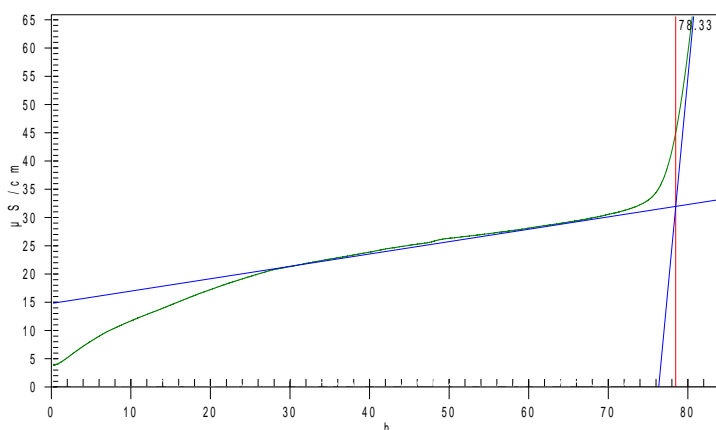
**Σχήμα 2.1. Αρχή λειτουργίας της μεθόδου προσδιορισμού της οξειδωτικής σταθερότητας Rancimat.**

Στην παρούσα μελέτη η εξέταση των βιολιπαντικών πραγματοποιείται σε συσκευή 873 Rancimat - Metrohm AG, σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο EN14112 που αφορά στο καθαρό βιοντήζελ. Το προς ανάλυση δείγμα (3g) τοποθετείται στο δοχείο αντίδρασης και υπόκειται σε επιταχυνόμενη οξείδωση υπό σταθερή παροχή αέρα στα 10L/h και θερμοκρασία 110°C. Κατά τη διάρκεια των οξειδωτικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα τα πτητικά δευτερογενή προϊόντα οξείδωσης (κυρίως μυρμηκικό και οξικό οξύ) διοχετεύονται στο δοχείο μέτρησης το οποίο περιέχει δις-απεσταγμένο νερό με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται η αγωγιμότητα του τελευταίου. Η οξειδωτική σταθερότητα καθορίζεται ως ο Χρόνος Επαγωγής (induction Period - IP) σε ώρες (hours) που παρέρχεται από την έναρξη της δοκιμής μέχρι του χρονικού σημείου όπου παρατηρείται κατακόρυφη αύξηση της αγωγιμότητας. Το αποτέλεσμα (IP) καταγράφεται είτε αυτόματα μέσω του εντοπισμού μεγίστου στη δεύτερη παράγωγο, είτε χειροκίνητα από το σημείο τομής των δυο εφαπτόμενων επί της καμπύλης. Στο Σχήμα 2.2 δίνεται ένα τυπικό διάγραμμα προσδιορισμού του

χρόνου επαγωγής με τη μέθοδο Rancimat τόσο αυτόματα όσο και χειροκίνητα. Η επαναληψιμότητα των μετρήσεων δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:  $r = 0.09 \cdot X + 0.16$ , όπου  $X$  ο μέσος όρος δυο μετρήσεων. Στα μειονεκτήματα της μεθόδου συγκαταλέγονται η μη δυνατότητα μέτρησης συμβατικών πετρελαιοειδών καθώς και περιορισμοί στο μέγιστο χρόνο μέτρησης που επιβάλλονται λόγω της σταδιακής εξάτμισης του περιεχόμενου νερού στο δοχείο μέτρησης που αλλοιώνει τις ενδείξεις της αγωγιμότητας.



(α)

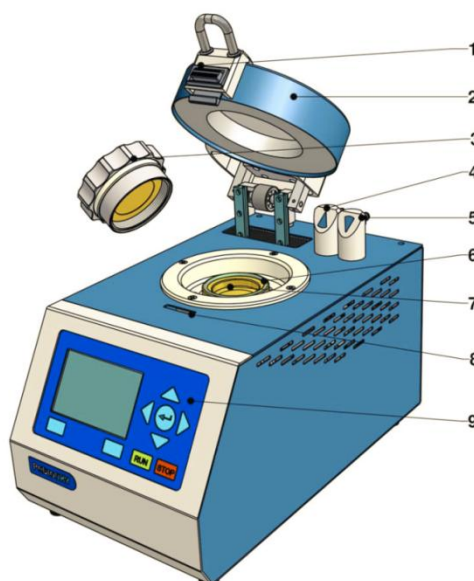


(β)

**Σχήμα 2.2.** Τυπικό διάγραμμα του χρόνου επαγωγής από τη συσκευή Rancimat : (α) αυτόματος υπολογισμός, (β) χειροκίνητος υπολογισμός

### 2.4.2 Rapid Small Scale Oxidation Test – PetroOXY

Η ταχεία μέθοδος προσδιορισμού της οξειδωτικής σταθερότητας σε μικρή κλίμακα (Rapid Small Scale Oxidation Test) συνιστά μία σχετικά νέα δοκιμή επιταχυνόμενης οξείδωσης λειτουργία της οποίας βασίζεται στην αρχή ότι οποιαδήποτε ουσία οξειδώνεται καταναλώνει οξυγόνο ανεξάρτητα από το μηχανισμό που ακολουθείται και τα προϊόντα που παράγονται. Η μέθοδος αυτή αρχικά προτυποποιήθηκε για τον προσδιορισμό του χρόνου επαγωγής συμβατικών καυσίμων και βιοκαυσίμων σύμφωνα με τις μεθόδους ASTM D7525 (SI fuels) και ASTM D7545/EN16091 (middle distillate fuels + biodiesel) . Εντούτοις, έχει δειχθεί ότι η εφαρμογή της μπορεί να επεκταθεί και σε άλλες ουσίες όπως σε βιολιπαντικά, σε συμβατικά υγρά λιπαντικά και σε γράσα [19,30,34]. Στην παρούσα μελέτη η οξειδωτική σταθερότητα των βιολιπαντικών προσδιορίζεται στη συσκευή RSSOT PetroOxy, Petrotest σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM D7545/EN16091. Η συσκευή αναπαριστάται στο Σχήμα 2.3.

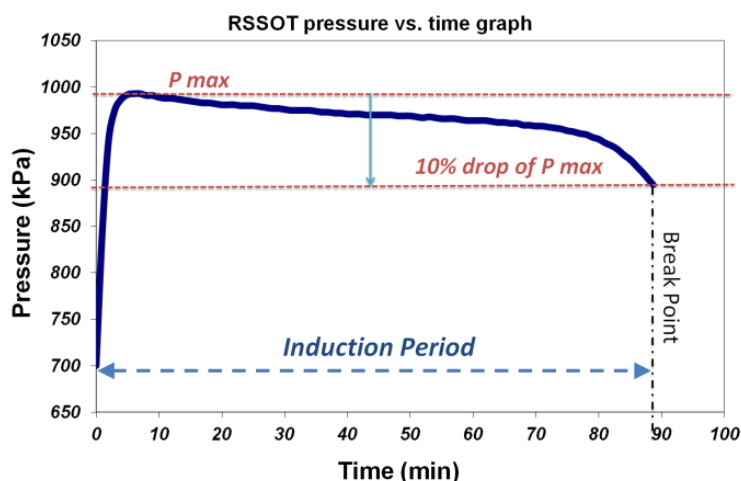


**Σχήμα 2.3. Η συσκευή προσδιορισμού της οξειδωτικής σταθερότητας PetroOxy**

1. Μηχανισμός ξεκλειδώματος καλύμματος, 2. Προστατευτικό κάλυμμα, 3. Καπάκι θαλάμου πίεσης, 4. Έξοδος οξυγόνου 5. Παροχή οξυγόνου 6. Παρέμβυσμα 7. Υποδοχέας δείγματος, 8. Κλείδωμα ασφαλείας, 9. Οθόνη και πλήκτρα λειτουργίας



Ένα δείγμα 5ml εισάγεται στο θάλαμο πίεσης της συσκευής, ο οποίος εν συνεχεία πληρώνεται με οξυγόνο σε πίεση 700kPa. Ο θάλαμος θερμαίνεται στους 140°C και η πίεση καταγράφεται συνεχώς. Μόλις η πτώση πίεσης ξεπεράσει το 10% της μέγιστης τιμής τότε η δοκιμή τερματίζεται (breakpoint) και ο χρόνος που έχει παρέλθει συνιστά ουσιαστικά την οξειδωτική σταθερότητα του δείγματος και καταγράφεται ως Χρόνος Επαγωγής (Induction Period) σε λεπτά (minutes). Στο Σχήμα 2.4 δίνεται ένα τυπικό διάγραμμα που προκύπτει από τον προσδιορισμό της οξειδωτικής σταθερότητας με τη μέθοδο RSSOT. Η επαναληψιμότητα (r) έχει προκαταρκτικά οριστεί στα 3.2 λεπτά και αφορά όμως μόνο σε μετρήσεις σε δείγματα καυσίμων.



**Σχήμα 2.4. Τυπικό διάγραμμα του χρόνου επαγωγής από τη συσκευή RSSOT**

Τα συγκριτικά πλεονεκτήματα της μεθόδου RSSOT σε σχέση με τη συσκευή Rancimat είναι κατά πρώτον ότι μπορεί να προσδιορίσει την οξειδωτική σταθερότητα τόσο σε συμβατικά πετρελαιοειδή όσο και σε ανανεώσιμα υποκατάστατα αυτών δίνοντας τη δυνατότητα για άμεση συγκριτική αξιολόγηση των επιδόσεων. Επιπλέον λόγω των πιο έντονων συνθηκών στις οποίες υποβάλλεται το προς εξέταση δείγμα η δοκιμή είναι σημαντικά γρηγορότερη, ενώ λόγω του γεγονότος ότι η μέτρηση βασίζεται στην καταγραφή της πίεσης του οξυγόνου μέσα στο θάλαμο, δεν υπάρχει κάποιος περιορισμός ως προς τη χρονική διάρκεια της μέτρησης.

## 2.5 Μέτρηση Αριθμού Οξύτητας

Σε αυτό το στάδιο της πειραματικής διαδικασίας μετρήθηκε ο αριθμός οξύτητας των φρέσκων και των οξειδωμένων βιολιπαντικών. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε με τιτλοδότηση - και μέθοδο παρόμοια με αυτήν για τον προσδιορισμό του αριθμού οξύτητας στα FAME - για δείγματα που παρουσιάζουν ελαφρύ χρωματισμό, σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 14104 [35]. Σκοπός της παρούσας ανάλυσης είναι τόσο η εξέταση της επίδρασης από την προσθήκη των αντιοξειδωτικών στην οξύτητα των μη οξειδωμένων βιολιπαντικών, όσο και ο προσδιορισμός των επιπτώσεων των οξειδωτικών συνθηκών στον αριθμό οξύτητας των δειγμάτων. Στη δεύτερη περίπτωση οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν αμέσως μετά τη συλλογή του οξειδωμένου δείγματος από τη συσκευή PetroOxy (RSSOT), ώστε να είναι κατά το δυνατόν αντιπροσωπευτικές.



Η αρχή της μεθόδου προϋποθέτει αρχική διάλυση μιας ποσότητας δείγματος σε μείγμα διαλυτών. Στη συνέχεια το αραιωμένο δείγμα τιτλοδοτείται με αλκοολικό διάλυμα καυστικού καλίου (KOH), χρησιμοποιώντας φαινολοφθαλεΐνη ως δείκτη, ώστε να ανιχνευτεί το τελικό σημείο.

Ο εργαστηριακός εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων είναι ο εξής:

- Προχοΐδα χωρητικότητας 10 mL
- Ογκομετρικός κύλινδρος χωρητικότητας 100 mL
- Κωνική φιάλη χωρητικότητας 50 mL
- Μαγνητικός Αναδευτήρας - Μαγνήτης
- Πιπέτα
- Ζυγός Ακριβείας

Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν και τα παρακάτω αντιδραστήρια:

- Αλκοολικό Διάλυμα ΚΟΗ συγκέντρωσης 0,1M ως τιτλοδότης
- Μίγμα Αιθυλικής αλκοόλης(95%) – Διαιθυλαιθέρα (1:1) ως διαλύτης
- Φαινολοφθαλεΐνη ως δείκτης

Ο υπολογισμός του αριθμού οξύτητας γίνεται με την χρήση του παρακάτω τύπου:

$$Acid\ Value = \frac{Mr_{ΚΟΗ} \times C_{ΚΟΗ} \times V_T}{M_S}$$

Όπου:

$$Mr_{ΚΟΗ} = 56,11 \frac{g}{mol}$$

$$C_{ΚΟΗ} = 0,1\ M$$

$V_T$ : Όγκος τιτλοδότη

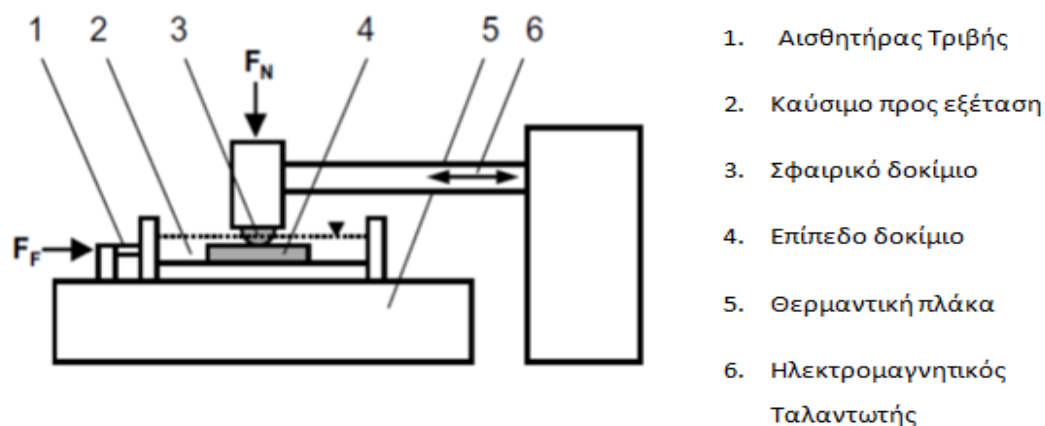
$M_S$ : Μάζα του δείγματος



Εικόνα 2.1. Ανίχνευση τελικού σημείου

## 2.6 Μέτρηση Λιπαντικής Ικανότητας

Ο προσδιορισμός της λιπαντικής ικανότητας των βιολιπαντικών έγινε με την εξέδρα παλινδρόμησης υψηλών συχνοτήτων (High Frequency Reciprocating Rig - HFRR). Η λιπαντική ικανότητα προσδιορίζεται μέσω της μέτρησης των χαρακτηριστικών πρόληψης φθοράς στη διάταξη όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.5.



Σχήμα 2.5. Σχηματική περιγραφή συσκευής HFRR

Οι μετρήσεις της λιπαντικής ικανότητας πραγματοποιήθηκαν με βάση την πρότυπη μέθοδο ISO 12156-1 - που αφορά στο καύσιμο ντήζελ/βιοντήζελ [36] - εφαρμόζοντας κάποιες τροποποιήσεις στις δοκιμαστικές παραμέτρους που σχετίζονται με τη θερμοκρασία, το φορτίο και τη διάρκεια της δοκιμής (Πίνακας 2.7) Οι τροποποιήσεις αυτές έγιναν με γνώμονα τις πιο απαιτητικές συνθήκες λίπανσης στις οποίες καλείται να ανταποκριθεί ένα λιπαντικό σε σύγκριση με το καύσιμο ντήζελ.

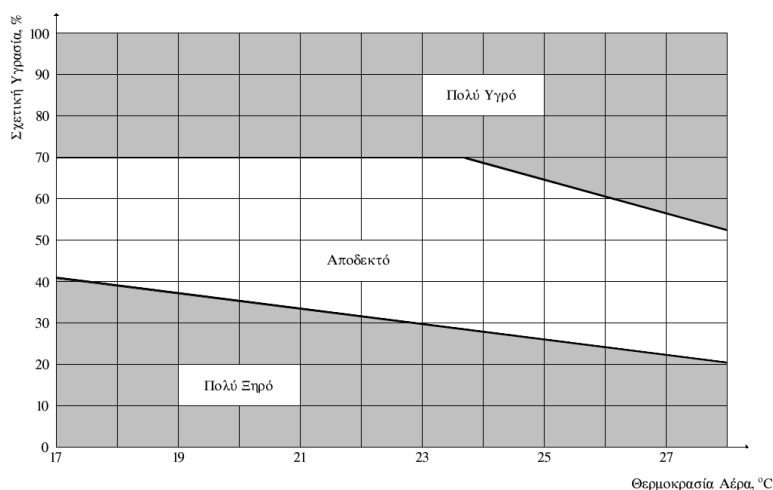
Στη μέθοδο HFRR ένα σφαιρικό δοκίμιο διαμέτρου 6mm υπόκειται σε παλινδρομική κίνηση με συχνότητα 50Hz και πλάτος ταλάντωσης 1mm με τη βοήθεια ενός ηλεκτρομαγνητικού ταλαντωτή. Το σφαιρικό δοκίμιο εφάπτεται σε επίπεδο δοκίμιο υπό την εφαρμογή βάρους 1000g ενώ το σημείο επαφής είναι καθ' όλη τη διάρκεια της δοκιμής εμβαπτισμένο σε ποσότητα 2ml του υπό εξέταση βιολιπαντικού. Το δείγμα προθερμαίνεται σε θερμοκρασία 100 °C και η μέτρηση διαρκεί 60 λεπτά.

Οι παράμετροι της δοκιμαστικής μεθόδου είναι τέτοιες ώστε να προσομοιάζουν συνθήκες οριακής λίπανσης. Οι μετρήσεις θα πρέπει να πραγματοποιούνται μόνο εντός των επιτρεπτών συνθηκών περιβάλλοντος που απεικονίζονται στο

Σχήμα 2.6. Κατά την έναρξη και λήξη της μέτρησης καταγράφονται οι συνθήκες της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας του περιβάλλοντος.

**Πίνακας 2.7. Παράμετροι της τροποποιημένης μεθόδου ISO 12156-1**

Παράμετρος	Τιμή
Όγκος υγρού (ml)	2 ± 0.2
Πλάτος Ταλάντωσης (mm)	1 ± 0.02
Συχνότητα, (Hz)	50 ± 1
Περιβάλλον εργαστηρίου	(Σχήμα 2.7)
Θερμοκρασία Υγρού ( °C)	<b>100</b>
Φορτίο (g)	<b>1000</b>
Διάρκεια ελέγχου (min)	<b>60</b>



**Σχήμα 2.6. Επιτρεπτές συνθήκες περιβάλλοντος**

Μετά το πέρας της δοκιμής μετράται σε στερεοσκόπιο η μέση διάμετρος της φθοράς (Mean Wear Scar Diameter - MWSD) που έχει προκληθεί στο σφαιρικό δοκίμιο και με βάση αυτή υπολογίζεται η διορθωμένη - ως προς την πρότυπη τάση ατμών του νερού σε 1.4kPa - διάμετρος φθοράς (WS 1.4). Η τελευταία αυτή τιμή εκφρασμένη σε μικρόμετρα (μm) συνιστά τη λιπαντική ικανότητα του καυσίμου. Η καταμέτρηση της μέσης διαμέτρου φθοράς γίνεται σε στερεοσκόπιο (LeicaM165C) και σε μεγέθυνση 120x.

Η συσκευή έχει επίσης τη δυνατότητα να υπολογίζει την δύναμη τριβής που αναπτύσσεται ανάμεσα στα μεταλλικά δείγματα καθώς και το ηλεκτρικό δυναμικό επαφής (ECP). Από αυτά υπολογίζεται ο μέσος συντελεστής τριβής και το επί τοις εκατό πάχος της οριακής λιπαντικής στοιβάδας (λιπαντικό φιλμ) αντίστοιχα.



**Εικόνα 2.2. Συσκευή HFRR και στερεοσκόπιο LeicaM165C.**

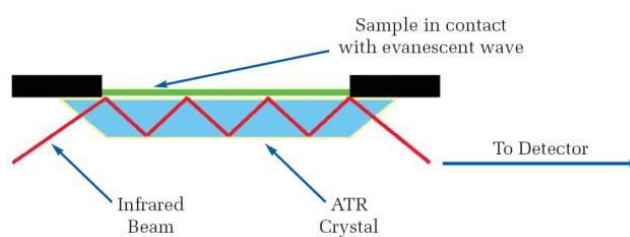
## **2.7 Φασματοσκοπία FT - IR**

Τελικό στάδιο της πειραματικής διαδικασίας αποτελεί η λήψη των υπέρυθρων φασμάτων τόσο των βασικών βιολιπαντικών όσο και των μιγμάτων στην αρχική και την οξειδωμένη τους κατάσταση. Τα δείγματα αναλύθηκαν σε συσκευή υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform - Infrared Spectroscopy), ώστε να προσδιοριστούν ποιοτικά οι μεταβολές στη σύστασή τους λόγω των έντονα οξειδωτικών συνθηκών στη μέθοδο RSSOT.

Πιο συγκεκριμένα, τα φάσματα ελήφθησαν με χρήση της τεχνικής εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (Attenuated Total Reflection - ATR). Χρησιμοποιήθηκε η συσκευή IRAffinity-1 FT-IR Spectrophotometer της Shimadzu. Όσον αφορά την επεξεργασία των μετρήσεων, χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό IRsolution.



**Εικόνα 2.3. Συσκευή IRAffinity-1**



**Εικόνα 2.4. Αρχή λειτουργίας της τεχνικής ATR στη συσκευή FTIR**

## Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup>

### Αποτελέσματα – Συζήτηση Αποτελεσμάτων

---

#### 3.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο θα γίνει παρουσίαση των αποτελεσμάτων, που σχετίζονται με τη μελέτη των ιδιοτήτων των εξεταζόμενων βιολιπαντικών. Πιο συγκεκριμένα, θα παρατεθούν και θα σχολιαστούν τα αποτελέσματα που λήφθηκαν κατά την εφαρμογή της πειραματικής διαδικασίας. Στην αρχή, θα παρουσιαστεί το βασικό κομμάτι της εργασίας, το οποίο αφορά τη μελέτη της οξειδωτικής σταθερότητας των βιολιπαντικών. Σε αυτή την ενότητα δίνονται συγκεκριμένα στοιχεία για τους χρόνους επαγωγής των βασικών βιολιπαντικών αλλά και των βιολιπαντικών ύστερα από την προσθήκη αντιοξειδωτικών. Η ανάλυση και ο σχολιασμός της οξειδωτικής συμπεριφοράς των δειγμάτων γίνεται αρχικά με γνώμονα τη μέθοδο RSSOT και στη συνέχεια τη μέθοδο Rancimat. Εν συνεχεία, ύστερα από την οξείδωση γίνεται ανάλυση του αριθμού οξύτητάς τους. Εξετάζεται πρώτον η επίδραση της προσθήκης των αντιοξειδωτικών προσθέτων στον αριθμό οξύτητας των "φρέσκων" βιολιπαντικών. Δεύτερον, αναλύεται η επίδραση της οξείδωσης στον αριθμό οξύτητας των δειγμάτων έχοντας ως μέτρο σύγκρισης την αρχική επίδραση της οξείδωσης στα βασικά βιολιπαντικά και σχολιάζονται τα αποτελέσματα. Έπειτα, γίνεται ανάλυση της λιπαντικής ικανότητας των δειγμάτων, που αποτελεί μία από τις σημαντικότερες ιδιότητες τους. Σε πρώτη φάση προσδιορίζεται η επίδραση της οξείδωσης στη λιπαντική ικανότητα και σε δεύτερη φάση αναλύεται η ενδεχόμενη μεταβολή της λιπαντικής ικανότητας λόγω της προσθήκης αντιοξειδωτικών. Τέλος, παραθέτονται τα φάσματα FT – IR των "φρέσκων" και οξειδωμένων δειγμάτων και γίνεται σχολιασμός των βασικών αλλοιώσεων που παρατηρούνται ανά τύπο βιολιπαντικού καθώς και ανά αντιοξειδωτικό

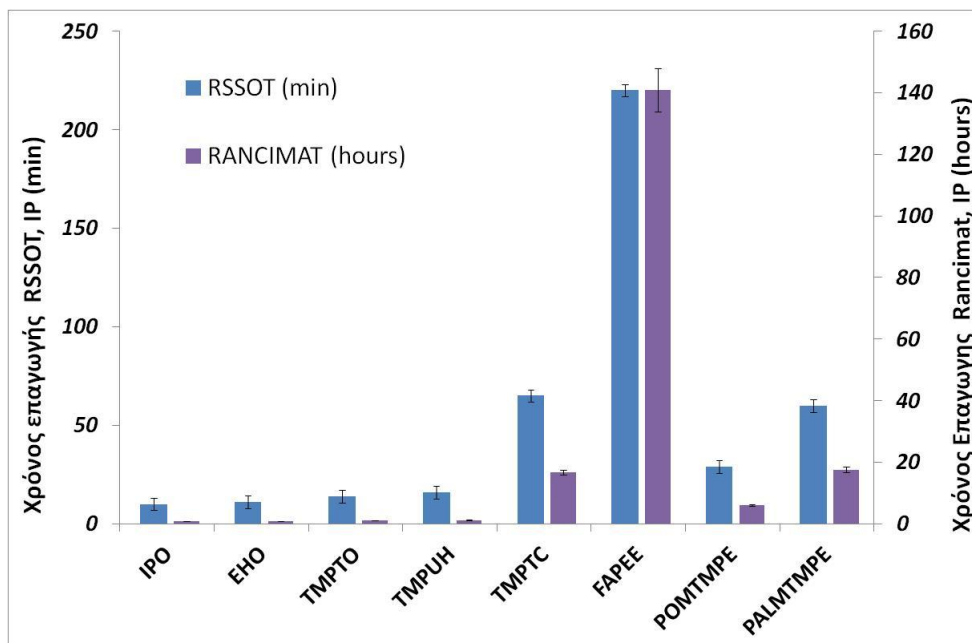


### 3.2 Οξειδωτική σταθερότητα βασικών Βιολιπαντικών

Στον Πίνακα 3.1 δίνονται τα αποτελέσματα της οξειδωτικής σταθερότητας των βασικών βιολιπαντικών όπως εξάχθηκαν από τις μεθόδους RSSOT – PetroOxy και Rancimat αντίστοιχα. Παρακάτω στο Διάγραμμα 3.1 παρέχονται συγκριτικά οι χρόνοι επαγωγής των δύο μεθόδων με τις γραμμές σφάλματος.

**Πίνακας 3.1. Αποτελέσματα οξειδωτικής σταθερότητας βασικών βιολιπαντικών**

Μέθοδος	IPO	EHO	TMPTO	TMPUH	TMPTC	FAPEE	POM TMPE	PALM TMPE
RSSOT t(min)	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>14</b>	<b>16</b>	<b>65</b>	<b>220</b>	<b>29</b>	<b>60</b>
Rancimat t(hr)	<b>0,9</b>	<b>0,8</b>	<b>1,1</b>	<b>1,2</b>	<b>16,7</b>	<b>141</b>	<b>6</b>	<b>17,8</b>



**Διάγραμμα 3.1. RSSOT vs Rancimat**

Αρχικά παρατηρείται ότι σε γενικές γραμμές οι δύο μέθοδοι στην περίπτωση των βιολιπαντικών χωρίς πρόσθετα δίνουν αποτελέσματα τα οποία οδηγούν σε παρεμφερή σειρά αύξηση της οξειδωτικής σταθερότητας, με μια μόνο αμελητέα διαφοροποίηση στη σχετική σταθερότητα των IPO και EHO. Οι χρόνοι επαγωγής των μονο-εστέρων (IPO, EHO) είναι πολύ χαμηλοί και στις δύο μεθόδους γεγονός που αποδίδεται στην απλή εστερική τους δομή καθώς και στο ότι δεν περιέχουν κορεσμένα λιπαρά οξέα στη δομή τους. Στη συνέχεια ακολουθούν τα βιολιπαντικά TMPTO, TMPUH και TMPTC αντίστοιχα. Καθένα από αυτά παρουσιάζει τρι-εστερική δομή ωστόσο οι χρόνοι οξείδωσης διαφέρουν. Το TMPUH παρουσιάζει παρόμοια οξειδωτική συμπεριφορά με το TMPTO. Όμως, παρατηρείται μεγάλη απόσταση στους χρόνους επαγωγής των δύο προαναφερθέντων με το TMPTC. Η διαφορά εξηγείται καθώς τα δύο πρώτα περιέχουν ακόρεστα λιπαρά οξέα, τα οποία είναι πιο επιρρεπή σε οξειδωτική υποβάθμιση. Αντίθετα, το TMPTC αποτελείται από κορεσμένα λιπαρά οξέα τα οποία προσδίδουν μεγαλύτερη σταθερότητα στο μόριο. Τελευταίο και σταθερότερο ως προς την οξειδωτική του συμπεριφορά είναι το FAPEE το οποίο ξεκινάει από πολύ υψηλούς χρόνους επαγωγής γεγονός που ίσως να αποδίδεται στην σταθερή τετραεστερική του δομή. Αναφορικά με τα μη-εμπορικά βιολιπαντικά, η θετική επίδραση του υψηλότερου ποσοστού σε κορεσμένα λιπαρά οξέα στην περίπτωση του PALMTMPE είναι εμφανής και η συμπεριφορά του είναι συγκρίσιμη με το TMPTC. Το POMTMPE διαθέτει ικανοποιητική οξειδωτική σταθερότητα, χαμηλότερη μεν από το PALMTMPE, αλλά υψηλότερη από το εμπορικό TMPTO που εξηγείται από το γεγονός ότι το πρώτο περιέχει και ένα μικρό ποσοστό παλμιτικού οξέος (C16:0). Συνολικά, με βάση τη χημική δομή των διαφόρων εστέρων, η οξειδωτική σταθερότητα φαίνεται να ακολουθεί τη σειρά: μονο-εστέρας < τρι-εστέρας < τετρα-εστέρας.

### 3.3 Επίδραση αντιοξειδωτικών προσθέτων

#### 3.3.1 Εμπορικά βιολιπαντικά

##### 3.3.1.1 *PetroOxy - RSSOT*

Στους Πίνακες 3.2-3.7 ακολουθούν τα αποτελέσματα σχετικά με τα βιολιπαντικά στα οποία πραγματοποιήθηκε προσθήκη των εξεταζόμενων αντιοξειδωτικών σε καθορισμένη σειρά συγκεντρώσεων. Τα δεδομένα αυτά εξάχθηκαν από τη μέθοδο PetroOxy οπότε μονάδες μέτρησης είναι τα λεπτά (min).

**Πίνακας 3.2. Χρόνοι οξείδωσης του βιολιπαντικού IPO**

IPO							
$C_{A/O}$ (%w/w)	BHA	BHT	DTBHQ	PG	PY	DPA	A
0.1	36	28	11	19	30	19	30
0.25	32	58	13	28	51	23	65
0.5	82	155	15	66	155	36	157

**Πίνακας 3.3. Χρόνοι οξείδωσης του βιολιπαντικού EHO**

EHO							
$C_{A/O}$ (%w/w)	BHA	BHT	DTBHQ	PG	PY	DPA	A
0.1	42	28	13	41	15	18	53
0.25	76	61	15	87	69	23	99
0.5	120	204	18	158	185	35	171

**Πίνακας 3.4. Χρόνοι οξείδωσης του βιολιπαντικού TMPTO**

TMPTO							
$C_{A/O}$ (%w/w)	BHA	BHT	DTBHQ	PG	PY	DPA	A
0.1	77	36	15	15	32	26	41
0.25	108	69	17	20	58	29	58
0.5	134	118	20	35	109	39	83

**Πίνακας 3.5. Χρόνοι οξείδωσης του βιολιπαντικού TMPUH**

TMPUH								
$C_{A/O}$ (%w/w)	BHA	BHT	DTBHQ	PG	PY	DPA	A	DTBHHC
0.1	61	30	17	18	30	47	35	21
0.25	138	64	17	24	72	58	77	28
0.5	157	115	19	44	165	56	135	37

**Πίνακας 3.6. Χρόνοι οξείδωσης του βιολιπαντικού TMPTC**

TMPTC								
$C_{A/O}$ (%w/w)	BHA	BHT	DTBHQ	PG	PY	DPA	A	DTBHHC
0.1	1126	365	56	239	419	1329	382	332
0.25	1105	538	62	389	672	1105	740	342
0.5	940	742	60	615	1043	751	1074	407

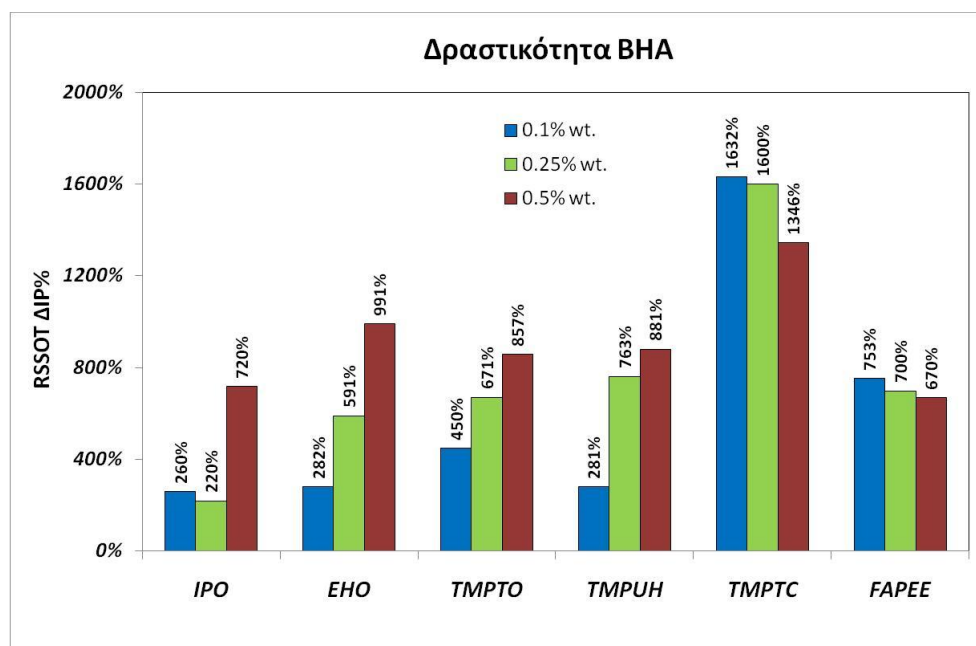
**Πίνακας 3.7. Χρόνοι οξείδωσης του βιολιπαντικού FAPEE**

FAPEE								
$C_{A/O}$ (%w/w)	BHA	BHT	DTBHQ	PG	PY	DPA	A	DTBHHC
0.1	1869	1608	247	1958	1828	2468	2334	1604
0.25	1751	1949	274	1863	2296	2249	2522	1651
0.5	1686	1733	320	1973	1739	2163	1924	1549

Η πλειονότητα των ενισχυμένων βιολιπαντικών παρουσιάζει αύξουσα τάση των χρόνων οξείδωσης όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των προσθέτων. Χαρακτηριστική εξαίρεση αποτελεί το FAPEE το οποίο παρουσιάζει άλλη συμπεριφορά, καθώς η προσθήκη των αντιοξειδωτικών δίνει καλλίτερα αποτελέσματα σε μικρότερες συγκεντρώσεις. Έπειτα, μπορεί να παρατηρηθεί για κάθε λιπαντικό το πιο αποδοτικό πρόσθετο ανά συγκέντρωση. Πιο συγκεκριμένα, για το IPO, σε συγκέντρωση 0,1% αποδίδει καλύτερα το BHA, ενώ στις υπόλοιπες συγκεντρώσεις το A. Για το EHO, στις πρώτες δύο συγκεντρώσεις αποδίδει κάλλιστα το A ενώ στην τρίτη το BHT.

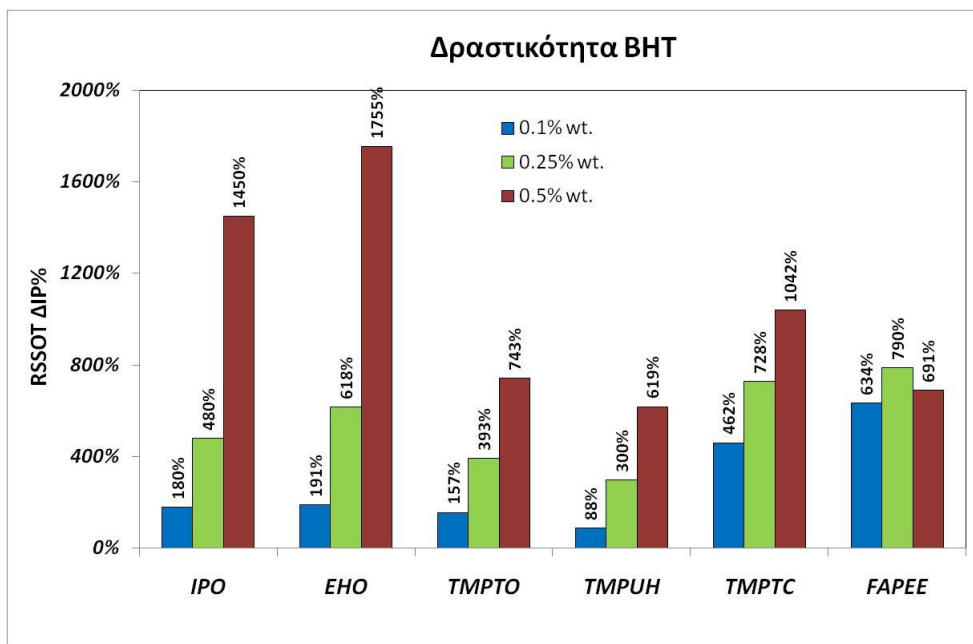
Καθίσταται σαφές πως το ΒΗΑ είναι ιδιαίτερα αποδοτικό σε όλες τις συγκεντρώσεις τόσο με το ΤΜΡΤΟ όσο και με το ΤΜΡΥΗ. Για το τελευταίο σε συγκέντρωση 0,5% αποδίδει τα μέγιστα το ΡΥ. Για το ΤΜΡΤC στις πρώτες συγκεντρώσεις αποδίδουν κάλλιστα τα πρόσθετα ΒΗΑ και DPA ενώ στο 0,5% τα αντιοξειδωτικά ΡΥ και DPA. Είναι χαρακτηριστικό ότι το ΒΗΑ φαίνεται να αποδίδει καλλίτερα στα βιολιπαντικά με τρι-εστερική δομή. Στο FAPEE αποδεικνύεται πως σε συγκέντρωση 0,1% και 0,5% το πλέον αποδοτικότερο είναι το DPA ενώ σε συγκέντρωση 0,25% το Α.

Ακολουθως, στα Διαγράμματα 3.2-3.9 δίνονται στοιχεία για τη σχετική δραστικότητα κάθε αντιοξειδωτικού στη σειρά συγκεντρώσεων που προστέθηκε. Τα αποτελέσματα είναι σε μορφή ποσοστιαίων μεταβολών με βάση τους αρχικούς αριθμούς οξείδωσης.



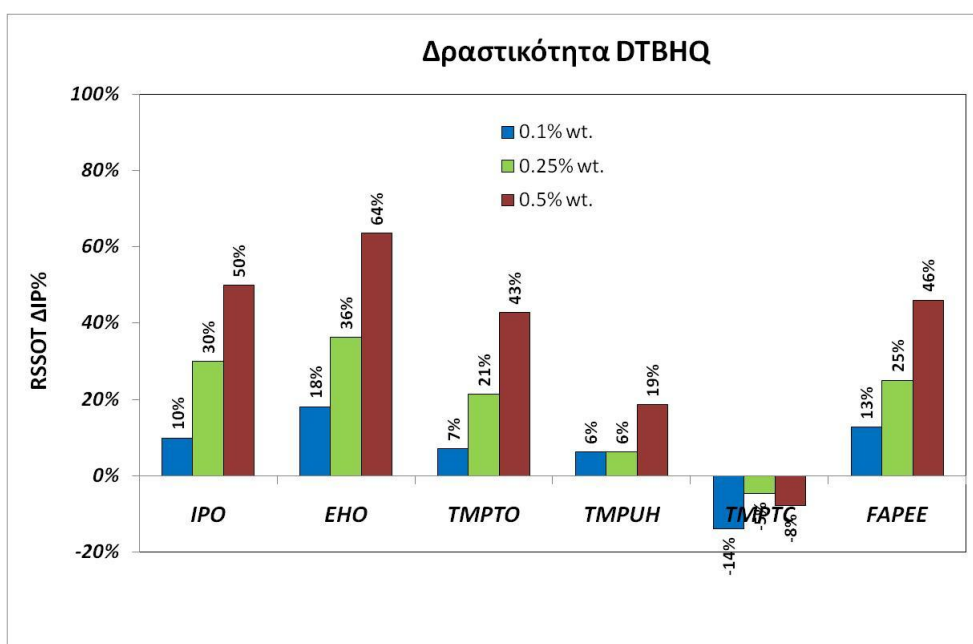
**Διάγραμμα 3.2. Σχετική δραστικότητα ΒΗΑ**

Το ΒΗΑ παρουσιάζει πολύ καλή δραστικότητα σε όλα τα βιολιπαντικά που εξετάζονται σε όλες τις συγκεντρώσεις. Τόσο στους μονο-εστέρες όσο και στους ακόρεστους τρι-εστέρες είναι αποδοτικότερο σε συγκέντρωση 0,5% όμως στον κορεσμένο τρι-εστέρα και στον τετρα-εστέρα προτιμάται σε μικρές συγκεντρώσεις.



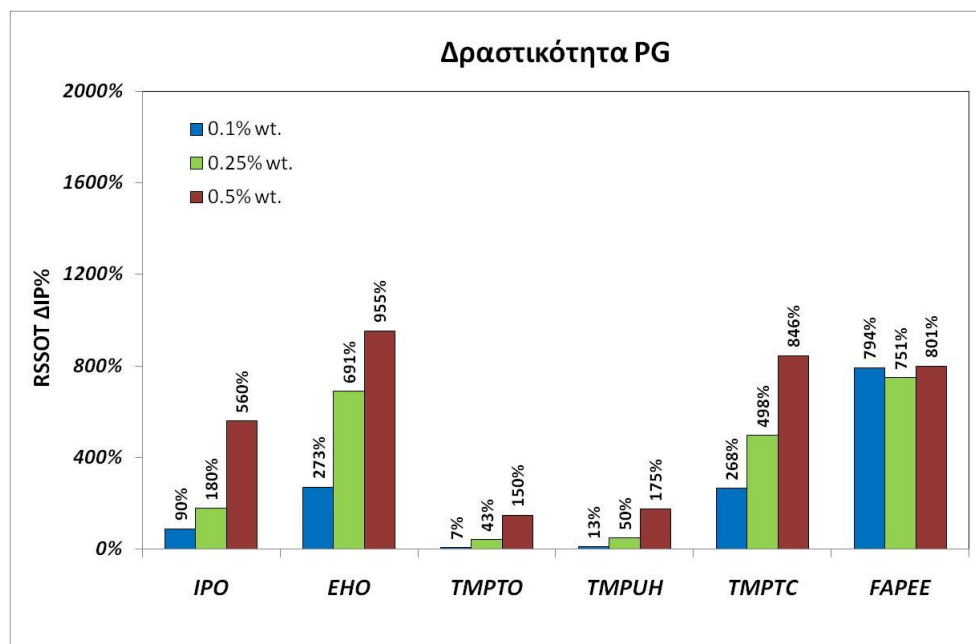
**Διάγραμμα 3.3. Σχετική δραστικότητα ΒΗΤ**

Το ΒΗΤ έχει επίσης πολύ καλή αντιοξειδωτική δράση σε μεγάλες συγκεντρώσεις με όλα τα βιολιπαντικά. Πιο συγκεκριμένα, η δράση του είναι καλύτερη σε συγκέντρωση 0,5%. Η προσθήκη του ήταν ιδιαίτερα ωφέλιμη στους μονοεστέρες.



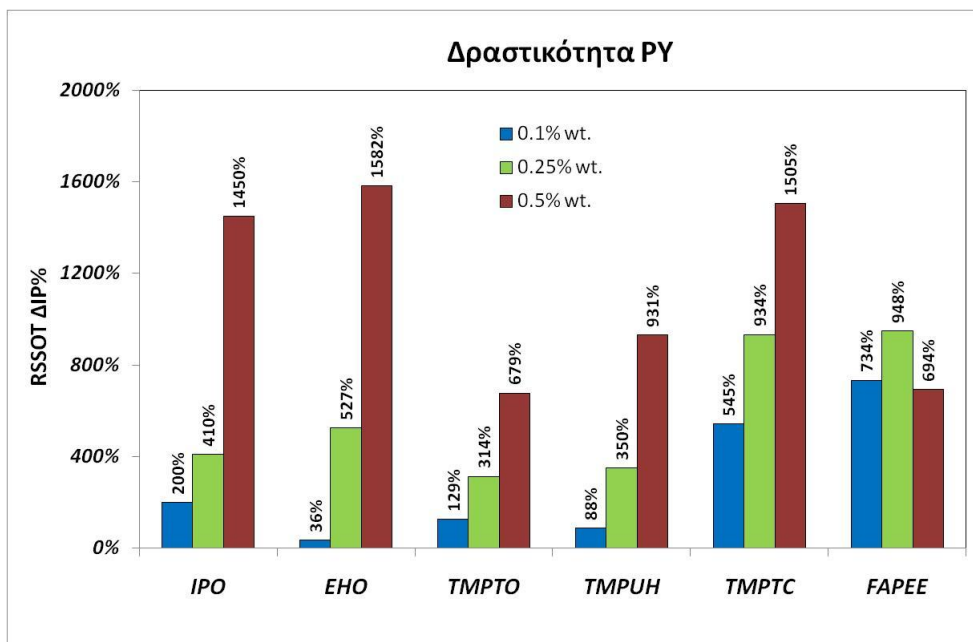
**Διάγραμμα 3.4. Σχετική δραστικότητα DTΒΗQ**

Το DTBHQ δεν καταφέρνει να ενισχύσει ικανοποιητικά κανένα από τα βιολιπαντικά. Βάσει βιβλιογραφικών δεδομένων έπρεπε να έχει τουλάχιστον δράση παρόμοια με το BHT [29,37]. Εντούτοις αυτές οι μελέτες είχαν διεξαχθεί με τη μέθοδο Rancimat στην οποία οι συνθήκες μέτρησης είναι πιο ήπιες. Το γεγονός ότι δεν αναβαθμίζει ουσιαστικά τη σταθερότητα των δειγμάτων σε συνδυασμό με την αυξημένη θερμοκρασία της μεθόδου (140 °C), υποδηλώνει πως το πρόσθετο πιθανότητα απενεργοποιείται και αδυνατεί να ενισχύσει τα βιολιπαντικά. Αναφέρεται ότι σε υψηλές θερμοκρασίες το TBHQ έχει χαμηλότερη θερμική σταθερότητα σε σχέση με το BHT [38] που φαίνεται να επιβεβαιώνεται στην παρούσα μελέτη. Επίσης παρόμοια συμπεριφορά του προσθέτου έχει φανεί και σε μια μελέτη της οξειδωτικής σταθερότητας του βιοντήζελ στη συσκευή RSSOT [28]



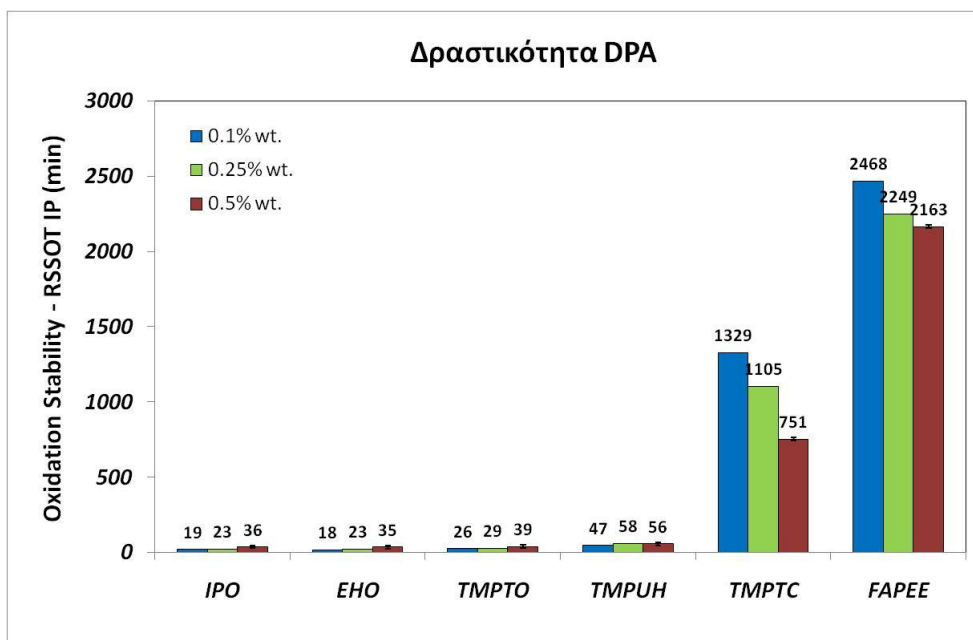
**Διάγραμμα 3.5. Σχετική δραστικότητα PG**

Το PG παρουσιάζει ικανοποιητική δραστικότητα τόσο στους μονοεστέρες όσο και στους σταθερούς πολυολ-εστέρες TMPTC και FAPEE. Αντιθέτως στα TMPTO και TMPUH έχει συγκριτικά χαμηλή δράση καθώς δεν καταφέρνει να ενισχύσει την συμπεριφορά των ακόρεστων τρι-εστέρων.



**Διάγραμμα 3.6. Σχετική δραστικότητα ΡΥ**

Το ΡΥ παρουσιάζει πολύ καλή δραστικότητα σε όλα τα βιολιπαντικά, στα οποία προστέθηκε ειδικά σε 0,5% κ.β. Γενικά η δραστικότητά του είναι ανάλογη με την αύξηση της συγκέντρωσής του. Όπως και το ΒΗΤ ωφελεί ιδιαίτερα τους μονο-εστέρες αλλά στην προτιμητέα συγκέντρωση που είναι 0,5 %.

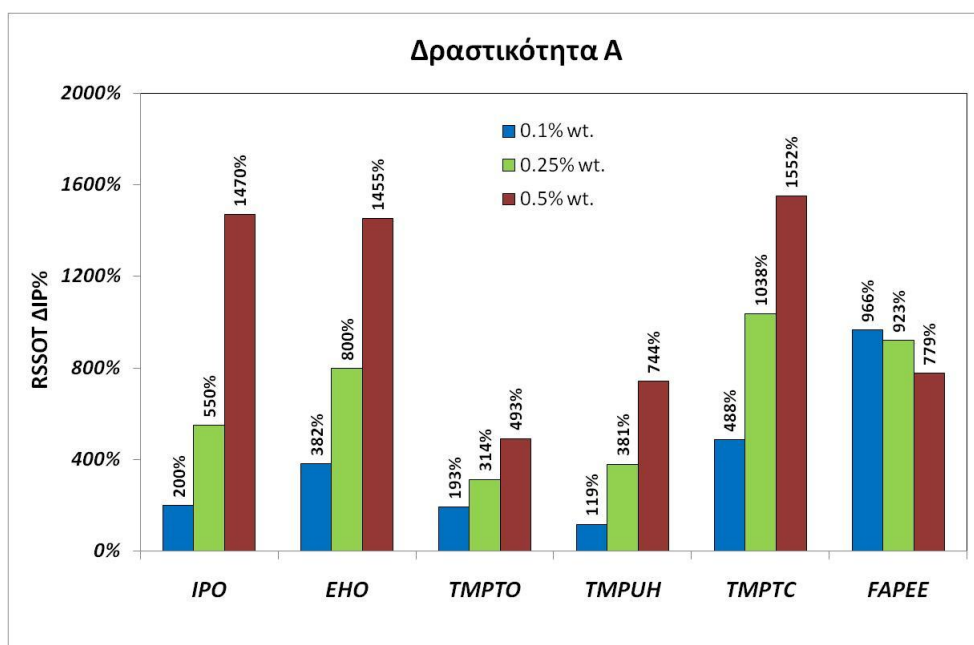


**Διάγραμμα 3.7. Σχετική δραστικότητα DPA**

Το DPA έχει πολύ χαμηλή δράση με την πλειονότητα των βιολιπαντικών που συνδυάστηκε και ειδικότερα σε αυτά που περιέχουν ελαϊκό οξύ (IPO, EHO,



TMPTO) ή γενικά ακόρεστα λιπαρά οξέα (TMPUH). Παρουσιάζει όμως πολύ καλά αποτελέσματα με το TMPTC και το FAPEE. Αυτή η συμπεριφορά ενδεχομένως οφείλεται στην πολύ καλή σχέση που αναπτύσσει με τις σταθερές δομές ή το προφίλ των λιπαρών οξέων των συγκεκριμένων πολυολ-εστέρων. Οι χρόνοι οξειδωσης παρουσιάζουν αντιστρόφως ανάλογη συμπεριφορά με την αύξηση της συγκέντρωσης. Πάντως παρά το γεγονός ότι οι αλκυλιωμένες διφαινυλαμίνες συνιστούν δημοφιλή και αποδοτικά αντιοξειδωτικά πρόσθετα για τα συμβατικά λιπαντικά, φαίνεται πως αυτή η κατηγορία αντιοξειδωτικών δεν είναι τόσο αποτελεσματική σε όλα τα ανανεώσιμα βιολιπαντικά. Παρόμοιες αναφορές υπάρχουν και στη βιβλιογραφία για τη χαμηλή δραστικότητα των αρωματικών αμινών σε αμιγή φυτικά έλαια [39,40].

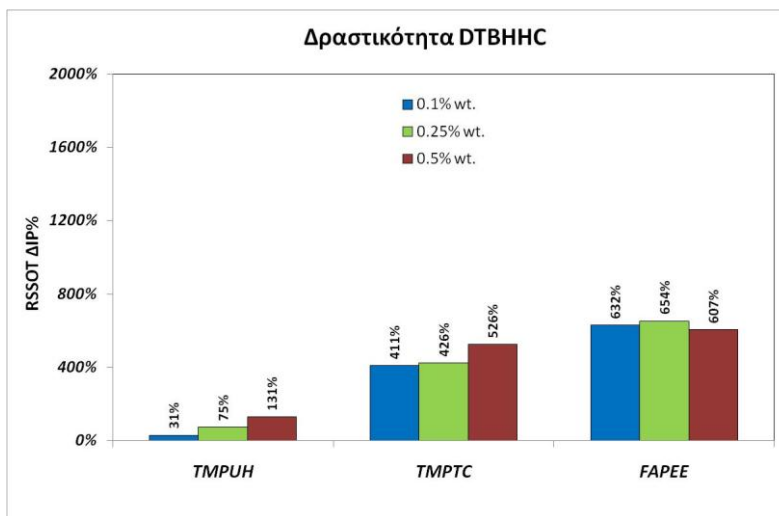


**Διάγραμμα 3.8. Σχετική δραστικότητα Α**

Το μη εμπορικό πρόσθετο Α παρουσιάζει υψηλή δραστικότητα σε συγκεντρώσεις 0,25% και 0,5 % για όλα τα βιολιπαντικά. Είναι ιδιαίτερα αποδοτικό στους μονο-εστέρες και στο TMPTC σε συγκέντρωση 0.5% , στο οποίο σημείωσε τη μεγαλύτερη ποσοστιαία αύξηση. Επίσης, αποδίδει ικανοποιητικά και με τους ακόρεστους τρι-εστέρες.

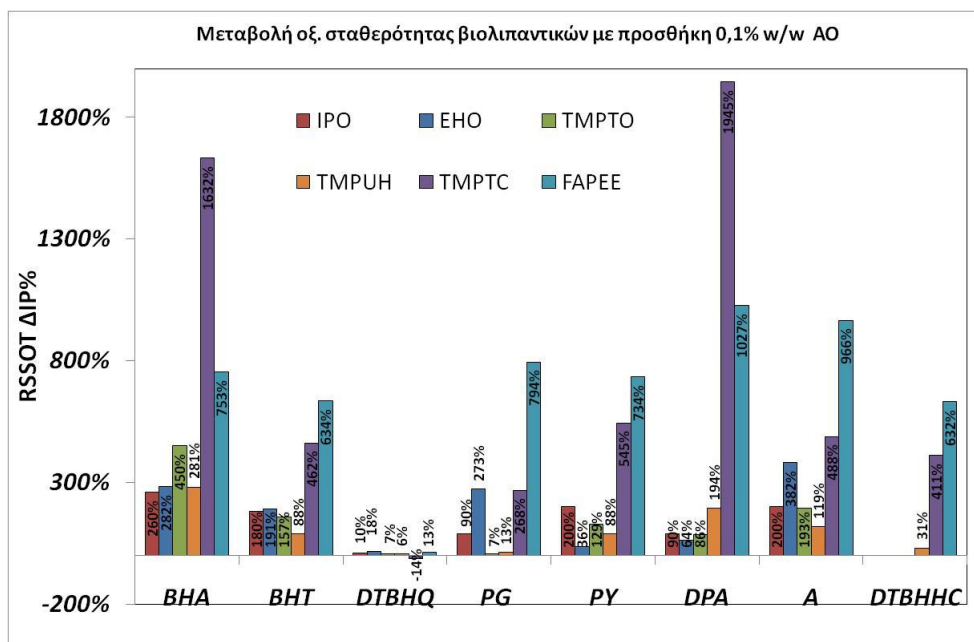
Τέλος, το DTBHHC παρουσιάζει χαμηλή δραστικότητα σε όσα βιολιπαντικά προστέθηκε. Είναι σχετικά πιο δραστικό σε ενώσεις που έχουν εξ' αρχής καλή

οξειδωτική σταθερότητα ενώ η συγκέντρωση δεν φάνηκε να μεταβάλλει σημαντικά την αύξηση του χρόνου επαγωγής.

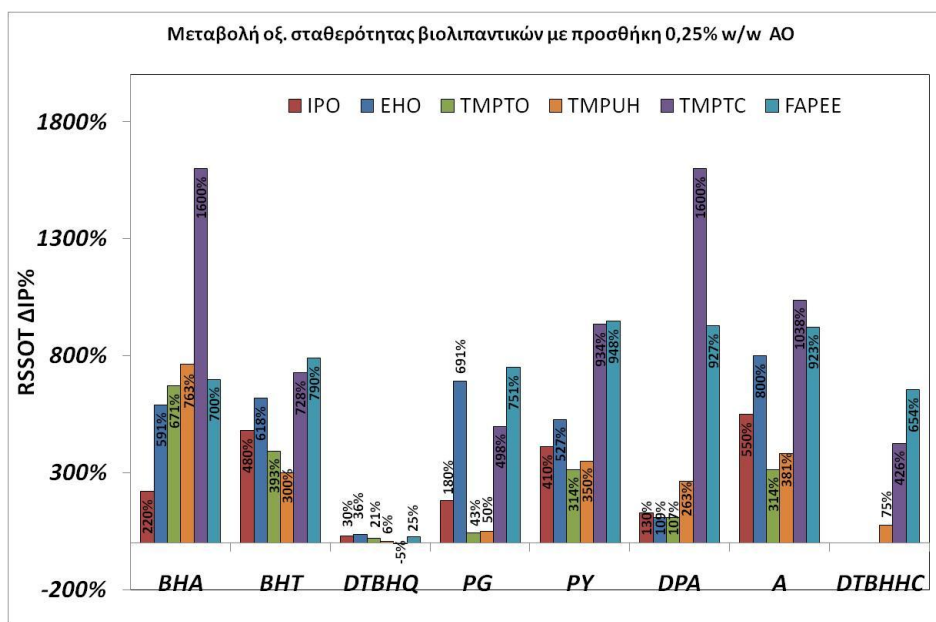


Διάγραμμα 3.9. Σχετική δραστικότητα DTBHHC

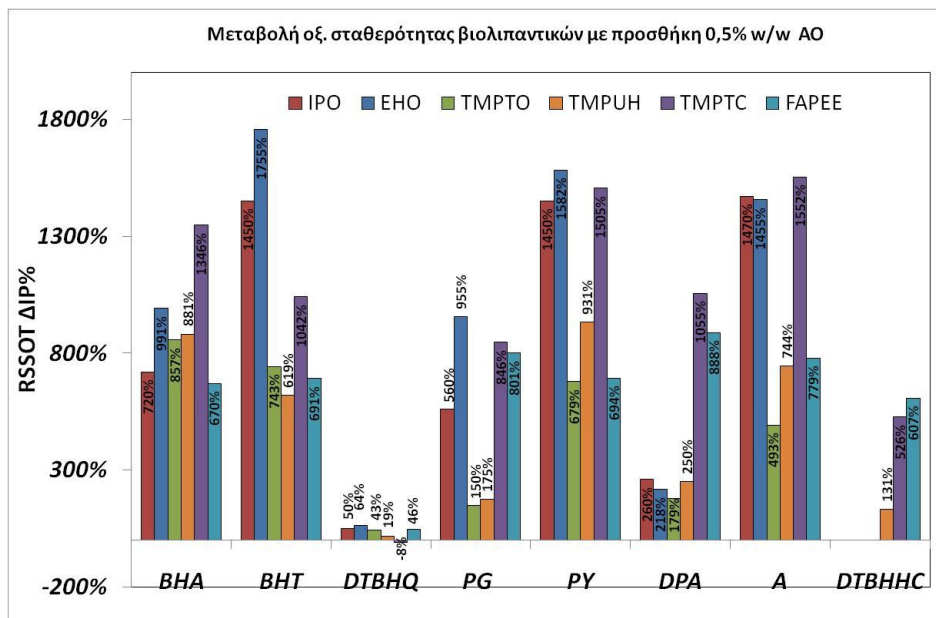
Στη συνέχεια ακολουθούν συγκεντρωτικά διαγράμματα ανά συγκέντρωση, στα οποία φαίνεται συνολικά-συγκριτικά η επίδραση των αντιοξειδωτικών προσθέτων στους χρόνους επαγωγής των βιολιπαντικών.



Διάγραμμα 3.10. Επίδραση προσθέτων στην οξειδωτική σταθερότητα σε συγκέντρωση 0,1 % w/w



Διάγραμμα 3.11. Επίδραση προσθέτων στην οξειδωτική σταθερότητα σε συγκέντρωση 0,25 % w/w



Διάγραμμα 3.12. Επίδραση προσθέτων στην οξειδωτική σταθερότητα σε συγκέντρωση 0,5 % w/w

Παρατηρώντας τα παραπάνω διαγράμματα, εύκολα καταλαβαίνει κανείς πως η δραστηριότητα των DTBHQ και DTBHHC είναι υποδεέστερη σε σχέση με των υπολοίπων. Το PG πετυχαίνει ικανοποιητική ενίσχυση τόσο των μονο-εστέρων όσο και των βιολιπαντικών που είχαν μεγάλο αρχικό χρόνο επαγωγής σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.

Τα υπόλοιπα φαινολικού τύπου αντιοξειδωτικά είχαν εν γένει πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα με τα διάφορων τύπων λιπαντικά. Από τα εμπορικά διαθέσιμα πρόσθετα τα πιο ισχυρά είναι τα BHT, PY και BHA. Τα αντιοξειδωτικά BHT και PY έχουν παρόμοια επίδραση στα βιολιπαντικά και είναι ανάλογα της αύξησης της συγκέντρωσής τους. Παράλληλα, είναι κατάλληλα για την ενίσχυση των μονο-εστέρων σε υψηλές συγκεντρώσεις. Το BHA είναι αρκετά καλό αντιοξειδωτικό και σε σχέση με τα υπόλοιπα επιδρά καλύτερα με τους ακόρεστους τρι-εστέρες σε συγκεντρώσεις 0,1% και 0,25%.

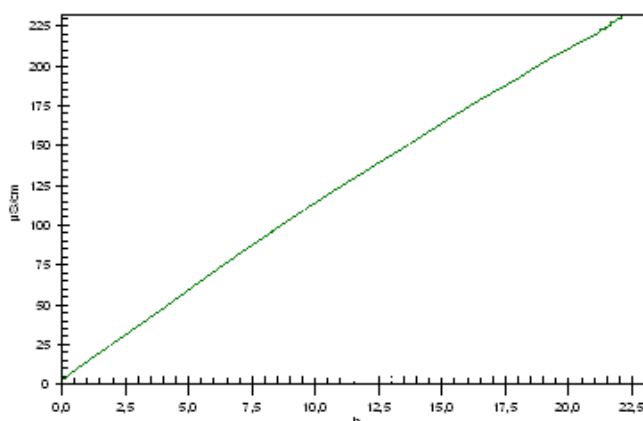
Το DPA έχει ισχυρή επίδραση στους χρόνους επαγωγής του σταθερού τρι-εστέρα και του τετρα-εστέρα. Στα υπόλοιπα βιολιπαντικά – που περιέχουν κατά κύριο λόγο ελαϊκό οξύ- φαίνεται να χάνει την υψηλή του δραστηριότητα. Ενώ οι διφαινυλαμίνες είναι ευρέως γνωστές για τις ενισχυτικές τους ικανότητες σε λιπαντικά που προέρχονται από πετρέλαιο, εδώ βλέπουμε πως δεν έχουν την αναμενόμενη ισχύ με βιολιπαντικά τα οποία περιέχουν μεγάλες ποσότητες ελαϊκού οξέος.

Το A αποτελεί το μόνο μη εμπορικό πρόσθετο που μελετήθηκε και υπέδειξε πολύ ισχυρές αντιοξειδωτικές ιδιότητες σε όλες τις συγκεντρώσεις. Είναι ιδιαίτερα ωφέλιμο στους μονο-εστέρες αντάξιο του BHT και του PY και παράλληλα ενισχύει σε μεγάλο βαθμό τόσο του τρι-εστέρες όσο και τον τετρα-εστέρα. Συνεπώς, αξίζει να διερευνηθούν εκτενέστερα αμιδικού τύπου ενώσεις σαν το A.

Τέλος, το τετρα-εστερικής δομής βιολιπαντικό FAPEE ενισχύεται με μεγάλη ευκολία από την πλειονότητα των αντιοξειδωτικών ειδικά σε συγκέντρωση 0,25%. Αυτό ενδεχομένως ισχύει καθώς η αρχική του δομή είναι πολύ σταθερή οπότε ενισχύεται μέχρι κάποια συγκέντρωση. Περαιτέρω ενίσχυση υποβαθμίζει την οξειδωτική του συμπεριφορά.

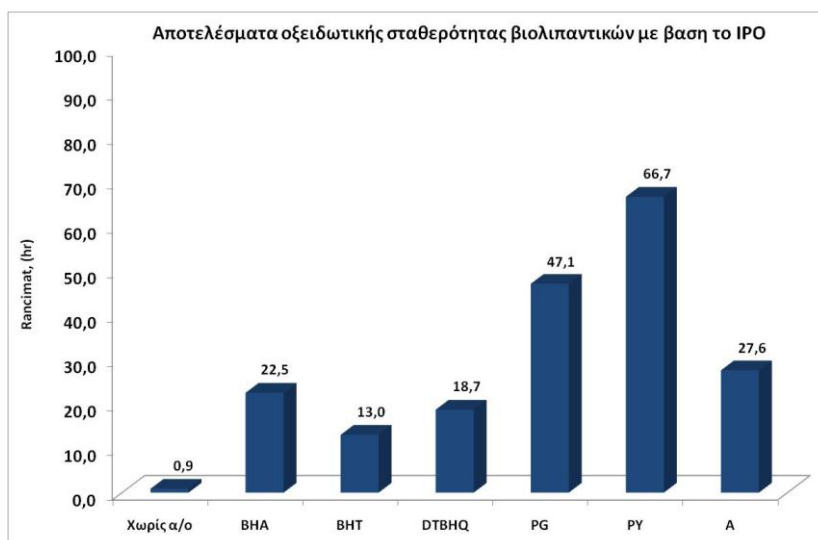
### 3.3.1.2 Rancimat

Η μελέτη της οξειδωτικής σταθερότητας των βιολιπαντικών με πρόσθετα έγινε και με τη μέθοδο Rancimat. Στα Διαγράμματα 3.13-3.18 δίνονται τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από τη μέθοδο για τα βιολιπαντικά με πρόσθετα σε συγκέντρωση 0,5% κατά βάρος, ενώ παρακάτω ακολουθεί συγκεντρωτικό διάγραμμα (Διάγραμμα 3.19) της ποσοστιαίας μεταβολής της οξειδωτικής σταθερότητας των βιολιπαντικών. Αξίζει να αναφερθεί πως στους υπολογισμούς δεν συμπεριλαμβάνονται τα αντιοξειδωτικά DPA και DTBHHC καθώς δεν ήταν δυνατό να υπολογιστούν οι χρόνοι επαγωγής για όλους τους συνδυασμούς. Αυτό συμβαίνει επειδή οι καμπύλες ήταν γνησίως αύξουσες συναρτήσεις - χωρίς αλλαγή καμπυλότητας - οπότε δεν μπορούσε να εντοπιστεί μέγιστο στη δεύτερη παράγωγο ώστε να υπολογιστεί κάποιο αποτέλεσμα. Ένα τέτοιο παράδειγμα δίνεται στην Εικόνα 3.1

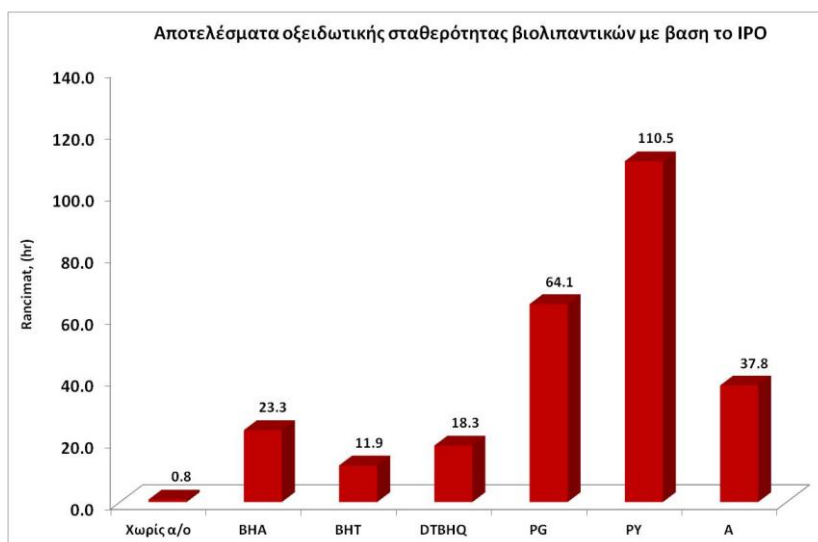


**Εικόνα 3.1. Διάγραμμα Rancimat βιολιπαντικού ΕΗΟ με πρόσθετο DPA**

Στα διαγράμματα των μονοεστέρων παρατηρείται ομοιόμορφη δράση από τα αντιοξειδωτικά που χρησιμοποιήθηκαν. Πιο συγκεκριμένα, το ΡΥ και το Α συνεχίζουν να έχουν ενισχύουν ικανοποιητικά τόσο το ΙΡΟ όσο και το ΕΗΟ όπως διαπιστώθηκε και στην ενότητα του RSSOT. Το ίδιο όμως δεν ισχύει για το ΒΗΤ, το οποίο δείχνει να χάνει τη δραστηριότητά του στην θερμοκρασία λειτουργίας της μεθόδου. Αντίστοιχα, τα DTBHQ και ΡG έχουν αυξημένη δραστηριότητα, ενώ το ΒΗΑ ενισχύει ικανοποιητικά.



**Διάγραμμα 3.13. Αποτελέσματα Rancimat για βιολιπαντικά με βάση το IPO**



**Διάγραμμα 3.14. Αποτελέσματα Rancimat για βιολιπαντικά με βάση το EHO**

Τα αντιοξειδωτικά έχουν όμοια δράση στους τρι-εστέρες με τα ακόρεστα λιπαρά οξέα. Η μόνη διαφορά έγκειται στη δράση του PG. Με το TMPTO έχει πολύ καλή αντιοξειδωτική συμπεριφορά ενώ με το TMPUH όχι τόσο. Τα υπόλοιπα αντιοξειδωτικά έχουν δράση ανάλογη με προηγούμενως. Το PY παρουσιάζει και πάλι την καλύτερη αντιοξειδωτική δράση.



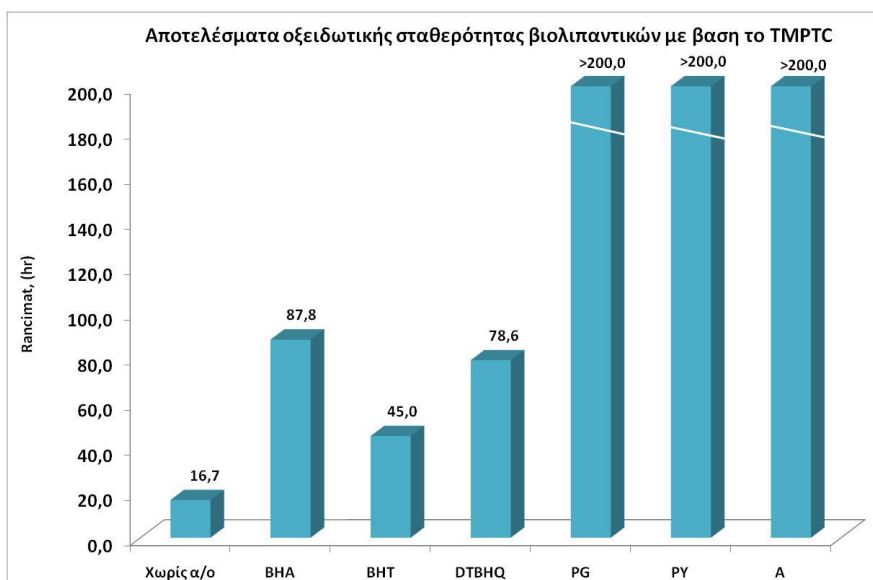
**Διάγραμμα 3.15. Αποτελέσματα Rancimat για βιολιπαντικά με βάση το TMPTO**



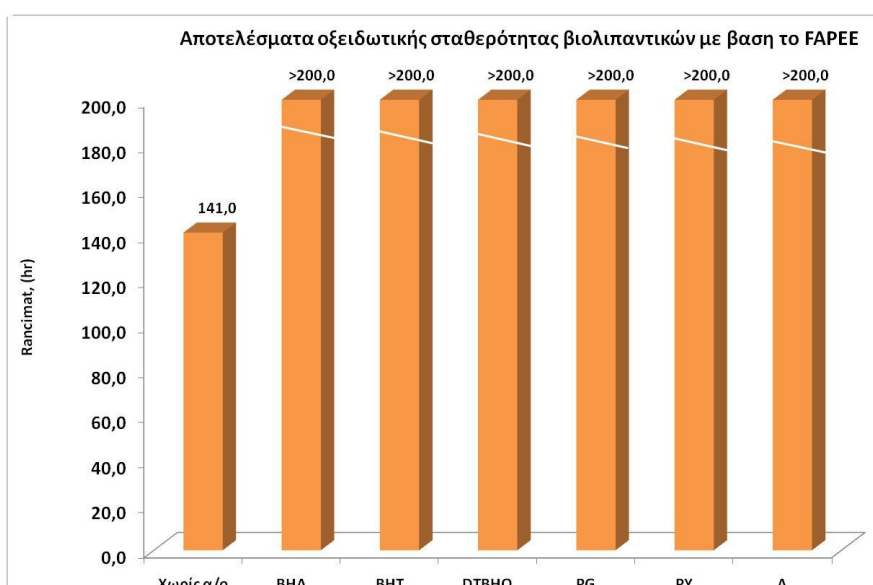
**Διάγραμμα 3.16. Αποτελέσματα Rancimat για βιολιπαντικά με βάση το TMPUH**

Οι περιπτώσεις των TMPTC και FAPEE είναι ιδιόζουσες καθώς παρουσίαζαν εξαρχής μεγάλους χρόνους επαγωγής, ιδιαίτερα ο τετρα-εστέρας. Το γεγονός αυτό κατέστησε δύσκολο τον υπολογισμό των ακριβών χρόνων επαγωγής, καθότι από ένα σημείο και έπειτα εξατμιζόταν το νερό HPLC στα δοχεία μέτρησης με αποτέλεσμα να δημιουργούνται οι αποκαλούμενοι "θόρυβοι" στις

καμπύλες χρόνου-αγωγιμότητα (Εικόνα 3.2). Για το TMPTC το μόνο που παρατηρήθηκε είναι και πάλι πως το BHT αδυνατεί να ενισχύσει στο βαθμό που παρουσιάστηκε στη μέθοδο RSSOT ενώ το DTBHQ δείχνει καλύτερες αντιοξειδωτικές ικανότητες.

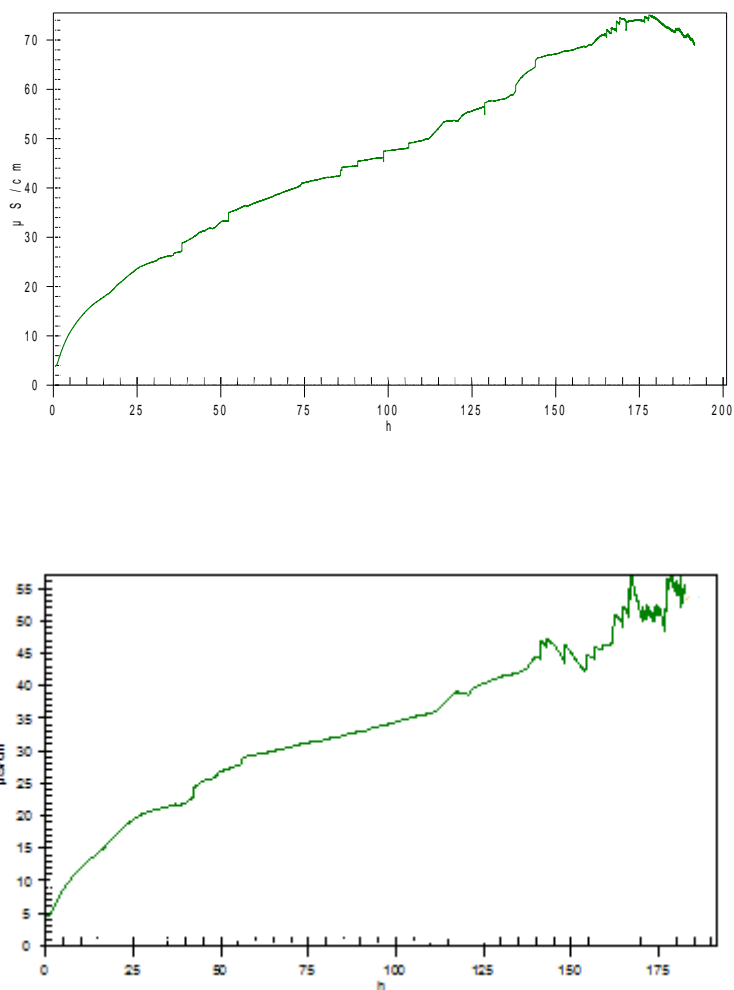


**Διάγραμμα 3.17 . Αποτελέσματα Rancimat για βιολιπαντικά με βάση το TMPTC**



**Διάγραμμα 3.18. Αποτελέσματα Rancimat για βιολιπαντικά με βάση το FAPEE**

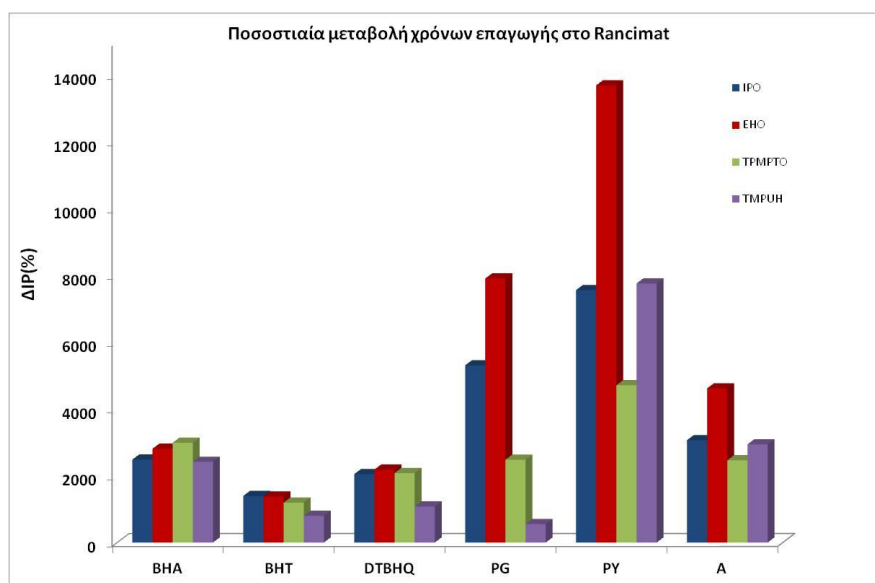




**Εικόνα 3.2. Χαρακτηριστικά παραδείγματα μετρήσεων στο Rancimat στις οποίες δεν υπήρχε η δυνατότητα ακριβούς προσδιορισμού χρόνου επαγωγής.**

Στο Διάγραμμα 3.19 που ακολουθεί φαίνεται συγκριτικά η δράση των προσθέτων. Λόγω των παραπάνω, η συνολική σύγκριση της αποδοτικότητας προσθέτων θα γίνει με βάση τα πρώτα λιπαντικά των οποίων οι χρόνοι επαγωγής είναι ακριβέστεροι. Γενικά, παρατηρούνται διαφορετικές τιμές σε σχέση με το PetroOxy. Αυτό είναι λογικό καθώς όπως έχει προαναφερθεί κάθε μέθοδος έχει διαφορετικές συνθήκες. Εύκολα παρατηρεί κανείς πως η δράση του DTBHQ είναι πλέον όμοια με του BHT, βάσει των βιβλιογραφικών δεδομένων. Επομένως, η θερμοκρασία που αναπτύσσει το PetroOxy εμποδίζει το DTBHQ να ενισχύσει τα βιολιπαντικά. Από την άλλη το BHT ενώ

συγκαταλέγεται ανάμεσα στα δραστικότερα πρόσθετα με τη μέθοδο RSSOT εδώ βλέπουμε ότι είναι το ασθενέστερο. Ενδεχομένως, η υψηλότερη θερμοκρασία του PetroOxy το ενεργοποιεί περαιτέρω. Τα PY και A εξακολουθούν να έχουν πολύ αποδοτικό αντιοξειδωτικό προφίλ ιδιαίτερα με τους μονοεστέρες όπως δείχθηκε και προηγουμένως. Το PG επίσης, φαίνεται πιο αποδοτικό με αυτή τη μέθοδο και πιο συγκεκριμένα έχει τη δεύτερη καλύτερη απόδοση. Πιθανότατα έχει όμοια συμπεριφορά με το DTBHQ σχετικά με τη θερμοκρασία. Το BHA φαίνεται να έχει αρκετά καλή απόδοση και σε αυτή τη μέθοδο καθώς ενισχύει την πλειονότητα των βιολιπαντικών. Πάντως η σχετική δραστικότητα των φαινολικών προσθέτων στη μέθοδο Rancimat συμφωνεί με τον αριθμό των -OH ομάδων στη δομή τους (όσο περισσότερες τόσο πιο δραστικό το πρόσθετο) καθώς και με την αντιοξειδωτική τους δράση στις συνθήκες της μεθόδου Rancimat γενικότερα σε μελέτες που αφορούν γενικά τα λιπίδια [41].



**Διάγραμμα 3.19. Συγκριτικά αποτελέσματα δραστικότητας των αντιοξειδωτικών για τη μέθοδο Rancimat**

### 3.3.2 Μη εμπορικά βιολιπαντικά

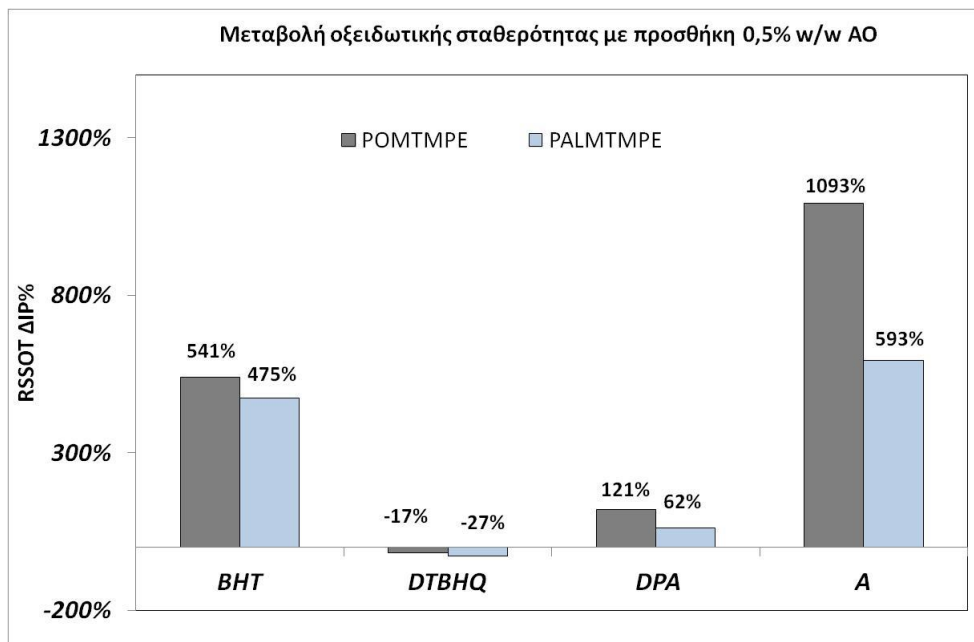
Λόγω της περιορισμένης ποσότητας των δυο εργαστηριακών βιολιπαντικών που παρασκευάστηκαν, οι μετρήσεις της οξειδωτικής σταθερότητας έγιναν μόνο με τη μέθοδο RSSOT, ενώ χρησιμοποιήθηκαν μόνο τέσσερα από τα εξεταζόμενα αντιοξειδωτικά σε συγκέντρωση 0,5% κ.β., συγκεκριμένα τα BHT,

DTBHQ, DPA και A τόσο ως αντιπροσωπευτικών της κάθε κατηγορίας προσθέτων, όσο και με βάση τα αποτελέσματα στα εμπορικά βιολιπαντικά.

Στον Πίνακα 3.8 καθώς και στο Διάγραμμα 3.20 που ακολουθεί, δίνονται αφενός τα αποτελέσματα της οξειδωτικής σταθερότητας των μη εμπορικών βιολιπαντικών με τη μέθοδο RSSOT μετά την προσθήκη των αντιοξειδωτικών και αφετέρου η σχετική επίδραση των προσθέτων μέσω της ποσοστιαία μεταβολής του χρόνου επαγωγής.

**Πίνακας 3.8. Χρόνοι οξείδωσης των μη εμπορικών βιολιπαντικών μετά την προσθήκη των αντιοξειδωτικών ουσιών (0.5%κ.β).**

	BHT	DTBHQ	DPA	A
POMTMPE	186	24	64	346
PALMTMPE	345	44	97	416



**Διάγραμμα 3.20. Επίδραση προσθέτων στην οξειδωτική σταθερότητα των μη εμπορικών βιολιπαντικών σε συγκέντρωση 0,5 % w/w**

Στην περίπτωση των μη εμπορικά διαθέσιμων βιολιπαντικών, ειδικά με το PALMTMPE, η παρουσία του DTBHQ επιταχύνει το ρυθμό της οξειδωσης και ως αποτέλεσμα, τα δείγματα παρουσιάζουν μικρότερη οξειδωτική σταθερότητα από τα αντίστοιχα βασικά βιολιπαντικά. Συνεπώς, παρατηρείται το ίδιο φαινόμενο όπως και στα εμπορικά βιολιπαντικά, πως το DTBHQ έχει μικρότερη θερμική σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες. Συνεπώς η υπόθεση πως η θερμική αστάθεια του προσθέτου απενεργοποιεί την αντιοξειδωτική του δράση σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες φαίνεται να επιβεβαιώνεται. Σχετικά με τα υπόλοιπα πρόσθετα, το A και το BHT έχουν πολύ καλή αντιοξειδωτική δράση και με αυτά τα βιολιπαντικά. Ενώ το PALMTMPE παρουσιάζει ομοιότητες με το TMPTC, το DPA στην προκειμένη περίπτωση αδυνατεί να ενισχύσει έστω σε ικανοποιητικό βαθμό. Το ίδιο αποτέλεσμα έχει και με το POMTMPE. Επομένως σε γενικές γραμμές παρατηρείται παρόμοια σειρά δραστηριότητας των προσθέτων τόσο στα εμπορικά όσο στα μη-εμπορικά βιολιπαντικά η οποία για συγκέντρωση 0,5% κ.β. είναι  $A > BHT > DPA \gg DTBHQ$  στη μέθοδο RSSOT.

### **3.3.3 Σύγκριση οξειδωτικής σταθερότητας βιολιπαντικών με συμβατικά ορυκτέλαια**

Στην ενότητα αυτή επιχειρείται αξιολόγηση της επίδρασης των αντιοξειδωτικών προσθέτων στα βιολιπαντικά έχοντας ως μέτρο σύγκρισης την οξειδωτική σταθερότητα δυο αντιπροσωπευτικών ορυκτελαίων (mineral oils). Στον Πίνακα 3.9 παρατίθενται τα δυο ορυκτέλαια μαζί με τα αποτελέσματα της οξειδωτικής τους σταθερότητας με τη μέθοδο RSSOT. Τα ορυκτέλαια τα οποία επελέγησαν ήταν ένα παραφινικής βάσης (PMO - Paraffinic Mineral Oil) - και ένα ναφθενικής βάσης (NMO - Naphthenic Mineral Oil) τα οποία κατατάσσονται ως Ομάδας I (Gr I) και Ομάδας V (Gr V) αντίστοιχα κατά API 1507. Ο προσδιορισμός της οξειδωτικής τους σταθερότητας πραγματοποιήθηκε στη μέθοδο RSSOT καθώς όπως έχει ήδη αναφερθεί η μέθοδος Rancimat δεν μπορεί να εφαρμοστεί στα συμβατικά πετρελαιοειδή.

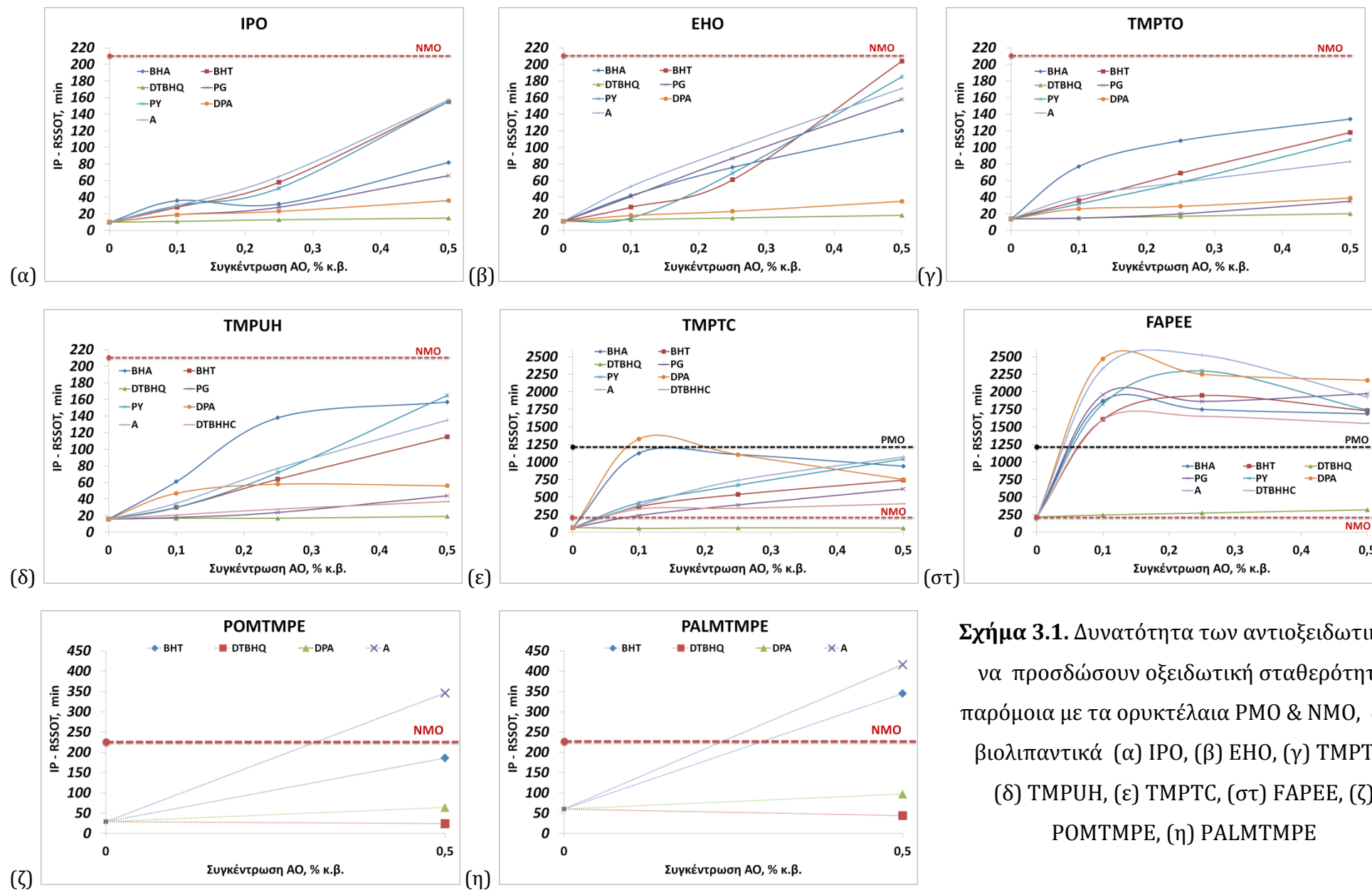
**Πίνακας 3.9. Οξειδωτική σταθερότητα των δυο ορυκτελαίων αναφοράς**

Ορυκτέλαιο	Οξειδωτική Σταθερότητα - RSSOT (min)
Παραφινικής βάσης	PMO <b>1230</b>
Ναφθενικής βάσης	NMO <b>210</b>

Το PMO παρουσιάζει πολύ υψηλότερο χρόνο επαγωγής σε σύγκριση με το NMO και αυτό λόγω της καλλίτερης συμπεριφοράς των παραφινικών υδρογονανθράκων σε σχέση με τους αντίστοιχους ναφθενικούς [26]. Σε σχέση πάντως με την οξειδωτική σταθερότητα των βασικών βιολιπαντικών που εξετάζονται, όπως ήταν αναμενόμενο, τα ορυκτέλαια επιδεικνύουν σε κάθε περίπτωση ανώτερα χαρακτηριστικά με μόνη εξαίρεση το FAPEE, το οποίο επιτυγχάνει χρόνο επαγωγής παρόμοιο με το NMO.

Η δυνατότητα των εξεταζόμενων αντιοξειδωτικών ουσιών και των επιμέρους συγκεντρώσεων να βελτιώσουν τα οξειδωτικά χαρακτηριστικά των βιολιπαντικών σε βαθμό που να μπορούν να συγκριθούν με τα συμβατικά ορυκτέλαια, δίνεται στο Σχήμα 3.1 με τη βοήθεια διαγραμμάτων ανά τύπο εξεταζόμενου βιολιπαντικού.

Αναφορικά με τους μονοεστέρες του ελαϊκού οξέος IPO και EHO, η προσθήκη των αντιοξειδωτικών ουσιών ακόμα και στη μέγιστη εξεταζόμενη συγκέντρωση (0,5% κ.β.) δεν είναι ικανή να αυξήσει το χρόνο επαγωγής ώστε να προσεγγίσει την οξειδωτική σταθερότητα του NMO. Εξαίρεση αποτελεί το BHT σε 0.5% κ.β. όταν προστίθεται στο EHO. Πιθανολογείται ότι απαιτούνται μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των προσθέτων, και ειδικά των PY, BHT και A, ώστε να προκύψουν χρόνοι επαγωγής ίσοι ή μεγαλύτεροι του NMO. Από την άλλη οι αρχικά χαμηλές τιμές σταθερότητας αυτών των βιολιπαντικών, σε κάθε περίπτωση, δε παρέχουν ευνοϊκό υπόβαθρο για τη δυνατότητα προσέγγισης του PMO.



**Σχήμα 3.1.** Δυνατότητα των αντιοξειδωτικών να προσδώσουν οξειδωτική σταθερότητα παρόμοια με τα ορυκτέλαια ΡΜΟ & ΝΜΟ, στα βιολιπαντικά (α) ΙΡΟ, (β) ΕΗΟ, (γ) ΤΜΡΤΟ, (δ) ΤΜΡΗΗ, (ε) ΤΜΡΤΣ, (στ) ΦΑΡΕΕ, (ζ) ΡΟΜΤΜΡΕ, (η) ΡΑΛΜΤΜΡΕ

Τα παραπάνω ισχύουν και για τους εμπορικούς ακόρεστους τρι-εστέρες ΤΜΡΤΟ και ΤΜΡΥΗ. Αντιθέτως στον εμπορικό κορεσμένο τριεστέρα ΤΜΡΤC, η προσθήκη των αντιοξειδωτικών τον καθιστά ικανό να συγκριθεί με τα δυο ορυκτέλαια. Συγκεκριμένα, ήδη από τη χαμηλότερη συγκέντρωση (0.1% κ.β.) οι χρόνοι επαγωγής είναι ίσοι ή ανώτεροι του ΝΜΟ - με εξαίρεση το ΔΤΒΗQ. Με την προσθήκη των DPA και ΒΗΑ σε συγκεντρώσεις 0,1% κ.β. και 0,25% κ.β. επιτυγχάνεται οξειδωτική σταθερότητα παρόμοια ή και καλλίτερη του ΡΜΟ.

Στην περίπτωση του τετρα-εστέρα FΑΡΕΕ φαίνεται η βέλτιστη επίδραση των αντιοξειδωτικών ουσιών . Με εξαίρεση το ΔΤΒΗQ, η οξειδωτική σταθερότητα αυτού του βιολιπαντικού βρέθηκε να είναι ανώτερη του ορυκτελαίου ΡΜΟ, ακόμα και στη χαμηλότερη συγκέντρωση του 0,1%κ.β. που εξετάστηκε.

Τέλος, στα μη-εμπορικά βιολιπαντικά, με συγκέντρωση 0,5% του προσθέτου Α επιτυγχάνεται υψηλότερος χρόνος επαγωγής σε σχέση με το ΝΜΟ, ενώ το ίδιο ισχύει και για το ΒΗΤ αλλά μόνο στην περίπτωση του ΡΑΛΜΤΜΡΕ.

### **3.4 Αριθμός Οξύτητας Βιολιπαντικών**

#### **3.4.1 Επίδραση της προσθήκης αντιοξειδωτικών**

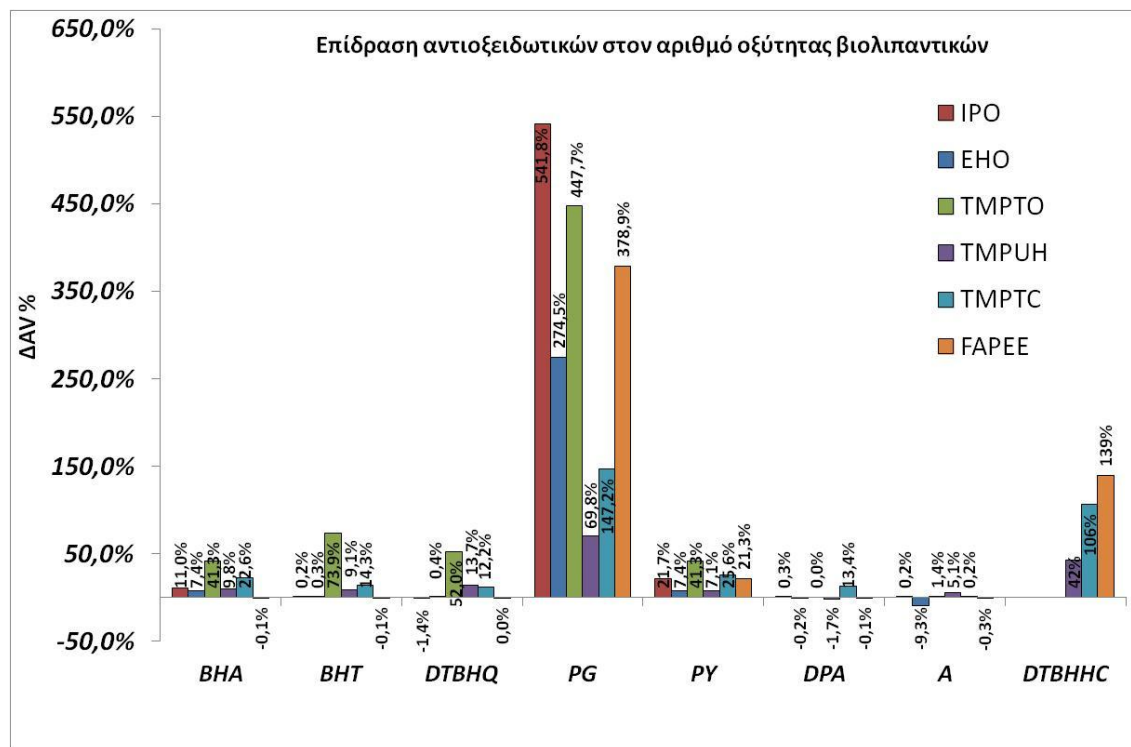
##### **3.4.1.1 Εμπορικά Βιολιπαντικά**

Στην προκειμένη περίπτωση, εξετάζεται η μεταβολή του αριθμού οξύτητας των επιλεγμένων βιολιπαντικών λόγω της ενίσχυσής τους με αντιοξειδωτικά πρόσθετα. Στον Διάγραμμα 3.21 φαίνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων για κάθε συνδυασμό βιολιπαντικού και αντιοξειδωτικού σε συγκέντρωση 0,5% κ.β., καθώς σε αυτή τη συγκέντρωση παρατηρήθηκαν οι μεγαλύτερες μεταβολές.

Γενικά τα πρόσθετα Α και DPA έχουν ελάχιστη έως μηδενική επίδραση στον αριθμό οξύτητας των βιολιπαντικών. Αυτό ήταν και το αναμενόμενο καθώς οι χημικές αυτές ενώσεις είναι αμίδιο και αμίνη αντίστοιχα, οπότε δεν αναμένεται αύξηση της συγκέντρωσης των όξινων ομάδων.

Στη συνέχεια, παρατηρείται πως τα φαινολικού τύπου πρόσθετα έχουν κάποια επίδραση στον αριθμό οξύτητας των δειγμάτων. Το ΒΗΑ και το ΡΥ αυξάνουν τον αριθμό όλων των δειγμάτων έως ένα βαθμό ενώ τα ΒΗΤ και DTΒΗQ αυξάνουν τον αριθμό οξύτητας των τρι-εστέρων.

Όμως τις πιο αξιοσημείωτες μεταβολές σημειώνουν τα αντιοξειδωτικά ΡG και DTΒΗHC. Πιο συγκεκριμένα, το ΡG προκαλεί δραματική αύξηση του αριθμού οξύτητας της πλειονότητας των βιολιπαντικών επομένως, αποτελεί σημαντικό μειονέκτημα του συγκεκριμένου προσθέτου. Από την άλλη το DTΒΗHC προκαλεί μικρότερη αλλά και πάλι σημαντική αύξηση του αριθμού οξύτητας στα δείγματα που προστέθηκε.

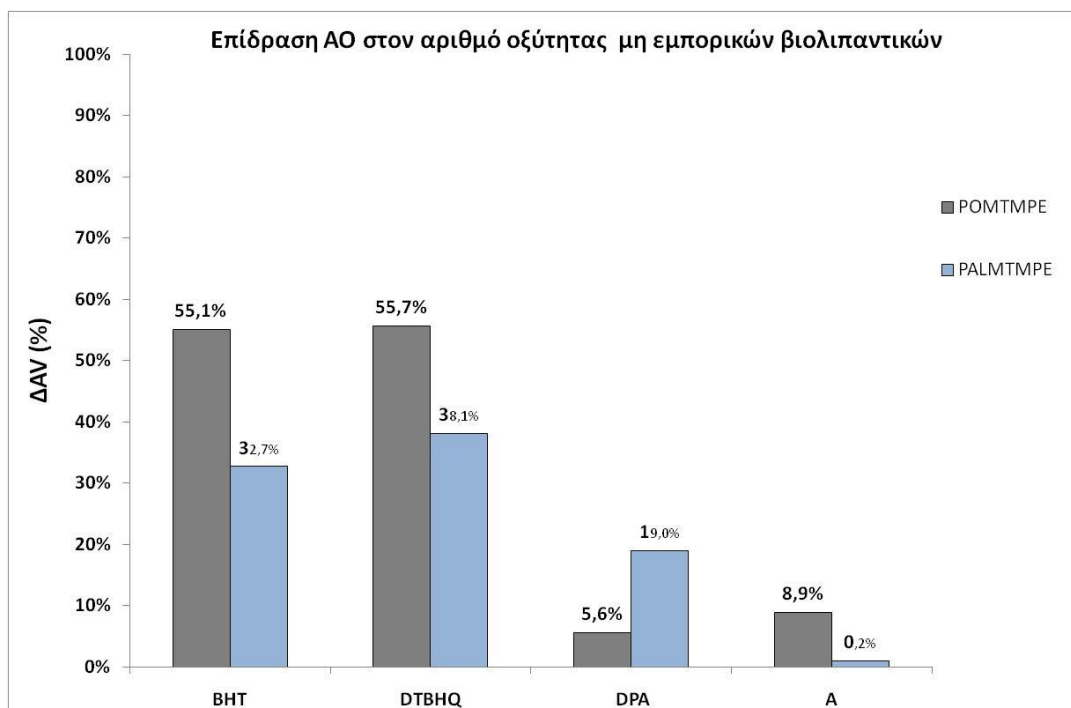


**Διάγραμμα 3.21. Μεταβολή του αριθμού οξύτητας των βιολιπαντικών λόγω προσθήκης αντιοξειδωτικών σε συγκέντρωση 0,5% w/w**



### 3.4.1.2 Μη εμπορικά βιολιπαντικά

Στο Διάγραμμα 3.22 δίνονται τα στοιχεία της μεταβολής του αριθμού οξύτητας των "φρέσκων" μη εμπορικών βιολιπαντικών λόγω προσθήκης αντιοξειδωτικών. Γενικά, τα A και DPA δεν μεταβάλλουν τον αριθμό οξύτητας των δειγμάτων όπως είδαμε και στην προηγούμενη ενότητα. Αντιθέτως, το BHT και το DTBHQ αυξάνουν σημαντικά τον αριθμό οξύτητας των συγκεκριμένων βιολιπαντικών.



**Διάγραμμα 3.22. Μεταβολή αριθμού οξύτητας δειγμάτων λόγω προσθήκης ΑΟ**

Από τις παραπάνω μετρήσεις τόσο στα εμπορικά όσο και στα εργαστηριακά βιολιπαντικά συμπεραίνεται πως ενώσεις όπως οι αρωματικές αμίνες (DPA) και τα αρωματικά αμίδια (A) έχουν μηδαμινή επίδραση στον αριθμό οξύτητας. Αντιθέτως τα φαινολικού τύπου αντιοξειδωτικά αυξάνουν συγκριτικά την οξύτητα των βιολιπαντικά και ειδικότερα των τρι-εστέρων, με το PG να έχει ιδιαίτερα αρνητικά επίδραση.

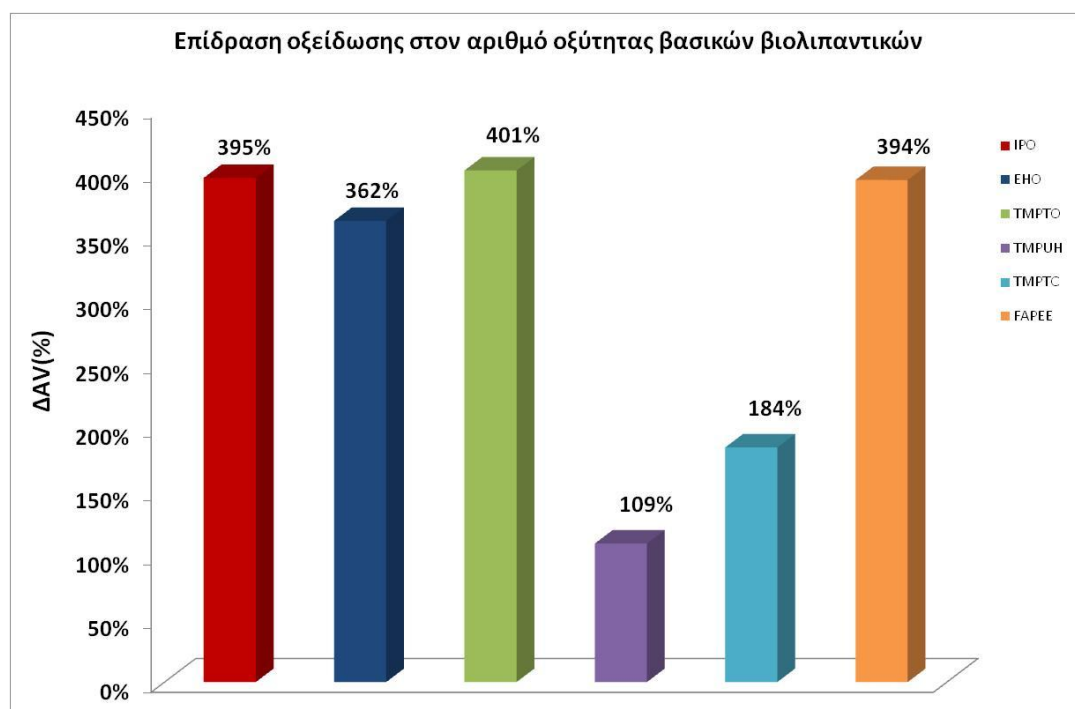
### 3.4.2 Επίδραση της οξείδωσης στον αριθμό οξύτητας

#### 3.4.2.1 Εμπορικά Βιολιπαντικά

##### Βασικά βιολιπαντικά

Σε πρώτη φάση μελετήθηκε η επίδραση της οξείδωσης στον αριθμό οξύτητας των βασικών λιπαντικών. Τα αποτελέσματα δίνονται σε μορφή ποσοστιαίων μεταβολών στο Διάγραμμα 3.23.

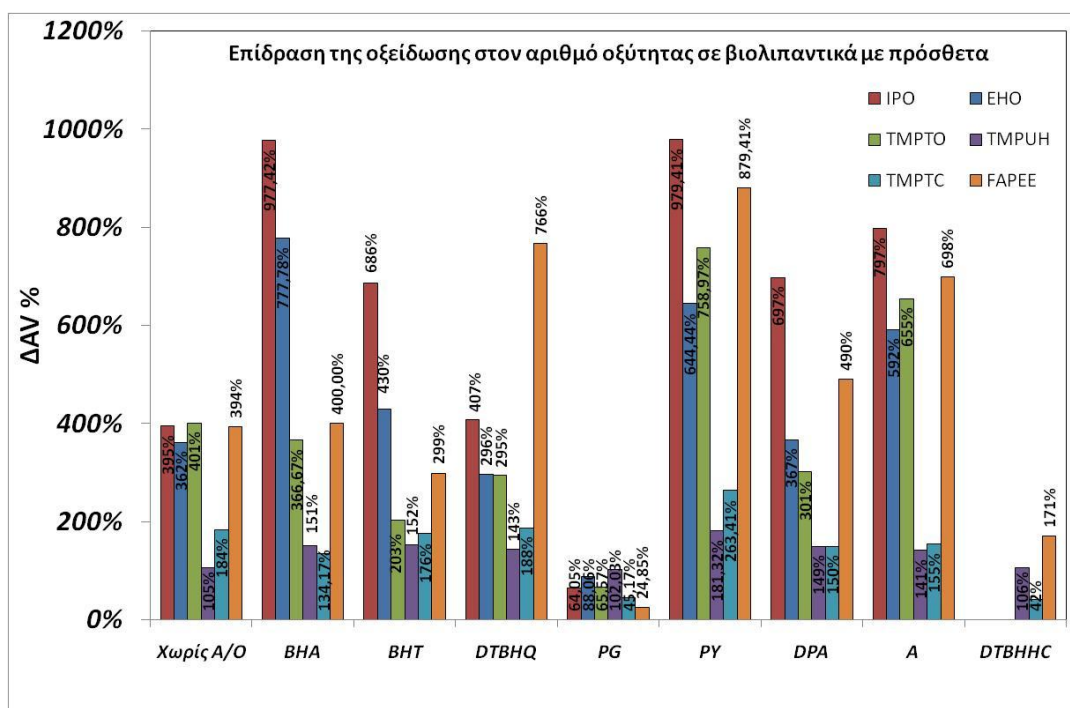
Η αύξηση του αριθμού οξύτητας ενός βιολιπαντικού είναι ένδειξη παρουσίας όξινων ενώσεων, για την οποία ευθύνεται η έκθεση του ελαίου σε οξειδωτικές συνθήκες. Όπως αναμενόταν ο αριθμός οξύτητας των βιολιπαντικών αυξήθηκε σε μεγάλο βαθμό. Η ποσοστιαία μεταβολή είναι αντιστρόφως ανάλογη του αρχικού αριθμού οξύτητας. Δηλαδή, όσο μεγαλύτερος ήταν στην αρχή τόσο μικρότερη ήταν η μεταβολή του.



Διάγραμμα 3.23. Ποσοστιαίες μεταβολές αριθμού οξύτητας βιολιπαντικών λόγω οξείδωσης

## Βιολιπαντικά με πρόσθετα

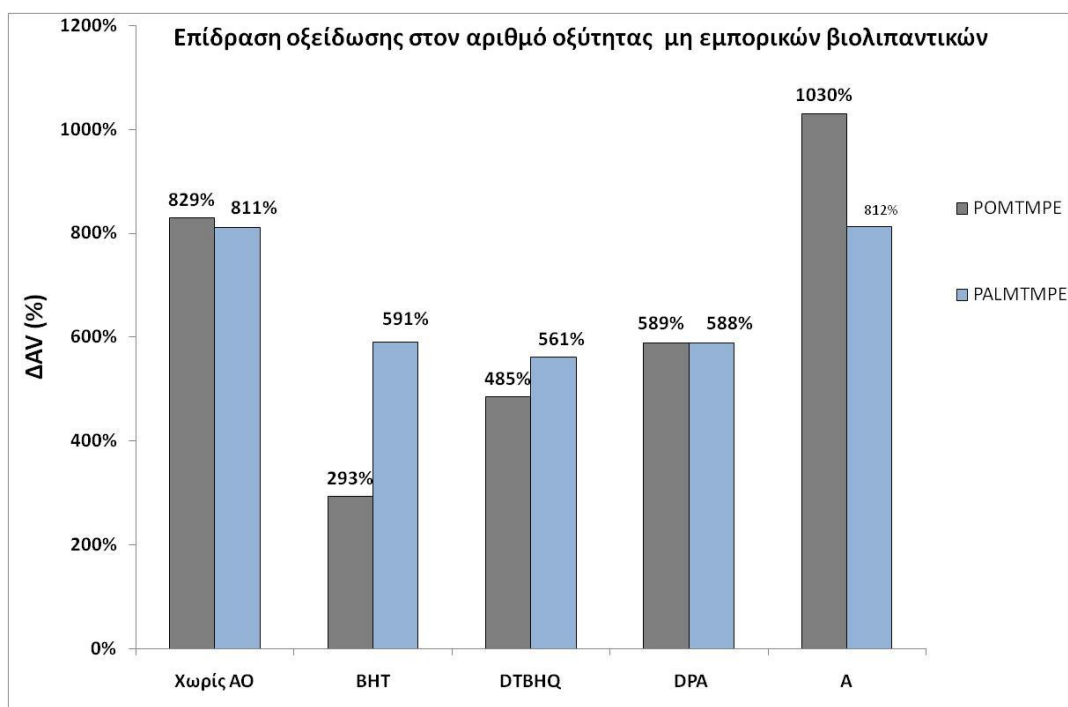
Στο Διάγραμμα 3.24 που ακολουθεί, δίνονται τα αποτελέσματα της μελέτης της επίδρασης του αριθμού οξύτητας των βιολιπαντικών στα οποία προστέθηκαν αντιοξειδωτικά. Γενικά μετά τη διαδικασία οξείδωσης στο RSSOT παρατηρείται μεγαλύτερη αύξηση του αριθμού οξύτητας στα βιολιπαντικά με πρόσθετα σε σχέση με τα βασικά λιπαντικά, πιθανόν και λόγω του μεγαλύτερου χρόνου παραμονής των δειγμάτων υπό συνθήκες οξείδωσης. Η τάση αυτή δεν ισχύει μόνο για τα πρόσθετα PG και DTBHHC στα οποία φαίνεται σχετικά μειωμένη επίδραση της οξύτητας. Όμως, υπενθυμίζεται ότι οι τιμές του αριθμού οξύτητας των φρέσκων βιολιπαντικών με τα συγκεκριμένα πρόσθετα ήταν εξαρχής αυξημένες. Επομένως, είναι λογικό να φαίνεται πως έχουν τη μικρότερη μεταβολή. Σε κάθε περίπτωση πάντως τα εμπορικά βιολιπαντικά TMPUH και TMPTC παρουσιάζουν τις μικρότερες μεταβολές στον αριθμό οξύτητας μετά τη διαδικασία της οξείδωσης για την πλειονότητα των προσθέτων.



**Διάγραμμα 3.24. Μεταβολή του αριθμού οξύτητας των βιολιπαντικών με πρόσθετα σε συγκέντρωση 0,5% κ.β. λόγω οξείδωσης.**

### 3.4.2.2 Μη εμπορικά βιολιπαντικά

Στο Διάγραμμα 3.25 δίνονται τα αποτελέσματα της μεταβολής του αριθμού οξύτητας των μη εμπορικών δειγμάτων λόγω οξείδωσης. Οι οξειδωτικές συνθήκες του PetroOxy επηρεάζουν σε πολύ μεγάλο βαθμό και τον αριθμό οξύτητας των μη εμπορικών βιολιπαντικών. Στην πλειονότητα των δειγμάτων ο απόλυτος αριθμός οξύτητας ξεπερνούσε το 1mg KOH/g. Η ποσοστιαία αύξηση είναι δραματική και κυμαίνεται από 293-1030%. Οι μεγαλύτερες διαφορές παρατηρήθηκαν στα δείγματα με A ενώ οι μικρότερες σε αυτά με BHT και DTBHQ. Γενικά και εδώ φαίνεται πως οι μεταβολές είναι μεγαλύτερες όσο μικρότερος είναι ο αρχικός αριθμός οξύτητας του δείγματος



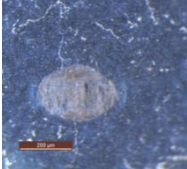

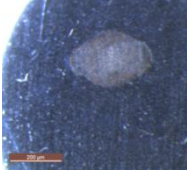
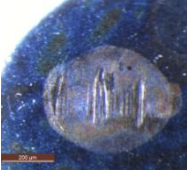
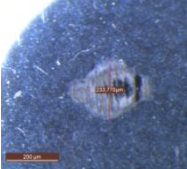
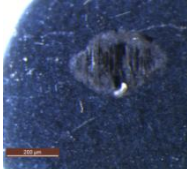
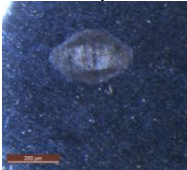
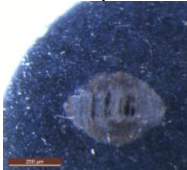
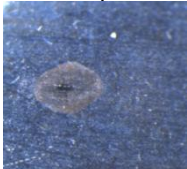
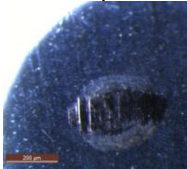
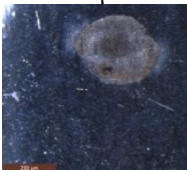
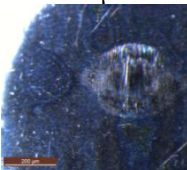
**Διάγραμμα 3.25. Επίδραση της οξείδωσης στον αριθμό οξύτητας μη εμπορικών βιολιπαντικών**

## 3.5 Λιπαντική Ικανότητα

Αρχικά μετρήθηκε η λιπαντική ικανότητα των "φρέσκων" βασικών βιολιπαντικών, ενώ εν συνεχεία αναλύθηκαν τα αντίστοιχα οξειδωμένα δείγματα από τη μέθοδο RSSOT ώστε να μελετηθεί η επίδραση της οξείδωσης

στα χαρακτηριστικά λίπανσης. Τα δείγματα μετρήθηκαν στη συσκευή HFRR και τα αποτελέσματα της διορθωμένης διαμέτρου φθοράς (WS 1.4) δίνονται στον Πίνακα 3.10.

**Πίνακας 3.10. Εικόνες φθοράς και τιμές διορθωμένης διαμέτρου φθοράς για τα φρέσκα και οξειδωμένα βασικά βιολιπαντικά**

	"ΦΡΕΣΚΟ"	"ΟΞΕΙΔΩΜΕΝΟ"
<b><u>ΙΡΟ</u></b>		
WS 1.4	257 μm	422 μm
<b><u>ΕΗΟ</u></b>		
WS 1.4	263 μm	512 μm
<b><u>ΤΜΡΤΟ</u></b>		
WS 1.4	268 μm	351 μm
<b><u>ΤΜΡΥΗ</u></b>		
WS 1.4	294 μm	369 μm
<b><u>ΤΜΡΤC</u></b>		
WS 1.4	224 μm	370 μm
<b><u>FAPEE</u></b>		
WS 1.4	312 μm	374 μm

Εξ' αρχής παρατηρείται ότι τα μη οξειδωμένα δείγματα διαθέτουν σχετικά παρεμφερή λιπαντική ικανότητα λαμβάνοντας υπ όψιν και την ακρίβεια της

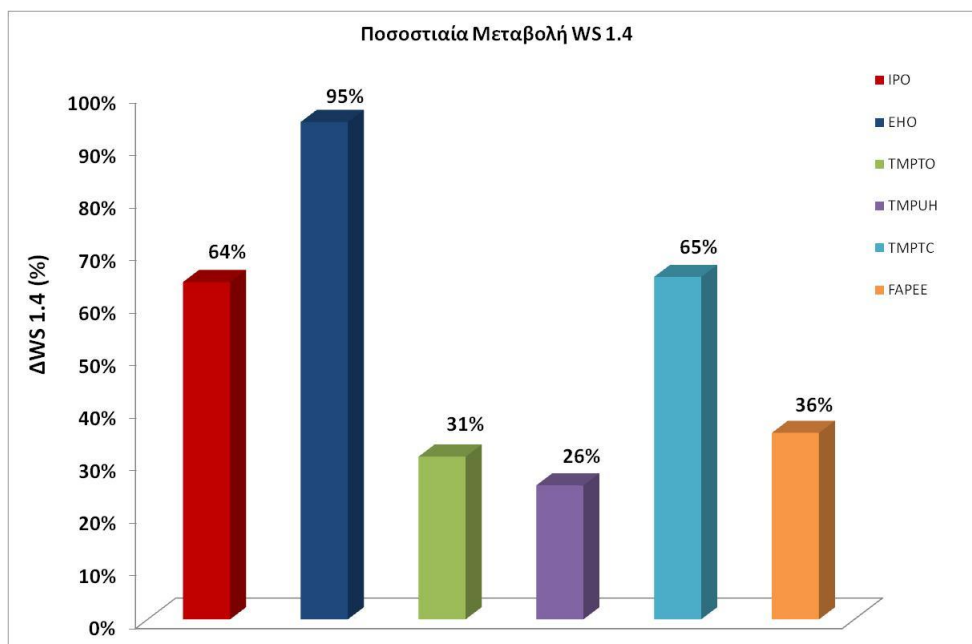
μεθόδου ( $r: \pm 50\mu\text{m}$ ,  $R: \pm 80\mu\text{m}$ ). Υπό τις εξεταζόμενες συνθήκες τη χαμηλότερη διάμετρο φθοράς εμφανίζει ο κορεσμένος τρι-εστέρας TMPTC. Ακολουθούν οι εστέρες που περιέχουν ελαϊκό οξύ (IPO, EHO & TMPTO) οι οποίοι παρουσιάζουν πανομοιότυπη σχεδόν λιπαντική ικανότητα, ενώ τέλος τα TMPUH και FAPEE δίνουν σχετικά μεγαλύτερες διαμέτρους φθοράς. Αναφορικά με τα τριβολογικά χαρακτηριστικά (CoF και % λιπαντική μεμβράνη) όπως φαίνεται και στον Πίνακα 3.11 ο συντελεστής τριβής είναι αρκετά ικανοποιητικός με τιμές μικρότερες του 0.1 σε όλες τις περιπτώσεις εκτός του FAPEE του οποίου η τιμή CoF είναι οριακά ίση με 0,1. Η ικανότητα, επίσης, σχηματισμού και διατήρησης λιπαντικής μεμβράνης παρουσιάζεται - όπως θα αναμενόταν λόγω της πολικότητας των λιπαρών οξέων που περιέχονται στους εξεταζόμενους εστέρες [42] - ιδιαίτερα αυξημένη με τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 69-93%. Για λόγους αντιπαραβολής αναφέρεται ενδεικτικά ότι οι αντίστοιχες τιμές που προκύπτουν από τη μέτρηση ενός συμβατικού παραφινικού ορυκτελαίου (Gr I) στη συσκευή HFRR υπό τις ίδιες συνθήκες είναι: WS1.4: 344  $\mu\text{m}$ , CoF: 0.147, Film: 19%.

**Πίνακας 3.11. Αποτελέσματα HFRR για συντελεστή τριβής (CoF) και σχηματισμό λιπαντικής μεμβράνης (Film) για τα φρέσκα και οξειδωμένα βασικά βιολιπαντικά**

	"ΦΡΕΣΚΟ"		"ΟΞΕΙΔΩΜΕΝΟ"	
	CoF	Film	CoF	Film
<b><u>IPO</u></b>	0.081	93%	0.090	76%
<b><u>EHO</u></b>	0.080	91%	0.104	51%
<b><u>TMPTO</u></b>	0.074	83%	0.075	68%
<b><u>TMPUH</u></b>	0.068	69%	0.080	67%
<b><u>TMPTC</u></b>	0.074	89%	0.082	71%
<b><u>FAPEE</u></b>	0.103	77%	0.100	70%

Αναφορικά με τη λιπαντική ικανότητα των οξειδωμένων βιολιπαντικών παρατηρείται πως οι οξειδωτικές συνθήκες έχουν αρνητική επίδραση στο σύνολο των βασικών βιολιπαντικών. Αυτό φαίνεται να είναι σε συμφωνία γενικά με την συμπεριφορά των ελαιοχημικών εστέρων όπως έχει φανεί και

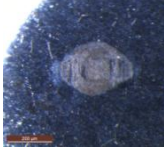


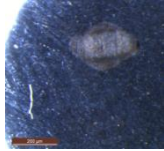
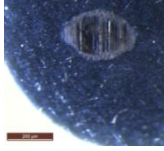
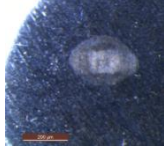
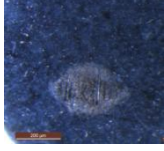
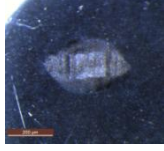

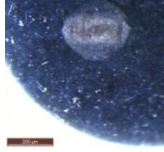

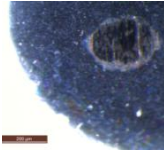
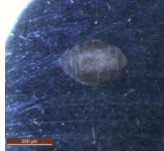
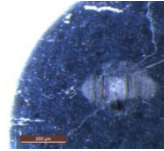
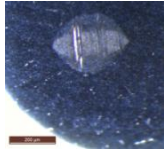
στην περίπτωση των οξειδωμένων βιοντήζελ [43]. Η αύξηση της διορθωμένης διαμέτρου φθοράς υποδεικνύει υποβάθμιση της λιπαντικής ικανότητας των βιολιπαντικών. Όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 3.26 το οποίο δίνει την ποσοστιαία μεταβολή της διορθωμένης διαμέτρου φθοράς, σε μεγάλο βαθμό φαίνεται να επηρεάζονται οι μονο-εστέρες (EHO, IPO). Όσον αφορά τους τρι-εστέρες, το TMPTC παρουσιάζει τη μεγαλύτερη υποβάθμιση σε σχέση με τα υπόλοιπα. Τα TMPTO, TMPUH και ο τετρα-εστέρας FAPEE φαίνεται πως έχουν τη μικρότερη συγκριτικά επίδραση στη λιπαντική ικανότητα μετά από τη διαδικασία οξείδωσης, με το ποσοστό μεταβολής να είναι παρεμφερές. Η οξείδωση επηρεάζει στις περισσότερες περιπτώσεις τόσο τις τιμές του συντελεστή τριβής - ο οποίος αυξάνεται - όσο και την ικανότητα σχηματισμού λιπαντικής μεμβράνης, η οποία ελαττώνεται.



**Διάγραμμα 3.26. Αποτελέσματα ποσοστιαίας μεταβολής διορθωμένης διαμέτρου φθοράς βασικών βιολιπαντικών λόγω οξείδωσης**

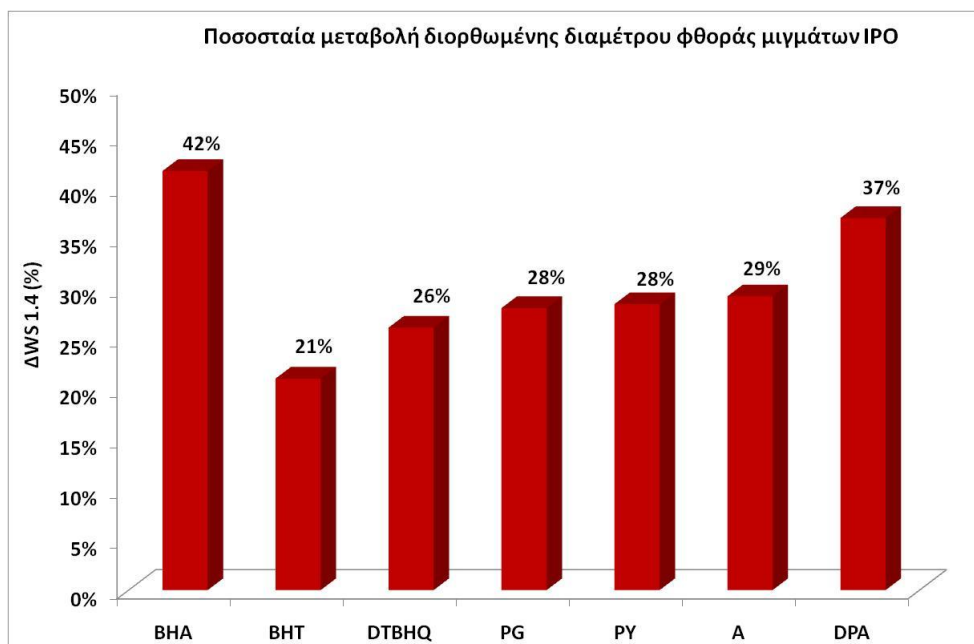
Εν συνεχεία, μελετήθηκαν οι μεταβολές της λιπαντικής ικανότητας δυο εκ των βασικών βιολιπαντικών, του IPO και του TMPUH, λόγω της προσθήκης 0,5% αντιοξειδωτικού. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρατίθενται στον Πίνακα 3.12, ενώ η επίδραση των προσθέτων στη μεταβολή της λιπαντικής ικανότητας των δύο βιολιπαντικών δίνεται στα Διάγραμμα 3.27 Διάγραμμα 3.28 αντίστοιχα.

**Πίνακας 3.12. Εικόνες φθοράς και τιμές διορθωμένης διαμέτρου φθοράς για τα IPO και TMRUH μετά την προσθήκη των αντιοξειδωτικών σε συγκέντρωση 0,5% κ.β.**

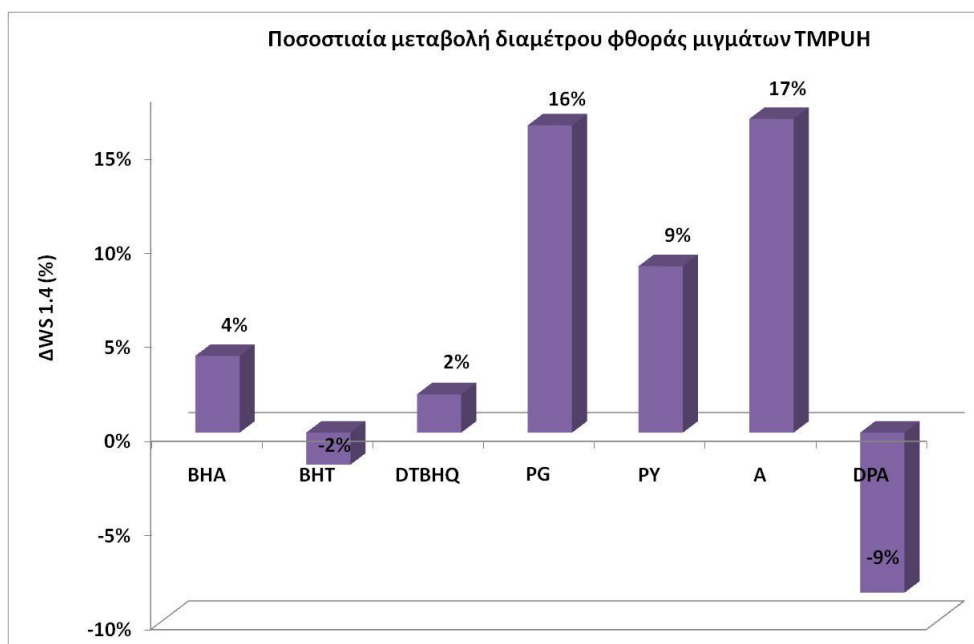
	IPO	TMRUH
<b><u>BHA</u></b>		
WS 1.4	365 μm	306 μm
<b><u>BHT</u></b>		
WS 1.4	311 μm	290 μm
<b><u>DTBHQ</u></b>		
WS 1.4	324 μm	300 μm
<b><u>PG</u></b>		
WS 1.4	350 μm	342 μm
<b><u>PY</u></b>		
WS 1.4	330 μm	320 μm
<b><u>DTBHHC</u></b>	N/A	
WS 1.4	-	276 μm
<b><u>DPA</u></b>		
WS 1.4	352	281
<b><u>A</u></b>		
WS 1.4	332	343



Γενικά, παρατηρείται πως η προσθήκη αντιοξειδωτικών επιδρά διαφορετικά στο IPO και στο TMPUH. Πιο συγκεκριμένα, οι διορθωμένες διαμέτροι φθοράς του μονο-εστέρα IPO παρουσιάζονται αυξημένες μετά την προσθήκη των αντιοξειδωτικών ουσιών με τις μεγαλύτερες μεταβολές να προέρχονται από τα πρόσθετα BHA και DPA, ενώ το BHT είναι αυτό που επηρεάζει σε μικρότερο βαθμό. Αντίθετα, στο TMPUH οι μεταβολές είναι συγκριτικά πολύ χαμηλότερες και εντός της επαναληψιμότητας του οργάνου, η οποία ανέρχεται στα  $\pm 50$   $\mu\text{m}$ . Συνεπώς, από τα δεδομένα αυτά φαίνεται ότι τα αντιοξειδωτικά πρόσθετα έχουν διαφορετική επίδραση στη λιπαντική ικανότητα των μονο-εστέρων και των πολυολ-εστέρων. Όσον αφορά τις επιδράσεις των επιμέρους προστιθέμενων ουσιών στις τριβολογικές ιδιότητες των λιπαινόμενων συστημάτων αυτές δίνονται στον Πίνακας 3.13.



**Διάγραμμα 3.27. Επίδραση της προσθήκης αντιοξειδωτικού στην λιπαντική ικανότητα του IPO.**



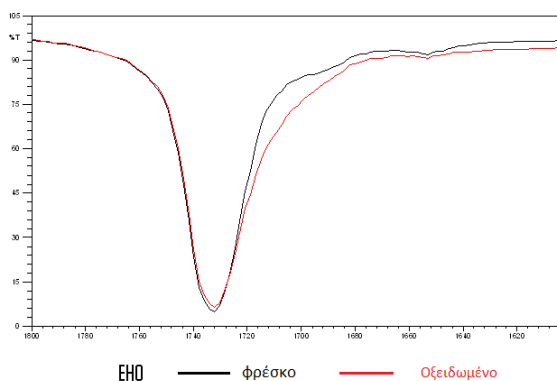
Διάγραμμα 3.28. Επίδραση της προσθήκης αντιοξειδωτικού στην λιπαντική ικανότητα του TMPUH.

Πίνακας 3.13. Αποτελέσματα HFRR για συντελεστή τριβής (CoF) και σχηματισμό λιπαντικής μεμβράνης (Film) για τα IPO και TMPUH μετά την προσθήκη των αντιοξειδωτικών σε συγκέντρωση 0,5% κ.β.

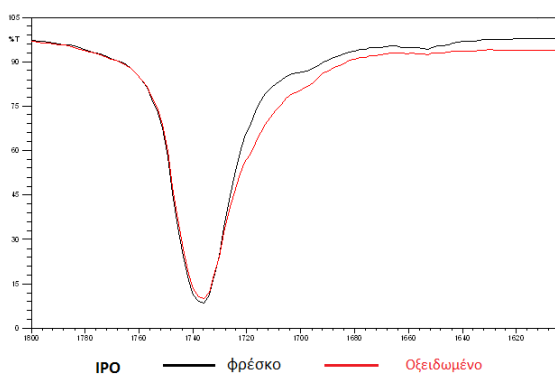
	IPO		TMPUH	
	CoF	Film	CoF	Film
<b><u>BHA</u></b>	0.086	91%	0.068	84%
<b><u>BHT</u></b>	0.084	93%	0.070	80%
<b><u>DTBHQ</u></b>	0.088	92%	0.074	65%
<b><u>PG</u></b>	0.085	92%	0.067	45%
<b><u>PY</u></b>	0.078	90%	0.066	60%
<b><u>DTBHQ</u></b>	-	-	0.080	82%
<b><u>DPA</u></b>	0.085	94%	0.068	79%
<b><u>A</u></b>	0.078	82%	0.078	60%

### 3.6 Ανάλυση Φασμάτων FT IR

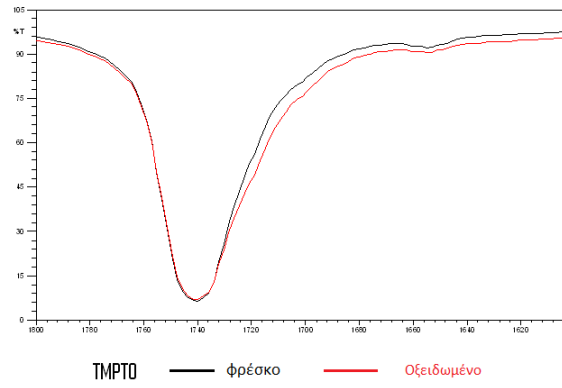
Τα βασικά βιολιπαντικά αναλύθηκαν ως προς τα φάσματα FT – IR πριν και μετά την έκθεσή τους σε επιταχυνόμενα οξειδωτικές συνθήκες. Στις Εικόνες 3.3-3.10, που ακολουθούν, απεικονίζονται συγκριτικά τα φάσματα των βιολιπαντικών που ελήφθησαν με το φασματοφωτόμετρο IRAffinity. Πιο συγκεκριμένα, απεικονίζονται τα φάσματα διαπερατότητας κάθε δείγματος στη φασματική περιοχή μεταξύ των κυματαριθμών 1600 έως 1800  $\text{cm}^{-1}$  καθώς εκεί παρατηρήθηκαν οι σημαντικότερες αλλοιώσεις.



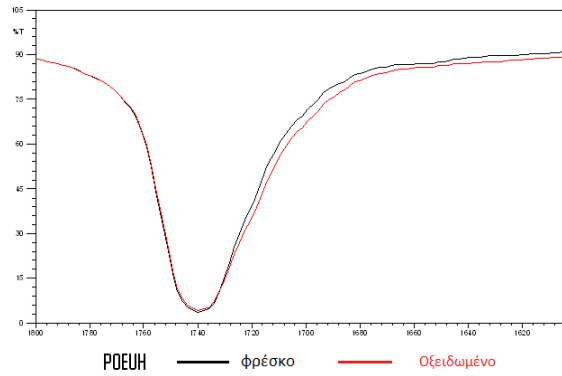
Εικόνα 3.3. Φάσμα διαπερατότητας ΕΗΟ



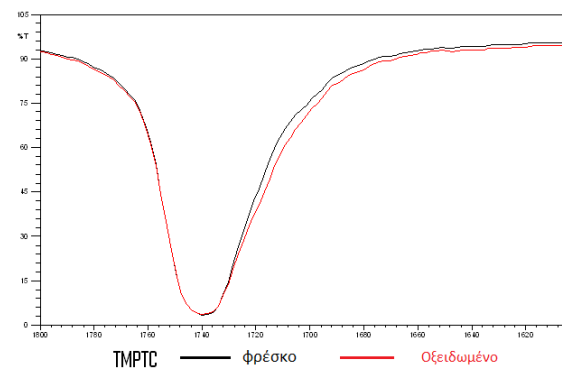
Εικόνα 3.4. Φάσμα διαπερατότητας ΙΡΟ



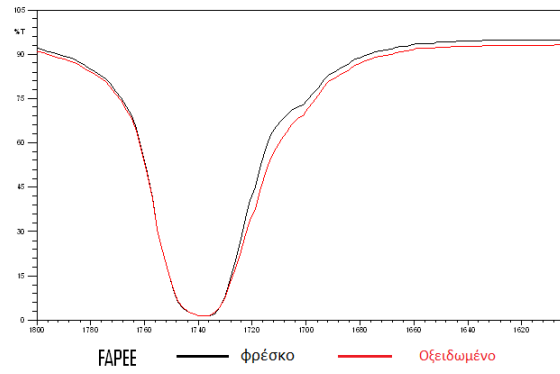
**Εικόνα 3.5.** Φάσμα διαπερατότητας TMPTO



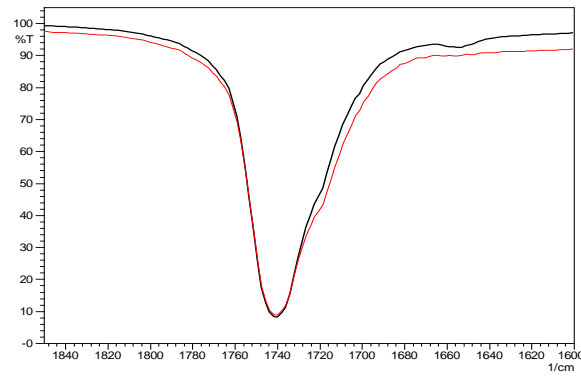
**Εικόνα 3.6.** Φάσμα διαπερατότητας ΡΟΕΥΗ



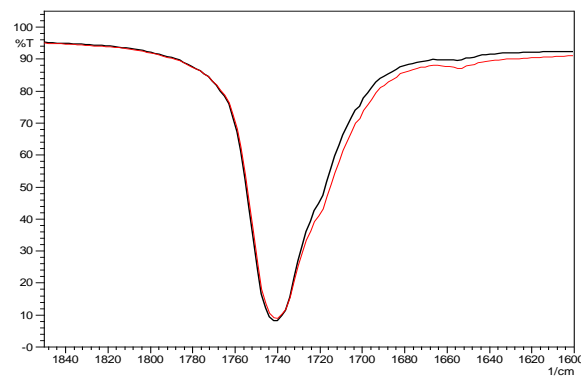
**Εικόνα 3.7.** Φάσμα διαπερατότητας TMPTC



Εικόνα 3.8. Φάσμα διαπερατότητας FAPEE



Εικόνα 3.9. Φάσμα διαπερατότητας POMTME

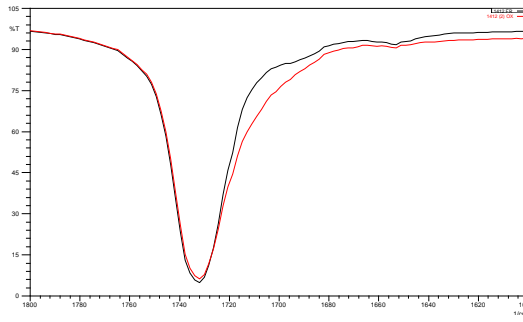


Εικόνα 3.10. Φάσμα διαπερατότητας PALMTME

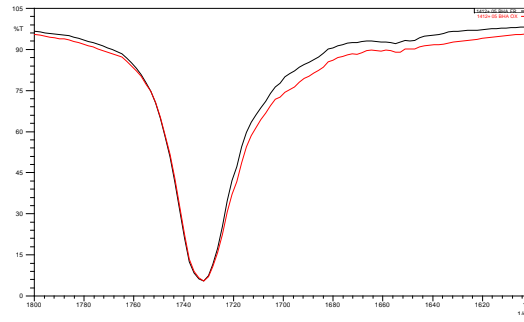
Γενικά οι σημαντικότερες αλλοιώσεις που παρατηρήθηκαν βρίσκονταν στην περιοχή μεταξύ 1680 και 1760  $\text{cm}^{-1}$ . Η κορυφή που απεικονίζεται σε κάθε εικόνα βρίσκεται στα 1745  $\text{cm}^{-1}$ , αναφέρεται στην χαρακτηριστική εστερική ομάδα και η μείωση της απορρόφησης υποδηλώνει διεργασίες υδρόλυσης και γενικά αποδόμησης του εστέρα [44,45]. Στη γειτονική ζώνη απορρόφησης των καρβονυλίων αντίθετα παρατηρείται σε όλα τα δείγματα φάρδεμα της κορυφής και σταδιακή ανάπτυξη της απορρόφησης η οποία είναι ιδιαίτερα εμφανής και είναι αποτέλεσμα της δημιουργίας καρβοξυλικών οξέων καθώς και άλλων προϊόντων της οξείδωσης με καρβονυλομάδα (αλδεΐδες, κετόνες.) [46,47]. Όμως, το παρατηρούμενο φάρδεμα της κορυφής ελαττώνεται όσο αυξάνονται οι εστερικές ομάδες. Είναι πολύ πιο έντονο στα βιολιπαντικά με μονο-εστερική δομή (IPO, EHO) συγκριτικά με τα βιολιπαντικά με τρι-εστερική δομή (TMPTO, TMPUH, TMPTC, POMTMPE & PALMTMPE) και εκείνο με τετρα-εστερική δομή (FAPEE).

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα φάσματα FTIR των βιολιπαντικών στα οποία έχουν προστεθεί τα εξεταζόμενα πρόσθετα σε συγκέντρωση 0,5%. Και πάλι είναι συγκριτικά καθώς αναλύθηκαν πριν και μετά την οξείδωση. Η συγκεκριμένη συγκέντρωση επιλέχθηκε τυχαία καθώς τα φάσματα δεν παρουσίαζαν σημαντικές διαφορές ανά συγκέντρωση.

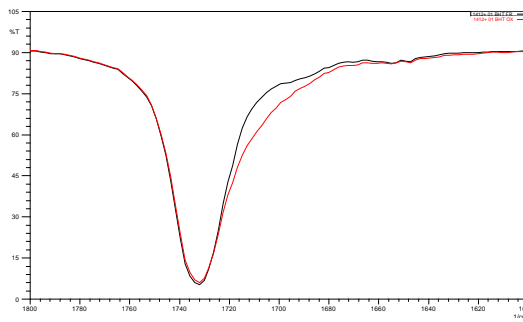
Σκοπός είναι, ο προσδιορισμός των αλλοιώσεων στη σύσταση των βιολιπαντικών με πρόσθετα λόγω της οξείδωσης και κατ' επέκταση η σύγκρισή τους με τις διαφορές που παρατηρήθηκαν στα βασικά λιπαντικά. Παρακάτω ακολουθούν σειρές φασμάτων για κάθε εξεταζόμενο βιολιπαντικό με κάθε αντιοξειδωτικό που χρησιμοποιήθηκε. Η μαύρες γραμμές συμβολίζουν τα αρχικά ενώ οι κόκκινες τα οξειδωμένα βιολιπαντικά.



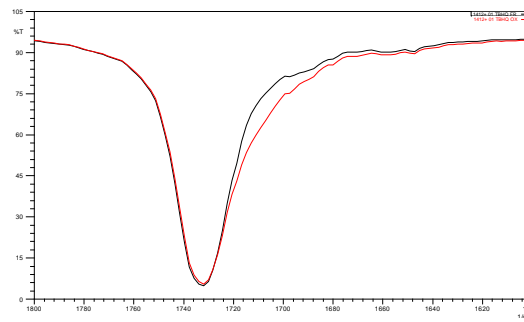
(α)



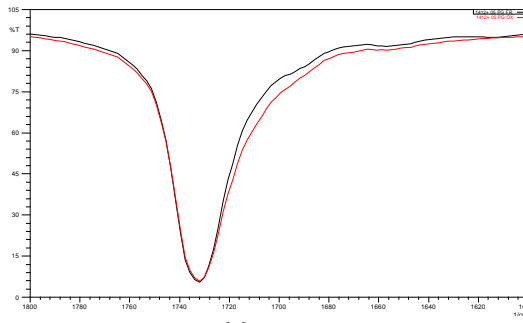
(β)



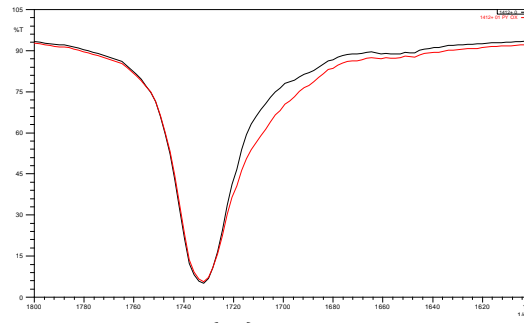
(γ)



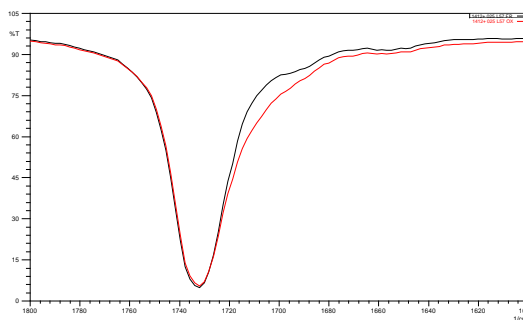
(δ)



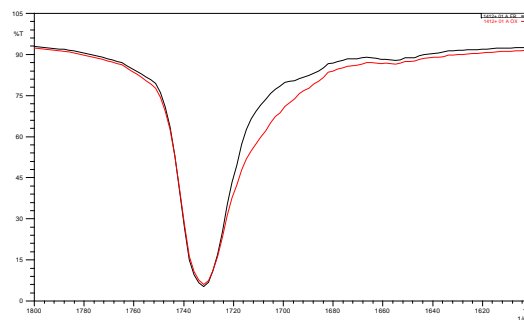
(ε)



(στ)



(ζ)

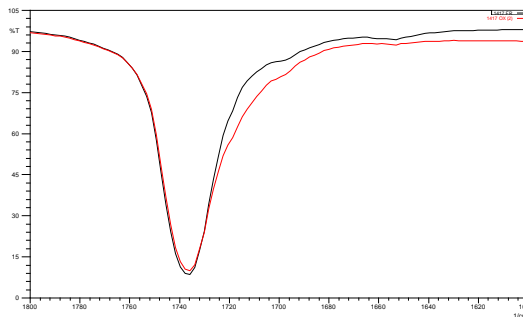


(η)

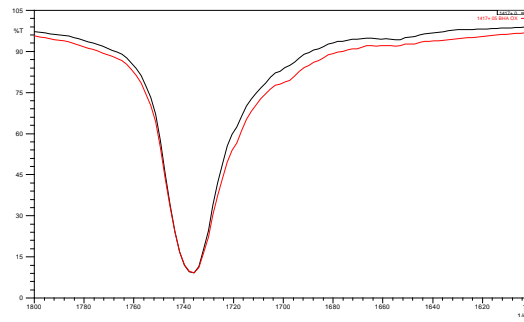
Σειρά Φασμάτων IPO: (α) Χωρίς A/O (β) με BHA

(γ) με BHT (δ) με DTBHQ (ε) με PG

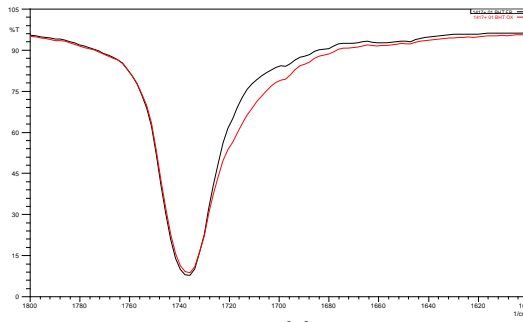
(στ) με PY (ζ) με DPA (η) με A



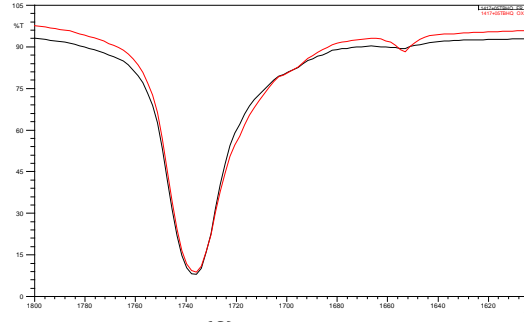
(α)



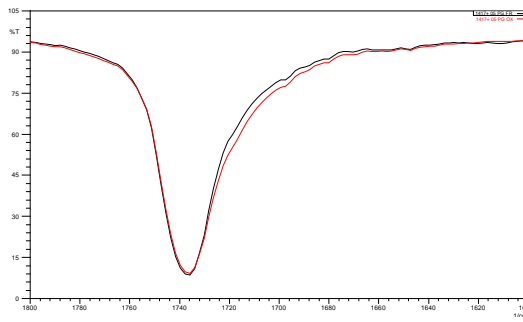
(β)



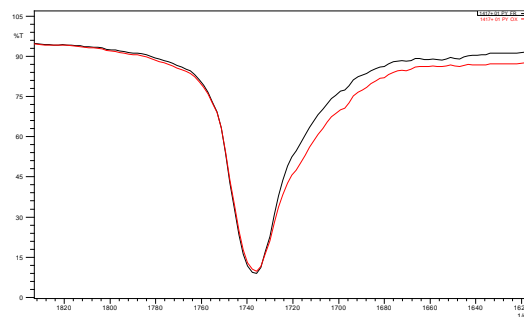
(γ)



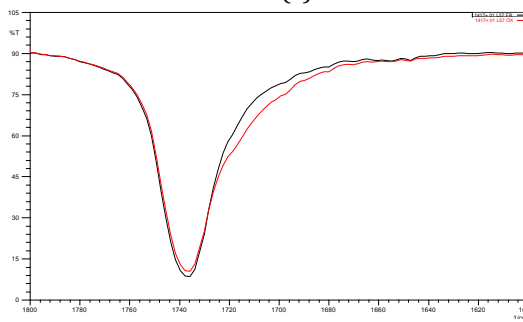
(δ)



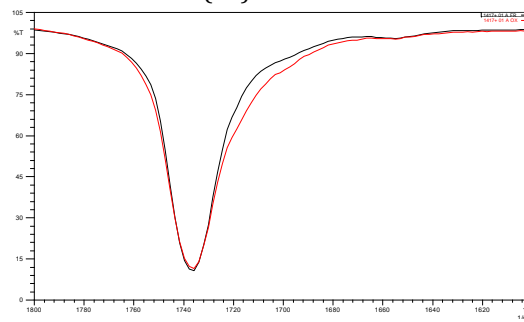
(ε)



(στ)



(ζ)



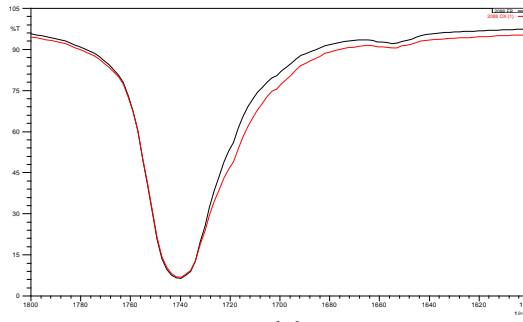
(η)

**Σειρά Φασμάτων ΕΗΘ: (α) Χωρίς Α/Ο (β) με ΒΗΑ**

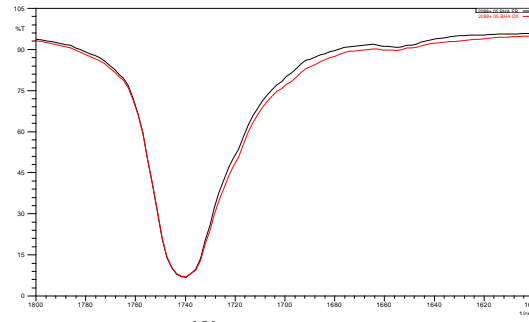
(γ) με ΒΗΤ (δ) με DTΒΗQ (ε) με ΡG

(στ) με ΡΥ(ζ) με DPA (η) με Α

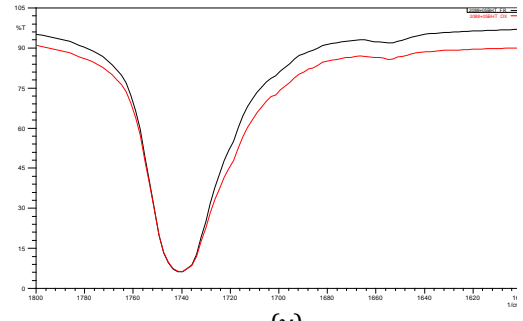




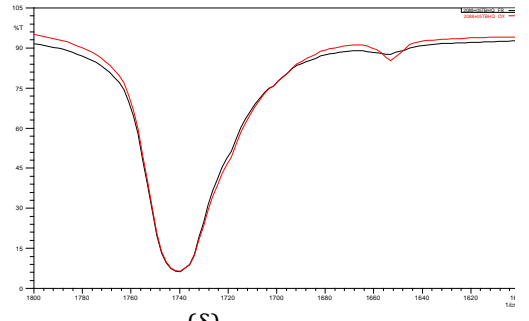
(α)



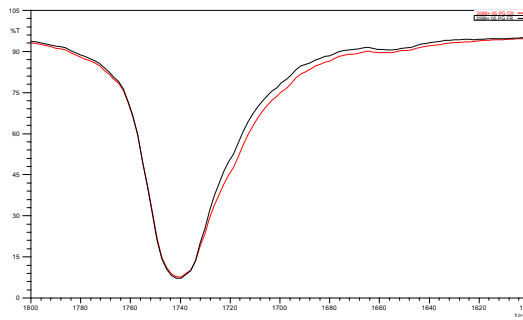
(β)



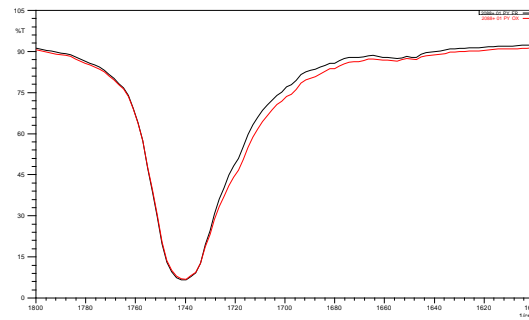
(γ)



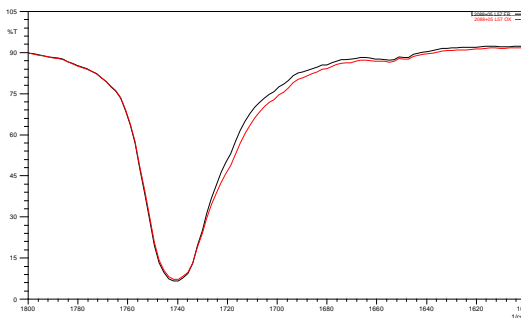
(δ)



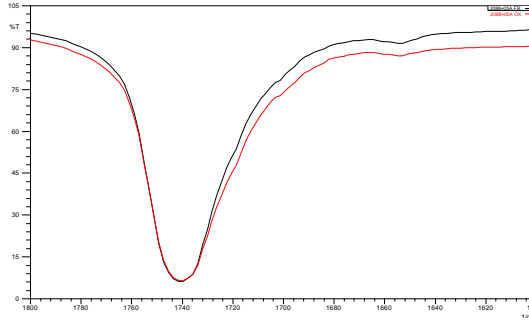
(ε)



(στ)



(ζ)

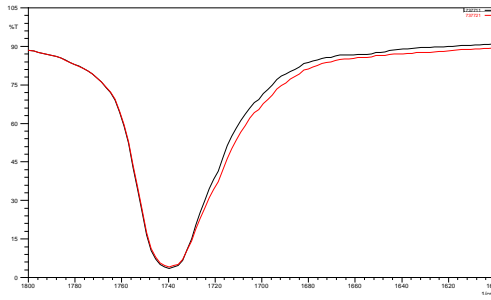


(η)

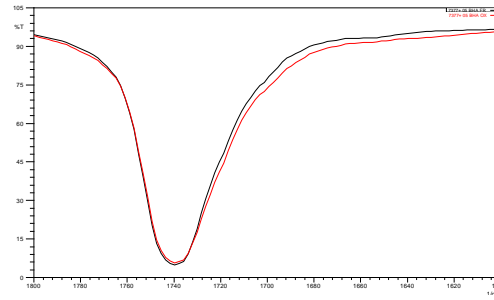
**Σειρά Φασμάτων TMRTO: (α) Χωρίς A/O (β) με BHA**

**(γ) με BHT (δ) με DTBHQ (ε) με PG**

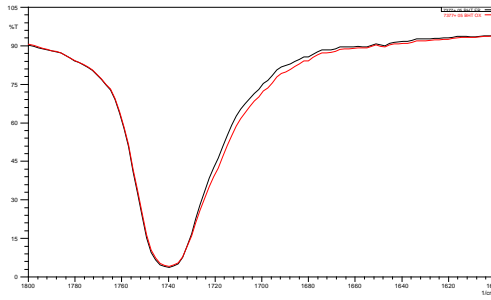
**(στ) με PY (ζ) με DPA (η) με A**



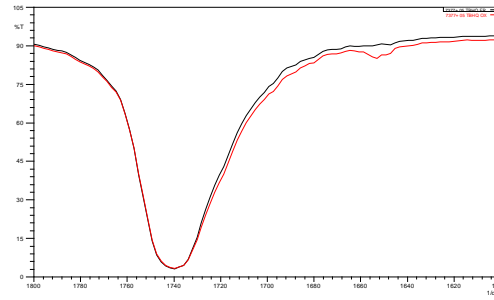
(α)



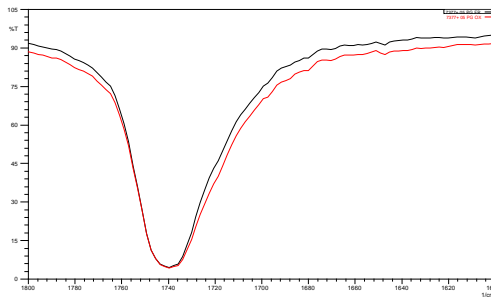
(β)



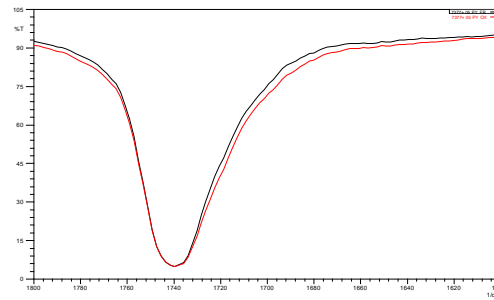
(γ)



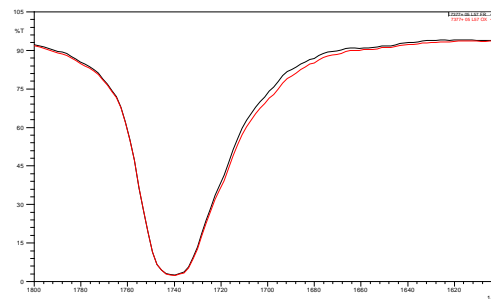
(δ)



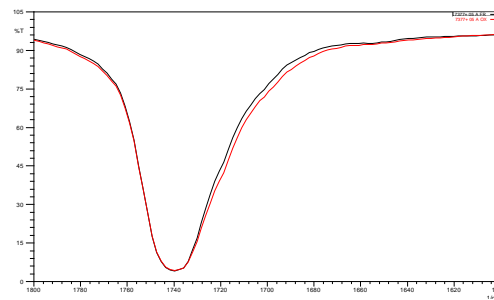
(ε)



(στ)



(ζ)

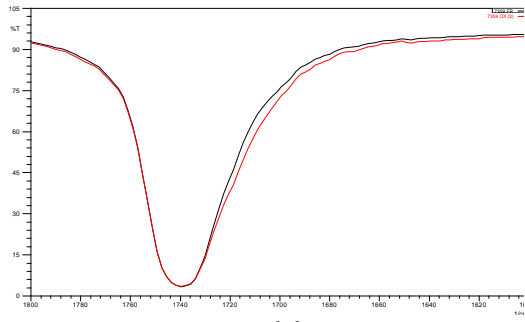


(η)

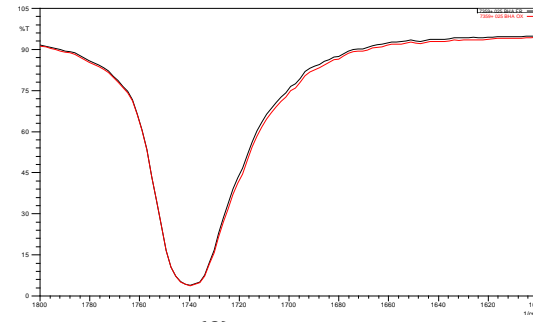
**Σειρά Φασμάτων TMRUH: (α) Χωρίς A/O (β) με BHA**

(γ) με BHT (δ) με DTBHQ (ε) με PG

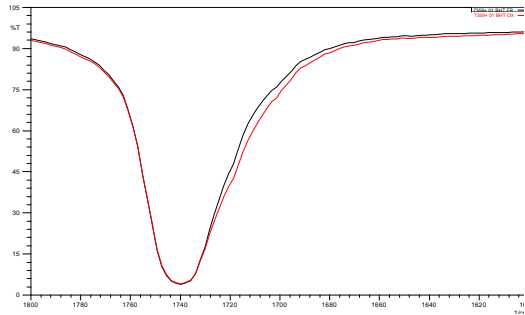
(στ) με PY(ζ) με DPA (η) με A



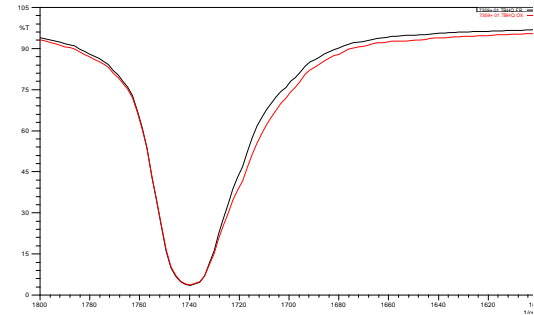
(α)



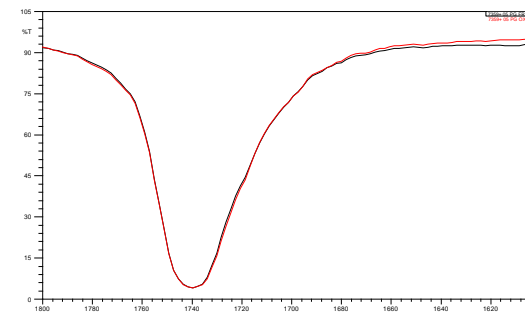
(β)



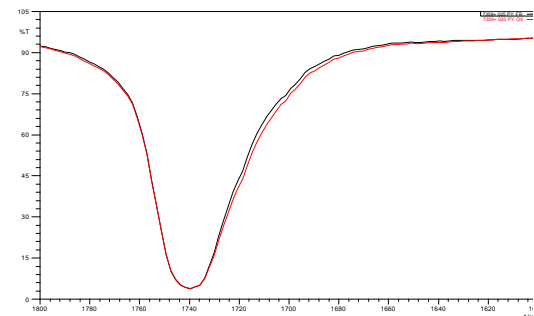
(γ)



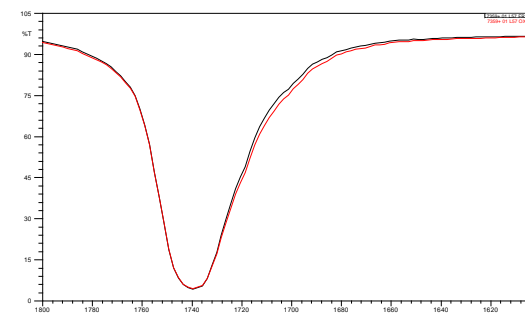
(δ)



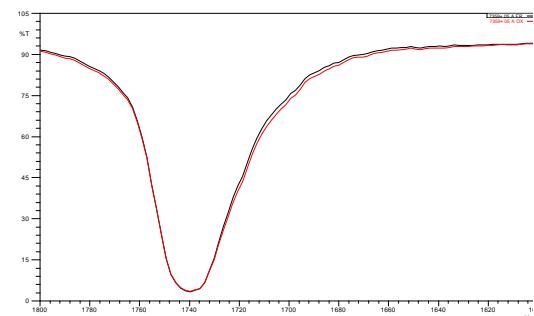
(ε)



(στ)



(ζ)

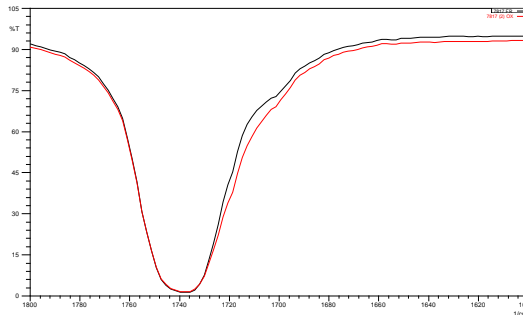


(η)

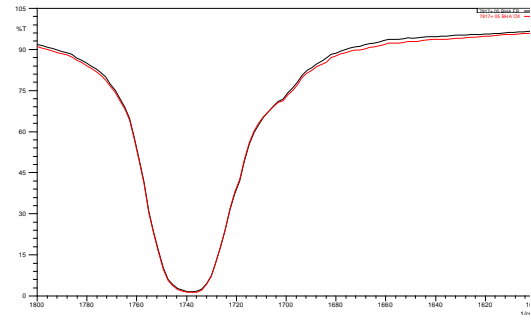
**Σειρά Φασμάτων TMPTC: (α) Χωρίς A/O (β) με BHA**

(γ) με BHT (δ) με DTBHQ (ε) με PG

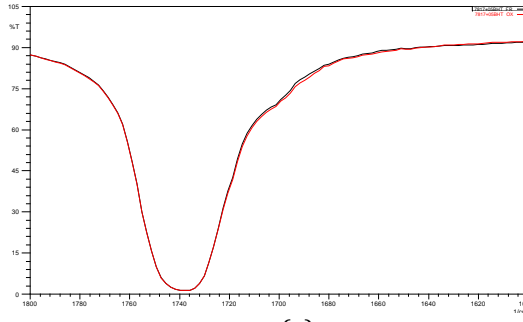
(στ) με PY(ζ) με DPA (η) με A



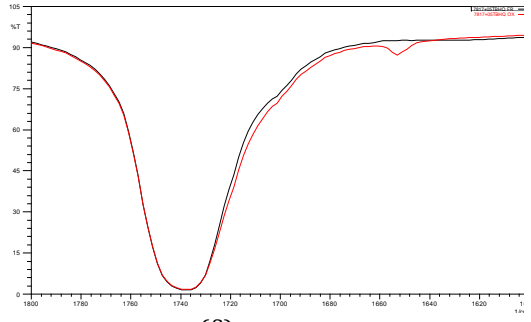
(α)



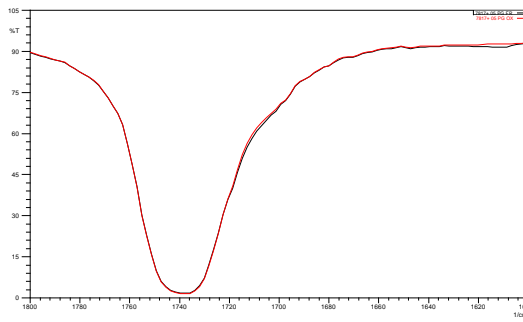
(β)



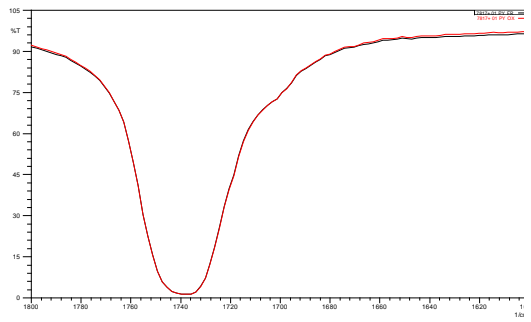
(γ)



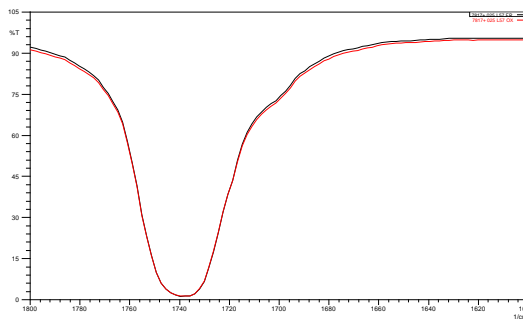
(δ)



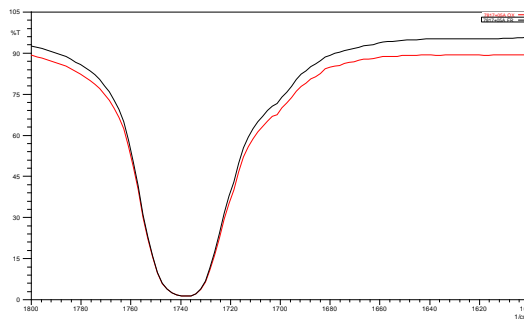
(ε)



(στ)



(ζ)



(η)

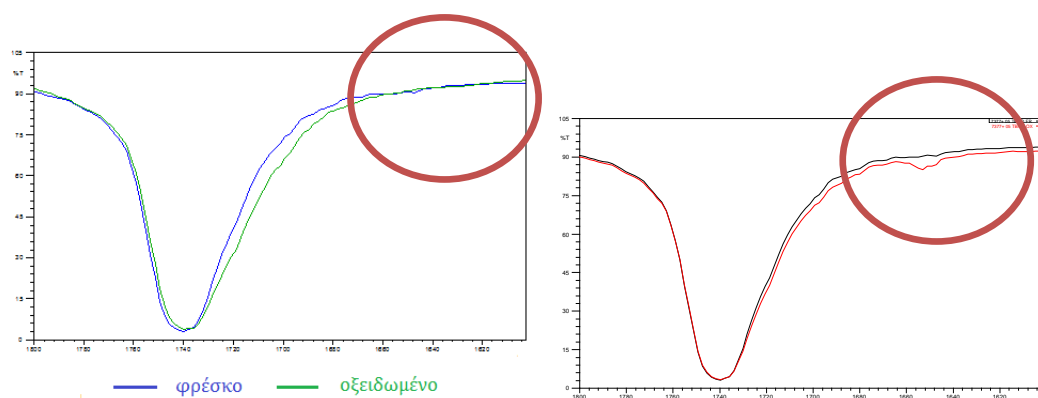
**Σειρά Φασμάτων FAPEE: (α) Χωρίς A/O (β) με BHA**

(γ) με BHT (δ) με DTBHQ (ε) με PG

(στ) με PY (ζ) με DPA (η) με A

Γενικά, η προσθήκη των αντιοξειδωτικών δημιουργεί κάποιες ποιοτικές διαφορές, όπως αναμενόταν. Οι καμπύλες του τετρα-εστέρα (FAPEE) φαίνονται να σταθεροποιούνται με την πλειονότητα των προσθέτων. Είναι ενδεικτικό καθώς η οξειδωτική σταθερότητά του ενισχύθηκε με όλα τα πρόσθετα.

Στα φάσματα που αναφέρονται στο πρόσθετο DTBHQ μπορεί να δει κανείς το σχηματισμό μιας νέας κορυφής η οποία απουσιάζει από τα υπόλοιπα. Αυτό ενισχύει την υπόθεση πως το DTBHQ αποδομείται λόγω της θερμικής του αστάθειας κατά την οξείδωση των δειγμάτων στο RSSOT. Γι αυτό δεν καταφέρνει να ενισχύει τα βιολιπαντικά με τη μέθοδο RSSOT. Για να εξακριβωθεί αυτό, οξειδώθηκε ένα δείγμα TMPUH με πρόσθετο DTBHQ στο Rancimat και ύστερα ελέγχθηκε το φάσμα FT-IR. Όπως φαίνεται παρακάτω η κορυφή απουσιάζει από το φάσμα επομένως το φαινόμενο αυτό οφείλεται στις συνθήκες λειτουργίας του PetroOxy.



Το αντιοξειδωτικό BHA καταφέρνει να μειώσει το φάρδεμα της καμπύλης που παρατηρήθηκε σε κάθε βιολιπαντικό. Ταυτόχρονα, είχε χαρακτηριστεί ως πολύ αποδοτικό αντιοξειδωτικό καθώς ενίσχυε κάθε βιολιπαντικό. Επομένως, φαίνεται να σταθεροποιεί σε μεγάλο βαθμό τα βιολιπαντικά.

Όσον αφορά τα φάσματα των προσθέτων BHT και PY, παρατηρείται πως τα δύο αντιοξειδωτικά έχουν παρόμοια συμπεριφορά. Στους μονο-εστέρες (IPO, EHO) τους οποίους ενίσχυαν σε πολύ μεγάλο βαθμό ως προς την αντίσταση στην οξείδωση, περιορίζουν ελαφρώς το φάρδεμα (περισσότερο το PY) ενώ στους τρι-εστέρες με μικρές εξαιρέσεις φαίνεται να μην προκαλούν ιδιαίτερες μεταβολές.

Το DPA προκαλεί αισθητή μείωση στο φάρδεμα των καμπυλών των TMPTC και FAPEE. Αντιθέτως, τα φάσματα των υπόλοιπων βιολιπαντικών δείχνουν σχεδόν αμετάβλητα. Επομένως, διαπιστώνεται και πάλι η καλή σχέση που αναπτύσσει το πρόσθετο με τα συγκεκριμένα βιολιπαντικά.

Τέλος, το A το οποίο ήταν ανάμεσα στα αποδοτικότερα αντιοξειδωτικά καθώς κατάφερε να επεκτείνει το χρόνο ζωής των περισσότερων βιολιπαντικών σε ικανοποιητικό βαθμό φαίνεται σε μερικές περιπτώσεις να ενισχύει το φάρδεμα των καμπυλών ενώ σε άλλες περιπτώσεις να μην προξενεί καμία ιδιαίτερη μεταβολή.

# Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup>

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

---

Η παρούσα διπλωματική εργασία είχε ως βασικό αντικείμενο τη μελέτη της οξειδωτικής σταθερότητας διαφορετικών τύπων βιολιπαντικών παρουσία ή μη αντιοξειδωτικών προσθέτων. Κατ' επέκταση μελετήθηκαν οι μεταβολές που δύναται να προκαλέσει τόσο η οξείδωση όσο και η προσθήκη οξειδωτικών σε συγκεκριμένες ιδιότητες των βιολιπαντικών. Τα βασικά βιολιπαντικά που εξετάστηκαν ήταν εμπορικά διαθέσιμα καθώς και δυο εργαστηριακά και είχαν μονο-εστερική (IPO, EHO), τρι-εστερική (TMPTO, TMPUH, TMPTC, POMTMPE, PALMTME) ή τετρα-εστερική δομή (FAPEE) και διαφορετικό προφίλ λιπαρών οξέων. Τα αντιοξειδωτικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν εμπορικά διαθέσιμα φαινολικού τύπου (BHA, BHT, DTBHQ, PG, PY, DTBHHC) και βάσεως αρωματικής αμίνης (DPA). Επίσης, αξιολογήθηκε ως αντιοξειδωτικό πρόσθετο ένα εργαστηριακά παρασκευασμένο αρωματικό αμίδιο(A). Κάθε βιολιπαντικό αναμείχθηκε με κάθε αντιοξειδωτικό σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις κατά βάρος (0,1% ,0,25% , 0,5%), με μόνη εξαίρεση το DTBHHC το οποίο προστέθηκε μόνο στα βιολιπαντικά TMPUH, TMPTC και FAPEE. Τα προαναφερθέντα βιολιπαντικά αναλύθηκαν ως προς την οξειδωτικής τους σταθερότητα με τις μεθόδους επιταχυνόμενης οξείδωσης RSSOT και Rancimat. Εν συνεχεία τόσο τα αρχικά όσο και τα οξειδωμένα δείγματα με τη μέθοδο RSSOT αναλύθηκαν με σκοπό να προσδιοριστούν οι αλλαγές που προέκυψαν σε ιδιότητες όπως ο αριθμός οξύτητας και η λιπαντική ικανότητα. Επιπλέον, αναλύθηκαν σε συσκευή υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) και πραγματοποιήθηκε σύγκριση των φασμάτων ώστε να υποδειχθούν οι σχετικές ποιοτικές μεταβολές στη σύστασή τους. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας εργασίας μπορούν να συνοψιστούν στα εξής:

Η μελέτη της οξειδωτικής σταθερότητας των βασικών βιολιπαντικών έδειξε πως αυτή επηρεάζεται από το βαθμό ακορεστότητας των περιεχόμενων λιπαρών

οξέων αλλά επίσης και από τη γενικότερη δομή του ελαιοχημικού εστέρα. Η οξειδωτική σταθερότητα με βάση τη δομή φαίνεται πως ακολουθεί την εξής γενική σειρά: μονο-εστέρες < τρι-εστέρες < τετρα-εστέρες. Η ταξινόμηση αυτή παρατηρήθηκε τόσο στους προσδιορισμούς με τη μέθοδο RSSOT όσο και στις μετρήσεις με τη συσκευή Rancimat, γεγονός που υποδηλώνει πως τουλάχιστον για τα βασικά βιολιπαντικά, απουσία προσθέτων, οι δύο μέθοδοι βρίσκονται σε σχετική συμφωνία.

Η προσθήκη των αντιοξειδωτικών ουσιών στις περισσότερες περιπτώσεις μείωσε το ρυθμό οξείδωσης των βιολιπαντικών βελτιώνοντας τη σταθερότητά τους. Η επίδραση των ουσιών αυτών εξαρτάται τόσο από τη σύνθεση και τη συγκέντρωση στην οποία προστίθενται όσο και από τον τύπο του βιολιπαντικού που καλούνται να αναβαθμίσουν. Σε γενικές γραμμές η αύξηση της συγκέντρωσης του προσθέτου οδήγησε σε αύξηση του χρόνου επαγωγής στις μετρήσεις με τη μέθοδο RSSOT, με εξαίρεση τα βιολιπαντικά TMPTC και FAPEE. Στο πρώτο, η μεγαλύτερη βελτίωση επήλθε με δύο από τα εξεταζόμενα αντιοξειδωτικά (DPA και A) στη χαμηλότερη συγκέντρωση (0,1% κ.β.), ενώ στο δεύτερο, παρατηρήθηκε ισχυρότερη δράση των αντιοξειδωτικών στις συγκεντρώσεις 0.1% κβ και 0,25% κ.β. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζει τα αντιοξειδωτικά που παρουσίασαν την καλύτερη επίδοση ανά τύπο βιολιπαντικού και ανά συγκέντρωση.

	0.1%κ.β.	0.25% κ.β.	0.5% κ.β.
<b>IPO</b>	BHA	A	A, BHT,PY
<b>EHO</b>	A	A	BHT
<b>TMPTO</b>	BHA	BHA	BHA
<b>TMPUH</b>	BHA	BHA	PY, BHA
<b>TMPTC</b>	DPA, BHA	DPA, BHA	PY, A
<b>FAPEE</b>	DPA, A	A	DPA
<b>POMTMPE</b>	-	-	A
<b>PALMTMPE</b>	-	-	A, BHT



Με βάση τα αποτελέσματα των μετρήσεων οξειδωτικής σταθερότητας στις μεθόδους RSSOT και Rancimat η δράση των προσθέτων μπορεί να αναλυθεί σύμφωνα με τα παρακάτω

- Τα PY και BHT είναι ιδιαίτερα δραστικά αντιοξειδωτικά στο RSSOT και φαίνεται να ωφελούν κυρίως τους μονο-εστέρες σε υψηλή συγκέντρωση. Σε ηπιότερες συνθήκες οξείδωσης (Rancimat) το PY επιβεβαιώνει την ισχυρή του δράση όμως το BHT επιδεικνύει συνολικά χαμηλότερη επίδοση.
- Το BHA είναι επίσης ένα αρκετά αποτελεσματικό αντιοξειδωτικό ακόμα και σε χαμηλή συγκέντρωση και αποδεικνύεται αρκετά αποδοτικό με τους πολυολ-εστέρες.
- Το PG παρουσιάζει ικανοποιητική αντιοξειδωτική δράση με τη μέθοδο RSSOT. Η δραστικότητά του αυξάνεται στις συνθήκες λειτουργίας του Rancimat ειδικά στους μονο-εστέρες.
- Το DTBHHC συγκριτικά δεν καταφέρνει να ενισχύσει ικανοποιητικά τα βιολιπαντικά στα οποία προστέθηκε ενώ η συγκέντρωση δεν φάνηκε να μεταβάλλει σημαντικά την αύξηση του χρόνου επαγωγής.
- Το DTBHQ αποδείχθηκε το ελάχιστο αποτελεσματικό πρόσθετο στη μέθοδο RSSOT λόγω πιθανής απενεργοποίησης / θερμικής αστάθειας του στις έντονες συνθήκες μέτρησης. Αντιθέτως στη μέθοδο Rancimat αποκτά ικανοποιητική δράση και είναι πιο αποδοτικό στη μείωση του ρυθμού οξείδωσης σε σύγκριση με το BHT.
- Η αρωματική αμίνη DPA παρά το γεγονός ότι δίνει πολύ καλά αποτελέσματα σε χαμηλή συγκέντρωση στα TMPTC και FAPEE εντούτοις δεν είναι ικανή να αναβαθμίσει την οξειδωτική σταθερότητα όλων των βιολιπαντικών και ειδικά αυτών που περιέχουν ακόρεστα λιπαρά οξέα στη δομή τους.
- Τέλος το εργαστηριακά παρασκευασμένο αρωματικό αμίδιο A αποδείχθηκε είναι ιδιαίτερα ικανό αντιοξειδωτικό αντάξιο των PY και

BHT ως προς τους μονο-εστέρες ενώ ενισχύει ουσιαστικά και τα υπόλοιπα βιολιπαντικά σε μεγάλες συγκεντρώσεις.

Αναφορικά με τη σχετική δραστικότητα των εξεταζόμενων προσθέτων στη μέγιστη συγκέντρωση του 0,5% κβ, η γενική σειρά στη μέθοδο RSSOT βρέθηκε να είναι:  $A \approx BHT \approx PY > BHA > PG > DPA \approx DTBHHC \gg DTBHQ$ . Αντιθέτως στη μέθοδο Rancimat η σειρά δραστικότητας - με βάση όσα αποτελέσματα ήταν δυνατόν να αποτυπωθούν - ήταν  $PY > PG > A > BHA > DTBHQ > BHT$  που είναι παρεμφερής με τη δράση αυτών των προσθέτων σε μελέτες που αφορούν στα λιπίδια. Παρατηρείτε, συνεπώς ότι η σχετική δραστικότητα κάποιων αντιοξειδωτικών μεταβάλλεται με τις συνθήκες επιταχυνόμενης οξείδωσης. Λαμβάνοντας υπόψη τους περιορισμούς της μεθόδου Rancimat (μη δυνατότητα εφαρμογής σε πετρελαιοειδή και πεπερασμένοι χρόνοι εξέτασης) η μέθοδος RSSOT κρίνεται ως καταλληλότερη για τη συγκριτική αξιολόγηση δειγμάτων - και ειδικά αυτών που παρουσιάζουν μεγάλους χρόνους επαγωγής. Επομένως, θα είχε νόημα η περαιτέρω διερεύνηση και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες με τη μέθοδο RSSOT.

Εξετάζοντας τη δυνατότητα των αντιοξειδωτικών προσθέτων να προσδώσουν οξειδωτική σταθερότητα ανάλογη με αυτή των συμβατικών ορυκτελαίων, παρατηρήθηκε ότι οι ακόρεστοι μονο -και τρι- εστέρες δεν ενισχύονται σε τέτοιο βαθμό τουλάχιστον υπό τις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις. Από την άλλη μεριά ο κορεσμένος τρι-εστέρας TMPTC παρουσίασε ίδια και καλύτερη συμπεριφορά ειδικά με το αντιοξειδωτικό DPA σε συγκέντρωση 0,1% κ.β., ενώ ο τετρα-εστέρας FAPEE κατάφερε να δώσει αποτελέσματα ανώτερα του συμβατικού ορυκτελαίου με όλους τους συνδυασμούς προσθέτων, εξαιρουμένου του DTBHQ.

Από τις μετρήσεις του αριθμού οξύτητας τόσο στα εμπορικά όσο και στα εργαστηριακά βιολιπαντικά συμπεραίνεται πως ενώσεις όπως οι αρωματικές αμίνες (DPA) και τα αρωματικά αμίδια (A) έχουν μηδαμινή επίδραση. Αντιθέτως τα φαινολικού τύπου αντιοξειδωτικά αυξάνουν συγκριτικά την οξύτητα των βιολιπαντικών, και ειδικότερα των τρι-εστέρων, με το PG να έχει ιδιαίτερα αρνητική επίπτωση στον αριθμό οξύτητας. Η μελέτη της επίδρασης της οξείδωσης έδειξε πως επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τον αριθμό οξύτητας των

βασικών βιολιπαντικών και ακόμα περισσότερο των βιολιπαντικών παρουσία προσθέτων. Η ποσοστιαία μεταβολή, πάντως, φάνηκε να είναι αντιστρόφως ανάλογη του αρχικού αριθμού οξύτητας

Η ανάλυση της λιπαντικής ικανότητας των βιολιπαντικών έδειξε πως η διαδικασία της οξείδωση υποβαθμίζει αισθητά την λιπαντική ικανότητα των δειγμάτων. Παράλληλα, η προσθήκη των αντιοξειδωτικών προκαλεί μια σχετική μείωση στη λιπαντική ικανότητα των μονο-εστέρων, ενώ στους πολυολ-εστέρες δεν παρατηρείται ουσιαστική μεταβολή.

Η ανάλυση των φασμάτων FTIR έδειξε ότι υπό την επίδραση της διαδικασίας οξείδωσης οι κύριες μεταβολές στη δομή των βιολιπαντικών έχουν να κάνουν με την ελάττωση της απορρόφησης στη χαρακτηριστική ομάδα των εστέρων - που οφείλεται στην αποδόμηση του - και στη σταδιακή ανάπτυξη κορυφών στις ζώνη απορρόφησης των καρβονυλίων ως αποτέλεσμα της δημιουργίας καρβοξυλικών οξέων καθώς και άλλων προϊόντων της οξείδωσης με καρβονυλομάδα (αλδεΐδες, κετόνες). Οι μεταβολές αυτές ήταν συγκριτικά πιο εμφανείς στα μονο-εστερικού τύπου βιολιπαντικά.

Με βάση τα παραπάνω, θα μπορούσαν να γίνουν προτάσεις για μελλοντική μελέτη όπως:

- Εκτενέστερη διερεύνηση της αντιοξειδωτικής δράσης ουσιών της οικογένειας των αρωματικών αμιδίων, όπως το εργαστηριακό πρόσθετο A, που έδειξε ιδιαίτερα ικανοποιητικά αποτελέσματα.
- Εξέταση της οξειδωτικής σταθερότητας των βιολιπαντικών υπό την επίδραση των δευτερογενών αντιοξειδωτικών τα οποία χρησιμοποιούνται συνήθως και ως πρόσθετα πολλαπλών χρήσεων.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

---

1. Bartz W. J.(1998), Lubricants and the environment *Tribology International* 31 (1-3), 35-47,
2. Honary L.A.T. and Richter E. (2011), *Biobased Lubricants and Greases: Technology and Products* , John Wiley & Sons, ISBN: 978-0-470-74158-0, 1st Ed
3. Theodori D., Saft R.J., Krop H., van Broekhuizen P.(2004), *Background Document-Development of criteria for the award of the European Eco-label to lubricants* Amsterdam
4. Luther R., (2016), European activities regarding standardization of bio-lubricants, *Proceedings of the 20th International Colloquium Tribology*, TAE
5. Mobarak, H. M., et al. (2014), The prospects of biolubricants as alternatives in automotive applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 33, 34-43.
6. Coe C., (2012), NLGI Grease production survey, *Proceedings of the 26th ELGI AGM*
7. prEN16807 (2014), *Liquid petroleum products – Bio-lubricants –Criteria and requirements of bio-lubricants and biobased lubricants*
8. *Vessel general permit for discharges incidental to the normal operation of vessels (VGP)*, EPA, 2013
9. ELGI, *WG Biobased Greases*, [www.elgi.org](http://www.elgi.org)
10. 2011/381/EE Απόφαση της Επιτροπής της 24ης Ιουνίου 2011 περί καθορισμού οικολογικών κριτηρίων για την απονομή του οικολογικού σήματος της ΕΕ σε λιπαντικά
11. Erhan S.Z -ed.(2005), *Industrial uses of vegetable oils* AOCS Press ISBN 1-893997-84-7
12. Nagendramma, P. and Kaul, S, (2012) *Development of ecofriendly/biodegradable lubricants: An overview"*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(1), 764- 774,
13. Wagner H., Luther R., Mang T.(2001), *Lubricant base fluids based on renewable raw materials - Their catalytic manufacture and modification*, *Applied Catalysis A: General* 221, 429-442
14. Salimon, J., Nadia S., and Emad Y. (2010), *Biolubricants: raw materials, chemical modifications and environmental benefits."* *European Journal of Lipid Science and Technology* 112, 519-530
15. Miles P. (1998), *Synthetics versus Vegetable Oils: Applications, Options, and Performance*, *Journal of synthetic lubrication*, 15 (1), 43-52
16. Dodos, G.S., Anastopoulos, G., and Zannikos, F., (2010), *Tribological Evaluation of Biobased Lubricant Basestocks from Cottonseed and Soybean Oils*, *SAE Int. J. Fuels Lubr.* 3(2), 378-385
17. Dodos G.S., Karonis D., Zannikos F. and Lois E., (2014), *Biolubricants Production from Renewable Feedstocks* , *FEB*, 23 (11), 2712 - 2717,
18. Dodos, G. S., Karonis, D., Zannikos, F., & Lois, E. (2015). *Renewable fuels and lubricants from Lunaria annua L. Industrial Crops and Products*, 75, 43-50.

19. Dodos, G. S., et al.,(2012). Production of biobased lubricant basestocks with improved performance, SAE Technical Paper 2012-01-1620
20. Frankel E.N., (1980), Lipid Oxidation , Pray. Lipid Res. 19, 1-22,
21. Knothe G.(2002), Structure indices in FA chemistry. How relevant is the iodine number. Am. Oil Chem Soc, 79, 847–54
22. Rudnick, Leslie R. (2010), Lubricant additives: chemistry and applications. CRC Press,. ISBN: 978-1-4200-5964-9
23. Aguilar, G., G. Mazzamaro, and M. Rasberger (2010), Oxidative degradation and stabilisation of mineral oil-based lubricants." Chemistry and Technology of Lubricants. Springer Netherlands, 2010. ISBN: 978-1-4020-8662-5
24. Ross L., Barclay R. and Vinqvist M.L. (2003), Phenols as antioxidants, In the Chemistry of Phenols, John Wiley & Sons., ISBN: 0-471-49737-1,
25. Denisov, E. T., and Igor B. Afanas' ev, (2010), Oxidation and antioxidants in organic chemistry and biology. CRC press, ISBN: 978-0-8247-5356-6
26. Rizvi, Syed Q.A. (2009), Lubricant Chemistry, Technology, Selection, and Design. West Conshohocken: ASTM International, ISBN: 978-0-8031-7000-1
27. Wiklund, P., (2007), The response to antioxidants in base oils of different degrees of refining. Lubrication Science 19 (3), 169-182,
28. Deligiannis, A., Anastasakos, A., Anastopoulos, G., Dodos, G.S and Zannikos F., (2013), Effectiveness of Various Phenolic Compounds (Commercial and Non-Commercial) on Biodiesel Oxidation Stability, *SAE Technical Paper 2013-01-1128*,
29. Rizwanul Fattah, I. M., et al. (2014), Effect of antioxidants on oxidation stability of biodiesel derived from vegetable and animal based feedstocks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 30, 356-370,
30. Dodos, G.S, (2016), Study on a New Oxidation Stability Method for Lubricating Greases by Employing the Rapid Small Scale Oxidation Test, Presented at the NLGI 83rd Annual Meeting
31. EN14112, Fat and oil derivatives. Fatty acid methyl esters (FAME). Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)
32. ASTM D7545, Standard Test Method for Oxidation Stability of Middle Distillate Fuels—Rapid Small Scale Oxidation Test (RSSOT)
33. EN 16091, Liquid petroleum products. Middle distillates and fatty acid methyl ester (FAME) fuels and blends. Determination of oxidation stability by rapid small scale oxidation method
34. Dodos G.S., (2014) A New Approach for Measuring Oxidation Stability of Lubricating Greases, Eurogrease (3), 6-14
35. EN 14104, Fat and oil derivatives. Fatty acid methyl esters (FAME). Determination of acid value
36. ISO 12156-1, Assessment of lubricity using the high-frequency reciprocating rig (HFRR) -- Part 1: Test method
37. Tang, H., et al. (2008), The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of biodiesel, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 85 (4) ,373-382

38. Hamama, A. A., and Wassef W. N. "Thermal decomposition of some phenolic antioxidants." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 39, 6 (1991): 1063-1069.
39. Fox, N. J., and Stachowiak G. W., "Vegetable oil-based lubricants—a review of oxidation." *Tribology international* 40.7: 1035-1046, 2007
40. Becker, R., and A. Knorr., (1996) An evaluation of antioxidants for vegetable oils at elevated temperatures, *Lubrication Science* 8.2, 95-117,
41. Cuvelier, M. E., Richard, H., & Berset, C. (1992). Comparison of the antioxidative activity of some acid-phenols: structure-activity relationship. *Bioscience, biotechnology, and biochemistry*, 56(2), 324-325.
42. Stachowiak G., Batchelor A.W. (2005), *Engineering Tribology*, Third Edition Elsevier. ISBN: 978-0-7506-7836 0
43. Dodos, G. S., Deligiannis, A., Karonis, D., & Zannikos, F. (2013). Impact of oxidation on lubricating properties of biodiesel blends. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*, 6(2013-01-2596), 657-667.
44. Stromberg N., Saramat A., Eriksson H. (2013), Biodiesel degradation rate after refueling. *Fuel* 105 301-305
45. Karis, T. E., Miller, J. L., Hunziker, H. E., De Vries, M. S., Hopper, D. A., & Nagaraj, H. S. (1999). Oxidation chemistry of a pentaerythritol tetraester oil. *Tribology transactions*, 42(3), 431-442.
46. Conceicua M.M., Fernandes V.J. Jr, Araujo A.S., Farias M.F., Santos I.M.G., Souza A.G, (2007) Thermal and Oxidative Degradation of Castor Oil Biodiesel, *Energy & Fuels* 21, 1522-1527
47. Araújo S.V., Rocha B.S., Murilo F., Luna T., Rola E.M. Jr., Azevedo D.C.S., Cavalcante C.L. Jr (2011), FTIR assessment of the oxidation process of castor oil FAME submitted to PetroOXY and Rancimat methods, *Fuel Processing Technology* 92, 1152-1155

