

# Universidad de Huelva

Departamento de Ingeniería Química, Química Física y  
Ciencias de los Materiales



## Desarrollo de formulaciones de grasas lubricantes biodegradables basadas en aceites vegetales y derivados celulósicos

Memoria para optar al grado de doctora  
presentada por:

**Nuria Núñez Carballar**

Fecha de lectura: 5 de febrero 2016

Bajo la dirección de los doctores:

José María Franco Gómez

Concepción Valencia Barragán

Huelva, 2016



DESARROLLO DE  
FORMULACIONES DE  
GRASAS LUBRICANTES  
BIODEGRADABLES  
BASADAS EN ACEITES  
VEGETALES Y DERIVADOS  
CELULÓSICOS

*Nuria Núñez Carballar*



*Universidad de Huelva*

*Departamento de Ingeniería Química,  
Química Física y Química Orgánica*



**Universidad  
de Huelva**

**DESARROLLO DE FORMULACIONES DE  
GRASAS LUBRICANTES  
BIODEGRADABLES BASADAS EN  
ACEITES VEGETALES Y DERIVADOS  
CELULÓSICOS**

***Tesis Doctoral***

**Presentada por:** Nuria Núñez Carballar

**Dirigida por:** Dr. José María Franco Gómez

Dra. Concepción Valencia Barragán

Huelva, Enero de 2016



# DESARROLLO DE FORMULACIONES DE GRASAS LUBRICANTES BIODEGRADABLES BASADAS EN ACEITES VEGETALES Y DERIVADOS CELULÓSICOS

*Memoria presentada por Nuria Núñez Carballar para aspirar al Grado de Doctor en Ingeniería Química por la Universidad de Huelva.*

Nuria Núñez Carballar

*La presente Tesis ha sido realizada en el Departamento de Ingeniería Química, Química Física y Química Orgánica de la Universidad de Huelva bajo la dirección del Dr. José María Franco Gómez y Dra. Concepción Valencia Barragán, los cuales autorizan su presentación:*

Dr. José María Franco Gómez

Dra. Concepción Valencia  
Barragán

Huelva, Enero de 2016





## AUTORIZACIÓN PARA LA DEFENSA DE LA TESIS DOCTORAL EMITIDA POR EL DIRECTOR Y EL TUTOR Y POR LA COMISIÓN ACADÉMICA DEL PROGRAMA DE DOCTORADO

### DATOS DEL DOCTORANDO:

Apellidos y nombre: Núñez Carballar Nuria	NIF/NIE/Pasaporte: 44232420Q	Nacionalidad: Española
Dirección a efectos de notificaciones: C/ Benito Arias Montano N° 5 Gibraleón (Huelva) 21500		
Teléfono: 657170511	EMAIL: nuria.nunez@diq.uhu.es	

### DATOS DE LA TESIS DOCTORAL:

Título: Desarrollo de formulaciones de grasas lubricantes biodegradables basadas en aceites vegetales y derivados celulósicos
Programa Oficial de Doctorado al que se adscribe y órgano responsable: Procesos y Productos Químicos
Línea de investigación a la que se adscribe y órgano responsable: Reología y procesado de grasas lubricantes

**A CUMPLIMENTAR POR EL DIRECTOR Y POR EL TUTOR DE LA TESIS DOCTORAL:** (en caso de que el Director y Tutor sean la misma persona, no es necesario cumplimentar los campos relativos al Tutor ni se precisa la firma de éste).

Director/es:	Tutor/es:
Dr./Dra.: José María Franco Gómez	Dr./Dra.:
Dr./Dra.: Concepción Valencia Barragán	Dr./Dra.:
Dr./Dra.:	Dr./Dra.:
como Director/Tutor de la Tesis Doctoral antes indicada <b>AUTORIZA LA DEFENSA DE LA MISMA.</b>	

En Huelva a, \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_

Firma del/los Director/es de la Tesis Doctoral



Fdo.: José María Franco Gómez

Fdo.: Concepción Valencia Barragán      Fdo.:  
Firma del/los Tutor/es de la Tesis Doctoral

Fdo.:

Fdo.:

Fdo.:

### A CUMPLIMENTAR POR LA COMISIÓN ACADÉMICA DEL PROGRAMA DE DOCTORADO:

Cumplidos los criterios de calidad aprobados para este Programa de Doctorado por Comité de Dirección de la Escuela de Doctorado de la Universidad de Huelva y una vez valorada la Tesis Doctoral presentada por el Doctorando y haber incorporado éste las modificaciones y/o cambios que esta Comisión Académica le pudiera haber indicado, **se AUTORIZA** en reunión de fecha \_\_\_\_\_ **LA DEFENSA** de la misma.

En Huelva a, \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_

Firma y sello del Presidente de la Comisión Académica

Fdo. \_\_\_\_\_ Concepción Valencia Barragán \_\_\_\_\_





---

## **Agradecimientos**

Mi más sincero agradecimiento a mis tutores de tesis, al profesor Dr. José María Franco y a la Dra. Concepción Valencia Barragán, por todo su apoyo, confianza, paciencia e insistencia, gracias a ellos este trabajo ha podido ver la luz.

Al Dr. José Enrique Martín Alfonso, por su colaboración y ayuda en todo momento, gracias.

A la Empresa Nacional de Celulosas ENCE, S.A. (factoría de San Juan del Puerto, Huelva), por el suministro de la materia prima, y a la Empresa INIA-CIFOR.

Dar las gracias al “Ministerio de Ciencia e Innovación” por la financiación de este trabajo, que forma parte del proyecto de investigación (CTQ2007-60463).

A todos los que han colaborado y al grupo de Ingeniería de fluidos complejos a los que son y a los que ya no están gracias por todo.

---





ÍNDICE



<b>CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN</b>	<b>3</b>
I.1. RESUMEN.....	4
I.2. JUSTIFICACIÓN.....	6
I.3. ESTRUCTURA.....	7
<b>CAPÍTULO II: OBJETIVOS</b>	<b>13</b>
<b>CAPÍTULO III: CONCEPTOS Y GENERALIDADES</b>	<b>17</b>
<b>III.1. CONCEPTO DE GRASA LUBRICANTE.....</b>	<b>17</b>
III.1.1. Propiedades mecánicas y físico-químicas.....	19
<b>III.2. CONCEPTOS BÁSICOS SOBRE LUBRICACIÓN.....</b>	<b>23</b>
III.2.1. Regímenes de lubricación.....	28
III.2.1.1. Régimen de lubricación hidrodinámica.....	29
III.2.1.2. Régimen de lubricación límite.....	30
III.2.1.3. Régimen de lubricación de mixto.....	30
III.2.1.4. Régimen de lubricación elastohidrodinámico.....	30
<b>III.3. REOLOGÍA DE GRASAS LUBRICANTES.....</b>	<b>31</b>
III.3.1. Conceptos básicos.....	31
III.3.1.1. Tensor esfuerzo.....	32
III.3.1.2. Tensor deformación y velocidad de deformación....	35
III.3.1.3. Cizalla simple.....	36
III.3.2. Caracterización reológica de un material.....	38
III.3.2.1. Clasificación de los distintos comportamientos reológicos.....	39
III.3.2.2. Comportamiento de flujo viscoso.....	41

---

III.3.2.3. Comportamiento viscoelástico.....	44
III.3.2.4. Funciones viscoelásticas lineales.....	46
III.3.3. Antecedentes sobre Reología de grasas lubricantes...	51
<b>III.4. ANÁLISIS TÉRMICO DE GRASAS LUBRICANTES.....</b>	<b>56</b>
III.4.1. Técnicas de análisis térmico.....	57
III.4.1.1. Calorimetría diferencial de barrido.....	58
III.4.1.2. Análisis termogravimétrico.....	59
III.4.2. Análisis térmico en grasas lubricantes.....	60
<b>III.5. SENSIBILIZACIÓN AMBIENTAL: BIODEGRADABILIDAD EN GRASAS LUBRICANTES.....</b>	<b>62</b>
<b>III.6. MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS, COMPONENTES Y APLICACIONES.....</b>	<b>73</b>
III.6.1. Materiales lignocelulósicos para la fabricación de pasta de celulosa.....	75
III.6.2. Composición de los materiales lignocelulósicos.....	80
<b>CAPÍTULO IV: MATERIALES Y MÉTODOS</b>	<b>91</b>
<b>IV.1. MATERIAS PRIMAS.....</b>	<b>91</b>
IV.1.1. Aceites vegetales.....	91
IV.1.2. Espesantes.....	91
IV.1.2.1. Pastas de celulosas.....	91
IV.1.2.2. Etil celulosa.....	94

<b>IV.2. MODIFICACIÓN QUÍMICA Y MECÁNICA DE LAS PASTAS DE CELULOSA.....</b>	<b>95</b>
IV.2.1. Tratamientos químicos.....	95
IV.2.1.1. Proceso Kraft o al sulfato.....	95
IV.2.1.2. Tratamiento ácido.....	97
IV.2.1.3. Tratamiento básico.....	98
IV.2.1.4. Metilación.....	99
IV.2.1.5. Etilación.....	100
IV.2.2. Tratamientos mecánicos y semi-mecánicos.....	100
<b>IV.3. PROCESADO DE GRASAS LUBRICANTES BIODEGRADABLES.....</b>	<b>101</b>
<b>IV.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....</b>	<b>103</b>
IV.4.1. Caracterización reológica.....	103
IV.4.2. Ensayos mecánicos estándar.....	106
IV.4.3. Análisis térmico.....	109
IV.4.4. Caracterización microestructural de pastas de celulosa.....	110
IV.4.5. Caracterización química de las pastas de celulosa...	110
<b>IV.5. DISEÑO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>112</b>
<b>CAPÍTULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>117</b>
<hr/>	
<b>V.1. ENSAYOS PRELIMINARES.....</b>	<b>117</b>
V.1.1. Influencia de las condiciones de procesado.....	117
V.1.2. Influencia de la concentración de espesante.....	126



V.1.3. Selección de los parámetros de procesado y concentración de espesante.....128

**V.2. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE DISPERSIONES TIPO GEL BASADAS EN PASTAS CELULÓSICAS Y ACEITE DE RICINO PARA APLICACIONES COMO LUBRICANTES.....130**

V.2.1. Resumen.....130

V.2.2. Artículo impreso.....134

**V.3. INFLUENCIA DE LA SEVERIDAD DEL TRATAMIENTO KRAFT DE PASTEADO SOBRE LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS DE DISPERSIONES TIPO GEL DE PASTA DE CELULOSA EN ACEITE DE RICINO.....144**

V.3.1. Resumen.....144

V.3.2. Artículo impreso.....147

**V.4. REOLOGÍA DE NUEVAS FORMULACIONES “VERDES” DE GRASAS LUBRICANTES QUE CONTIENEN PASTA DE CELULOSA O SU DERIVADO METILADO COMO AGENTES ESPESANTES.....153**

V.4.1. Resumen.....153

V.4.2. Artículo impreso.....157

**V.5. FORMULACIÓN DE NUEVAS GRASAS DE LUBRICANTES BIODEGRADABLES UTILIZANDO PASTA DE CELULOSA ETILADA COMO AGENTE ESPESANTE.....165**

## *ÍNDICE*

---

V.4.1. Resumen.....165

V.4.2. Artículo impreso.....170

**CAPÍTULO VI: CONCLUSIONES GENERALES 179**

**CAPÍTULO VII: REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 185**





# CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN



## **Abstract**

This work deals with the use of renewable raw materials to prepare new formulations potentially applicable as biodegradable lubricating greases. In particular, different cellulosic pulps from different raw materials and submitted to different process and/or several treatments have been used as biothickener agents; castor and high oleic sunflower oils have been used as base oils and ethyl cellulose has been tested as gelling agent in the oil medium. The rheological, mechanical and thermal properties of these formulations were analyzed in order to know the influence that biodegradable polymers used as thickeners exert on the final properties and performance.

The effect of the origin of cellulose pulp, i.e., polymerization degree and composition, as well as pulping conditions on the rheological properties of final dispersions in castor oil was studied. Ethyl cellulose was also obtained from industrial Kraft cellulose pulp and used as gelling agent in the manufacture of the greases studied. Different degree of ethylation was obtained by modifying reaction time, temperature and glucose/ethyl ratio. As a result of this investigation, finally, a series of formulations with gel characteristics are proposed to be potentially used as 100% biodegradable lubrication greases.

## **I.1. RESUMEN**

El presente trabajo forma parte de una línea de investigación que aborda el desarrollo de grasas lubricantes biodegradables, utilizando polímeros naturales como espesantes en su formulación, así como, la optimización del procesado y su formulación.

Durante los últimos años, las pérdidas de lubricantes liberadas al medioambiente se han convertido en un grave problema medioambiental. Las grasas lubricantes son suspensiones coloidales consistentes en un agente espesante, normalmente un jabón metálico, disperso en un aceite mineral o sintético, constituyéndose un entramado tridimensional tipo gel. La consistencia de la grasa lubricante es proporcionada por la estructura fibrosa que forma el espesante, donde el aceite se encuentra atrapado. La forma de este esqueleto estructural y, por tanto, las propiedades mecánicas de una grasa lubricante, dependen tanto de su formulación como de las variables de procesado, en concreto de los tratamientos termo-mecánicos aplicados durante su manufactura. De este modo, como los componentes mayoritarios de las grasas lubricantes tradicionales son no biodegradables existe una preocupación generalizada por sustituir estos componentes por otros que sean medioambientalmente amigables. Así pues, se ha pretendido incorporar a la formulación de grasas lubricantes espesantes de origen natural (celulosa y derivados), para intentar sustituir los clásicos basados en jabones metálicos. Como aceites bases biodegradables se han estudiado dos aceites vegetales

diferentes, procedentes del ricino y del girasol, éste último con alto contenido en oleico, con el fin de sustituir a los aceites minerales tradicionales.

Este trabajo de investigación se ha centrado, en primer lugar, en la optimización del proceso de fabricación de estas nuevas grasas biodegradables manufacturadas con espesantes naturales y, en segundo lugar, en estudiar diferentes formulaciones basadas en pastas de celulosa de diversa procedencia y/o modificadas químicamente. De este modo, las pastas que se han empleado presentan distintos valores de viscosidad intrínseca (variables desde 442-893 cm<sup>3</sup>/g), relacionado con el grado de polimerización, dependiendo del tratamiento empleado para su obtención ya sean, químicos, mecánicos y/o semimecánicos, consiguiendo así pastas de contenido variable en lignina,  $\alpha$ -celulosa y hemicelulosa, cuyas concentraciones juegan un papel importante en las propiedades de las dispersiones tipo gel obtenidas en este trabajo.

Se han analizado las propiedades reológicas, mecánicas y térmicas de estas formulaciones con el fin de conocer la influencia que puedan tener los polímeros biodegradables utilizados como espesantes.

También se ha obtenido etil celulosa, a partir de pasta de celulosa industrial Kraft de eucalipto, con el fin de usarla como agente gelificante en la manufactura de las grasas objeto de este estudio y poder así compararlas con los oleogeles que se obtienen usando etil celulosa comercial.



Como resultado de esta investigación, finalmente, se proponen una serie de formulaciones con características de gel que podrían ser potencialmente utilizadas como grasas 100% biodegradables.

## **I.2. JUSTIFICACIÓN**

La investigación que se ha desarrollado y que se recoge en el presente trabajo se puede justificar atendiendo al gran interés que existe actualmente por el empleo de materiales medioambientalmente amigables. De este modo, como las grasas lubricantes tradicionales están constituidas por compuestos no biodegradables o, al menos, procedentes de recursos no renovables, la sustitución de los materiales convencionales por otros biodegradables estaría plenamente enmarcada en el desarrollo medioambientalmente sostenible que buscan las industrias actuales y, en concreto, los fabricantes de grasas lubricantes.

Por otro lado, atendiendo a este desarrollo sostenible, la industria está demandando productos que cumplan con este requisito pero, a su vez, sean tecnológicamente eficaces y competitivos. Materiales que cumplan totalmente estas características no han sido ofertados hasta el momento como grasas lubricantes alternativas. Así pues, existe un nuevo mercado dispuesto a incorporar este tipo de nuevos productos, donde la apuesta por una política medioambiental es la razón principal de este cambio de mentalidad industrial.

### I.3. ESTRUCTURA

Esta Tesis Doctoral se presenta como compendio de publicaciones ( recogidas en el Capítulo V), de acuerdo con el artículo 36, de la Sección 2ª, del Reglamento de los Estudios de Doctorado de la Universidad de Huelva. Está dividida en ocho capítulos, cuyos contenidos se concretan brevemente:

**Capítulo I: Introducción.**

**Capítulo II: Objetivos.** En este capítulo se exponen los objetivos que se pretenden alcanzar con este trabajo de investigación.

**Capítulo III: Conceptos y generalidades.** Se exponen una serie de generalidades sobre grasas lubricantes, biodegradabilidad y su importancia en la sociedad actual. También se repasan los materiales lignocelulósicos, así como, algunos conceptos sobre Reología, Tribología y análisis térmico, necesarios para el desarrollo de la investigación.

**Capítulo IV: Materiales y métodos.** Se describen los materiales empleados, los diferentes tratamientos físicos y químicos a los que han sido sometidas las pastas de celulosa empleadas como espesantes, la metodología empleada en el procesado de las formulaciones tipo gel estudiadas y los ensayos de caracterización realizados en el presente trabajo. Del mismo modo, se hace mención de los métodos estadísticos empleados.

**Capítulo V: Resultados y discusión.** En este capítulo se recogen todos los artículos publicados a lo largo del trabajo de investigación, cada uno de los cuales es autónomo respecto a los

demás, aunque todos están estructuralmente relacionados, así como un resumen de los mismos. Todos los trabajos fueron publicados en revistas científicas de alto impacto, situadas en el primer cuartil de sus respectivas categorías en el Journal Citation Reports (JCR).

En este capítulo, en primer lugar, se hace mención de los estudios preliminares realizados para obtener las condiciones más óptimas de procesado y concentración de los espesantes. A continuación, en el artículo “Preparación y caracterización de dispersiones tipo gel basadas en pastas celulósicas y aceite de ricino para aplicaciones como lubricantes”, se evalúa el comportamiento reológico de formulaciones tipo gel formuladas con espesantes de origen natural (pastas de celulosas), de distinta procedencia y/u obtenidas mediante diferentes procesos. Por otro lado, también se aborda el estudio de las relaciones entre la reología, la microestructura y la estabilidad mecánica de las formulaciones espesadas con estos polímeros naturales, así como la influencia del grado de polimerización y la composición de las pastas.

En el siguiente artículo, “Influencia de la severidad del pasteado de eucalipto Kraft sobre las propiedades reológicas de dispersiones tipo gel de pasta de celulosa en aceite de ricino”, se evalúa, como influye el índice H (parámetro que recoge conjuntamente la temperatura y el tiempo de cocción), empleado en la obtención de las pastas de celulosas (proceso Kraft) usadas como espesantes, en la formulación de las grasas lubricantes. Se ha evaluado principalmente la influencia del índice H sobre el

comportamiento reológico, la microestructura y la estabilidad mecánica de las diferentes formulaciones tipo geles resultantes.

En el artículo, “Reología de nuevas formulaciones “verdes” de grasas lubricantes que contienen pasta de celulosa o su derivado metilado como agentes espesantes”, se estudia cómo afecta la concentración de pasta de celulosa industrial de eucalipto, o la misma, sometida a un tratamiento previo de metilación, sobre el comportamiento reológico y la estabilidad mecánica de las formulaciones tipo gel potencialmente utilizables como grasas lubricantes biodegradables.

Finalmente, “Formulación de nuevas grasas lubricantes biodegradables utilizando pasta de celulosa etilada como agente espesante”, se aborda la optimización de las condiciones de etilación de pasta de celulosa (tiempo, temperatura y relación molar etilo/monómero de glucosa) que repercuten en el grado de sustitución y rendimiento, con el fin de ser empleada como espesante en las formulaciones de grasas lubricantes. Del mismo modo, se ha realizado un estudio comparativo con muestras preparadas usando etil celulosa comercial.

**Capítulo VI:** Se exponen las conclusiones más relevantes del presente trabajo.

**Capítulo VII:** Se recogen las Referencias Bibliográficas utilizadas.





## CAPÍTULO II: OBJETIVOS



El objetivo general de este trabajo de investigación es estudiar y analizar las posibilidades de utilización de polímeros naturales derivados de materiales lignocelulósicos como espesantes en la formulación de oleogeles que puedan potencialmente emplearse como grasas lubricantes biodegradables, así como su influencia en las propiedades reológicas y mecánicas de los mismos. De esta forma, se ha estudiado la influencia que ejercen las variables de procesado, la composición de los materiales lignocelulósicos y su concentración sobre las características reológicas de las dispersiones tipo gel y su relación con la estabilidad mecánica y la microestructura.

Los principales objetivos de este trabajo de investigación se exponen a continuación:

- Evaluación de la influencia del método de preparación, adición y concentración de pasta de celulosa sobre las propiedades reológicas de dispersiones tipo gel en aceite vegetal.
- Estudio termo-reológico, mecánico y estructural de formulaciones tipo gel preparadas con pastas de celulosa de diferente naturaleza y/o modificadas química o mecánicamente, analizándose, la influencia del grado de polimerización, composición y tipo de pasteado.
- Evaluación de la concentración de pasta de celulosa industrial Kraft de eucalipto y de su derivado metilado sobre el comportamiento termo-reológico de dispersiones tipo gel en aceite vegetal.



- Optimización del proceso de etilación de pasta Kraft de celulosa con el fin de ser empleada como agente espesante en formulaciones de grasas lubricantes biodegradables.



**CAPÍTULO III:  
CONCEPTOS Y  
GENERALIDADES**



### **III.1. CONCEPTO DE GRASA LUBRICANTE**

Las grasas lubricantes se pueden considerar suspensiones coloidales en las que un agente espesante sólido, tradicionalmente un jabón metálico, se encuentra disperso en una matriz líquida, por lo general un aceite mineral, formando un entramado tridimensional tipo gel (Sachetini y col., 1985; Magnin y Piau, 1989), que puede llevar otras sustancias, llamadas aditivos, que le confieren o mejoran ciertas propiedades. Ocupan un lugar intermedio entre los aceites y sólidos lubricantes y poseen cualidades tanto de uno como de otro. No obstante, su naturaleza coloidal y características reológicas las diferencian significativamente.

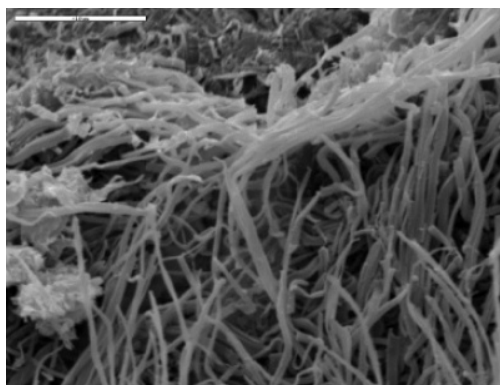
La “American Society for Testing and Materials” en la norma ASTM D-288, definió una grasa lubricante como “lubricante sólido o semifluido compuesto por un agente espesante disperso en un líquido lubricante y otros ingredientes que aportan propiedades especiales”. Esta definición, presenta el inconveniente de no tener en cuenta su comportamiento reológico.

En este sentido, Sinitsyn (1974), basándose en las propiedades reológicas de estos materiales propuso la siguiente definición: “una grasa lubricante es un lubricante el cual, bajo la acción de un esfuerzo y en un intervalo de temperatura, exhibe las propiedades de un sólido, experimenta deformación plástica, y comienza a fluir como un fluido lo haría, superando su esfuerzo

crítico o umbral, y recupera sus propiedades de material sólido tras el cese del esfuerzo aplicado” (Froishtener y col., 1989).

El comportamiento que tiene una grasa lubricante cuando se pone en servicio depende de los materiales usados en su formulación y de las condiciones impuestas en su procesado. Muchas de las propiedades de las grasas lubricantes dependen de su comportamiento reológico, el cual está relacionado con la microestructura (Delgado y col., 2006a). El espesante forma una red tridimensional entrecruzada que va a determinar las propiedades reológicas de la grasa lubricante (Figura III.1).

Los espesantes más usados para la formulación de las grasas lubricantes son los jabones de litio, calcio, sodio, aluminio y bario, aunque los de poliureas o arcillas están siendo empleados progresivamente bajo condiciones especiales.



*Figura III.1. Microestructura obtenida con un microscopio de barrido electrónico (SEM) a 3500 aumentos de una grasa lubricante de litio (Delgado y col., 2006a)*

La consistencia de una grasa está altamente relacionada con la estructura que forman las partículas de espesante, generalmente fibrosas, y su distribución en el medio. Las

propiedades lubricantes que una grasa exhibe dependen en gran medida de su habilidad para liberar aceite lubricante a las partes móviles de un mecanismo, formando una pequeña capa que separa las superficies metálicas, eliminando el calor y desgaste de la zona de fricción (Adhvaryu y col., 2005).

Una característica importante de las grasas lubricantes, en relación con la estabilidad de la dispersión, es la afinidad que debe de existir entre el aceite lubricante y el agente espesante. A la afinidad del aceite lubricante por el agente espesante se le llama *solvencia*, y a la del agente espesante por el aceite lubricante se le llama *solubilidad*. Para conseguir un producto sólido o semifluido, la afinidad entre éstos debe ser moderada; una elevada solubilidad del jabón no producirá un espesamiento de la grasa, mientras que una mala solvencia del aceite no es deseable por cuanto puede generar una excesiva separación de aceite (NLGI, 1994), además de dificultar el espesamiento de la grasa.

### III.1.1. Propiedades mecánicas y físico-químicas

El conocimiento de las propiedades mecánicas y físico-químicas de las grasas lubricantes es un factor decisivo a la hora de entender su comportamiento reológico y tribológico, así como para el diseño y optimización de los sistemas de lubricación. Las propiedades de las grasas y aceites lubricantes suelen definirse y medirse con un gran número de ensayos tecnológicos normalizados por varias organizaciones como la “American Society for Testing and Materials” (ASTM) en Estados Unidos, o la “Deusches Institut für Normung” (DIN) en Alemania. Además, existen otras normas en otros países como las normas AFNOR

en Francia, las IP en Inglaterra o las JIS en Japón. De carácter internacional existe la “International Organization for Standardizations” (ISO). En la Tabla III.1, se presentan los principales métodos y ensayos normalizados para caracterizar grasas lubricantes según algunas de estas normas.

La consistencia de una grasa lubricante da una idea de la firmeza de la grasa y depende básicamente de la relación entre el espesante y el aceite base. La consistencia de una grasa debe ser apropiada para su aplicación en cada caso. Así, una grasa demasiado dura puede tener problemas a la hora de acceder a algunas zonas que necesiten ser lubricadas, mientras que una grasa demasiado blanda puede que no permanezca en la zona de lubricación. La consistencia aumenta proporcionalmente con la cantidad de espesante añadido. Dependiendo de la viscosidad del aceite base, se necesita una mayor o menor cantidad de espesante. En el caso en el que se tenga un aceite de baja viscosidad, la cantidad de espesante necesaria para una buena lubricación será mayor para disminuir el efecto de separación de fases. En cambio, con aceites más viscosos es necesaria una menor cantidad de agente espesante. Dentro del mismo tipo de grasas (con igual viscosidad y tipo de aceite base), se seleccionará la grasa de menor consistencia para los casos de lubricación centralizada y la de mayor consistencia para aquellos casos en que se quiera sellar o evitar la contaminación por elementos externos como, agua, polvo, productos del desgaste, etc.

Tabla III.1. Principales métodos y ensayos normalizados para grasas lubricantes

Propiedades	Ensayos	Normas ASTM	Normas DIN	Normas IP
Consistencia	Ensayos de penetración con como (de 1, 1/2 y 3/4 de escala) y ensayos de golpeo Ensayo de estabilidad al laminado Determinación de la consistencia a altas temperaturas	ASTM D-217 / ASTM D-1403 ASTM D-1831 ASTM D-3232	DIN ISO 2137 - -	- - -
Viscosidad aparente	Determinación de la viscosidad aparente	ASTM D-1092	-	-
Resistencia a la temperatura	Ensayo para la determinación del punto de gota Ensayo de separación de aceite durante su almacenamiento Ensayo de pérdida de grasa lubricante por evaporación	ASTM D-566 / ASTM D-2265 ASTM D-1742 / ASTM D-6184 ASTM D-972 / ASTM D-2595	DIN ISO 2176 - DIN ISO 51821-2	- IP-121 -
Resistencia a la oxidación	Ensayo de estabilidad a la oxidación por el método de bomba de oxígeno Ensayo de tiempo inducido de oxidación	ASTM D-942 ASTM D-5483	DIN 51808 -	- -
Resistencia a la corrosión	Ensayo para la determinación de las propiedades inhibidoras de la corrosión Ensayo para el control de las características inhibidoras de la corrosión bajo humedad Ensayo para la detección de la corrosión del cobre	ASTM D-1743 ASTM D-6138 ASTM D-4048	- - DIN 51811	- - -
Composición (jabón, alcalinidad, insolubles, agua, ácidos grasos,...)	Análisis de grasas lubricantes	ASTM D-128	-	-
Resistencia al agua	Ensayo para evaluar la acción del lavado con agua Ensayo para determinar la resistencia al agua pulverizada	ASTM D-1264 ASTM D-4049	- -	- -
Estabilidad mecánica	Determinación de la funcionalidad en rodamientos de bola a altas temperaturas Ensayo de cizalla en cojinetes	ASTM D-3336 ASTM D-3527	- -	- -
Presión Extrema (EP)	Medición de las propiedades de presión extrema en ensayo de cuatro bolas Medición de las propiedades de presión extrema por el método Timken	ASTM D-2596 ASTM D-2509	DIN 51350-4 -	IP-239 -
Propiedades antidesgaste	Determinación de las características preventivas del desgaste en ensayo de cuatro bolas Evaluación de la protección ante el desgaste corrosivo	ASTM D-2266 ASTM D-4170	DIN 51350-5 -	- -
Funcionalidad de grasas lubricantes en rodamientos	Ensayo para evaluar las pérdidas de grasa en rodamientos de ruedas de automóviles	ASTM D-1263	-	-
Clasificación y especificaciones de grasas para automoción	Clasificación estándar y especificaciones de grasas para automoción	ASTM D-4950	-	-



### *CAPÍTULO III: CONCEPTOS Y GENERALIDADES*

---

El “National Lubricating Grease Institute” (NLGI), estableció una clasificación de las grasas en función de su consistencia. El sistema para clasificar la consistencia de las grasas se define por la penetración producida por la caída de un cono estándar en una muestra de grasa (ASTM D-127). Dependiendo del valor obtenido en esta prueba se clasifican las grasas. Estos valores de penetración se convierten en grados NLGI que varían desde el 000 para las grasas más fluidas, hasta el 6 para las de mayor consistencia (Tabla III.2). El grado NLGI de consistencia más comúnmente empleado es el NLGI 2. Grados menores, especialmente el 0 y el 1 se utilizan con frecuencia para mejorar la bombeabilidad o para servicios a bajas temperaturas. Grasas con grados NLGI mayores se usan para ciertos cojinetes de alta velocidad.

*Tabla III.2. Clasificación NLGI de las grasas en función de su consistencia*

<b>Grado de NLGI</b>	<b>Clasificación según ASTM D-127 (dmm) 25°C</b>	<b>Aspecto a temperatura ambiente</b>
000	445-475	Líquida
00	400-430	Líquida
0	355-385	Semilíquida
1	310-340	Semilíquida
2	265-295	Blanda
3	220-250	Regular
4	175-205	Semidura
5	130-160	Dura
6	85-115	Extra dura

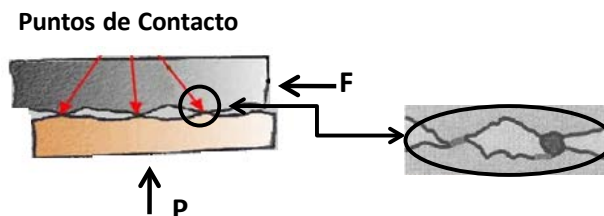
A altas temperaturas, el comportamiento de una grasa lubricante dependerá en gran medida de la naturaleza del aceite lubricante y del tipo de espesante que componga la grasa, pero, por lo general, un aumento de temperatura provocará una disminución progresiva de la consistencia hasta alcanzar un punto en el que la estructura del espesante se destruye, liberando el aceite por completo.

### **III.2. CONCEPTOS BÁSICOS SOBRE LUBRICACIÓN**

La lubricación es una práctica conocida durante miles de años, desde los primeros días de la civilización humana. Como hitos históricos más destacados en el campo de la lubricación, debe citarse que los egipcios y asirios ya utilizaban los lubricantes para trasladar estatuas, piedras, etc. Además, los testimonios escritos de la utilización de lubricantes se remontan a la época de Leonardo Da Vinci (lubricación por grasas naturales de máquinas lentas). De hecho, la gran mayoría de los autores especializados en lubricantes y lubricación coinciden en considerar a Leonardo da Vinci (1452-1519) como el padre de la Tribología moderna, porque, ya a principios del siglo XVI, empezó a trabajar sobre una gran variedad de conceptos básicos de Tribología, como son el rozamiento, el desgaste de superficies, la lubricación, ciertos elementos mecánicos como las ruedas dentadas y los rodamientos, etc. (Dowson, 1979). Sin embargo, el estudio de la lubricación como ciencia comienza en el siglo XVII, con el desarrollo de los cojinetes y rodamientos. Por otro lado, la lubricación denominada de “película gruesa” comienza con la revolución industrial y fue Petroff, a finales del siglo XIX, el primero en desarrollar un modelo. Towers, en 1885, y,

posteriormente, su discípulo Reynolds propusieron una modelización matemática sobre la teoría de lubricación hidrodinámica, obteniendo la ecuación diferencial de Reynolds (Crespo, 1972). A principios del siglo XX, con la llegada de los automóviles y los motores de vapor, comenzó el desarrollo de los complejos lubricantes modernos, consistentes en aceite base y aditivos químicos (Lea, 2002).

De este modo, cuando un cuerpo se desliza sobre otro, aparece una fuerza que se opone al movimiento, llamada rozamiento o fricción, que aparece como consecuencia del contacto directo entre las asperezas de las superficies sólidas (Figura III.2). Para los cuerpos rígidos en contacto directo, la fricción sólida puede ser estática o cinética. La fricción estática es mayor que la fricción cinética, debido a que la fuerza de fricción es más baja una vez se ha iniciado el movimiento (Bloch, 2000).



*Figura III.2. Esquema ampliado de la interacción de dos superficies reales*

Cuando existe un movimiento relativo entre dos superficies en contacto directo, una cierta cantidad de energía debe ser utilizada en vencer la fuerza debida al rozamiento, ocasionando una elevación de temperatura y un desgaste rápido y pronunciado de éstas, con peligro de deformación, arrastre de material y avería, entre otros (Fuller, 1961). En este sentido, es

necesaria la separación de las superficies. La separación de superficies sólidas en contacto y en movimiento, mediante una capa de un material más fácilmente deformable que dichas superficies, se denomina lubricación (Kirk y Othmer, 1962; Bloch, 2000; Bhushan, 2002; Gooding, 2009). El principal objetivo de la lubricación es minimizar el rozamiento y reducir el desgaste. Genéricamente, la sustancia que se introduce entre ambas superficies sólidas se denomina lubricante (Bondi, 1960; Crespo, 1972; Bloch, 2000).

Así, un lubricante, se define como un material usado para facilitar el movimiento relativo de dos cuerpos sólidos. Las funciones principales de un lubricante son minimizar la fricción, el desgaste, la corrosión, la formación de depósitos en la zona de oxidación, así como también aislar los cuerpos sólidos del ataque de contaminantes externos y evacuar el calor generado en la fricción (Albarracín, 1993).

Según Maleque y colaboradores (2003), algunas de las propiedades más importantes para una lubricación satisfactoria son:

- Baja volatilidad bajo las condiciones de operación.
- Valores de viscosidad adecuados en el rango de temperaturas usado.
- Buena estabilidad o habilidad para mantener las características apropiadas durante un periodo de tiempo razonable.
- Compatibilidad con los materiales a lubricar.

### *CAPÍTULO III: CONCEPTOS Y GENERALIDADES*

---

Generalmente, la lubricación se efectúa con un aceite lubricante, pero existen casos en los que la utilización del aceite es imposible por las características del punto a lubricar, debido a la acción centrífuga del movimiento de las piezas mecánicas y/o a la acción de la gravedad. Las grasas tienen la ventaja respecto a los aceites lubricantes que pueden permanecer adheridas o retenidas en el punto de engrase, eliminando la necesidad de un dispositivo auxiliar que las alimente. Estas efectúan una función de sellado y evitan así la entrada de contaminantes y/o materias no deseables. Además, previenen de derrames y goteos y por tanto evitan una pérdida no deseada del producto. Aunque amortiguan las fluctuaciones de temperaturas y cargas, así como las vibraciones, presentan la desventaja de que no enfrían el mecanismo a lubricar como un líquido en circulación, y no limpian o arrastran residuos contaminantes en un sistema de circulación forzada.

La aplicación y la manufactura de grasas lubricantes han sido consideradas en las industrias de lubricantes, incluyendo el Instituto Nacional de Grasas Lubricantes (NLGI), más un arte que una ciencia. La comprensión de la lubricación mediante grasas lubricantes requiere del estudio de varias ciencias: Química, Física, Tribología, Reología y Ciencias Medioambientales. Económicamente las grasas lubricantes son consideradas como “commodities”, de ahí que sea un producto de bajo precio. Sin embargo, las grasas no son solamente usadas de forma generalizada por razones económicas sino también por razones técnicas, ya que poseen ciertas propiedades no encontradas en líquidos lubricantes (Stempfel, 1998):

- Son lubricantes y reservorios de lubricantes a la vez.

➤ No fluyen desde el punto de adición a otros puntos lejanos pero pueden encontrar el camino hacia la zona a lubricar con suficiente cantidad como para renovarse de forma continuada.

➤ Son indispensables cuando es necesario evitar el contacto con agua o suciedad del punto a lubricar (propiedades sellantes).

➤ Poseen una mejor capacidad de lubricación que los aceites en el régimen de fricción mixta.

➤ Las grasas son capaces de absorber más efectivamente los impactos por carga en los rodamientos, amortiguan las vibraciones de las partes de las máquinas expuestas a fricción, y por tanto, reducen el molesto ruido que éstas pueden producir.

Las condiciones de operación de los nuevos equipos desarrollados imponen una serie de severas demandas que deben ser cubiertas por los lubricantes, incluyendo a las grasas, cuando son puestos en funcionamiento. Uno de estos requerimientos hace referencia a la habilidad que deben de poseer dichos lubricantes a prestar sus servicios en un amplio rango de temperaturas. La mayoría de las propiedades de las grasas lubricantes relacionadas con su capacidad para fluir bajo la acción de un esfuerzo mecánico, cambiar su viscosidad por la acción de cambios en la temperatura y presión, ejercer de barrera física al paso de contaminantes o agua, etc. Sin embargo, estas propiedades generalmente se ven limitadas cuando la grasa lubricante está sometida a altas temperaturas de operación. Unas condiciones térmicas y mecánicas extremas pueden conllevar cambios físicos y químicos en la grasa lubricante que contribuye finalmente a fallos de lubricación (Delgado y col., 2006b).

Entre las modificaciones físicas que una grasa lubricante puede sufrir se encuentra el deterioro de la microestructura del espesante, aumentando el grado de separación de aceite y cambios en su viscosidad, mientras que las modificaciones químicas que se pueden encontrar corresponden a procesos oxidativos en sus componentes. Las grasas lubricantes no pueden disipar fácilmente el calor por convección, por lo que las altas temperaturas que pueden soportar aceleran los procesos de oxidación e incluso de carbonización (Delgado y col, 2006b).

De cualquier forma, el mercado de grasas lubricantes no queda exento de cambios, apareciendo necesidades de lubricación más exigentes y requiriendo grasas de mayor calidad para períodos de lubricación más largos. Una de las áreas en las que se está trabajando más es la de mejorar las formulaciones de grasas lubricantes para optimizar el proceso de degradación, de forma que sea lo más natural posible (Terradillos y Bilbao, 2004).

#### III.2.1. Regímenes de lubricación

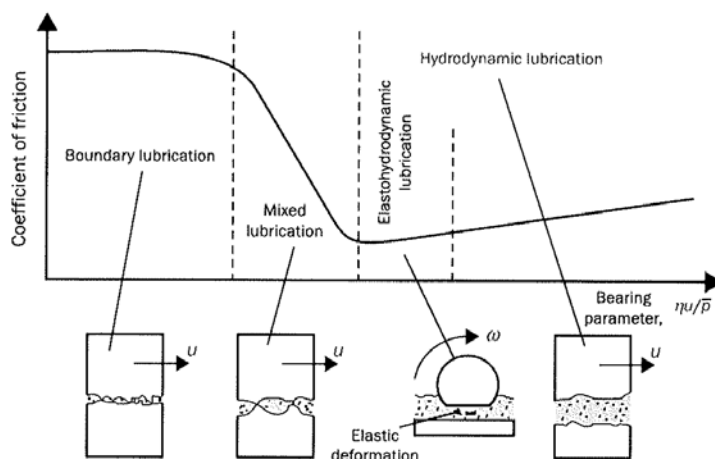
Respecto al espesor de película lubricante entre las superficies en movimiento relativo, pueden ser reconocidos cuatro regímenes: hidrodinámico, límite, mixto, y elastohidrodinámico. El parámetro clave para la caracterización de estos regímenes es la relación del espesor de película mínimo,  $h$ , necesario para evitar el contacto entre las superficies a lubricar. Una ilustración comúnmente aceptada de los regímenes es la curva de Stribeck (Figura III.5) la cual representa la dependencia del coeficiente de fricción con la relación llamada de rodamiento  $\nu u / \bar{p}$  donde  $\nu$  es la viscosidad cinemática,  $u$  la

velocidad de la parte móvil, y  $\bar{p}$  la presión media en la película del fluido.

### III.2.1.1. Régimen de lubricación hidrodinámico

El régimen de lubricación hidrodinámico, ocurre cuando el lubricante separa completamente las superficies a lubricar (ver Figura III.3); se asocia sobre todo con espesores de película cercanos o mayores de  $1 \mu\text{m}$ .

Las pérdidas de fricción bajo lubricación hidrodinámica son pequeñas, menores que en otros regímenes de lubricación. La presión hidrodinámica generada en la película lubricante debido al movimiento relativo y la fricción interna de película es demasiado baja para causar deformación de la superficie. El flujo de la película lubricante es laminar, pero en espesores superiores a  $20 \mu\text{m}$  se vuelve turbulento y conduce a pérdidas por fricción indeseables.



*Figura III.3. Curva de Stribeck y regímenes de lubricación*



### III.2.1.2. Régimen de lubricación límite

El régimen de lubricación límite, se produce cuando la película de fluido es discontinua y permite el contacto directo entre los puntos más elevados (conocidos como asperezas) de las superficies opuestas (Figura III.3). Se caracteriza por espesores de película menores de 70 nm y pérdidas de fricción más altas que bajo los otros regímenes. Puede suceder durante la puesta en marcha y parada del equipo, cuando el equipo opera en condiciones extremas, en engranajes mellados, o en movimiento oscilatorio.

### III.2.1.3. Régimen de lubricación mixto

El régimen de lubricación mixto, es transicional entre el límite y el hidrodinámico, cuando las áreas de las superficies totalmente lubricadas (separadas) y en contacto (no separadas) influyen igualmente en los parámetros de fricción y de película. El rango de espesores de película van desde 70 nm a 1  $\mu\text{m}$  (Figura III.3). Las pérdidas por fricción varían en un amplio intervalo de acuerdo con los dos regímenes límites involucrados.

### III.2.1.4. Régimen de lubricación elastohidrodinámico

El régimen de lubricación elastohidrodinámico es un caso particular del régimen hidrodinámico, caracterizado por altas presiones hidrodinámicas, lo suficientemente altas para hacer impactar superficies opuestas. Las superficies se separan, pero hay alguna interacción entre las asperezas, que da lugar a una deformación elástica y un aumento del área sin contacto (Figura III.3), donde la resistencia viscosa del lubricante llega a ser capaz

de soportar la carga. El rango de los espesores de película van desde 10 a 70 nm; el espesor mínimo se relaciona frecuentemente con la carga normal por la relación  $h_{\min} \sim W^{-0,073}$ . La hipótesis principal para el análisis teórico es la deformación elástica inmediata de los materiales en contacto y aumento inmediato de la viscosidad del lubricante.

### **III.3. REOLOGÍA DE GRASAS LUBRICANTES**

#### **III.3.1. Conceptos básicos**

La Reología es la ciencia que estudia la deformación y el flujo de los materiales, proviniendo esta palabra del verbo griego “ $\rho\epsilon\omega$ ”, que significa fluir. El concepto fue introducido por Eugene Bingham en 1920 (Macosko, 1994) con el fin de definir, de una forma más precisa, la mecánica de los cuerpos deformables, restringida hasta entonces a la elasticidad clásica de Hooke y a la mecánica de fluidos de Newton. El nacimiento de la Reología como ciencia diferenciada se produjo en la primera mitad del siglo XX como consecuencia del interés que suscitaron el desarrollo y utilización a nivel industrial de materiales con características de flujo especiales, tales como plásticos, pinturas, disoluciones de polímeros, fluidos biológicos, suspensiones coloidales, etc.

Así, la Reología estudia la relación existente entre las fuerzas externas que actúan sobre un cuerpo y la deformación que éstas producen (Van Wazer y col., 1963).

Para entender el comportamiento reológico de los materiales es necesario definir algunos conceptos:

III.3.1.1. Tensor esfuerzo

En general, sobre un elemento material cualquiera pueden actuar dos tipos de esfuerzos, los esfuerzos normales, que se refieren a la componente en dirección perpendicular a la superficie considerada, y esfuerzos de cizalla o cortantes, que son las componentes tangenciales a dichas superficies (ver Figura III.4) (Darby, 1976; Dealy, 1982).

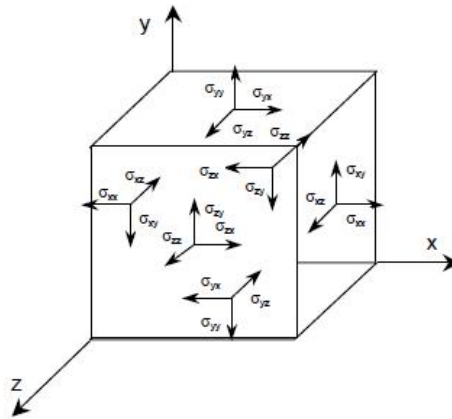


Figura III.4. Espacio euclídeo con esfuerzos normales y de cizalla

El esfuerzo se define como la fuerza externa aplicada por unidad de área y, por tanto, tiene unidades de presión. Tanto fuerza como superficie son magnitudes direccionales que pueden ser representadas por sendos vectores con las tres componentes correspondientes al espacio tridimensional. Por ello, para definir completamente el esfuerzo es necesario especificar nueve componentes. Es, por tanto, un tensor de segundo orden que se representa por  $\bar{\sigma}_{ij}$ , y se denomina tensor de tensiones. En su forma matricial presenta la siguiente forma (Darby, 1976):

$$\bar{\sigma}_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (III.1)$$

donde el primer subíndice,  $i$ , se refiere a la orientación de la cara sobre la que actúa la fuerza en el elemento material y el segundo,  $j$ , indica la dirección de la fuerza. Además, como consecuencia de la condición de equilibrio entre pares de fuerzas, el tensor es simétrico, es decir,  $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ , con lo que sólo seis de las nueve componentes son independientes. El tensor esfuerzo total ( $\bar{\sigma}_{ij}$ ) puede descomponerse como la suma de una componente isotrópica ( $\sigma$ ) y otra anisotrópica ( $\bar{\tau}_{ij}$ ) (Dealy, 1982).

$$\bar{\sigma}_{ij} = \sigma \cdot \bar{\delta}_{ij} + \bar{\tau}_{ij} \quad (III.2)$$

donde  $\bar{\delta}_{ij}$  es el tensor unitario o delta de Kronecker. Los esfuerzos isotrópicos son perpendiculares a todas las superficies del material sobre las que actúan, y poseen idéntica magnitud en todas las direcciones, lo que puede ocasionar un cambio de volumen, pero nunca una alteración de la forma del material. Los esfuerzos anisotrópicos pueden actuar normal o tangencialmente a varias superficies del material, pudiendo provocar un cambio en la forma del material, pero no en su volumen. La expresión matemática de esta componente anisotrópica es el tensor esfuerzo desviatorio,  $\bar{\tau}_{ij}$ , que se anula cuando el material está en reposo, ya que en este estado el único esfuerzo que puede existir es la presión interna,  $P$ , que obedece la ley de la distribución hidrostática y es isotrópica.

### CAPÍTULO III: CONCEPTOS Y GENERALIDADES

---

No es posible medir directamente componentes aisladas del esfuerzo normal anisotrópico, pero sí es posible medir componentes del esfuerzo total:

$$\bar{\sigma}_{ij} = P \cdot \bar{\delta}_{ij} + \bar{\tau}_{ij} \quad (III.3)$$

Además considerando diferencias de esfuerzos normales es posible eliminar la contribución de la presión en las componentes del esfuerzo total:

$$\sigma_{xx} - \sigma_{yy} = (-P + \tau_{xx}) - (-P + \tau_{yy}) = \tau_{xx} - \tau_{yy} \quad (III.4)$$

$$\sigma_{yy} - \sigma_{zz} = (-P + \tau_{yy}) - (-P + \tau_{zz}) = \tau_{yy} - \tau_{zz} \quad (III.5)$$

Para los materiales incompresibles, como la mayoría de los materiales de interés reológico, sólo tiene significado los esfuerzos de cizalla y las diferencias de esfuerzos normales. Un esfuerzo isotrópico no provoca cambios en el material incompresible, ya que no puede cambiar su volumen. De esta forma, las componentes del tensor esfuerzo total,  $\bar{\sigma}_{ij}$ , podrán sustituirse por las del tensor esfuerzo desviatorio,  $\bar{\tau}_{ij}$ :

$$\sigma_{xx} - \sigma_{yy} = \tau_{xx} - \tau_{yy}$$

$$\sigma_{yy} - \sigma_{zz} = \tau_{yy} - \tau_{zz} \quad (III.6)$$

$$\sigma_{ij} = \tau_{ij} \text{ si } i \neq j$$

### III.3.1.2. Tensor deformación y velocidad de deformación

La deformación,  $\gamma$ , y la velocidad de deformación,  $\dot{\gamma}$ , son las expresiones matemáticas que definen la respuesta dinámica del material al esfuerzo aplicado sobre el mismo.

Se puede considerar que una deformación tiene lugar siempre que ocurra un cambio en la separación entre dos puntos de un elemento material. Es una magnitud adimensional, ya que se expresa como el cociente entre el incremento de separación y la separación inicial entre los dos puntos. Puesto que ambas magnitudes son vectoriales, la deformación debe ser también un tensor de segundo orden, con nueve componentes. Se habla entonces de tensores deformación y velocidad de deformación.

La deformación es un tensor simétrico y puede definirse una forma isotrópica ( $e$ ) y una anisotrópica ( $\bar{\gamma}_{ij}$ ) (Dealy, 1982):

$$\bar{e}_{ij} = e \cdot \bar{\delta}_{ij} + \bar{\gamma}_{ij} \quad (III.7)$$

Al igual que en el caso del tensor esfuerzo, la componente isotrópica indica un cambio de volumen (dilatación o compresión), sin alterar la forma, mientras que la anisotrópica refleja una modificación de la forma del material, sin alteración del volumen. La expresión matemática de esta componente anisotrópica es el tensor deformación desviatorio,  $\bar{\gamma}_{ij}$ . Para un material incompresible,  $e = 0$ , resultando  $\bar{e}_{ij} = \bar{\gamma}_{ij}$ .

En cuanto al tensor velocidad de deformación, se obtiene directamente por derivación con respecto al tiempo del tensor deformación:

$$\dot{\bar{\gamma}}_{ij} = \frac{d(\bar{\epsilon}_{ij})}{dt} \quad (III.8)$$

### III.3.1.3. Cizalla simple

Es el tipo de deformación generada cuando un material está comprendido entre dos placas paralelas, separadas a una distancia infinitesimal, y la placa superior es sometida a una fuerza,  $F$ , que le obliga a desplazarse linealmente una distancia  $x$ , mientras que la placa inferior se mantiene en reposo. La aplicación de una fuerza constante provoca un desplazamiento lineal de la placa superior a velocidad constante, y una respuesta en el material en forma de deformación de cizalla simple o flujo (Schramn, 1994). Si no existe deslizamiento sobre la superficie de las placas, cada elemento del material sufrirá una deformación (ver Figura III.5) que viene expresada como:

$$\gamma = \frac{dx}{dy} \quad (III.9)$$

y una velocidad de deformación o velocidad de cizalla simple,  $\dot{\gamma}$ , definida como la variación de la deformación respecto al tiempo:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} \quad (III.10)$$

donde  $\gamma$  es la deformación de cizalla simple, siendo  $dx$  el desplazamiento de la superficie superior del elemento con respecto a la superficie inferior en la dirección  $x$ , y  $dy$  la altura del elemento.

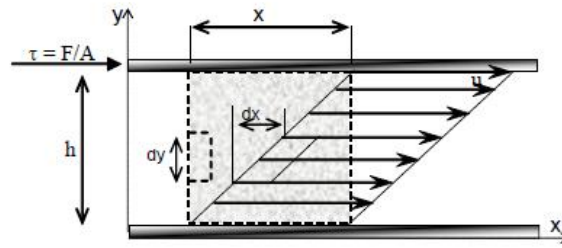


Figura III.5. Cizalla simple entre dos placas paralelas

Como la deformación es uniforme e independiente del tamaño del elemento, puede representarse también en función de la distancia entre placas,  $h$ , y del desplazamiento de la placa superior,  $x$ :

$$\gamma = \frac{x}{h} \quad (III.11)$$

Normalmente, para el estudio de fluidos, el material se somete a una cizalla continua, alcanzándose, en estado estacionario, una velocidad lineal constante,  $u$ . De esta forma, la velocidad de un elemento del material se expresa:

$$u = \frac{dx}{dt} \quad (III.12)$$

y la velocidad de deformación o velocidad de cizalla viene dada por:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{d(dx/dy)}{dt} = \frac{d(dx/dt)}{dy} = \frac{du}{dy} \quad (III.13)$$

o también como:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{d(x/h)}{dt} = \frac{d(dx/dt)}{h} = \frac{u}{h} \quad (III.14)$$



siendo constante a través del material.

La velocidad de deformación que puede alcanzarse para un esfuerzo aplicado, viene controlada por la resistencia interna del líquido, cuantificada por la viscosidad. Asimismo, este parámetro se puede definir como una medida de la resistencia al flujo (Macosko, 1994).

#### III.3.2. Caracterización reológica de un material

La caracterización reológica de un material consiste en encontrar la relación, en forma de ley matemática, que existe entre el esfuerzo aplicado y la respuesta dinámica del material (Darby, 1976). Dicha expresión matemática puede relacionar todos los componentes del tensor esfuerzo con los del tensor deformación o velocidad de deformación, en tal caso se le conoce como ecuación constitutiva o ecuación reológica de estado, y define el comportamiento reológico más general posible. Por otro lado, dicha expresión puede relacionar sólo ciertas componentes parciales de los tensores anteriores, por lo que constituiría una particularización de la ecuación constitutiva, denominada función del material.

Para encontrar una función del material, en el laboratorio se recurre a flujos reales que se asemejen al de cizalla simple, ya que en esta situación idealizada tanto el esfuerzo como la deformación se distribuyen homogéneamente a lo largo de todo el material, estando relacionados de forma sencilla con fuerzas externas y desplazamientos medibles directamente. Estos ensayos de flujo semejantes a los de cizalla simple son los denominados flujos viscosimétricos. Se define flujo viscosimétrico

como una corriente estacionaria de fluido en la que el vector tiene una sola componente en cada punto, que además depende sólo de una variable espacial. Las geometrías entre las que se coloca el material pueden ser diversas, siendo las más comunes la placa-placa, de geometría circular y plana, la cono-placa, en la que la superficie superior tiene una forma cónica con un ángulo muy pequeño ( $\leq 4^\circ$ ), y los cilindros coaxiales, donde el flujo se establece en el espacio comprendido entre dos cilindros concéntricos de distintos diámetros, resultando flujos viscosimétricos en las dos últimas.

### III.3.2.1. Clasificación de los distintos comportamientos reológicos

Las teorías clásicas de la elasticidad y la hidrodinámica distinguen de forma radical entre sólido y fluidos mediante los conceptos de sólido perfectamente elástico y, en el otro extremo, el fluido puramente viscoso (Macosko, 1994; Whorlow, 1992):

➤ *Sólido elástico perfecto*: según Hooke (1678), en el sólido perfectamente elástico, la aplicación de una fuerza produce una deformación permanente proporcional al esfuerzo aplicado. Esta proporcionalidad vendrá dada por el módulo elástico del material o módulo de Young ( $G$ ). Cuando esta fuerza por unidad de superficie cesa, el cuerpo recupera instantáneamente su estado inicial imperturbado.

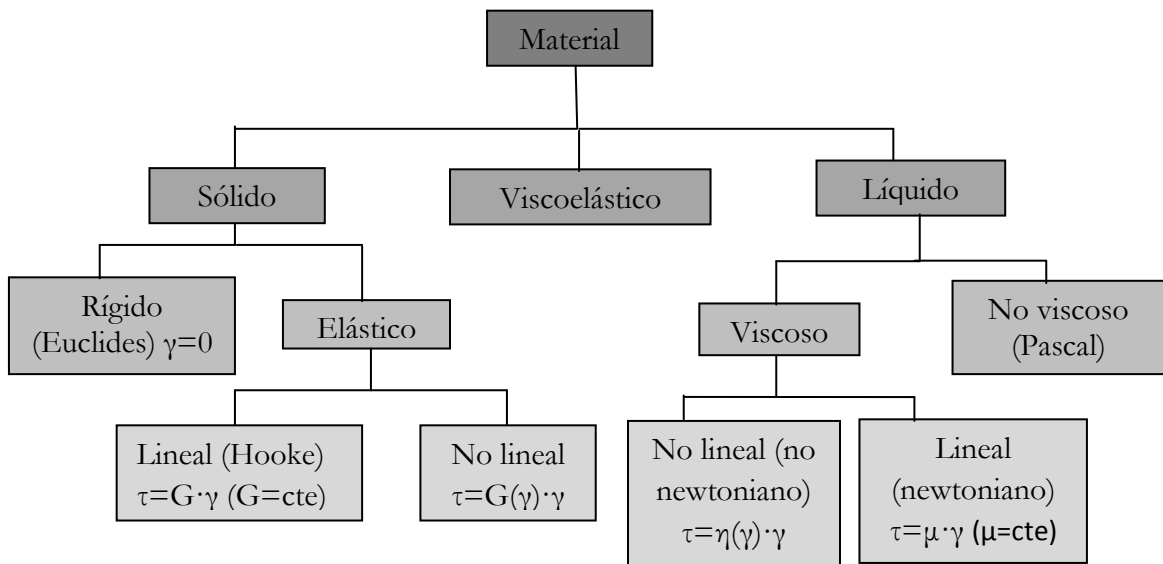
$$\tau = G \cdot \gamma \quad (G = \text{cte}) \quad (\text{III.15})$$

➤ *Líquido viscoso puro*: según Newton (1687), si el material en consideración es un fluido de viscosidad constante, el esfuerzo aplicado es proporcional al cambio instantáneo de

deformación con el tiempo o velocidad de deformación, independientemente de la deformación producida. Esta proporcionalidad viene dada por la viscosidad del material ( $\mu$ ).

$$\tau = \mu \cdot \dot{\gamma} \quad (G = cte) \quad (III.16)$$

En realidad, ambos conceptos no constituyen más que idealizaciones del comportamiento dinámico de los materiales, que se cumplen sólo en casos límite. Entre estos comportamientos extremos se engloba un gran número de materiales, definidos como materiales viscoelásticos, porque presentan tanto características de flujo viscoso como de sólido elástico. En la Figura III.6 se presenta una clasificación típica de los materiales, desde un punto de vista reológico, atendiendo a la relación que existe entre el esfuerzo aplicado y la deformación o velocidad de deformación (Darby, 1976).



*Figura III.6. Clasificación de los materiales en función de su comportamiento frente ante la deformación (cizalla simple)*

### III.3.2.2. Comportamiento de flujo viscoso

En una situación de flujo estacionario, los fluidos se pueden comportar como newtonianos o no newtonianos, en función del cumplimiento de la Ley de Newton (1687). Como se ha comentado, los fluidos newtonianos son aquellos en los que los valores de esfuerzo cortante y velocidad de cizalla mantienen una relación de proporcionalidad directa. Atendiendo a la Ley de Newton de la viscosidad, dicho coeficiente de proporcionalidad, denominado viscosidad dinámica o viscosidad de Newton,  $\mu$ , se define como la relación entre el esfuerzo de cizalla y la velocidad de deformación:

$$\tau = \mu \cdot \dot{\gamma} \quad (III.17)$$

Este parámetro es una propiedad del material, y es independiente del esfuerzo, siendo sólo función de la naturaleza del material, la presión y la temperatura. Presentan este comportamiento la mayoría de los fluidos con estructura sencilla y compuestos por moléculas relativamente simples en una sola fase. Sin embargo, para los fluidos no newtonianos, la relación entre el esfuerzo cortante y la velocidad de cizalla no es constante, sino que depende la magnitud de los mismos. El comportamiento de flujo viscoso de estos fluidos no puede definirse según la ecuación anterior. Aunque de forma análoga a la viscosidad de Newton, se define la viscosidad aparente para estos fluidos,  $\eta$ , como la relación existente entre el esfuerzo y la velocidad de deformación, para cada velocidad de cizalla:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (III.18)$$

Existe una gran variedad de fluidos no newtonianos, tales como emulsiones, suspensiones concentradas, cristales líquidos, fluidos que contienen macromoléculas, etc., los cuales se pueden clasificar en función de la dependencia con la velocidad de deformación o con el tiempo de cizalla (Macosko, 1994), aunque muchos de ellos manifiestan ambos fenómenos simultáneamente.

Los tres tipos de fluidos no newtonianos más comunes, dependientes de la velocidad de cizalla, son los pseudoplásticos, los dilatantes y los plásticos:

➤ *Comportamiento pseudoplástico*

El comportamiento de flujo pseudoplástico (“shear-thinning”) es el más frecuente, exhibido por productos como grasas lubricantes, disoluciones de polímeros, emulsiones y suspensiones, etc. Se caracteriza por una disminución de la viscosidad aparente del fluido al aumentar la velocidad de cizalla. El ejemplo más extendido de comportamiento pseudoplástico es el de los materiales estructurados, caracterizado por tres zonas bien diferenciadas (Reiner, 1960). Estos materiales muestran una viscosidad límite a velocidad de cizalla cero,  $\eta_0$ , seguida de una región no newtoniana caracterizada por un descenso potencial de la viscosidad aparente, y por último una nueva tendencia a alcanzar una viscosidad límite a altas velocidades de cizalla,  $\eta_\infty$ .

➤ *Comportamiento dilatante*

Los fluidos dilatantes son menos frecuentes que los pseudoplásticos y su comportamiento refleja un aumento de la viscosidad aparente con la velocidad de cizalla (“shear-

thickening”). Dicho comportamiento se puede encontrar en algunas suspensiones concentradas de sólidos, proteínas y ciertas disoluciones de polímeros y detergentes.

➤ *Comportamiento plástico*

Los materiales plásticos presentan un comportamiento viscoso caracterizado por un valor de esfuerzo cortante, definido como esfuerzo umbral,  $\tau_0$ , por debajo del cual se comporta como un sólido elástico, pero fluye como un fluido cuando supera este esfuerzo. Ello puede asociarse a la destrucción de un entramado estructural sólo cuando un esfuerzo externo aplicado supera el valor de las fuerzas atractivas que mantienen el esqueleto estructural. El concepto de esfuerzo umbral es ciertamente polémico, ya que en principio todo material distinto a un sólido rígido puede fluir al ser sometido a un esfuerzo, siempre que el tiempo de observación sea suficiente (Barnes y Walters, 1985). Sin embargo, se debe destacar que el esfuerzo umbral es un parámetro reológico perfectamente admitido desde el punto de vista ingenieril y de gran utilidad a nivel industrial (Astarita, 1990). Los materiales plásticos pueden exhibir un comportamiento lineal por encima del esfuerzo umbral, denominándose plásticos de Bingham, o un comportamiento no newtoniano, similar a los descritos anteriormente.

➤ *Fluidos dependientes del tiempo de cizalla*

Cuando la estructura de un fluido necesita un período de tiempo significativo para adaptarse a cambios en la velocidad de cizalla, la viscosidad medida en un experimento de cizalla simple no varía sólo con la velocidad de cizalla, sino también con el

tiempo (Quemada y col., 1984). Además, si la viscosidad alcanza progresivamente su valor inicial una vez que cesa la deformación, debido a una recuperación estructural, el proceso es reversible. En este caso, el fluido se denomina tixotrópico, es decir, cuando a velocidad de cizalla constante, la viscosidad aparente desciende con el tiempo, y antitixotrópico o reopéctico cuando lo que se produce es un aumento de viscosidad con el tiempo (Groves y Ahmad, 1976). De forma que cuando no se produzca una recuperación estructural completa debe aplicarse el término "destrucción estructural" y no el de tixotropía. Y cuando no hay recuperación alguna de viscosidad tras el cese de la cizalla entonces el fenómeno se denomina "tixotropía irreversible".

#### III.3.2.3. Comportamiento viscoelástico

Los materiales viscoelásticos presentan un comportamiento viscoso y elástico simultáneamente. En un material elástico lineal ó sólido de Hooke, toda la energía mecánica aplicada al material es almacenada deformando los enlaces y es recuperada como energía mecánica una vez retirada la fuerza aplicada (no hay pérdidas de energía). Por otro lado, en un material viscoso lineal o líquido newtoniano, toda la energía mecánica aplicada al material es disipada en forma de calor como consecuencia de la fricción. En un material viscoelástico, parte de la energía es almacenada como energía mecánica dentro del mismo, y parte de la energía es disipada en forma de calor. En este caso, la respuesta de estos materiales ante una fuerza externa puede estar condicionada por la historia de la deformación a la que haya podido estar sometido previamente, por no haber recuperado completamente su estado original. El estudio de la viscoelasticidad implica establecer relaciones entre

el esfuerzo, la deformación o velocidad de cizalla y el tiempo. En este tipo de comportamientos es posible encontrar dos situaciones diferentes. En el caso en el que tanto el esfuerzo como la deformación sean relativamente pequeños, de manera que la estructura del material se conserva en estado prácticamente imperturbado, las relaciones entre ambas magnitudes y el tiempo se pueden describir mediante ecuaciones diferenciales lineales de coeficientes constantes y el comportamiento se denomina viscoelasticidad lineal. Esto implica que la relación entre la deformación y el esfuerzo es sólo función del tiempo y no de la magnitud del esfuerzo (Darby, 1976; Dealy, 1982). En el caso contrario, en el que la cizalla aplicada sea suficientemente elevada como para producir destrucción estructural, a dicho comportamiento se le denominará viscoelasticidad no lineal.

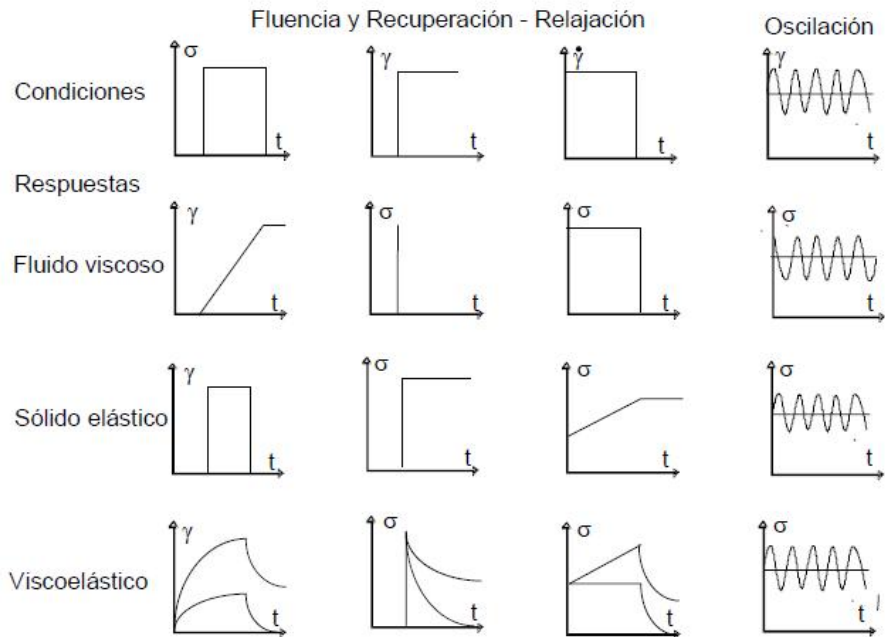
Los criterios para caracterizar los materiales viscoelásticos son relativos y dependen del tiempo característico requerido por el material para responder a un cambio en esfuerzo o deformación, en comparación con la escala de tiempo de observación, además de la magnitud del esfuerzo o de la deformación. Esta escala de tiempo se cuantifica a través del número de Deborah (Reiner, 1960); cuando  $D_N \rightarrow 0$ , los materiales tienden a un comportamiento puramente viscoso, mientras que cuando  $D_N \rightarrow \infty$  se comportan como sólidos, siendo la definición más común de este parámetro: el cociente entre el tiempo de relajación característico del material y el tiempo de observación. El estudio del comportamiento viscoelástico lineal es muy útil a la hora de obtener información sobre la microestructura del material (Foster y Kolfenbach, 1958; Ferry, 1980), estudiar el



comportamiento de un material durante su almacenamiento, detectar posibles separaciones de componentes, etc.

### III.3.2.4. Funciones viscoelásticas lineales

Un material viscoelástico puede ser caracterizado por ciertas funciones respuesta de éste, ante la aplicación de determinadas condiciones experimentales. Los ensayos, más utilizados para caracterizar las propiedades reológicas de materiales viscoelásticos son tres: ensayos de fluencia (“creep”) y recuperación, relajación del esfuerzo y oscilación sinusoidal (Whorlow, 1992). En la Figura III.7 pueden observarse comparativamente las respuestas características de materiales viscosos lineales, elásticos lineales y viscoelásticos lineales en estos ensayos reológicos.



*Figura III.7. Excitación y respuesta de los distintos tipos de materiales*

A continuación, se describen los fundamentos de los ensayos oscilatorios empleados en la caracterización de los materiales estudiados en este trabajo.

➤ *Ensayos dinámicos de cizalla oscilatoria*

Las medidas dinámicas proporcionan un método prácticamente no destructivo para determinar el carácter viscoelástico de un material (Elliott y Ganz, 1977). Se basan en la aplicación de un esfuerzo cortante o deformación por cizalla que varía de forma sinusoidal con el tiempo.

$$\sigma = \sigma_0 + \text{sen} \omega t \quad (\text{III.19})$$

$$\gamma = \gamma_0 + \text{sen} \omega t \quad (\text{III.20})$$

donde  $\sigma_0$  y  $\gamma_0$  son las amplitudes del esfuerzo y deformación, respectivamente,  $\omega$  es la frecuencia y  $t$  el tiempo de ensayo.

Un material sometido a una deformación sinusoidal, que garantice una respuesta viscoelástica lineal, responde con un esfuerzo de cizalla que sigue también una función sinusoidal respecto al tiempo a la misma frecuencia, con un ángulo de desfase,  $\delta$ , y con una amplitud característica de la naturaleza de dicho material (Schramn, 1994).

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (\text{III.21})$$

Para sólidos elásticos ideales el desfase es cero y para líquidos viscosos puros el desfase es de  $\pi/2$  radianes. Los materiales viscoelásticos, que muestran un comportamiento intermedio, generan una onda respuesta con un ángulo de desfase comprendido entre 0 y  $\pi/2$  radianes.

Una forma conveniente de manipular las variables dinámicas es en forma de sus equivalentes complejas, obteniendo ciertas funciones viscoelásticas de los materiales de especial interés. De esta forma, la deformación de cizalla y la respuesta del material en forma de esfuerzo cortante vienen dado por las siguientes expresiones complejas:

$$\gamma(\omega t) = \gamma_0 \cdot e^{j\omega t} = \gamma_0 [\cos(\omega t) + j \cdot \text{sen}(\omega t)] = \gamma'(\omega) + j \cdot \gamma''(\omega) \quad (III.22)$$

$$\begin{aligned} \sigma(\omega t) &= \sigma_0 \cdot e^{j(\omega t + \delta)} = \sigma_0 [\cos(\omega t + \delta) + j \cdot \text{sen}(\omega t + \delta)] = \\ &= \sigma'(\omega) + j \cdot \sigma''(\omega) \end{aligned} \quad (III.23)$$

donde (') representa la parte real y (``) la parte imaginaria de las magnitudes complejas, resultando:

$$\sigma' = \sigma_0 \cdot \cos \delta \quad (III.24)$$

$$\sigma'' = \sigma_0 \cdot \text{sen} \delta \quad (III.25)$$

Las relaciones entre estas componentes de la deformación y el esfuerzo oscilatorio son la base para las definiciones de varias funciones del material. La más común es el módulo de cizalla complejo,  $G^*$ , que se define como la relación entre el esfuerzo y la deformación en cizalla oscilatoria (Darby, 1976).

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma(\omega t)}{\gamma(\omega t)} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} [\cos(\delta) + j \cdot \text{sen}(\delta)] = G'(\omega) + j \cdot G''(\omega) \quad (III.26)$$

La componente en fase,  $G'$ , representa el carácter elástico del material y es llamada módulo de almacenamiento. La componente en desfase,  $G''$ , representa el carácter viscoso y se denomina módulo de pérdidas. El cociente entre estas funciones viscoelásticas se define como tangente del ángulo de desfase o tangente de pérdidas,  $\tan \delta$ , y es una medida de la razón de

energía almacenada y disipada en un ciclo de deformación por unidad de volumen (Forster y Kolfenbach, 1958):

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (III.27)$$

Un sólido elástico puro se caracteriza por un ángulo de desfase nulo, lo cual implica que  $G' = \sigma_0 / \gamma_0$ ;  $G'' = 0$  y  $\eta' = 0$ . Por el contrario, un líquido viscoso perfecto se caracteriza por un ángulo de desfase de  $\pi/2$  radianes, por tanto  $G' = 0$ ;  $G'' = \sigma_0 / \dot{\gamma}_0$ ;  $\eta' = \sigma_0 / \dot{\gamma}_0$ .

Otra función viscoelástica de interés en la caracterización de materiales es la viscosidad compleja,  $\eta^*$ :

$$\eta^*(\omega) = \frac{\sigma(\omega)}{\dot{\gamma}(\omega)} = \eta'(\omega) - j\eta''(\omega) \quad (III.28)$$

Esta función suele utilizarse para materiales viscoelásticos de carácter predominantemente fluido. Para comportamiento mayoritariamente elástico, además de  $G^*$  también puede emplearse el recíproco del módulo complejo, denominado capacitancia dinámica o compleja,  $J^*$ , aunque su uso es menos frecuente:

$$J^*(\omega) = \frac{1}{G^*(\omega)} = J'(\omega) + j \cdot J''(\omega) \quad (III.29)$$

donde  $J'$  se define como la capacitancia de almacenamiento y  $J''$  como la capacitancia de pérdidas.

Puesto que las funciones resultantes de los ensayos dinámicos son manifestaciones diferentes de las mismas

propiedades, pueden relacionarse fácilmente entre sí (Ferry, 1980):

$$|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (III.30)$$

$$J' = \frac{G'}{G'^2 + G''^2} \quad (III.31)$$

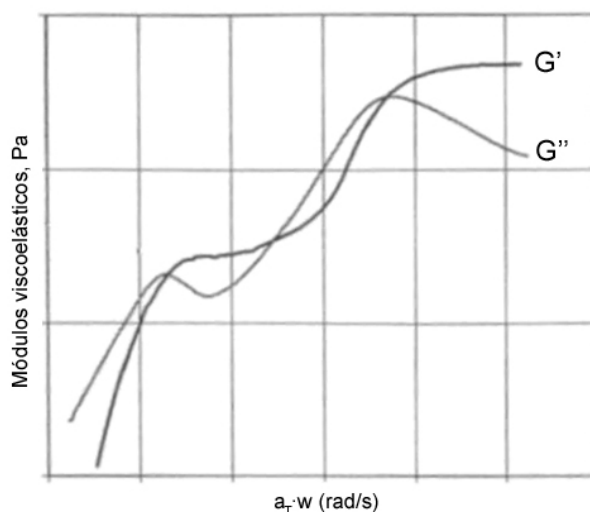
$$J'' = \frac{G''}{G'^2 + G''^2} \quad (III.32)$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \quad (III.33)$$

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \quad (III.34)$$

En la Figura III.8 se muestra, a modo de ejemplo, un espectro mecánico completo característico de un material viscoelástico, en concreto de un polímero, en el que se pueden observar los comportamientos viscoelásticos más característicos de los materiales (Ferry, 1980). Se observa que en la zona de frecuencias bajas o región de flujo terminal, por debajo del punto de corte entre las funciones viscoelásticas  $G'$  y  $G''$ , el material presenta un comportamiento típico de líquido ( $G'' > G'$ ); en la zona de frecuencias intermedias, denominada zona de comportamiento cauchoso o región "plateau", la respuesta es predominantemente elástica, siendo el coeficiente de almacenamiento superior al de pérdidas ( $G' > G''$ ). En esta región se establece el módulo "plateau",  $G_N^0$ , el cual se define en el campo de los polímeros como una extrapolación de la contribución del grado de entrelazamientos sobre  $G'$ , a altas frecuencias (Baumgaertel y col., 1992); puede ser considerado como una medida del número de interacciones entre el agente espesante y el aceite lubricante y relacionado con la fortaleza y consistencia del esqueleto estructural de la grasa lubricante. En

la zona de frecuencias altas se encuentra la región de transición vítrea y, finalmente, la región vítrea, donde el material se comporta como un sólido, posee un valor de  $G'$  elevado ( $\approx 10^9$  Pa) e independiente de la frecuencia.



*Figura II.8. Espectro mecánico completo un polímero de alto peso molecular no reticulado*

La obtención del espectro mecánico completo sólo es posible si el intervalo de frecuencias estudiado es lo suficientemente amplio, o bien, si el material permite la aplicación del principio de superposición tiempo-temperatura.

### III.3.3. Antecedentes sobre Reología de grasas lubricantes

El estudio reológico de grasas lubricantes está aumentando en los últimos años debido al interés de los fabricantes de grasas lubricantes por la caracterización reológica de éstas como complemento o sustitución de los ensayos tecnológicos tradicionales. Además, las grasas lubricantes son

materiales reológicamente complejos e interesantes con un marcado carácter pseudoplástico (Figura III.9) y una fuerte dependencia de sus propiedades reológicas con el tiempo.

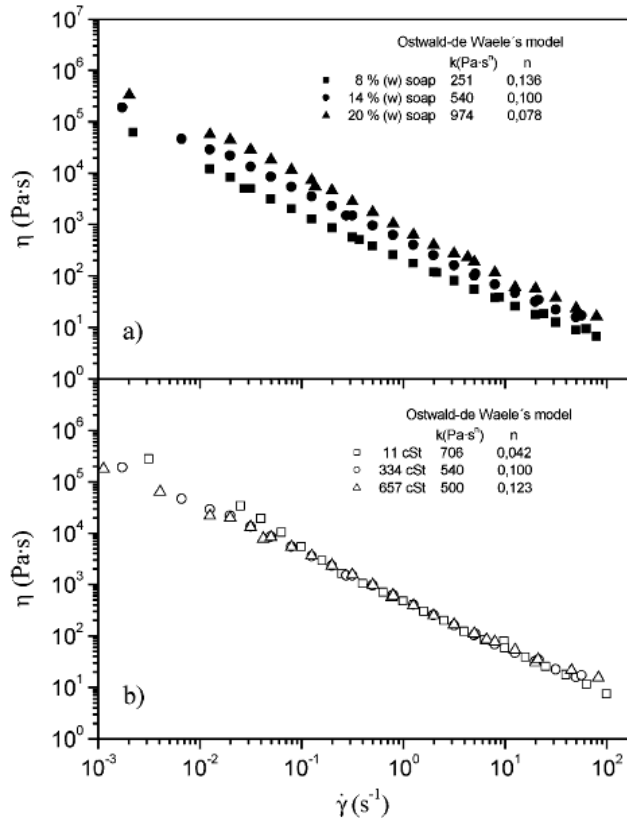


Figura III.9. Flujo viscoso de varias grasas lubricantes manufacturadas con diferentes concentraciones de espesantes y viscosidades de aceites base (Delgado et al., 2006a)

Balan (2000), recopiló diferentes estudios donde se ponen de manifiesto las relaciones entre la microestructura de las grasas lubricantes y su comportamiento reológico. Entre ellos, se pone en evidencia que la interpretación de los ensayos reológicos realizados sobre estos materiales puede inducir a errores. El efecto de deslizamiento en la pared o “wall depletion”, causado por la presencia de una fina capa de material más fácilmente

deformable que la propia grasa, entre la superficie sólida de la geometría de medida y ésta (Figura III.16a), y la existencia de zonas en el seno de la grasa con distinto nivel de deformación (“shear banding”), originan gradientes de velocidades no homogéneos durante el flujo viscosimétrico de las grasas lubricantes (Figura III.10b) (Balan y Franco, 2001). Estas irregularidades en el gradiente de velocidades favorecen la fractura de la grasa a altas velocidades de cizalla, impidiendo observar claramente el comportamiento de flujo a estas velocidades.

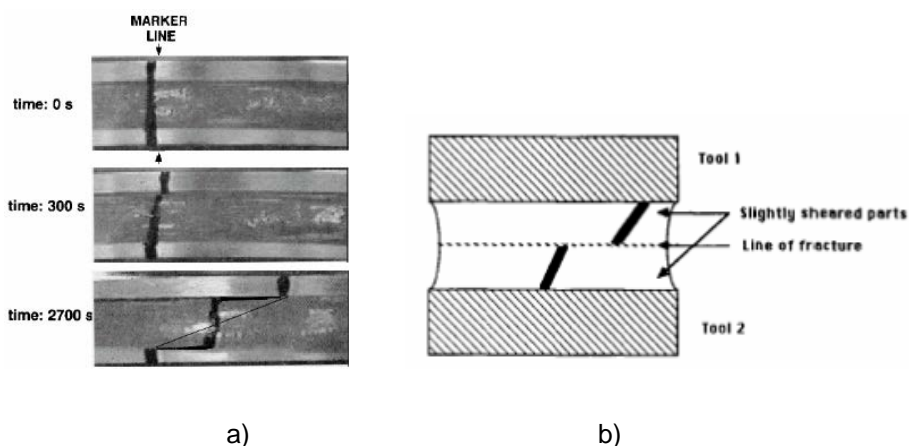


Figura III.10. Fenómenos de a) “wall depletion” y b) “shear banding” en grasas lubricantes

En viscosímetros de rotación, se ha observado la expulsión de muestra del sistema sensor a altas velocidades debido a los efectos de la fuerza centrífuga favorecido por la fractura de la muestra. Este fenómeno implica que la superficie de contacto de la muestra con las paredes del sistema sensor disminuye, provocando errores en la medida (Dobson y Tompsett, 1973). Los efectos de fractura y expulsión de muestra también han de ser tenidos en cuenta a la hora de interpretar el comportamiento de flujo en estado estacionario, ya que dan lugar a una repentina



reducción de la viscosidad aparente (Bramhall y Hutton, 1960; Sacchetti y col., 1985). Estos fenómenos suelen aparecer en los ensayos de flujo realizados con reómetros de rotación a relativamente altas velocidades de deformación, mayores de 50-100 s<sup>-1</sup>.

La utilización de sensores rugosos ayuda a la obtención de resultados más representativos del comportamiento reológico real en estado estacionario de la grasa lubricante, eliminando el deslizamiento en la pared. También las dimensiones de la geometría utilizada en ensayos de flujo son importantes en cuanto a la magnitud del efecto de deslizamiento sobre la medida. La importancia de la separación entre las superficies así como de la geometría del sistema sensor se hace mayor cuanto más baja sea la velocidad de deformación, observándose una fuerte influencia entre 10<sup>-3</sup> y 10<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> (Balan y Franco, 2001).

La Figura III.11 muestra la evolución típica de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') con respecto a la frecuencia, dentro del rango viscoelástico lineal para grasas lubricantes. Este espectro mecánico es bastante similar al mostrado por sistemas poliméricos altamente estructurados (Ferry, 1980), normalmente encontrado en grasas lubricantes comerciales (Madiedo y col., 2000; Sánchez y col., 2011a) y en formulaciones modelo (Delgado y col., 2006a).

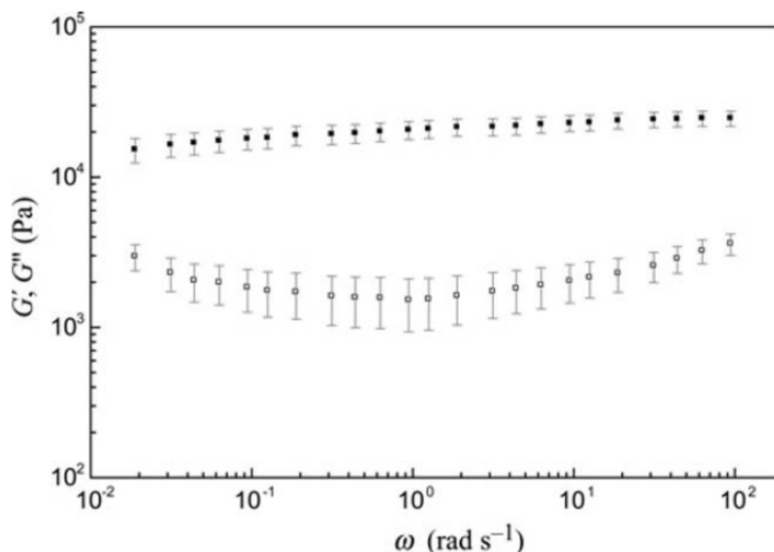


Figura III.11. Espectro mecánico de una grasa lubricante (Delgado y col., 2005)

Recientemente, se ha estudiado el efecto que ejercen una serie de aditivos poliméricos sobre el comportamiento reológico de grasas tradicionales de litio, evaluando la efectividad que, como modificadores de la respuesta reológica, tiene la adición de polímeros reciclados (Martín-Alfonso y col., 2007, 2008, 2009a, 2009b, 2011). En todos los casos, estos aditivos pueden ser empleados como modificadores tanto de las propiedades reológicas como de la estabilidad mecánica. Cabe destacar la influencia de la naturaleza del polímero empleado. Así, por ejemplo, el HDPE (polietileno de alta densidad) fue el más efectivo a la hora de modificar la respuesta reológica de las grasas lubricantes debido a su estructura molecular lineal. Por otro lado, también se ha evaluado la adición de polímeros reactivos con grupos di-isocianato terminales (Moreno y col., 2006, 2008a, 2008b). La efectividad de tales aditivos es debido a

la reacción entre los grupos isocianatos terminales del polímero y el grupo hidróxilo del 12-hidroxiestereato de litio. La modificación reológica depende fundamentalmente del contenido de NCO libre y del peso molecular del polímero.

Finalmente, y como precedente de este trabajo, Sánchez y col., (2008, 2009, 2011a, 2011b, 2011c, 2011d) han realizado estudios reológicos sobre la formulación de grasas lubricantes biodegradables con diversos espesantes naturales, obteniéndose en algunos casos valores similares a los encontrados para las grasas lubricantes tradicionales. Así, de este modo, entre todos los espesantes empleados, se han obtenido mejores resultados en aquellas formulaciones que emplearon como agentes espesantes, derivados de la celulosa como la etil celulosa y la metil celulosa. La naturaleza del aceite empleado también influye notablemente, obteniéndose mejores resultados en aquellas formulaciones en las que se emplearon aceite de ricino, ya que presentaban una mayor estabilidad física a la separación del aceite (sangrado). Del mismo modo, la adición de etil celulosa en las formulaciones reducía la separación de aceite debido al aumento de la viscosidad del mismo inducida por este polímero.

#### **III.4. ANÁLISIS TÉRMICO DE GRASAS LUBRICANTES**

Dada la importancia que presenta el comportamiento térmico de los materiales poliméricos, resulta interesante profundizar en un conjunto de técnicas que aportan gran cantidad de información sobre los fenómenos y procesos térmicos que se producen en estos materiales y que aportan gran cantidad de información sobre sus prestaciones.

El análisis térmico engloba una serie de técnicas que permiten evaluar determinadas propiedades físicas y químicas de una muestra cuando se somete a un programa de temperatura.

Actualmente, las áreas de aplicación de estas técnicas incluyen mediciones ambientales, análisis de composiciones, estudio de reacciones químicas, determinación de propiedades dinámicas, etc. Un equipo integrado de análisis térmico, puede aportar gran cantidad de información sobre un material: temperaturas de transición vítrea, pérdidas de peso, energías de activación, cambios dimensionales, propiedades viscoelásticas, etc. (Balart y col., 2003).

#### III.4.1. Técnicas de análisis térmico

El análisis térmico puede emplearse con fines cualitativos y/o cuantitativos. Las muestras pueden ser identificadas y caracterizadas mediante investigación cualitativa de su comportamiento térmico. Los resultados cuantitativos se obtienen a través de los cambios de peso y de entalpía a medida que la muestra es calentada.

Las técnicas más importantes de análisis térmico empleadas en la caracterización de materiales poliméricos se muestran en la Tabla III.3.

## CAPÍTULO III: CONCEPTOS Y GENERALIDADES

Tabla III.3. Técnicas de análisis térmico empleadas en la caracterización de materiales poliméricos (Balart y col., 2003)

Técnica	Variable medida	Aplicaciones
Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	Calor y temperaturas de transiciones y reacciones	Cinéticas de reacción, análisis de purezas, curado de polímeros...
Análisis Térmico Diferencial (DTA)	Temperaturas de transiciones y reacciones	Diagramas de fase, estabilidad térmica
Análisis Termogravimétrico (TGA)	Cambios de masa	Estabilidad térmica, análisis cualitativo
Análisis Termomecánico (TMA)	Cambios de viscosidad y dimensiones	Temperaturas de reblandecimiento, coeficientes de expansión
Análisis Mecánico Dinámico (DMA)	Módulos, humedad y comportamiento viscoelástico	Resistencia al impacto, estabilidad mecánica
Análisis de gases desprendidos (EGA)	Cantidad de gases producidos en reacciones inducidas por la temperatura	Análisis de componentes orgánicos volátiles

De entre todas las técnicas mencionadas, las más relevantes son la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), el Análisis Termogravimétrico (TGA), el Análisis Termomecánico (TMA), y el Análisis Mecánico Dinámico (DMA) (Balart y col., 2003), siendo las dos primeras las utilizadas en el presente trabajo.

### III.4.1.1. Calorimetría diferencial de barrido

Un calorímetro diferencial de barrido mide la diferencia entre el flujo de calor suministrado a una muestra objeto de

estudio y una referencia, expuestas ambas al mismo programa de temperaturas.

El flujo de calor se corresponde a una potencia transmitida y por lo tanto, se mide en Watios/gramo (W/g). Con la integración de la potencia con respecto al tiempo se obtiene una cantidad de energía. La energía transmitida corresponde a un cambio exactamente igual a la entalpía de la muestra. Cuando la muestra absorbe energía, el cambio de entalpía se denomina endotérmico. Cuando la muestra desprende energía, el proceso se denomina exotérmico.

La temperatura de transición vítrea (cambio de comportamiento de dúctil a frágil) se identifica por un cambio en la línea base, ya que no hay ningún calor latente asociado a esta transición relacionada con la movilidad de las cadenas poliméricas. Un proceso de cristalización se identifica con un pico exotérmico que lleva asociado un calor de cristalización, mientras que un proceso de fusión aparece como un proceso endotérmico que requiere un aporte de calor (entalpía de fusión). Los procesos de degradación se pueden identificar teniendo en cuenta que, en materiales de naturaleza orgánica, su exposición a altas temperaturas da lugar a reacciones de oxidación de naturaleza exotérmica (Balart y col., 2003).

#### III.4.1.2. Análisis termogravimétrico

En el análisis termogravimétrico, se mide la pérdida de peso de una muestra cuando se somete a un determinado programa de temperaturas. La medición se lleva a cabo en atmósferas perfectamente definidas, habitualmente nitrógeno

(condiciones inertes) o bien en aire u oxígeno (condiciones oxidativas). La masa de la muestra en cada instante del programa de temperaturas aplicado queda registrada por una balanza de alta sensibilidad.

La Figura III.12 muestra un ejemplo típico de termograma junto con los fenómenos más habituales que se pueden interpretar en este tipo de gráficos. La información de las temperaturas y cantidades de masa que se pierden en cada uno de los saltos pueden ayudar, no sólo a la identificación cualitativa del proceso que provoca dicha pérdida de masa, sino también a cuantificar la extensión del proceso.

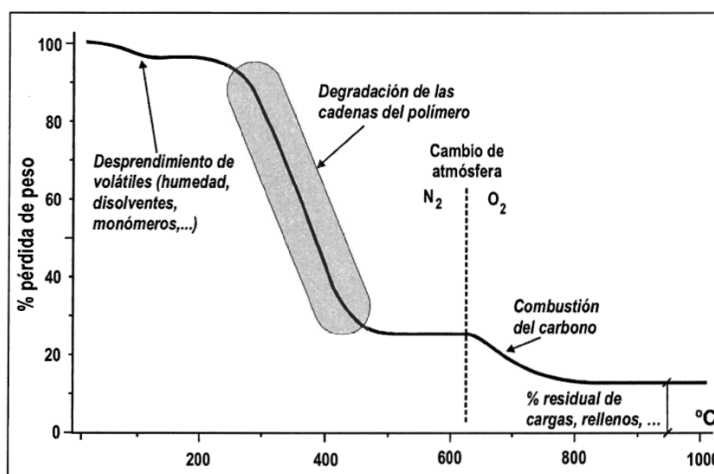


Figura III.12. Termograma característico con los fenómenos más frecuentemente encontrados (Balart y col., 2003)

### III.4.2. Análisis térmico en grasas lubricantes

Las técnicas de análisis térmico son muy útiles para la caracterización de grasas lubricantes puesto que es posible detectar sus componentes, por ejemplo, a través de DSC. Como se ha mencionado anteriormente, en investigaciones previas

(Martín-Alfonso y col., 2009a), se han modificado grasas lubricantes mediante la adición de polímeros vírgenes y reciclados registrándose en las curvas de DSC los puntos de fusión de estos aditivos, aunque con ciertas desviaciones como consecuencia de su inclusión en la matriz de la grasa lubricante (Figura III.13).

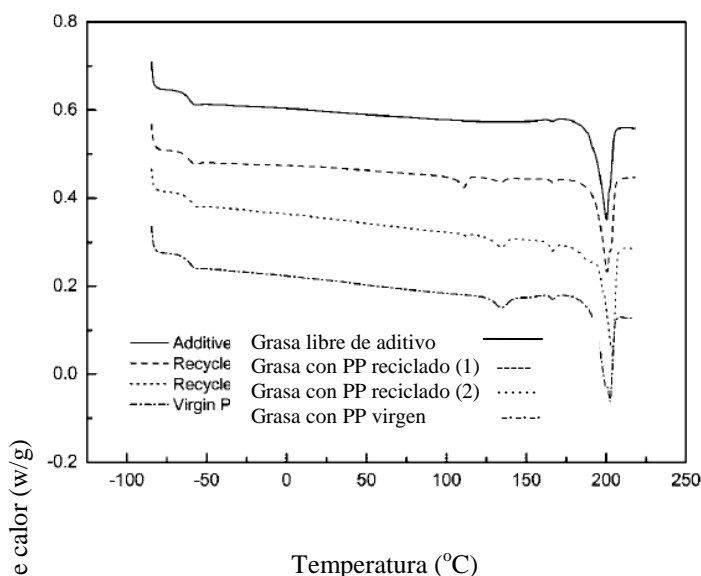


Figura 3. Curvas de DSC de grasas lubricantes modificadas con polímeros (Martín-Alfonso y col., 2009a)

Por otro lado, el análisis termogravimétrico se puede usar para estudiar la descomposición térmica de las grasas lubricantes (Martín-Alfonso y col., 2009a), así como para determinar la humedad y el contenido de ciertos aditivos. Las curvas termogravimétricas pueden mostrar diferentes caídas correspondientes a diferentes componentes de las grasas lubricantes aunque en ocasiones varios de ellos se solapan en un único proceso de pérdida de masa. La Figura III.14, muestra un ejemplo de curva termogravimétrica para una grasa lubricante



biodegradable formulada usando etil celulosa como agente gelificante y  $\alpha$ -celulosa como espesante, comparada con dos muestras de referencia, una grasa parafínica de litio y una grasa parcialmente biodegradable basada en aceite de ricino y jabón de litio (Sánchez y col., 2009).

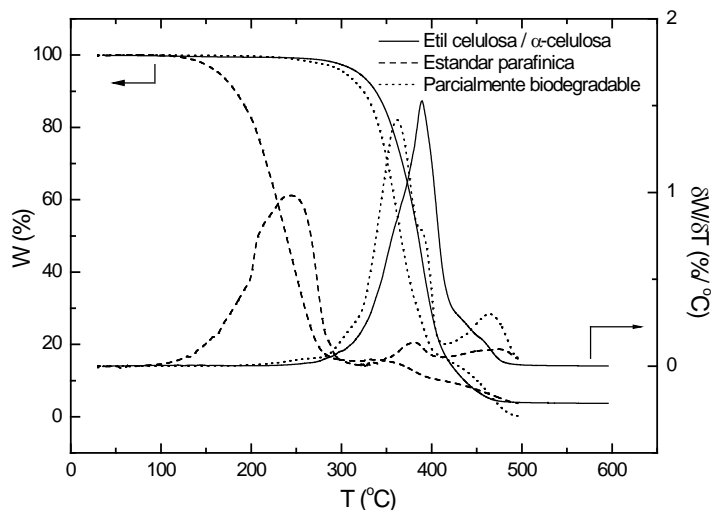


Figura III.14. Curvas de TGA para diferentes grasas lubricantes (Sánchez y col., 2009)

### III.5. SENSIBILIZACIÓN AMBIENTAL: BIODEGRADABILIDAD EN GRASAS LUBRICANTES

La contaminación y la sensibilización ambiental se han convertido en una preocupación generalizada a nivel mundial. Es evidente que estamos viviendo en un entorno con recursos naturales limitados, que cada vez se ven más amenazados por la sobreexplotación y la poca sensibilización de la humanidad.

Los productos derivados del petróleo no son biodegradables y tienden a persistir en el medioambiente, teniendo, de esta forma, un impacto negativo en el ecosistema.

Así, pueden contaminar el agua subterránea durante más de cien años, impedir el crecimiento de los árboles y ser tóxicos para la vida acuática (Lawate, 2006). Cerca de 5-10 millones de toneladas de productos derivados del petróleo se incorporan al medioambiente cada año y el 40% de ellos tienen que ver con derrames de residuos industriales y urbanos, procesos de refinería y la condensación de gases de escape de motores marinos (Lawate, 2006; Sharma y col., 2006). En este sentido, en los últimos años, se ha incrementado la preocupación en materia de contaminación y salud ambiental, promoviéndose el desarrollo de productos que sean fácilmente biodegradables y medioambientalmente amigables. Para normalizar el grado de consecución de estos objetivos medioambientales, han aparecido sistemas de etiquetado y clasificaciones en diferentes países, siendo la primera en aparecer (en el año 1998 para lubricantes de sierras mecánicas (Lea, 2002)) y actualmente con mayor prestigio a nivel mundial, en cuanto a exigencias de criterios se refiere, la etiqueta "Blue Angel", en Alemania. Estas etiquetas, fundamentalmente, imponen entre un 70-80% de degradabilidad de la sustancia lubricante con una obtención del 60% del CO<sub>2</sub> teórico (Flynn, 2000). Regulaciones y legislaciones sobre el uso de lubricantes se han desarrollado también en otros países como Austria, Canadá, Hungría, Japón, Polonia, Escandinavia, Suiza, Estados Unidos, etc. También han surgido clasificaciones sobre impacto ambiental de las sustancias, siendo una de ellas la clasificación de peligrosidad en agua (ver Tabla III.4) (Bartz, 1998).

En general, el término biodegradabilidad significa la tendencia que un lubricante posee a ser ingerido y metabolizado

por microorganismos, mientras que ecotoxicidad representa el efecto tóxico de un lubricante en plantas y animales (aunque no en humanos) (Bartz, 1998). El objetivo de desarrollar lubricantes biodegradables o medioambientalmente compatibles incluye requerimientos adicionales como son: no poner en peligro el agua y no contener metales pesados, hidrocarburos halogenados o nitratos.

*Tabla III.4. Clasificación del peligro sobre el agua*

Código	Comentario
0	Generalmente no pone en peligro el agua
1	Pone en peligro el agua ligeramente
2	Pone en peligro el agua
3	Pone en peligro el agua severamente

Por el momento, no existe una definición universalmente aceptada para definir los biolubricantes, aunque todos ellos son productos formados con materias primas renovables, como aceites vegetales y aditivos derivados de fuentes naturales fácilmente biodegradables, y con una toxicidad ambiental nula o reducida (IVAM, 2004; CEMUE-PIAPYME, 2006; Lathi y Mattiasson, 2007; Bremmer y Plonsker, 2008). Con el fin de evitar controversias asociadas a la definición y formulación de biolubricantes y conseguir unificar los conceptos, la Unión Europea ha propuesto considerar biolubricantes aquellos que tengan la etiqueta ecológica europea "Ecolabel" (IVAM, 2004).

Por otro lado, tampoco existe un acuerdo universal sobre el origen y composición química de los biolubricantes. Así, los biolubricantes pueden ser derivados de bases naturales (vegetales o animales) o derivados de esteres sintéticos

provenientes de aceites químicamente modificados (Salimon y col., 2010). De hecho, en los inicios del desarrollo comercial de los biolubricantes, hace unos 20 años, la atención se centró en la formulación de productos basados en aceites vegetales puros. Sin embargo, durante los últimos diez años, la tendencia ha sido el uso de ésteres sintéticos, los cuales pueden ser parcialmente derivados de fuentes renovables (Lathi y Mattiasson, 2007).

En la actualidad, existen diferentes puntos de vista sobre qué características podrían hacer a un lubricante ser mejor para el medioambiente (Krop y Oijen, 2010):

- Que se biodegrade rápidamente sin efectos tóxicos.
- Que su formulación se base en productos renovables.
- Que se reduzca su pérdida o la frecuencia de lubricación.
- Que se reduzcan los ingredientes o procesos peligrosos en la etapa de manufactura.

Así, hoy en día, aunque no existe un biolubricante con las prestaciones técnicas de los lubricantes minerales y sintéticos tradicionales, sí se comercializan algunos para uso en sistemas mecánicos en contacto directo con zonas medioambientalmente sensibles y en los que se produzca una pérdida del lubricante, como en entornos marinos y en la proximidad de ríos y lagos. En estos casos, las prestaciones técnicas se sacrifican a favor del mínimo impacto medioambiental, ya que los lubricantes liberados al medioambiente pueden degradarse fácilmente mediante la acción de microorganismos en un periodo de tiempo relativamente breve (Lea, 2002; Lawate, 2006).

De este modo, las grasas “biodegradables” actuales están compuestas esencialmente por los mismos componentes que las no biodegradables. La principal diferencia es el aceite base utilizado en el procesado (soja, ricino y colza). Se están empezando a introducir cada vez más aceites vegetales y sintéticos biodegradables en sustitución de los minerales, que no son biodegradables (Terradillos y Bilbao, 2004). Estas grasas lubricantes basadas en aceites vegetales siguen siendo, por lo general, dispersiones coloidales semi-sólidas de un agente espesante (generalmente un jabón metálico) en una matriz de líquido lubricante biodegradable (Adhvaryu y col., 2005a).

En la formulación de la grasa lubricante con un jabón de calcio se han encontrado mejores propiedades cuando el aceite vegetal usado ha sido modificado (Adhvaryu y col., 2000).

La excelente afinidad que los aceites vegetales tienen con las superficies metálicas proporciona a estos lubricantes biodegradables unas buenas propiedades naturales anti-corrosión y, en muchos casos, no es necesario ningún tipo de aditivo.

La composición utilizada, actualmente, en la manufactura de las grasas lubricantes denominadas biodegradables es la siguiente (Stempf, 1998):

- Fluido base (entre un 75 y 95%), usando comúnmente:
  - ✓ Aceites vegetales
  - ✓ Ésteres sintéticos
  - ✓ Glicoles
- Espesantes (entre un 5 y 20%), usando comúnmente:

- ✓ Jabones metálicos (preferentemente de calcio)
- ✓ Bentonita/sílice/arcilla
- ✓ Jabones complejos de aluminio
- Aditivos (entre un 1 y 8%), usando comúnmente:
  - ✓ Antioxidantes
  - ✓ Inhibidores de la corrosión
  - ✓ Aditivos antidesgaste
  - ✓ Aditivos para modificar la pegajosidad
  - ✓ Antiespumantes
  - ✓ Tintes

Teniendo en cuenta las diferentes formulaciones desarrolladas hasta ahora, los fluidos base que se están usando se dividen en dos grandes grupos: los que son miscibles con agua y los que no lo son. Aquellos que pueden ser miscibles con agua son exclusivamente los glicoles, donde la biodegradabilidad decrece notablemente con el incremento del peso molecular. Sin embargo, este tipo de fluidos no pueden actuar como agente sellante contra el agua y son incompatibles con los aceites minerales (Stempfel, 1998).

Los fluidos base biodegradables que no se pueden mezclar con el agua, los cuales son usados principalmente en las nuevas generaciones de lubricantes, pueden ser clasificados en dos grandes grupos: aceites vegetales y ésteres sintéticos (saturados e insaturados). Químicamente, ambos grupos tienen básicamente la misma estructura por lo que sus propiedades son muy similares. Los ésteres sintéticos presentan ciertas ventajas con respecto a los aceites vegetales, como son la resistencia al envejecimiento y su comportamiento a baja temperatura, pero

### CAPÍTULO III: CONCEPTOS Y GENERALIDADES

---

estas ventajas se consiguen pagando un precio notablemente mayor. Estos dos grupos son relativamente propensos a la hidrólisis, debido a su estructura química, puesto que presentan dobles enlaces covalentes (Stempfel, 1998).

Los aceites vegetales están compuestos, principalmente, por triglicéridos (98%), los cuales, a su vez, están compuestos por una molécula de glicerol y ácidos grasos (Figura III.6) y también por cantidades mínimas de diglicerol (0,5%), ácidos grasos libres (0,1%), esteroides (0,3%) y tocoferoles (0,1%) (Dwivedi y Sapre, 2002). La química de los aceites vegetales no permite su uso como fluidos base en todos los casos donde se necesita un aceite hidráulico. Las principales razones son la proporción de dobles insaturaciones en el ácido graso, que provoca la resinificación, y las largas cadenas de ésteres de ácidos grasos, que confieren poca estabilidad a baja temperatura (Stempfel, 1998). Los ésteres sintéticos pueden sustituir a los aceites vegetales en los casos donde estos no pueden ser utilizados.

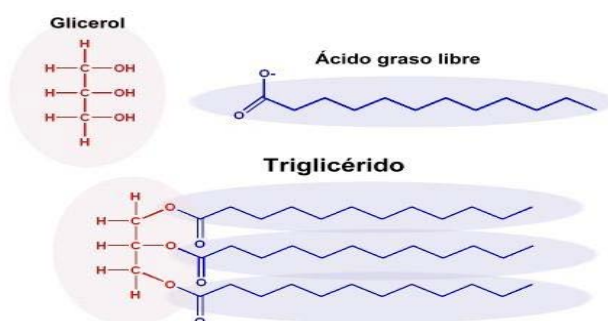


Figura III.15. Componentes químicos básicos de un aceite vegetal

La mayoría de los aceites vegetales contienen, al menos, cuatro y, algunas veces, hasta doce ácidos grasos diferentes. La proporción de cada uno de ellos depende no sólo del tipo y variedad de planta, sino también del clima, la meteorología y los sustratos disponibles para las plantas.

En la siguiente tabla aparece una serie de propiedades de los aceites vegetales y minerales, glicoles y ésteres sintéticos, donde se reflejan las diferencias en sus propiedades, tanto físicas como químicas, que los distinguen para su uso en ciertas aplicaciones específicas.

*Tabla III.5. Comparación de las propiedades físicas y químicas de los fluidos bases biodegradables (valores medios) (Stempfel, 1998)*

Propiedad	Aceite mineral	Glicol	Aceite vegetal	Éster sintético
Densidad a 20°C (kg/m <sup>3</sup> )	880	1100	940	930
Índice de viscosidad <sup>2</sup>	100	100 – 200	100 – 250	120 – 220
Estabilidad a la cizalla	Buena	Buena	Buena	Buena
“Pourpoint” (°C) <sup>1</sup>	-15	-40 / +20	-20 / +10	-60 / -20
Flujo a baja temperatura	Bueno	Muy bueno	Pobre	Muy bueno
Miscibilidad con aceite mineral	---	No miscible	Buena	Buena
Solubilidad en agua	No soluble	Desde muy soluble a insoluble	No soluble	No soluble
Comportamiento frente a pinturas / revestimientos metálicos	Bueno	Pobre	Bueno	Desde bueno a pobre
Biodegradabilidad (CEC) %	20 – 35	10 – 100	70 – 100	10 – 100
Estabilidad a la oxidación	Buena	Buena	Intermedia	Buena
Estabilidad hidrolítica	Buena	---	Pobre	Intermedia
Tendencia a la formación de sedimentos	Buena	---	Pobre	Intermedia
Coste en base al aceite mineral	1	2 - 4	2 - 3	4- 20

<sup>1</sup> El término “pourpoint” de un líquido se define como la menor temperatura a la cual un líquido puede fluir bajo unas condiciones estándar.

<sup>2</sup> Índice que determina la relación entre la viscosidad y la temperatura, alcanzando mayores valores conforme menor sea su dependencia con la temperatura.



Los aceites vegetales poseen una serie de ventajas que pueden ser beneficiosas para su aplicación industrial y como posibles sustitutos de aceites minerales (Bartz, 1998; Maleque y col., 2003; Adhvaryu y col., 2004; Lawate, 2006; Schneider, 2006; Fox y Stachowiak, 2007; Salimon y col., 2010). Entre ellas, pueden citarse:

➤ *Alto grado de biodegradabilidad.* Según la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE), los biolubricantes con base vegetal, tras 28 días, poseen una biodegradación primaria superior al 90%.

➤ *Baja toxicidad para el ser humano y organismos acuáticos.* La toxicidad acuática (EC50/EL50) es superior a 1 mg/L, de acuerdo con la OCDE (201 y/o 202).

➤ *Buenas propiedades de lubricación.* La estructura de triglicéridos que poseen los aceites vegetales (cadenas largas de ácidos grasos y grupos polares) les confiere una naturaleza anfifílica, permitiéndole disipar las moléculas apolares y formar película límite y, de esta manera, actuar como aditivos anti-desgaste o como reductores de la fricción (Adhvaryu y col., 2004; Fox y Stachowiak, 2007; Maleque y col., 2003).

➤ *Punto de inflamación elevado.* Por lo que reducen los riesgos de incendios.

➤ *Baja volatilidad.* Debido al alto peso molecular de los triglicéridos, presentan menos pérdida por evaporación y menor emisión de compuestos orgánicos volátiles.

➤ *Buena adhesión a las superficies metálicas.* Lo que disminuye las pérdidas de aceite.

➤ *Alto índice de viscosidad.*

➤ *Buena solvencia para aditivos.* Especialmente en el caso de compuestos polares.

A pesar de estas ventajas, los biolubricantes basados en aceites vegetales presentan ciertos inconvenientes y limitaciones, debido a su pobre estabilidad térmica y oxidativa, lo que limita su uso a temperaturas por encima de 120°C. Así, la oxidación de los ácidos grasos produce residuos, que pueden acumularse e interferir en las funciones de lubricación y de refrigeración del fluido e, incluso, favorecer la corrosión (Miles, 1998; Maleque y col., 2003). Otro de los inconvenientes está relacionado con la fluidez a bajas temperaturas, que es inferior a la de otros lubricantes. Cuando el aceite se solidifica, el rendimiento se reduce drásticamente, llevando al aumento del consumo energético y del desgaste (Erhan y Asadaukas, 2000; Salimon y col., 2010). La tendencia de los aceites vegetales a formar espuma es otra desventaja, dado que impone un grave problema en los sistemas lubricantes e hidráulicos; no obstante, mediante una correcta aditivación, es fácilmente controlable (Erhan y Asadaukas, 2000; Maleque y col., 2003). Un inconveniente añadido es la polémica relacionada con la competencia con el uso alimentario de los aceites vegetales (Joseph y col., 2007).

De los biolubricantes actuales, se espera que exhiban una serie de propiedades que sólo se pueden conseguir con una cierta cantidad de aditivos en su formulación. En la medida de lo posible, los aditivos también deben ser biodegradables, no tóxicos, puros y libres de aceites minerales y metales pesados.

Con todo ello, se deduce que la sustitución de los agentes espesantes tradicionales por otros biodegradables y/o basados

en recursos naturales es el campo menos explorado y el que presenta más problemas a la hora de formular una grasa lubricante 100% biodegradable.

De este modo, recientemente, se han realizado estudios (Sánchez y col., 2008, 2010, 2011a, 2011b, 2011c, 2011d) de formulación de grasas lubricantes con diversos polímeros o agentes gelificantes biodegradables, por lo general de origen natural (celulosa, quitina y derivados químicos de éstos, entre otros), para intentar sustituir a los clásicos espesantes basados en jabones metálicos. En estos estudios, además, se usaron diversos aceites vegetales como bases biodegradables (ricino, soja, colza y girasol) con el fin de sustituir a los aceites minerales tradicionales. Las grasas resultantes fueron sometidas a una caracterización reológica y mecánica, así como a un análisis térmico, con el fin de evaluar especialmente, la idoneidad de los polímeros biodegradables utilizados como espesantes. Como resultado de esta investigación, se obtuvieron una serie de formulaciones que podrían ser potencialmente utilizadas como grasas 100% biodegradables aunque con ciertas limitaciones todavía, relacionadas fundamentalmente con la estabilidad mecánica o la consistencia del gel.

Con todas estas consideraciones, se plantea que el objetivo final, es generar lubricantes, en última instancia 100% biodegradables pero, si no es posible, el objetivo a cumplir sería diseñar un producto con el máximo potencial biodegradable posible.

### **III.6. MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS, COMPONENTES Y APLICACIONES**

En los últimos años, el interés hacia la utilización química y energética de los materiales lignocelulósicos, entendidos como el conjunto de materiales de origen forestal, agrícola o urbano, ha ido en constante aumento. El uso y aplicación de estos materiales ha mantenido la atención en dos áreas importantes (Rodríguez y col., 1990; FAO, 2001).

➤ *La obtención de productos químicos y energéticos a partir de fuentes renovables que sustituyan parcial o totalmente la utilización de reservas fósiles como el petróleo, gas o el carbón.*

La materia lignocelulósica se emplea directamente para la obtención de productos energéticos secundarios por un proceso de pirólisis, de gasificación o de reformado catalítico con vapor, así como por hidrólisis química o enzimática y fermentación etanólica. Se trata de productos de bajo valor añadido que presentan una rentabilidad ligada a los precios de los combustibles convencionales.

➤ *El aprovechamiento de materiales residuales procedentes de los bosques y de los cultivos, así como de la industria maderera para la obtención de fracciones poliméricas y derivados químicos.*

Los polímeros constituyentes de los materiales lignocelulósicos: celulosa, lignina y hemicelulosas se separan por fraccionamiento y posteriormente se purifican. A partir de estas

fracciones se pueden obtener una amplia gama de productos de alto valor añadido como celulosas para usos textiles, alimenticios o farmacéuticos, fibras papeleras, paneles, derivados de la lignina usados como adhesivos y derivados hemicelulósicos como xilosa, manosa o furfural.

En este sentido, la madera es tradicionalmente el material lignocelulósico más empleado en aplicaciones como la fabricación de pastas papeleras, muebles y tableros de diversos tipos, además de los usos energéticos. El aumento continuado en la demanda de esta clase de materias primas unido a problemas económicos y medioambientales, hace necesaria la investigación de otras fuentes alternativas de materiales lignocelulósicos distintos a la madera (Jiménez y Sánchez, 1989; Rodríguez y Solbes, 1989).

El modelo de desarrollo social actualmente predominante en la UE, en lo que a la utilización de los recursos naturales se refiere, resulta insostenible por estar basado primordialmente en la utilización de combustibles fósiles que, además llevan asociados problemas como el cambio climático derivado de la ingente liberación de CO<sub>2</sub> a la atmósfera y el desarrollo de una cultura de consumo asentada en la explotación de dichos recursos no renovables. El camino hacia un desarrollo sostenible y la renovabilidad de los recursos pasa por la búsqueda y utilización de nuevas fuentes de recursos y productos químicos y de consumo donde la biomasa forestal lignocelulósica y, en particular, la de alta capacidad de producción se revela como una fuente “necesaria” de materias primas dada su ubicuidad,

disponibilidad y carácter “poco contaminante” (Clark, 2007; Jefferson, 2006; Deswarte, y col., 2007).

Las principales posibilidades del aprovechamiento industrial del material lignocelulósico, de forma integral, pasan por las opciones tecnológicas de utilización energética y de producción de pasta celulósica y papel. Sanders (2007) define 5 elecciones mayoritarias: calor, electricidad, combustibles para transporte, productos químicos y otros usos industriales. La utilización directa de la biomasa vegetal como combustible para la producción de calor o de electricidad es una opción, pero problemas de transporte, sobreexplotación de recursos y sobre todo la competencia “económica” de otras fuentes de energía (combustibles fósiles) vienen impidiendo su desarrollo, en mayor extensión.

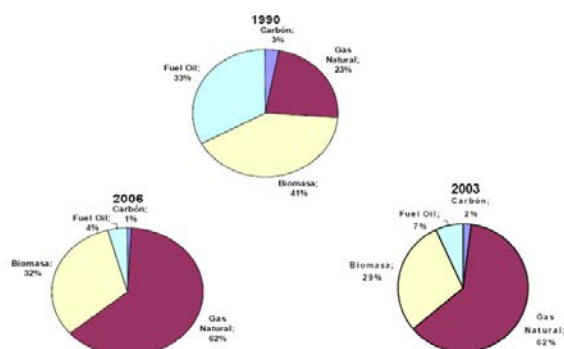
### III.6.1. Materiales lignocelulósicos para la fabricación de pasta de celulosa

La industria papelera actual es un sector en expansión enmarcado en el concepto de la sostenibilidad papelera. Ello supone utilizar procesos tecnológicamente limpios, eficientes y responsables, y de hecho, el sector de la pasta celulósica y el papel en España es líder en los procesos de recuperación y reciclaje. Actualmente, el 60% del papel que se consume se recupera, ello conlleva generar riqueza y mejora de la calidad de vida. Estas ideas se han manifestado en una evolución, que por ejemplo, entre 2004 y 2006 (últimos años del informe estadístico de la Asociación de Productores de Pasta y Papel en España – ASPAPEL) suponen una racionalización en el uso de

combustibles (del 62% en gas, 32% en biomasa), en reducción de emisiones (del -2% de CO<sub>2</sub>, -8% de SO<sub>2</sub>, y -6% de NO<sub>x</sub>), en disminución del agua utilizada (-5%) y blanqueo de celulosa sin cloro molecular (-16%). En España, los últimos datos de ASPAPEL (2008) correspondientes al año 2006, hablan de que los cultivos de madera para papel en plantaciones constituyen 426.528 ha de superficie arbolada, el 20% del total de sumideros forestales, y proporcionan más de 15.000 empleos, directos e indirectos, (en el sector forestal).

Gracias a sus particulares características, la industria papelera es uno de los sectores mejor posicionados en el camino hacia un desarrollo sostenible, con una materia prima natural y renovable, fabricando productos reciclables, a través de procesos de producción cada vez más sofisticados y en continua evolución, empleando las tecnologías más respetuosas con el medio ambiente. El sector de la pasta celulósica es un sector intensivo en capital y con un alto nivel de inversiones medioambientales. Actualmente, ha conseguido desunir el incremento de la producción de materias primas y de su impacto ambiental y para ello han sido fundamentales los procesos de racionalización del uso de materias primas, la modernización de las plantas productivas y utilización de las mejores tecnologías disponibles, la cada vez mayor cualificación de plantillas y mejora de la seguridad laboral y quizá el aspecto más destacado, la mejora en el uso o la mayor eficiencia energética. Como puede observarse en la (Figura III.16), actualmente, las dos terceras partes de la energía consumida en el sector procede del gas natural y la tercera parte restante procede de la biomasa, cuya utilización se ha incrementado unos 3 puntos porcentuales (del 29% al 32%) en

los 3 últimos años. A la vez, en ese periodo, se ha reducido la utilización del fuel del 7% al 4%.



*Figura III.16. Evolución en el uso de la energía en el sector de la pasta celulósica y de papel*

Al sector de la pasta celulósica y el papel, se le pueden atribuir además, toda una serie de beneficios ambientales asociados con la lucha contra el cambio climático y toda una serie de beneficios sociales y económicos. Concretamente, influye positivamente en:

- Incremento de la superficie arbolada.
- Preservación de los bosques naturales.
- Eficaz control de la erosión.
- Existencia y permanencia en el tiempo de la madera como recurso renovable.
- Eficientes sumideros de CO<sub>2</sub>.
- Aportación al desarrollo social.
- Generación de empleo directo e indirecto.
- Utilización de superficies arboladas por el cese de la actividad agrícola ganadera.
- Reducción del déficit de madera en España.
- Dinamización del crecimiento sostenible del sector forestal.



### CAPÍTULO III: CONCEPTOS Y GENERALIDADES

Pese a todo esto, aparece un fenómeno aparentemente contradictorio. Aunque la materia prima fundamental para la fabricación de papel es la fibra celulósica de madera renovable, de crecimiento rápido (pino y eucalipto), el 69% de la producción de madera en España se destina al triturado para pasta celulósica. De ella, aproximadamente las dos terceras partes provienen de *Eucalyptus globulus* y la tercera parte restante de *Pinus radiata* (Figura III.17), aunque estas plantaciones son eficientes sumideros de CO<sub>2</sub>, colaboran en la lucha contra el cambio climático y suponen toda una serie de beneficios medioambientales, sociales y económicos mencionados. Así, encontramos un incremento continuado en el consumo total de madera para la fabricación de papel hasta el año 2006 y no obstante, se ha dado una reducción de hasta el 7.5% en el uso de madera nacional entre los años 2003 y 2006.

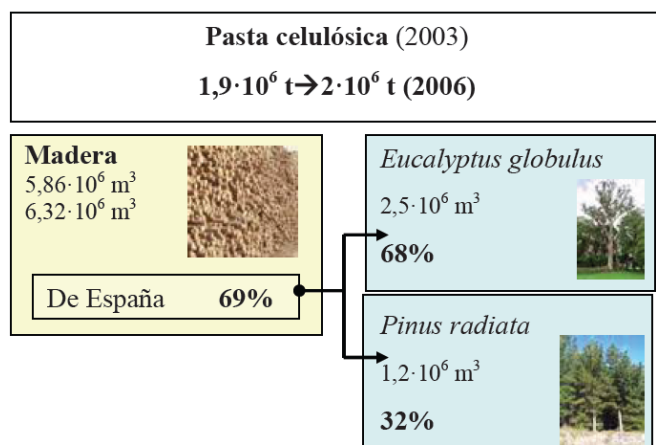


Figura III.17. Distribución del consumo y procedencia de la madera en España (2003-2006)

El consumo de fibras vegetales, en particular de madera, para fabricar pastas de celulosa es uno de los problemas

señalados a la hora de hablar de los impactos ambientales generados por la industria de fabricación de la celulosa.

Actualmente, la mayoría de la madera procede de plantaciones forestales de especies de crecimiento rápido, aunque aún se siguen explotando los últimos bosques vírgenes boreales y tropicales que existen en el planeta.

Las plantaciones forestales pueden ser una alternativa a la extracción de madera de los bosques, siempre que se gestionen con criterios sostenibles. Así, cualquier nueva plantación debería establecerse en terrenos realmente degradados, que no se puedan regenerar de forma natural, ni se cultiven y nunca deben sustituir a bosques autóctonos. Las plantaciones forestales realizadas en España a lo largo de este siglo han sustituido bosques autóctonos mediterráneos y atlánticos por especies de crecimiento rápido, como pino y eucalipto.

Además, existen también recursos lignocelulósicos de origen residual con un gran potencial industrial que no han sido aprovechados hasta el momento, cuya utilización no contribuiría a la disminución de tala forestal inmoderada. Estos residuos se pueden agrupar en los siguientes tipos:

➤ *Residuos industriales.* Se trata principalmente de derivados de la fabricación de pasta, papel y transformados de madera.

➤ *Residuos forestales.* Son residuos procedentes de la limpieza y silvicultura.

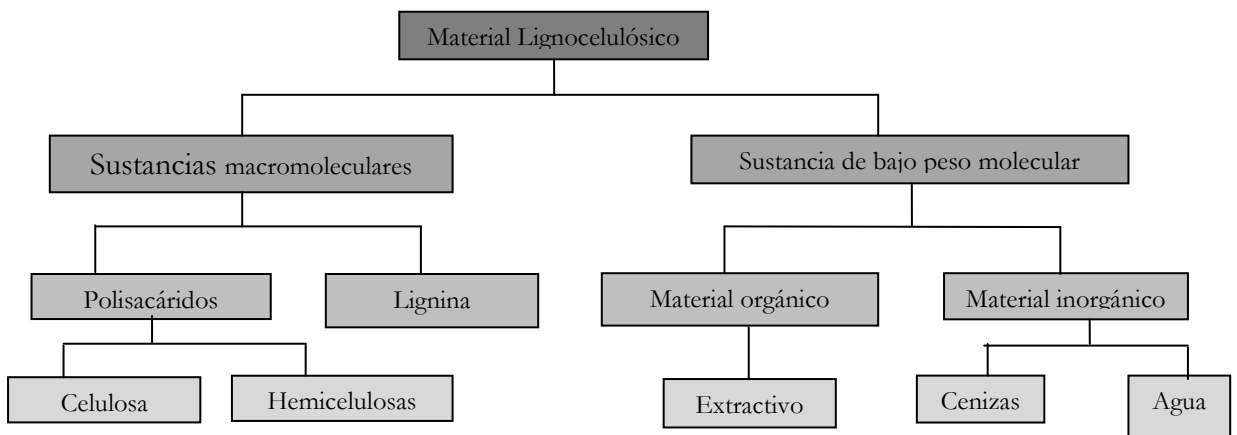
➤ *Residuos agrícolas.* Son residuos de cultivos, frutos secos y cereales y excedentes de cosechas.

➤ *Residuos urbanos.* Residuos de papeles, cartones y similares.

### III.6.2. Composición de los materiales lignocelulósicos

Además de los constituyentes mayoritarios de los materiales lignocelulósicos, tales como la celulosa, hemicelulosas y la lignina, existen algunos productos minoritarios como los extraíbles por disolventes orgánicos, las proteínas, el almidón y otros productos inorgánicos (Fengel y Wegener, 1984). La celulosa, hemicelulosa y la lignina forman parte de los componentes estructurales de la pared celular y representan el 80-90% del peso total del material lignocelulósico.

De una manera más detallada se describen a continuación las sustancias que componen los materiales lignocelulósicos. Podemos dividirlo en dos grupos, las sustancias macromoleculares y las sustancias de bajo peso molecular, esta clasificación también se puede observar de igual modo en la Figura III.18 (Fengel y Wegener, 1984).



*Figura III.18. Esquema general de los componentes químicos de los materiales lignocelulósicos*

## **Sustancias macromoleculares**

### ✓ **Celulosa**

El químico francés Payen utilizó por primera vez en 1839 este nombre para denominar la fracción aislada a partir de madera por tratamiento con ácido nítrico (McGinnis y Shafizadeh, 1990). Constituye la base estructural de las células vegetales, y es la sustancia natural más importante, tanto por su abundancia como por su aprovechamiento tecnológico. Actualmente, es la base de muchos productos de interés industrial (papel, fibras, aditivos, etc.)

La celulosa, de fórmula  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , es el componente mayoritario de los materiales lignocelulósicos, pudiendo distinguirse de los extractos por su insolubilidad en agua y disolventes orgánicos, de las hemicelulosas por su insolubilidad en disoluciones acuosas de bases y de la lignina por su solubilidad en ácidos y su resistencia a agentes oxidantes (Browning, 1967). Sus proporciones pueden ser del 40-50% en las maderas y del 25-40% en los materiales agrícolas. Químicamente es un homopolímero lineal constituido por unidades de  $\beta$ -D-glucosa unidas por enlaces entre los carbonos 1 y 4, con un grado de polimerización que puede variar entre 500 y 15000 unidades, y con una gran ordenación interna. Las cadenas de glucosa se agrupan dentro de la pared celular en paquetes denominados fibrillas elementales, y estas a su vez, en microfibrillas.

Se trata de la biomolécula orgánica más abundante en la naturaleza. Es un homopolímero lineal polidisperso que contiene

### CAPÍTULO III: CONCEPTOS Y GENERALIDADES

---

tres grupos hidroxilos reactivos (átomos C2, C3 y C6) que son, en general, accesibles a la conversión típica de grupos alcohólicos primarios y secundarios. Debido a su estructura molecular y a la distribución uniforme de grupos hidroxilos se pueden formar varios tipos de estructuras semicristalinas. Aunque es ampliamente conocida su insolubilidad en agua y líquidos orgánicos comunes, todavía se investiga su solubilidad en disolventes no convencionales.

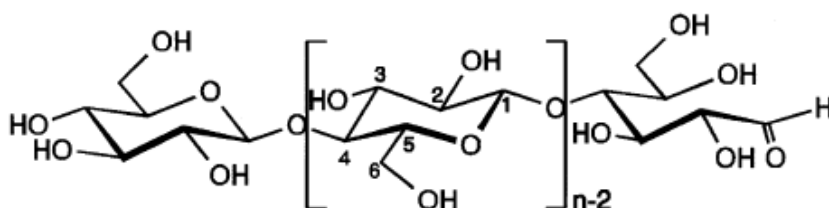


Figura III.19. Estructura química de la celulosa

La producción de celulosa comercial se concentra fundamentalmente en las cosechas de plantas madereras de fácil crecimiento, como el eucalipto, o en fuentes que tengan una alta pureza en celulosa, como el algodón. La celulosa puede contener otros productos que para ciertas aplicaciones o modificaciones químicas pueden presentar problemas o inconvenientes. Sin embargo, hoy en día los procedimientos de aislamiento y purificación permiten obtener materiales de una alta pureza y variabilidad (por ejemplo, en el grado de polimerización).

Además, las aplicaciones de la celulosa como precursor de modificaciones químicas han sido estudiadas extensivamente, incluso antes de que su naturaleza polimérica fuese determinada y totalmente comprendida. Así, por ejemplo, el nitrato de celulosa de alto contenido en nitrógeno fue uno de los explosivos más

importantes. Su éster parcialmente nitrado fue uno de los primeros materiales poliméricos usado como plástico bajo el nombre comercial de Celuloide. Hoy en día, el nitrato de celulosa es el único éster de celulosa inorgánico de interés comercial. Además, productos derivados de la celulosa como metil-, etil- o hidroxialquil- éteres, acetato de celulosa y productos con combinaciones de varios grupos funcionales, como por ejemplo etil hidroxietil celulosa, hidroxipropil metil celulosa, acetopropionatos de celulosa y acetobutiratos de celulosa son todavía importantes después de muchas décadas desde su descubrimiento. Derivados iónicos de la celulosa son conocidos desde hace mucho tiempo. Así, la carboximetil celulosa, hasta ahora el éter de celulosa iónico más importante, fue preparado por primera vez en 1918 y comercializado en los años 20 en Alemania.

Las propiedades de los distintos derivados de la celulosa vienen determinadas generalmente por el tipo del grupo funcional. Sin embargo, este puede ser modificado significativamente ajustando el grado de funcionalización y el grado de polimerización del esqueleto del polímero.

El creciente interés por la celulosa y sus derivados es, en parte, consecuencia de que procede de las paredes leñosas de las plantas, siendo por tanto un material renovable. Desde un punto de vista químico, la celulosa tiene una serie de propiedades muy deseadas, como son (Heinze y Liebert, 2001):

- ✓ Biocompatibilidad
- ✓ Estereoregularidad
- ✓ Multiquiralidad

- ✓ Grupos hidroxilos reactivos
- ✓ Habilidad para formar superestructuras

Los productos procedentes de la celulosa que se han probado como espesantes biodegradables en el presente trabajo son los siguientes:

- ✓ ***Hemicelulosas***

Término utilizado para los polisacáridos de la pared celular extraíbles con álcali acuoso. Incluyen a todos los polisacáridos estructurales salvo la celulosa (Hotzapple, 1993a). Su función en la pared celular es servir de puente de unión entre la celulosa y la lignina. Se encuentran en proporciones del 15 al 40%, variando mucho de un material a otro, siendo mayor en los materiales no madereros o alternativos a las maderas tradicionales que en los materiales madereros, que presentan mayores contenidos en celulosa y lignina. Las hemicelulosas se diferencian de la celulosa por su mayor velocidad de hidrólisis en medio ácido y solubilidad en álcali, y en cuanto a la lignina por su resistencia a la oxidación. Químicamente, bajo la denominación de hemicelulosas se encuentra un grupo de heteropolímeros constituidos por un pequeño número de azúcares y algunos de sus derivados, como azúcares acetilados y ácidos urónicos. Los polímeros hemicelulósicos están constituidos principalmente por tres hexosas (glucosa, galactosa y manosa) y dos pentosas (xilosa y arabinosa) (Ferraz y col., 2000).

Otras diferencias que presentan las hemicelulosas con respecto a la celulosa son el grado de polimerización (entre 200-300 en las hemicelulosas, frente a 500-15000 de la celulosa); la

presencia de ramificaciones (la celulosa es un polímero lineal, sin ninguna ramificación); la heterogeneidad (las hemicelulosas son heteropolímeros formados por distintos azúcares que pueden presentar sustituyentes, mientras que la celulosa es un homopolímero que está compuesto únicamente por glucosa); y la falta de cristalinidad (presenta una estructura amorfa, a diferencia de la celulosa que posee una acusada cristalinidad) (Ferraz y col., 2000).

✓ ***Lignina***

Después de la celulosa, es el polímero más abundante en el mundo vegetal y su función es asegurar protección contra la humedad y los agentes atmosféricos además de actuar como elemento aglomerante de las fibras.

Se trata de un polímero tridimensional amorfo constituido a partir de unidades de fenilpropano oxigenadas unidas por enlaces carbono-carbono o enlaces tipo éter (García y col., 1984). Su grado de polimerización y estructura no se conocen con exactitud. Rodea y protege a las fibras de celulosa, dando una mayor rigidez a las células, impermeabilizándolas y protegiéndolas de ataques enzimáticos (Thomas, 1983). La mayoría de la lignina se encuentra situada en el espacio intercelular y en la pared primaria de la célula y se va depositando a lo largo de la vida de la célula, comenzando por el espacio intercelular.

Los polímeros de lignina son estructuras transconectadas con un peso molecular de unas 10.000 uma. Se caracteriza por ser un complejo aromático del que existen muchos polímeros



estructurales. Resulta conveniente utilizar el término lignina en un sentido colectivo para señalar la fracción de lignina de la fibra. Es importante destacar que es la única fibra no polisacárida que se conoce. La molécula de lignina, que tiene un elevado peso molecular, resulta de la unión de varios ácidos y alcoholes fenilpropílicos (cumarílico, coniferílico y sinapílico). El acoplamiento aleatorio de estos radicales da origen a una estructura tridimensional amorfa, característica de la lignina. Es el polímero natural más complejo en relación a su estructura y heterogeneidad. Por esta razón no es posible describir una estructura definida de la lignina; sin embargo, se han propuesto numerosos modelos que representan su estructura (Bardet y col., 2006; Ferapontova y col., 2006). Son polímeros insolubles en ácidos y solubles en álcalis fuertes como el hidróxido de sodio.

Valores orientativos para el contenido en lignina de los grupos de material lignocelulósico en las células maduras son del 20 al 26% en las maderas de frondosas, del 26 al 32% en las maderas de resinosas y del 10% al 20% en los materiales agrícolas (Falkehag, 1975; Glasser, 1990; Holtzapfle, 1993b).

#### ***Sustancias de bajo peso molecular***

##### **✓ Cenizas**

Son las sustancias inorgánicas que se pueden determinar por incineración del material entre 575 y 850°C. Fundamentalmente, son las sales inorgánicas de calcio, potasio y magnesio, así como sílice en las maderas tropicales. Forman carbonatos, fosfatos, oxalatos y silicatos (Fengel y Wegener, 1984; Anglés y col., 1997).

El contenido de cenizas varía de una manera sustancial, como en el caso de la madera cuyo contenido es inferior al 1% o en el caso de fibras naturales cuyo contenido normalmente es superior.

✓ **Extractivos**

Son los componentes orgánicos de bajo peso molecular. Se llaman así porque se pueden extraer de la madera por lavado con agua o con disolventes orgánicos. Se incluyen dentro de este grupo carbohidratos de bajo peso molecular, terpenos, ácidos alifáticos y aromáticos, alcoholes, flavonoides, lignanos, taninos, alcaloides, ligninas solubles, ceras, etc. Sus funciones en la célula vegetal son de protección exterior y reserva de nutrientes (Coppen, 1993).

✓ **Agua**

Procede de los fluidos biológicos de la planta y del carácter higroscópico de estos materiales. Su proporción en los materiales lignocelulósicos depende de las condiciones ambientales.





**CAPÍTULO IV:**  
**MATERIALES Y MÉTODOS**



## **IV.1. MATERIAS PRIMAS**

### IV.1.1. Aceites vegetales

Como se ha comentado anteriormente en el Capítulo III, los aceites vegetales son buenos candidatos para ser usados en la manufactura de formulaciones de lubricantes debido a su excelente lubricidad, biodegradabilidad, alto índice de viscosidad y su baja volatilidad, aunque siempre teniendo en cuenta las restricciones que presentan por su baja estabilidad a la oxidación y al flujo a baja temperatura. Para la manufactura de las grasas lubricantes biodegradables estudiadas, se utilizaron dos tipos de aceites vegetales: aceite de ricino (AR) (Guinama) y girasol alto oleico (Instituto de la Grasa, CSIC, España).

En la Tabla IV.1 se muestran las composiciones de ácidos grasos de los aceites empleados y sus viscosidades a diferentes temperaturas.

### IV.1.2. Espesantes

#### IV.1.2.1. Pastas de celulosas

Para la formulación de las grasas lubricantes biodegradables desarrolladas en este trabajo se han utilizado varias pastas de celulosas, con diferentes propiedades y composición (ver Tabla IV.2). Con intención de modificar la viscosidad intrínseca de las mismas, en algunos casos las pastas celulósicas se sometieron a diferentes tratamientos, tanto químicos como mecánicos (ver apartado IV.2).

*Tabla IV.1. Composición de ácidos grasos y viscosidades de los aceites vegetales empleados para la formulación de las grasas lubricantes biodegradables*

Ácidos Grasos (%)	Aceite Vegetal	
	Girasol alto oleico	Ricino
Mirístico C14:0	TRAZAS	TRAZAS
Palmítico C16:0	3,84	2,63
Palmitoleico C16:1	TRAZAS	TRAZAS
Margárico C17:0	TRAZAS	TRAZAS
Margaroleico C17:1	TRAZAS	TRAZAS
Esteárico C18:0	4,42	1,51
Oleico C18:1	83,66	4,74
Linoleico C18:2	8,08	8,36
Linolénico C18:3	TRAZAS	TRAZAS
Araquídico C20:0	TRAZAS	TRAZAS
Gadoleico C20:1	TRAZAS	TRAZAS
Ricinoleico C18:1:OH	-	82,8
Insaturados/saturados	11,1	23,2
Viscosidad dinámica (Pa·s)	0,0359 (40 °C) / 0,0087 (100 °C)	0,2293 (40 °C) / 0,0187 (100 °C)
Viscosidad cinemática (cSt)	38,55 (40 °C) / 9,99 (100 °C)	211,05 (40 °C) / 21,00 (100 °C)

*Tabla IV.2. Composición y viscosidad intrínseca de las muestras de celulosa de eucalipto procedente de diferentes etapas del proceso Kraft, pino-Kraft y pasta reciclada*

Pasta celulósica	$\alpha$ -celulosa <sup>a</sup> (%p/p)	Hemicelulosa <sup>b</sup> (%p/p)	Lignina <sup>c</sup> (%p/p)	Viscosidad intrínseca <sup>d</sup> (cm <sup>3</sup> /g)
Eucal-Kraft-P1	73,8	20,4	1,4	893
Eucal-Kraft-P2	79,5	17,0	1,2	772
Eucal-Kraft	85,1	13,1	0,3	688
Pino-Kraft	80,5	13,8	4,5	819
Reciclada	76,2	13,6	8,6	574

<sup>a</sup>Tappi T-203-05-61. <sup>b</sup>Wise et al., (1946). <sup>c</sup>Tappi T-222. <sup>d</sup>Tappi-230

### ✓ **Pasta Celulósica de eucalipto** (*Eucaliptus globulus*)

Se han empleado tres variedades de pasta celulósica (industrial) de eucalipto procedente de diferentes etapas del procesado Kraft: pasta de celulosa obtenida a la salida de los digestores (Eucal-Kraft-P1), pasta de celulosa de la primera etapa de blanqueo (Eucal-Kraft-P2), así como, la pasta celulosa del final del proceso Kraft (Eucal-Kraft). Estas pastas han sido suministradas por la Empresa Nacional de Celulosas ENCE, S.A. (Factoría de San Juan del Puerto, Huelva). En la Tabla IV.2., se presentan los contenidos de  $\alpha$ -celulosa, hemicelulosa, y lignina, así como, la viscosidad intrínseca de dichas muestras.

La pasta Eucal-Kraft se sometió a diferentes tratamientos químicos y mecánicos, modificando así, tanto su composición como su viscosidad intrínseca, en función del tratamiento aplicado. Estos tratamientos se detallan en el apartado IV.2 de este capítulo.

### ✓ **Pasta Celulósica de pino** (*Pinus radiata*)

Esta pasta de celulosa (Pino-Kraft), se obtuvo también mediante aplicación del proceso Kraft, en este caso en el laboratorio (ver detalle en el apartado IV.2.1.1). La composición química de la misma y su viscosidad intrínseca se presentan en la Tabla IV.2.

### ✓ **Pasta reciclada**

La pasta celulósica reciclada (Reciclada), se obtuvo a partir de papel reciclado en un triturador de laboratorio de 50 L, accionado con un motor de 2 CV y equipado con un rotor

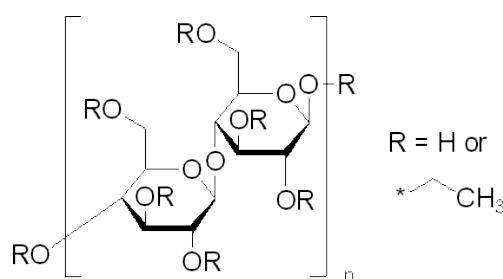


helicoidal para dar una alta consistencia. Las condiciones de operación fueron 10 min, 50 °C, y un 15% de consistencia. Los valores de la composición química de esta pasta celulósica, así como, la viscosidad intrínseca se muestran en la siguiente tabla:

#### IV.1.2.2. Etil celulosa

Además de las pastas de celulosa se utilizó etil celulosa como agente gelificante para modificar las propiedades reológicas del aceite de ricino, según estudios previos (Sánchez y col., 2011a).

La etil celulosa (EC) es un éter derivado de la celulosa (ver Figura IV.1), presenta alta resistencia mecánica, buena resistencia a la temperatura, baja polaridad, alta insolubilidad en agua, buena biocompatibilidad, estabilidad y no toxicidad (Shen, 2006; Zhu, 2010). En este trabajo, se ha utilizado etil celulosa de un peso molecular promedio de 69.000 g/mol, densidad de 1,14 g/ml y un 48% de grupos etoxi (Sigma-Aldrich).



*Figura IV.1. Estructura química de la etil celulosa*

## **IV.2. MODIFICACIÓN QUÍMICA Y MECÁNICA DE LAS PASTAS DE CELULOSA**

### IV.2.1. Tratamientos químicos

En el pulpeo o cocción química, la deslignificación se lleva a cabo con la ayuda de agentes químicos ácidos o básicos, en digestores o reactores a altas temperaturas. Las ligninas y las hemicelulosas se pierden, obteniéndose fibras que se blanquean mejor y son más resistentes y de mayor calidad.

Con estos tratamientos se obtienen pastas de celulosas con diferentes propiedades y características en base al tratamiento químico aplicado. A continuación, se mencionan los procesos químicos empleados para la obtención de las diferentes celulosas usadas en este trabajo.

#### IV.2.1.1. Proceso Kraft o al sulfato

Es el proceso de fabricación de pasta de papel más extendido e importante. Actualmente, más de la mitad de la producción mundial de pasta se fabrica mediante este método (Wenzl, 1970; Fengel y Wegener, 1984; Bryce, 1990).

En este proceso, las astillas de madera son cocidas en una disolución alcalina basada en sulfatos y sosa caústica para extraerles la lignina; estos compuestos químicos son posteriormente recuperados para su reutilización, en un proceso de ciclo cerrado. El proceso de cocción se lleva a cabo en digestores, obteniéndose como resultado la celulosa, que posteriormente, se lava y se blanquea a través de varias etapas. Una vez blanqueada, se procede a su secado y embalado final.

En este trabajo, se han empleado pastas de celulosas de diferente naturaleza obtenidas mediante este proceso. Entre ellas, están las pastas de celulosa de pino (*Pinus radiata*), y las de eucalipto (*Eucalyptus globulus*) procedentes de diferentes etapas del proceso Kraft industrial, que se han descrito anteriormente.

La pasta de pino obtenida en el laboratorio se preparó añadiendo astillas de madera de *Pinus Radiata* en un digestor de 26 L conectado a un tanque a través de una válvula neumática. El licor de cocción se calentó indirectamente con vapor en un intercambiador tubular de calor externo y se alimentó continuamente al proceso. La temperatura de cocción se controló por un programa de ordenador diseñado en INIA-CIFOR para regular la admisión de vapor en el cambiador de calor. Este sistema de control permite conocer el factor H (parámetro del proceso de pasteado que incluye tiempo y temperatura en una variable simple) durante el proceso. Las condiciones de operación fueron un 20% de álcali, 25% de sulfatación, una proporción licor/madera de 4, temperatura de cocción 170 °C, 40 minutos de intervalo de temperatura de cocción, y 60 minutos de tiempo de cocción (correspondiente a un factor H de 940). Finalmente, las astillas de la cocción se lavaron, se desintegraron y tamizaron para obtener la pasta final.

Además, se han obtenido pastas de celulosa de eucalipto siguiendo el mismo proceso Kraft en el laboratorio de INIA-CIFOR aplicando diferentes factores H, dependiendo del tiempo de cocción empleado. Así, a menor tiempo de cocción menor factor

H. Los valores de composición y viscosidad intrínseca de estas pastas, se presentan en la Tabla IV.3.

*Tabla IV.3. Composición y viscosidad intrínseca de las muestras de celulosa de eucalipto con diferentes valores de factor H*

<b>Pasta celulósica</b>	<b><math>\alpha</math>-celulosa<sup>a</sup> (%p/p)</b>	<b>Hemicelulosa<sup>b</sup> (%p/p)</b>	<b>Lignina<sup>c</sup> (%p/p)</b>	<b>Viscosidad intrínseca<sup>d</sup> (cm<sup>3</sup>/g)</b>
Eucal-Kraft-H 150	77,6	11,6	3,7	442
Eucal-Kraft-H 200	77,7	13,3	3,0	633
Eucal-Kraft-H 300	77,7	14,9	1,8	848
Eucal-Kraft-H 400	83,1	10,5	1,1	749
Eucal-Kraft-H 500	83,7	13,2	0,7	705

<sup>a</sup>Tappi T-203-05-61. <sup>b</sup>Wise et al., (1946). <sup>c</sup>Tappi T-222. <sup>d</sup>Tappi-230

#### IV.2.1.2. Tratamiento ácido

La pasta de celulosa comercial Eucal-Kraft procedente de la Factoría ENCE se sometió a diferentes tratamientos ácidos, modificando así, su grado de polimerización y, como consecuencia, la longitud de fibra, manteniendo la misma composición. Los tratamientos ácidos se llevaron a cabo usando HCl 1-3 M, a 70-85 °C y modificando el tiempo de reacción. Se seleccionó HCl, porque en condiciones similares con otros ácidos como el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, produce una baja hidrolización de la hemicelulosa a xilosa y a otros azúcares (Adel, A.M. y col., 2010). En la Tabla IV.4., se muestran las viscosidades intrínsecas de la pasta comercial Kraft de eucalipto sometida a los diferentes tratamientos ácidos.

*Tabla IV.4. Viscosidad intrínseca de las muestras de celulosa de eucalipto sometida a diferentes tratamientos ácidos*

Pasta celulósica	Tratamiento ácido		Viscosidad intrínseca <sup>a</sup> (cm <sup>3</sup> /g)
	Tiempo (h)	Concentración HCl (M)	
Eucal-Kraft-ac1	0,5	1	650
Eucal-Kraft-ac2	1,5	1	535
Eucal-Kraft-ac3	2	1	428
Eucal-Kraft-ac4	3	1	333
Eucal-Kraft-ac5	4	1	213
Eucal-Kraft-ac6	1,5	2	203
Eucal-Kraft-ac7	2,5	3	160

<sup>a</sup>Tappi T-203-05-61

#### IV.2.1.3. Tratamiento básico

La pasta de celulosa comercial de eucalipto Kraft (Eucal-Kraft) procedente de la Factoría ENCE se sometió a diferentes tratamientos básicos. Los tratamientos básicos se llevaron a cabo usando NaOH al 50%, con un tiempo de reacción de 24 horas y modificando la temperatura (Tabla IV.5).

*Tabla IV.5. Viscosidad intrínseca de las muestras de celulosa de eucalipto sometida a diferentes tratamientos básicos*

Pasta celulósica	Tratamiento básico	Viscosidad intrínseca <sup>a</sup> (cm <sup>3</sup> /g)
	Temperatura (°C)	
Eucal-Kraft-b1	35	737
Eucal-Kraft-b2	60	646

<sup>a</sup>Tappi T-203-05-61.

#### IV.2.1.4. Metilación

El proceso de metilación se llevó a cabo de acuerdo al método descrito por Mansour y colaboradores (1994). 15 g de pasta de celulosa comercial Kraft de eucalipto (Eucal-Kraft) y 375 g de una disolución de NaOH al 50% (1/25 p/p), se mezclaron a temperatura ambiente. Después de la mercerización, esta mezcla se prensó hasta obtener proporciones pasta/álcali desde 1/7 a 1/12 (p/p). A continuación, esta pasta junto con 45 mL de dimetil sulfato (DMS) (3 mL/ g Eucal-Kraft) y una cantidad variable de acetona se mezclaron en un matraz de 500 mL y se agitaron. La mezcla se dejó en un baño con agua entre 30-60 °C, durante 1-4 h, siendo ocasionalmente agitada. El producto obtenido se neutralizó con un 10% de una disolución de ácido acético, se filtró (0,5 mm de espacio entre los discos refinadores), y se lavó con acetona. La metil celulosa obtenida se secó a temperatura ambiente hasta peso constante.

En la Figura IV.2., se muestra la estructura de la metil celulosa.

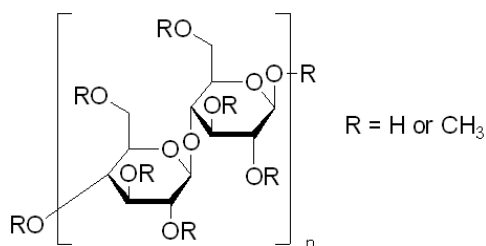


Figura IV.2. Estructura química de la metil celulosa

#### IV.2.1.5. Etilación

El proceso de etilación se realizó de acuerdo al método descrito por Isogai y colaboradores (1986). 15 g de pasta de celulosa (Eucal-Kraft) y 375 g de una disolución de NaOH al 50% (1/25 p/p), se mezclaron a temperatura ambiente. Después de la mercerización, la pulpa se filtró y prensó hasta obtener una proporción pasta/álcali de 1/9 (p/p). A continuación, se le adicionó yoduro de etilo (45 mL) y tolueno (75 mL), mezclándose en un reactor sumergido en un baño termostatzado, entre 80-120 °C durante 10-50 h. Al final de la reacción, las muestras se disolvieron en cloroformo y se filtraron. La etil celulosa se precipitó y secó a vacío. Después, la etil celulosa se trituró en un molinillo (MF-10.1 Ika). La celulosa no reaccionada se neutralizó con un 10% de una disolución de ácido acético, se filtró (0,5 mm de espacio entre los discos refinadores), lavó con acetona y secó en condiciones ambiente hasta peso constante.

#### IV.2.2. Tratamientos mecánicos y semi-mecánicos

El tratamiento mecánico tiene como finalidad la disgregación y separación física de las fibras. Las pastas celulósicas obtenidas de este modo tienen una coloración intensa, a diferencia de las blanqueadas.

En este trabajo, se ha empleado una pasta semimecánica de eucalipto (Eucal-Semimec), obtenida en un refinador Sprout Waldron de 12 pulgadas. Primero, se adicionó una disolución 0,15 M de NaOH a la pasta y se agitó durante 2 h. Después, el producto obtenido se desfibró utilizando un espacio de 0,5 mm entre discos refinadores a 70 °C. El espacio entre los discos nos

permite obtener una pasta sin consumir una energía muy elevada. Finalmente, las pastas desfibradas se pasaron a través de un tamiz de 0,25 mm. También se han empleado, dos pastas celulósicas sometidas a un tratamiento mecánico exclusivamente, una de eucalipto (Eucal-Mec) y otra de pino (Pino-Mec), que se obtuvieron en condiciones similares a la semimecánica pero sin el pretratamiento con NaOH.

En la Tabla IV.6 se muestran las composiciones químicas de estas pastas, así como, su viscosidad intrínseca.

Tabla IV.6. Composición y viscosidad intrínseca de las muestras de celulosa sometidas a tratamientos mecánicos y semimecánico

Pasta celulósica	$\alpha$ -celulosa <sup>a</sup> (%p/p)	Hemicelulosa <sup>b</sup> (%p/p)	Lignina <sup>c</sup> (%p/p)	Viscosidad intrínseca <sup>d</sup> (cm <sup>3</sup> /g)
Eucal-Mec	47,2	36,5	18,6	584
Pino-Mec	46,0	22,4	27,1	578
Eucal-Semimec	49,7	30,2	18,4	770

<sup>a</sup>Tappi T-203-05-61. <sup>b</sup>Wise et al., (1946). <sup>c</sup>Tappi T-222. <sup>d</sup>Tappi-230

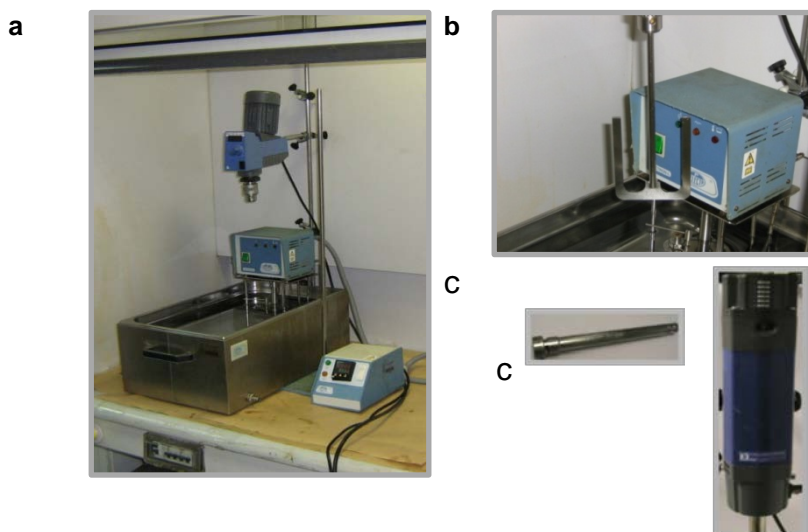
### IV.3. PROCESADO DE GRASAS LUBRICANTES BIODEGRABLES

El procesado de la mayoría de las dispersiones tipo gel propuestas como grasas lubricantes biodegradables se llevó a cabo con un agitador modelo RW 20 (Ika) al cual se le acopla una geometría, por lo general, tipo ancla, de dimensiones 90x110 mm (ver Figura IV.7). Ocasionalmente, se empleó un agitador cinta helicoidal, de dimensiones 90x90 mm. El tanque de procesado tiene unas dimensiones de 100 mm de diámetro y 145 mm de altura. Dicho tanque se introduce en un baño con polietilenglicol con un termostato de inmersión, modelo Tectron-L (Selecta), con



capacidad de calentamiento hasta 300 °C, capacidad de circulación máxima de 12 L/min y presión máxima de bombeo de 150 mbar. Para la etapa final de homogenización se utilizó un homogenizador Ultra-Turrax, modelo T50 (Ika, Alemania).

El protocolo seguido en la mayoría de los casos consiste, en una primera etapa, donde el tanque se llena con las cantidades correspondientes de aceite y etil celulosa y, a continuación, se agita la mezcla a una velocidad constante de agitación 60 rpm, mientras ésta es calentada a 150°C. Una vez que la etil celulosa está completamente disuelta, la mezcla se enfría hasta temperatura ambiente por convección natural, añadiendo después lentamente la pasta de celulosa, mezclando a la misma velocidad rotacional durante 30 min. Finalmente, las muestras fueron sometidas a un tratamiento de homogeneización (8800 rpm) a temperatura ambiente.



*Figura IV.3. a) Agitador RW 20 (Ika, Alemania); b) Baño termostático Tectron-L (Selecta, Alemania); c) Geometría usada en el procesado de grasas lubricantes biodegradables; d) Homogenizador modelo Ultra-Turrax T-50 (Ika, Alemania)*

Previamente, una serie de dispersiones fueron procesadas usando una mezcladora/amasadora Polylab con medida “in situ” del par de torsión (Rheocord, modelo 300p, Thermohaake, Alemania), que puede alcanzar una velocidad máxima de 250 rpm, con medidas del par de torsión máximo de 300 N·m. La temperatura máxima que se puede establecer es de 450 °C a través de un control eléctrico. Se utilizaron como geometría de mezclado dos “roller-rotors” (ver Figura IV.7), en una cámara de 310 cm<sup>3</sup> que se llena aproximadamente al 80%.



*Figura IV.4. Polylab y geometría de mezclado seleccionada (roller-rotors) (Thermohaake, Alemania)*

## IV.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

### IV.4.1. Caracterización reológica

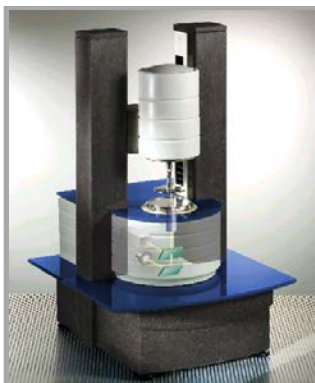
Se han realizado ensayos en cizalla oscilatoria, generalmente al día siguiente de haber completado el proceso de fabricación de cada muestra. De esta manera, se efectuaron barridos del esfuerzo, a una frecuencia de 1 Hz, aplicando una rampa ascendente de valores de esfuerzo de 1 a 1000 Pa, para

la determinación del intervalo de viscoelasticidad lineal. Posteriormente, se realizaron barridos de frecuencia, para obtener el espectro mecánico, en un intervalo de frecuencias comprendido entre  $10^{-2}$  y  $10^2$  rad/s.

Esta caracterización reológica de las grasas se llevó a cabo generalmente a una temperatura constante de 25 °C (excepto en aquellos ensayos donde se estudió la influencia de la temperatura, desde 25 a 125 °C), realizándose al menos dos replicados por cada ensayo. Después de colocar la muestra en el sistema sensor, en todos los casos, se esperó un tiempo de 30 minutos, asegurándose con ello una termostatación adecuada de toda la muestra y que todas presentaran un proceso de relajación estructural similar. Transcurrido ese tiempo, se procedió a realizar la medida correspondiente.

Los diferentes reómetros utilizados para la caracterización reológica de las grasas lubricantes biodegradables fueron los siguientes:

✓ *Reómetro de esfuerzo controlado Rheoscope* (Thermohaake), utilizando una geometría de medida placa – placa de superficie rugosa (20 ó 35 mm de diámetro, 1 mm de separación). El rango de par de torsión del equipo es de 0,002 a 100 mN·m y el de velocidades de 0,025 a 1200 rpm. El rango de frecuencias es de 0,0001 a 100 Hz con una resolución angular de  $1,2 \cdot 10^{-6}$  rad.



*Figura IV.5. Reómetro de esfuerzo controlado Rheoscope (Thermohaake)*

✓ *Reómetro de deformación controlada ARES (Reometric Scientific)*, empleando una geometría de medida placa-placa de superficie rugosa (25 mm de diámetro, 1 mm de separación). Este equipo presenta un intervalo de velocidades de rotación de 0,00125-100 rad/s, siendo el mínimo ángulo de desplazamiento que puede ser medido de 0,01 rad.



*Figura IV.6. Reómetro de deformación controlada ARES (Reometric Scientific)*

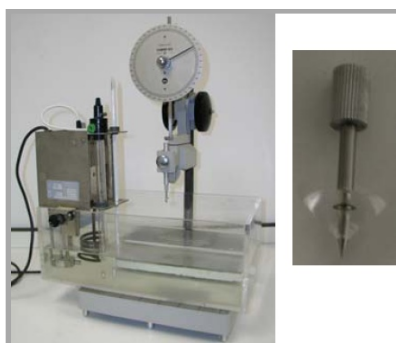
Para la termostatación de las muestras, el reómetro Rheoscope incorpora un baño termostático (Phoenix, Thermohaake) y el reómetro ARES un horno de inyección de aire (Reometric Scientific).

#### IV.4.2. Ensayos mecánicos estándar

Los ensayos mecánicos están ampliamente implantados en la industria de las grasas lubricantes, convirtiéndose de esta manera en ensayos que se realizan de forma rutinaria sobre estos lubricantes. Se realizaron ensayos de penetración, de acuerdo con la norma ASTM D1403, a cada una de las muestras, trabajadas y no trabajadas. Para ello se empleó un penetrómetro modelo Seta Universal Penetrometer 17000-2 (Stanhope-Seta) equipado con un cono de ¼ escala. El dispositivo de penetración tiene un peso normalizado de  $9,38 \pm 0,025$  g. Como vaso de penetración se utilizó un recipiente cilíndrico de 40 mm de diámetro y 40 mm de altura. Todas las muestras se termostataron previamente en un baño con agua a  $25 \pm 0,5$  °C durante una hora. Los valores de penetración obtenidos con este cono se convirtieron a la escala completa de penetración de acuerdo a la norma ASTM D217:

$$P = 3,75 \cdot p + 24 \quad (IV.1)$$

donde “P” es la penetración a escala completa y “p” la penetración con el cono de ¼ de escala.



*Figura IV.7. Penetrómetro Seta Universal Penetrometer 17000-2 y cono de ¼ de escala (Stanhope-Seta, Gran Bretaña)*

Para trabajar las muestras se empleó un equipo para evaluar la estabilidad de grasas lubricantes frente al laminado (“Roll Stability Tester”), modelo 1940-3 (Stanhope-Seta), de acuerdo a la norma ASTM D1831. En estos ensayos se introdujeron 50 gramos de muestra en el espacio comprendido entre la carcasa cilíndrica y el cilindro interno de  $5.000 \pm 50$  gramos, que cizalla la muestra de forma continua durante 2 horas. La carcasa cilíndrica gira en el interior del equipo a  $165 \pm 15$  rpm.

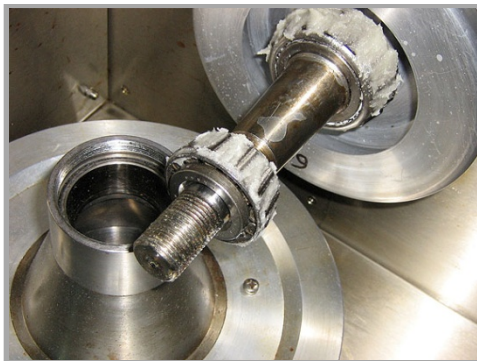


*Figura IV.8. Roll stability tester modelo 1940-3 (Stanhope-Seta)*

En algunas muestras seleccionadas se determinó la tendencia a la expulsión en rodamientos mediante un equipo Petrotest, modelo 17-0450 (Petrotest) siguiendo la norma ASTM D1263. Con este método se evalúa la tendencia a la expulsión de grasas lubricantes cuando son sometidas a condiciones similares a la de rodamientos cilíndricos. En estos ensayos se depositan 85 gramos de muestra en la cavidad interna de una rueda metálica que gira sobre un eje mediante dos rodamientos de diferentes tamaños, 3 gramos de la misma muestra se aplica sobre la

superficie externa del rodamiento mayor y 2 gramos sobre la superficie del rodamiento menor. En el eje se coloca un colector que recoge la muestra expulsada durante el ensayo y, posteriormente, se introduce el rodamiento mayor, sobre el cual se fija la rueda metálica que contiene la muestra. Finalmente, se introduce el rodamiento menor y se fija el sistema mediante una arandela, una tuerca, aplicando sobre ésta una presión de  $6,8 \pm 0,1$  N·m y volviendo hacia atrás un sexto de vuelta, y una contratuerca. Por último, se enrosca una pieza metálica en forma de tapadera que sella este lado del eje. El sistema se hace girar a una velocidad de  $660 \pm 30$  rpm durante 6 horas  $\pm 5$  minutos llegando a una temperatura de  $105 \pm 1,4$  °C en el eje del sistema en aproximadamente  $60 \pm 10$  minutos, que se mantiene durante el resto del ensayo. Debido a la alta velocidad, temperatura y forma de la cavidad de la rueda metálica, parte de la muestra fluye hacia el colector atravesando el rodamiento mayor. Al final del ensayo se pesa el colector y se determina así la cantidad de muestra perdida durante el ensayo.

Ocasionalmente se realizó el mismo ensayo a 50 °C, para determinar el efecto que tiene la temperatura sobre la expulsión de muestra en el ensayo.



*Figura IV.9. Equipo para la determinación de expulsión Petrotest, modelo 17-0450 (Petrotest, Alemania)*

#### IV.4.3. Análisis térmico

##### ✓ Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico se realizó en una microbalanza termogravimétrica, modelo Q50 (TA Instruments Waters), donde se registran pérdidas de masa al modificar la temperatura. Los ensayos se realizaron desde temperatura ambiente hasta 600 °C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, usando un flujo total de nitrógeno de 100 mL/min.



*Figura IV.11. Analizador termogravimétrico modelo Q-50 (TA Instruments Waters, EE.UU.)*



#### IV.4.4. Caracterización microestructural de pastas de celulosa

La caracterización microestructural, de algunas pastas de celulosa, se llevaron a cabo a través de microscopía de fuerza atómica (AFM), con un equipo Multimode conectado a un controlador de microscopía tipo sonda Nanoscope-IV (Digital Instruments, Veeco Metrology Group Inc.). Todas las imágenes fueron tomadas en el modo “tapping” usando puntas Veeco Nanoprobe™.



*Figura IV.13. Microscopio de fuerza atómica Nanoscope-IV (Digital Instruments, Veeco Metrology Group Inc.)*

#### IV.4.5. Caracterización química de las pastas de celulosa

##### ✓ **Métodos estándares**

Las pastas de celulosa fueron caracterizadas usando métodos estándares para determinar el contenido en  $\alpha$ -celulosa (Tappi T-203), contenido en hemicelulosa (determinado indirectamente mediante el contenido de holocelulosa, utilizando el método Wise), contenido en lignina (Tappi T-222), y la viscosidad intrínseca (Tappi T-230). La viscosidad intrínseca, ( $\eta$ ),

ofrece una estimación de la media del grado de polimerización (DP) de la fibra de celulosa. El grado de polimerización de las fibras se estimó usando las siguientes correlaciones (Gericke y col., 2009):

$$DP = \frac{[\eta]}{0.42} \quad \text{para } DP < 950 \quad (IV.2)$$

$$DP^{0.76} = \frac{[\eta]}{2.28} \quad \text{para } DP > 950 \quad (IV.3)$$

#### ✓ **Cromatografía de permeación en gel (GPC)**

El peso molecular de los diferentes tipos de etil celulosas empleados, se determinaron por medio de la técnica de GPC, usando un equipo de Waters (EE.UU.), equipado con una columna de styragel HR 4E (7,8 x 300 mm), a 35 °C, y tetrahidrofurano como eluyente. Se utilizó un detector de índice de refracción de Waters 2414. El flujo empleado fue 1,0 mL/min. Se calculó el peso molecular medio en número (Mn), el peso molecular medio en masa (Mw) y el índice de polidispersidad (Mw/Mn) tomando como referencia estándares de poliestireno.



*Figura IV.14. Cromatógrafo de permeación en gel (Waters, EE.UU)*

### ✓ Espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR)

Para obtener los espectros de infrarrojo de las pastas de celulosa Kraft después de la reacción de metilación se utilizó un equipo Digilab FTS3500ARX (Varian, EE.UU.) Las muestras de pastas de celulosa se prepararon formando pastillas con bromuro potásico, las cuales fueron ubicadas en un receptáculo adecuado. Los espectros se obtuvieron en un rango de número de onda entre  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ , en el modo de transmisión.



*Figura IV.15. Espectrómetro de infrarrojos Digilab FTS3500ARX (Varian, EE.UU.)*

## IV.5. DISEÑO EXPERIMENTAL

Para abordar la optimización de las condiciones de derivatización de pasta de celulosa, se llevó a cabo un diseño experimental utilizando la metodología de superficie de respuesta (RSM), de composición central para estudiar la influencia de las variables independientes (cuyos valores se normalizan entre -1 y +1), sobre las variables dependientes.

Se empleó un diseño experimental con el fin de minimizar el número de experimentos a realizar en el proceso de etilación de la pasta de celulosa Kraft y, de este modo, se optimizaron las condiciones de procesamiento empleadas en dicho proceso.

De este modo, el modelo ensayado consistió en un diseño de composición central  $2^n$ , que consistió en un punto central (experimento central, en el centro de un cubo) y 14 puntos adicionales (experimentos adicionales que se extiende en los vértices del cubo -8- y en los centros de las caras -6-). Este diseño experimental permite la construcción de polinomios de segundo orden en las variables independientes y la identificación del significado estadístico en las variables dependientes (Akhazarova y Kafarov, 1982). El modelo de polinomio usado fue:

$$Z = a_0 + \sum_{i=1}^n b_i X_i + \sum_{i=1}^n c_i X_{ni}^2 + \sum_{i=1; j=1}^n d_i X_{nj} X_{ni} \quad (i < j) \quad (IV.4)$$

donde  $Z$  y  $X_{ni}$  indican las variables dependientes e independientes normalizadas, respectivamente, y  $a_0, b_i, c_i$  y  $d_{ij}$  son constantes desconocidas obtenidas a partir de los datos experimentales. Las variables independientes fueron normalizadas usando la siguiente ecuación:

$$x_n = \frac{X - \bar{X}}{(X_{max} - X_{min})/2} \quad (IV.5)$$

donde  $X$  es el valor absoluto que concierne a la variable independiente,  $\bar{X}$  es el valor medio de la variable y  $X_{max}$  y  $X_{min}$  son sus valores máximos y mínimos, respectivamente. Las variables independientes utilizadas en las ecuaciones que relacionan a ambos tipos de variables son los que tienen un

coeficiente estadísticamente significativo (aquellos que no exceden de un nivel de significancia de 0,05 en la T de Student y tengan un intervalo de confianza del 95% excluyendo el cero). El rango de valores para cada variable independiente (temperatura de proceso de etilación, tiempo de proceso de etilación, relación molar etil/glucosa) usado en el diseño experimental propuesto se muestra en la Tabla IV.7.

*Tabla IV.7. Valores de las variables independientes y de las propiedades de la pasta obtenida usando el diseño experimental propuesto.*

Experiencia	E <sub>temp</sub> (°C)	E <sub>tiempo</sub> (h)	E/G (mol/mol)	E <sub>temp</sub> , E <sub>tiempo</sub> , E/G <sup>a</sup> (valores normalizados)	M <sub>w</sub> <sup>b</sup> (x 10 <sup>5</sup> ) (g/mol)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> <sup>c</sup>	GS <sup>d</sup> (%)	Rend. <sup>e</sup> (%)
1	120	50	16,8	+1 +1 +1	1,87	1,38	66	67,8
2	120	50	3	+1 +1 -1	0,96	2,74	50	42,9
3	120	10	16,8	+1 -1 +1	1,86	1,29	8	38,2
4	120	10	3	+1 -1 -1	1,98	1,35	50	29,9
5	80	50	16,8	-1 +1 +1	2,53	1,11	12	7,8
6	80	50	3	-1 +1 -1	2,37	1,19	71	9,7
7	80	10	16,8	-1 -1 +1	2,19	1,26	50	12,7
8	80	10	3	-1 -1 -1	2,48	1,29	80	8,0
9	120	30	10	+1 0 0	1,89	1,27	25	51,8
10	80	30	10	-1 0 0	2,30	1,33	13	11,4
11	100	50	10	0 +1 0	1,92	1,39	33	29,5
12	100	10	10	0 -1 0	2,11	1,01	24	31,2
13	100	30	16,8	0 0 +1	1,60	1,39	56	22,2
14	100	30	3	0 0 -1	1,47	1,98	60	18,1
15a	100	30	10	0 0 0	1,89	1,21	21	26,3
15b	100	30	10	0 0 0	1,92	1,19	23	27,4

<sup>a</sup>E<sub>temp</sub>, E<sub>tiempo</sub>, E/G: temperatura del proceso de etilación, tiempo del proceso de etilación, relación molar etil/glucosa.

<sup>b</sup>M<sub>w</sub>: Peso molecular medio.

<sup>c</sup>M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>: Índice de polidispersidad; M<sub>n</sub>: número de peso molecular medio.

<sup>d</sup>GS: Grado de sustitución.

<sup>e</sup>Rend.: Rendimiento



## CAPÍTULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## CAPÍTULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los artículos que forman parte de este capítulo han sido retirados de la tesis debido a restricciones relativas a los derechos de autor. Dichos artículos han sido sustituidos por la referencia bibliográfica, enlace al texto completo (solo miembros de la UHU) y/o enlace Arias Montano, Repositorio Institucional de la Universidad de Huelva, así como resumen.

- Núñez Carballar, N., Martín Alfonso, J.E., Eugenio, M.E., Valencia Barragán, C., Díaz Blanco, M.J., Franco Gómez, J.M.: "Preparation and Characterization of Gel-like Dispersions Based on Cellulosic Pulps and Castor Oil for Lubricant Applications". *Industrial and Engineering Chemistry Research*. Vol. 50 (9), págs. 5618–5627, (2011). DOI: 10.1021/ie1025584

Enlace al texto completo del artículo (solo para miembros de la UHU):

<http://dx.doi.org/10.1021/ie1025584>

### **RESUMEN:**

In this work, the use of different cellulosic pulp samples to prepare new formulations potentially applicable as biodegradable lubricating greases is explored. Cellulosic pulps from different raw materials and submitted to different pulping process and/or several acidic treatments were characterized and used as biothickener agents to formulate gel-like dispersions. Cellulose pulp samples mainly differed in polymerization degree (160–893 cm<sup>3</sup>/g) and lignin (0.3–27.1% w/w) and  $\alpha$ -cellulose (46.0–85.1% w/w) contents. Rheological measurements and some standard mechanical tests usually performed with lubricants were carried out. The rheological response of cellulosic pulp-based gel-like dispersions is mainly a consequence of the balance between the cellulose polymerization degree and lignin and  $\alpha$ -cellulose contents, independently on the origin of cellulose samples and pulping treatment. An empirical correlation between a power function of these variables and the plateau modulus has been proposed to predict the rheological behavior of resulting formulations. However, cellulosic pulp-based dispersions studied generally present either poor mechanical stability or low consistency indexes than expected for lubricating greases.

- Núñez Carballar, N., Martín Alfonso, J.E., Eugenio, M.E., Valencia Barragán, C., Díaz Blanco, M.J., Franco Gómez, J.M.: "Influence of Eucalyptus globulus Kraft Pulping Severity on the Rheological Properties of Gel-like Cellulose Pulp Dispersions in Castor Oil". *Industrial and Engineering Chemistry Research*. Vol. 51 (29), págs.. 9777–9782, (2012). DOI: 10.1021/ie301014v

Enlace al texto completo del artículo (solo para miembros de la UHU):

<http://dx.doi.org/10.1021/ie301014v>

**RESUMEN:**

The development of some cellulose pulp gel-like dispersions in castor oil with application as biodegradable lubricants was explored in this work by analyzing the effect that Kraft cellulosic pulp cooking conditions exerts on the rheological properties and mechanical stability of these formulations. With this aim, Eucalyptus globulus cellulosic pulps were obtained by increasing the pulping time at the maximum temperature, yielding H factors ranging from 150 to 500. Gel-like dispersions of cellulosic pulps in castor oil were prepared and characterized from a rheological point of view. Small-amplitude oscillatory shear (SAOS) measurements and some standard mechanical tests, usually performed on commercial lubricating greases, were carried out in order to evaluate the lubricant performance of these dispersions. In general, the values of linear viscoelastic functions increase with the H factor. Cellulose pulps submitted to lower H factors provides gel-like dispersions with SAOS functions values more similar to those found in traditional lubricating greases. Results were explained attending to a balance between the cellulose polymerization degree and lignin and  $\alpha$ -cellulose contents, all of them affected by the H factor applied. An empirical correlation between these variables and both the plateau modulus and the loss of consistency has been proposed to predict the rheological behavior and mechanical stability of gel-like cellulose pulp dispersions in castor oil.

- Núñez Carballar, N., Martín Alfonso, J.E., Valencia Barragán, C., Sánchez Carrillo, M.C., Franco Gómez, J.M.: "Rheology of new green lubricating grease formulations containing cellulose pulp and its methylated derivative as thickener agents". *Industrial Crops and Products*. Vol. 37, n. 1, págs. 500–507, (2012). DOI: 10.1016/j.indcrop.2011.07.027

Enlace al texto completo del artículo (solo para miembros de la UHU):

<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.07.027>

**RESUMEN:**

This work is focused on the development of gel-like formulations, potentially applicable as biodegradable lubricating greases obtained by dispersing eucalyptus Kraft cellulose pulp, or its methylated derivative, in an ethyl cellulose/castor oil medium. The effects that concentration and weight ratio of the different cellulosic derivatives exert on the rheological properties, thermal resistance and mechanical stability of these oleogels were studied. The evolution of linear viscoelasticity functions with



frequency was very similar to that found for traditional lubricating greases. In general, linear viscoelastic functions increase with Kraft cellulose pulp or methylcellulose concentrations and ethyl cellulose/Kraft cellulose pulp weight ratio. However, the relative elasticity of gel-like dispersions based on ethyl cellulose/Kraft cellulose pulp is not affected by the composition of these thickener blends, which allows the application of an empirical superposition method to obtain generalized master curves for describing the viscoelastic response of these formulations. On the contrary, the relative elasticity of methylcellulose-based gel-like dispersions depends on the composition of methylated cellulose pulp/ethyl cellulose blends. An Arrhenius-type equation can be used to quantify the linear viscoelastic functions thermal dependence of these gel-like dispersions. Moreover, formulations prepared using Kraft cellulose pulp/ethyl cellulose blends show appropriate mechanical stabilities to be used as bio-lubricating greases.

- Martín Alfonso, J.E., Núñez Carballar, N., Valencia Barragán, C., Franco Gómez, J.M., Díaz Blanco, M.J.: "Formulation of new biodegradable lubricating greases using ethylated cellulose pulp as thickener agent". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. Vol. 17, n. 5-6, págs. 818-823, (2011). DOI: 10.1016/j.jiec.2011.09.003

Enlace al texto complete del artículo (solo para miembros de la UHU):  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2011.09.003>

**RESUMEN:**

The influence of cellulose pulp ethylation processing conditions has been evaluated to design suitable renewable and biodegradable lubricating greases from cellulose pulp-based gel-like dispersions. Ethyl/glucose molar ratio (E/G) has a positive effect on the ethyl groups degree of substitution (DS). Gel-like biodegradable dispersions of cellulose pulp in castor oil have been prepared by adding ethylated cellulose samples differing in the substitution degree to modify the rheological properties of castor oil. The rheology of ethyl cellulose/castor oil binary systems is highly influenced by DS. The linear viscoelastic functions and consistency are very similar to those found in traditional lithium lubricating greases.



## **V.1. ENSAYOS PRELIMINARES**

En este apartado, se presentan algunos estudios preliminares sobre la formulación de dispersiones tipo gel conteniendo etil celulosa y pasta de celulosa industrial Kraft de eucalipto (Eucal-Kraft) como agentes espesantes. En concreto, se han evaluado algunas variables de procesado y concentraciones de espesantes, para seleccionar las mejores condiciones de manufactura y formulación de estas dispersiones.

### **V.1.1. Influencia de las condiciones de procesado**

Para estudiar como las variables de procesado afectan a la respuesta reológica y estabilidad mecánica de estas dispersiones tipo gel, se prepararon diferentes muestras modificando la geometría de mezclado, tiempo de mezclado, temperatura, velocidad de agitación y homogeneización. Se manufacturaron muestras que contenían aceite de ricino, 3% (p/p) etil celulosa y 4% (p/p) de pasta de celulosa de eucalipto Kraft. En algunos casos, se procesaron dispersiones con aceite de girasol alto oleico, pero no se obtuvieron buenos resultados, observándose siempre una separación de aceite considerable.

### **Influencia de la geometría de mezclado**

En primer lugar, se prepararon diferentes muestras, usando tres geometrías de mezclado: cinta helicoidal, ancla y sistema de rodillos Polylab (descrito en el Capítulo IV), aplicando una velocidad de agitación de 60 rpm. Las mezclas se procesaron, en dos etapas, una primera en la que se mezcló la

etil celulosa con el aceite de ricino a 150 °C, enfriando posteriormente hasta temperatura ambiente y, en una segunda, se añadió la pasta Kraft. Los procesados se llevaron a cabo durante 60 minutos totales (30 min por etapa).

Como se puede observar en la Figura V.1, estas dispersiones muestran, espectros mecánicos cualitativamente similares, con valores del módulo de almacenamiento siempre más altos que los del módulo de pérdidas en todo el rango de frecuencias estudiado, resultando, en todos los casos, la región “plateau” del espectro mecánico, desde ambos módulos muestran una evolución con la frecuencia similar a las presentadas por grasas lubricantes estándar (Madiedo y col., 2000; Delgado y col., 2006, Sánchez y col., 2011).

Las muestras manufacturadas con ancla muestran los valores más altos de las funciones viscoelásticas, mientras que la cinta helicoidal es la que proporciona los valores inferiores.

A pesar de estas diferencias en las funciones viscoelásticas, en el caso de los sistemas de mezclado con ancla y PolyLab, los valores de penetración son muy similares. No ocurre lo mismo cuando se emplea como geometría de mezclado la cinta helicoidal, cuyo valor es ligeramente superior, aunque la variación de penetración es muy inferior (ver Tabla V.1).

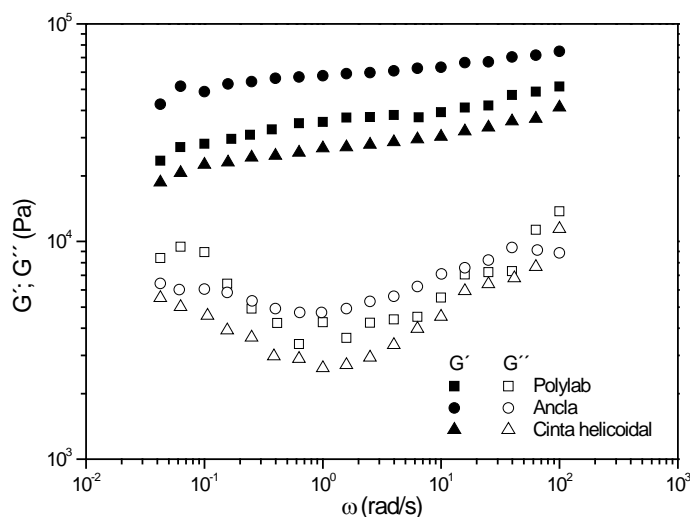


Figura V.1. Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdida para las dispersiones tipo gel preparadas con diferentes geometrías de mezclado

Tabla V.1. Valores de penetración para las grasas biodegradables manufacturadas con diferentes geometrías de mezclado

Geometría de mezclado	Penetración no trabajada (dmm)	Grado NLGI	Penetración trabajada (dmm)	Variación penetración (dmm)
Cinta helicoidal	338	1	339	1
Ancla	313	1	343	30
Polylab	308	Entre 1-2	336	28

### Influencia de la temperatura de procesado

Para estudiar el efecto que la temperatura de procesado ejerce en las características finales de estas dispersiones, se procesaron mezclas a diversas temperaturas, en el sistema Polylab. Se mezcló la etil celulosa con aceite de ricino a 150 °C (etapa 1) y se adicionó pasta de celulosa a diversas temperaturas 25, 40 y 150 °C (etapa 2). La primera etapa requiere una

temperatura elevada para garantizar la disolución de la etil celulosa en la fase aceite. Se aplicó una velocidad de agitación de 60 rpm, y un tiempo total de procesado de 60 minutos. La Figura V.2 muestra los espectros mecánicos de las mezclas que se han preparado modificando la temperatura de la segunda etapa. Como se puede observar, hay un ligero descenso en los valores de  $G'$  cuando se procesa a 25 y 40 °C (etapa 2), mientras que no hay diferencias significativas en los valores de  $G''$ .

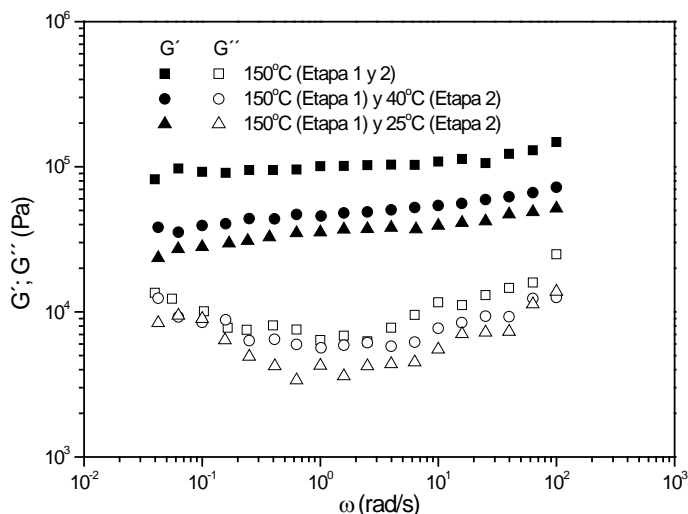


Figura V.2. Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas con la frecuencia para dispersiones tipo gel procesadas a diferentes temperaturas

La Tabla V.2 muestra los valores de penetración de las grasas lubricantes biodegradables procesadas a diferentes temperaturas. Los valores de penetración de las muestras trabajadas y no trabajadas, además del incremento de penetración, son más altos para la muestra preparada a 150°C (etapas 1 y 2). Sin embargo, no existen diferencias para aquellas grasas que se han procesado a 25 y 40 °C, en la segunda etapa.

*Tabla V.2. Valores de penetración para las dispersiones manufacturadas con diferentes temperaturas de procesado*

Temperatura de procesado	Penetración no trabajada (dmm)	Grado NLGI	Penetración trabajada (dmm)	Variación penetración (dmm)
150 °C (Etapa 1 y 2)	263	Entre 2-3	358	95
150 °C (Etapa 1) y 40°C (Etapa 2)	311	1	335	24
150 °C (Etapa 1) y 25 °C (Etapa 2)	308	Entre 1-2	336	28

### **Influencia del tiempo de procesado**

Se procesaron dos muestras en el sistema Polylab, a 60 rpm y a 150°C, modificando el tiempo de mezclado (30 y 60 minutos, respectivamente). Como se puede observar en la Figura V.3, esta variable de procesado no afecta significativamente la respuesta reológica de las dispersiones tipo gel estudiadas. Sin embargo, en la Tabla V.3, sí se observan diferencias en los valores de penetración de las muestras, tanto trabajadas como no trabajadas, así como en el incremento de las mismas, siendo los valores ligeramente más altos para la grasa preparada durante 60 min. 60 minutos es un tiempo suficiente para obtener una dispersión homogénea, de grado NLGI 2.

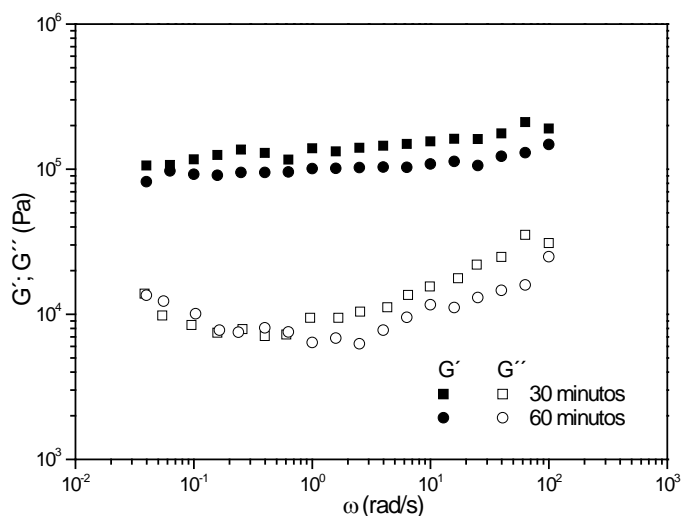


Figura V.3. Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas con la frecuencia para dispersiones tipo gel obtenidas aplicando diferentes tiempos de procesado

Tabla V.3. Valores de penetración para las dispersiones con diferentes tiempos de procesado en el sistema Polylab

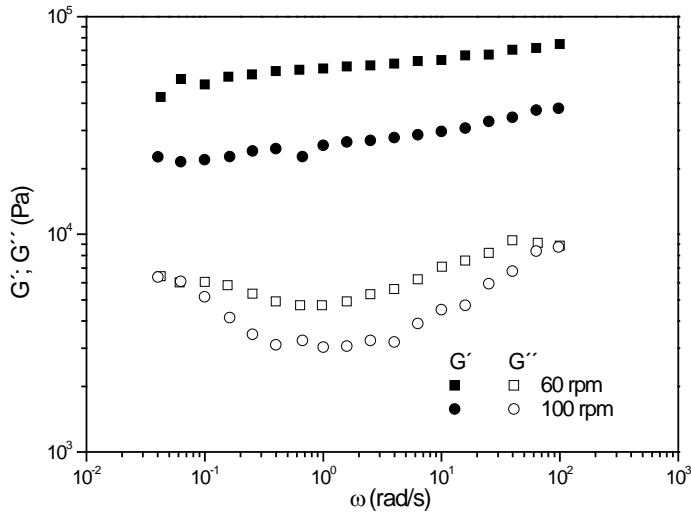
Tiempo de procesado (minutos)	Penetración no trabajada (dmm)	Grado NLGI	Penetración trabajada (dmm)	Variación penetración (dmm)
30	245	3	327	82
60	263	Entre 2-3	358	95

### Influencia de la velocidad de agitación

Se prepararon dos muestras usando la geometría de mezclado tipo ancla, aplicando dos velocidades de agitación, 60 y 100 rpm. La etil celulosa se añadió a 150 °C y la pasta de celulosa a 25 °C, con un tiempo total de procesado de 60 minutos. En la Figura V.4, se puede observar como esta variable sí influye decisivamente en los valores de las funciones



viscoelásticas analizadas, obteniéndose valores más altos de  $G'$  y  $G''$  para la muestra procesada a 60 rpm. Sin embargo, la estabilidad mecánica no se ve tan afectada por esta variable de procesado (Tabla V.4).



*Figura V.4. Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas con la frecuencia para las dispersiones tipo gel procesadas aplicando diferentes velocidades de agitación*

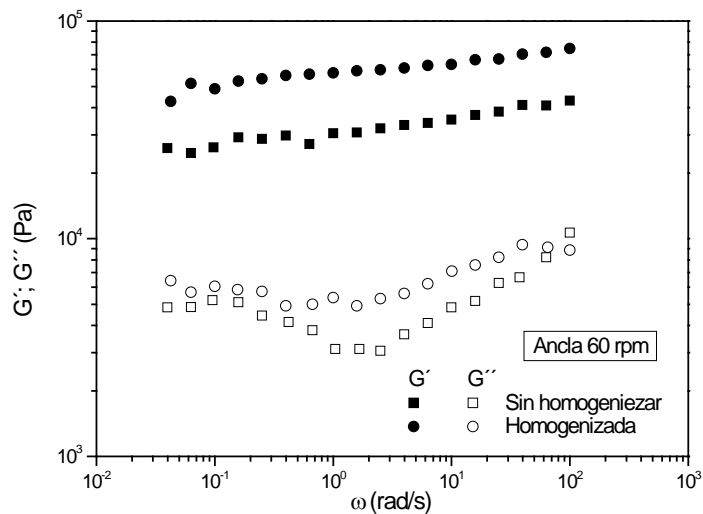
*Tabla V.4. Valores de penetración de las dispersiones procesadas aplicando diferentes tiempos de agitación*

Velocidad de agitación (rpm)	Penetración trabajada (dmm)	Penetración no trabajada (dmm)	Variación penetración (dmm)	Grado NLGI
60	343	320	23	1
100	364	339	25	1

### **Influencia de la homogeneización**

Se prepararon dos muestras empleando la geometría tipo ancla para el mezclado y dos velocidades de agitación, 60 y 100

rpm., con y sin homogenización posterior. La etil celulosa se añadió a 150 °C y la pasta de celulosa a 25 °C, la mezcla se agitó durante 60 minutos. La velocidad de homogeneización empleada fue de 8800 rpm, durante un tiempo de 15 min y se llevó a cabo a temperatura ambiente. En las Figura V.5 y V.6 se observa, que las muestras homogeneizadas presentan valores de las funciones viscoelásticas más altos que las muestras sin homogenizar. Además, se obtuvo una textura más homogénea y una mejora en el tiempo en que se observa una separación de aceite significativa.



*Figura V.5. Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas con la frecuencia para las dispersiones tipo gel procesadas a 60 rpm con el ancla, sin y con tratamiento de homogeneización*

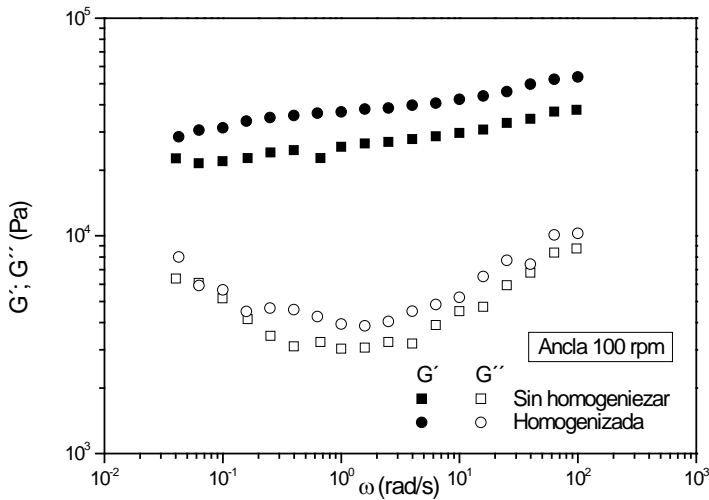


Figura V.6. Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas con la frecuencia para las dispersiones tipo gel procesadas a 100 rpm con el ancla, sin y con tratamiento de homogeneización

La Tabla V.5, muestra los valores de penetración de las grasas lubricantes biodegradables procesadas sin y con homogeneización. Los valores del incremento de penetración de las muestras sin homogeneizar son prácticamente iguales, mientras que se puede observar mayor diferencia de este valor en las muestras homogeneizadas, siendo más alto para la muestra preparada a 60 rpm. Por lo tanto, la dispersión preparada a 60 rpm, no se ve afectada significativamente, en lo que a la estabilidad mecánica se refiere, por esta variable de procesado.

*Tabla V.5. Valores de penetración de las dispersiones tipo gel procesadas aplicando homogeneización final*

Muestra	Penetración no trabajada (dmm)	Grado NLGI	Penetración trabajada (dmm)	Variación penetración (dmm)
Ancla (60 rpm) Sin Homogenizar	320	1	343	23
Ancla (60 rpm) Homogenizada	313	1	343	30
Ancla (100 rpm) Sin Homogenizar	339	1	364	25
Ancla (100 rpm) Homogenizada	345	Entre 0-1	347	2

#### V.1.2. Influencia de la concentración de espesante

En la Figura V.7 se compararon las funciones viscoelásticas que presentan dispersiones tipo gel preparadas con diferentes porcentajes en peso de etil celulosa y pasta Kraft, las cuales han sido procesadas bajo las mismas condiciones. Como se puede observar, las muestras con mayor contenido en pasta de celulosa de eucalipto Kraft, presentan valores más altos de  $G'$  y  $G''$ , siendo parecidos a los encontrados en grasas lubricantes estándares. De los resultados obtenidos, podemos observar que los valores más bajos son para la muestra que contiene menor porcentaje de pasta de celulosa. Esta muestra presenta, además una separación de aceite (oil bleeding) significativa. Por el contrario, la muestra que contiene 3% (p/p) de etil celulosa y 4% (p/p) de pasta de celulosa de eucalipto Kraft, fue la más estable frente a la separación de aceite.

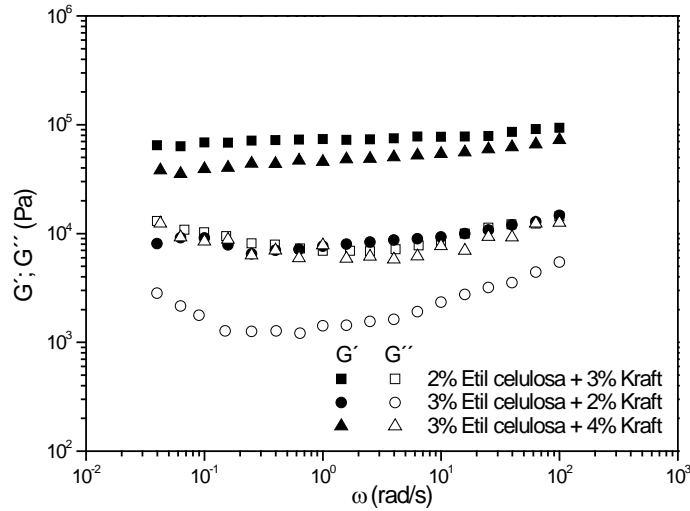


Figura V.7. Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas con la frecuencia para las dispersiones tipo gel procesadas con diferente porcentaje en peso (etil celulosa con aceite ricino (150 °C), pasta de celulosa Kraft (25 °C), a 60 rpm durante 30 minutos)

Además, como se puede apreciar en la Tabla V.6, un menor contenido en pasta de celulosa de eucalipto Kraft, produce un aumento en los valores de penetración, tanto en el caso de la muestra trabajada como en la no trabajada, así como, valores negativos en la variación de penetración. Este hecho se debe a un endurecimiento de la muestra durante el ensayo de laminado debido a la pérdida del aceite. Las dispersiones con mayor contenido en pasta de celulosa presentan valores similares.

*Tabla V.6. Valores de penetración de las dispersiones procesadas usando diferentes concentraciones de etil celulosa y pasta de celulosa Kraft de eucalipto*

Muestra	Penetración no trabajada (dmm)	Grado NLGI	Penetración trabajada (dmm)	Variación penetración (dmm)
2% (p/p) Etil celulosa + 3% (p/p) Pasta celulosa	333	1	353	20
3% (p/p) Etil celulosa + 2% (p/p) Pasta celulosa	493	> 000	460	-33
3% (p/p) Etil celulosa + 4% (p/p) Pasta celulosa	311	1	335	24

### V.1.3. Selección de los parámetros de procesado y concentración de espesante

Teniendo en cuenta estos estudios preliminares, se puede concluir que:

✓ La mejor geometría de mezclado para estas grasas lubricantes biodegradables es la geometría tipo ancla, debido a que es la que produce un mejor proceso de mezclado, en especial en la segunda etapa que es cuando se añade la pasta de celulosa, a pesar de obtener valores ligeramente más altos de las funciones viscoelásticas que los requeridos en grasas lubricantes de grado NLGI 1-2.

✓ La duración óptima del procesado es de 60 minutos, ya que es tiempo suficiente para que la etil celulosa modifique la viscosidad del aceite de ricino y se produzca una mezcla más homogénea con la pasta de celulosa.

✓ La velocidad de agitación afecta significativamente los valores de las funciones viscoelásticas analizadas. En este caso, se ha seleccionado 60 rpm, ya que se obtienen módulos más altos aunque en el rango de los obtenidos con las grasas tradicionales, con un menor consumo.

✓ Las funciones viscoelásticas decrecen cuando disminuye la temperatura de la segunda etapa de procesado. Se ha seleccionado como temperatura más conveniente de procesado 25 °C al resultar los valores de  $G'$  y  $G''$  más similares a los de grasas convencionales, sin necesidad de termostatar la muestra.

✓ Aunque en los ensayos reológicos se pueden observar valores más altos de  $G'$  y  $G''$  para aquellas muestras que han sido homogeneizadas, se seleccionó la opción de homogeneización final de las muestras, porque al realizar un estudio de estabilidad en el tiempo se observó que los módulos de las muestras que eran homogeneizadas permanecían estables durante un período de tiempo más largo, además de evitar en gran medida la separación de aceite.

✓ Se han considerado como concentraciones óptimas para la formulación de estas grasas lubricantes biodegradables un 3% de etil celulosa y un 4% de pasta de celulosa, ya que resulta la dispersión más estable en el tiempo y con menor

separación de aceite (oil bleeding). Además, los valores de los módulos de almacenamiento y pérdidas fueron muy similares a los obtenidos para grasas tradicionales.

## **V.2. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE DISPERSIONES TIPO GEL BASADAS EN PASTAS CELULÓSICAS Y ACEITE DE RICINO PARA APLICACIONES COMO LUBRICANTES**

### V.2.1. Resumen:

Desde una perspectiva general, existe un mayor interés por incrementar el uso de productos respetuosos con el medioambiente, como resultado de regulaciones gubernamentales o, simplemente, debido a la creciente preocupación pública por un medio ambiente más libre de contaminación (Adhvaryu y col., 2002).

Como los componentes principales de las grasas lubricantes se consideran materiales no biodegradables, hay una tendencia general para promover la sustitución de éstos por recursos renovables. Los biopolímeros son candidatos prometedores para ser utilizados en aquellas aplicaciones donde la biodegradabilidad y/o el origen natural de los recursos materiales dan un valor añadido. Los derivados celulósicos presentan estas ventajas como espesantes de grasas lubricantes.

En el trabajo que se describe en este apartado, se han formulado dispersiones tipo gel en aceite de ricino, usando como agentes espesantes pastas celulósicas de diversa naturaleza y composición, con objeto de sustituir los componentes no biodegradables de las grasas tradicionales por estos materiales biodegradables. Se prepararon diferentes muestras aplicando las



condiciones de procesamiento seleccionadas (ver apartado V.1.3), y concentraciones de 3% (p/p) en etil celulosa y 4% (p/p) en pasta de celulosa.

Las pastas celulósicas pueden ser sometidas a diferentes procesos (químicos, mecánicos y semi-mecánicos), el uso de uno u otro dependerá de la calidad de la pasta que se desee obtener. Del mismo modo, el proceso que se utilice va a influir en la composición química y en el grado de polimerización de las pastas finales.

En este trabajo, se han analizado los efectos que el tipo de pasta de celulosa empleada ejerce en la respuesta viscoelástica de las dispersiones preparadas. Además, se llevaron a cabo una caracterización termogravimétrica y algunos ensayos mecánicos normalizados para evaluar el comportamiento como lubricante y la estabilidad mecánica de estas dispersiones.

Los resultados experimentales obtenidos indican que el comportamiento viscoelástico y la estabilidad mecánica de estas formulaciones están influenciados por la naturaleza de la pasta de celulosa empleada como agente espesante y el tratamiento ácido aplicado sobre éstas. Se puede observar, que las pastas de celulosas sometidas a un tratamiento Kraft, tanto la de eucalipto como la de pino, muestran los valores más altos de las funciones viscoelásticas en el rango de frecuencias estudiado, mientras que las pastas sometidas a un tratamiento mecánico presentan los valores más bajos. Estos resultados se explican atendiendo a la diferencia del contenido en  $\alpha$ -celulosa y lignina, siendo para las pastas Kraft los valores más altos y bajos, respectivamente, y de manera inversa para las pastas mecánicas. Cuando la pasta de

eucalipto es sometida a tratamientos ácidos, se observa un descenso significativo en las funciones viscoelásticas, tanto más drástico cuanto más fuerte es el tratamiento, observándose igualmente un descenso en la viscosidad intrínseca de las pastas.

De acuerdo a los resultados mencionados, se puede concluir que la respuesta reológica de estas dispersiones tipo gel espesadas con pastas celulósicas es fundamentalmente una consecuencia del balance entre el grado de polimerización y los contenidos de lignina y  $\alpha$ -celulosa. Así, por ejemplo, si el grado de polimerización del material celulósico es similar, cuanto mayor sea el contenido en lignina, menores son los valores de las funciones viscoelásticas. Con el objetivo de cuantificar este efecto opuesto, el módulo "plateau" de las dispersiones tipo gel fue representado frente a un producto de potencias del grado de polimerización y de las fracciones en peso de  $\alpha$ -celulosa y lignina, donde los contenidos de  $\alpha$ -celulosa y lignina tienen el mismo peso pero inverso en esta función, siendo  $\frac{1}{4}$  más bajo que el grado de polimerización. Así, se puede deducir que el módulo "plateau" incrementa linealmente con esta función potencial en el rango experimental estudiado de grados de polimerización y composición, independientemente del tipo, naturaleza o procesado de los materiales celulósicos empleados como agentes espesantes.

En general, las dispersiones preparadas con pastas celulósicas en aceite de ricino presentan, bien una estabilidad mecánica relativamente baja, o bien baja consistencia, especialmente las encontradas en dispersiones preparadas con

pastas sometidas a los tratamientos ácidos más drásticos o las que se han preparado con un procesado de cocción mecánico.

Todos estos resultados se relacionaron también con la morfología que presentan dichas pastas, la cual es altamente dependiente del origen del material celulósico y del tratamiento aplicado, siendo la pasta de pino Kraft la que presenta una microestructura más homogénea y fibras más largas.

Algunos oleogeles y las pastas de celulosa con las que se han formulado, fueron sometidos a un análisis termogravimétrico. De los resultados obtenidos, se puede concluir que la descomposición térmica se lleva a cabo en una sola etapa principal, que es casi idéntica para todos los oleogeles estudiados y no se ve afectada por el tipo de pasta celulósica que se utiliza como agente espesante. El rango de temperatura de descomposición para las pastas celulósicas está ligeramente desplazado a temperaturas más bajas, respecto a la obtenida para los oleogeles. El principal factor que afecta a la respuesta termogravimétrica es la volatilidad del aceite base que se utiliza en estas formulaciones.

### **V.3. INFLUENCIA DE LA SEVERIDAD DEL TRATAMIENTO KRAFT DE PASTEADO SOBRE LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS DE DISPERSIONES TIPO GEL DE PASTA DE CELULOSA EN ACEITE DE RICINO**

#### V.3.1. Resumen:

Es bien conocido que el uso de recursos renovables para diferentes aplicaciones industriales tiene una importancia notable en nuestra sociedad, debido a su efecto positivo sobre el medio ambiente. Actualmente, por estas razones, a nivel mundial, el desarrollo de materiales biodegradables, incluidos los productos derivados de la celulosa, con propiedades controladas, están siendo un tema de gran desafío de investigación en la comunidad de científicos e ingenieros de materiales (Rimdusit y col., 2008).

Las pastas celulósicas se pueden obtener mediante diversos procesos, entre ellos, el más dominante hoy en día y en un futuro cercano es el proceso Kraft, introducido en 1879 (Gustafson y col., 1983). Durante la fabricación de la pasta mediante el proceso Kraft, las fibras de madera sufren severas modificaciones. Más de la mitad de la cantidad total de hemicelulosas y casi toda la lignina se disuelven a partir de las fibras, mientras que la celulosa es parcialmente degradada, aunque no disuelta, y aumenta su grado de cristalinidad (Hattula, 1986; Newman y col., 1993). Los modelos más simples asumen que las velocidades de reacción de producción de pulpa son controladas cinéticamente. Uno de los primeros modelos cinéticos fue desarrollado por Vroom (1957), el cual usa una expresión tipo Arrhenius para la dependencia de la velocidad de

reacción con la temperatura, deduciéndose a partir de ahí el “Factor-H”. Aunque este factor es ampliamente usado para controlar el tiempo de cocción en la producción comercial, su aplicación está limitada a procesos simples en los que el cambio de las concentraciones químicas de cocción es insignificante.

En este trabajo, se han formulado diversas dispersiones tipo gel usando como agentes espesantes pastas de celulosa de eucalipto obtenidas por el proceso Kraft, utilizando diferentes tiempos de cocción (Factor-H). De este modo, a menor tiempo de cocción, menor “Factor H”. Se ha estudiado cómo influyen las condiciones del proceso de obtención de las pastas celulósicas en la respuesta reológica de las dispersiones formuladas con ellas, así como en la estabilidad mecánica de las mismas.

De los resultados obtenidos, se aprecia como las dispersiones preparadas con pastas de eucalipto con “Factor H” más alto presentan valores similares entre sí de las funciones viscoelásticas estudiadas ( $G'$  y  $G''$ ) y ligeramente parecidos a los que podemos observar para la dispersión preparada con la pasta de eucalipto sometida al proceso Kraft industrial. Valores más bajos de  $G'$  y  $G''$ , más parecidos a los de grasas lubricantes convencionales, se obtienen con las pastas de celulosa de menor factor H. Igualmente, se puede observar, que existe una relación lineal entre el módulo “plateau” y, la función potencial descrita en el apartado anterior, donde se recoge las influencias del grado de polimerización, y los contenidos en  $\alpha$ -celulosa y lignina, de las pastas empleadas en el procesado de las grasas. Esta relación se ha comparado con la obtenida en el apartado anterior, observándose una correlación similar. Del mismo modo, se ha

realizado una comparativa entre los valores de la variación de penetración, al ser sometidas al ensayo de laminado de las grasas formuladas con pastas de diferente factor H, obteniéndose también una relación lineal. De lo cual se concluye, que cuanto más bajo es el “Factor H”, más altos son los valores de la variación de penetración y, por tanto, menor es la estabilidad mecánica. Estos resultados se relacionan con la microestructura que presentan las pastas de celulosas, las cuales presentan una estructura fibrosa más homogénea cuanto mayor es el “Factor H” aplicado.

A modo de conclusión atendiendo a la respuesta reológica y a la estabilidad mecánica de las dispersiones estudiadas, la pasta de celulosa sometida a condiciones intermedias de pasteado (H=300) es la que puede proponerse como el espesante más adecuado para formular grasas lubricantes biodegradables.

#### **V.4. REOLOGÍA DE NUEVAS FORMULACIONES “VERDES” DE GRASAS LUBRICANTES QUE CONTIENEN PASTA DE CELULOSA O SU DERIVADO METILADO COMO AGENTES ESPESANTES**

##### V.4.1. Resumen:

Hoy en día, uno de los problemas que concierne a los diferentes sectores industriales es el impacto que los procesos tecnológicos y productos ejercen sobre el medio ambiente. Por ello, hay una marcada tendencia a sustituir las materias primas no renovables por fuentes renovables, y minimizar así, el impacto medioambiental causado por los materiales residuales industriales.

En este sentido, productos derivados de la celulosa, la cual es una de las sustancias más importantes obtenida de recursos renovables, puede representar una alternativa interesante para reemplazar los componentes poliméricos no renovables y espesantes en general. En particular, la metil celulosa es un derivado que puede ser preparado a partir de la reacción de la celulosa con álcali y con dimetil sulfato (DMS) o yodometano (Vieira y col., 2009; Ke y col., 2006; Mansour y col, 1994; Ye y col., 2007), resultando una estructura molecular heterogénea consistente en glucopiranosas anfipáticas anhidras y unidades metiladas hidrófilas (Zhou y col., 2008).

En este trabajo, se han preparado dispersiones tipo gel con diferentes concentraciones de pasta de celulosa industrial y/o sus derivados metilados y etilados, usando aceite de ricino, como

líquido lubricante. Así, se prepararon muestras con diferentes composiciones, variando el contenido de etil celulosa (3-5 % p/p) y de pasta de celulosa (3-7 % p/p). Del mismo modo, se prepararon muestras usando pasta de celulosa metiladaa diferentes concentraciones (4, 7, 12, 20 % p/p), en este caso dejando fija la proporción de etil celulosa (3 % p/p). La etil celulosa se empleó como agente gelificante, modificando así las propiedades reológicas del aceite de ricino, según estudios previos (Sánchez y col., 2011a).

Se han analizado los efectos que la concentración y la relación en peso de los diferentes agentes espesantes ejercen sobre las propiedades reológicas de las diversas formulaciones de oleogeles preparadas. Del mismo modo, se realizó una caracterización termogravimétrica y ensayos de penetración para evaluar la estabilidad mecánica de las dispersiones.

Los resultados experimentales obtenidos indican que el comportamiento viscoelástico y la estabilidad mecánica de estas formulaciones están influenciados por el tipo y la concentración de la pasta de celulosa empleada. Los valores de las funciones viscoelásticas lineales aumentan con la concentración de pasta de celulosa o metil celulosa, así como con la relación en peso de pasta de celulosa Kraft/etil celulosa. Las formulaciones preparadas con mezclas de pasta de celulosa Kraft/etil celulosa muestran una estabilidad mecánica aceptable, la cual decrece al aumentar la proporción etil celulosa/pasta de celulosa Kraft. Sin embargo, las dispersiones basadas en metil celulosa muestran peor estabilidad mecánica, en especial aquellas que presentan menos porcentaje de pasta metilada.



Se ha estudiado la influencia de la temperatura sobre el módulo “plateau” de estas dispersiones, que puede ser descrita mediante una ecuación tipo Arrhenius. Se deduce, en general, que las dispersiones estudiadas presentan valores más altos de la energía de activación que las grasas lubricantes de litio convencionales en el rango de bajas temperaturas y similares valores en el rango de alta temperatura, independientemente de la pasta de celulosa empleada como agente espesante. Esta dependencia térmica es también similar a la mostrada por otras grasas lubricantes biodegradables basadas en aceite de ricino y derivados celulósicos (Sánchez y col., 2009, 2011a).

En general, desde un punto de vista reológico, se concluye que los mejores resultados son los obtenidos para las formulaciones que contienen etil celulosa y pasta de celulosa Kraft, ya que el uso de pasta de celulosa metilada modifica significativamente la evolución de las funciones viscoelásticas con la frecuencia. Además, para obtener valores de las funciones viscoelásticas similares a los encontrados para las grasas lubricantes de litio, se hace necesario el uso de concentraciones muy elevadas de este derivado celulósico. Esta diferencia encontrada en la respuesta reológica de las dispersiones preparadas con la pasta de celulosa original y la metilada, se atribuye a la microestructura que presentan ambas pastas, que en el caso de la pasta Kraft original presenta unas fibras más largas con mayor grado de ramificaciones, mientras que la muestra metilada tiene una microestructura más compacta y granular.

Finalmente, según el análisis termogravimétrico se puede deducir que la descomposición térmica de la pasta Kraft de celulosa se produce en una sola etapa ( $T_{\max}$  a 375 °C), mientras que la metil celulosa muestra dos etapas de degradación a temperaturas inferiores ( $T_{\max}$  204 °C y 260 °C).

## **V.5. FORMULACIÓN DE NUEVAS GRASAS LUBRICANTES BIODEGRADABLES UTILIZANDO PASTA DE CELULOSA ETILADA COMO AGENTE ESPESANTE**

### V.5.1. Resumen:

Para minimizar el daño que la contaminación de productos derivados del petróleo puede causar en el medio ambiente, existe una creciente demanda de productos “verdes” adecuados para ser utilizados como lubricantes (Sánchez y col., 2009). La sustitución de los agentes espesantes tradicionales de las formulaciones de grasas lubricantes (jabones metálicos, compuestos de poliurea y filosilicatos) por otros medioambientalmente aceptables parecen presentar una dificultad adicional, principalmente debido a las propiedades funcionales y la eficacia obtenida con estos compuestos, especialmente los jabones metálicos. En este sentido, los productos derivados de la celulosa, el cual es el polímero más abundante obtenido de fuentes renovables, pueden jugar un papel importante como sustituto medioambientalmente amigable de compuestos poliméricos y espesantes en general (Nadhad y Paszner, 2005; Martín-Alfonso y col., 2009).

Entre los diversos derivados de la celulosa, podemos nombrar la etil celulosa (EC), la cual, es un éter producido comercialmente, ampliamente utilizado en diversas aplicaciones, tales como pinturas y recubrimientos para madera, superficies metálicas, papel, caucho, productos termotrópicos y circuitos integrados, todo tipo de módulos de membranas y como suspensión de impresión de color en la industria textil (Boyde,

2002; Hong y col., 2010). La derivatización de las fibras de celulosa en etil celulosa con varios grados de sustitución, con el fin de reducir la polaridad de la celulosa original, entre otras aplicaciones, puede representar una manera interesante de lograr un material polimérico biodegradable, que podría resultar aplicable como agente espesante en grasas lubricantes (Koschella y col., 2006).

Teniendo en cuenta lo anterior, este trabajo se ha enfocado en el desarrollo de nuevos agentes espesantes renovables basados en etil celulosa derivada de pasta de celulosa industrial de eucalipto para la obtención de formulaciones de grasas lubricantes biodegradables.

Se realizó la optimización del proceso de etilación, el cual se llevó a cabo mediante un diseño experimental, en el que se tenían en cuenta como variables dependientes el peso molecular promedio, índice de polidispersidad, grado de sustitución y rendimiento de la reacción de etilación, y como variables independientes el tiempo y la temperatura de la reacción y la proporción sustituyente etilo/monómero de glucosa. Con el fin de ser capaz de relacionar las variables dependientes e independientes con el mínimo número posible de experimentos, se usó un diseño de composición central con un factor  $2^n$  alrededor de un punto central (experimento central, en el centro de un cubo) con 14 puntos adicionales (experimentos adicionales situados en los vértices del cubo -8- y en el centro de los lados -6-). Este diseño experimental permitió la obtención de polinomios de segundo orden en las variables independientes y la identificación del significado estadístico en las variables

dependientes (Akknazarova y Kafarov, 1982). De esta forma, se obtuvieron muestras de pasta de celulosa etilada con diferentes grados de sustitución.

De los resultados obtenidos se pudo concluir que, el peso molecular promedio disminuyó al aplicar altos tiempos de reacción, debido a la descomposición de la cadena de celulosa bajo condiciones severas de rotura (Chattopadhyay y col., 2009; Gelman, 1982). Se puede interpretar que, con tiempos de reacción cortos, se obtienen pequeñas diferencias en el peso molecular, siendo independiente de la temperatura y de la relación molar etil/glucosa (E/G). Por el contrario, para tiempos largos de reacción hay una dependencia más alta de E/G.

En el caso de los valores del índice de polidispersidad se deduce que la relación molar E/G tiene un efecto más marcado que el tiempo de reacción. Sin embargo, la temperatura no tiene ningún efecto sobre este parámetro bajo las condiciones estudiadas. Por otra parte, se encontraron mayores diferencias en dicho parámetro para un valor bajo de la relación molar E/G, comparándolo con un valor medio-alto de E/G.

Por otro lado, la temperatura del proceso de etilación muestra un efecto positivo en el grado de sustitución (DS) en el rango de bajas temperaturas, un máximo a temperaturas moderadas (80°) y un efecto negativo en DS después. Por otra parte, como podía esperarse, DS aumenta con el tiempo de reacción y la relación molar E/G. Sin embargo, el tiempo de reacción y la relación molar E/G tienen un efecto negativo para valores bajos-medios en cada parámetro. Sin embargo, este

efecto es menor para valores altos de las mencionadas variables independientes.

Los valores del rendimiento de la reacción de etilación son directamente dependientes de la temperatura (Park y col., 2007). De esta forma, el rendimiento fue mucho más sensible a los cambios de temperatura que al tiempo de reacción o a la relación molar (E/G). Así, los valores más altos en el rendimiento resultaron de operar a altas temperaturas, especialmente para tiempos más largos de reacción y, para una alta relación molar (E/G).

Se seleccionaron algunas muestras de pasta celulosa etilada y se prepararon oleogeles con diferentes concentraciones en peso, tomando como referencia el oleogel estabilizado con pasta de celulosa Kraft de eucalipto. Estas muestras se caracterizaron reológicamente y se sometieron a ensayos de estabilidad mecánicos.

La respuesta viscoelástica lineal de las dispersiones es altamente dependiente del grado de sustitución de la pasta de celulosa. En este sentido, la etil celulosa obtenida con un grado de sustitución bajo forma un gel relativamente fuerte con  $G' > G''$  en el rango de frecuencia estudiado y una baja dependencia de ambas funciones viscoelásticas con la frecuencia. Este comportamiento reológico es bastante similar a los encontrados en las dispersiones tipo gel de pasta de celulosa Kraft en aceites vegetales, presentadas en el capítulo V.2., y en grasas lubricantes tradicionales de litio (Martín-Alfonso y col., 2009). Sin embargo, la respuesta reológica obtenida es muy diferente cuando se usa etil celulosa con un grado de sustitución más alto,

obteniéndose una respuesta de gel débil, con bajos valores de  $G'$  y  $G''$ , o incluso valores de  $G''$  superiores a los de  $G'$ . En cambio, la pasta de celulosa etilada en un alto grado puede emplearse de forma satisfactoria como agente gelificante del aceite en combinación con la pasta de celulosa no etilada.

De los resultados obtenidos se puede concluir que la etil celulosa obtenida mediante el método propuesto es adecuada para formular grasas lubricantes biodegradables, por sí sola si el grado de la etilación es bajo, o en combinación con pasta no etilada, cuando el grado de sustitución es elevado. Las funciones viscoelásticas dinámicas presentan valores similares a los encontrados cuando la grasa biodegradable es preparada con etil celulosa comercial, estando los valores de las funciones viscoelásticas dentro de los valores típicos encontrados en grasas lubricantes convencionales. Los valores de consistencia encontrados indican que las muestras que contienen en su formulación pasta de celulosa de eucalipto etilada son similares a los que se obtienen para las grasas lubricantes tradicionales de grados NLGI 1-2.







CAPÍTULO VI:  
CONCLUSIONES  
GENERALES



✓ Las dispersiones tipo gel procesadas con pasta de celulosa de diferente naturaleza se encuentran influenciadas por la naturaleza de las mismas y el tratamiento químico o mecánico a los que han sido sometidas. Así, aquellas que contienen las pastas de celulosas sometidas a un tratamiento Kraft convencional, muestran los valores más altos de las funciones viscoelásticas, mientras que cuando se emplea como espesante la pasta de eucalipto sometida a tratamientos ácidos, se observa un descenso significativo de las funciones viscoelásticas. Así mismo, las pastas de celulosa preparadas por medios mecánicos o semi-mecánicos dan lugar a dispersiones con valores de las funciones dinámicas inferiores a los que resultan con pasta Kraft. De acuerdo a los resultados mencionados, se puede concluir que la respuesta reológica de estas dispersiones tipo gel es fundamentalmente una consecuencia del balance entre el grado de polimerización y contenidos de lignina y  $\alpha$ -celulosa.

✓ Existe una relación lineal entre el módulo “plateau” de las dispersiones preparadas con pastas de celulosa y una función potencial del grado de polimerización y las fracciones en peso de  $\alpha$ -celulosa y lignina.

✓ Las dispersiones preparadas con pastas celulósicas de diferente naturaleza en aceite de ricino presentan, por lo general, una pobre estabilidad mecánica o bajos índices de consistencia, especialmente aquellas preparadas con pastas sometidas a tratamientos ácidos drásticos o las que se han preparado mediante un proceso de cocción mecánico.

✓ De los oleogeles procesados con pastas de celulosa de eucalipto obtenidas por el proceso Kraft, utilizando diferentes tiempos de cocción (Factor-H), aquellos preparados con pastas con “Factor H” más alto presentan valores de las funciones viscoelásticas similares entre sí, mientras que disminuyen al disminuir el factor H por debajo de 300. Por otra parte, cuanto más bajo es el “Factor H”, menor es la estabilidad mecánica de las dispersiones. Estos resultados parecen tener relación con la microestructura que presentan las pastas de celulosas, las cuales presentan fibras más homogéneas cuanto mayor es el “Factor H” aplicado.

✓ En general, las pastas de celulosa obtenidas por medios mecánicos o aquellas sometidas a un proceso Kraft de factor H intermedio ( $H=300$ ) son más convenientes como espesantes para formular grasas biodegradables de grado NLGI 1-2, con respuesta reológica similar a las grasas de litio convencionales.

✓ Las funciones viscoelásticas dinámicas aumentan con la concentración de pasta de celulosa Kraft de eucalipto. Las formulaciones preparadas con mezclas de pasta de celulosa Kraft y etil celulosa muestran una estabilidad mecánica aceptable, la cual decrece al aumentar la proporción etil celulosa/pasta de celulosa Kraft.

✓ Las dispersiones estabilizadas con pasta de celulosa metilada muestran peor estabilidad mecánica, en especial aquellas preparadas con un menor porcentaje de pasta. Además, para obtener valores de las funciones viscoelásticas similares a los encontrados para grasas lubricantes de litio, se hace

necesario el uso de concentraciones elevadas de este derivado celulósico.

✓ Las pastas metiladas se descomponen térmicamente en dos etapas, mientras que la pasta Kraft de eucalipto lo hace en una sola etapa.

✓ La respuesta reológica de los oleogeles preparados con pasta de celulosa etilada es altamente dependiente del grado de sustitución. De este modo, las formulaciones preparadas con un grado de sustitución bajo presentan valores de las funciones viscoelásticas dinámicas similares a los encontrados para las dispersiones tipo gel preparadas con pasta de celulosa Kraft. Sin embargo, la respuesta reológica obtenida es muy diferente cuando se usa etil celulosa con un grado de sustitución más alto, obteniéndose una respuesta típica de un gel débil.

✓ La pasta de celulosa etilada es óptima para formular grasas lubricantes biodegradables cuando el grado de sustitución no es elevado o, en caso contrario, cuando se combina con pasta de celulosa no etilada.





**CAPÍTULO VII:**  
**REFERENCIAS**  
**BIBLIOGRÁFICAS**





**Adel, A. M.; El-Wahab, Z. H. A.; Ibrahim, A. A.; Al-Shemy, M. T.** (2010) Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lignocellulosic materials. Part I. Acid catalyzed hydrolysis. *Bioresource Technology* 101, 4446-4455.

**Adhvaryu, A.; Erhan, S.Z.; Liu, Z.S.; Perez, J.M.** (2000) Oxidation kinetic studies of oils derived from unmodified and genetically modified vegetables using pressurized differential scanning calorimetry and nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Thermochim. Acta*, 364, 87-97.

**Adhvaryu, A.; Erhan, S.Z.** (2002) Epoxidized soybean oil as a potential source of high-temperature lubricants, *Ind. Crops Prod.*, 15, 247-254.

**Adhvaryu, A.; Erhan, S.Z.; Perez, J.M.** (2004) Tribological studies of thermally and chemically modified vegetable oils for use as environmentally friendly lubricants, *Wear*, 257, 359-367.

**Adhvaryu, A.; Sung, C.; Erhan, S.Z.** (2005a) Fatty acids and antioxidant effects on grease microstructures, *Ind. Crops Prod.*, 21, 285-291.

**Adhvaryu, A.; Liu, Z.; Erhan, S.Z.** (2005b) Synthesis of novel alkoxyated triacylglycerols and their lubricant base oil properties, *Ind. Crops Prod.*, 21, 113-119.

**Aguilar-Vega, M.; Cruz-Ramos, C.** (1995) Properties of Henequen Cellulosic Fibers. *Journal of Applied Polymer Science* 56, 1245-1252. Alcell can offer a Great solution. (1991). *Pulp and Paper International*, 33 (4), 55-61.

**Akhnazarova, S.; Kafarov, V.** (1982) Experiment optimization in chemistry and chemical engineering. Mir Publisher: Moscow.

**Albarracín, P.** (2003) Tribología y lubricación industrial y automotriz. 4ª edición. Tomo I. Editorial Medellín &ndash Colombia. Medellín, Colombia.

**Anglès, M.N.; Reguant, J.; Martínez, J.M.; Farriol, X.; Montané, D.; Salvadó, J.** (1997) Influence of the ash fraction on the mass balance during the summative analysis of high- ash content lignocellulosics. *Biores. Technol.*, 59: 185- 193.

**ASM Handbook**, vol.18 (1992) Friction, lubrication and wear technology. ASM.

**ASPAPEL** (2008) Informe estadístico de la Asociación de Productores de Pasta y Papel en España.

**Astarita, G.** (1990) The engineering reality of yield stress, *J. Rheol.*, 34, 275-277.

**Atchison, J. E.; McGovern, J.N.** (1983) History of Paper and the Importance of Nonwood Plant Fibers. In *Pulp and Paper Manufacture Vol. 3, Secondary Fibers and Non-Wood Pulping*, 1-3.

**Balan, C.** (2000) *The rheology of lubricating greases*, ELGI (ed), Amsterdam.

**Balan, C. y Franco, J.M.** (2001) Influence of the geometry on the transient and steady flow of lubricating greases, *Tribol. Trans.*, 44, 53-58.

**Balart, R.; Martínez, J.L.; García, D.; Parres, F.** (2003) *Técnicas experimentales de análisis térmico de polímeros*, UPV (ed), Valencia.

**Barba, C.; Montané D.; Rinaudo, M.; Farriol, X.** (2002) Synthesis and characterization of carboxymethylcelluloses (CMC) from non-wood fibers I. Accessibility of cellulose fibers and CMC synthesis. *Cellulose*, 9, 319-326.

**Bardet, M.; Lundquist, K.; Parkas, J.; Robert, D.; Von Unge, S.** (2006) C- 13 assignments of the carbon atoms in the aromatic rings of lignin model compounds of the arylglycerol beta- aryl ether type. *Magnetic Resonance Chemistry*, 44 (10): 976- 979.

**Barnes, H.A.; Walters, K.** (1985) The yield stress myth, *Rheol. Acta*, 24, 323-326.

**Baurngaertel, M.; De Rosa, M.E.; Machado, J.; Masse, M. and Winter, H.H.** (1992) The relaxation time spectrum of nearly monodisperse polybutadiene melts, *Rheol. Acta*, 31, 75-82.

**Bartz, W.J.** (1998) Lubricants and the environment, *Tribol. Int.*, 31, 35-47.

**Bayer, R.G.** (2002) Wear analysis for engineers, HNB Publishing, New York.

**Becker, R.; Knorr, A.** (1996) An evaluation of antioxidants for vegetable oils at elevated temperature. *Lubr. Sci.* 8, 96-117.

**Bhushan, B.** (2001) Modern Tribology Handbook, CRC Press, Boca Raton.

**Bhushan, B.** (2002) Introduction to Tribology. Ed. John Wiley & Sons. New York. USA.

**Bloch, H.P.** (2000) Practical lubrication for industrial facilities. Heinz P. Bloch (Ed.). CRC Press. Boca Raton. Florida, USA.

**Bogdanovich, P.N. y Tkachuk, D.V.** (2009) Termal and thermomechanical phenomena in sliding contact. *J. Friction Wear*, 30, 153-163.

**Bondi, A.** (1960) Rheology of lubrication and lubricants, en F.R. Eirich (ed.) Rheology. Theory and Applications, 3, *Academic Press*. Nueva York, USA.

**Boyde, S.** (2002) Green lubricants. Environmental benefits and impacts of lubrication. *Green Chem.*, 4 ,293-307.

**Bramhall, A.D.; Hutton, J.F.** (1960) Wall effect in the flow of lubricating greases in plunger viscometers, *British J. Appl. Phys.*, 11, 363-371.

**Bremmer, B.J.; Plonsker, L.** (2008) Bio-based lubricant: a market opportunity study update. United Soybean Board, Omnitech International Ltd. <http://www.soynewuses.com>.

**Browning, B.L.** (1967) Methods of wood chemistry. Ed. John Wiley & Sons. New York.

**Bryce, J.R.** (1990) Producción de pulpa alcalina. En: Pulpa y papel: Química y tecnología Química. Vol. 1. Casey, J.P. Ed Limusa, México, 29-64.

**Cabrera, M.J.** (1992) Estudio de la variación de algunas magnitudes reológicas, ópticas y térmicas de un aceite de oliva refinado termo-oxidado, *Grasas y Aceites* 43, 259-270.

**CEMUE-PIAPYME** (2006) Investigación de mercado, biolubricantes y ceras vegetales. Unión Europea (UE-27). Bancomext, S.N.C. Mexico. [www.cemue.com.mx](http://www.cemue.com.mx).

**Chattopadhyay, J.; Kim, C.; Kim, R.; Pak, D.** (2009) Thermogravimetric study on pyrolysis of biomass with Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *J. Ind. Eng. Chem.* 15, 72-76.

**Clark, J.H.** (2007) Perspective Green Chemistry for the second generation biorefinery-sustainable chemical manufacturing based on biomass. *J. Chem. Technol. Biot.*, 82, 603-609.

**Coppen, J.J.W.** (1993) Xylem resin composition and chemotaxonomy of three varieties of *Pinus caribaea*. *Phytochem.* 33, 1103-1109.

**Crespo, E.** (1972) Los lubricantes y sus aplicaciones, Interciencia (ed.), Madrid, España.

**Czichos, H.** (1978) Tribology – A systems approach. Elsevier.

**Darby, R.** (1976) Viscoelastic fluids, Marcel Dekker (ed), New York.

**Dealy, J.M.** (1982) Rheometer for molten plastics, Van Nostrand (ed), New York.

**Delgado, M.A.; Sánchez, M.C.; Valencia, C.; Franco, J.M.; Gallegos, C.** (2005) Relationship among microstructure, rheology and processing of a lithium lubricating grease, *Chem. Eng. Res. Des.*, 83, 1085-1092.

**Delgado, M.A.; Valencia, C.; Sánchez, M.C.; Franco, J.M.; Gallegos, C.** (2006a) Influence of soap concentration and oil viscosity on the rheological and microstructure of lubricating greases, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 1902-1910.

**Delgado, M.A.; Valencia, C.; Sánchez, M.C.; Franco, J.M.; Gallegos, C.** (2006b) Thermorheological behaviour of a lithium lubricating grease, *Tribol. Lett.*, 23, 47-54.

**Deswarte, F.E.I.; Clark, J.H.; Wilson, A.J.; Hardy, J.J.E.; Marriot, R.; Chahal, S.P.; Jackson, C.; Heslop, G.; Birkett, M.; Bruce, T.J.; Whiteley, G.** (2007) Toward an integrated straw-based biorefinery. *Biofuels Bioprod. and Bior.*, 1, 245-254.

**Dobson, G.R.; Tompsett, A.C.** (1973) The rheometry of lubricating greases, in Davenport, T.C. (ed) The rheology of lubricants, John Wiley & Sons, New York, 96-107.

**Dowson, D.** (1979) History of Tribology. Institution of Mechanical Engineers (ed). Longman, Reino Unido.

**Dwivedi, M. C.; Sapre, S.** (2002) Total vegetable-oil based greases prepared from castor oil, *J. Synth. Lubr.* 19, 229-241.

**Elliott, J.M.; Ganz, A.J.** (1977) Salad dressings-primary rheological characterization, *J. Texture Stud.*, 8, 359-371.

**Erhan, S.Z.; Asadaukas, S.** (2000) Lubricants base stocks from vegetable oils. *Ind. Crops Prod.* 11, 277-282.

**Falkehag, S.I.** (1975) Lignin in materials. *App. Polym. Symp.*, 28, 247- 257.

**FAO** (2001) Situación actual de los bosques del mundo. Reporte década 1990-2000.

**Fengel, D.; Wegener, G.** (1984) Wood. Chemistry, ultraestructure and reactions. Walter de Gruyter. Berlin/NewYork.

**Ferapontova, E.E.; Castillo, J.; Gorton, L.** (2006) Bioelectrocatalytic properties of lignin peroxidase from *Phanaerochaete chrysosporium* in reactions with phenols, catechols and lignin- model compounds. *Biochem. Biophys. Acta General Subject*, 1760 , 1343- 1354.

**Ferraz, A.; Baeza, J.; Rodriguez, J.; Freer, J.** (2000) Estimating the chemical composition of biodegraded pine and eucalyptus wood by DRIFT spectroscopy and multivariate análisis, *Biores. Technol.*, 74, 201- 212.

**Ferry, J.D.** (1980) Viscoelastic properties of polymers, J.Wiley & Sons (ed), New York.

**Flynn, F.B.** (2000) Screening for the potential of lubricant additives to biodegrade, *NLGI Spokesman*, 63, 8-13.

**Foster, E.O.; Kolfenbach, J.J.** (1958) Viscoelastic behaviour of greases, Lubrication Conference, Los Angeles.

**Fox, N.J.; Stachowiak, G.W.** (2007) Vegetable oil-based lubricants–A review of oxidation. *Tribol. Int.* 40, 1035-1046.

**Franco, J.M.; Delgado, M.A.; Valencia, C.; Sánchez, M.C.; Gallegos, C.** (2005) Mixing rheometry for studying the manufacture of lubricating greases, *Chem. Eng. Sci.*, 60, 2409-2418.

**Froishtener, G.B.; Triliski, K. K.; Lishchusk, Y.; Stupak, P. M.** (1989) Rheological and thermophysical properties of greases, G.V. Vinogradov (ed), Nueva York.

**García, F.; Martín, F.; Rodríguez, J.J.** (1984) Posibilidades de aprovechamiento de la lignina en la industria química, *Ingeniería Química*. 10, 249-254.

**Gelman, R.A.** (1982) Characterization of carboxymethylcellulose: Distribution of substituent groups along the chain, *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 2957-2964.

**Gericke, M.; Schluffer, K.; Liebert, T.; Heinze, T.; Budtova, T.** (2009) Rheological properties of cellulose/ionic liquid solutions: From dilute to concentrated states, *Biomacromolecules* 10, 1188-1194.

**Glasser, W.G.** (1990) Lignina. En: Pulpa y papel. Química y tecnología química. Ed. Wiley & Sons, Inc. México D.F. pp. 71- 150.

**Gooding G.N.** (2009) Lubricación industrial. 1ª edición. Universidad Nacional de Colombia. Medellín, Colombia.

**Groves, M.J.; Ahmad A.B.** (1976) Some rheological properties of lyotropic liquid crystals formed by phosphate polyoxyethylene surfactants, n-hexane and water, *Rheol. Acta*, 15, 501-507.

**Gustafson, R.R.; Sleicher, C.A.; McKean, W.T.; Finlayson, B.A.** (1983) Theoretical model of the Kraft pulping process, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 22, 87-96.

**Hattula, T.** (1986) Effect of Kraft cooking on the ultrastructure of wood cellulose. *Paperi ja Puu*, 12, 926-931.

**Heinze, T.; Liebert, T.** (2001) Unconventional methods in cellulose functionalization, *Prog. Polym. Sci.*, 26, 1689-1762.

**Holtzapple, M.T.** (1993a) Hemicelluloses. En: Encyclopaedia of food science, food technology and nutrition. Ed. Academic Press. Londres. pp. 2324- 2334.

**Holtzapple, M.T.** (1993b) Lignin. En: Encyclopaedia of food science, food technology and nutrition. Ed. Academic Press., Londres. pp. 2731- 2738.

**Hong, C. H.; Zhang, K.; Choi, H.J.; Yoon, S.M.** (2010) Mechanical degradation of polysaccharide guar gum under turbulent flow, *J. Ind. Eng. Chem.* 16, 178-180.

**Hras, A.R.; Hadolin, M.; Knez, Z.; Bauman, D.** (2000) Comparison of antioxidative and synergistic effects of rosemary extract with  $\alpha$ -tocopherol, ascorbyl palmitate and citric acid in sunflower oil, *Food Chem.* 71, 229-233.

**Hutchings, I.M.** (1992) Tribology: Friction and wear of engineering materials, Edward Arnold, London.

**Idarraga, G.; Ramos, J.; Zuñiga, V.; Sahin, T.; Young, R.** (1999) Pulp and paper from blue agave waste tequila production, *Agric. Food Chem.* 47, 4450-4455.

**Isogai, A.; Ishizu, A.; Nakano, J.** (1986) Preparation of Tri-O-alkylcellulose by the use of a nonaqueous cellulose solvent and their physical characteristics, *Appli. Polym. Sci.* 31, 341-352.

**IVAM** (2004) Theodori, D. et al., Background Document. "Development of criteria for the award of the European Eco-label to lubricants". IVAM research and consultancy on sustainability. April.

**Jefferson, M.** (2006) Sustainable energy development: performance and prospects, *Renew. Energy*, 31, 571-582.

**Jiménez, L.; Sánchez P.** (1989) Residuos agrícolas para la obtención de pastas celulósicas en España, *Ingeniería Química*, abril, 169-178.

**Joseph, P.V.; Saxena, D.; Sharma, D.K.** (2007) Study of some non-edible vegetable oils of Indian origin for lubricant application, *J. Synth. Lubric.* 24, 181-197.



**Ke, H.; Zhou, J.P.; Zhang, X. Y.** (2006) Structure and physical properties of methylcellulose synthesized in NaOH/urea solution, *Polym. Bull.* 56, 349-357.

**Kirk, R.E.; Othmer, D.F.** (1962) Lubricantes y lubricación, En: Enciclopedia de Tecnología Química, Unión tipográfica editorial Hispano-americana (ed), vol. 10, 228-274. México.

**Koschella, A.; Fenn, D.; Heinz, T.** (2006) Water soluble 3-mono-O-ethyl cellulose: synthesis and characterization. *Polym. Bull.* 57, 33-41.

**Krop, H. y Oijen C.** (2010) Ecolabel Take II, *Lubes'n'Greases*, 17, 20-26.

**Landines, M.A.; Zambrano, J.A.** (2009) La oxidación lipídica en la cadena de producción acuícola. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental* , 13-22.

**Lathi, P.; Mattiasson, M.** (2007) Green approach for the preparation of biodegradable lubricant base stock from epoxidized vegetable oil. *Appl. Catal. B.* 9, 207-212.

**Lawate, S.** (2006) Environmentally friendly hydraulic fluids. En: Rudnick, L.R. (Eds.), Synthetics, mineral oils, and bio-based lubricants. Chemistry and technology. Taylor & Francis, CRC Press. Pennsylvania, USA.

**Lea, C.W.** (2002) European development of lubricants derived from renewable resources, *Ind. Lubric. Tribol.* 54, 268-274.

**Macosko, C.W.** (1994) Rheology, principles, measurements and applications, VCH Publishers Inc. (ed), New York.

**Madiedo, J.M.; Franco, J.M.; Valencia, C.; Gallegos, C.** (2000) Modeling of the non-linear rheological behaviour of a lubricating grease at low shear rates, *J. Tribol.*, 122, 590-596.

**Maddern, K.; French, J.** (1994) The potential application of non-wood fibres in papermaking: an Australian perspective, *Appita.* 48, 191-196.

**Magnin, A.; Piau, J.M.** (1989) Application of freeze – fracture technique for analyzing the structure of lubricant grease, *J. Mater. Res.* 4, 990-995.

**Maleque, M.; Masjuki, H.; Sapuan, S.** (2003) Vegetable-based biodegradable lubricating oil additives, *Ind. Lubric. Tribol.* 55, 137–143.

**Mansour, O. Y.; Nagaty, A.; El-Zawawy Waleed, K.** (1994) Variables affecting the methylation reactions of cellulose. *Appl. Polym. Sci.* 54, 519-524.

**Martín-Alfonso, J.E.; Valencia, C.; Sánchez, M.C.; Franco, J.M.; Gallegos, C.** (2009) Rheological modification of lubricating greases with recycled polymers from different plastics waste, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 4136-4144.

**McGinnis, G.D.; Shafizadeh, F.** (1990) Celulosa y hemicelulosa. En: Pulpa y papel. Química y tecnología química. Ed. Wiley & Sons, Inc. México D.F. pp. 29- 70.

**Miles, P.** (1998) Synthetics versus vegetable oils: Applications, options, and performance. *J. Synth. Lubr.*, 15, 43-52.

**Montgomery, D.C.** (1991) Design and analysis of experiments. John Wiley & Sons (ed), Nueva York.

**Moreno, G.; Valencia, C.; de Paz, M.V.; Franco, J.M.; Gallegos, C.** (2006) Use of reactive diisocyanate-terminated polymers as rheology modifiers of lubricating greases, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 4001-4010.

**Nadhad, M.M.; Paszner, L.** (2005) Recycled fiber quality-A review, *J.Ind. Eng. Chem.*, 11, 314-329.

**Newman, R.H.; Hemmingson, J.A.; Suckling, I.D.** (1993) Carbon-13 nuclear magnetic resonance studies of Kraft pulping, *Holzforschung*, 47, 234-238.

**NLGI** (1994), *Lubricating greases guide*, National Lubricating Grease Institute (ed.), Kansas.

**Pande, H.** (1998) Evaluación y elaboración de los recursos de fibras para la fabricación de pasta. Unasyuva. 193. FAO. Roma.

**Park, H.J.; Dong, J.I.; Jeon, J.K.; Yoo, K.S.; Yim, J.H.; Sohn, J.M.; Park, Y.K.** (2007) Conversion of the pyrolytic vapor of radiata pine over zeolite, *J. Ind. Eng. Chem.*, 13, 182-189.

**Pohlen, M.J.** (1998) DSC – a valuable tool for the grease laboratory, *NLGI Spokesman* 62, 11-16.

**Quemada, D.; Flaud, P.; Jezquel, P.H.** (1984) Congress on Rheology, Mexico, 3, 481.

**Reiner, M.** (1960) Deformation, strain and flow, Lewis (ed), London.

**Rimduisit, S.; Jingjid, S.; Damrongsakkul, S.; Tiptipakorn, S.; Tackeichi, T.** (2008) Biodegradability and property characterizations of methyl cellulose: effect of nanocompositing and chemical cross-linking, *Carbohydr. Polym.*, 72, 444-455.

**Rodríguez, J.J.; Solbes A.A** (1989) Utilización de los subproductos agrícolas como materia prima celulósica. *Ingeniería Química*. Abril, 111-119.

**Rodríguez, J.J.; García, H.F; Cordero, A.T.** (1990) Posibilidades de aprovechamiento de los residuos lignocelulósicos, *Ingeniería Química*, 191-197.

**Rowell, R.M.; Sanadi, A.R.; Caulfield, D.F.; Jacobson, R.E.** (1997) Utilization of Natural Fibers in Plastic Composites: Problems and Opportunities, En: “Lignocellulosic-Plastic-Composites”. Leao A. L., Carvalho F.X. and Frollini E. (Eds.) USP, UNESP, Sao Paulo, 23.

**Sacchettini, M.; Magnin, A.; Piau, J.M.; Pierrard, J.M.** (1985) Caractérisation d’une graisse lubrifiante en écoulements viscosimétriques transitoires, *J. Theor. Appl. Mech.*, 4, 165-199.

**Salimon, J.; Salih, N.; Yousif, E.** (2010) Biolubricants: Raw materials, chemical modification and environmental benefits, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 112, 519-530.

**Sánchez, M.C.; Franco, J.M.; Valencia, C.; Gallegos, C.; Urquiola, F.; Urchegui, R.** (2011) Atomic force microscopy and thermo-rheological characterisation of lubricating greases, *Tribol. Lett.*, 41, 463-470.

**Sánchez, R.; Franco, J.M.; Delgado, M.A.; Valencia, C.; Gallegos, C.** (2008) Effect of thermo-mechanical processing on the rheology of oleogels potentially applicable as biodegradable lubricating greases, *Chem. Eng. Res. Des.* 86, 1073-1082.

**Sánchez, R.; Franco, J.M.; Delgado, M.A.; Valencia, C.; Gallegos, C.** (2009) Development of new green lubricating grease formulations based on cellulosic derivatives and castor oil, *Green Chem.* 11, 686-693.

**Sánchez, R.; Franco, J.M.; Delgado, M.A.; Valencia, C.; Gallegos, C.** (2011a) Thermal and mechanical characterization of cellulosic derivatives-based oleogels potentially applicable as bio-lubricating greases: Influence of ethyl cellulose molecular weight, *Carbohydr. Polym.* 83, 151-158.

**Sánchez, R.; Franco, J.M.; Delgado, M.A.; Valencia, C.; Gallegos, C.** (2011b) Use of chitin, chitosan and acylated derivatives as thickener agents of vegetable oils for bio-lubricant applications, *Carbohydr. Polym.*, 85, 705-714.

**Sánchez, R.; Franco, J.M.; Delgado, M.A.; Valencia, C.; Gallegos, C.** (2011c) Rheological and mechanical properties of oleogels based on castor oil and cellulosic derivatives potentially applicable as bio-lubricating greases: influence of cellulosic derivatives concentration ratio, *J. Ind. Eng. Chem.*, 17, 705-711.

**Sánchez, R.; Franco, J.M.; Delgado, M.A.; Valencia, C.; Gallegos, C.** (2011d) Rheology of oleogels based on sorbitan and glyceryl monostearates and vegetable oils for lubricating applications, *Grasas y Aceites*, 62, 328-336.

**Sánchez, R.; Franco, J.M.; Delgado, M.A.; Valencia, C.; Gallegos, C.** (2011e) Tribological characterization of green lubricating greases formulated with castor oil and different biogenic thickener agents: a comparative experimental study, *Ind. Lubr. Tribol.*, 63, 446-452.

**Sanders, J., Scott, E., Weusthuis, R., Mooibroek, H.** (2007) Bio-refinery as the bio-inspired process to bulk chemicals, *Macromol. Biosci.*, 7, 105-117.

**Santner, E., Klaffke, D., Meine, K., Polaczyk, Ch., Apaltmann, D.** (2005). Effects of friction on topography and viceversa, *Wear*, 261, 101-106.

**Schneider, M.P.** (2006) Review. Plan-oil-based lubricants and hydraulic fluids, *J. Sci. Food Agric.* 86, 1769-1780.

**Schramm, G.** (1994) A practical approach to rheology and rheometry, Gebrueder Haake GmbH (ed), Germany.

**Shahidi, F.; Wanasundara, P.K.J.P.D.** (2005) Antioxidants: Science, Technology, and Applications. En: Fereidoon Shahidi (Eds.), *Bailey's Industrial Oil & Fat products 6th edition. Volume 1, Edible oil & fat products, chemistry, properties & health effects.* Pag.431-489. John Wiley & Sons, Inc., Publication. New Jersey, USA.

**Sharma, B.K.; Adhvaryu, A.; Liu, Z.; Erhan, S.Z.** (2006) Chemical modification of vegetable oils for lubricant applications, *JAOCS*, 83, 129-136.

**Shen, D., Yu, H., Huang, Y.** (2006) Synthesis of graft copolymer of ethyl cellulose through living polymerization and its self-assembly, *Cellulose* 13, 235-244.

**Speller, C.** (1993) The Potential for Growing Biomass Crops for fuel on Surplus Land in the UK, *Outlook on Agriculture*, 22, 23-29.

**Stempfel, E.M.** (1998) Practical experience with highly biodegradable lubricants, especially hydraulic oils and lubricating greases, *NLGI Spokesman*, 62, 8-23.

**Terradillos, J.; Bilbao, M.** (2004) Elementos lubricados con grasa, *Boletín Mensual sobre Lubricación y Mantenimiento*, 5, 1-15.

**Thomas, R.J.** (1983) Wood anatomy and permeability En: Wood and Agricultural Residues. Ed. Academic Press. New York.

**Valadez, A.G.; Cervantes, J.M.; Olayo, R.; Herrera, P.J.** (1999) Chemical Modification of henequén fibers with an organosilane coupling agent. *Composites: Part B*, 30, 321-331.

**Van Wazer, J.R.; Lyons, J.N.; Colwel, R.E.** (1963) Viscosity and flow measurements, Interscience Publishers (ed), New York.

**Vieira, J.G.; Oliveira, G.D.; Rodrigues, G.; de Assuncao, R.M.N.; Meireles, C.D.; Cerqueira, D.A.; Silva, W.G.; Motta, L.A.D.** (2009) Production, characterization and evaluation of methylcellulose from sugarcane bagasse for applications as viscosity enhancing admixture for cement based material, *Carbohydr. Polym.*, 78, 779-783.

**Vroom, K.E.** (1957) The factor H: A means of expressing cooking times and temperatures as a single variable, *Pulp Paper Mag. Can.*, 58, 228-231.

**Wenzel, H.F.J.** (1970) The Chemical Technology of Wood. *Academic Press*. New York-London. 101-139.

**White, G.A.; Cook, C.G.** (1996) Inventory of Agro-Mass. Rowell R. M, Young R.A. y Rowell J.K., (Eds.) CRC Lewis Publishers, Boca Raton, USA, 7-12.

**Whorlow, R.W.** (1992) Rheological techniques, Ellis Horwood (ed), New York.

**Williams, J.A.** (1996). Engineering Tribology, Oxford University Press.

**Wise, L. E.; Murphy, M.; D'Adieco, A.** (1946) Chlorite holocellulose, its fractionation and beating on summative

wood analysis and on studies on the hemicelluloses, *Paper Trade J.* 122, 35-43.

**Ye, D.Y.; Farriol, X.** (2007) Preparation and characterization of methylcelluloses from annual plant pulps, *Ind. Crops. Prod.*, 26, 54-62.

**Young R.A.** (1997) Utilization of Natural Fibers: Characterization, Modification and Applications in "Lignocellulosic-Plastic-Composites". Leao A. L., Carvalho F.X. and Frollini E. (Eds.) USP, UNESP, Sao Paulo, 1.

**Zhou, J.P.; Xu, Y.L.; Wang, X.L.; Qin, Y.; Zhang, L.N.** (2008) Microstructure and aggregation behavior of methylcelluloses prepared in NaOH/urea aqueous solutions. *Carbohydr. Polym.*, 74,901-906.

**Zhu, J.; Ting, X.; Wang, X.; Wang, Y.** (2010) Preparation and properties of a novel biodegradable ethyl cellulose grafting copolymer with poly(p-dioxanone) side-chains, *Carbohydr. Polym.*, 80, 350–359.