



Universitat Ramon Llull

TESIS DOCTORAL

Diseño, selección y producción de nuevos biolubricantes

Realizada por Albert Garcia i Colomer

en el Institut Químic de Sarrià (Barcelona)

en la sección de bioquímica del departamento de bioingeniería

Dirigida por el Dr. Antoni Planas i Sauter

Liebe Richard, ich hoffe dass wir im Himmel treffen werdren

Da werde ich dir alles zeigen.

Diese Arbeit ist für dich!!!

Bé, semblava que no arribaria mai el moment d'escriure aquestes línies. Ha sigut un llarg camí per arribar fins aquí, però el fet d'estar escrivint això indica que ja he arribat al final i haig de dir que ha sigut un procés molt enriquidor. Durant tota aquesta etapa he compartit molts moments amb gent meravellosa a la que tinc necessitat de mostrar el meu immens agraïment.

Primer de tot vull mostrar el meu infinit agraïment a la meva família, que m'ha mostrat el seu suport durant tot aquest temps. Ells han sigut els que m'han donat sempre suport, tant en els moments bons com en els dolents. Sempre han estat al meu costat intentant entendre els meus experiments i donant-me ànims per treure el millor de mi. Sense vosaltres no ho hauria aconseguit!! Per altra banda mai oblidaré tots aquests anys viscuts al carrer Ferlandina, sempre portaré el número 55 gravat al cor.

M'agradaria mostrar la meva gratitud al Dr. Kilian Avilés per confiar en mi per aquest projecte. Per altra banda, també vull agrair enormement al Dr. Antoni Planas per haver-me acceptat dins el laboratori de bioquímica i permetrem formar part d'aquesta petita família, he après molt amb tu i crec que hem fet un bon equip. Toni espero haver plantat una petita llavor d'enginyeria dins el laboratori!! Ha sigut un gran plaer treballar amb en Lluís Beltran, en Francesc Granero i tot l'equip de IQ LASEM que m'han tractat com un més des del primer dia. Lluís m'encanten les teves innumerables anècdotes!! També ha sigut molt enriquidor treballar amb el Dr. Carlos Jaime i el Dr. Joan de Pablo, crec que hem fet un bon treball plegats. Finalment, vull mostrar la meva gratitud al Dr. Pierre Monsan per acceptar-me a l'INSA de Toulouse i al Dr. Alain Marty per ajudar-me durant la meva estada allà.

Vull mostrar la meva gratitud al Dr. Eduard Barberà i el Dr. J. J. Molins per deixar-me treballar a la secció de biotecnologia, sempre m'hi he sentit benvingut. Vull agrair a la Núria Ruiz i el Dr. Xavier Batllori per tots els espectres d'infraroig; a la Núria Agulló, David Horna i el Dr. Salvador Borrós per l'ajuda amb el reòmetre i el microones; a en Bernat Sempere i el Dr. Eduard Serra pels assajos de calorimetria; a la Dr. Lourdes Margarit per la disponibilitat que sempre ha mostrat; a la Cristina i el Dr. Francesc Broto pels assajos de cromatografia de gasos; a en Chema que sempre ens ha tractat com uns reis; a la Dra. Nelly Monties de l'INSA per l'ajuda amb els assajos de cromatografia i espectroscòpia de masses; al Dr. Xevi Biarnés per tots els càlculs de dinàmiques moleculars i finalment les noies de comunicació, l'Eva i la Yolanda, que sempre han comptat amb mi.

Ara arriba el torn dels meus estimats bio-frikis sense els quals el doctorat no hauria estat el mateix: caipirinha parties, sortides, calçotades i activitats varies... mai us oblidaré!! Magda, ha sigut un immens plaer conèixer-te, sempre he pogut comptar amb tu i la teva energia. Llàstima que triassis una mala data per casar-te!! Joao has sigut l'ànima del laboratori, quina sort he tingut en compartir tant temps amb tu. Mai oblidaré els teus "Nena te voy a epoxidar!!". Trevor, crec que ets el científic més boig que mai coneixeré i ha estat un gran plaer creuar els nostres camins. Núria gràcies per ser la nostra mami, ens has cuidat millor que a casa. Pilar sembla mentida que no ens haguem enfadat mai, ni quan semblava que érem siamesos. Neus ets l'alegria personificada, gairebé em convences per traslladar-me a viure al reialme de Moià. Rosa, sempre seràs la sheriff de bioquímica encara que a la radio puguin dir el contrari. Anto, quina sort haver conegut un personatge gironí tant "autèntic", no canviïs mai. Monsieur Lepage ha estat bé tenir una mica de companyia masculina entre tanta dona, llarga vida al SONAR. Anna ha sigut una alegria entrar al laboratori i

AGRAÏMENTS

veure el teu somriure, quins riures tan saludables. Mercè mai oblidaré veure't ballar la gran Diana Ross amb la cama enguixada, l'm coming out!! Ori, sempre m'ha anat perfecte fer escapadetes amb tu per anar a fer un cigarret i desconnectar de la ciència. Finalment tots els altres bio-frikis d'arreu del mon que han fet el laboratori un pel més internacional: Bianca, Carmen, Vero, Jenny, Marcus... i especialment al gran Anne, Chakaaa!!!

Durant aquest temps també he tingut la sort de conèixer altra gent meravellosa. Jordi moltes gràcies per la teva amistat i la teva gran disposició per donar un cop de mà sempre que l'he necessitat, ha estat molt bé compartir aquesta etapa amb tu. Salva moltes gràcies per donar-me un cop de mà amb les saponificacions impossibles, sempre comptaré amb tu per calibrar les balances! Mireia, Mar i Vero, heu fet que la tradició d'anar al Mero fos un dels esdeveniments més esperats de la setmana, gràcies!!!

Je veux remercier tous les gens que j'ai rencontré dans m'aventure toulousaine. Evelyne a été un grand plaisir à vivre avec vous et discuter de la vie quand nous sommes rentrez à la maison, vous étiez comme une seconde mère. Anne et Michaela a été amusant de vivre avec vous et connaître la France ensemble. Je dois aussi remercier chaleureusement tout le monde dans l'équipe lipase: Florence, Mélu, Marie, Sophie, Marlène, Leti, Ivana, Marion et Guillaume, ainsi que Pauline, Vincent et Régis qui ont toujours été très sympas et gentils avec moi. Je n'oublierai jamais les repas internationaux à côté de Niina, Bo, Tuck, Letian et Géraldine ainsi que les discussions de foot avec Hoai. Enfin, je n'oublierais jamais Greg et Vinciane qui ont été mes plus grands amis là-bas, j'ai passé des très bons moments avec vous et nous avons beaucoup ri. Je suis heureux d'avoir eu la chance de vous rencontrer à tous!!

ÍNDICE

ÍNDICE.....	7
RESUMEN.....	15
RESUM.....	17
ABSTRACT	19
INTRODUCCIÓN.....	21
1. La lubricación.....	23
1.1. Nociones básicas.....	23
1.2. Aceites Lubricantes	24
1.3. Propiedades químicas y físicas	25
2. Lubricantes según su origen	27
2.1. Mineral	27
2.2. Natural	29
2.3. Sintéticos	32
2.3.1. Polialfaolefinas.....	33
2.3.2. Ésteres sintéticos.....	34
3. Biolubricantes	44
3.1. Etiqueta ecológica europea	44
3.2. Biolubricantes de 1ª generación.....	46
3.3. Ésteres ramificados como biolubricantes de 2ª generación.....	47
4. Modificaciones químicas de los aceites vegetales.....	48
4.1. Esterificación	48
4.1.1. Esterificación con catálisis química	49
4.1.2. Esterificación con catálisis enzimática	51
4.1.3. Uso de cloruros de ácidos, ésteres de vinilo o anhídridos de ácido	54
4.2. La química del doble enlace.....	55
4.2.1. Epoxidación de las insaturaciones	56
4.2.2. Apertura del epóxido	58
4.2.3. Producción de las ramificaciones	58
5. Síntesis de ésteres ramificados (antecedentes)	60
5.1. Productos con ramificación tipo éter	60
5.2. Productos con ramificación tipo éster	60

5.2.1.	Mono-ramificación éster	60
5.2.2.	Di-ramificación simétrica éster - éster	61
5.2.3.	Di-ramificación asimétrica éster – éster	61
5.3.	Comparación de las rutas sintéticas.....	62
OBJETIVOS		65
DESCRIPCIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS		69
CAPÍTULO1: Obtención de nuevos biolubricantes de 2 ^a generación.....		71
1.	Produccion de nuevos compuestos ramificados.....	71
2.	Monitorización del proceso sintético	73
2.1.	Selección de los métodos analíticos	73
2.1.1.	Descripción de los ensayos.....	73
2.1.2.	Adaptación de los ensayos a un valorador automático.....	74
2.2.	Validación de los métodos analíticos	77
3.	Estudio de las etapas de síntesis	80
3.1.	Paso 1 - Esterificación de alcoholes no impedidos	80
3.1.1.	Monitorización del progreso de la reacción	80
3.1.2.	Selección de las condiciones de reacción.....	81
3.2.	Paso 2 - Epoxidación.....	82
3.2.1.	Monitorización del progreso de la reacción	82
3.2.2.	Epoxidación estable	84
3.2.3.	Epoxidación con apertura simultanea	85
3.2.4.	Selección de las condiciones de reacción.....	87
3.3.	Paso 3 - Esterificación de alcoholes impedidos	87
3.3.1.	Monitorización del progreso de la reacción	87
3.3.2.	Selección de las condiciones de reacción.....	88
4.	Proceso sintético	90
4.1.	Equipo utilizado	90
4.2.	Tratamientos de preparación.....	90
4.2.1.	Lavado	90
4.2.2.	Neutralización	91
4.2.3.	Destilación al vacio	91

4.3.	Proceso sintético final.....	91
5.	Familia de compuestos sintetizados	94
CAPÍTULO 2: Efecto de la ramificación éster-éster asimétrica en las propiedades lubricantes		95
1.	Compuestos estudiados	95
2.	Propiedades lubricantes	98
2.1.	Propiedades Químicas	98
2.1.1.	Índices volumétricos	98
2.1.2.	Espectroscopia de infrarrojo (IR).....	100
2.2.	Propiedades Físicas	101
2.2.1.	Densidad.....	102
2.2.2.	Viscosidad	105
2.2.3.	Índice de Viscosidad.....	113
2.2.4.	Propiedades en frío	114
2.2.5.	Inflamabilidad.....	116
2.2.6.	Estabilidad Oxidativa	118
2.2.7.	Índice de apolaridad	118
3.	Relación de la estructura química con las propiedades.....	120
CAPÍTULO 3: Comparación entre tipos de ramificación de los biolubricantes de 2ª generación		123
1.	Tipos de ramificación.....	123
2.	Propiedades de los biolubricantes de 2ª generación	127
2.1.	Mono-ramificación éter (TIPO A).....	127
2.1.1.	Elevada transesterificación (TIPO A1)	127
2.1.2.	Sin transesterificación (TIPO A2)	128
2.2.	Di-ramificación asimétrica éter-éster (TIPO B).....	129
2.2.1.	Elevada transesterificación (TIPO B1)	129
2.2.2.	Sin transesterificación (TIPO B2)	131
2.3.	Mono-ramificación éster (TIPO C).....	132
2.4.	Di-ramificación simétrica éster- éster (TIPO D).....	134
2.5.	Di-ramificación asimétrica éster –éster (TIPO E)	135
2.6.	Comparación de las propiedades lubricantes debidas los distintos tipos de ramificación....	136
3.	Estudio computacional de los compuestos ramificados.....	137

3.1.	Las propiedades físicas a nivel molecular.....	137
3.1.1.	La viscosidad.....	137
3.1.2.	Punto de fluencia.....	138
3.2.	Productos ramificados estudiados.....	138
3.3.	Simulación mediante dinámica molecular.....	139
CAPÍTULO 4: Esterification of Hydroxy Acids Catalyzed by Lipases for Production of Mono-Estolide Esters.....		143
1.	Use of lipases in estolide synthesis.....	143
2.	Study of single reactions.....	146
2.1.	Enzyme selection.....	146
2.2.	Reactions' temperature selection.....	147
2.3.	Enzyme concentration selection.....	147
3.	Use of different esterification reagents.....	149
4.	Solvent free process.....	150
5.	Production of estolide fatty esters.....	151
CONCLUSIONES.....		153
PARTE EXPERIMENTAL.....		157
1.	Reacciones químicas.....	159
1.1.	Esterificación.....	159
1.1.1.	Catálisis química.....	159
1.1.2.	Catálisis enzimática.....	159
1.2.	Epoxidación.....	160
2.	Ensayos analíticos.....	160
2.1.	Preparación de muestra.....	160
2.1.1.	Reacción de esterificación.....	161
2.1.2.	Reacción de epoxidación-apertura.....	161
2.2.	Métodos volumétricos.....	161
2.2.1.	Índice de Acidez - AOCS Cd 3d-63.....	162
2.2.2.	Índice de Hidroxilo - AOCS Cd 13-60.....	162
2.2.3.	Índice de Yodo (Método de Wijs) - AOCS Cd 1d-92.....	163
2.2.4.	Índice de Oxirano - AOCS Cd 9-57.....	164
2.2.5.	Índice de Saponificación - AOCS Cd 3-25.....	164

2.2.6.	Contenido en agua por Karl-Fischer - AOCS Cd 3-25	165
2.3.	Espectroscopia de infrarrojo (iR)	165
2.4.	Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).....	165
3.	Ensayos físicos.....	165
3.1.	Densidad – ASTM D1217	165
3.2.	Viscosidad Dinámica – ASTM D4741.....	165
3.3.	Viscosidad Cinemática – ASTM D445.....	166
3.4.	Índice de viscosidad – ASTM D2270.....	166
3.5.	Punto de fluencia y Punto de enturbiamiento – ASTM D97	166
3.6.	Punto de inflamación y Punto de combustión – ASTM D92	166
3.7.	Estabilidad oxidativa (método Rancimat) – AOCS Cd 12b-92.....	166
4.	Dinámica molecular (Detalles computacionales)	167
BIBLIOGRAFÍA.....		169

RESUMEN
RESUM
ABSTRACT

El objetivo del proyecto es el desarrollo de nuevos procesos químicos para la modificación de los subproductos obtenidos en la producción del biodiésel, para obtener ésteres de propiedades mejoradas como lubricantes. Las tres propiedades más importantes que debe tener un fluido para su uso como lubricante son: viscosidad, propiedades en frío y estabilidad oxidativa. Los biolubricantes de 1ª generación muestran una serie de limitaciones cuando son comparados con sus equivalentes en base petróleo. Debido a las condiciones de operación, los lubricantes deben soportar altas temperaturas (estabilidad química y oxidativa), al igual que tener unas buenas propiedades en frío (punto de fluencia y de turbidez). Estas propiedades están intrínsecamente ligadas a la estructura química de los ácidos grasos utilizados en los biolubricantes de 1ª generación, donde las insaturaciones infieren buenas propiedades en frío pero una baja estabilidad oxidativa debido a su alta reactividad. Para la obtención de biolubricantes de 2ª generación se requiere la sustitución de las insaturaciones por ramificaciones con el fin de aumentar la estabilidad oxidativa de los compuestos manteniendo unas buenas propiedades en frío. En el presente trabajo se ha desarrollado una nueva vía sintética en tres pasos utilizando la estrategia de epoxidación-apertura de las insaturaciones, para obtener compuestos donde las insaturaciones han sido sustituidas por ramificaciones éster-éster asimétricas. Se han caracterizado los nuevos productos sintetizados (densidad, viscosidad, punto de fluencia...) con el fin de estudiar la relación estructura propiedades. La introducción de la ramificación produce una mejora sustancial de la estabilidad oxidativa de los compuestos manteniendo unas buenas propiedades en frío, la viscosidad cinemática experimenta un notable incremento debido al proceso de ramificación y algunas propiedades pueden ser moduladas mediante la longitud de la ramificación. Las propiedades de los nuevos compuestos han sido comparadas con las propiedades de otros biolubricantes de 2ª generación descritos en la bibliografía, mostrando la gran diferencia que produce el uso de enlaces tipo éter o éster y la simetría o asimetría en las ramificaciones. Un estudio computacional mediante dinámica molecular de los distintos tipos de ramificación posibles, ha permitido la racionalización del comportamiento los distintos tipos de ramificación a nivel molecular. Finalmente se ha realizado un estudio sobre la posibilidad de obtener estos productos mediante técnicas de biotecnología blanca, concretamente la esterificación de alcoholes altamente impedidos utilizando lipasas. Los resultados han mostrado que es posible obtener compuestos con un alto valor añadido mediante un proceso que mejore los procesos basados en la química tradicional.

L'objectiu del projecte és el desenvolupament de nous processos químics per a la modificació dels subproductes obtinguts en la producció del biodièsel, per obtenir ésters de propietats millorades com lubricants. Les tres propietats més importants que ha de tenir un fluid per al seu ús com lubricant són: viscositat, propietats en fred i estabilitat oxidativa. Els biolubricants de 1^a generació mostren una sèrie de limitacions quan són comparats amb els seus equivalents en base petroli. A causa de les condicions d'operació, els lubricants han de suportar altes temperatures (estabilitat química i oxidativa), igual que tenir unes bones propietats en fred (punt de fluència i de terbolesa). Aquestes propietats estan intrínsecament lligades a l'estructura química dels àcids grassos utilitzats en els biolubricants de 1^a generació, on les insaturacions infereixen bones propietats en fred però una baixa estabilitat oxidativa degut a la seva alta reactivitat. Per obtenir biolubricants de 2^a generació es requereix la substitució de les insaturacions per ramificacions per tal d'augmentar l'estabilitat oxidativa dels compostos mantenint unes bones propietats en fred. En el present treball s'ha desenvolupat una nova via sintètica en tres passos utilitzant l'estratègia de epoxidació-obertura de les insaturacions, per obtenir compostos on les insaturacions han estat substituïdes per ramificacions éster-éster asimètriques. S'han caracteritzat els nous productes sintetitzats (densitat, viscositat, punt de fluència ...) per tal d'estudiar la relació estructura propietats. L'introducció de la ramificació produeix una millora substancial de l'estabilitat oxidativa dels compostos mantenint unes bones propietats en fred, la viscositat cinemàtica experimenta un notable increment a causa del procés de ramificació i algunes propietats poden ser modulades mitjançant la longitud de la ramificació. Les propietats dels nous compostos han estat comparades amb les propietats d'altres biolubricants de 2^a generació descrits a la bibliografia mostrant la gran diferència que produeix l'ús d'enllaços tipus èter o èster i la simetria o asimetria en les ramificacions. Un estudi computacional mitjançant dinàmica molecular dels diferents tipus de ramificació possibles, ha permès la racionalització del comportament dels diferents tipus de ramificació a nivell molecular. Finalment s'ha realitzat un estudi sobre la possibilitat d'obtenir aquests productes mitjançant tècniques de biotecnologia blanca, concretament l'esterificació d'alcohols altament impedits utilitzant lipases. Els resultats han mostrat que és possible obtenir compostos amb un alt valor afegit mitjançant un procés que millori els processos basats en la química tradicional.

The project aims to develop new chemical processes for the modification of the byproducts obtained in the production of biodiesel in order to obtain esters with improved properties as lubricants. The three most important properties that an oil should have to be used as a lubricant are: viscosity, cold properties and oxidative stability. The 1st generation biolubricants show some limitations when compared with their petroleum based counterparts. Due to the operating conditions, lubricants must withstand high temperatures (chemical and oxidative stability), as well as having good cold properties (pour point and turbidity). These properties are inherent to the chemical structure of the fatty acids used in 1st generation biolubricants, where the good cold properties are inferred by the unsaturations while giving low oxidative stability because of their high reactivity. To obtain 2nd generation biolubricants, it requires the unsaturation replacement by branches in order to increase the oxidative stability of the compounds while maintaining good cold properties. In this work we have developed a new synthetic pathway in three steps using the strategy of epoxidation-ring opening of unsaturations, in order to obtain compounds where the unsaturations have been replaced by ester-ester asymmetric branches. We have characterized the new synthesized products (density, viscosity, pour point ...) in order to study the relationship between structure properties. The introduction of branching produces a substantial improvement of the oxidative stability of the compounds while maintaining good cold properties, kinematic viscosity substantially increases due to branching and some properties can be modulated by the length of the branch. The properties of the new compounds have been compared with the properties of other 2nd generation bio-lubricants described in the literature, showing the difference produced by the use of ether or ester bonds and the symmetry or asymmetry of the branches. A computational study using molecular dynamics of different possible types of branching, has allowed the rationalization of the behavior of different types of branching at the molecular level. Finally, we have conducted a study on the possibility of obtaining such products through white biotechnology techniques, namely the esterification of hindered alcohols using lipases. The results have shown that it is possible to obtain compounds with high added value through a process which improves the available processes based on traditional chemistry.

INTRODUCCIÓN

1. LA LUBRICACIÓN

1.1. Nociones básicas

Todas las superficies metálicas son rugosas y presentan asperezas (Figura 1), ya que aunque se utilicen tratamientos de mecanizado y químicos para obtener superficies perfectamente lisas, el desgaste causado durante la operación de los equipos es el principal causante de producir la rugosidad. El efecto de oxidación de las superficies también produce que en estas vayan formándose asperezas y aumentando su rugosidad (Booser, 1983).

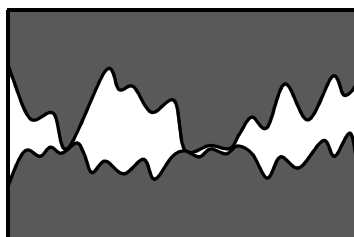


Figura 1 - Ampliación de la superficie de contacto entre dos materiales metálicos.

La Figura 2 muestra las distintas capas que forman un material metálico, donde se puede observar que la parte del acero mecanizado se va oxidando, formándose una capa de óxido menos resistente mecánicamente que permite un desgaste mayor. Por otra parte, esta capa de óxido favorece la adhesión de compuestos polares a la superficies metálicas, permitiendo crear una capa lubricante protectora que reduzca el desgaste del material (Ludena, 1996).

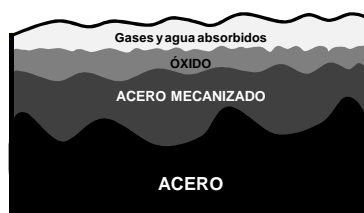


Figura 2 - Esquema de las capas superficiales que forman un material metálico

La lubricación es la técnica empleada para reducir el rozamiento entre dos superficies que se encuentran muy próximas y en movimiento una respecto de la otra, interponiendo para ello una sustancia entre ambas denominada lubricante que soporta o ayuda a soportar la carga (presión generada) entre las superficies enfrentadas. La película de lubricante interpuesta puede ser un sólido (como por ejemplo el grafito, MoS_2), un líquido (o grasa) o excepcionalmente un gas. La lubricación líquida es la más utilizada para evitar el desgaste, donde el coeficiente de fricción es el parámetro más importante que se debe controlar (Lansdown, 2004).

La Figura 3 muestra el coeficiente de fricción en función de parámetro $Z \cdot N / P$, donde Z es la viscosidad del lubricante, N la velocidad de deslizamiento entre las dos superficies y P la presión aplicada entre las dos superficies. En el gráfico se pueden observar 3 zonas distintas, separadas por los puntos "A" y "B". En "B" el coeficiente de fricción muestra su mínimo, ya que este es el punto en el que la película de aceite tiene el espesor necesario para asegurar que no hay contacto entre las asperezas de las superficies en contacto. En la zona 3, lubricación hidrodinámica, el espesor de la película se incrementa, debido a un incremento de

la viscosidad, de la velocidad de deslizamiento o por un decremento de la presión; esto produce un aumento del coeficiente de fricción que aumenta con el aumento de espesor de la película lubricante. Cuando las condiciones cambian de "B" hacia "A" el espesor del lubricante disminuye provocando que las asperezas lleguen a tocarse, provocando que el coeficiente de fricción aumente al disminuir el espesor de lubricante, esta zona se llama de lubricación límite. La zona entre "A" y "B" se llama de lubricación mixta, ya que en ella se da tanto la lubricación límite como la hidrodinámica.

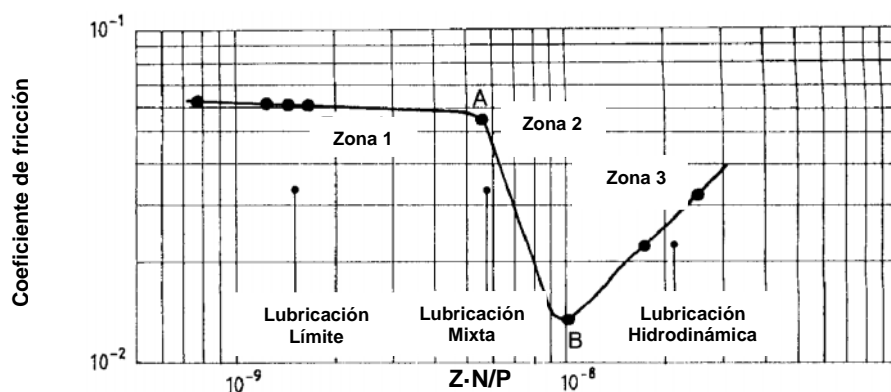


Figura 3 – Coeficiente de fricción en función de

El gráfico anterior (Figura 3) muestra que la propiedad más importante de un aceite lubricante es su viscosidad, ya que un valor adecuado permite minimizar el coeficiente de fricción y por tanto el desgaste. En la actualidad existen una gran variedad de elementos con unas características de presión y velocidad de deslizamiento muy variables, que deben ser lubricados para una operación óptima. Por ello la elección de la viscosidad del aceite para cada aplicación, es crucial para obtener una lubricación óptima. La Figura 4 muestra los espesores de las películas de lubricante en los tres tipos distintos de lubricación. La selección de la viscosidad adecuada del aceite, permite establecer el régimen de lubricación de trabajo.

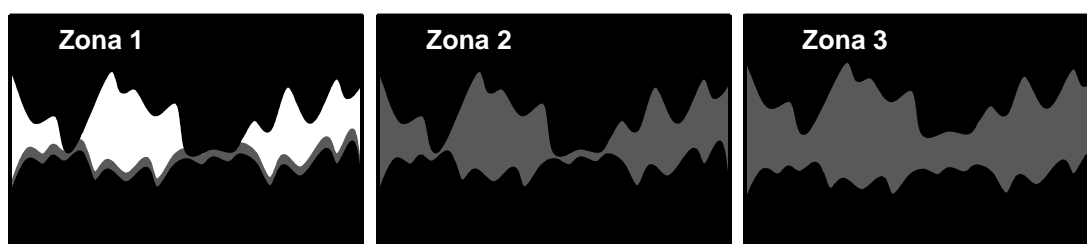


Figura 4 – Distintos regímenes de lubricación. Zona 1: lubricación límite Zona 2: lubricación mixta Zona 3: lubricación hidrodinámica

1.2. Aceites Lubricantes

Los lubricantes son sustancias aplicadas a las superficies de rodadura, deslizamiento o contacto de las máquinas para reducir el rozamiento entre las partes móviles. En la práctica los lubricantes son usados para cubrir otras necesidades (Booser, 1983), algunas de las cuales son igualmente vitales para la operación del equipo en el que se usan:

- Disminuir el rozamiento.
- Reducir el desgaste

- Evacuar el calor (refrigerar)
- Facilitar el lavado (detergencia) y aumentar la dispersión de las impurezas.
- Minimizar la herrumbre y la corrosión que puede ocasionar el agua y los ácidos residuales.
- Transmitir potencia.
- Reducir la formación de depósitos duros (carbono, barnices, lacas, etc.)
- Sellar

Los aceites lubricantes están formados por un aceite base, que puede ser mezcla de dos compuestos y aditivos para dar las prestaciones finales al producto. Los primeros lubricantes fueron los aceites vegetales y las grasas animales. Sin embargo, desde finales del siglo XIX más del 90% de todos los lubricantes se derivan del petróleo, productos abundantes que pueden destilarse y condensarse sin descomponerse. Actualmente existe una gran variedad de aceites sintéticos que cubren la amplia demanda de requisitos que deben cumplir los lubricantes (Lansdown, 2004).

1.3. Propiedades químicas y físicas

Las propiedades más importantes que debe tener un aceite para su uso como lubricante son:

- **Viscosidad:** es la propiedad más importante, ya que marcará el uso final como lubricante de motor, engranajes... La viscosidad debe ser lo más constante posible con la temperatura (elevado índice de viscosidad).
- **Propiedades en frío:** el punto de fluencia y el punto de enturbiamiento, nos dan información de cómo se comporta el fluido a baja temperatura. Un buen lubricante debe ser líquido a bajas temperaturas.
- **Estabilidad térmica:** Si un aceite se calienta durante su uso, es importante que éste no se degrade produciéndose una pérdida de las propiedades lubricantes.
- **Estabilidad química:** Un aceite puede ser atacado por el oxígeno del aire, agua o cualquier otra sustancia con la que entra en contacto y este ataque puede hacerlo inapropiado para su uso. La estabilidad química simplemente significa que el aceite debe resistir el ataque que le pueden producir cualquier de las sustancias con las que estará en contacto durante su vida útil. La estabilidad química está relacionada con la temperatura ya que la velocidad de ataque se incrementa con la temperatura.
- **Compatibilidad:** éste es un término general que se refiere a cualquier interacción que pueda tener el aceite con los otros materiales presentes. Por ejemplo, un aceite puede causar que la goma de una junta se infle, encoja, reblandezca o endurezca.
- **Índice de apolaridad:** Esta propiedad está ligada a la presencia de grupos polares en el disolvente que permite su unión a las superficies metálicas, mejorando la lubricación límite.
- **Corrosividad:** la corrosión es un tipo particular de incompatibilidad, en el que el aceite ataca el metal. Un aceite que no es corrosivo puede volverse corrosivo a lo largo de su vida útil.
- **Inflamabilidad:** es obvio que el aceite no debe incendiarse bajo las condiciones de operación.

- **Toxicidad:** El aceite no debe causar ningún daño ni en la salud de los seres vivos ni al medio ambiente.
- **Biodegradabilidad:** el lubricante debe tener la mayor biodegradabilidad posible, para ser respetuoso con el medio ambiente.
- **Otras:** densidad, color...

2. LUBRICANTES SEGÚN SU ORIGEN

El Aceite Base es el componente fundamental de un lubricante, de su calidad va a depender sus propiedades y su duración. Se distinguen tres grandes tipos de bases: Minerales, naturales y sintéticas.

2.1. Mineral

Los aceites minerales usados originalmente en lubricación eran las fracciones, obtenidas en la destilación del petróleo, que tenían una viscosidad deseable para la lubricación. Durante los últimos 60 años su producción se ha sofisticado muchísimo mediante la eliminación de compuestos sulfurados, destilación al vacío, hidrogenación, extracción con disolventes, eliminación de ceras, isomerización, etc. Estas bases son fáciles y baratas de fabricar, pero a cambio tienen una duración más reducida y en algunos casos, pueden no cumplir los requerimientos de motores de altas prestaciones (Booser, 1983).

La Figura 5 muestra la estructura química de los compuestos que componen los aceites minerales, principalmente hidrocarburos compuestos solamente de carbono e hidrógeno, que pueden agruparse en tres grupos básicos (Ullmann, 2002). Las parafinas son los compuestos mayoritarios de los aceites minerales y están constituidas por cadenas lineales o con ramificaciones pero sin anillos. Los naftenos se caracterizan porque algunos de los carbonos forman anillos. Los aromáticos son los compuestos que forman anillos, pero con una menor proporción de hidrógeno que en los naftenos. Estos compuestos están presentes en una menor proporción, probablemente del 2 al 8%.

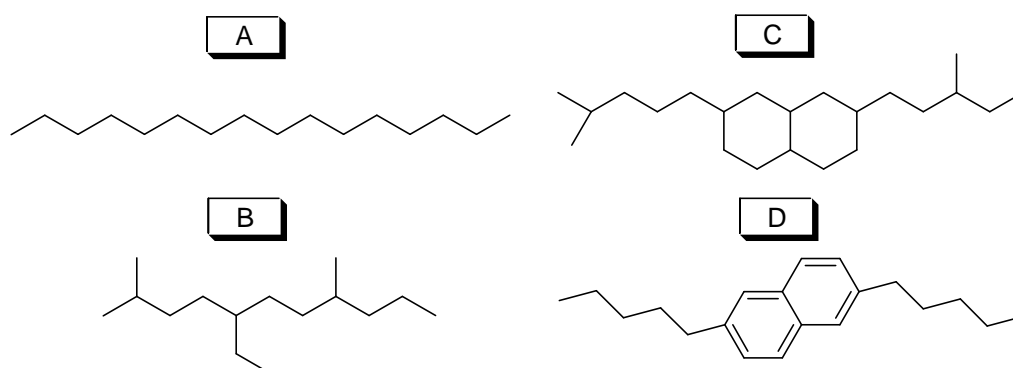


Figura 5 – Tipos de hidrocarburos presentes en los aceites minerales. A) Parafinas B) Isoparafinas C) Naftenos D) Aromáticos

A parte de estos tres tipos de hidrocarburos, puede haber la presencia de otros compuestos minoritarios que contengan otros elementos como oxígeno, azufre, nitrógeno, fósforo o metales. Estos compuestos están a menudo presentes en sustancias resinosas llamadas asfalténos (Lansdown, 2004). Las consideraciones más importantes debidas a estos diferentes tipos de compuestos, son las siguientes:

- Si la proporción de carbonos presentes en los anillos nafténicos no es mucho menor a su proporción en las cadenas parafínicas, el aceite se denomina “nafténico” y comúnmente se refiere a los aceites del grupo I.

- Si la proporción de carbonos presentes en las cadenas parafínicas es mucho mayor que su proporción en los anillos nafténicos, el aceite se denomina “parafínico” y comúnmente se refiere a los aceites del grupo II.
- A pesar de que la presencia de aromáticos i asfalténos es siempre minoritaria, pueden causar un gran efecto en la lubricación límite y la estabilidad oxidativa del aceite.

Dependiendo del tipo de petróleo y del proceso de refino obtendremos lubricantes de diferentes proporciones de los diferentes componentes y por ello diferentes propiedades y calidades (Lansdown, 2004). El objetivo de las técnicas de refino es proporcionar un lubricante base con una gran proporción de cadenas parafínicas ramificadas. Los procesos de craqueo reducen el peso molecular medio de los hidrocarburos presentes y abre total o parcialmente los anillos nafténicos. El reformado aumenta la proporción de cadenas parafínicas ramificadas. Una hidrogenación suave permite la eliminación de compuestos sulfurados, oxigenados o nitrogenados, mientras que una hidrogenación severa permite además la eliminación de los compuestos insaturados y los aromáticos. Todos estos procesos permiten obtener aceites base que consisten en cadenas parafínicas ramificadas. Estos productos son conocidos como aceites altamente refinados y forman parte de los aceites del grupo III. Los aceites altamente refinados continúan siendo hidrocarburos pero sus propiedades se parecen más a las de los aceites sintéticos. Las composiciones de los diferentes grupos de aceites minerales se resumen en la Tabla 1.

Constituyentes	Nafténicos	Parafínicos	Altamente refinados
	(Grupo I)	(Grupo II)	(Grupo III)
Cadenas parafínicas	50 %	63 %	95 %
Anillos nafténicos	40 %	33 %	3 %
Anillos aromáticos	10 %	2 %	0.1 %
Sulfuros*	1 %	0.5 %	0.1 %
Asfalténos	2 %	1 %	---

Tabla 1 – Composición típica de los aceites minerales en porcentaje en volumen (Lansdown, 2004). *Porcentaje en peso

La Figura 6 muestra las propiedades físicas de las distintas fracciones de compuestos nafténicos y parafínicos (Ullmann, 2002). Se puede observar que las distintas fracciones de ambos compuestos tienen una viscosidad cinemática similar y que se comparan fracciones de viscosidad creciente. El índice de viscosidad está en torno a 30 unidades para los aceites nafténicos, por contra de los buenos valores de los parafínicos, mostrando el efecto negativo que tienen los anillos en la estabilidad de la viscosidad frente a la temperatura. Los puntos de inflamación son ligeramente superiores para los aceites parafínicos y aumentan con la viscosidad de la fracción. Los aceites nafténicos tienen unas propiedades en frío mejores que los parafínicos, mostrando unos puntos de fluencia unos 25 °C menores. Los impedimentos estéricos producidos por los anillos nafténicos producen un mal comportamiento de la viscosidad frente a la temperatura, pero le otorgan al compuesto unas propiedades en frío excepcionales.

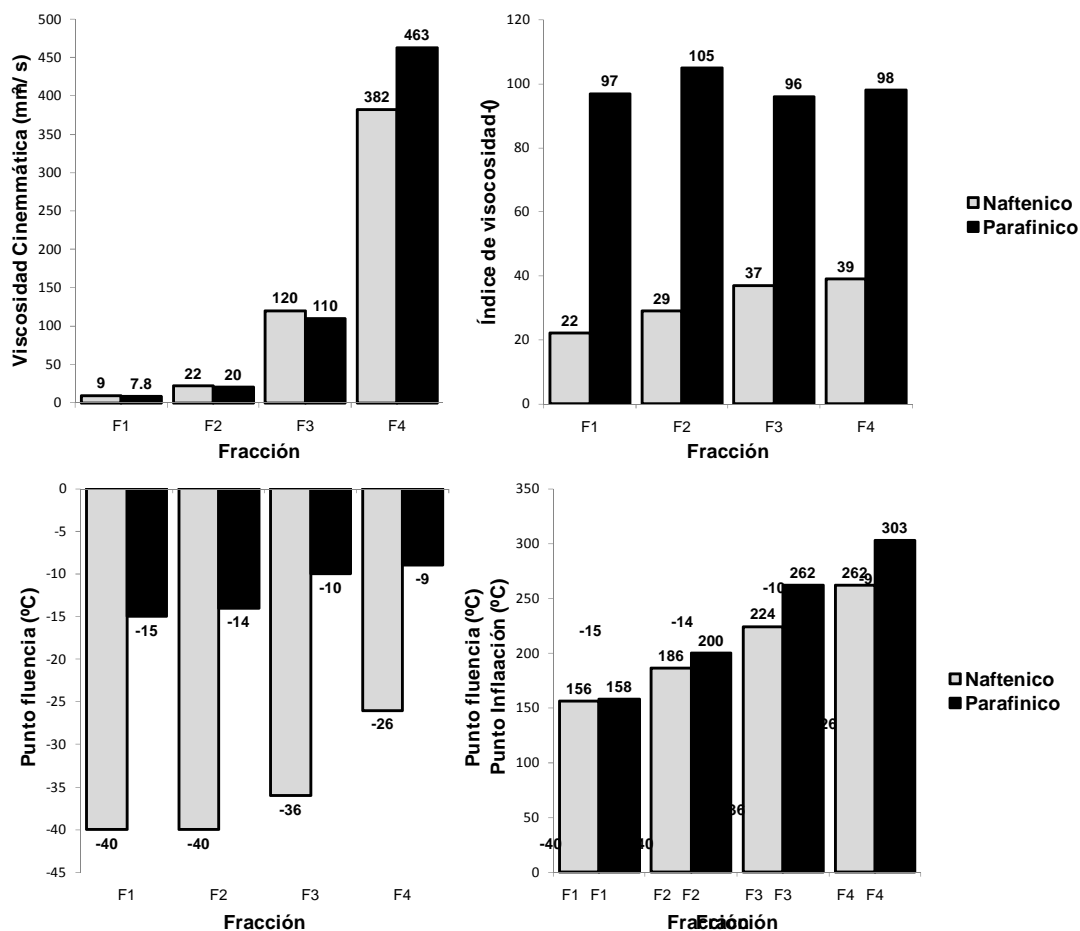


Figura 6 – Comparación de las propiedades de los aceites de origen mineral nafténicos y parafínicos. Viscosidad cinemática (mm² / s), índice de viscosidad (-), punto de fluencia (°C) y punto de inflamación (°C). (Ullmann, 2002)

2.2. Natural

De la antigüedad hasta mediados de siglo 19 todos los lubricantes eran obtenidos de fuentes naturales como las grasas animales, el aceite de ballena o los aceites vegetales (Booser, 1983). Los aceites vegetales están formados mayoritariamente por ácidos grasos y sus triglicéridos, que se pueden obtener mecánicamente o químicamente, aunque generalmente se usa alguna combinación de ambas técnicas (Ullmann, 2002). En el método mecánico las semillas y frutos oleaginosos se someten a un proceso de prensado, finalmente se somete al aceite extraído a otro proceso de refinamiento. El método químico utiliza disolventes químicos que resulta más rápido y barato, además de dar mejor rendimiento. La Tabla 2 muestra los contenidos de cada ácido graso (porcentaje en peso) más usuales en algunos aceites vegetales (Gunstone, 1994).

Ácido Graso	Coco (%)	Palmiste (%)	Palma (%)	Colza (%)	Soja (%)
C6 (Caproico)	< 0.6	< 0.8			
C8 (Caprílico)	4.6 - 9.4	1.9 - 6.2			
C10 (Cáprico)	5.5 - 7.8	2.6 - 5.0			
C12 (Láurico)	45.1 - 50.3	40 - 55	< 0.4		
C14 (Mistérico)	16.8 - 20.6	14 - 18	0.5 - 2.0		
C16 (Palmítico)	7.7 - 10.2	6.5 - 10.3	40 - 48	3.3 - 6	9.7 - 13.3
C18 (Estearico)	2.3 - 3.5	1.3 - 3	3.5 - 6.5	1.1 - 2.5	3.0 - 5.4
C18:1 (Oleico)	5.4 - 9.9	12 - 21	36 - 44	52 - 67	17.7 - 28.5
C18:2 (Linoleico)	0.8 - 2.1	1 - 3.5	6.5 - 12	16 - 25	49.8 - 57.1
C18:3 (Linolénico)				6 - 14	5.5 - 9.5

Tabla 2 – Proporciones en peso de los ácidos grasos mono-carboxílicos de algunos aceites vegetales. (Gunstone, 1994)

Los ácidos grasos se caracterizan por ser una cadena alifática de un número par de carbonos que puede presentar insaturaciones. Los ácidos grasos tienen un gran parecido a los hidrocarburos con la única diferencia del grupo carboxilo. La Figura 7 muestra los ácidos grasos mono-carboxílicos de origen natural, más relevantes.

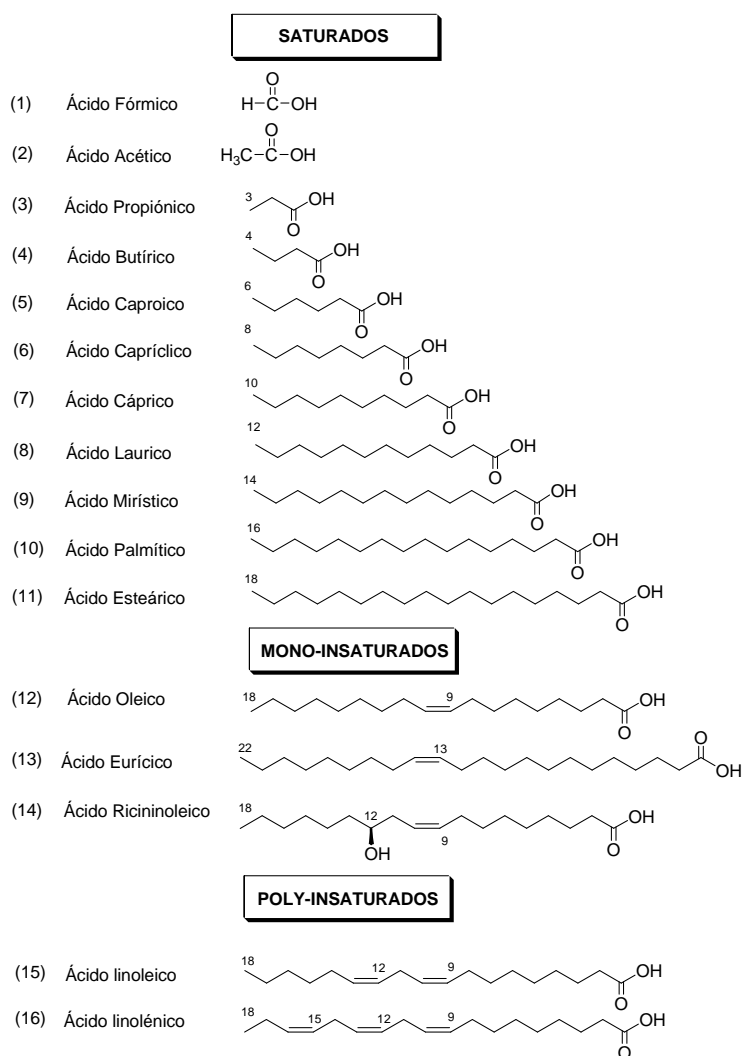


Figura 7 – Ácidos grasos mono-carboxílicos de origen natural. Los dobles enlaces pueden estar en conformación *cis* o *trans*, siendo la conformación *cis* la más habitual.

Normalmente los ácidos grasos están presentes en la naturaleza en forma de ésteres, normalmente como triglicéridos. La Figura 8 muestra la estructura química del tri-oleato y del trio-estearato de glicerina, donde se puede observar que la conformación en *cis* de los dobles enlaces produce un gran impedimento estérico, que no está presente en el compuesto saturado. La presencia de insaturaciones en conformación *cis* tiene una gran influencia en las propiedades físicas de los aceites naturales.

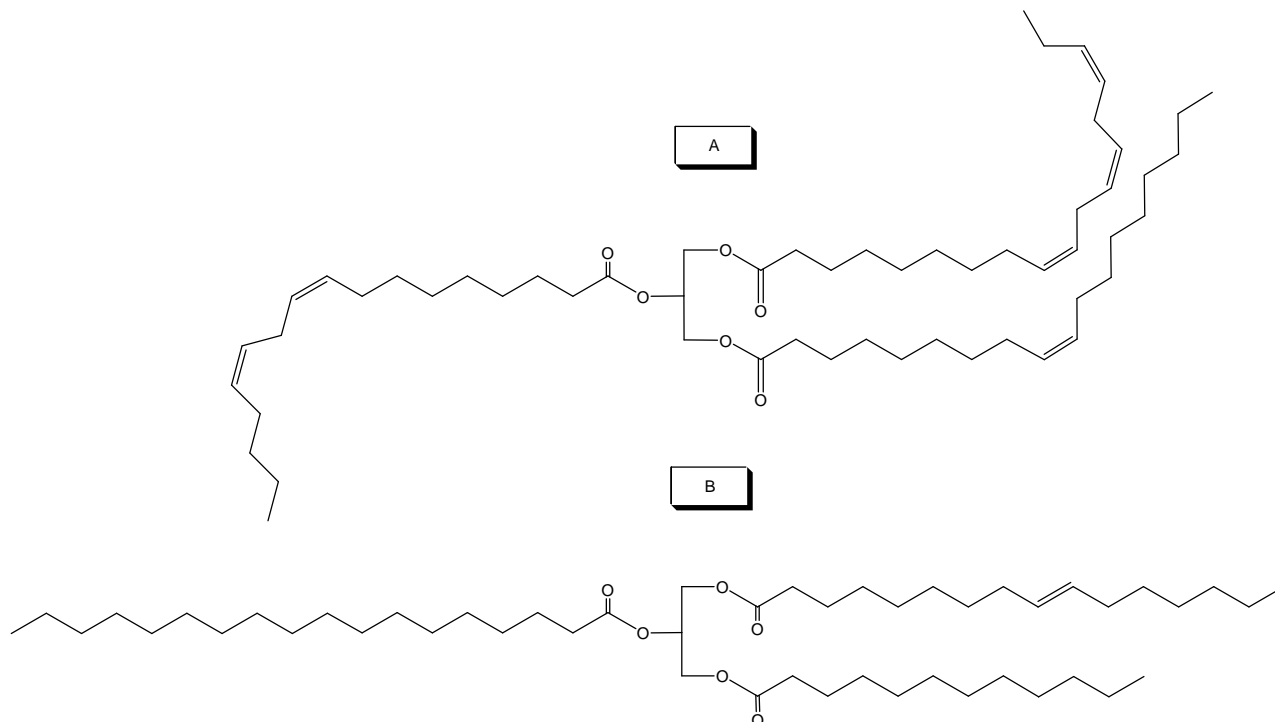


Figura 8 – Estructura química de distintos aceites vegetales. A) Compuesto insaturado en conformación *cis* otorgando unas buenas propiedades en frío B) Compuesto saturado o insaturado en conformación *trans* otorgando unas malas propiedades en frío.

Los aceites vegetales han sido utilizados como lubricantes desde la antigüedad, mostrando un mejor comportamiento de algunas propiedades cuando son comparados con sus equivalentes en base petróleo: mejor índice de viscosidad, mejor lubricidad, alta biodegradabilidad y renovabilidad. Por otra parte, muestran un peor comportamiento de algunas propiedades como un mayor punto de fluencia, baja estabilidad oxidativa, poca compatibilidad con los elastómeros (Lansdown, 2004).

La Figura 9 muestra como varía la viscosidad cinemática y las propiedades en frío de compuestos de distinto peso molecular y grado de insaturación, estas propiedades están intrínsecamente ligadas a la estructura química de los aceites. Se puede observar que hay compuestos saturados e insaturados de distintos contenidos en carbono: 19, 28 y 57. Los compuestos insaturados presentan un valor de índice de yodo cercano a 85 g I / 100 g muestra, mientras que los saturados presentan un valor casi nulo. Debido a la dificultad de empaquetamiento causado por los impedimentos estéricos, provocados por la conformación *cis* de los dobles enlaces de los ácidos grasos, los aceites insaturados tienen una baja viscosidad y un menor punto de fluencia que sus homólogos saturados. La viscosidad cinemática solo ha sido determinada para los compuestos insaturados, ya que los saturados son sólidos, esta aumenta con el peso molecular. Las propiedades en frío están muy influenciadas por el grado de insaturación, se ha determinado el punto de fluencia para los compuestos insaturados y punto de fusión para los saturados. Los compuestos insaturados se mantienen líquidos a temperaturas inferiores a 0 °C, mientras que los saturados son sólidos a

temperatura ambiente. Los compuestos saturados presentan una mayor estabilidad oxidativa debido a la ausencia de dobles enlaces, pero unas malas propiedades en frío que impiden su uso como lubricantes (son sólidos a altas temperaturas). Solo los compuestos insaturados son aptos para su uso como lubricantes, pero solo pueden usarse en condiciones de operación que no requieran una elevada estabilidad oxidativa.

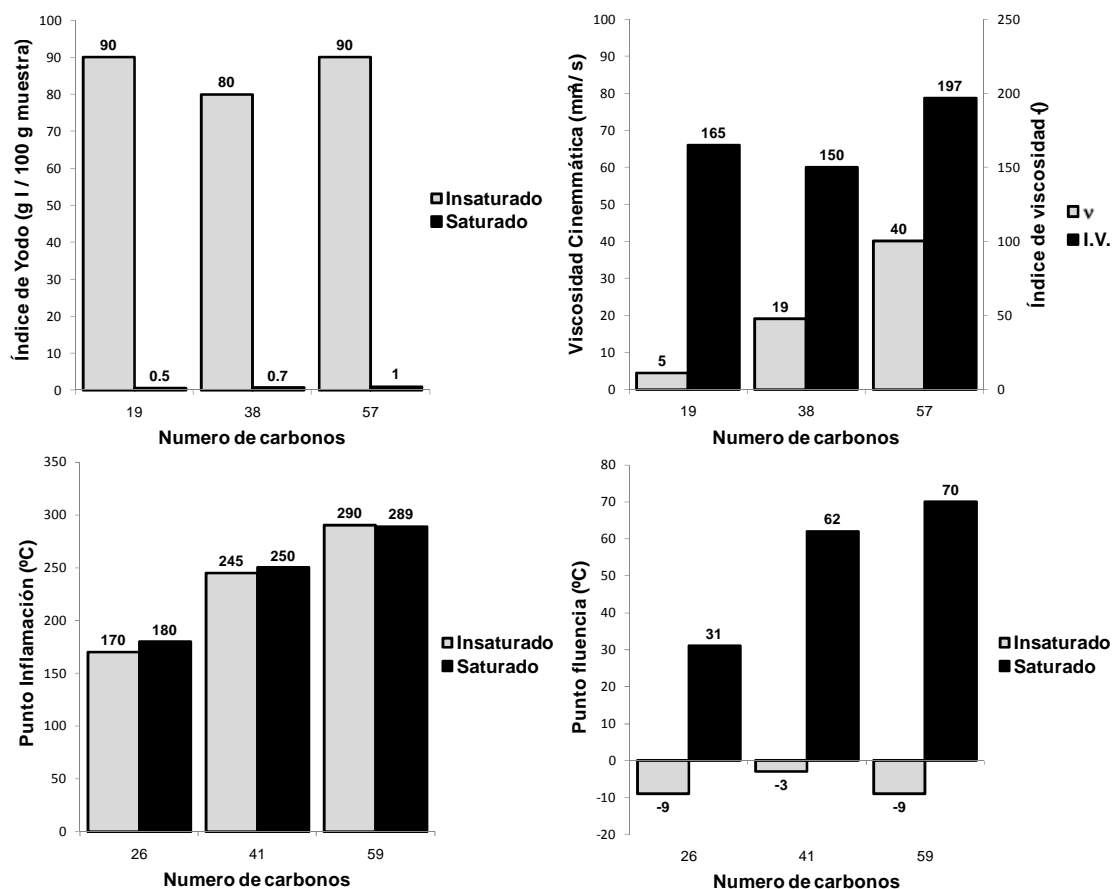


Figura 9 - Variación de las propiedades de los aceites vegetales según el grado de insaturación y el peso molecular. Índice de Yodo (g I / 100 g muestra), viscosidad cinemática (mm² / s) e índice de viscosidad (-), punto de inflamación (°C) y punto de fluencia (°C). (IQ LASEM S.A., 2010)

2.3. Sintéticos

Los lubricantes sintéticos no son obtenidos por refinamiento de aceites minerales o naturales, sino que son producidos por síntesis química. Los lubricantes 100% sintéticos utilizan como bases moléculas obtenidas por síntesis en laboratorio, del tipo polialfaolefinas (PAOs) y ésteres. Este es un proceso costoso, pero permite obtener productos de muy alta calidad y duración, adecuados para las más duras condiciones de trabajo, mostrando unas propiedades lubricantes mejoradas frente a los aceites refinados (Booser, 1983). Estas mejoras permiten el uso de estos aceites en un margen de temperaturas mayor debido a la buena estabilidad oxidativa y al menor coeficiente de fricción. Mientras que el mejor índice de viscosidad y punto de fluencia permite trabajar a temperaturas más bajas el inconveniente de estos aceites es su mayor coste económico, siendo unas 3 veces mayor a los aceites refinados. Este mayor coste económico está compensado por una mayor vida útil del producto, que puede ser 3 veces superior a la de los aceites convencionales (Lansdown, 2004).

2.3.1. Polialfaolefinas

El termino PAO fue utilizado por primera vez por la “Gulf Oil Company” y ha sido aceptado internacionalmente como el nombre genérico de los hidrocarburos generados por la oligomerización catalítica de α -olefinas lineales (Mang, et al., 2001). La síntesis de α -olefinas lineales, normalmente 1-deceno, se hace a partir de eteno y la ayuda de catalizadores. Debido al aumento del mercado de demanda de PAOs como aceites base, algunos fabricantes han empezado a producirlas partiendo de olefinas diferentes a 1-deceno, como por ejemplo fracciones mixtas de C8 – C12 α -olefinas. Estas se oligomerizan posteriormente para obtener moléculas de mayor tamaño, que se caracterizan por la ausencia de insaturaciones y una alta ramificación (Figura 10). Con este procedimiento se obtiene polialfaolefinas, en las que su grado de polimerización determina sus propiedades finales.

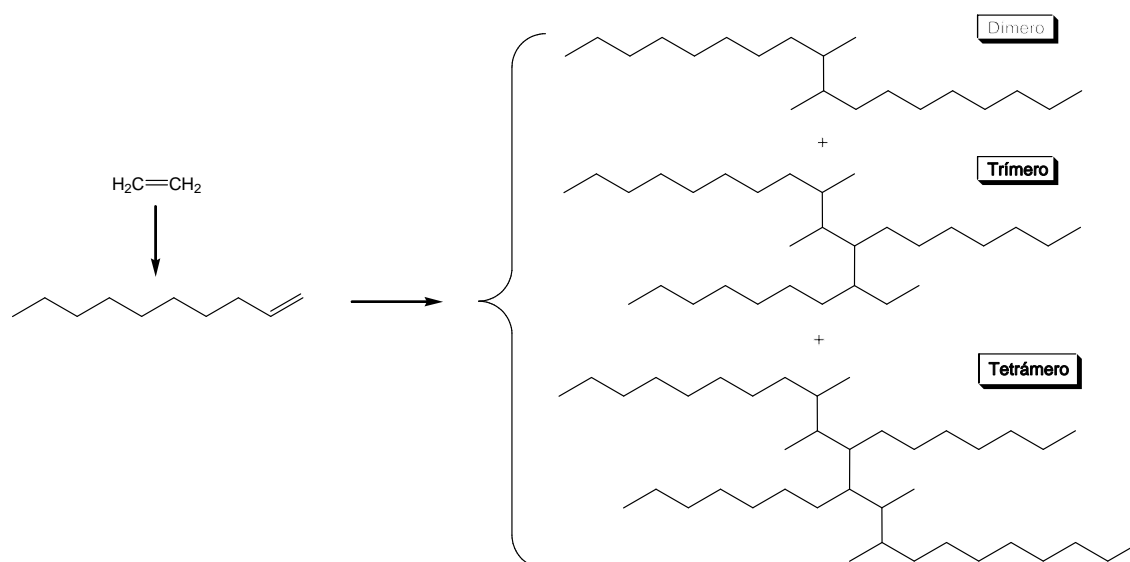


Figura 10 – Proceso de obtención de las polialfaolefinas

Gracias a la composición uniforme es posible obtener productos de propiedades lubricantes excepcionales. Existen distintos tipos de PAOs, de PAO2 a PAO100, donde el número corresponde a la viscosidad cinemática en cSt a 100 °C. Para las PAO2 a PAO10, el número también corresponde al número de monómeros de la estructura. Inicialmente se utilizaron las PAOs en aplicaciones de elevada tecnología como la aeroespacial, pero después de 1970 este tipo de productos fueron ampliamente disponibles. Actualmente las PAOs se utilizan como fluidos base en la mayoría de lubricantes de alto rendimiento, aceites sintéticos de motor, aceites hidráulicos de baja temperatura, etc. El problema principal de las PAOs es su baja polaridad que puede producir la contracción y pérdida de elasticidad de las juntas. Para solucionar este problema, se puede añadir un éster sintético de elevada polaridad e incrementar la compatibilidad con las juntas (Mang, et al., 2001). Por otra parte, las PAOs muestran una baja biodegradabilidad exceptuado las de baja viscosidad, como la PAO2 que muestra una biodegradabilidad moderada (Knudsen, et al., 2001).

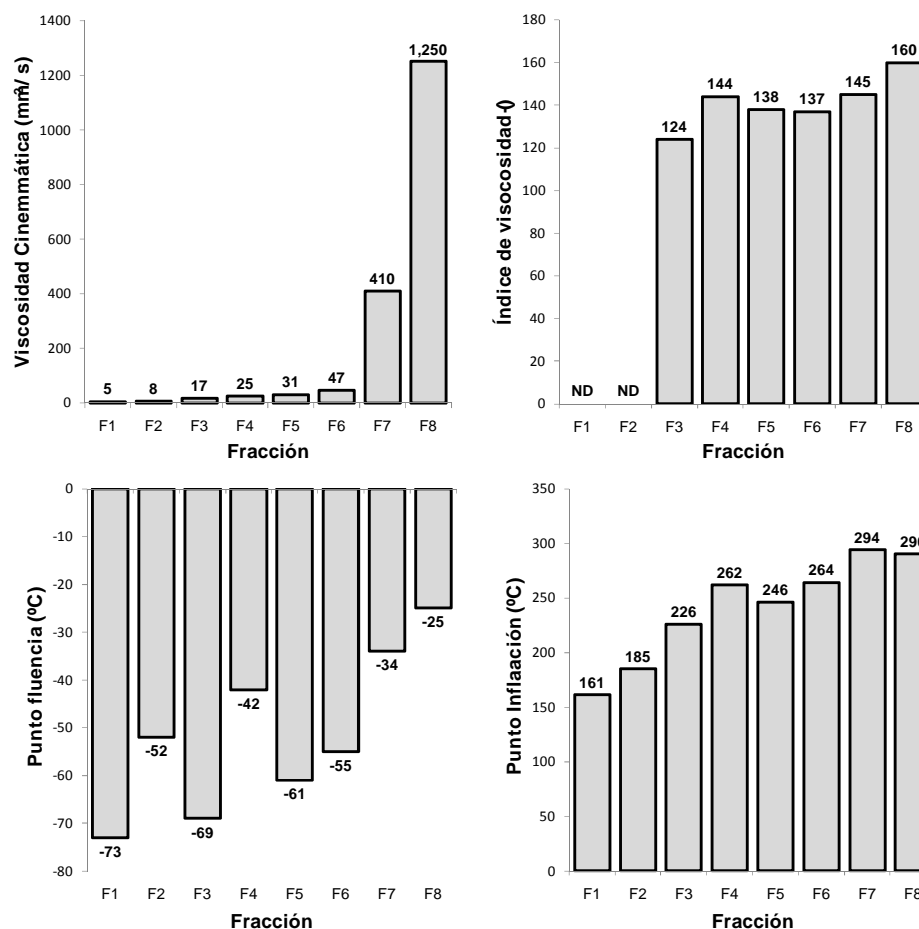


Figura 11 – Propiedades de las PAOs. Viscosidad cinemática (mm²/s), índice de viscosidad (-), punto de inflamación (°C) y punto de fluencia (°C). (CPChem, 2008)

La Figura 11 muestra las propiedades más importantes de algunas fracciones de polialfaolefinas. Se puede observar que se pueden obtener fracciones de cualquier viscosidad cinemática y que todas ellas tienen un índice de viscosidad superior a los aceites minerales. Las PAOs muestran unas propiedades en frío excepcionales ya que tienen unos puntos de fluencia más bajos que los aceites minerales, aunque aumentan con la viscosidad de la fracción. Los puntos de inflamación son parecidos a los de los aceites minerales, que aumentan con la viscosidad de la fracción.

2.3.2. Ésteres sintéticos

Los primeros ésteres sintéticos fueron desarrollados en Alemania durante la 2ª guerra mundial, debido a que los hidrocarburos disponibles no satisfacían las demandas de los aceites para los motores de los aviones. Más tarde, el desarrollo de los ésteres sintéticos estuvo unido al de las turbinas de gas de aviación. Los ésteres son una amplia familia de lubricantes sintéticos que pueden ser diseñados a medida para cumplir cualquier especificación física o de comportamiento en servicio. La polaridad inherente de los ésteres mejora su comportamiento en lubricación, reduciendo su volatilidad, incrementando su lubricidad, proporcionando una operación más limpia (mayor detergencia) y otorgando biodegradabilidad a los productos (Lansdown, 2004). Debido a la gran cantidad de ácidos grasos y alcoholes disponibles, ya sean de origen natural o sintético, se pueden realizar múltiples combinaciones para cumplir cualquier requisito de viscosidad (Hill, 2000).

2.3.2.1. Di-ésteres

Los di-ésteres fueron los primeros ésteres sintéticos desarrollados. Este tipo de producto se obtiene de la esterificación de mono-alcoholes con di-ácidos, obteniéndose una molécula que puede ser lineal, ramificada o aromática con dos grupos éster (Booser, 1983). Los di-ésteres se nombran usualmente a partir del ácido utilizado en su síntesis, así los productos pueden llamarse adipatos, sebacatos, ftalatos, etc.

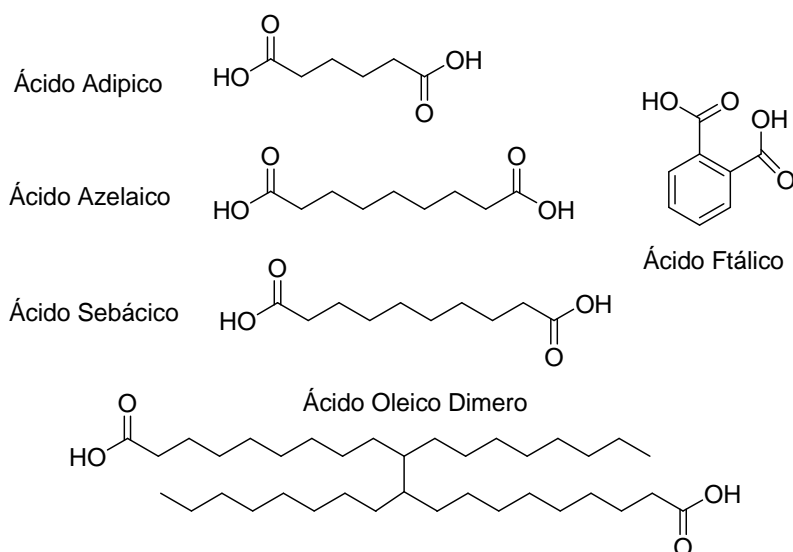


Figura 12 – Estructura química de los ácidos di-carboxílicos más utilizados en la obtención de di-ésteres

La Figura 12 muestra la estructura química de los di-ácidos más utilizados en la síntesis de di-ésteres. Estos di-ácidos son obtenidos por distintos procesos químicos (Ullmann, 2002): el adípico se obtiene a partir de la oxidación con ácido nítrico de una mezcla de ciclohexanol y ciclohexanona, el azelaico a partir de la ozonólisis del ácido oleico, el sebácico a partir de la oxidación caustica del ácido ricinoleico, el ftálico a partir de la oxidación del o-xileno y el dímero se obtiene a partir de la reacción del ácido oleico con arcillas de montmorillón (Burg, et al., 1991).

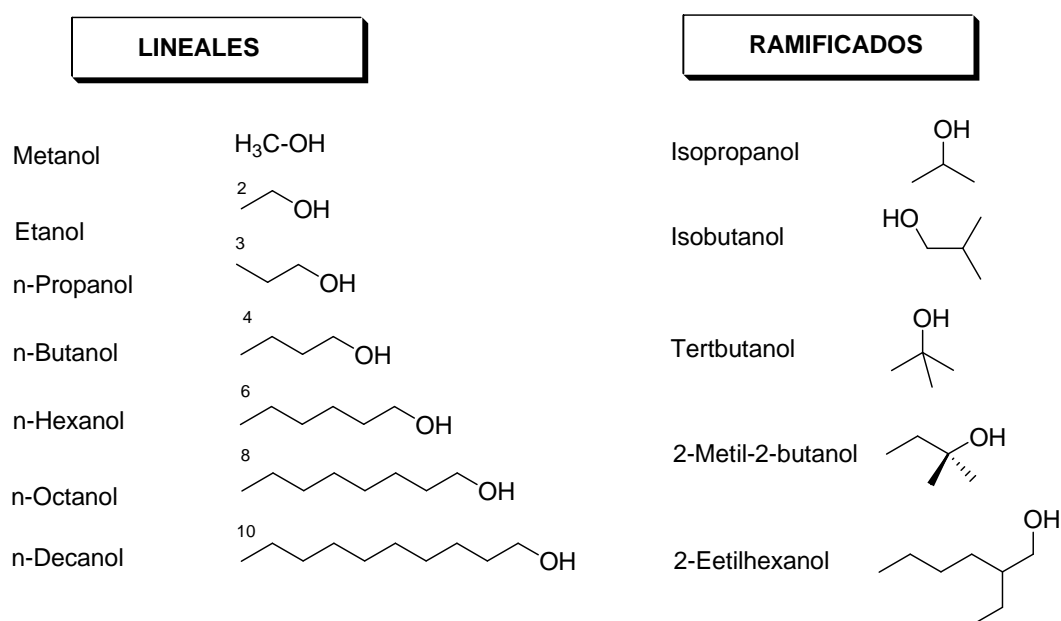


Figura 13 – Estructura química de algunos mono-alcoholes utilizados en la síntesis de di-ésteres

La Figura 13 muestra la estructura química de algunos de los mono-alcoholes que se utilizan en la síntesis de di-ésteres. Los alcoholes lineales pueden ser obtenidos por hidrogenación del correspondiente ácido graso o por oxidación de parafinas, mientras que, los alcoholes ramificados son obtenidos a partir de distintos procesos sintéticos de transformación del petróleo (Ullmann, 2002).

La Figura 14 muestra las estructuras químicas de algunos di-ésteres utilizados en lubricación.

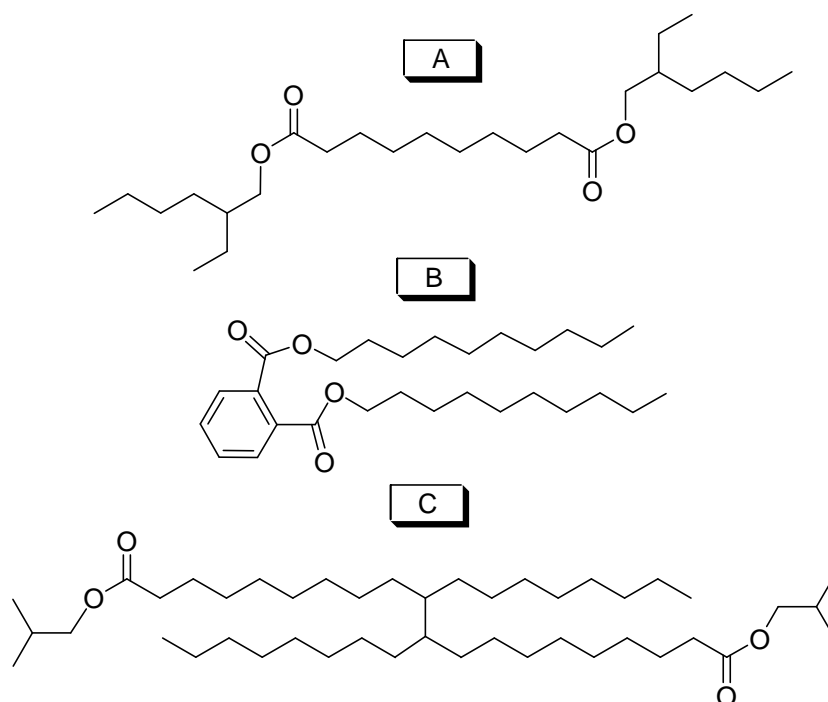


Figura 14 – Estructura química de algunos di-ésteres utilizados en lubricación. A) Sebacato de 2-etilhexanol B) Ftalato de decanol C) Dimerato de isobutanol

Las propiedades finales de los di-ésteres están totalmente ligadas a los ácidos y alcoholes utilizados en su síntesis (Lansdown, 2004). Los adipatos son ampliamente utilizados ya que muestran un buen índice de viscosidad y punto de fluencia, mientras que los azelatos y sebacatos tienen unas características similares pero con una mayor viscosidad. Los ftalatos, caracterizados por su anillo aromático, muestran un bajo índice de viscosidad y una mala biodegradabilidad, pero sus propiedades son aceptables para la lubricación de muchos equipos. Los dimeratos muestran la mayor viscosidad de los di-ésteres manteniendo un buen índice de viscosidad y punto de fluencia, pero una biodegradabilidad y detergencia inferior a los adipatos. El uso de distintos alcoholes en la elaboración de los di-ésteres afecta las propiedades finales de los productos. Por ejemplo adipatos de dioctilo obtenidos partiendo de alcoholes de 8 carbonos pero con distintos patrones de ramificación, produce que los productos muestren propiedades sustancialmente diferentes. El adipato de n-octilo mostrará la mayor viscosidad y mayor índice de viscosidad, pero unas malas propiedades en frío que impiden su utilización a bajas temperaturas. El adipato de 2-etilhexilo muestra las mejores propiedades en frío, una mayor viscosidad y un descenso considerable del índice de viscosidad. El adipato de isooctilo muestra un balance más equilibrado de sus propiedades que los productos obtenidos a partir del n-octanol y el 2-etilhexanol. Por ello la correcta selección del alcohol permite obtener unas propiedades finales adecuadas para cualquier requerimiento de operación.

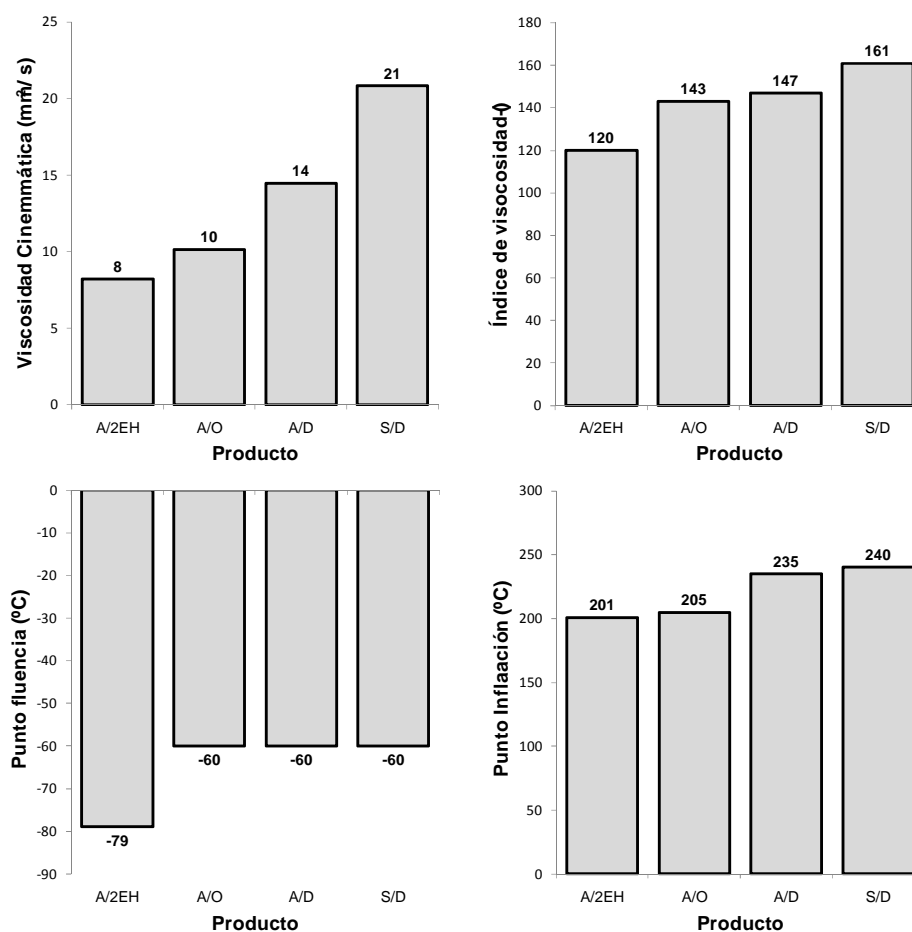


Figura 15 – Propiedades de algunos di-ésteres: A/2EH – Adipato de 2-Etilhexilo, A/O – Adipato de Octilo, A/D – Adipato de decilo, S/D –Sebacato de decilo. Viscosidad cinemática (mm² / s), índice de viscosidad (-), punto de inflamación (°C) y punto de fluencia (°C). (Ullmann, 2002)

La Figura 15 muestra las propiedades de algunos di-ésteres. Se puede observar que éstos productos sólo permiten cubrir un rango bajo de viscosidades, pero con un índice de viscosidad excepcional comparado con los aceites minerales o las PAOs. Estos compuestos también muestran unas propiedades en frío excelentes, con unos puntos de fluencia inferiores a los - 60 °C. Los di-ésteres también muestran unos mejores puntos de inflamación comparados con los aceites minerales o las PAOs. El mayor inconveniente de estos compuestos es la imposibilidad de obtener productos de viscosidades mayores.

2.3.2.2. Ésteres de poliol

Con el objeto de obtener productos de mayor viscosidad que los di-ésteres, se desarrollaron los ésteres de poliol. En su desarrollo se estudiaron los puntos débiles de los triglicéridos para obtener compuestos que mostraran unas propiedades mejoradas.

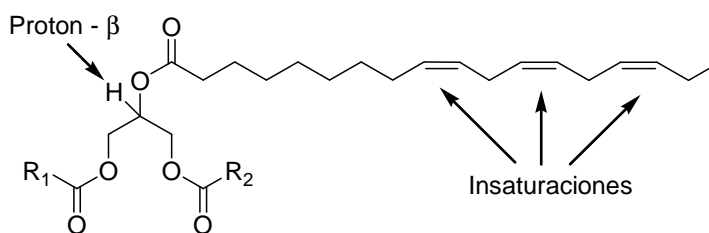


Figura 16 – Partes lábiles de los ésteres insaturados

La Figura 16 muestra las partes de un triglicérido que pueden degradarse más fácilmente, que son el enlace éster y las insaturaciones. La Figura 17 muestra el mecanismo de degradación los enlaces éster (Moulonugui, et al., 2001). Se puede observar que los compuestos que tienen un hidrógeno en la posición β de la parte alcohol, pueden sufrir una descomposición térmica por β -eliminación. Por otra parte los enlaces éster que no poseen este hidrogeno en posición β solo pueden ser degradados por oxidación, que es un proceso radicalario de mayor energía. Por ello se puede observar que los enlaces éster que no tienen hidrógeno β en la parte alcohol son mucho más estables frente a la degradación por temperatura.

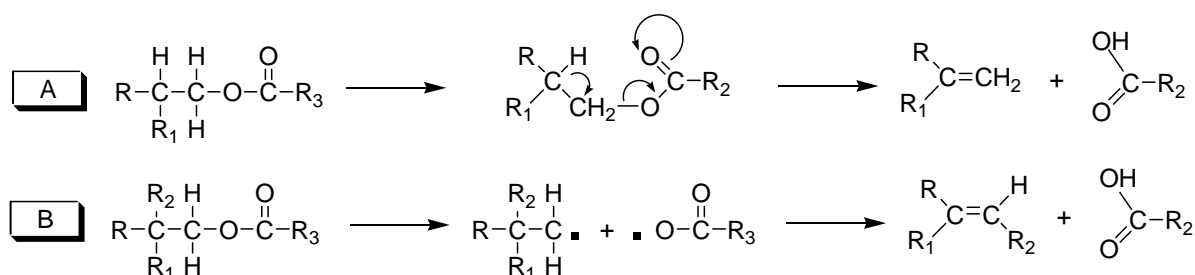


Figura 17 – Mecanismo de descomposición de un enlace éster. A) Descomposición térmica de ésteres con un átomo de hidrogeno en el carbono beta de la parte alcohol B) Descomposición radicalaria de un éster sin hidrogeno beta.

Con el propósito de obtener compuestos con el enlace éster más estable se utilizan neo-alcoholes en la síntesis de ésteres de polioli. La Figura 18 muestra la estructura química de algunos de los neo-alcoholes más utilizados en la síntesis de este tipo de ésteres, que se caracterizan por la ausencia de hidrógeno β .

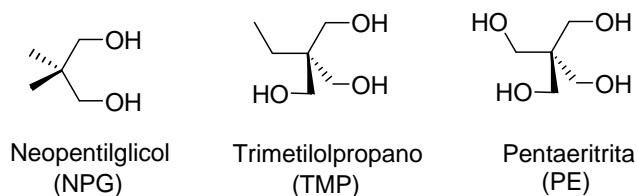


Figura 18 – Algunos de los neo-alcoholes polihídricos: Neopentilglicol (NPG), trimetilolpropano (TMP) y pentareritrol (PE)

Los ésteres de polioli se obtienen de la esterificación de mono-ácidos (Figura 7) con cualquiera de los neo-alcoholes que se muestran en la Figura 18 para la obtención de enlaces éster mucho más estables térmicamente.

La Figura 19 muestra la estructura química de algunos ésteres de polioli en los que se ha utilizado ácido oleico como mono-ácido. El uso de ácidos grasos insaturados permite la obtención de productos de mayor viscosidad, comparados con los productos que utilizan ácidos saturados y más cortos, manteniendo un buen índice de viscosidad y un buen punto de fluencia. El gran inconveniente de este tipo de productos es que la presencia de insaturaciones facilita su degradación. El enranciamiento oxidativo se debe a la oxidación de los dobles enlaces de los ácidos grasos insaturados con formación de peróxidos o hidroperóxidos, que posteriormente se polimerizan o descomponen dando origen a la formación de aldehídos, cetonas y ácidos de menor peso molecular (Frankel, 1980).

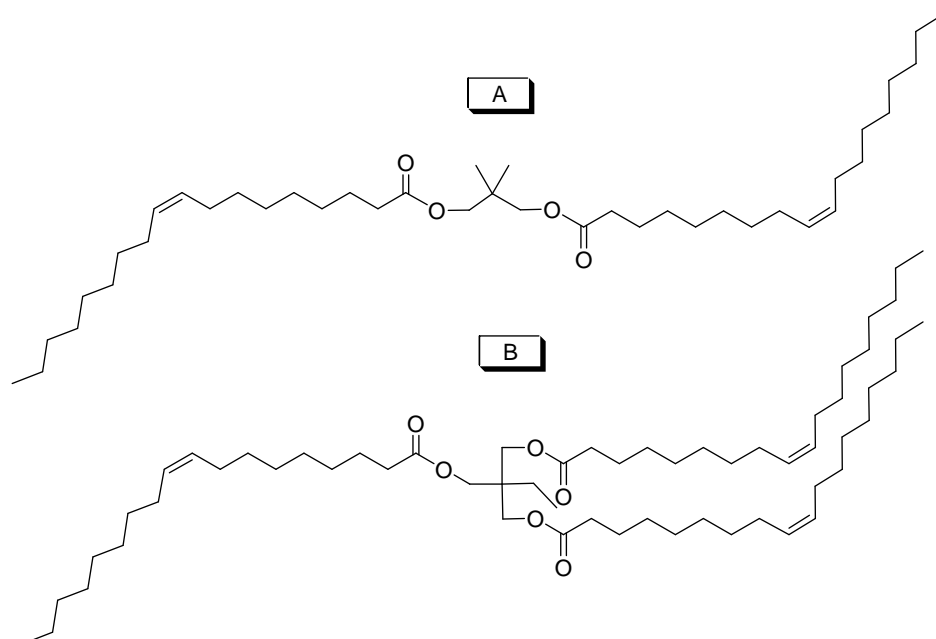


Figura 19 – Estructura química de algunos poliol-ésteres. A) Di-oleato de neopentilglicol B) Tri-oleato de trimetilolpropano

La Figura 20 muestra el mecanismo de oxidación de las insaturaciones, que se podría representar como sigue:

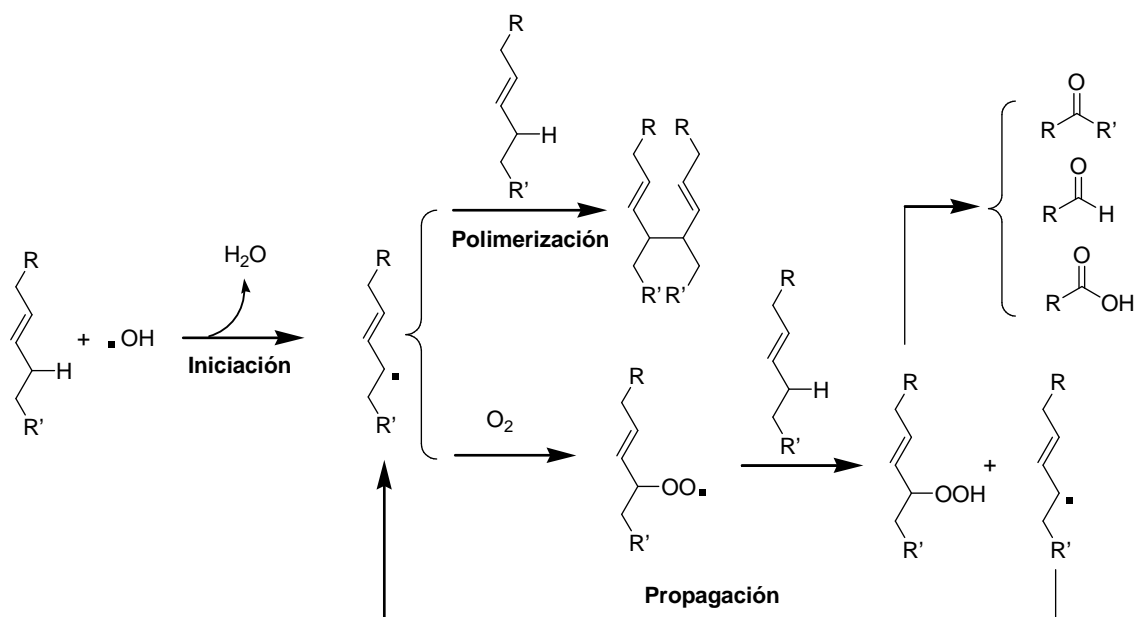


Figura 20 – Mecanismo simplificado de oxidación de las insaturaciones

- 1) **Iniciación:** Esta etapa puede deberse a la excitación térmica de las moléculas, radicales libres presentes o introducidos, metales catalíticos o la luz. Se ha comprobado que la reacción más importante en la iniciación es el ataque de los radicales libres sobre los hidrógenos alílicos para la formación de los hidroperóxidos, que son los precursores de la auto-oxidación del aceite.
- 2) **Propagación:** La descomposición de los hidroperóxidos esta energéticamente favorecida. Esta descomposición produce la formación de nuevos radicales libres, provocando que la reacción se propague.

- 3) **Terminación:** La reacción de oxidación termina con la formación de cetonas, aldehídos y ácidos grasos de menor peso molecular, que producen un aumento de la acidez del aceite y malos olores. Otra de las reacciones favorecidas es la formación de polímeros, que produce un aumento en la viscosidad del aceite y puede producir depósitos que pueden bloquear el paso del aceite a través de la maquina o filtros y dificultar el intercambio de calor.

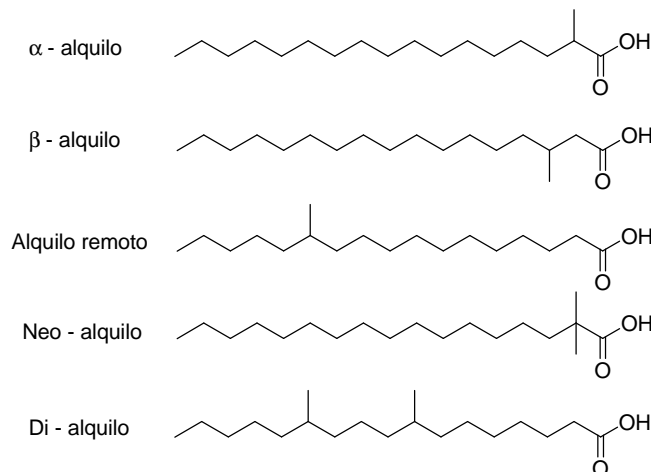


Figura 21 – Estructura química de los posibles isómeros del ácido isoesteárico.

Con objeto de minimizar las insaturaciones manteniendo unas buenas propiedades en frío se utilizan ácidos ramificados saturados, como por ejemplo el ácido isoesteárico, que no son de origen natural. El ácido isoesteárico se obtiene como subproducto en el proceso de dimerización del ácido oleico (Kinsman, 1979). Al calentar ácidos grasos insaturados en presencia de ciertos catalizadores se producen compuestos diméricos y triméricos, pero una parte del ácido inicial no oligomeriza sino que se reordena para rendir ácidos monoméricos ramificados, que pueden ser aislados por destilación. La estructura completa del ácido isoesteárico no se conoce del todo, pero parece ser que los compuestos mayoritarios son una mezcla de isómeros con ramificación del tipo metilo. La Figura 21 muestra algunas de las posibles estructuras que pueden tener los distintos isómeros del ácido isoesteárico. Las condiciones del proceso de obtención del ácido isoesteárico pueden variar las proporciones relativas entre los distintos isómeros, obteniéndose así productos finales con distintas propiedades físicas (Ngo, et al., 2007). También se pueden utilizar tratamientos de purificación, destilación o extracción con disolventes, para variar la proporción entre los distintos isómeros y afectar así a las propiedades finales. En general los ácidos ramificados muestran unas mejores propiedades en frío comparados con sus homólogos lineales (Kinsman, 1979).

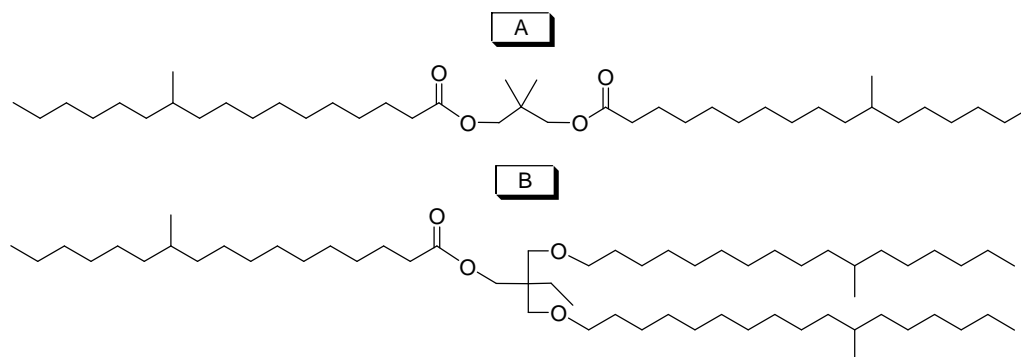


Figura 22 - Estructura química de algunos poliésteres de ácidos ramificados. A) Di-isoestearato de neopentilglicol B) Tri-isoestearato de trimetilopropano

La Figura 22 muestra la estructura química de algunos ésteres de polioli en los que se ha utilizado ácido isoesteárico como mono-ácido en su obtención. El uso de estos ácidos ramificados y de neo-alcoholes permite obtener compuestos de una elevada resistencia a la degradación manteniendo unas buenas propiedades lubricantes.

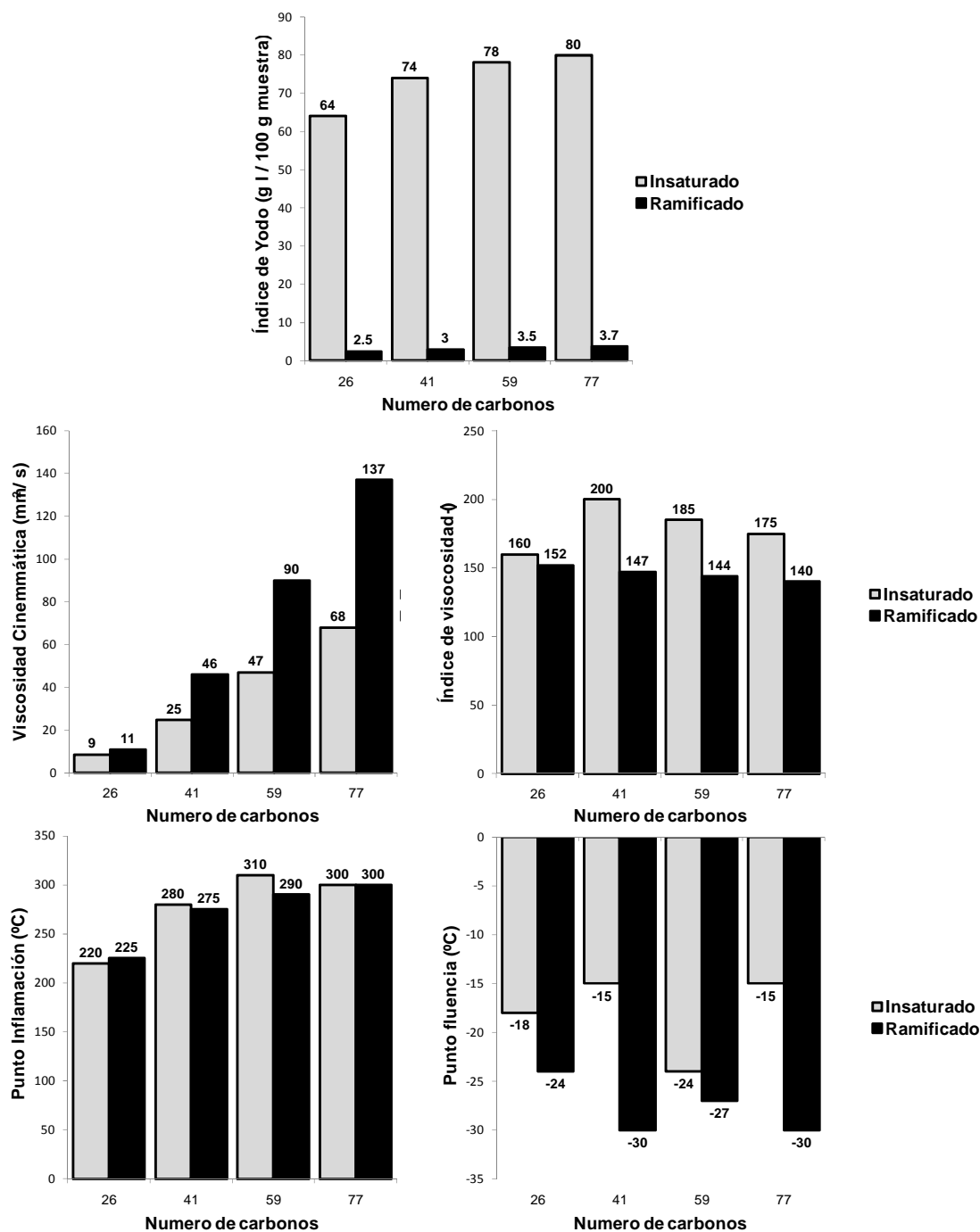


Figura 23 – Propiedades de los ésteres de polioli: estudio del efecto producido en el uso de ácidos grasos insaturados o ramificados. Índice de Yodo (g I / 100 g muestra), punto de fluencia (°C), viscosidad cinemática a 40 °C (mm² / s) e índice de viscosidad (-). (IQ LASEM S.A., 2010)

La Figura 23 muestra el efecto que tiene el uso de ácidos insaturados o ramificados y saturados en las propiedades de los ésteres de polioli. Se puede observar que el uso de ácidos ramificados permite obtener productos con un índice de yodo prácticamente despreciable, que les otorga una estabilidad oxidativa excepcional. La viscosidad de los ésteres de polioli es superior a la de los di-ésteres con un índice de

viscosidad excepcional, mientras el uso de ácidos ramificados produce un aumento de la viscosidad cinemática y un leve descenso del índice de viscosidad. Los puntos de inflamación son parecidos para los compuestos esterificados con ácidos insaturados o ramificados, obteniéndose buenos valores para esta propiedad. Ambos tipos de ésteres de poliol muestran unas buenas propiedades en frío, pero el uso de ácidos ramificados permite que los compuestos sean líquidos a temperaturas más bajas que los compuestos insaturados. Se puede observar que el uso de ácidos ramificados esterificados con neoalcoholes permite la obtención de productos con unas propiedades lubricantes excepcionales.

2.3.2.3. Ésteres complejos

Con el objeto de obtener lubricantes de tipo éster se desarrollaron los ésteres complejos. Los ésteres complejos son el resultado de la polimerización de ésteres de poliol mediante el uso de di-ácidos (Ullmann, 2002). Para ello se utilizan distintas proporciones de un alcohol polihídrico (Figura 18), un di-ácido (Figura 12) y un mono-alcohol (Figura 13), para obtener distintos grados de polimerización. La viscosidad de los ésteres complejos aumenta con el peso molecular medio, obteniéndose productos de mayor viscosidad a medida que el grado de polimerización aumenta. La gran variedad de productos que pueden ser utilizados en la síntesis de estos compuestos se pueden obtener una amplia gama de productos, con distintas propiedades finales, aptos para muchos de los procesos que requieren lubricantes de elevada viscosidad. La Figura 24 muestra la estructura química de algunos ésteres complejos. Dependiendo de los reactivos utilizados en su síntesis se pueden obtener compuestos de una gran variedad estructural y de propiedades finales.

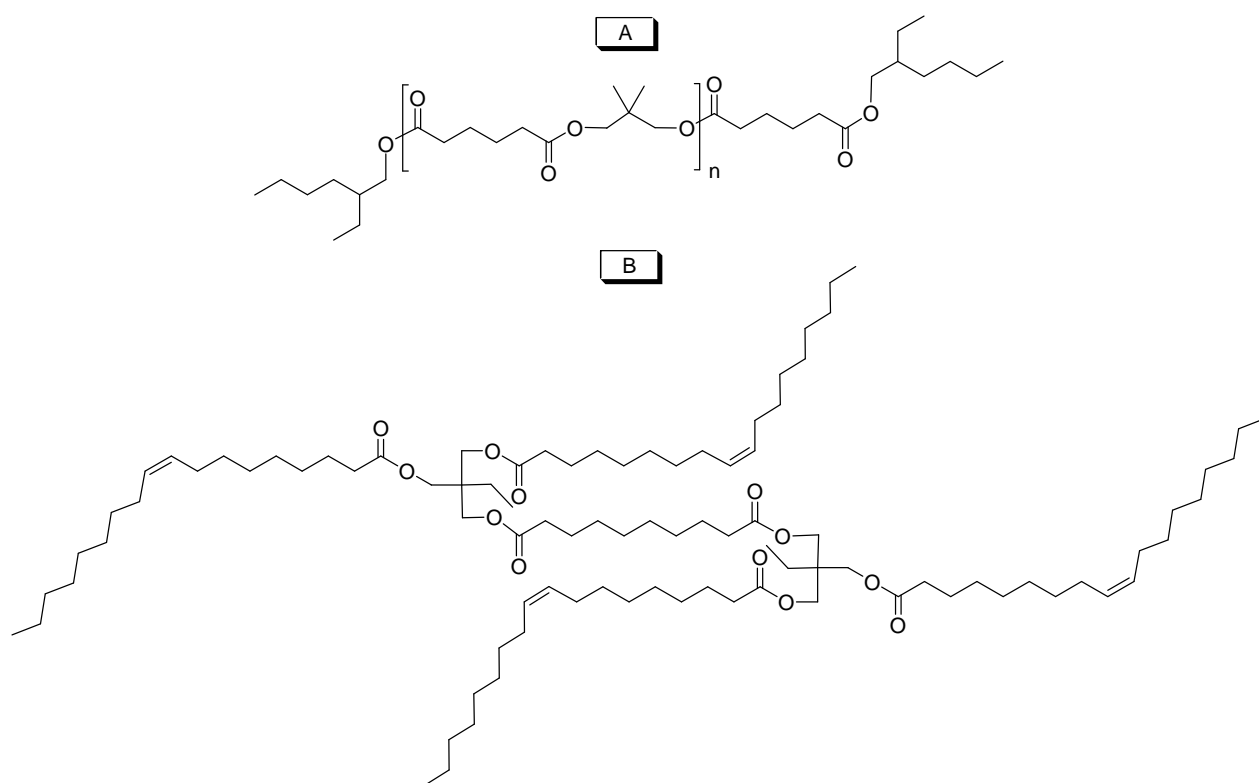


Figura 24 - Estructura química de algunos ésteres complejos. A) Utilizando neopentilglicol, ácido adípico y 2-etilhexanol B) Utilizando trimetilolpropnao, ácido sebácico y ácido oleico

La Figura 25 muestra las propiedades de algunos ésteres complejos. Se puede observar que se pueden obtener compuestos de cualquier viscosidad, manteniendo unos buenos índices de viscosidad superiores a los aceites minerales o PAOs. Todos los compuestos muestran unas buenas propiedades en frío, pero con puntos de fluencia superiores a las PAOs. Todos los ésteres complejos muestran unos puntos de inflamación excepcionales, superiores a todos los otros tipos de compuestos. Se puede observar que es posible obtener compuestos de elevada viscosidad y unas buenas propiedades lubricantes, variando el grado de oligomerización de los ésteres complejos.

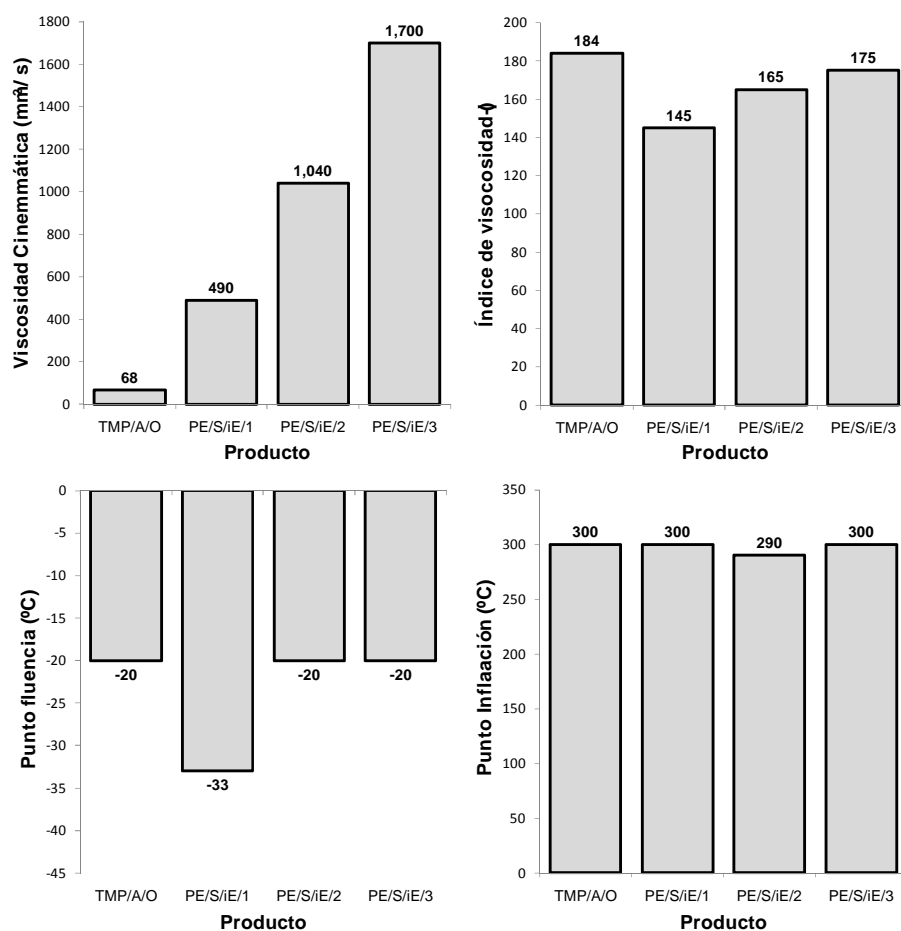


Figura 25 – Propiedades de algunos ésteres complejos: TMP/A/O – Trimetilopropano, ácido adípico y oleico; PE/SE/iE/1; PE/SE/iE/2; PE/SE/iE/3 – Pentaeritrita, ácido sebácico e isoesteárico, con distintos grados de oligomerización. Viscosidad cinemática (mm² / s), índice de viscosidad (-), punto de inflamación (°C) y punto de fluencia (°C). (IQ LASEM S.A. 2010 y Ullmann 2002)

3. **BIOLUBRICANTES**

Las etiquetas ecológicas o etiquetas verdes son sistemas de etiquetado de productos alimenticios o de consumo. Son una forma de medición de la sostenibilidad de los productos dirigida a los consumidores, que pretende hacer más fácil tomar en cuenta las consideraciones medioambientales a la hora de su compra. Algunas etiquetas cuantifican la contaminación o el consumo de energía por medio de puntuaciones de índices o unidades de medida, otros simplemente hacen valer el cumplimiento de un conjunto de prácticas con los requisitos mínimos de sostenibilidad o de reducción de daños hacia el medio ambiente. Las etiquetas ecológicas son a menudo voluntarias, pero son por ejemplo obligatorias por ley para electrodomésticos y automóviles en América del Norte. Se podría definir un biolubricante como cualquier aceite lubricante que obtenga una etiqueta ecológica.

3.1. **Etiqueta ecológica europea**

La etiqueta ecológica de la UE es un sello del producto que hace que sea más fácil para los consumidores identificar y elegir los productos “verdes”. El plan reconoce los bienes y servicios ecológicamente racionales mediante la concesión de un símbolo distintivo y fácilmente reconocible de calidad ambiental - la Flor (Figura 26). El programa fue establecido en 1992 para alentar a las empresas para comercializar productos y servicios que cumplan con altos estándares de desempeño y calidad ambiental. El sistema voluntario cubre 26 tipos de productos y servicios, con los grupos ampliándose continuamente. Estos incluyen productos de limpieza, equipos electrónicos, productos de papel, textiles, etc. La etiqueta se aplica sólo a las marcas más ecológicas dentro de cada grupo de productos. Los criterios de etiqueta ecológica de la UE se basan en considerar las preocupaciones ambientales, tales como el consumo de energía, sustancias tóxicas, el reciclado y la prevención de residuos. Antes de que un producto obtenga la etiqueta ecológica de la UE, se efectúan estudios sobre el impacto ambiental durante su ciclo de vida - desde la extracción de materias primas, pasando por la fabricación, distribución (incluyendo el envasado), usos por el consumidor y por último el desecho. La etiqueta sólo se concede después de la verificación por un organismo independiente de que el producto cumple con los altos estándares ambientales y de desempeño. La etiqueta ecológica de la UE se reconoce actualmente en los 27 Estados miembros de la UE, así como en Noruega, Liechtenstein e Islandia.



Figura 26 – Etiqueta ecológica de la unión europea – EU Ecolabel

La finalidad de los criterios de la etiqueta ecológica de la EU, en particular para los lubricantes, es fomentar los productos que reduzcan los daños a las aguas y el suelo durante su uso, y den lugar a una disminución de las emisiones de CO₂. Los criterios de obtención de la etiqueta ecológica para un lubricante, son los siguientes:

- ❖ En el momento de solicitar la etiqueta ecológica no deberá haberse asignado al producto ninguna de las frases R, que indican riesgos para el medio ambiente o la salud humana según la Directiva 1999/45/CE.
- ❖ Se aportaran datos sobre la toxicidad acuática de los compuestos principales y el producto formulado final, utilizando los métodos OCDE 201, 202 y 203. La Tabla 3 muestra los valores máximos asignados por la EU.

Toxicidad acuática aguda	Fluidos hidráulicos	Grasas	Aceites de motosierra, agentes desengrasantes y demás lubricantes a pérdida total	Aceites para motores de tiempos
Producto formulado final (OCDE 201, 202 y 203)	100 mg/l	1 000 mg/l	1 000 mg/l	1 000 mg/l
Cada componente principal (OCDE 201, 202 y 203)	100 mg/l	100 mg/l	100 mg/l	100 mg/l

Tabla 3 – Valores máximos de la toxicidad acuática aguda

- ❖ El producto no contendrá sustancias que sean no biodegradables y/o potencialmente bioacumulativas. El cumplimiento de este criterio se acreditará facilitando informes que especifiquen la biodegradabilidad y que especifiquen el potencial de bioacumulación de cada sustancia constituyente del producto final. Se considera que una sustancia es biodegradable a largo plazo (en condiciones aeróbicas) si en un estudio de biodegradación de 28 días según el método OCDE 301 A-F o métodos equivalentes, se consiguen los siguientes niveles de biodegradación:
 - en los ensayos según el método OCDE 301 basados en el carbono orgánico disuelto 70 %,
 - en los ensayos según el método OCDE 301 basados en el agotamiento del oxígeno o la formación de dióxido de carbono 60 % de la máxima teórica.
- ❖ El producto formulado tendrá un contenido de carbono derivado de materias primas renovables que será:
 - R(%) 50 % (m/m) para los aceites hidráulicos
 - R(%) 45 % (m/m) para las grasas
 - R(%) 70 % (m/m) para los aceites de motosierras, los agentes desengrasantes y otros lubricantes a pérdida total
 - R(%) 50 % (m/m) para los aceites de motores de dos tiempos.

El contenido de carbono derivado de materias primas renovables R(%) se calcula mediante la siguiente ecuación (Ec. 1),

$$\text{Ec. 1} \quad R(\%) = \frac{C_o}{C_t}$$

Donde,

C_o = número de átomos de carbono en el compuesto derivados de aceites vegetales o grasas animales

C_t = número total de átomos de carbono en el compuesto

Para la obtención de la etiqueta ecológica de la UE, un producto deberá cumplir todos los requisitos descritos anteriormente.

3.2. Biolubricantes de 1ª generación

Si examinamos detenidamente los tipos de compuestos usados en la actualidad como aceites base de lubricación, se puede observar que muchos de ellos no cumplen todos los requisitos necesarios para la obtención de la etiqueta ecológica de la EU, son:

1. Baja toxicidad
2. Elevada biodegradabilidad B(%)
3. Alta renovabilidad R(%)

Los aceites minerales y las polialfaolefinas no podrían obtener esta etiqueta por dos razones. La primera es que su contenido de carbono derivado de materias primas renovables R(%) es cero, ya que su origen es petroquímico. Por otra parte la biodegradabilidad B(%) de este tipo de aceites es del 15 al 35 % (Aluyor, et al., 2009A).

La alta renovabilidad R(%) y biodegradabilidad B(%) de los aceites vegetales son sus puntos más fuertes para su uso industrial. Con unas biodegradabilidades establecidas en el rango del 70 al 100%, una renovabilidad del 100 % y una baja toxicidad, su respeto al medio ambiente no está en duda. El desafío es la mejora de su rendimiento en usos industriales; específicamente en lo relativo a su estabilidad oxidativa y punto de fluencia, que en general no cumplen los requerimientos(Aluyor, et al., 2009B).

El desarrollo de los ésteres sintéticos ha permitido la obtención de productos similares a los aceites vegetales, pero óptimos para los procesos industriales(Uosuakainen, et al., 1998). Estudios comparativos de distintos aceites muestran la gran biodegradabilidad B(%) de la mayoría ésteres sintéticos(Aluyor, et al., 2009B). La renovabilidad R(%) de los ésteres sintéticos oscila entre el 0% y el 80% según los ácidos y alcoholes utilizados en su síntesis. Gran parte de la renovabilidad R(%) de los ésteres sintéticos se debe a los ácidos grasos y estos deben insaturados, mayormente de origen natural, para obtener unas buenas propiedades en frío. El uso de ácidos ramificados permite obtener una buena estabilidad química además de las buenas propiedades en frío, pero no existe gran variedad de estos ácidos que sean de origen natural como el ácido isoesteárico. Por ello es difícil encontrar productos que cumplan los requisitos de la etiqueta ecológica y que suplan la multitud de compuestos de origen petroquímico.

3.3. Ésteres ramificados como biolubricantes de 2ª generación

La obtención de biolubricantes de 2ª generación consiste en la sustitución de las insaturaciones presentes en los biolubricantes de 1ª generación por ramificaciones. La Figura 27 muestra la estructura química modelo de los biolubricantes de 1ª y 2ª generación. Los biolubricantes de 2ª generación se caracterizan por tener una ramificación R1 con una funcionalidad X con una longitud de cadena n_1 y una ramificación R2 con una funcionalidad Y con una longitud de cadena n_2 . La estructura primaria de biolubricante de 2ª generación viene dada por el alcohol R' que no tiene porque ser el mismo que R, que es el que forma la estructura primaria del biolubricante de 1ª generación.

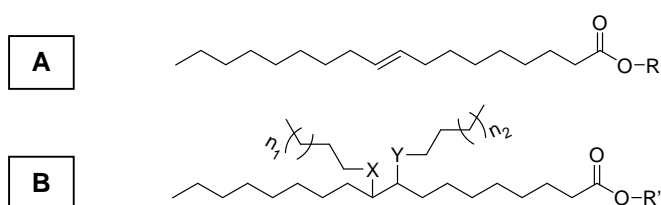


Figura 27 – Estructura química modelo para A) Biolubricantes de 1ª generación B) Biolubricantes de 2ª generación

Esta estructura química le confiere al producto una gran estabilidad oxidativa debido a la ausencia de insaturaciones, pero manteniendo unas buenas propiedades en frío, debido al impedimento estérico causado por las ramificaciones.

4. MODIFICACIONES QUÍMICAS DE LOS ACEITES VEGETALES

4.1. Esterificación

La reacción de esterificación consiste en la reacción entre un ácido y un alcohol para formarse un éster y agua (March, 2001), mientras que la reacción inversa se llama hidrólisis (Figura 28). La gran diversidad de ácidos y alcoholes que pueden ser combinados permite la obtención de ésteres con distintas propiedades finales. Esta reacción puede ser llevada a cabo mediante catálisis ácida, alcalina o enzimática y normalmente se realiza en ausencia de disolventes orgánicos.

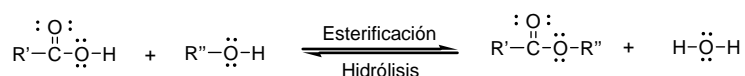


Figura 28 – Reacción de esterificación / hidrólisis de los ácidos grasos

La constante de equilibrio para una reacción de esterificación puede expresarse según:

$$\text{Ec. - 1} \quad K_E = \frac{[\text{R}'\text{COOR}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{R}'\text{COOH}][\text{R}'\text{OH}]}$$

Con objeto de maximizar el rendimiento de la esterificación se utilizan distintas estrategias dependiendo de los puntos de ebullición de los reactivos utilizados en la reacción (Hoydonckx, et al., 2004):

- Puntos de ebullición cercanos al del agua: Adición de un reactivo en exceso siempre que sea fácil eliminarlo del producto final, normalmente el más volátil. Debido a que usualmente se requieren productos con una baja acidez, las esterificaciones se llevan siempre a cabo con un ligero exceso de alcohol.
- Puntos de ebullición mayores al del agua: La eliminación del agua utilizando vacío permite desplazar el equilibrio de reacción para favorecer la formación del éster. Si la temperatura de reacción es muy elevada se utilizará una corriente de nitrógeno para evitar la oxidación de los productos y favorecer la eliminación del agua por arrastre de vapor.

La Figura 29 muestra distintos tipos de reacción de inter-esterificación,

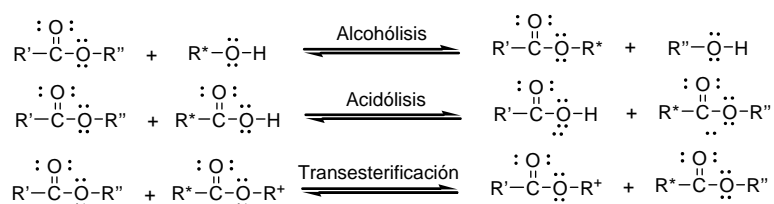


Figura 29 - Reacciones de inter-esterificación

Las reacciones de inter-esterificación consisten en la reacción de un éster con otro compuesto (March, 2001). La reacción entre un éster y un alcohol se llama alcoholólisis, entre un éster y un ácido se llama acidólisis, y entre dos ésteres distintos se llama transesterificación.

4.1.1. Esterificación con catálisis química

Las reacciones de esterificación pueden llevarse a cabo por catálisis alcalina o ácida, dependiendo de los productos de partida utilizados y los requerimientos de los productos finales. La Figura 30 muestra el mecanismo de la reacción por catálisis básica. El anión hidroxilo permite la formación del alcóxido (1), que ataca al carbono del grupo carboxilo formándose un intermedio de reacción con oxianión inestable (2), que permite la formación del enlace éster y salida del un anión hidroxilo (3).

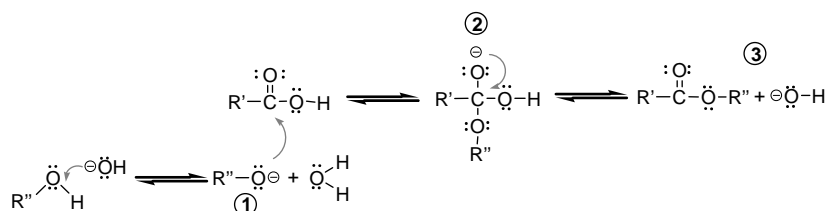


Figura 30 – Mecanismo de esterificación con catálisis básica

La Figura 31 muestra el mecanismo de esterificación por catálisis ácida, donde el protón ataca primero al oxígeno del grupo carboxilo formándose un intermedio de reacción carbocationico que es atacado por el oxígeno del alcohol y, después de la transposición de un protón y la eliminación del hidroxilo, rinde el éster deseado.

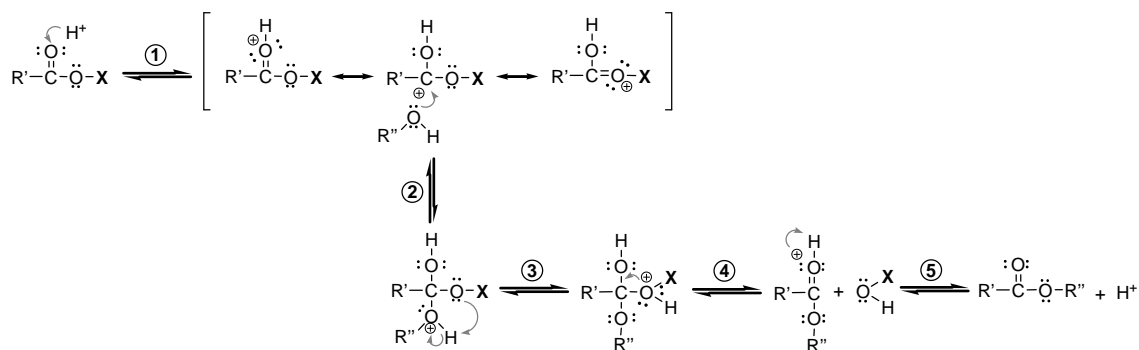


Figura 31 – Mecanismo de esterificación con catálisis ácida

Los mejores catalizadores son los que permiten cumplir con los siguientes requerimientos (Hoydonckx, et al., 2004):

- Las reacciones deberían ser ejecutadas con cantidades equimolares de ácido y alcohol, en vez de un exceso de uno o de ambos reactivos.
- Es conveniente llevar a cabo la reacción a bajas temperaturas, y en condiciones suaves, casi neutro, por lo que la reacción puede proceder, incluso en presencia de grupos reactivos con ácidos.
- El catalizador debe ser fácilmente eliminable de los productos y reutilizable.

Los catalizadores que se suelen emplear son los siguientes:

- Ácidos o bases de Brønsted: los ácidos de este tipo son los catalizadores más utilizados para la esterificación industrial, ya que no se ven afectados por la ácidos libres, entre ellos: el ácido sulfúrico (H₂SO₄), clorhídrico (HCl), p-toulouensulfónico, metansulfórico y fosfórico (Figura 32). El

uso de este tipo de catalizadores permite trabajar a bajas temperaturas pero puede provocar la corrosión de los equipos y la dificultad de obtención de productos con una baja acidez. Su eliminación se realiza mediante neutralización y/o lavados con agua.

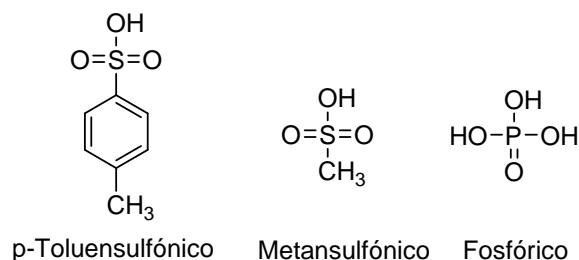


Figura 32 – Ácidos comúnmente utilizados en la catálisis de esterificaciones

Por otra parte los catalizadores alcalinos se utilizan mayormente en las reacciones de inter-esterificación industrial, debido a su incompatibilidad con los ácidos libres, entre ellos: la sosa (NaOH) y la potasa (KOH), K_2CO_3 , metales alcalinos o sus alcóxidos y entre las bases orgánicas la 4-(dimetilamino)piridina (Figura 33).

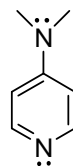


Figura 33 – Estructura química de la 4-(dimetilamino)piridina

Las esterificaciones con catálisis alcalina permiten la obtención de altos rendimientos en tiempos de reacción cortos y bajas temperaturas. Por otra parte pueden catalizar reacciones de pequeñas cantidades de aldehídos y cetonas presentes en los reactivos, dando lugar a productos finales con colores rojizos muy fijados (condensación aldólica). El principal problema de la utilización de catalizadores alcalinos es el uso de reactivos con un alto índice de acidez, ya que el catalizador se consumirá en su neutralización y se formaran jabones, y consecuentemente emulsiones, que dificultaran mucho la manipulación del crudo de reacción.

- Ácidos o bases de Lewis: pueden ser preferibles a los ácidos de Brønsted por varias razones, por ejemplo, con el fin de evitar la deshidratación del alcohol o de racemización causada por el ácido de Brønsted, o, con el fin de crear las condiciones que sean compatibles con los grupos lábiles con ácidos. Por otra parte, la distinción entre los ácidos de Lewis y Brønsted es a menudo difícil en una reacción con producción de agua, como en la esterificación, ya que los ácidos de Lewis pueden reaccionar con agua o un alcohol para formar ácidos de Brønsted (Hoydonckx, et al., 2004).

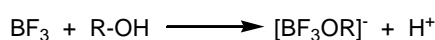


Figura 34 – Formación de un ácido de Brønsted a partir de la reacción de un ácido de Lewis (BF_3) con agua

Sin embargo varios grupos de ácidos de Lewis que contienen titanio, estaño, hafnio o circonio se aplican con claras ventajas frente a los ácidos de Brønsted (Cardosos, et al., 2008). A pesar de su menor actividad catalítica, que provoca un aumento de la temperatura de reacción, no son tan corrosivos como los ácidos de Brønsted y pueden ser eliminados por filtración o lavado con agua.

- Resinas o tierras intercambiadoras de iones (ácidas o alcalinas): Las resinas de intercambio iónico son catalizadores sólidos bien conocidos, que poseen una alta acidez con una estructura macroporosa (Ganapati, et al., 2004). Las resinas ácidas muestran algunas ventajas sobre los ácidos líquidos como por ejemplo: menores problemas de corrosión del acero inoxidable, alta actividad catalítica, selectividad, facilidad de separación de la mezcla de reacción (que requieren la filtración solamente), fácil uso y manipulación. Algunas de las resinas más utilizadas son: Filtrol-24 (Engelhard, América), K-10 (Aldrich, América), Indion-130 (Ion Exchange Ltd, Mumbai), Amberlyst-15 y Amberlyst-36 (Rohm and Hass, América), Deloxane ASP (Degussa AG, Alemania).

4.1.2. Esterificación con catálisis enzimática

Las lipasas son “glicerol-éster hidrolasas” (E.C. 3.1.1.3) cuya función biológica es catalizar la hidrólisis en medio acuoso de los triglicéridos en di- y mono-glicéridos, ácidos grasos y glicerina. Están presentes en la mayoría de los tejidos animales y vegetales, pero también en numerosos microorganismos, en los que juega un papel importante en el metabolismo de las grasas. La Figura 35 muestra la estructura tridimensional de la lipasa de *Cándida Antarctica*, una de las más utilizadas en la industria. Las lipasas están entre las enzimas más utilizadas en la transformación de productos grasos, debido a que reconocen una gran variedad de sustratos y pueden catalizar diferentes reacciones como por ejemplo hidrólisis o formación de enlaces éster, interesterificaciones (alcoholisis, acidólisis y transesterificaciones) aminólisis, peroxidaciones y epoxidaciones. Las lipasas pueden discriminar de forma selectiva a los alcoholes primarios y secundarios, así como la estructura de los grupos acilo (por el número de carbonos así como por el número y posición de los dobles enlaces).

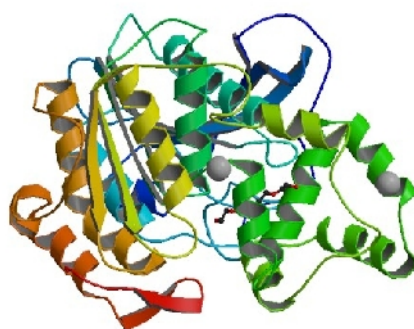


Figura 35 – Estructura Tridimensional de un la lipasa de *Cándida Antarctica*

Todas las lipasas se caracterizan por la presencia de tres aminoácidos (Aspartato, Histidina y Serina) en el centro activo, conocidos como la tríada catalítica. La Figura 36 muestra el mecanismo de reacción de las lipasas, donde el residuo Serina actúa como agente nucleófilo y los dos otros aminoácidos participan en el equilibrio de cargas durante la transformación catalítica. El primer paso es la formación de un intermedio tetraédrico por ataque nucleófilo del grupo carbonilo de un ácido graso o éster (1). Después de la estabilización del intermedio por los grupos amida (2), se obtiene la unión carbono-oxígeno, formándose el intermedio acil-enzima y liberándose agua o un alcohol, dependiendo del sustrato utilizado (3). Seguidamente se realiza otro ataque nucleófilo por un alcohol sobre el complejo acil-enzima (4) que forma un segundo intermedio tetraédrico (5) que por el reordenamiento de las cargas se regenera la Serina y se libera un ácido graso o un éster.

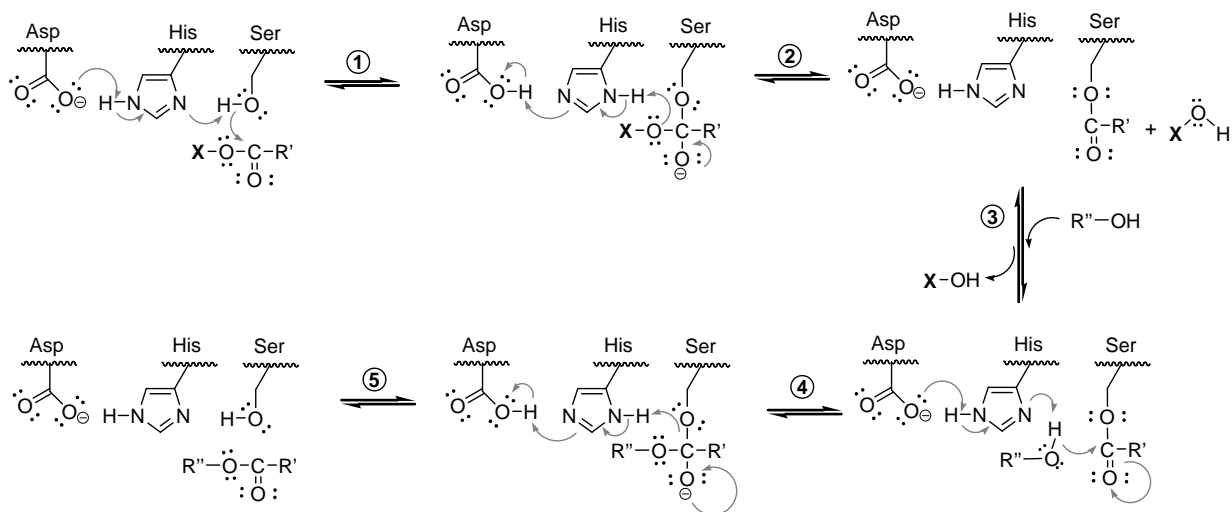


Figura 36 – Mecanismo de esterificación con catálisis enzimática mediante lipasa

En la naturaleza las lipasas son solubles en medio acuoso e hidrolizan aceites muy hidrofóbicos que se encuentran en forma de emulsiones o gotas. Para resolver esta situación muchas comparten una misma característica: en medio acuoso, entorno altamente hidrofílico, tienen el centro activo protegido por una cadena polipeptídica llamada “tapa” o “solapa” que en presencia de una gota de aceite, se abre y permite la interacción del centro activo altamente hidrofóbico. Este proceso se llama “activación interfacial” de las lipasas y es muy importante en su uso como biocatalizadores (Figura 37).

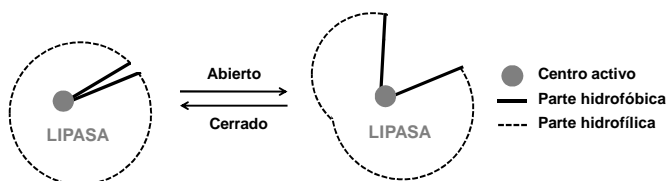


Figura 37 – Activación interfacial de las lipasas

Las lipasas están entre las enzimas más utilizadas en la industria debido a su capacidad de funcionar en sistemas acuosos u orgánicos, en forma libre o inmovilizada (Figura 38) y sin la necesidad de cofactores ni coenzimas en la mayoría de los casos. Este hecho permite trabajar utilizando distintos medios de reacción como: enzima libre en medio acuoso, enzima libre en medio bifásico acuosa-orgánico, enzima inmovilizada en medio orgánico o enzima libre en forma de micelas inversas. Muchas lipasas comerciales de varios microorganismos se encuentran disponibles en diferentes formatos: inmovilizado, polvo liofilizado o disolución (Tabla 4).

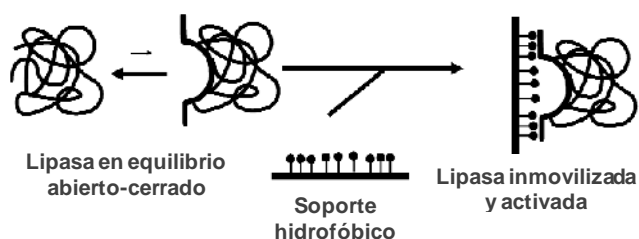


Figura 38 - Inmovilización de lipasas en un soporte hidrofóbico

Nombre Comercial	Tipo de Enzima	Productor	Uso
Lecitase Ultra	Pancreatica porcina	Novozyme	Desgomado de aceites
Lipase A "Amano" 12	<i>Aspergillus niger</i>	Amano Enzyme	Selectividad-1,3; hidrólisis de grupos acilo de cadena corta
Lipase AK 20 "Amano"	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	Amano Enzyme	"Random"; alta estabilidad térmica
Lipase AYS "Amano"	<i>Candida rugosa</i>	Amano Enzyme	"Random"; hidrólisis de grupos acilo de cadena media
Lipase CLEC	CLEC de destinas lipasas ^a	Altus	Modificación estereoquímica de lípidos
Lipase F-AP 15 "Amano" 15	<i>Rhizopus oryzae</i>	Amano Enzyme	Selectividad-1,3; hidrólisis de grupos acilo de cadena corta y media
Lipase G "Amano"	<i>Penicillium camembertii</i>	Amano Enzyme	Hidrólisis de MAG y DAG
Lipase L9	<i>Rizomucor miehei</i> ^b	Biocatalytics	Selectividad-1,3; interesterificación
Lipase M "Amano" 10	<i>Retithrips javanicus</i>	Amano Enzyme	Selectividad-1,3; eliminación de trazas de TAG en proteínas
Lipase PS-C-II	<i>Burkholderia cepacia</i> ^b	Amano Enzyme	enantioselectiva; alta estabilidad térmica
Lipase R "Amano" G	<i>Penicillium roquefortii</i>	Amano Enzyme	Selectividad-1,3; hidrólisis de grupos acilo de cadena corta y media
Lipolase	<i>Thermomyces lanuginosa</i>	Novozyme	Estable a alta temperatura y pH; útil para síntesis e hidrólisis
Lipoxygenase	Soybean	Sigma-Aldrich	Formación de hidroperóxidos
Lipozyme RM IM	<i>Rizomucor miehei</i> ^b	Novozyme	Selectividad-1,3; alta estabilidad térmica
Lipozyme TL IM	<i>Thermomyces lanuginosa</i> ^b	Novozyme	Selectividad-1,3; interesterificación
Novozym 435	<i>Candida antarctica</i> ^b	Novozyme	"Random"; alta estabilidad térmica

Tabla 4 – Lipasas comerciales (Hayes, 2004)

4.1.3. Uso de cloruros de ácidos, ésteres de vinilo o anhídridos de ácido

La esterificación de algunos compuestos requiere de condiciones muy drásticas debido a la presencia de impedimentos estéricos, que aumentan dificultad de la reacción. Las reacciones de esterificación pueden ser llevadas a cabo utilizando ácidos activados en condiciones más suaves y sin la necesidad de ningún catalizador.

Los ácidos activados se caracterizan por tener un grupo carbonilo sustituido por un grupo fuertemente electronegativo, que produce una densidad de carga positiva en el carbono del carbonilo y permitiendo la reacción sin la necesidad de catálisis. Los ácidos activados también se caracterizan por tener un mejor grupo saliente que los ácidos normales, facilitando así la reacción. Por último, los ácidos activados permiten desplazar el equilibrio hacia la esterificación, debido a que al no producir agua, la reacción de hidrólisis no puede llevarse a cabo. Algunos de estos ácidos activados son los cloruros de acilo, los ésteres de vinilo y los anhídridos de ácido. La Figura 39 muestra las reacciones de esterificación utilizando este tipo de compuestos.

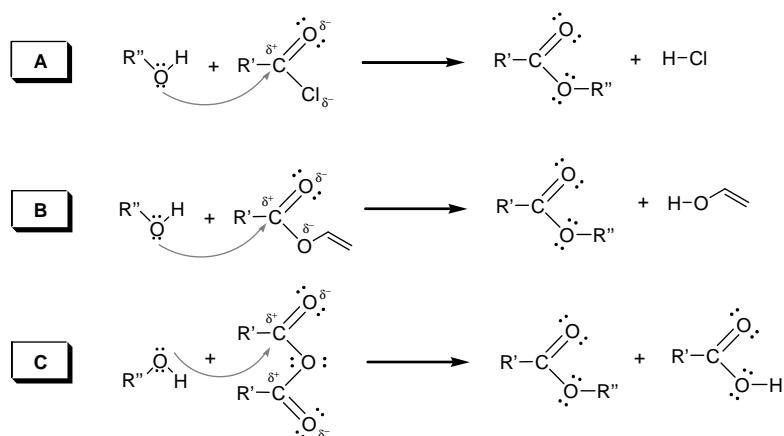


Figura 39 – Esterificación utilizando: A) cloruro de ácido B) éster de vinilo C) anhídrido de ácido

Los cloruros de acilo son muy reactivos en comparación con su análogo del ácido, el ion cloruro es un excelente grupo, mientras que el hidróxido de salir no es en condiciones normales. Las reacciones implicadas en la preparación de ésteres a través de cloruros de acilo) son rápidas e irreversibles, debido a la formación de ácido clorhídrico, por lo que esta estrategia es muy utilizada en la síntesis de ésteres impedidos. Los anhídridos ácidos tienden a ser menos electrófilos que los cloruros de acilo y sólo un grupo acilo se transfiere por la molécula de anhídrido de ácido, lo que conduce a una menor eficiencia átomo. El bajo costo, sin embargo, de anhídrido acético, la convierte en una opción común para las reacciones de acetilación. Los ésteres de vinilo son utilizados en las reacciones donde no se puede variar el pH ya que usando este compuesto se libera alcohol vinílico, que tautomeriza muy fácilmente a acetaldehído que tiene un bajo punto de ebullición y se elimina muy fácilmente del crudo de reacción.

4.2. La química del doble enlace

Los dobles enlaces son un grupo muy reactivo que permite un gran nombre de reacciones químicas, las más importantes para la obtención de ramificaciones serían las siguientes:

- ❖ **Adición:** Una reacción de adición, en sus términos más simples, es una reacción orgánica en la que dos o más moléculas se combinan para formar una más grande. Las reacciones de adición están limitadas a compuestos químicos con enlaces dobles o triples carbono-carbono. Existen dos tipos principales de reacciones de adición polar: adición electrofílica y adición nucleofílica. También existe una reacción de adición no polar, llamada adición por radicales libres.

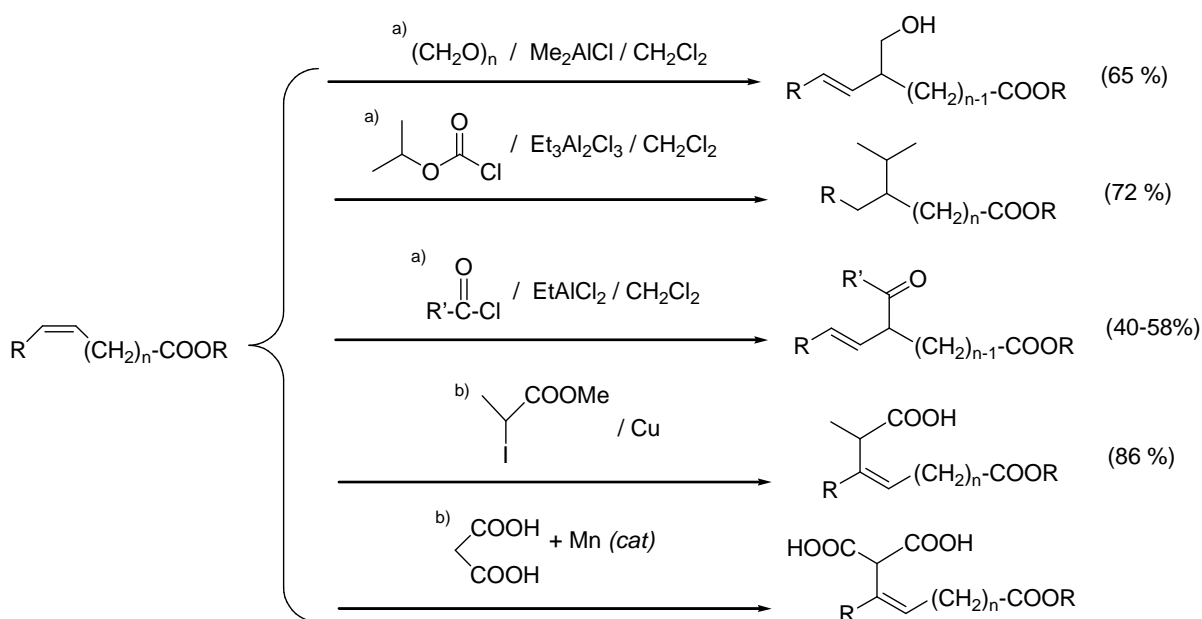


Figura 40 – Algunas reacciones de adición. A) (Biermann, et al., 2004) B)(Biermann, et al., 2000)

En la Figura 40 se pueden observar distintos productos obtenidos por la adición de distintos compuestos a los dobles enlaces de los ácidos grasos. Se puede observar que algunos de los productos obtenidos mantienen el grado de insaturación después de la adición, lo que implica que estos productos deberían ser hidrogenados en un paso posterior hasta su saturación. Una vez hidrogenados, los productos muestran ramificaciones o tienen grupos funcionales que permiten un nuevo paso de síntesis para la ramificación. Estos grupos funcionales son hidroxilo y carbonilo, que permitirían la ramificación a partir de una reacción de esterificación. La obtención de ramificaciones tipo éster permitiría la obtención de compuestos ramificados manteniendo todos los beneficios de este tipo de enlace (buenas propiedades lubricantes y biodegradabilidad).

Los puntos débiles de estas reacciones son la utilización de reactivos tóxicos, disolventes orgánicos, catalizadores caros y la obtención de conversiones relativamente bajas.

- ❖ **Oxidación:** La oxidación química significa la asimilación de oxígeno por los materiales orgánicos. Dependiendo del agente oxidante utilizado, catalizador y condiciones de reacción es posible obtener distintos compuestos finales de los cuales los más importantes en el presente trabajo son los epóxidos y los grupos hidroxilo. El grupo de epóxido es muy reactivo, lo que hace de los epóxidos un importante grupo de intermedios industriales para la obtención de dioles, hidroxiésteres, hidroxiéteres...

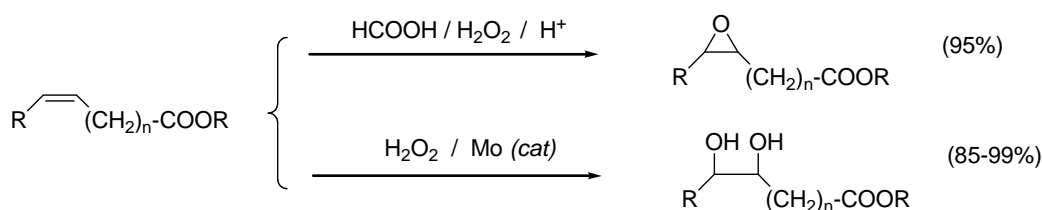


Figura 41 – Algunas reacciones de oxidación. (Biermann, et al., 2000)

Las reacciones de oxidación permiten obtener compuestos saturados con grupos funcionales aptos para obtener ramificaciones con un paso posterior de síntesis. La esterificación de los grupos hidroxilo o la apertura del anillo oxirano con un reactivo adecuado, permite la obtención de ramificaciones con unas buenas propiedades. Un punto fuerte de estas reacciones es su elevado rendimiento y que no se utilizan disolventes orgánicos durante el proceso sintético.

- ❖ Formación de ácidos cíclicos: La reacción de Diels-Alder entre ácido linoleico (dieno conjugado) y el ácido oleico permitiría obtener ácidos cíclicos ramificados.

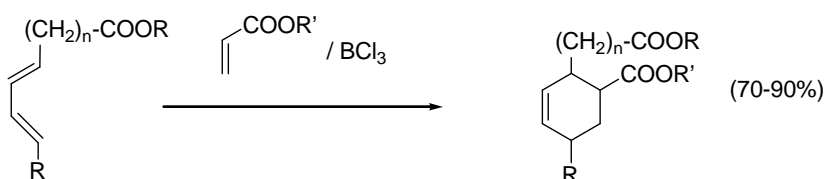


Figura 42 – Reacción de formación de ácidos cíclicos. (Biermann, et al., 2004)

La reacción de Diels-Alder permite obtener compuestos con un gran impedimento estérico, pero insaturados. Por ello estos productos deberían ser hidrogenados hasta su saturación. Por otra parte se ha demostrado que la presencia de anillos ciclohexénicos tiene un efecto negativo en las propiedades lubricantes.

De la comparación de los tipos de reacción disponibles para la sustitución de insaturaciones por ramificaciones se escoge la epoxidación. Esta elección es debida a su alto rendimiento, uso de reactivos medioambientalmente aceptables y la gran versatilidad del anillo oxirano como intermedio de reacción.

4.2.1. Epoxidación de las insaturaciones

Un epóxido es un éter cíclico con tres átomos en el anillo, provocando que las uniones del enlace éter sean muy tensas. Las tensiones del anillo hacen que los epóxidos sean más reactivos que los otros éteres (March, 2001). Los epóxidos se obtienen usualmente por el método de oxidación de Prileschajew, en el que las insaturaciones son convertidas en epóxidos mediante el uso de perácidos (Prileschajew, 1909). La Figura 43 muestra la reacción de epoxidación.

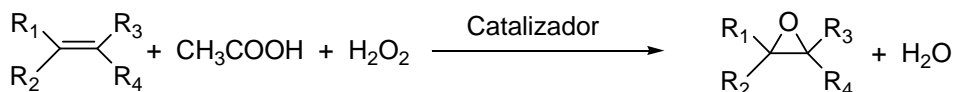


Figura 43 – Reacción de epoxidación mediante la formación de ácido peracético "in situ" utilizando peróxido de hidrogeno, ácido acético y un catalizador ácido.

Se ha progresado mucho en la epoxidación de los dobles enlaces presentes en los compuestos insaturados. Actualmente se ha pasado de una reacción incompleta y diversificada, a una reacción

cuantitativa, reproducible e industrial. Las mejoras han sido conseguidas mediante el uso “in situ” del ácido peroxiacético como dador de oxígeno, lo que resulta en un decremento en la peligrosidad de la reacción y una mejora económica (Carlson, et al., 1985). La reacción se lleva a cabo en medio ácido, utilizando un ácido carboxílico de cadena corta y soluble en agua, un catalizador y peróxido de hidrógeno como agente oxidante (Swern, 1949). Los ácidos carboxílicos que cumplen estos requisitos son el fórmico, acético, propiónico o el butírico, siendo el ácido acético el más utilizado industrialmente, que es oxidado a ácido peracético. La Figura 44 muestra el proceso de epoxidación en dos etapas, la primera consiste en la peroxidación del ácido carboxílico catalizada por un ácido de Brønsted y la segunda en la adición del oxígeno del perácido al doble enlace, etapa no catalizada.

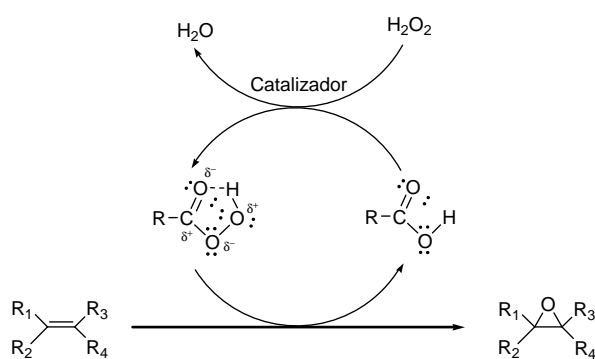


Figura 44 – Ciclo de epoxidación de las insaturaciones

La Figura 45 muestra el mecanismo de epoxidación, que se inicia con el ataque del perácido al doble enlace. Los perácidos tienden a adoptar una conformación de puente de hidrógeno y debido al alto grado de polarización resultante, un átomo de oxígeno altamente electrofílico es capaz de ser añadido a los alquenos para formar el anillo oxirano. Seguidamente, se sucede una reordenación de múltiples enlaces que acaba rindiendo un anillo oxirano donde se hallaba el doble enlace y un grupo ácido donde hallaba el perácido. Nótese que el oxígeno que forma el grupo carbonilo en el ácido final estaba en forma de hidroxilo en la forma perácida.

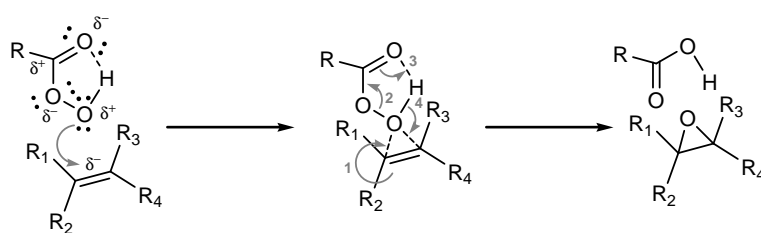


Figura 45 - Mecanismo de la reacción de epoxidación

La epoxidación puede ser catalizada por ácidos minerales (Goud, et al., 2006), resinas de intercambio iónico (Sinadinovi -Fišer, et al., 2001), metales (Rios, et al., 2005) o enzimáticamente (Tiran, et al., 2008). Las condiciones de la reacción de epoxidación deben seleccionarse cuidadosamente para evitar la apertura del anillo oxirano por ataque nucleófilo y la posible rotura de los enlaces éster por hidrólisis, para mantener la estructura primaria del biolubricante de 1ª generación.

4.2.2. Apertura del epóxido

El anillo oxirano es un grupo muy reactivo que puede sufrir un ataque nucleófilo y abrirse. La apertura del epóxido puede tener lugar mediante dos tipos de catálisis, ácida y alcalina. La Figura 46 muestra el mecanismo de apertura del anillo oxirano. En la apertura por catálisis ácida el protón ataca al epóxido formándose un intermedio oxicatiónico que es atacado por el nucleófilo, que su posterior desprotonación rinde un alcohol. Cuando el mecanismo sucede mediante catálisis básica, es el nucleófilo quien es activado en primer lugar mediante el ataque del ion hidroxilo, y éste es quien posteriormente ataca directamente al epóxido rindiendo un intermedio oxicatiónico. Dicho intermedio recupera un proton del medio para acabar rindiendo también el alcohol en trans.

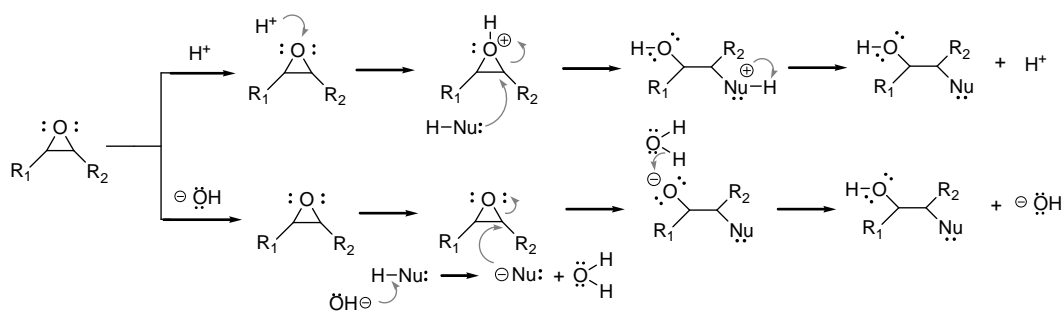


Figura 46 - Mecanismo de apertura del epóxido

4.2.3. Producción de las ramificaciones

El anillo oxirano es un grupo funcional muy lábil que puede ser abierto por ataque nucleófilo de distintos compuestos como alcoholes, ácidos grasos o agua. La apertura de anillo oxirano con estos reactivos permite obtener una ramificación (del tipo éter o éster) y/o grupos hidroxilo aptos para ser esterificados y producir una segunda ramificación. En la Figura 47 se puede observar que utilizando la estrategia de la epoxidación-apertura para la creación de ramificaciones, se pueden obtener 6 tipos distintos de compuestos mono- o di-ramificados.

Por ello utilizando la estrategia de epoxidación y apertura se pueden obtener 2 compuestos con ramificación del tipo éter y 3 tipos distintos de compuestos con ramificación éster, manteniéndose en todos los casos la estructura primaria del biolubricante de 1ª generación utilizado como producto de partida. Las ramificaciones introducidas son de los siguientes tipos:

- Tipo éter:
 - Mono-ramificación (A)
 - Di-ramificación asimétrica éter – éster (B)
- Tipo éster:
 - Mono-ramificación éster (C)
 - Di-ramificación simétrica éster – éster (D)
 - Di-ramificación asimétrica éster – éster (E)

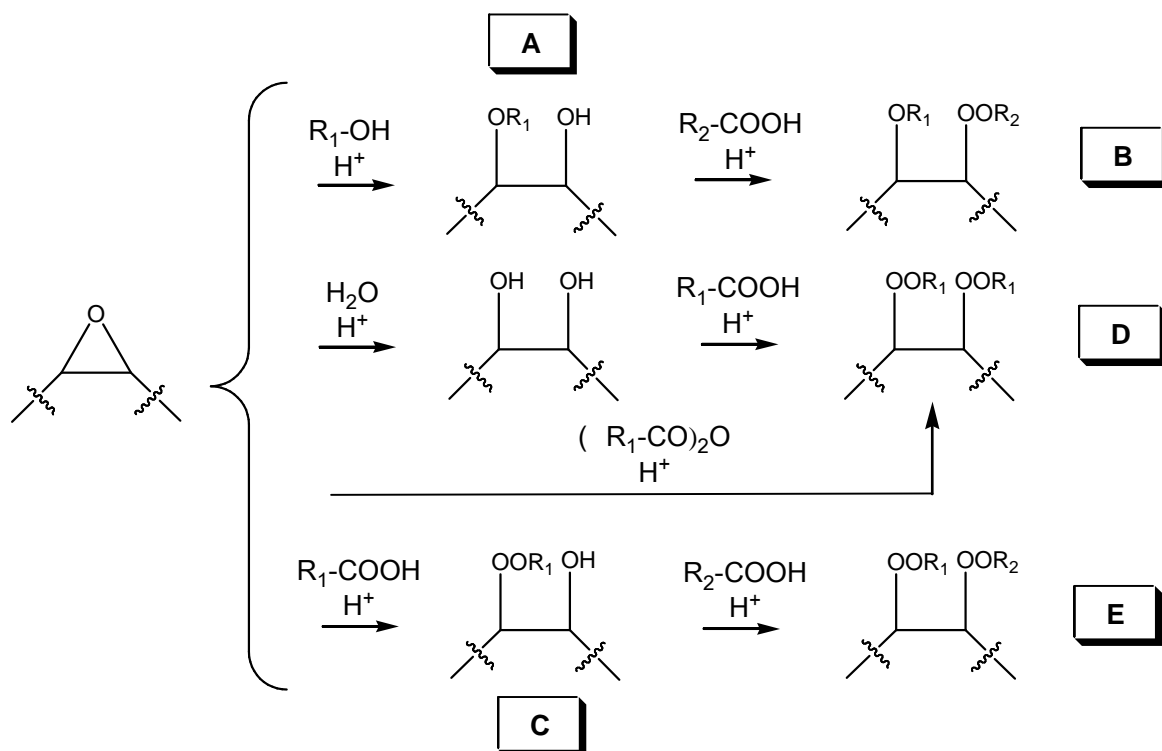


Figura 47 – Posibles estrategias de ramificación por apertura de anillo oxirano y posterior esterificación del hidroxilo libre, utilizando: A) alcohol y ácido graso iguales B) alcohol y ácido graso diferentes C) agua y ácido graso iguales ó anhídrido de ácido graso D) ácidos grasos diferentes.

La esterificación del hidroxilo libre es importante para obtener un producto con un bajo grado de hidroxilo libre (< 10 mg KOH / g muestra) y evitar sus efectos perjudiciales sobre las propiedades lubricantes, como un bajo índice de viscosidad o una mala demulsividad. Por ello los compuestos di-ramificados deberían tener unas mejores propiedades lubricantes que los compuestos mono-ramificados.

5. SÍNTESIS DE ESTERES RAMIFICADOS (ANTECEDENTES)

Existen diferentes rutas sintéticas descritas en la bibliografía y desarrolladas con la finalidad de obtener ácidos grasos con las insaturaciones substituidas por ramificaciones utilizando la estrategia de epoxidación apertura. Seguidamente se describen brevemente estas rutas.

5.1. Productos con ramificación tipo éter

La Figura 48 muestra la ruta sintética utilizada para obtener productos con una ramificación del tipo éter (Hwang, et al., 2001). El producto de partida es el biolubricante de 1ª generación del que se epoxidan las insaturaciones, para posteriormente abrir el epóxido mediante un alcohol en medio ácido para rendir un producto con mono-ramificación tipo éter (A). Debido a las condiciones de reacción de apertura se puede obtener una gran transesterificación, produciendo que la estructura primara del biolubricante de 1ª generación se pierda total o parcialmente. Para obtener una segunda ramificación el alcohol obtenido en la apertura del epóxido, se esterifica mediante el anhídrido de ácido en piridina, rindiendo el producto con di-ramificación asimétrica éter-éster (B).

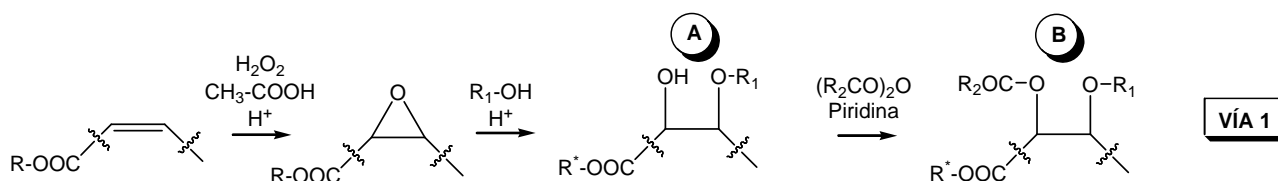


Figura 48 - Síntesis de ésteres con mono-ramificación tipo éter "Tipo A" y de ésteres con di-ramificación tipo éter - éster "Tipo B". Los productos pueden ser sintetizados con o sin elevada transesterificación. (VÍA 1)

Posteriormente se variaron las condiciones de reacción de la apertura del epóxido para obtener una menor hidrólisis y mantener la estructura primaria del biolubricante de 1ª generación (Hwang, et al., 2006).

5.2. Productos con ramificación tipo éster

5.2.1. Mono-ramificación éster

La Figura 49 muestra la ruta sintética utilizada para la obtención de mono-ramificaciones tipo éster (Salimon, et al., 2009A). El producto de partida es un ácido graso insaturado que se epoxida utilizando ácido fórmico y peróxido de hidrogeno en medio ácido. Se procede a la apertura del epóxido mediante un ácido graso para obtener la mono-ramificación tipo éster (C) y finalmente se esterifica el carboxilo libre del ácido graso inicial para otorgar la estructura primaria del biolubricante de 2ª generación.

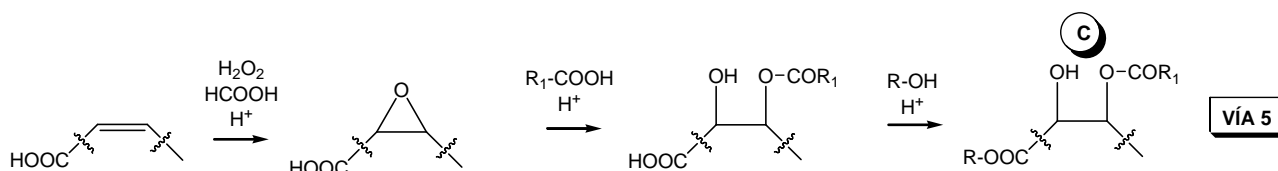


Figura 49 - Síntesis de ésteres con mono-ramificación tipo éster "Tipo C". (VÍA 5)

El producto final obtenido es un mono-éster ramificado con una única cadena de tipo éster y un hidroxilo libre. Utilizando ésta estrategia no es posible utilizar polialcoholes en la estructura primaria del biolubricante.

Por otra parte, la presencia de un hidroxilo libre vecinal con la ramificación producirá que parte del ácido graso libre lo esterifique formándose oligómeros.

5.2.2. Di-ramificación simétrica éster - éster

5.2.2.1. *Síntesis en 4 pasos*

La Figura 50 muestra la ruta sintética utilizada para la obtención de mono-ramificaciones tipo éster (Adhvaryu, et al., 2003B). El producto de partida es el biolubricante de 1ª generación que se epoxida para posteriormente abrir el anillo oxirano utilizando agua en medio ácido, obteniéndose un diol. Se utiliza el ácido perclórico con el fin de minimizar la hidrólisis de los enlaces éster de la estructura primaria y maximizar la apertura del epóxido. El diol obtenido en la apertura del epóxido, se esterifica mediante el anhídrido de ácido en piridina, para obtener la di-ramificación simétrica tipo éster (D).

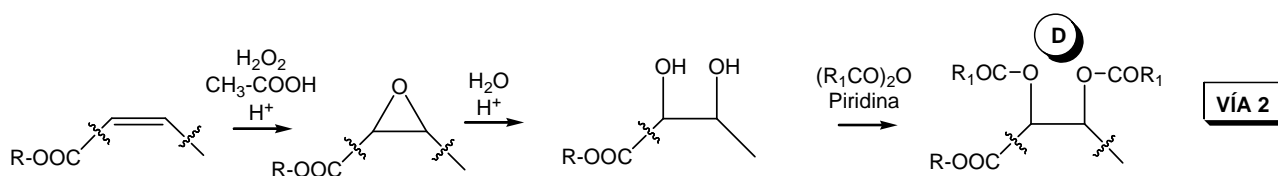


Figura 50 - Síntesis de ésteres con di-ramificación tipo éster – éster simétrica “Tipo D” en cuatro pasos. (VÍA 2)

5.2.2.2. *Síntesis en 3 pasos*

La Figura 51 muestra la ruta sintética utilizada para la obtención de mono-ramificaciones tipo éster (Erhan, et al., 2008B). El producto de partida es el biolubricante de 1ª generación que se epoxida para posteriormente abrir el anillo oxirano utilizando un anhídrido de ácido y trifloruro de boro dietil etearato como catalizador, para obtener la di-ramificación simétrica tipo éster (D).

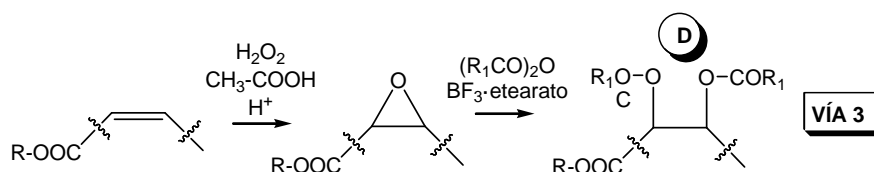


Figura 51 - Síntesis de ésteres con di-ramificación tipo éster – éster simétrica “Tipo D” en tres pasos. (VÍA 3)

5.2.3. Di-ramificación asimétrica éster – éster

La Figura 52 muestra la ruta sintética utilizada para la obtención de di-ramificaciones tipo éster-éster asimétricas (Kleinová, et al., 2008). El producto de partida es el biolubricante de 1ª generación del que se epoxidan las insaturaciones, para posteriormente abrir el epóxido mediante un ácido graso en medio ácido para rendir un producto con mono-ramificación tipo éster (C). Para obtener una segunda ramificación el alcohol obtenido en la apertura del epóxido, se esterifica mediante un cloruro de ácido en piridina, rindiendo el producto con di-ramificación asimétrica éster-éster (E).

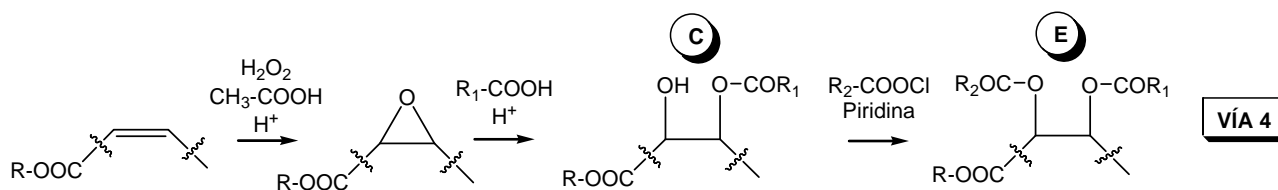


Figura 52 - Síntesis de ésteres con di-ramificación tipo éster – éster asimétrica “Tipo E” en cuatro pasos. (VÍA 4)

5.3. Comparación de las rutas sintéticas

Seguidamente se comparan las rutas sintéticas existentes para la obtención de ramificaciones a partir de la transformación de las insaturaciones presentes en los ácidos grasos (Figura 53). La estrategia utilizada en todas las vías es la utilización de un epóxido como intermedio de reacción, ya que es un grupo muy reactivo. El epóxido es susceptible a la apertura de anillo mediante un ataque nucleófilo utilizando agua, alcoholes, ácidos o sus anhídridos. Esta apertura permite obtener directamente ramificaciones con funcionalidad éter o éster, o grupos hidroxilo aptos para ser esterificados y obtener ramificaciones.

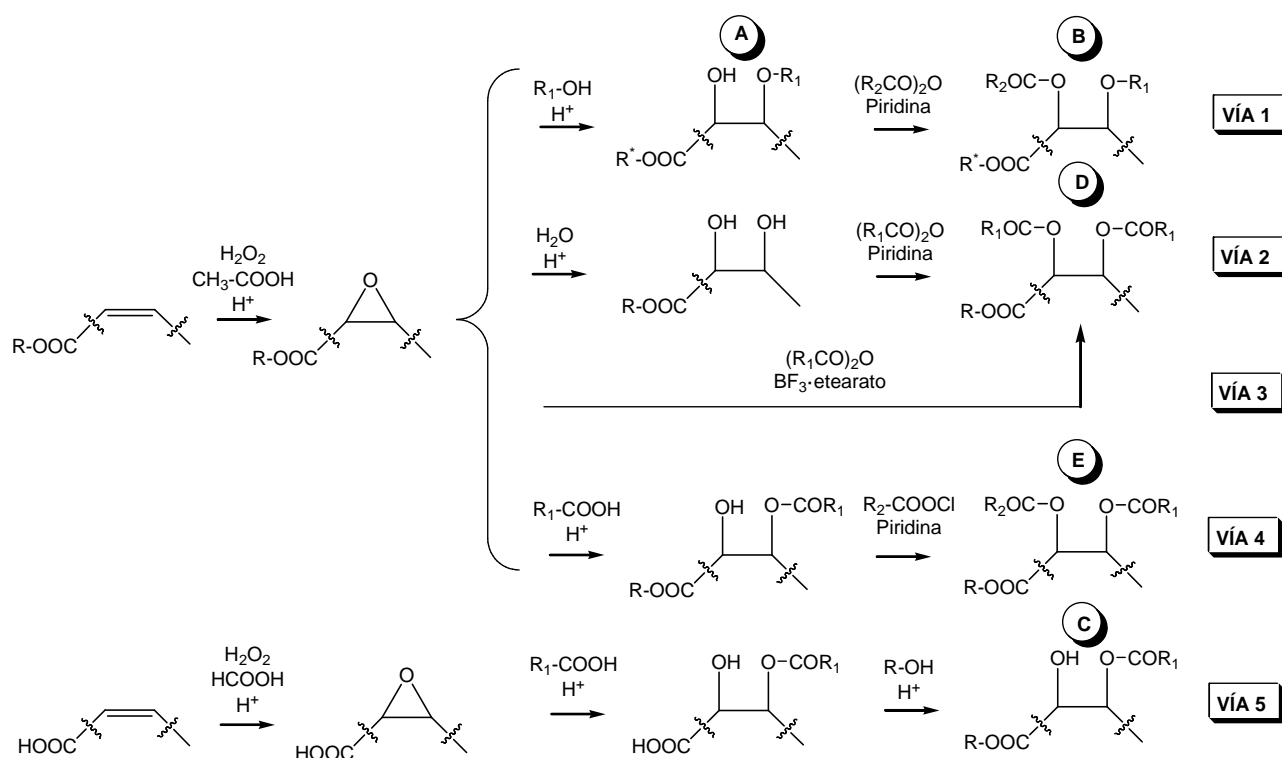


Figura 53 - Comparación de rutas sintéticas. R* = R o R₁ dependiendo del grado de transesterificación

Las 3 primeras estrategias descritas con anterioridad consisten en:

- 1) Utilización de ésteres de ácidos grasos insaturados, para la formación de un epóxido sobre los dobles enlaces.
- 2) Posterior apertura del epóxido:
 - a. Utilizando un alcohol en medio ácido para rendir un monool-éter. En esta reacción se produce la transesterificación parcial del triglicérido. Esterificación de los hidroxilos libres utilizando un anhídrido de ácido en piridina, rindiendo un éter-éster de cadenas de diferente longitud. (VÍA 1)
 - b. Utilizando agua en medio ácido para rendir un diol, el uso de ácido perclórico minimiza la hidrólisis del triglicérido, maximizando la apertura del epóxido. Esterificación de los hidroxilos libres utilizando un anhídrido de ácido en piridina, para rendir un di-éster

donde las dos cadenas laterales son iguales, manteniéndose la estructura inicial de triglicérido. (VÍA 2)

- c. Utilizando un anhídrido de ácido de cadena corta y trifloruro de boro dietil etearato como catalizador, para rendir un di-éster donde las dos cadenas laterales son iguales, manteniéndose la estructura inicial de triglicérido. (VÍA 3)
- d. Utilizando un ácido graso en medio ácido para rendir un monool-éster. Esterificación de los hidroxilos libres utilizando un cloruro de ácido en piridina, rindiendo un éster-éster de cadenas de diferente longitud. (VÍA 4)

La quinta vía sintética (VÍA 5) consiste en:

- 1) Utilización de ácidos grasos insaturados, para la formación de un epóxido sobre los dobles enlaces.
- 2) Apertura del epóxido con un ácido graso en medio ácido.
- 3) Se esterifica el carboxilo libre con un alcohol.

Utilizando las vías previamente descritas se obtienen 6 tipos productos finales de distintas características, que se puede observar en la Tabla 5.

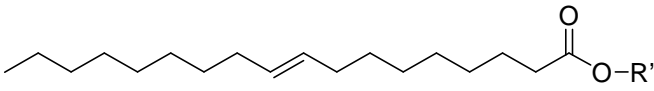
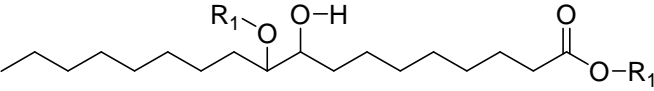
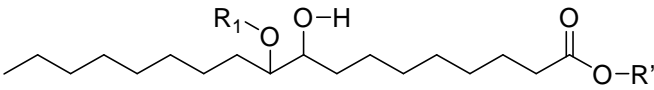
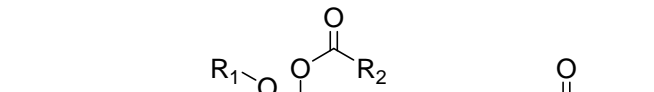
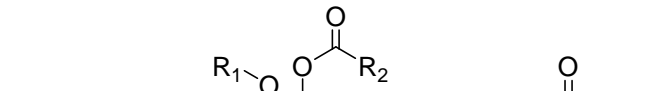
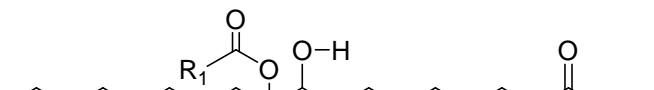
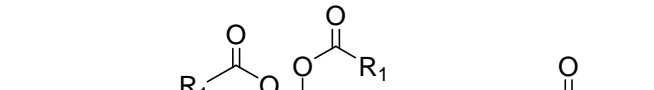
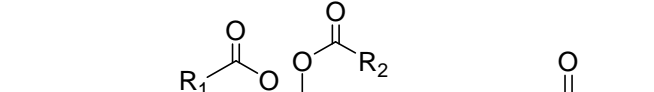
Tipo	Estructura
PRODUCTO DE PARTIDA	 <p style="text-align: center;">Biolubricante de primera generación</p>
TIPO A1 (VÍA 1)	 <p style="text-align: center;">Mono-ramificación tipo éter y elevada transesterificación</p>
TIPO A2 (VÍA 1)	 <p style="text-align: center;">Mono-ramificación tipo éter sin transesterificación</p>
TIPO B1 (VÍA 1)	 <p style="text-align: center;">Di-ramificación tipo éter-éster y elevada transesterificación</p>
TIPO B2 (VÍA 1)	 <p style="text-align: center;">Di-ramificación tipo éter-éster sin transesterificación</p>
TIPO C (VÍA 2 Y 3)	 <p style="text-align: center;">Mono-ramificación tipo éster sin transesterificación</p>
TIPO D (VÍA 5)	 <p style="text-align: center;">Di-ramificación tipo éster-éster simétrica</p>
TIPO E (VÍA 4)	 <p style="text-align: center;">Di-ramificación tipo éster-éster asimétrica</p>

Tabla 5 – Estructuras de los biolubricantes de 2ª generación existentes

OBJETIVOS

La obtención de biolubricantes de segunda generación requiere la eliminación de las insaturaciones con el fin de aumentar la estabilidad oxidativa de los compuestos, pero manteniendo unas buenas propiedades en frío. El objetivo del proceso químico desarrollado en el presente proyecto es la sustitución de los dobles enlaces presentes en un biolubricante de primera generación, por ramificaciones. Los compuestos ramificados, con estructuras tipo Figura 54, son esencialmente saturados y presentan impedimentos estéricos, por ello deberían mostrar una gran estabilidad química y unas buenas propiedades en frío. La innovación del proceso que se desarrolla consiste en la obtención de compuestos con ramificaciones de longitud controlable, que permiten la modulación de las propiedades de los productos obtenidos manteniendo una gran biodegradabilidad.

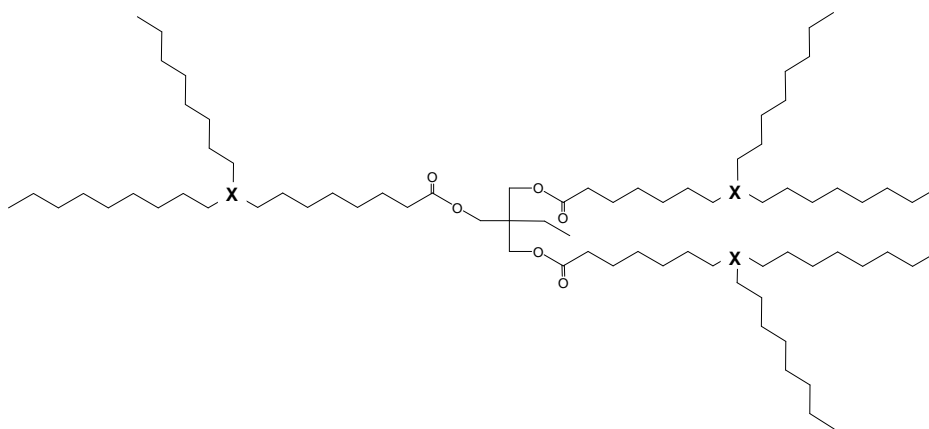


Figura 54 – Tri-éster ramificado de trimetilolpropano

Los objetivos específicos son:

1. Evaluar la química de los dobles enlaces en ácidos grasos para definir una estrategia sintética para la sustitución de las insaturaciones por ramificaciones. Realizar un estudio en profundidad de las reacciones seleccionadas en la estrategia.
 - a. Desarrollar un método de monitorización.
 - b. Establecer las condiciones y tiempos de reacción.
2. Realizar un proceso sintético completo con las siguientes condiciones:
 - a. Evitar el uso de disolventes orgánicos.
 - b. Realizar el proceso en un único reactor.
 - c. Proceso fácilmente escalable industrialmente.
3. Caracterizar las propiedades físicas y químicas de los productos sintetizados con el fin de realizar un estudio estructura-propiedades.
4. Comparar las propiedades lubricantes de los nuevos productos obtenidos con las de otros tipos de biolubricantes de 2ª generación descritos.
5. Estudiar la posibilidad de realizar el proceso mediante catálisis enzimática.

DESCRIPCIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

CAPÍTULO 1: Obtención de nuevos biolubricantes de 2ª generación

1. PRODUCCION DE NUEVOS COMPUESTOS RAMIFICADOS

Debido a la mayor diversidad de productos que permite la di-ramificación tipo éster – éster asimétrica, se decide estudiar el comportamiento de los productos con este tipo de ramificación (Tipo E en la Figura 47). La **Error! No s'ha trobat l'origen de la referència.** muestra la estructura química del nuevo tipo de compuesto que se estudiará, donde el alcohol R' será trimetilolpropano debido al interés de obtener productos de elevada viscosidad.

Kleinová et al. (2008) propone la una vía sintética en cuatro pasos (VÍA 4, Figura 52) con el objeto de obtener compuestos con di-ramificación éster-éster asimétrica (TIPO E). El proceso consiste en la epoxidación de las insaturaciones y la posterior apertura del anillo oxirano con un ácido graso en medio ácido, para obtener el monool-éster. Este intermedio de reacción es posteriormente esterificado con un cloruro de ácido graso obtener el producto di-ramificado asimétricamente. Esta vía requiere la epoxidación de las insaturaciones en condiciones estables, minimizando la apertura del anillo oxirano. La formación del monool-éster es una reacción secundaria de las reacciones de epoxidación realizadas en condiciones de apertura de anillo. La VÍA 4 puede ser simplificada a 3 pasos si se realiza la formación directa del monool-éster en la misma etapa de reacción y se evita la formación del epóxido estable.

Adecuándose las condiciones de la reacción de epoxidación (cantidad de reactivos, temperatura y tiempo de reacción) se puede obtener directamente el monool-éster, realizando la reacción de epoxidación y la apertura en un solo paso. La utilización de un ácido graso de cadena corta y soluble en agua en este paso, como el fórmico, acético, propiónico o el butírico, permitiría la obtención de una ramificación un monool-éster de 1 a 4 carbonos de longitud. Esta vía será la utilizada en la presente tesis para la obtención de los productos deseados (Figura 55).

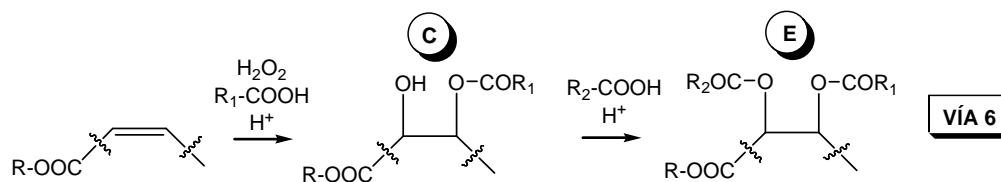


Figura 55 – Síntesis de ésteres con di-ramificación tipo éster – éster asimétrica “Tipo E” en cuatro pasos. (VÍA 6)

El nuevo proceso químico (VÍA 6) consta de 3 pasos de síntesis:

- 1- Esterificación de un ácido insaturado con un alcohol industrial para obtener el lubricante de primera generación que posteriormente se ramificará. En la presente tesis se ha elegido ácido de aceite girasol con alto contenido en oleico (AO) con una composición del 14.9% ácido palmítico, 3% ácido esteárico, 70% ácido oleico, 9.2% ácido linoleico y 0.4% ácido linolenico, y el trimetilolpropano (TMP) como productos de partida para rendir el tri-oleato de trimetilolpropano (OTMP).

- 2- Epoxidación de los dobles enlaces presentes en el biolubricante de 1ª generación, en condiciones de epoxidación y apertura simultanea para obtener el monool-éster. En la presente tesis se ha utilizado el ácido acético siempre en la reacción de epoxidación obteniéndose el monool-acetato del tri-oleato de trimetilolpropano (C2_OH).
- 3- El último paso del proceso consiste en la esterificación del hidroxilo presente en el monool-éster, obtenido en el paso anterior, con un ácido graso. En la presente tesis se ha esterificado el monool-acetato del tri-oleato de trimetilolpropano con distintos ácidos grasos lineales de una longitud de 6 a 18 carbonos, obteniendo el tri-oleato de trimetilolpropano acetato-éster (Cn_C2 donde "n" puede ser un número par entre 6 y 18).

La Tabla 6 muestra las estructuras químicas de los productos obtenidos en la presente tesis.

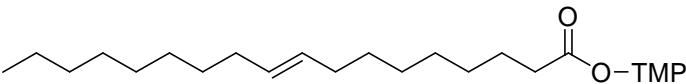
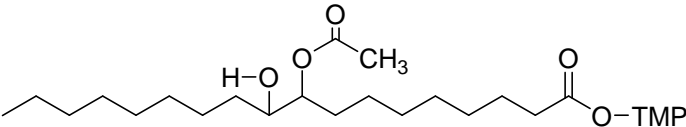
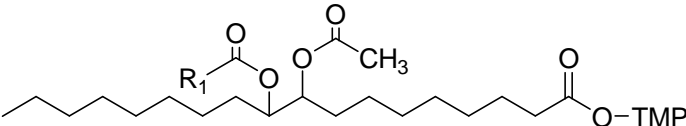
Producto	Estructura
OTMP	 <p>Oleato de trimetilolpropano</p>
OH_C2	 <p>Oleato de trimetilolpropano monool-acetato</p>
Cn_C2	 <p>Oleato de trimetilolpropano acetato-éster</p>

Tabla 6 - Estructura de los productos obtenidos en la presente tesis.

2. MONITORIZACIÓN DEL PROCESO SINTÉTICO

El proceso sintético consiste en dos esterificaciones y una epoxidación-apertura, donde los grupos funcionales presentes durante la transformación son los siguientes: carboxilo, alcohol, éster, insaturación y epóxido (Figura 56). El uso de productos de partida formados por mezclas de distintos compuestos dificulta en gran medida la caracterización de todos los compuestos formados durante el proceso sintético. Por ello, se debe seleccionar un método analítico que cuantifique los grupos funcionales presentes en el crudo de reacción de manera eficaz, sencilla y rápida; permitiendo la determinación de sus grados de conversión durante todo el proceso.

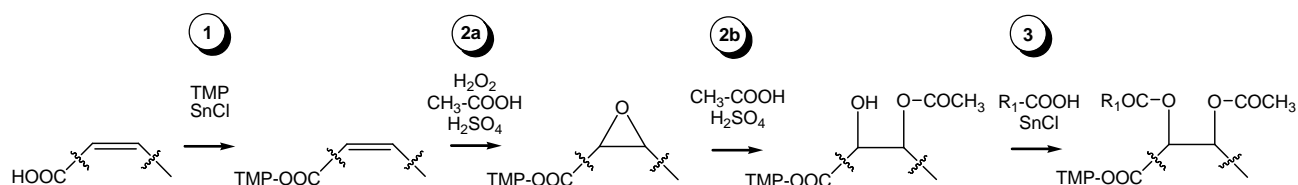


Figura 56 – Presentación esquemática de los grupos funcionales presentes en los distintos pasos de síntesis.

2.1. Selección de los métodos analíticos

2.1.1. Descripción de los ensayos

Los índices determinados son los siguientes:

- **Índice de Acidez:** Cantidad de mg de hidróxido potásico requeridos para neutralizar un gramo del material graso. Como parámetro químico, la acidez se refiere a la proporción de ácidos grasos libres que contiene el aceite, aunque también cuantifica todos los ácidos presentes. El método se basa en la disolución de la muestra en una mezcla de disolventes y valoración de los ácidos grasos libres mediante una solución etanólica de hidróxido potásico 0,1N.
- **Índice de Oxirano:** Los enlaces distorsionados del grupo oxirano tienen un gran carácter iónico, que permite la reacción con compuestos hidro-halogenados (HX). Éste método determina el oxígeno oxirano, que es el contenido en los grupos epóxido, disolviendo la muestra en un disolvente no acuoso, en este caso ácido acético o benceno, y valorándola directamente con ácido bromhídrico (HBr) 0,1N en ácido acético.
- **Índice de Hidroxilo:** Cantidad de mg de hidróxido potásico equivalente a los grupos hidroxilo en un gramo de material. Los grupos hidroxilo son acetilados con una cantidad conocida de anhídrido acético, utilizando 4-dimetilaminopiridina como catalizador. El exceso de anhídrido se descompone posteriormente mediante la adición de agua y el ácido acético formado se valora con una solución etanólica de hidróxido potásico 0,5 N.
- **Índice de Yodo:** El índice de yodo es la medida del grado de insaturación de un material graso. En la práctica, es determinado por la cantidad de halógeno absorbido por la muestra y se expresa como el peso de yodo absorbido por 100 gramos de material graso. Por estas razones se usan combinaciones de compuestos inter-halogénicos, como el mono-cloruro de yodo (ICI),

que se adicionan selectivamente a los dobles enlaces. Como disolvente se usa el tetracloruro de carbono que ha dado resultados más uniformes.

- Índice de saponificación: cantidad de hidróxido potásico, expresada en mg, que se precisa para saponificar un gramo de muestra. La muestra se calienta a reflujo con una disolución alcohólica de KOH durante un tiempo concreto, donde las condiciones seleccionadas dependen de la dificultad de saponificar el producto analizado. La selección del alcohol (etanol, hexanol, octanol...) permite aumentar la temperatura de reacción, el aumento de la normalidad del KOH (0.5N, 1N, 2N) permite la utilización de condiciones de saponificación más drásticas y el aumento tiempo de reacción permite tener saponificaciones cuantitativas. Una vez saponificada la muestra se valora por retroceso el exceso de KOH mediante una disolución acuosa de HCl de la misma normalidad que el KOH utilizado.

En la Tabla 7 se pueden observar las características más importantes de los diferentes ensayos, que permiten la cuantificación de los grupos funcionales más importantes presentes en la ruta sintética desarrollada en este trabajo. Los ensayos de acidez y oxirano son directos, mientras que los otros son por retroceso lo que implica la determinación de un blanco en su evaluación. Las unidades de acidez, hidroxilo y saponificación son las mismas, por tanto los valores de estos ensayos son directamente comparables. Todos los valores obtenidos son fácilmente convertidos a mol de grupo funcional por gramo de muestra.

Ensayo	Descripción			
	Tipo	Uso	Fórmula	Unidades
Acidez	Directa	Ácido libre	$I.A. = 5,61 * V / P$	mg KOH / g muestra
Oxirano	Directa	Epóxido	$I.O. = 0,16 * V / P$	g O / 100 g muestra
Hidroxilo	Retroceso	Hidroxilo libre	$I.H. = [(B - V) * 28,06 / P] + I.A.$	mg KOH / g muestra
Yodo	Retroceso	Insaturación	$I.Y. = (B - V) * 1,269 / P$	g I ₂ / 100 g muestra
Saponificación	Retroceso	Éster	$I.S. = [(B - V) * 56,1 * N / P] - I.A.$	mg KOH / g muestra

Tabla 7 - Descripción de los ensayos volumétricos. Dónde I.A. = índice de acidez, I.O. = índice de oxirano, I.H. = índice de hidroxilo, I.Y. = índice de yodo, I.S. = índice de saponificación, B = volumen del blanco (ml), V = volumen del ensayo (ml), P = peso de la muestra (g)

Los métodos originales para determinar cada índice son los descritos en las normas AOCS (ver parte experimental).

2.1.2. Adaptación de los ensayos a un valorador automático

El uso de un valorador automático, que determina el punto de equivalencia de la valoración mediante un electrodo, permite mejorar mucho la repetitividad de los ensayos. Cuando se usan este tipo de aparatos, el método original del ensayo puede sufrir alguna modificación para poder desarrollarlo correctamente. Un ejemplo de estas modificaciones es el cambio de disolvente en la determinación del índice de oxirano, utilizando ácido acético en vez de benceno para mejorar la estabilidad de la señal del electrodo de pH. Estos valoradores automáticos también pueden estar equipados con un muestreador, para automatizar también el análisis secuencial de muestras. Cuando se usa este complemento para el valorador automático, el ensayo original debe ser adaptado para trabajar en el de las vasijas utilizadas por el muestreador

automático. Los volúmenes y concentraciones de los reactivos utilizados en todos los ensayos han sido adaptados, cuando fuere necesario, para la utilización de un valorador automático equipado con un muestreador automático que utiliza vasijas de 100 ml. El primer paso es común para todos los métodos y consiste en la disolución de la muestra en el disolvente adecuado. La Tabla 8 recoge los disolventes utilizados en cada ensayo.

Ensayo	Preparación	
	Disolvente	Volumen (ml)
Acidez	Éter / Etanol (1:1)	60
Oxirano	Ácido acético	60
Hidroxilo	Tetrahydrofuran (THF)	25
Yodo	Tetracloruro de carbono	25
Saponificación	Etanol / Hexanol	35

Tabla 8 - Preparación de los ensayos volumétricos

El siguiente paso, que solo se lleva a cabo en las valoraciones por retroceso, es la utilización de algún reactivo en exceso para que reaccione con los grupos funcionales a determinar. Para ello se añade un reactivo a la muestra disuelta y se deja reaccionar durante un tiempo y unas condiciones concretas (45 °C para el hidroxilo, en oscuridad para el yodo y calentado a reflujo para la saponificación). Una vez realizada la reacción se añade un reactivo para preparar la muestra para la valoración. La Tabla 9 recoge los reactivos utilizados en la determinación de las valoraciones por retroceso.

Ensayo	Determinación				
	R1	V _{R1} (ml)	t (min)	R2	V _{R2} (ml)
Hidroxilo	Anhídrido acético 0,1N en THF	10	15	Agua	25
Yodo	ICl 0,1 N en Ácido acético	10	60	KI [10% p/p]	25
Saponificación	KOH 0,5 / 2 N en Etanol	25	variable	---	---

Tabla 9 - Determinación de los ensayos volumétricos. R1 – reactivo en exceso, V_{R1} – volumen del reactivo R1, t – tiempo de reacción del reactivo R1, R2 – reactivo secundario, V_{R2} – volumen del reactivo R2

Uno de los pasos más importantes en la adaptación de los métodos por retroceso, es la selección del tiempo que debe estar reaccionando el reactivo que se añade en exceso. Para determinar este tiempo se puede proceder de 2 maneras distintas:

- Utilizando un patrón del cual se sabe el valor exacto que debe obtenerse en el ensayo
- Utilizando un producto desconocido del cual se realiza el ensayo a distintos tiempos y se escoge el menor al que un aumento de tiempo de reacción no produce ningún cambio al valor del ensayo.

Para la determinación del tiempo de reacción en el presente trabajo se han utilizado 3 patrones con valores conocidos: trimetilolpropano (TMP) con un valor de índice de hidroxilo de 1346 mg KOH / g muestra, ácido oleico (AO) con un valor de índice de yodo de 76.6 g I₂ / 100 g muestra y tri-oleato de trimetilolpropano (OTMP) con un valor de índice de saponificación de 198.6 mg KOH / g muestra. Para el estudio del tiempo de saponificación de compuestos ramificados se han utilizado compuestos de los que se sabe los valores

teóricos: tri-oleato de trimetilpropano mono-ol-acetato (OH_C2) y tri-oleato de trimetilpropano palmitato-acetato (C14_C2) con un valor teórico del índice de saponificación de 345 y 508 mg KOH / g muestra respectivamente.

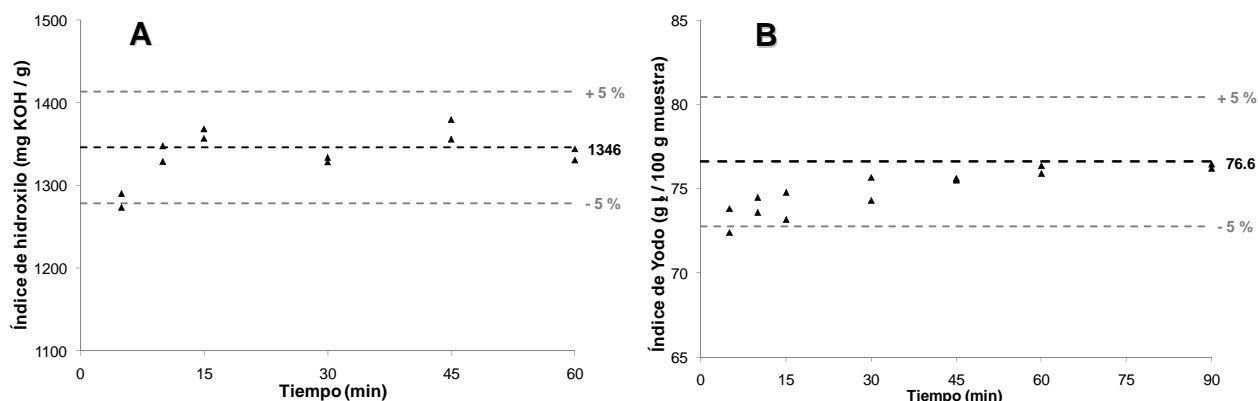


Figura 57 – Determinación del tiempo de reacción para los ensayos por retroceso. A) índice de hidroxilo; B) índice de yodo

La Figura 57 muestra el estudio del tiempo de reacción realizado para los ensayos del índice de hidroxilo e índice de yodo, utilizando trimetilpropano (TMP) y el ácido del aceite de girasol con alto contenido en oleico (AO) respectivamente como patrones. Se puede observar que en las condiciones realizadas, el ensayo del índice de hidroxilo puede ser realizado en 15 minutos y el del índice de yodo en 60 minutos. En estos tiempos los valores de los ensayos alcanzan el valor esperado para cada patrón.

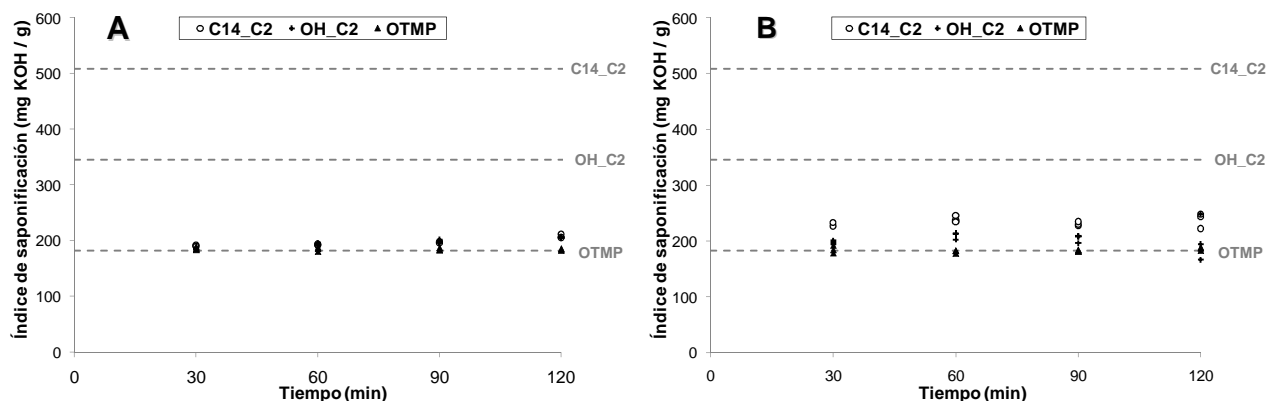


Figura 58 - Determinación del tiempo de reacción para el ensayo de saponificación. A) utilizando KOH 0.5N; B) utilizando KOH 2N

La Figura 58 muestra el estudio del tiempo de reacción realizado para el índice de saponificación utilizando oleato de trimetilpropano (OTMP), oleato de trimetilpropano mono-ol-acetato (OH_C2) y oleato de trimetilpropano laureato-acetato (C14_C2) como patrones. Se puede observar que este ensayo funciona muy bien para determinar los grupos éster de la parte del trimetilpropano (OTMP), pero no funciona para los grupos éster ubicados en medio de la cadena del ácido graso (OH_C2 y C14_C2). Los grupos éster ubicados en el trimetilpropano pueden ser esterificados satisfactoriamente en 30 minutos utilizando una disolución etanólica de KOH 0.5N, ya que se obtiene el valor esperado para el patrón OTMP. Por otro lado, los productos ramificados que deberían mostrar un valor mucho más elevado del índice de saponificación, muestran un valor parecido al OTMP. El uso de condiciones de reacción más drásticas con una disolución etanólica de KOH 2N tampoco mejoran los resultados del ensayo. La utilización de una disolución de KOH 0.5 y 2N en hexanol, para aumentar la temperatura de reacción, tampoco produce resultados satisfactorios.

De esta manera se demuestra que este tipo de ensayo solo permite determinar los grupos éster poco impedidos, como los ubicados en la glicerina, y no es útil para los grupos éster impedidos, como los ubicados en medio de la cadena del ácido graso. El paso final en la determinación de cualquier ensayo volumétrico es la valoración. Para ello se utiliza un reactivo de concentración conocida, que se adiciona hasta llegar al punto de equivalencia de la muestra. Este punto puede ser detectado mediante el uso de indicadores o potenciométricamente, en este trabajo todos los ensayos han utilizado la segunda.

La Tabla 10 recoge los agentes valorantes, los indicadores y los electrodos utilizados en los ensayos.

Ensayo	Valoración		
	Reactivo	Indicador	Electrodo
Acidez	KOH 0,1 N Etanol	Fenolftaleína	pH
Oxirano	HBr 0,5N Ácido acético	Azul violeta	pH
Hidroxilo	KOH 0,5 N Etanol	Timolftaleína	pH
Yodo	Na ₂ S ₂ O ₃ 0,1N	Almidón	Potencial
Saponificación	HCl 0,5N	Fenolftaleína	pH

Tabla 10 - Valoración de los ensayos volumétricos

2.2. Validación de los métodos analíticos

Debido a la modificación de los métodos originales para adaptarlos al uso de un valorador automático, las adaptaciones de éstos han sido validadas para encontrar su margen de linealidad y error de repetitividad. Los patrones usados en cada ensayo son: el ácido del aceite de girasol con alto contenido en oleico (AO) para el índice de acidez y el índice de yodo, trimetilolpropano (TMP) para el índice de hidroxilo, oleato de trimetilolpropano epoxidado (EOTMP) para el índice de oxirano, y oleato de trimetilolpropano (OTMP).

Para determinar el margen de linealidad (M_L) se representa el factor de respuesta (volumen reactivo valorante / moles de grupo funcional) frente el volumen de reactivo valorante, permitiendo visualizar el error del ensayo y determinar el margen de linealidad, ya que solo se considera dentro del margen si el factor de respuesta tiene menos de un 5% de desviación. En la Figura 59 se pueden observar los gráficos usado para determinar los márgenes de linealidad (M_L) del cada ensayo, donde se observa que los ensayos del índice de acidez, índice de oxirano e índice de yodo tienen un gran margen de linealidad, mostrando su gran independencia del peso de muestra utilizado. Por otra parte se puede ver que en el índice de hidroxilo no se pueden utilizar pesos de muestra demasiado elevados, ya que el factor de respuesta tiene una desviación mayor al 5%.

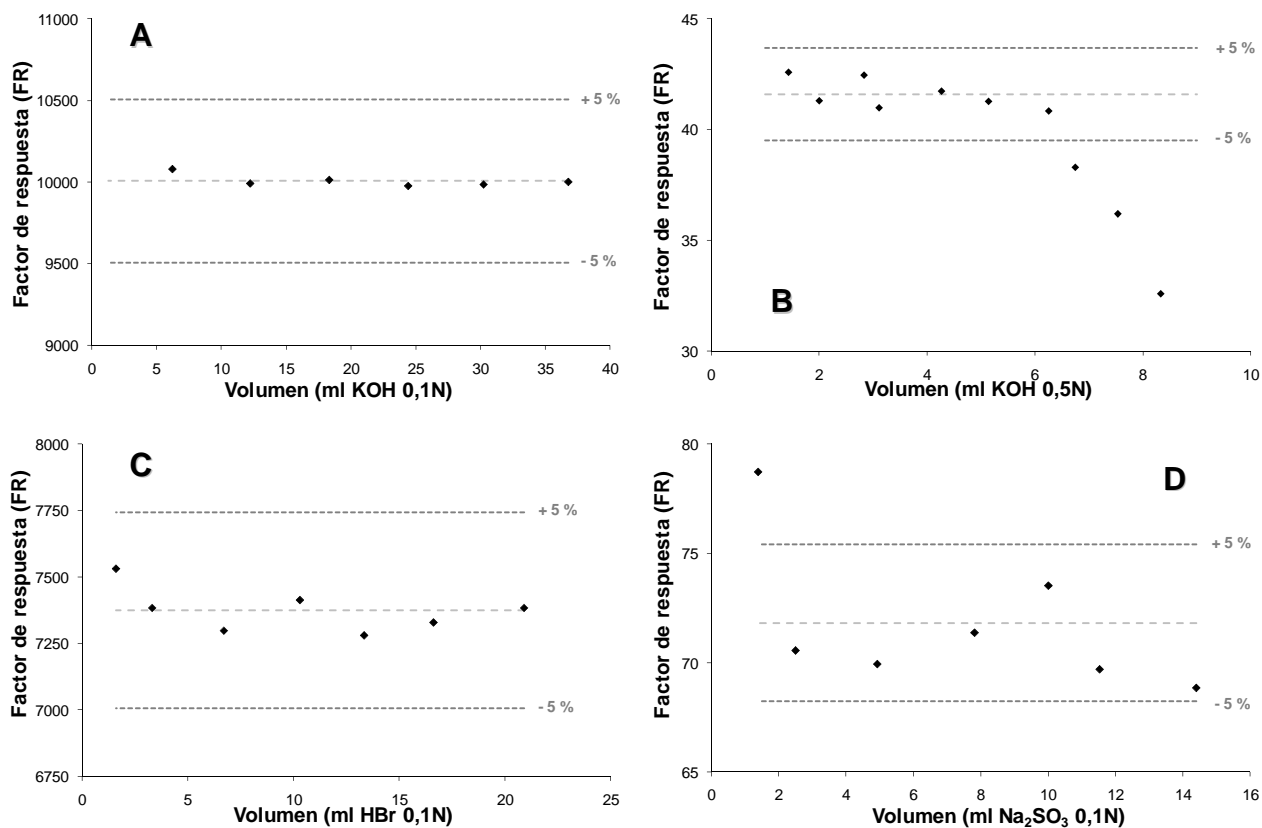


Figura 59 – Margen de linealidad (M_L) de todos los ensayos volumétricos. A) índice de acidez; B) índice de hidroxilo; C) índice de oxirano; D) índice de yodo.

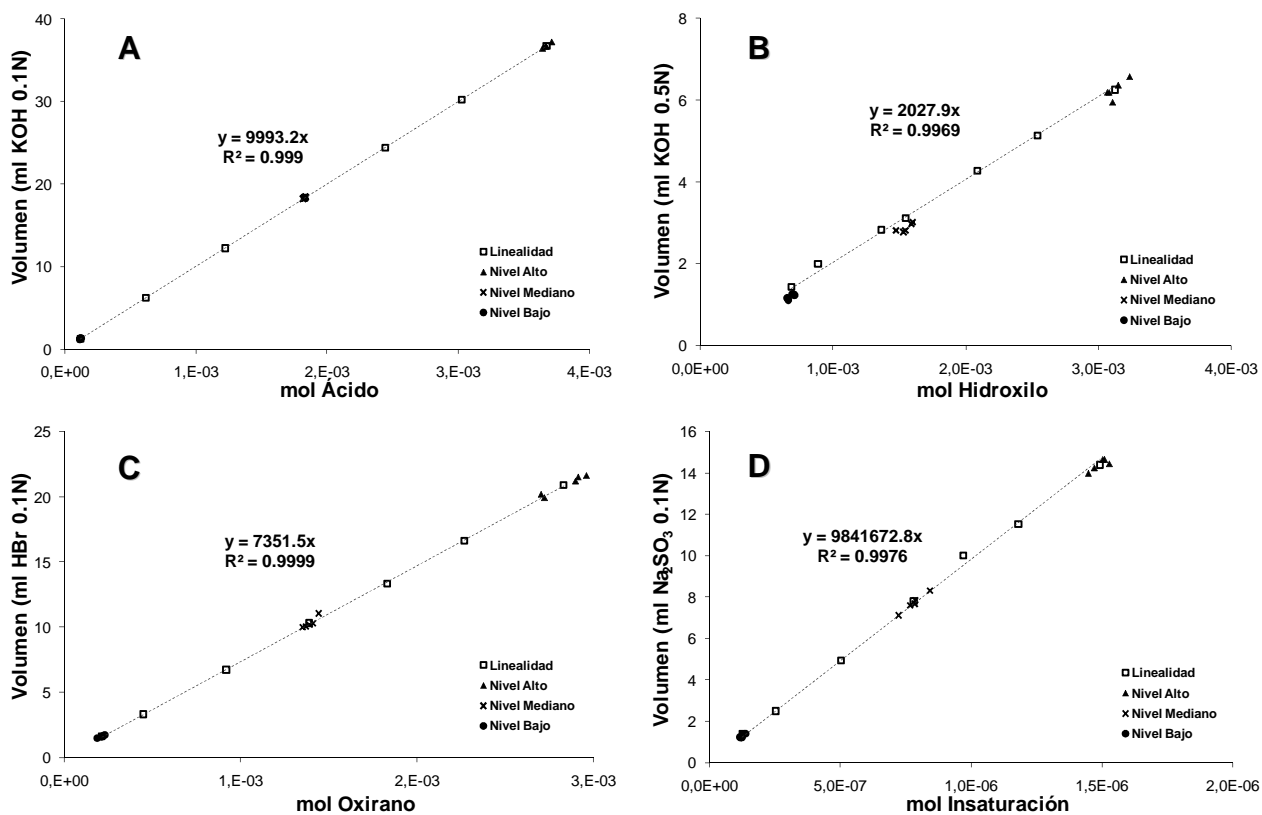


Figura 60 – Error de repetibilidad de todos los ensayos volumétricos. A) índice de acidez; B) índice de hidroxilo; C) índice de oxirano; D) índice de yodo.

Una vez determinado el margen de linealidad del ensayo, se procede a determinar el error de repetibilidad del método (E%) cuando se lleva a cabo dentro de los márgenes de linealidad (M_L). Para ello se va a realizar 5 repeticiones del ensayo en 3 niveles diferentes. El nivel alto, margen superior de linealidad; el nivel bajo, margen inferior de linealidad y el nivel medio, valor medio entre los 2 márgenes. Una vez realizadas las 5 repeticiones para cada nivel, se calcula la desviación estándar y se toma la mayor como el error de repetibilidad (E%) del ensayo. La Figura 60 muestra el error los gráficos construidos para determinar el error de repetibilidad de todos los ensayos.

Se ha realizado para cada método una validación de tres niveles y cinco repeticiones por nivel, los resultados se pueden observar en la Tabla 11. Todos los métodos presentan un buen error de repetibilidad (E %) dentro de sus márgenes de linealidad (M_L). El ensayo que muestra un menor margen de linealidad es el de hidroxilo, por ello un peso de muestra correcto es crucial para el ensayo.

Ensayo	Validación			
	L_D	M_L (ml)	E (%)	PM*
Acidez	1.3 mg KOH / g muestra	2 - 30	3.3 %	$PM_{I.A.} = 42.075 / I.A.$
Oxirano	0.02 g O / 100 g muestra	2 - 20	2.7 %	$PM_{I.O.} = 1.625 / I.O.$
Hidroxilo	5.6 mg KOH / g muestra	1.5 - 6	2.5 %	$PM_{I.H.} = 140.25 / I.H.$
Yodo	0.25 g I_2 / 100 g muestra	1.5 - 12	2.7 %	$PM_{I.Y.} = 6.345 / I.Y.$

Tabla 11 - Validación de los ensayos volumétricos. L_D - límite de detección en las unidades de cada ensayo; M_L – margen de linealidad (ml); E(%) – error de repetibilidad; PM* - peso de muestra ideal (g)

Debido a la gran importancia del peso de muestra para realizar cualquier ensayo dentro de los márgenes de linealidad, se han obtenido las ecuaciones de peso de muestra. Según el valor del índice a determinar, estas ecuaciones nos dan el peso de muestra exacto para consumir 7,5 ml de reactivo valorante en las valoraciones directas y una diferencia de 5 ml entre el blanco y la muestra para las valoraciones por retroceso. Debido a que el peso de muestra máximo es de 5 g los ensayos tienen un límite de detección L_D , que corresponde al valor que tendría el índice de 5 g de una muestra que consumiera el volumen de agente valorante equivalente al margen de linealidad inferior.

3. ESTUDIO DE LAS ETAPAS DE SÍNTESIS

Durante el curso de las reacciones estudiadas se extraen muestras a lo largo del tiempo de reacción y se determinan los índices volumétricos necesarios. Seguidamente se detalla su utilización en la monitorización del curso de reacción.

3.1. Paso 1 - Esterificación de alcoholes no impedidos

Se entiende por esterificación simple, aquella esterificación que no presenta alcoholes de alto impedimento estérico y se caracterizan por una elevada conversión en un tiempo aceptable. Este tipo de reacciones se dan al esterificar los ácidos grasos presentes en la Figura 7 con cualquier de los alcoholes industriales de la Figura 13 o la Figura 18. La Figura 61 muestra la esterificación de ácido oleico (AO) con el trimetilolpropano (TMP) para obtener el tri-oleato de trimetilolpropano (OTMP), que es el biolubricante de 1ª generación utilizado en este trabajo para realizar la sustitución de las insaturaciones por ramificaciones y obtener un biolubricante de 2ª generación. En este trabajo se ha realizado la reacción a 200 °C en atmosfera de nitrógeno y es catalizada por oxalato de estaño (SnC_2O_4) 1% [p / p], eliminando el catalizador por filtración si no se indica lo contrario.

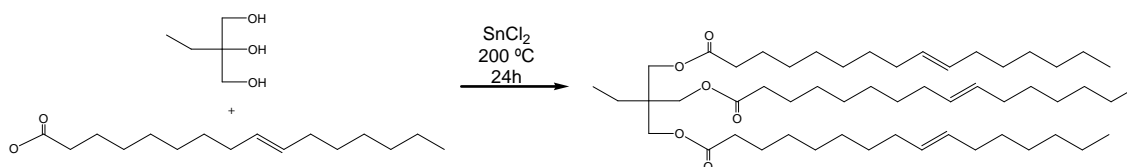


Figura 61 - Reacción de esterificación de obtención del OTMP

3.1.1. Monitorización del progreso de la reacción

Mediante el uso de los índices de acidez e hidroxilo es posible obtener la relación de carga deseada. En condiciones estequiométricas en relación 1 a 1, el valor del índice de acidez y el de hidroxilo deben tener el mismo valor (**Error! No s'ha trobat l'origen de la referència.**). Las reacciones suelen llevarse a cabo con un ligero exceso de hidroxilo, 15 mg KOH / g muestra, para obtener un elevado rendimiento y una baja acidez. Por tanto el índice de acidez permite calcular las relaciones de carga iniciales de ambos reactivos.

$$\text{Ec. 2} \quad \text{I. A.} = \text{I. H.} - 15$$

Mediante la determinación de los índices de acidez, hidroxilo y saponificación se pueden cuantificar respectivamente los grupos carboxilo (Ec. 2), hidroxilo (Ec. 3) y éster (Ec. 4) presentes en la muestra.

$$\text{Ec. 3} \quad \text{mol}_A = \frac{\text{I.A}}{M_{\text{KOH}} \cdot 100} \cdot P_{\text{muestra}}$$

$$\text{Ec. 4} \quad \text{mol}_S = \frac{\text{I.S}}{M_{\text{KOH}} \cdot 100} \cdot P_{\text{muestra}}$$

$$\text{Ec. 5} \quad \text{mol}_{\text{OH}} = \frac{\text{I.H}}{M_{\text{KOH}} \cdot 100} \cdot P_{\text{muestra}}$$

Donde “mol_A”, “mol_S”, y “mol_H” son los moles de grupos carbonilo, éster e hidroxilo respectivamente, “I.A” es el índice de acidez en mg KOH / g muestra, “I.S” es el índice de saponificación en mg KOH / g muestra, “I.H” es el índice de hidroxilo en mg KOH / g muestra, “M_{KOH}” es el peso molecular del KOH en g y “P_{muestra}” es el peso de muestra en g. La conversión de la reacción también de esterificación se determina a partir del índice de acidez o de hidroxilo (Ec. 5),

$$\text{Ec. 6} \quad C_E (\%) = \frac{I.A_0 - I.A_t}{I.A_0} = \frac{I.H_0 - I.H_t}{I.H_0} = 1 - \frac{I.A_0 - I.S_t}{I.A_0}$$

Donde “C_E(%)” es la conversión de la reacción de esterificación, “I.A” es el índice de acidez en mg KOH / g muestra, “I.S” es el índice de saponificación en mg KOH / g muestra, “I.H” es el índice de hidroxilo en mg KOH / g muestra y el subíndice “0” significa al inicio de la reacción y “t” al tiempo deseado.

Las reacciones de esterificación son normalmente monitorizadas utilizando el índice de acidez. El uso del índice de hidroxilo para determinar la conversión se recomienda para reacciones catalizadas por ácidos o que presenten evaporación o arrastre de reactivos. El uso del índice de saponificación para la monitorización se usa rara vez debido a la complejidad del ensayo. La monitorización se realiza mediante el seguimiento de acidez periódicamente y del índice de hidroxilo en el punto final. En la Figura 62 se puede observar el seguimiento de una reacción de esterificación (OTMP). El índice de acidez pasa de 175.6 a 1.5 mg KOH / g muestra, por tanto el rendimiento de la reacción calculado con la Ec. 2 es del 99.1%.

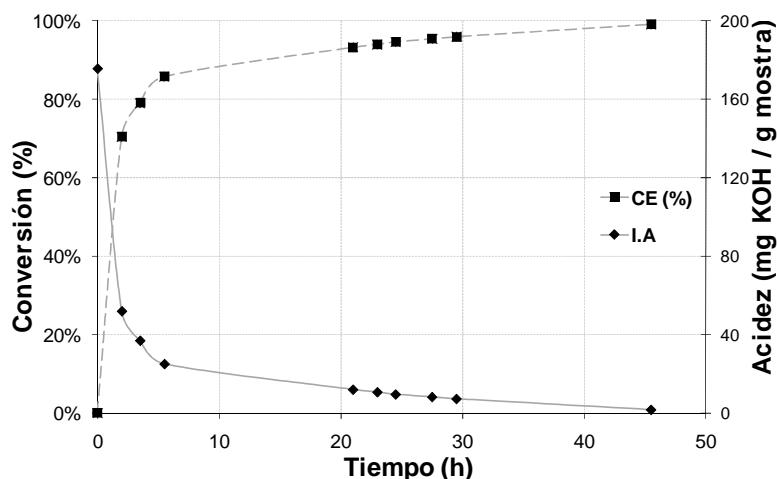


Figura 62 - Seguimiento de la reacción de esterificación simple (OTMP)

3.1.2. Selección de las condiciones de reacción

La Tabla 12 muestra los resultados de la esterificar el TMP, que no presenta alcoholes altamente impedidos, con diferentes ácidos grasos. Las reacciones han sido realizadas con un ligero exceso de hidroxilo y a 200 °C en atmosfera de nitrógeno, obteniéndose conversiones cuantitativas en tiempos menores a 24h.

Las condiciones para todas las posteriores reacciones esterificación de alcoholes no impedidos son las siguientes:

- 200 °C en atmósfera de nitrógeno
- Índice de hidroxilo (I.H) = Índice de acidez (I.A) + 15

- 1 % [p/p] de SnC₂O₄ (que se elimina por filtración)
- 24 horas (o hasta llegar a la acidez requerida)

Producto	R-OH	R-COOH	R	T (°C)	Cat.	t (h)	C _E (%)
OTMP / A	TMP	OA	0,95 : 1	200	SnC ₂ O ₄	21	99%
ETMP / A	TMP	SA	0,95 : 1	200	SnC ₂ O ₄	21	98%
PTMP / A	TMP	PA	0,95 : 1	200	SnC ₂ O ₄	20	96%
OTMP / B	TMP	OA	0,95 : 1	200	SnCl ₂	24	99%
iETMP / A	TMP	iEA	0,95 : 1	200	SnCl ₂	30	97%

Tabla 12 - Esterificación del TMP con varios ácidos grasos. **R-OH** – alcohol utilizado en la esterificación (TMP = trimetilolpropano), **R-COOH** – ácido utilizado en la esterificación (OA = oleico, SA = esteárico, PA = palmítico, iEA = isoesteárico); **R** – relación estequiometrica entre el ácido y el alcohol; **T** – temperatura de reacción en °C; **Cat.**- catalizador utilizado; **t** – tiempo de reacción en horas; **C_E(%)** – rendimiento de formación de éster (Ec. 6)

3.2. Paso 2 - Epoxidación

La **Figura 63** muestra una epoxidación de un aceite vegetal donde los dobles enlaces son convertidos en epóxidos. Los reactivos usados para esta reacción son: peróxido de hidrogeno al 30% como agente oxidante, ácido acético y ácido sulfúrico, que son utilizados como catalizador (Swern, 1949).

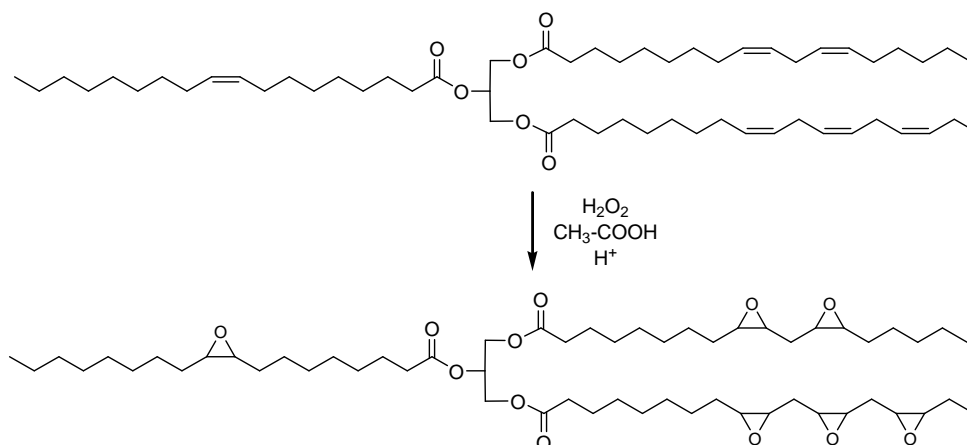


Figura 63 – Reacción de epoxidación de un aceite vegetal

El epóxido es un grupo funcional muy reactivo, por eso es muy susceptible a su apertura por un ataque nucleófilo. Debido a la presencia de reactivos que pueden abrir el epóxido (agua o ácido acético), la selección de las condiciones de reacción óptimas es necesaria para obtener un epóxido estable cuantitativamente. El uso de otras condiciones de reacción puede provocar la apertura simultanea del anillo oxirano, llegando incluso a no detectarse la presencia de epóxido (Campanella et al. 2005, 2006).

3.2.1. Monitorización del progreso de la reacción

La determinación de las relaciones de carga iniciales de los reactivos se hace mediante el índice de yodo (Ec. 6), ya que las relaciones dependen de la cantidad de dobles enlaces presentes en el aceite.

$$\text{Ec. 7} \quad \text{mol}_Y = \frac{I.Y.}{2 \cdot M_1 \cdot 100} \cdot P_{\text{muestra}}$$

Donde “mol_Y” son los moles de dobles enlaces, “I.Y” es el índice de yodo en g I₂ / 100g muestra, “M_I” es el peso molecular del yodo en g y “P_{muestra}” es el peso de muestra en g. El seguimiento de la reacción se determina a partir de la determinación de los índices de yodo, oxirano, acidez e hidroxilo. Usando el índice de yodo se puede determinar el rendimiento de desaparición de los dobles enlaces (Ec. 7).

$$\text{Ec. 8} \quad C_Y(\%) = \frac{I.Y._0 - I.Y._t}{I.Y._0}$$

Donde “C_Y(%)” es la conversión de los dobles enlaces, “I.Y” es el índice de yodo en g I₂ / 100g muestra y el subíndice “0” significa al inicio de la reacción y “t” al tiempo deseado. A partir del índice de oxirano se puede determinar la conversión de la epoxidación (Ec. 8).

$$\text{Ec. 9} \quad C_O(\%) = \frac{I.O_t - I.O_0}{I.O^*}$$

Donde “C_O(%)” es la conversión de los epóxidos, “I.O” es el índice de oxirano en g O / 100g muestra y el subíndice “0” significa al inicio de la reacción y “t” al tiempo deseado. El parámetro “I.O*” es el valor máximo del índice de oxirano, que se podría obtener por la conversión total de los dobles enlaces a epóxido y se determina según,

$$\text{Ec. 10} \quad I.O^* = \frac{I.Y_0 \cdot M_O}{2 \cdot M_I}$$

Donde “I.O*” es el valor máximo del índice de oxirano en g O / 100g muestra, “I.Y” es el índice de yodo en g I₂ / 100g muestra, “M_I” es el peso molecular del yodo en g, “M_O” es el peso molecular del oxígeno en g y el subíndice “0” significa al inicio de la reacción. De la misma manera es posible calcular la conversión del hidroxilo (Ec. 11) y del éster (Ec. 12) debidos a la apertura del anillo a partir de la determinación de los ensayos de hidroxilo y saponificación respectivamente.

$$\text{Ec. 11} \quad C_{OH}(\%) = \frac{I.H_t - I.H_0}{I.H^*}$$

$$\text{Ec. 12} \quad C_R(\%) = \frac{I.S_t - I.S_0}{I.S^*}$$

Donde “C_{OH}(%)” es la conversión de los grupos hidroxilo, “C_S(%)” es la conversión de los grupos éster, “I.S” es el índice de saponificación en mg KOH / g muestra, “I.H” es el índice de hidroxilo en mg KOH / g muestra y el subíndice “0” significa al inicio de la reacción y “t” al tiempo deseado. Del mismo modo que para el oxirano (I.O*), se puede determinar el valor máximo de los índices de hidroxilo “I.H*” y saponificación “I.S*” a partir del índice de yodo inicial. Se debe tener en cuenta que los máximos considerados serian de la conversión de una insaturación a dos hidroxilos o dos ésteres.

$$\text{Ec. 13} \quad I.H^* = \frac{I.Y_0 \cdot M_{KOH}}{M_I}$$

$$\text{Ec. 14} \quad I.S^* = \frac{I.Y_0 \cdot M_{\text{KOH}}}{M_I}$$

Donde "I.H*" es el valor máximo del índice de oxirano en mg KOH / g muestra, "I.S*" es el valor máximo del índice de oxirano en mg KOH / g muestra, "I.Y" es el índice de yodo en g I₂ / 100g muestra, "M_I" es el peso molecular del yodo en g, "M_{KOH}" es el peso molecular del KOH en g y el subíndice "0" significa al inicio de la reacción.

El grado de hidrólisis producido en la reacción de epoxidación puede calcularse mediante:

$$\text{Ec. 15} \quad C_A(\%) = \frac{I.A_t - I.A_0}{I.S_0}$$

Donde "C_A(%)" es el grado de hidrólisis, "I.A" es el índice de saponificación en mg KOH / g muestra, "I.S" es el índice de hidroxilo en mg KOH / g muestra y el subíndice "0" significa al inicio de la reacción y "t" al tiempo deseado.

Con objeto de estudiar el efecto de las condiciones de reacción en la estabilidad del epóxido formado durante la reacción, se ha realizado los experimentos detallados en la Tabla 13.

Producto	R'-COOR	Est.	T (°C)	t (h)	C _A (%)	C _Y (%)	C _O (%)	C _{OH} (%)
EOTMP/ A	OTMP	0,5 : 1,5 : 1	65	7	----	80%	79%	1%
EOTMP/ B	OTMP	0,5 : 1,5 : 1	75	7	----	92%	9%	37%
OH_C2 / A	OTMP	2,2 : 3 : 1	75	7	12%	95%	0%	41%
OH_C2 / B	OTMP	2,2 : 3 : 1	75	7	13%	98%	0%	41%
OH_C2 / C	OiS	2,2 : 3 : 1	75	7	11%	95%	0%	42%
OH_C2 / D	OiS	2,2 : 3 : 1	75	7	11%	96%	0%	41%

Tabla 13 - Estudio de la epoxidación: estequiometría, temperatura y producto inicial. **R'-COOR** – éster utilizado en la epoxidación (OTMP = tri-oleato de trimetilolpropano, OiS = di-oleato de isopropilo); **Est.** – estequiometría de la reacción mol_{H₂O₂} : mol_{acético} : mol_{in}); **T** – temperatura en °C; **t** – tiempo en horas; **C_A(%)** – conversión hidrólisis (Ec. 15); **C_Y(%)** – conversión insaturaciones (Ec. 7); **C_O(%)** – conversión epóxido (Ec. 8); **C_{OH}(%)** – conversión hidrólisis (Ec. 11);

3.2.2. Epoxidación estable

Se entiende por epoxidación estable, aquella donde las insaturaciones se han convertido cuantitativamente en epóxidos estables. La Figura 64 corresponde a la monitorización de la reacción EOTMP/A (Tabla 13), que ha sido realizada en las condiciones de reacción recogidas en la Tabla 13, que fueron optimizadas para la obtención de epóxido (Goud, et al., 2006).

En el gráfico se puede observar que la conversión de insaturaciones (C_{in}) es igual a la conversión del oxirano (C_O). Esto indica que toda la insaturación se está convirtiendo en epóxido y que este se mantiene estable. También se puede observar que el hidroxilo formado debido a la apertura del epóxido es mínima, con un valor de conversión (C_{OH}) menor al 5%. Esto demuestra que las condiciones desarrolladas para la obtención del epóxido son adecuadas.

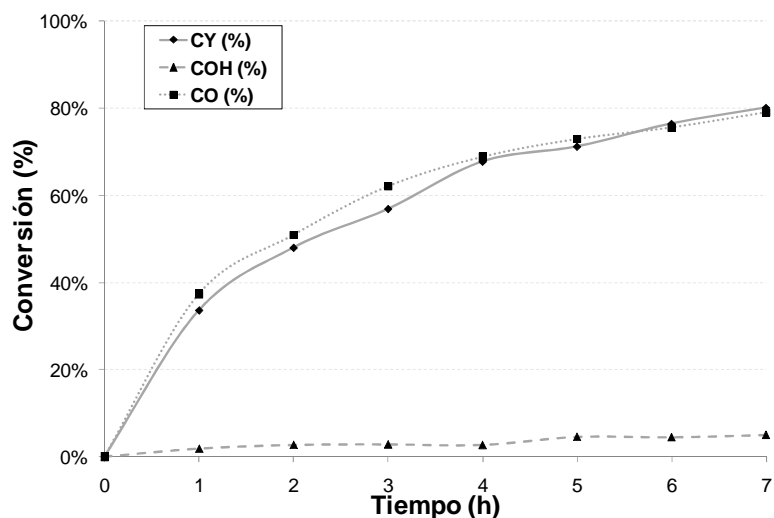


Figura 64 - Seguimiento de la de epoxidación estable (EOTMP/A)

3.2.3. Epoxidación con apertura simultánea

Se entiende por epoxidación con apertura simultánea, aquella donde las insaturaciones se han convertido cuantitativamente en epóxidos no estables que sufren una posterior apertura “in situ” al diol o al monoalcohol. La Figura 65 corresponde a la monitorización de la reacción EOTMP/B, que corresponde a una reacción de epoxidación con apertura simultánea. La única condición de reacción que se ha variado en la reacción EOTMP/B respecto a la EOTMP/A es el aumento de la temperatura de reacción a 75 °C (Tabla 13). En la Figura 65 se puede observar que ahora la conversión del epóxido (C_O) es menor a la de la insaturación (C_{in}), demostrando que el epóxido se ha abierto. La evolución de la conversión de hidroxilo (C_{OH}) al 37%, muestra que prácticamente se ha formado un hidroxilo por cada insaturación y que el epóxido se ha abierto con el ácido acético para formar el monoalcohol-acetato.

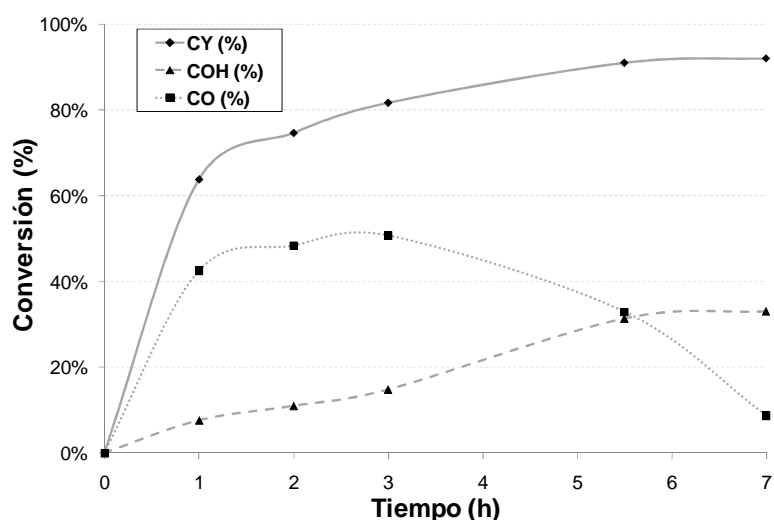


Figura 65 - Seguimiento de la epoxidación apertura simultánea (EOTMP/B)

En la epoxidación con apertura simultánea, el ácido acético actúa de reactivo y catalizador. Por ello se deben aumentar tanto la temperatura como la proporción de ácido acético si se pretende una apertura cuantitativa del epóxido a monoalcohol-acetato. La reacción C2_OH/A ha sido realizada a 75 °C y con la estequiometría que se puede observar en la Tabla 13. En la Figura 66 se puede observar el avance de la

reacción C2_OH/A. En estas condiciones la conversión de las insaturaciones es elevada ($C_{in} = 95\%$), mientras el epóxido es indetectable durante todo el curso de la reacción ($C_O = 0\%$) y el resultado de la apertura es el monool-acetato, ya que la conversión del hidroxilo (C_{OH}) es cercana al 50%. Esto muestra que las condiciones utilizadas en la reacción C2_OH/A permiten la obtención cuantitativa del monool-acetato sin tener que pasar por el intermedio epóxido.

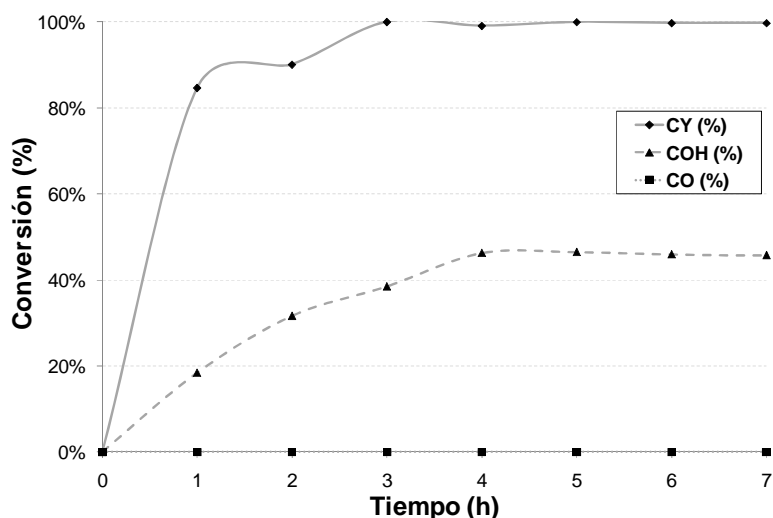


Figura 66 - Seguimiento de la reacción de esterificación apertura simultánea (EOTMP/C)

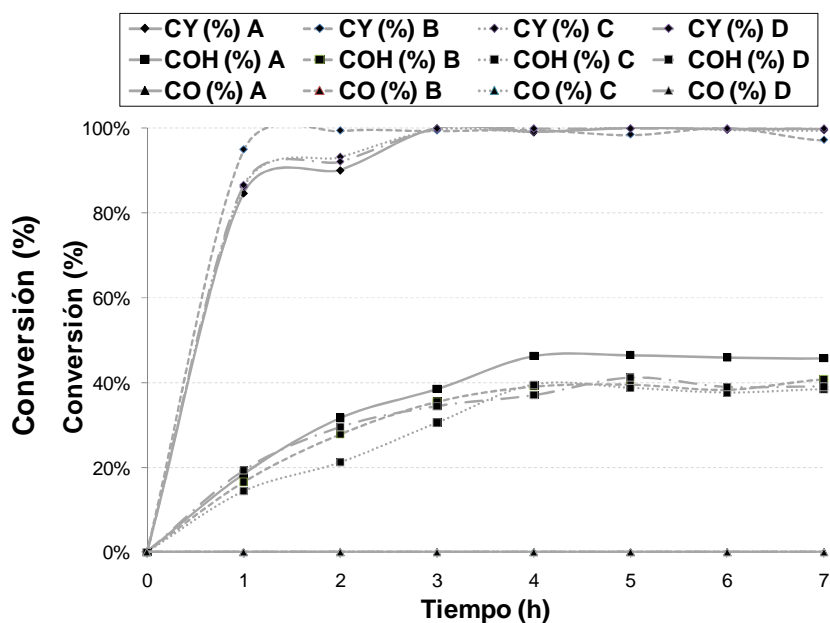


Figura 67 - Seguimiento de la reacción de esterificación

En la Figura 67 se puede observar el estudio de repetibilidad realizado para la reacción de epoxidación con apertura simultánea, utilizando las condiciones de la reacción C2_OH/A. La reacción C2_OH/B ha utilizado OTMP como producto de partida, mientras que las reacciones C2_OH/C y C2_OH/D han utilizado OiSO como producto de partida. Observando el gráfico se ve la gran repetibilidad de la reacción y que el producto de partida no afecta a las conversiones finales.

3.2.4. Selección de las condiciones de reacción

Las condiciones de la reacción epoxidación con apertura simultánea utilizadas para todas las reacciones posteriores, son las siguientes:

- 75 °C
- 3 mol H₂O₂ / mol insaturación
- 2,2 mol A. Acético / mol insaturación
- 2 % H₂SO₄ , del peso del H₂O₂ más el del ácido Acético añadido
- 5 horas

3.3. Paso 3 - Esterificación de alcoholes impedidos

Se entiende por esterificación de alcoholes impedidos, aquella esterificación que presenta alcoholes de alto impedimento estérico y se caracterizan por un avance lento de la reacción. La reacción de esterificación del monool-acetato (C₂_OH) con un ácido graso es un ejemplo de este tipo de esterificaciones (**Figura 68**). La reacción se lleva a cabo a 200 °C en atmosfera de nitrógeno y es catalizada por una sal de estaño II. En este trabajo se empezó utilizando SnC₂O₄ 1% [p / p] para las esterificaciones de alcoholes impedidos, pero debido a la gran viscosidad de los productos finales el catalizador no podía ser eliminado por filtración. Se sustituyó el oxalato de estaño por SnCl 1% [p / p], que es mucho más soluble en agua y permite su completa eliminación por lavados con agua. Los productos ramificados sintetizados con oxalato de estaño quedaron impurificados con el catalizador, mientras que en los productos sintetizados con cloruro de estaño el catalizador se eliminó.

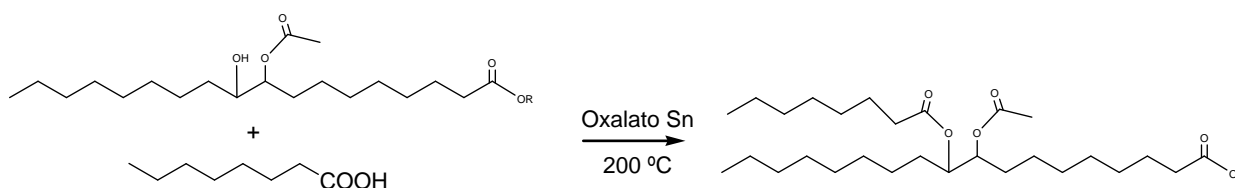


Figura 68 - Reacción de esterificación de alcohol impedido

3.3.1. Monitorización del progreso de la reacción

Mediante el uso de los índices de acidez e hidroxilo es posible obtener la relación de carga deseada (Ec. 2, y 3). Las reacciones suelen llevarse a cabo con un ligero exceso de hidroxilo, para obtener un elevado rendimiento y una baja acidez (Ec. 1). Debido a la exposición prolongada a altas temperatura que puede propiciar una elevada evaporación, la monitorización se realiza mediante el seguimiento de acidez e hidroxilo periódicamente y calculando la conversión con la Ec. 5. La Figura 69 muestra el seguimiento de la reacción C14_C2 / B en que sus condiciones de reacción están recogidas en la Tabla 14.

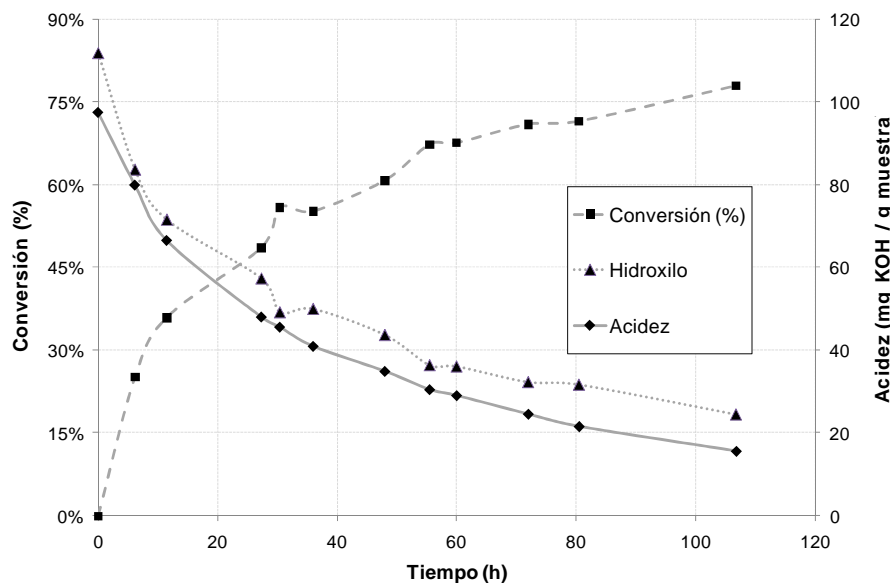


Figura 69 - Seguimiento de la reacción de esterificación de alcohol impedido (C14_C2 / B)

3.3.2. Selección de las condiciones de reacción

En la Tabla 14 se pueden observar los resultados de la esterificación de un alcohol impedido (C2_OH) con varios ácidos grasos. Se puede observar que al cabo de 120 horas de reacción los rendimientos son cercanos al 80%, a pesar de usar un exceso de ácido. Esto muestra la menor reactividad de los compuestos con alcoholes impedidos. Sería de gran interés el estudio del uso de ácidos activados como anhídridos o cloruros de ácidos, para disminuir el tiempo de reacción. La temperatura de reacción es crucial en la esterificación de ácidos grasos de cadena corta, ya que tienen un bajo punto de ebullición. El hecho de reducir la temperatura de reacción, hasta a 120°C para el propiónico, produce un aumento considerable del tiempo de reacción para obtener rendimientos cuantitativos. La evaporación debe ser suplida con la adición puntual de ácido.

Producto	R-OH	R-COOH	R	T (°C)	Cat.	t (h)	I.A	C _E (%)
C2_C3 / A	C2_OH	PrA	1,1 : 1	120	SnC ₂ O ₄	120	34.4	80%
C2_C6 / A	C2_OH	HxA	1,1 : 1	170	SnC ₂ O ₄	120	46.1	75%
C2_C8 / A	C2_OH	OcA	1,1 : 1	200	SnC ₂ O ₄	120	37.1	76%
C2_C10 / A	C2_OH	DeA	1,1 : 1	200	SnC ₂ O ₄	120	35.1	79%
C2_C12 / A	C2_OH	CA	1,1 : 1	200	SnC ₂ O ₄	120	44.5	74%
C2_C14 / A	C2_OH	MA	1,1 : 1	200	SnC ₂ O ₄	120	54.1	70%
C2_C16 / A	C2_OH	PA	1,1 : 1	200	SnC ₂ O ₄	120	35.4	78%
C2_C18 / A	C2_OH	SA	1,1 : 1	200	SnC ₂ O ₄	120	21.8	91%

Tabla 14 - Esterificación del C2_OH con varios ácidos grasos R-OH – alcohol utilizado en la esterificación (TMP = trimetilolpropano), R-COOH – ácido utilizado en la esterificación (PrA = propiónico, HxA = hexanoico, OcA = octanoico, DeA = decanoico, CA = caprico, MA = mirístico, PA = palmítico, EA = esteárico); R – relación estequiometría entre el ácido y el alcohol; T – temperatura de reacción en °C; Cat.- catalizador utilizado; t – tiempo de reacción en horas; I.A – índice de acidez en mg KOH / g muestra; C_E(%) – rendimiento de formación de éster (Ec. 7)

La elevada acidez es indeseable para un aceite base de lubricación ya que causa corrosión, hidrólisis y otros problemas indeseables. Debido a la gran cantidad de ácido libre en los compuestos ramificados

sintetizados, se realizó un estudio estequiométrico para intentar reducir la acidez del compuesto final. En la Tabla 15 se muestra que el efecto de utilizar un exceso de hidroxilo no penaliza la conversión de la reacción y permite la obtención de compuestos de baja acidez. También se realizó una esterificación usando cloruro de estaño, obteniendo una conversión excelente en el tiempo de reacción.

Producto	R-OH	R-COOH	R	T (°C)	Cat.	t (h)	I.A	C _E (%)
C2_C14/B	C2_OH	MA	0,9 : 1	200	SnC ₂ O ₄	107	15.7	86%
C2_C14/C	C2_OH	MA	1 : 1	200	SnC ₂ O ₄	102	29.3	83%
C2_C14/D	C2_OH	MA	1,1 : 1	200	SnC ₂ O ₄	136	34.3	82%
C2_C14/E	C2_OH	MA	0,9 : 1	200	SnC ₂ O ₄	136	1.6	96%
C2_C14/F	C2_OH	MA	0,9 : 1	200	SnCl ₂	130	1.4	96%

Tabla 15 - Estudio de la esterificación del C2_OH: estequiometría y catalizador. **R-OH** – alcohol utilizado en la esterificación (TMP = trimetilolpropano), **R-COOH** – ácido utilizado en la esterificación (MA = mirístico); **R** – relación estequiométrica entre el ácido y el alcohol; **T** – temperatura de reacción en °C; **Cat.**- catalizador utilizado; **t** – tiempo de reacción en horas; **I.A** – índice de acidez en mg KOH / g muestra; **C_E(%)** – rendimiento de formación de éster (Ec. 5)

Las condiciones para todas las reacciones posteriores de esterificación de alcoholes impedidos son las siguientes:

- 200 °C en atmósfera de nitrógeno
- Índice de hidroxilo (I.H) = Índice de acidez (I.A) + 15
- 1 % [p/p] de SnCl₂
- 120 horas

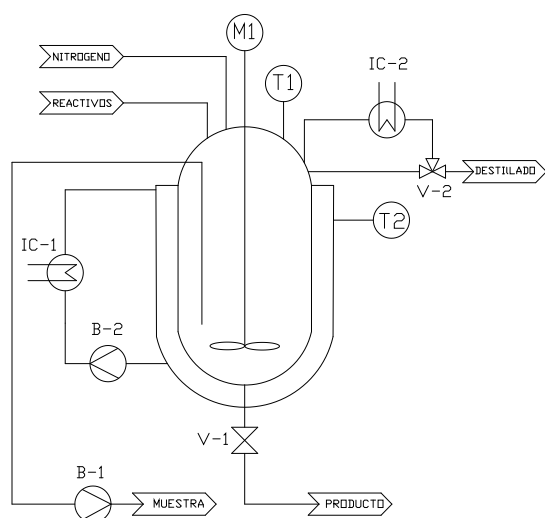
4. PROCESO SINTÉTICO

El proceso sintético desarrollado permite la realización de los 3 pasos de síntesis en un mismo reactor, evitándose cualquier transvase. El proceso final tiene las siguientes características:

- Desarrollado en un solo reactor
- Se evita el uso de disolventes orgánicos
- Es un proceso fácilmente escalable

4.1. Equipo utilizado

Todo el proceso se lleva a cabo en un reactor encamisado de cristal, con una capacidad de 2 L. El reactor está equipado con un cabezal de destilación conectado a una bomba de vacío, un baño termostático y una corriente de nitrógeno. El diagrama del reactor se encuentra en la Figura 70.



Parte	Descripción
M1	Agitador mecánico
T1	Termómetro interior
T2	Termómetro camisa
IC-2	Condensador
V-2	Cabeza de columna
V-1	Descarga del reactor
IC-1	Termostato del baño
B-2	Bomba recirculación baño
B-1	Bomba peristáltica

Figura 70 - Diagrama del equipo utilizado

4.2. Tratamientos de preparación

Con la finalidad de preparar el crudo de reacción para cada etapa de reacción se pueden realizar distintos tratamientos como el lavado, la neutralización o destilación. El objetivo de estos tratamientos es eliminar, en medida de lo posible, los restos de catalizador y reactivos sin reaccionar utilizados en cada una de las etapas sintéticas y obtener un aceite apto para el siguiente paso sintético.

4.2.1. Lavado

El lavado permite eliminar todos los compuestos que sean solubles en agua, ya sea un catalizador como el cloruro de estaño (SnCl_2) o sales formadas en la neutralización de algún ácido, como por ejemplo el sulfato sódico (Na_2SO_4) formado al neutralizar el ácido sulfúrico (H_2SO_4) con sosa cáustica (NaOH). Debido a que el crudo de reacción puede estar formado por ácidos grasos libres y ésteres parciales, con un elevado comportamiento tensoactivo, el lavado debe llevarse siempre a cabo con las siguientes precauciones:

- El contenido del reactor debe tener un pH ligeramente ácido, con un valor comprendido entre 5 y 6, para evitar la formación de jabones que dificultan en gran manera la separación de las fases.
- El agua de lavado, que también debe tener un pH comprendido entre 5 y 6, se añade lentamente mientras el contenido del reactor se agita suavemente para evitar la formación de emulsiones estables. El contenido se debe agitar durante el tiempo suficiente para asegurar el total contacto entre las dos fases.
- Una vez realizado el lavado se deja decantar el contenido del reactor y se elimina la fase acuosa. Si el pH del crudo de reacción y la agitación han sido correctos, el proceso de decantación será rápido debido a la ausencia de formación de emulsiones estables. Si se han formado emulsiones estables es recomendable destilar al vacío el agua añadido y volver a realizar el lavado con más precaución.

El tratamiento de lavado se realiza normalmente por triplicado y con una cantidad de agua igual a un tercio del volumen del reactor, para asegurar una completa eliminación de todos los compuestos solubles.

4.2.2. Neutralización

La neutralización del contenido del reactor se realiza cuando en la etapa sintética se ha utilizado un catalizador ácido, como en la reacción de epoxidación en que se utiliza ácido sulfúrico (H_2SO_4). Las disoluciones utilizadas en este procedimiento son:

- Solución acuosa de NaOH [20%] (p/v): esta disolución de una base fuerte se utiliza para neutralizar la mayor parte de la acidez mineral.
- Solución acuosa saturada de $NaHCO_3$ [70 g/L]: esta disolución de una base débil se utiliza para acabar de neutralizar el contenido del reactor, donde el CO_2 se desprende durante el proceso.

Es importante añadir la cantidad de base necesaria para neutralizar solo el ácido mineral utilizado como catalizador. Si se desconoce la cantidad total de ácido mineral presente en el reactor se puede determinar el índice de acidez del crudo de reacción para evaluar la cantidad de base que se debe añadir. El crudo de reacción se debe neutralizar hasta un pH ligeramente ácido, con un valor entre 5 y 6, para evitar la formación de jabones que pueden afectar a la separación de las fases.

4.2.3. Destilación al vacío

Este tratamiento permite la total eliminación de algunos compuestos como el agua, peróxido de hidrogeno o el ácido acético. Este proceso se lleva normalmente a cabo después de haber realizado los tratamientos de neutralización y lavado, permitiendo eliminar las posibles trazas de los compuestos comentados anteriormente, y se lleva a cabo hasta que no se observe la formación de un destilado.

4.3. **Proceso sintético final**

Se realizan diferentes tratamientos (neutralización, lavado y destilación) entre cada reacción con el objeto de desarrollar todo el proceso dentro del reactor, evitándose así trasvases y tratamientos externos de los

intermedios de reacción. Al fin del proceso se obtiene un aceite de color aceptable y sin restos de catalizador. Seguidamente se detalla el proceso desarrollado (Figura 71).

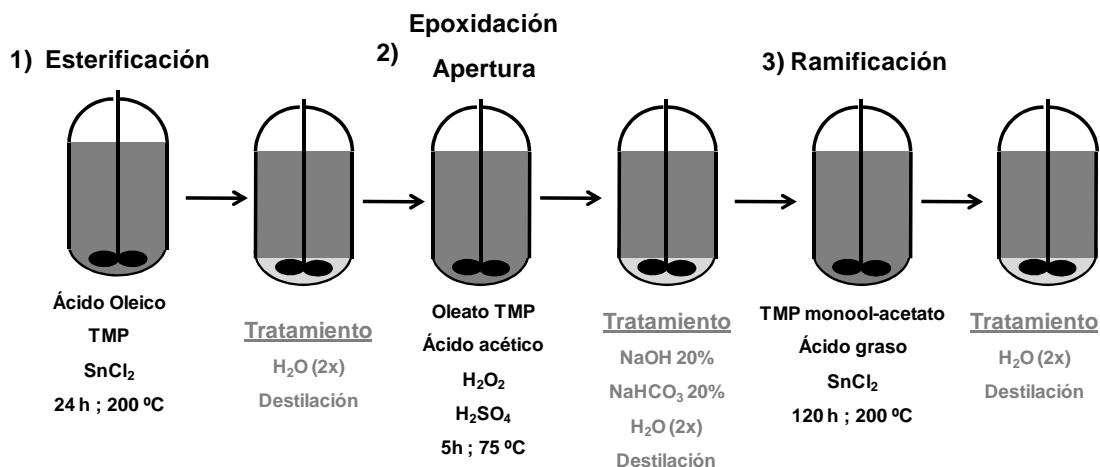


Figura 71 - Proceso químico

El primer paso consiste en la esterificación del ácido graso insaturado con el alcohol industrial, para obtener el éster, formándose la subestructura inicial de tri-éster de TMP. La reacción se lleva a cabo con un ligero exceso de índice de hidroxilo de unos 10 mg KOH / g muestra, para obtener un éster de baja acidez. La reacción es catalizada con un 1% en peso de SnCl₂ y se lleva a cabo a 200 °C en atmosfera de nitrógeno durante 24 horas. Una vez alcanzado el tiempo de reacción se disminuye la temperatura del reactor a 75°C, se realizan 2 lavados del crudo de reacción con agua desionizada, añadiendo cada vez un tercio del volumen del aceite y finalmente se destila el agua remanente, obteniéndose un producto apto para el siguiente paso de síntesis. Para la completa transformación de las insaturaciones se procede con la adición en su relación molar, de todos los reactivos en la reacción de epoxidación-apertura (ácido acético, ácido sulfúrico y peróxido de hidrogeno 30%). La estequiometría de la reacción de epoxidación-apertura es la siguiente: el ácido acético se adiciona 2.2 moles por mol de insaturación y el peróxido 3 moles por mol insaturación. Para ello se determina el índice de yodo del éster obtenido en el paso anterior y se calcula la cantidad de ácido acético, peróxido de hidrogeno que se utilizará y ácido sulfúrico (2 % en peso de la cantidad de acético + H₂O₂ [30%]). Una vez añadida la cantidad necesaria de ácido acético en el reactor, éste se calienta a 75°C. Una vez alcanzada la temperatura se añade el ácido sulfúrico, el contenido de reactor pasa de amarillo a negro, y se adiciona mediante una bomba peristáltica el peróxido de hidrogeno al 30 % gota a gota en menos de un hora, el inicio de la adición se considera tiempo 0. El crudo de reacción tiene el aspecto de una emulsión aceite-agua, que va perdiendo el color negro hasta que llega a un amarillo parecido al del aceite inicial. Una vez alcanzado el tiempo de 5 horas, se neutraliza el reactor para detener la reacción. La neutralización del reactor es un paso muy importante, ya que se debe eliminar totalmente el ácido sulfúrico, evitándose su presencia en el producto final. También es importante no neutralizar los ácidos grasos que se han hidrolizado, evitando así la formación de jabones que dificultan mucho la separación de la fase orgánica y acuosa. Para ello manteniendo la temperatura y la agitación del reactor, se procede a la adición gota a gota de una disolución de NaOH al 20%, la cantidad requerida para la neutralización del ácido sulfúrico. Una vez adicionada toda la disolución de sosa se para la agitación, se deja decantar las dos fases (separación rápida) y si el pH de la fase acuosa es próximo a 3, se elimina la

fase acuosa. Se inicia de nuevo la agitación del reactor y se añaden una disolución saturada de NaHCO_3 (70 g/L). Cuando no se observa evolución de CO_2 se para la agitación, se deja decantar las dos fases (separación lenta) y se elimina la fase acuosa si está a un pH próximo a 7. Una vez neutralizado el reactor se procede a realizar dos lavados con agua desionizada para eliminar las sales formadas durante la neutralización, añadiendo cada vez un tercio del volumen del aceite. Finalmente se destila la pequeña cantidad de agua que queda formando una emulsión estable con el aceite, obteniéndose un producto anhidro y sin restos de acidez mineral, apto para el último paso de síntesis. El paso de ramificación consiste en la esterificación de los hidroxilos formados en el paso anterior, con un ácido graso de la longitud deseada para la ramificación. Para ello se añade el ácido graso elegido dejando un ligero exceso de hidroxilo de unos 10 mg KOH / g muestra, para obtener un producto de baja acidez, y se calienta a 200 °C. Una vez alcanzada la temperatura se añade el 1% en peso de SnCl_2 y se deja reaccionar durante 5 días. El crudo de reacción se lava 2 veces con agua desionizada, añadiendo cada vez un tercio del volumen del aceite, se destila y se obtiene el producto final.

5. FAMILIA DE COMPUESTOS SINTETIZADOS

Utilizando el proceso descrito en el punto “Proceso sintético final” del “CAPÍTULO1: Obtención de nuevos biolubricantes de 2ª generación”, se ha obtenido la familia de compuestos con distintos grados de ramificación con una baja acidez y sin catalizador, para su caracterización física. Las condiciones utilizadas en la epoxidación-apertura de las insaturaciones han sido siempre las mismas que para obtener el compuesto OH_C2/B que se pueden ver en la Tabla 13. La Tabla 16 muestra las condiciones utilizadas en el último paso de esterificación, donde se puede observar que se han utilizado distintos ácidos grasos para obtener ramificaciones de longitud creciente, siempre se ha adicionado el ácido con un ligero defecto para obtener productos con baja acidez final, la temperatura de reacción ha sido 200 °C menos en el caso del producto C2_C6/B que ha sido de 170 °C para evitar la evaporación del ácido hexanoico, el catalizador utilizado ha sido siempre el cloruro de estaño que puede ser eliminado por lavados con agua, el tiempo de reacción ha variado entre las 70 y las 200 horas debido a problemas de evaporación de reactivos y el la conversión total en éster (C_E%) de los hidroxilos del compuesto OH_C2/B ha sido cercana al 90%.

Producto	R-OH	R-COOH	R	T	Cat.	t	C _E (%)
C2_C6/B	C2_OH	HxA	0,9 : 1	170	SnCl ₂	200	91%
C2_C8/B	C2_OH	OcA	0,9 : 1	200	SnCl ₂	113	90%
C2_C10/B	C2_OH	DeA	0,9 : 1	200	SnCl ₂	115	89%
C2_C12/B	C2_OH	CA	0,9 : 1	200	SnCl ₂	71	96%
C2_C14/F	C2_OH	MA	0,9 : 1	200	SnCl ₂	91	96%
C2_C16/B	C2_OH	PA	0,9 : 1	200	SnCl ₂	144	93%
C2_C18/B	C2_OH	SA	0,9 : 1	200	SnCl ₂	142	93%

Tabla 16 - Esterificación de productos ramificados de baja acidez. **R-OH** – alcohol utilizado en la esterificación (TMP = trimetilolpropano), **R-COOH** –ácido utilizado en la esterificación (HxA = hexanoico, OcA = octanoico, DeA = decanoico, CA = caprico, MA = mirístico, PA = palmítico, EA = esteárico); **R** – relación estequiometría entre el ácido y el alcohol; **T** – temperatura de reacción en °C; **Cat.**- catalizador utilizado; **t** – tiempo de reacción en horas; **C_E(%)** – rendimiento de formación de éster (Ec. 5)

La Tabla 17 muestra los valores finales de los índices volumétricos de los distintos compuestos sintetizados, donde se puede observar que se trata de productos con un bajo valor de acidez e hidroxilo, prácticamente saturados y sin presencia de anillos oxirano. El valor de contenido en agua obtenido por el método de Karl-Fischer, muestra que los productos son prácticamente anhidros.

Producto	I.A.	I.H.	I.Y.	I.O.	W%
C6_C2/B	0.9	16.2	2.7	0.0	0.08%
C8_C2/B	3.4	16.9	4.2	0.0	0.05%
C10_C2/B	1.9	18.5	2.8	0.0	0.05%
C12_C2/B	1.5	7.7	3.1	0.0	0.07%
C14_C2/G	4.2	6.8	3.3	0.0	0.06%
C16_C2/B	2.7	12.6	4.4	0.0	0.02%
C18_C2/B	1.3	11.6	4.2	0.0	0.03%

Tabla 17 – Valores finales de los índices de los productos ramificados. I.A. = Índice de acidez (mg KOH / g muestra); I.H. = Índice de hidroxilo (mg KOH / g muestra); I.Y. = Índice de yodo (g I₂ / 100 g muestra); I.O. = Índice de oxirano (g O / 100 g muestra); W% = porcentaje de agua (%)

CAPÍTULO 2: Efecto de la ramificación éster-éster asimétrica en las propiedades lubricantes

1. COMPUESTOS ESTUDIADOS

Para el estudio del efecto de la ramificación en las propiedades de los biolubricantes, se han evaluado las propiedades químicas y físicas más relevantes de la familia de productos sintetizados con diferente longitud de cadena. Además se han evaluado las mismas propiedades para algunos compuestos de referencia, con objeto de comprender los efectos estructurales que producen los distintos compuestos utilizados en la síntesis de los distintos productos. En la Figura 72 se puede observar las distintas estructuras químicas de los productos estudiados, donde se puede observar que las diferencias radican en el uso de diferentes ácidos grasos (saturados o insaturados, lineales o ramificados...) esterificados con dos alcoholes de referencia: glicerina (G) y trimetilolpropano (TMP).

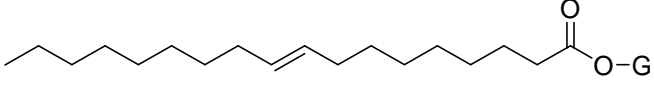
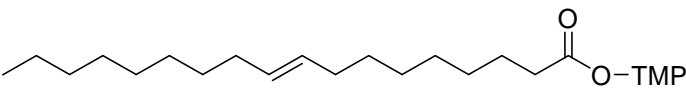
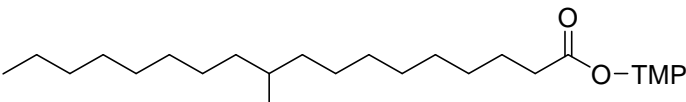
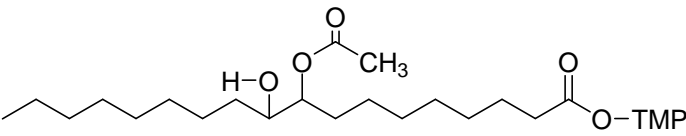
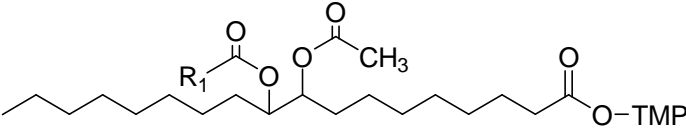
Tipo	Estructura
OG	
	Oleato de glicerina
OTMP	
	Oleato de trimetilolpropano
iETMP	
	Isoestearato de trimetilolpropano
OH_C2	
	Oleato de trimetilolpropano monool-acetato
Cn_C2	
	Oleato de trimetilolpropano acetato-éster

Figura 72 – Estructuras químicas de los productos estudiados. **OG**: tri-oleato de Glicerina; **OTMP**: tri-oleato de trimetilolpropano; **iETMP**: tri-isoestearato de trimetilolpropano; **OH_C2**: tri-oleato de trimetilolpropano monool-acetato; **Cn_C2**: tri-oleato de trimetilolpropano ramificado donde n = 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18

Los distintos compuestos estudiados se caracterizan por:

- Oleato de glicerina (OG): Producto natural con unas buenas propiedades en frío debido al impedimento estérico causado por la conformación *cis* del doble enlace. La presencia de insaturaciones le confiere una baja estabilidad oxidativa.
- Oleato de trimetilolpropano (OTMP): La glicerina se ha sustituido por trimetilolpropano, otorgando una mayor estabilidad del enlace éster al producto. Las insaturaciones producen el mismo efecto que en el OG.
- Isoestearato de trimetilolpropano (iETMP): El uso del ácido isoesteárico, que es totalmente saturado y ramificado, permite obtener una estabilidad oxidativa excepcional y unas buenas propiedades en frío.
- Oleato de trimetilolpropano mono-ol-acetato (OH_C2): Producto intermedio obtenido en la reacción de epoxidación-apertura. Este producto se caracteriza por tener una elevada estabilidad oxidativa al ser saturado, pero tener unas malas propiedades en frío debido al elevado índice de hidroxilo y una ramificación corta.
- Oleato de trimetilolpropano ramificado (Cn_C2): Producto saturado que contiene una ramificación de longitud controlada, de “n” átomos de carbono. Estos productos muestran unas buenas propiedades lubricantes, que pueden ser moduladas mediante la longitud de cadena.

A diferencia del ácido isoesteárico el hecho de sustituir las insaturaciones por ramificaciones en los compuestos Cn_C2, produce un gran aumento del peso molecular del producto de partida (Figura 73) y por consiguiente se obtiene una molécula de tamaño mayor. Como se verá más adelante, este aumento de tamaño molecular tiene un efecto muy importante sobre algunas propiedades de los productos.

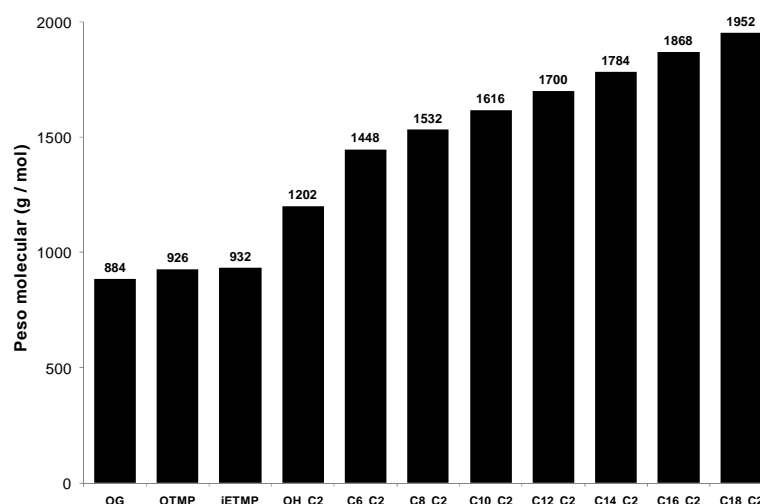


Figura 73 – Peso molecular de los productos sintetizados

Cabe remarcar que los nuevos productos sintetizados tienen un elevado porcentaje de renovabilidad R%, que corresponde al porcentaje de carbono renovable del total de la molécula calculado mediante la **Error! No s'ha trobat l'origen de la referència.** El OG tiene un R% del 100% debido a que su origen es natural, el hecho de utilizar el TMP que tiene origen mineral produce que el R% del OTMP sea del 90%. La utilización

de ácidos grasos para producir las ramificaciones provoca un aumento del $R_{\%}$ de los productos que oscila entre el 93 % y el 95 %, dependiendo de la longitud de la ramificación y si el alcohol utilizado en estos compuestos fuera de origen natural su $R_{\%}$ sería del 100%. Los nuevos productos sintetizados tienen un elevado grado de renovabilidad.

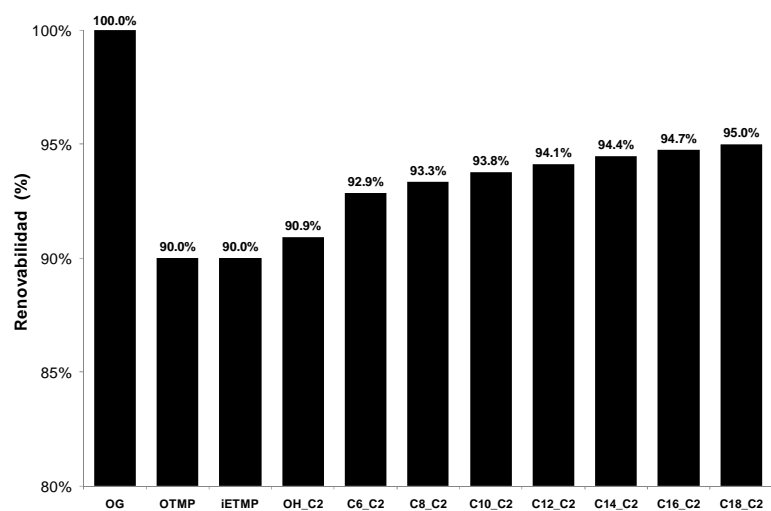


Figura 74 – Porcentaje de renovabilidad ($R_{\%}$) de los productos estudiados.

2. PROPIEDADES LUBRICANTES

2.1. Propiedades Químicas

En las síntesis de todos los productos finales se han realizado las reacciones con la máxima conversión posible para dejar unos valores de los diferentes índices lo más parecidos posibles y evitar la influencia de reactivos sin reaccionar. Las propiedades químicas finales evaluadas para cada producto son: índice de acidez (I.A), índice de hidroxilo (I.H), índice de yodo (I.Y.), índice de oxirano (I.O), porcentaje de agua (W%) y la espectroscopia de infrarrojo (IR).

2.1.1. Índices volumétricos

Con la finalidad de obtener unos productos aceptables en lubricación los valores de los distintos índices deben estar cerca de los siguientes valores:

- Índice de acidez (I.A) < 1,0 mg KOH / g muestra: para evitar la corrosión ácida de las superficies metálicas y que pueda catalizar la hidrólisis de los enlaces éster.
- Índice de hidroxilo (I.H) 10,0 mg KOH / g muestra: para evitar un exceso de grupos hidroxilos que debido a enlaces por puente de hidrógeno causen una mala demulsividad y un bajo índice de viscosidad.
- Índice de yodo (I.Y) 0,0 g I₂ / 100 g muestra: la obtención de compuestos elevadamente saturados aumenta mucho su estabilidad oxidativa.
- Índice de oxirano (I.O) 0,0 g O / 100 g muestra: los compuestos deben mostrar bajos niveles de anillo oxirano para evitar reacciones indeseables debido a su alta labilidad.
- Porcentaje de agua (W%) < 0,1 %: para evitar efectos indeseables como la hidrólisis de los grupos éster.

Producto	I.A.	I.H.	I.Y.	I.O.	W%
OG/A	1.2	10.0	81.2	0.0	0.00%
OTMP/B	0.2	12.7	74.3	0.0	0.05%
iETMP/A	2.0	9.7	1.5	0.0	0.04%
OH_C2/B	18.3	172.3	1.4	0.0	0.00%
C6_C2/B	0.9	16.2	2.7	0.0	0.08%
C8_C2/B	3.4	16.9	4.2	0.0	0.05%
C10_C2/B	1.9	18.5	2.8	0.0	0.05%
C12_C2/B	1.5	7.7	3.1	0.0	0.07%
C14_C2/G	4.2	6.8	3.3	0.0	0.06%
C16_C2/B	2.7	12.6	4.4	0.0	0.02%
C18_C2/B	1.3	11.6	4.2	0.0	0.03%

Tabla 18 – Índices finales de los productos sintetizados. I.A. = Índice de acidez (mg KOH / g muestra); I.H. = Índice de hidroxilo (mg KOH / g muestra); I.Y. = Índice de yodo (g I₂ / 100 g muestra); I.O. = Índice de oxirano (g O / 100 g muestra); W% = porcentaje de agua (%)

La Tabla 18 recoge los valores finales de los índices de acidez, hidroxilo, yodo, oxirano y el porcentaje de agua de todos los compuestos estudiados. Tanto el OG, el OTMP y el iETMP cumplen los requisitos de

acidez e hidroxilo, mientras los dos primeros muestran un elevado índice de yodo. El OH_C2 tiene un índice de hidroxilo cercano a 175 mg KOH / g muestra debido al gran hidroxilo libre del monoool-acetato, una mayor acidez debida a la hidrólisis parcial de OTMP durante la reacción de epoxidación-apertura y unos índices de oxirano e yodo despreciables. Se puede observar que los índices de todos los productos ramificados (Cn_C2) están cerca de los valores ideales, aunque la acidez y el hidroxilo deberían ser menores ajustando las condiciones de reacción se podría obtener productos ramificados que cumplieran cualquier especificación deseada.

Con el objetivo de estudiar el efecto de la estequiometria en la reacción de ramificación se utilizaron diferentes relaciones estequiométricas entre el ácido y el monoool-acetato, obteniéndose varios lotes de un mismo compuesto (C14_C2/A - C14_C2/G) con diferentes grados de acidez. La Tabla 19 contiene los índices finales de acidez de los distintos lotes del producto C14_C2, donde los productos han sido ordenados por orden de acidez. Los índices de acidez de los diferentes lotes, han sido convertidos al porcentaje en peso de ácido libre utilizando la siguiente ecuación,

$$\text{Ec. 16} \quad A_{\%} = \frac{\text{I.A.} \cdot \text{PMA}}{56100}$$

Donde $A_{\%}$ es el porcentaje de ácido graso libre, I.A. es el índice de acidez (mg KOH / g muestra) y PMA es el peso molecular del ácido graso libre (g / mol). La Tabla 19 contiene los índices finales de los distintos lotes del producto C14_C2, donde los productos han sido ordenados por orden de acidez.

Producto	I.A.	I.H.	I.Y.	I.O.	W _%
C14_C2/A	55.0	51.4	3.8	0.0	0.11%
C14_C2/D	34.3	30.5	3.2	0.0	0.06%
C14_C2/C	29.3	30.0	2.7	0.0	0.05%
C14_C2/B	15.7	24.6	3.5	0.0	0.14%
C14_C2/G	4.2	9.6	4.9	0.0	0.06%
C14_C2/E	1.6	6.1	4.1	0.0	0.13%
C14_C2/F	1.4	6.8	3.3	0.0	0.02%

Tabla 19 - Índices finales de diferentes lotes del producto C14_C2. I.A. = Índice de acidez (mg KOH / g muestra); I.H. = Índice de hidroxilo (mg KOH / g muestra); I.Y. = Índice de yodo (g I₂ / 100 g muestra); I.O. = Índice de oxirano (g O / 100 g muestra); A% = porcentaje de agua (%)

La Figura 75 muestra los porcentajes de ácido mirístico libre, para los diferentes lotes del producto C14_C2 calculados mediante la Ec. 16. Los valores van del 22% del producto C14_C2/A al 0,57% del producto C14_C2/F. Estos productos se utilizaran para observar el efecto que tiene el porcentaje de ácido graso libre en las propiedades finales de los compuestos.

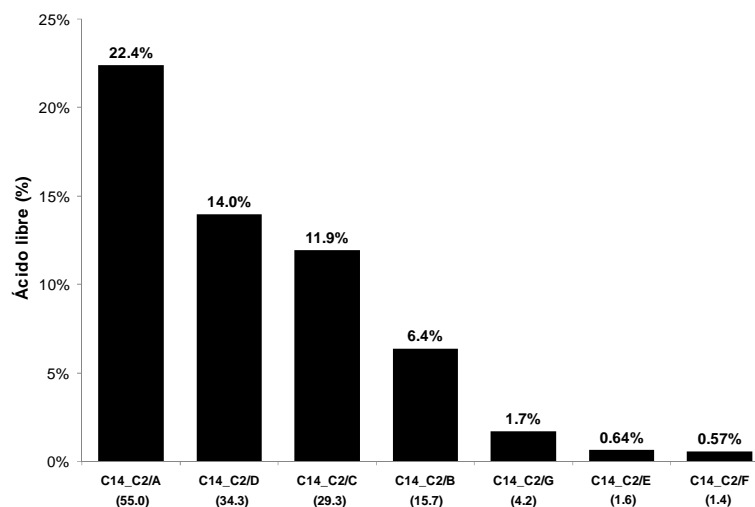


Figura 75 - % en peso de ácido mirístico libre en diferentes lotes del producto C14_C2

2.1.2. Espectroscopia de infrarrojo (IR)

El análisis de una muestra por espectroscopia de infrarrojos es muy rápido, requiere poca muestra y permite detectar con facilidad la presencia de distintos grupos funcionales. La cuantificación de los grupos funcionales presentes en la muestra, es un proceso más complejo que requiere el desarrollo de un modelo matemático, calibrado con multitud de patrones. El uso de este tipo de modelos se realiza en procesos muy desarrollados, donde se conoce perfectamente que productos y en que concentraciones se deben analizar. Por otra parte, la espectroscopia de infrarrojo es de gran ayuda para determinar la completa desaparición de distintos grupos, como el hidroxilo, oxirano, insaturaciones... por ello en la presente tesis se utilizará como análisis de calidad de los productos finales obtenidos y no para el seguimiento de las reacciones.

Las vibraciones más importantes asociadas a los grupos funcionales presentes en los biolubricantes de 2ª generación, son las siguientes:

- C – H (tensión): $3000 - 2850 \text{ cm}^{-1}$
- C – H* (tensión): $725 - 720 \text{ cm}^{-1}$ (solo observable para cadenas largas)
- = C – H (tensión): $3100 - 3000 \text{ cm}^{-1}$
- C = C (tensión): $1000 - 650 \text{ cm}^{-1}$
- O – H (tensión): $3500 - 3200 \text{ cm}^{-1}$
- C = O (tensión): $1760 - 1690 \text{ cm}^{-1}$
- C – O – C (tensión): $1150 - 1085 \text{ cm}^{-1}$

La Figura 76 muestra los resultados de la espectroscopia de infrarrojo (IR) para todos los compuestos estudiados. Se puede observar que en todos los espectros presenta las siguientes 3 bandas de absorción: C – H (tensión), C – H* (tensión) y C = O (tensión), que muestran que todos los compuestos están formados por ésteres de cadenas alifáticas largas, en este caso tri-ésteres. Las bandas = C – H (tensión) y C = C (tensión), asociadas a las insaturaciones sólo se pueden observar en los compuestos OG/A y OTMP/B que

están formados por ácido oleico que es insaturado. La banda de absorción O – H (tensión), se puede observar en todos los compuestos debido a que tienen un cierto grado de hidroxilo libre, mientras que esta banda es mucho más pronunciada en el compuesto OH_C2/B debido a la presencia del mono-ol-acetato. Finalmente se puede observar que los compuestos iETMP/A y Cn_C2 tienen espectros parecidos, ya que se tratan de compuestos formados por ésteres de cadena alifática larga, sin insaturaciones y con un bajo grado de hidroxilo libre.

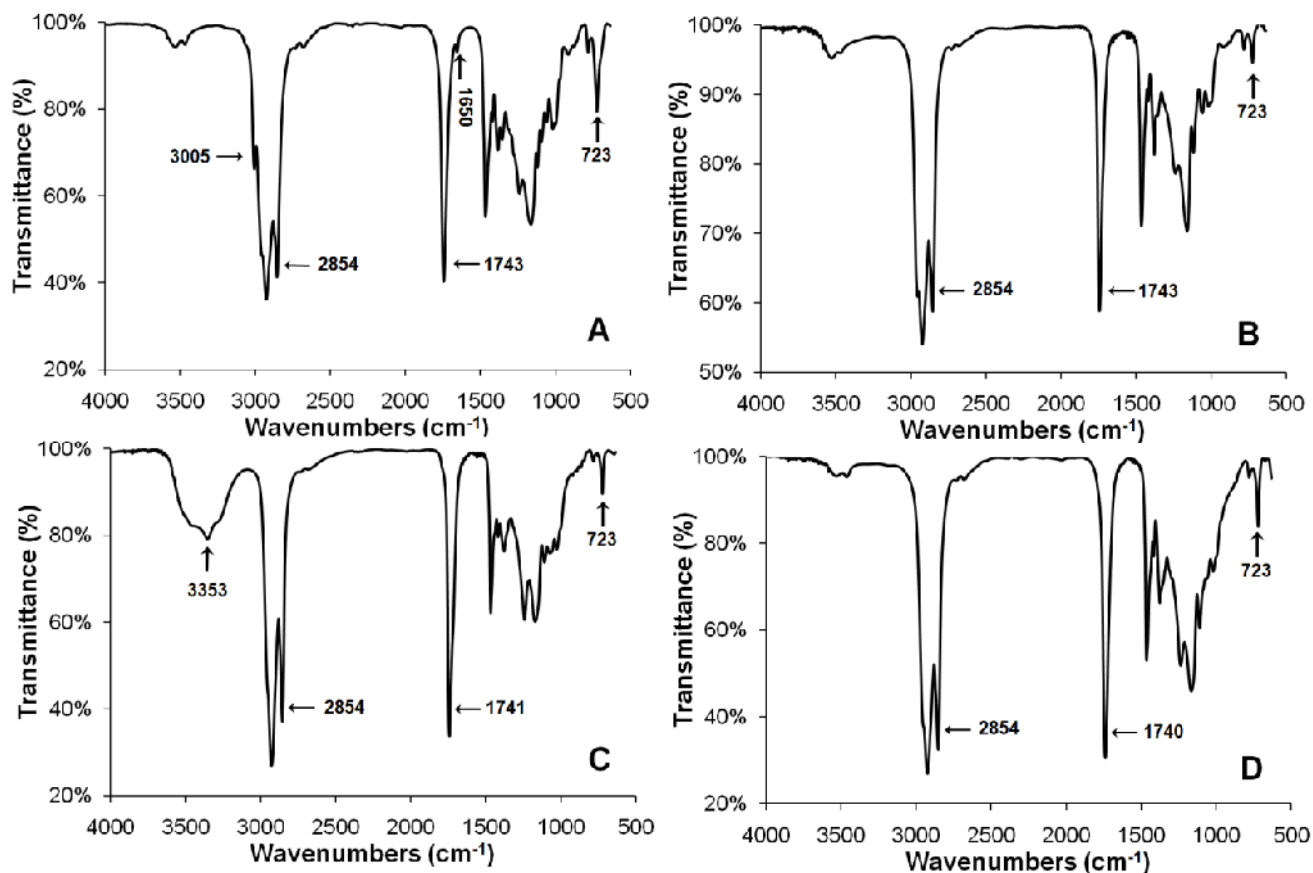


Figura 76 - Espectroscopia de infrarrojo (IR) de los productos sintetizados. A) tri-oleato de trimetilolpropano (OTMP); B) tri-isoestearato de trimetilolpropano (iETMP); C) tri-oleato de trimetilolpropano mono-ol-acetato (OH_C2); D) tri-oleato de trimetilolpropano di-ramificado (Cn_C2)

Estos distintos espectros obtenidos muestran el adecuado uso de la espectroscopia de infrarrojo como herramienta de análisis cualitativa, ya que permite de una manera sencilla observar la presencia o ausencia de insaturaciones y elevado hidroxilo libre.

2.2. Propiedades Físicas

Actualmente existe una gran variedad de distintos ensayos normalizados que pueden ser aplicados a los lubricantes. Los ensayos han sido estandarizados por organismos como la ASTM (American Society for Testing Materials) o el IP (Institute of Petroleum) y cubren las necesidades de la industria de lubricación. Las propiedades evaluadas en este estudio son las siguientes:

- Densidad (ASTM D1217)

- Viscosidad:
 - Dinámica (ASTM D4741)
 - Cinemática (ASTM D445)
 - Índice de viscosidad (ASTM D2270)
- Propiedades en frío:
 - Punto de enturbiamiento (ASTM D97)
 - Punto de fluencia (ASTM D97)
- Estabilidad oxidativa por Rancimat (AOCS Cd 12b-92)
- Inflamabilidad:
 - Punto de inflamación (ASTM D92)
 - Punto de combustión (ASTM D92)
- Índice de apolaridad

El objetivo de este estudio es entender el efecto que tiene la longitud de ramificación en estas propiedades. Las propiedades físicas de los aceites vegetales se deben principalmente a la capacidad de empaquetamiento que tenga el compuesto y a su peso molecular. La capacidad de empaquetamiento está completamente relacionada con la estructura química del compuesto. La Figura 77 muestra distintos patrones de empaquetamiento posibles para diferentes compuestos. El patrón "A" es el que siguen los compuestos lineales permitiendo un empaquetamiento compacto, los compuestos saturados siguen este patrón. La presencia de impedimentos estéricos en el patrón "B" produce un empeoramiento del empaquetamiento, los compuestos insaturados siguen este patrón. El patrón "C" también está caracterizado por un mal empaquetamiento causado por el impedimento estérico de las ramificaciones, los compuestos ramificados siguen este patrón. El peso molecular es otro parámetro importante en las propiedades físicas como se ha visto en el capítulo "INTRODUCCIÓN".

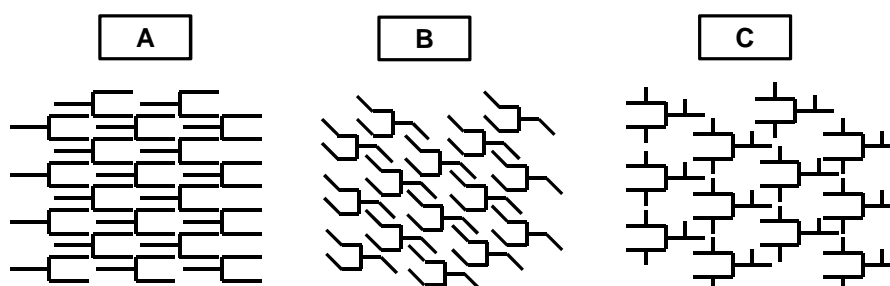


Figura 77 – Empaquetamiento de los triglicéridos. **Patrón A:** compuestos saturados con cadenas lineales; **Patrón B:** compuestos insaturados en configuración "cis"; **Patrón C:** compuestos saturados con ramificaciones.

2.2.1. Densidad

La densidad de los aceites vegetales muestra un comportamiento lineal con la temperatura. El modelo que describe este comportamiento es el siguiente (**Error! No s'ha trobat l'origen de la referència.**),

Ec. 17 $\rho = \rho_0 + \rho_1 \cdot T$

Donde “ ρ ” es la densidad (g / ml) a una temperatura T (°C), “ ρ_0 ” es la densidad a 0 °C (g / ml) y “ ρ_1 ” es el factor de dependencia con la temperatura (g / ml·°C).

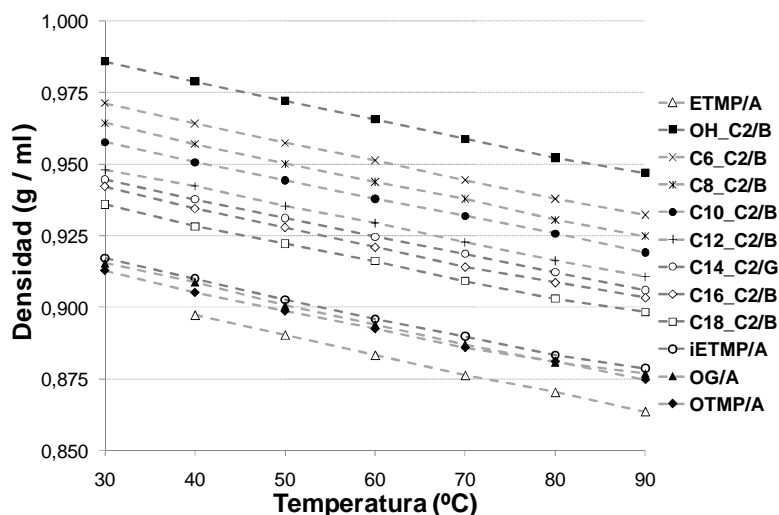


Figura 78 – Resultados obtenidos en la determinación de la densidad (g / ml) de los productos sintetizados

Para estudiar la dependencia de la densidad con la temperatura de los productos sintetizados se ha evaluado la densidad de todos los productos a varias temperaturas, mediante el uso de un picnómetro. En la Figura 78 muestra los resultados obtenidos para todos los productos sintetizados en un rango de temperaturas de 30 a 90 °C. La densidad de todos los productos mantiene una relación lineal con la temperatura. Se pueden observar un grupo de baja densidad formado por los productos de menor peso molecular OG/A, OTMP/B e iETMP/B y un grupo de mayor densidad en el que quedan todos los productos ramificados (Cn_C2) que tienen un mayor peso molecular. Se puede observar que aumentar la longitud de cadena de ramificación produce una densidad menor debido un peor empaquetamiento de los productos.

$\rho = \rho_0 + \rho_1 \cdot T$			
Producto	ρ_0 (g / ml)	ρ_1 (g / ml·°C)	R ²
OG/A	0.935	-6.63E-04	0.994
OTMP/A	0.931	-6.27E-04	0.997
iETMP/A	0.936	-6.49E-04	0.996
OH_C2/B	1.005	-6.55E-04	0.999
C6_C2/B	0.990	-6.52E-04	0.999
C8_C2/B	0.983	-6.56E-04	0.999
C10_C2/B	0.976	-6.35E-04	1.000
C12_C2/B	0.967	-6.33E-04	0.999
C14_C2/G	0.963	-6.39E-04	1.000
C16_C2/B	0.961	-6.48E-04	0.996
C18_C2/B	0.954	-6.31E-04	0.997

Tabla 20 - Resultados obtenidos en la determinación de la densidad (g / ml) de los productos sintetizados. ρ_0 : densidad del compuesto a 0°C (g/ml); ρ_1 : factor de dependencia de la densidad con la temperatura (g / ml·°C); R²: Bondad del ajuste lineal de las densidades a diferentes temperaturas utilizando la **Error! No s'ha trobat l'origen de la referència..**

Se realiza un ajuste lineal por mínimos cuadrados utilizando la **Error! No s'ha trobat l'origen de la referència.** para los resultados de densidad de cada compuesto. La Tabla 20 muestra los valores de ajuste del modelo obtenidos para cada producto, donde se puede observar unos buenos ajustes, con un R^2 prácticamente 1, mostrando el esperado comportamiento lineal de la densidad con la temperatura. Se puede observar también que el coeficiente ρ_1 , que es el factor de dependencia de la densidad con la temperatura, es del mismo orden para todos los compuestos. Por lo tanto el efecto de ramificación no tiene efecto alguno en la manera como la densidad desciende al aumentar la temperatura. El coeficiente ρ_0 , que es la densidad que mostraría el compuesto a 0 °C, sí que se ve afectado por la longitud de ramificación; descendiendo al aumentar la longitud de cadena de la ramificación.

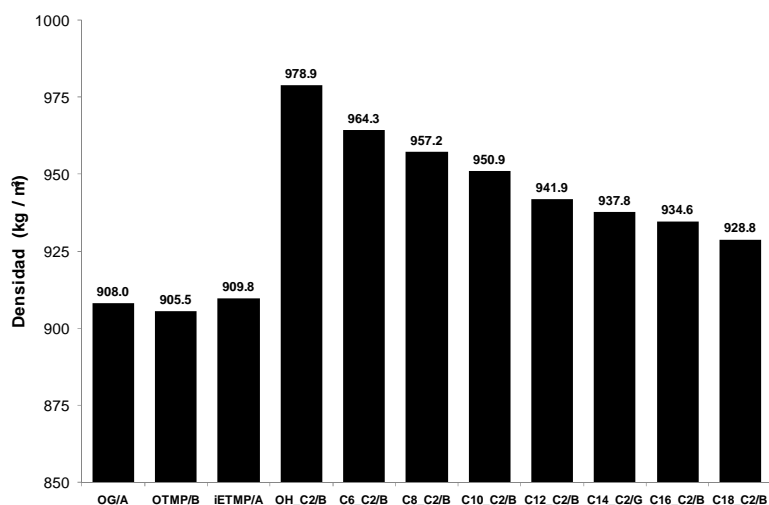


Figura 79 – Densidad a 40 °C (Kg /m³) de los productos sintetizados

La Figura 79 muestra el valor de la densidad a 40 °C para todos los compuestos, donde se puede observar que los compuestos OG/A, OTMP/B y iETMP/B tienen una densidad muy parecida, indicando que el uso del trimetilolpropano sustituyendo la glicerina en la molécula no tiene un efecto remarcable en la densidad y que el comportamiento del ácido isoesteárico es parecido al ácido oleico. Los compuestos ramificados tienen una densidad mayor debido a su mayor peso molecular y a un mejor empaquetamiento que el de los productos de referencia, debido a la pérdida del impedimento estérico causado por las insaturaciones en *cis*. El aumento de la longitud de ramificación produce una disminución de la densidad ya que el empaquetamiento es peor. El compuesto OH_C2/B tiene la mayor densidad y el C18_C2/B la menor.

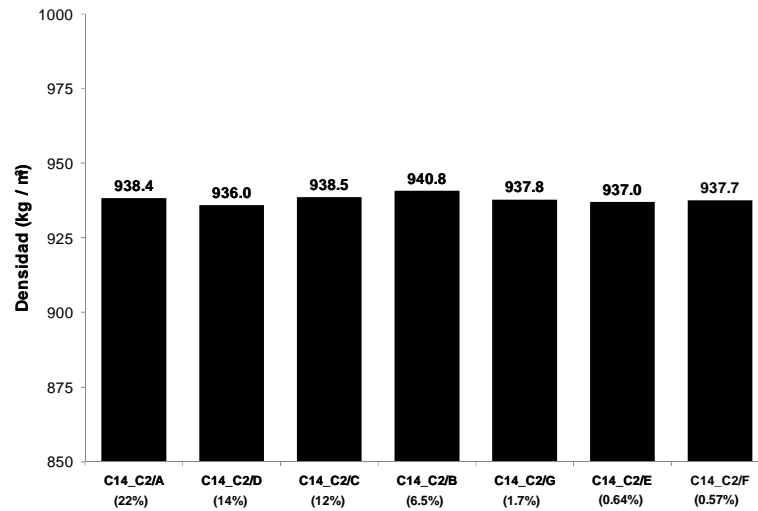


Figura 80 - Densidad a 40 °C (Kg/m³) de un miso producto con diferentes porcentajes de ácido mirístico libre.

La Figura 80 muestra la densidad a 40 °C para distintos lotes del producto C14_C2, donde se puede observar que la disminución del porcentaje de ácido graso libre tiene un efecto despreciable en la densidad.

2.2.2. Viscosidad

La viscosidad es la propiedad más importante de un aceite lubricante y es la que se usa para su clasificación. La ley elemental de la viscosidad describe el comportamiento de un líquido ideal (**Error! No s'ha trobat l'origen de la referència.**).

$$\text{Ec. 18} \quad \eta = \frac{\tau}{D}$$

Donde “ τ ” es el esfuerzo de cizalladura en Pa, “D” es el gradiente de velocidad en s⁻¹ y “ η ” es la viscosidad dinámica en Pa · s. La viscosidad dinámica η se determina obligando al líquido a fluir entre dos placas mediante la utilización de un reómetro, ya sea por sistema de cilindros o cono/placa. Los líquidos se pueden clasificar dependiendo del comportamiento del esfuerzo de cizalladura (τ) y la viscosidad dinámica (η) con el gradiente de velocidad (D). En el estudio reológico de líquidos es muy habitual el uso de las curvas de fluidez (τ vs. D) y de viscosidad (η vs. D) para determinar su comportamiento.

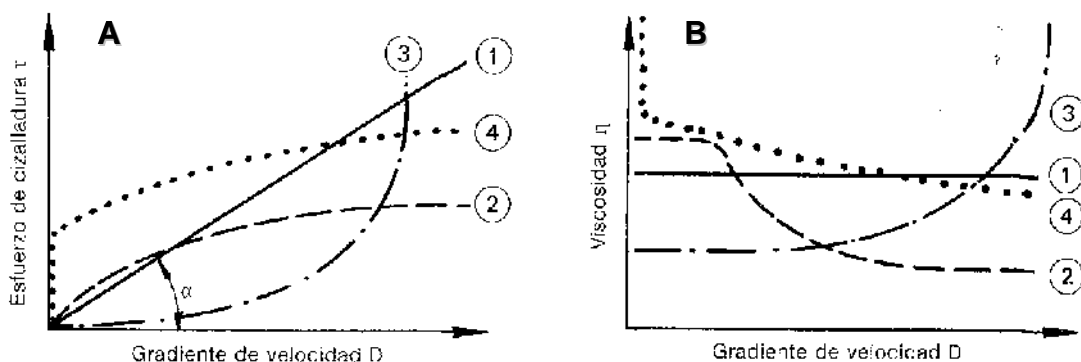


Figura 81 – Gráfico A: Curvas teóricas de fluidez (τ vs. D); Gráfico B: Curvas teóricas de viscosidad (η vs. D); **Fluido 1** – Líquido Newtoniano; **Fluido 2** – Líquido pseudoplástico; **Fluido 3** – Líquido dilatante; **Fluido 4** – Líquido pseudoplástico y límite de fluidez (líquido plástico)

En la Figura 81 se puede observar las distintas curvas de fluidez y viscosidad para cuatro tipos distintos de líquidos que se pueden agrupar en los Newtonianos o ideales y los no-Newtonianos:

- 1- Líquido Newtoniano: la curva de fluidez es una línea recta que asciende con un ángulo α y pasa por el punto 0. La recta tiene un valor de pendiente constante y por consiguiente un único valor de viscosidad dinámica η , con valor $\text{tg } \alpha$. Esto también se puede observar en la curva de viscosidad ya que se observa una línea recta con un único valor de viscosidad. La mayoría de aceites lubricantes tienen un comportamiento Newtoniano.
- 2- Líquido pseudoplástico: Muchos líquidos muestran una fuerte disminución de la viscosidad η cuando se eleva el gradiente de velocidad D , esto significa que se hace fluir más un líquido por una fuerza o presión dada. Este comportamiento es debido a que el líquido tiene una alta desordenación cuando está en reposo originando una gran viscosidad. Al aumentar el gradiente de velocidad, las partículas contenidas en el líquido se orientan en la dirección del flujo, causando una disminución de la viscosidad. Estos compuestos se caracterizan por tener una curva de fluidez no lineal mostrando un comportamiento Newtoniano para gradientes de velocidad bajos (fluido desordenado) y otra menor para valores altos (fluido ordenado). Su curva de viscosidad muestra dos valores constantes de viscosidad y una zona de transición donde la viscosidad disminuye. Debido a que no existe un único valor de viscosidad dinámica en los pseudoplásticos, se utiliza la viscosidad aparente (η_a).
- 3- Líquido dilatante: al contrario de los pseudoplásticos los dilatantes muestran un aumento de la viscosidad aparente η_a al aumentar el gradiente de velocidad D . Este comportamiento se encuentra muy raramente en aceites lubricantes.
- 4- Líquido pseudoplástico y límite de fluidez: está plenamente justificado tratar estos productos tanto como líquidos como sólidos. En su mayoría son dispersiones que en estado de reposo forman una red intermolecular de fuerzas de cohesión (por ejemplo enlaces polares ó fuerzas de Van der Waals). Estas fuerzas, en estado de reposo, dan a la substancia un carácter de cuerpo sólido con una viscosidad casi infinita (η_0). Cuando las fuerzas aplicadas son tan grandes que pueden sobrepasar las fuerzas de unión en la red, se sobrepasa el límite de fluidez, la estructura se desmorona y el sólido se convierte en líquido.

La tixotropía se presenta en líquidos no-Newtonianos que al finalizar el cizallamiento solo recuperan su viscosidad inicial tras un lapso de tiempo, debido a que una vez el fluido se ha ordenado requieren un tiempo para desordenarse. Esto significa que las curvas de fluidez y viscosidad no son reversibles y el área debajo de la curva indica el grado de tixotropía L (J/m^3). La Figura 82 muestra las curvas de un material con tixotropía.

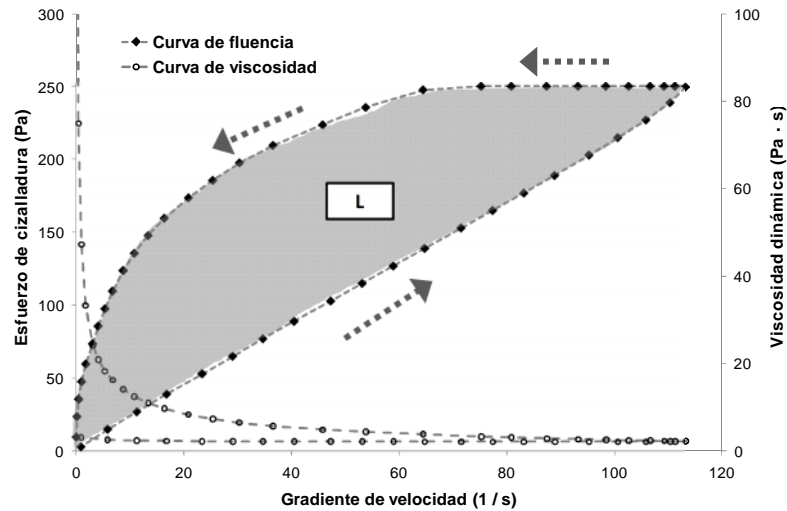


Figura 82 – Curva de fluidez (τ vs. D) y de viscosidad (η vs. D) de un material pseudoplástico con tixotropía. La área de la curva de fluidez indica el grado de tixotropía L (J / m^3).

La viscosidad cinemática ν se determina mediante el uso de viscosímetros capilares, donde la fuerza de gravedad es la fuerza impulsora que impulsa el líquido a través del capilar. La densidad del líquido ρ es un parámetro adicional del ensayo. La viscosidad cinemática ν y la viscosidad dinámica η tienen la siguiente relación (**Error! No s'ha trobat l'origen de la referència.**),

Ec. 19 $\quad \quad \quad = -$

Donde " ν " es la viscosidad cinemática en mm^2 / s , " η " es la viscosidad dinámica en $Pa \cdot s$ y " ρ " es la densidad en Kg / m^3 .

La viscosidad de los aceites lubricantes es su propiedad más importante, ya que es la que utiliza para su selección y clasificación. Distintas clasificaciones de lubricantes se obtienen con la viscosidad cinemática a $40^\circ C$. El índice de viscosidad es la medida de la variación de la viscosidad de un aceite en función de la temperatura. Esta es una medida arbitraria que fue introducida en 1929 por Dean y Davis (Booser, 1983). El método consiste en comparar la viscosidad del aceite dado con la de dos aceites patrón: el procedente del crudo de Pensilvania (parafínico), cuya viscosidad varía muy poco con la temperatura, y el procedente del crudo del Golfo de Méjico (naftalénico), que varía mucho su viscosidad con la temperatura. A estos se les asigna un índice de viscosidad de 100 y 0 respectivamente. Cuanto más alto es el índice de viscosidad, más estable es la viscosidad del aceite frente a variaciones de temperatura.

2.2.2.1. *Viscosidad dinámica*

Se ha realizado la determinación de la viscosidad dinámica de todos los productos estudiados a diferentes temperaturas, medida en Pa·s. Las curvas obtenidas en cada ensayo son similares a las presentes en la Figura 83, obtenidas al ensayar el producto C14_C2/A a $30^\circ C$ y $40^\circ C$. De las curvas obtenidas a $30^\circ C$ se puede observar que el material se comporta como pseudoplástico con tixotropía, mientras que a $40^\circ C$ se comporta como un fluido newtoniano. Se puede decir que entre $30^\circ C$ y $40^\circ C$ se encuentra la temperatura de transición newtoniano-pseudoplástico (T_η) para este compuesto. Este cambio de comportamiento de la

viscosidad dinámica con la temperatura ha sido observado en los productos ramificados (Cn_C2), viéndose altamente afectado por el contenido en ácido graso libre. En los compuestos ramificados con una baja acidez esta transición no se ha observado, ya que la T_{η} se debe encontrar a temperaturas inferiores a las que se ha determinado la viscosidad dinámica.

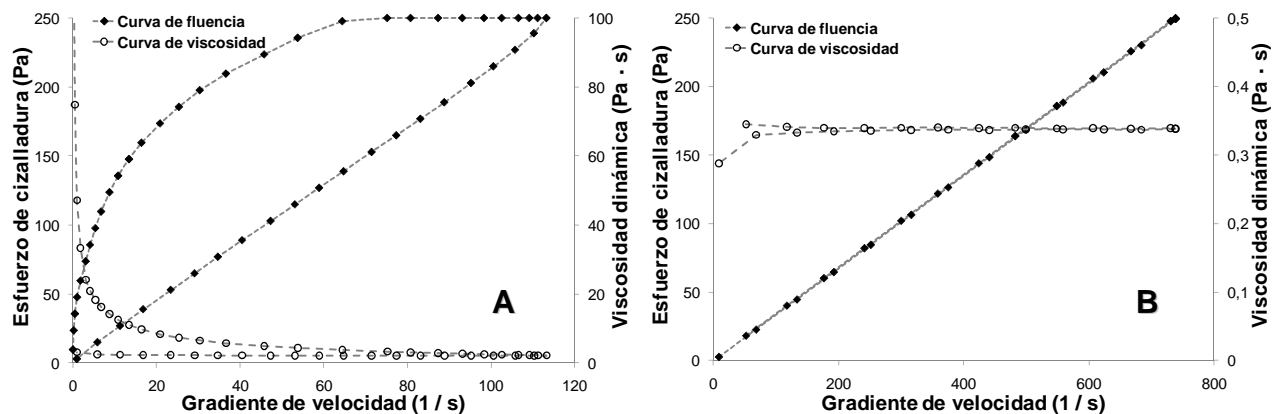


Figura 83 – Curvas de fluencia y viscosidad para el producto C14_C2/A. A) 30 °C – Comportamiento pseudoplástico y tixotrópico; B) 40 °C – Comportamiento Newtoniano

La Figura 84 muestra a modo de ejemplo las curvas de fluidez y viscosidad dinámica (solamente el tramo de subida de gradiente de velocidad) para el producto C14_C2/G a temperaturas de 40 °C a 90 °C. En ellas se puede observar que para todas las temperaturas en el tramo estudiado, el producto es newtoniano (gráfico “A”) y se puede definir una única viscosidad dinámica para cada temperatura (gráfico “B”). Se ha realizado el mismo tipo de ensayo para todos los productos estudiados que exhiben un comportamiento newtoniano sin tixotropía por encima de 40 °C, mostrando que están por encima de su temperatura de transición de comportamiento newtoniano-pseudoplástico (T_{η}).

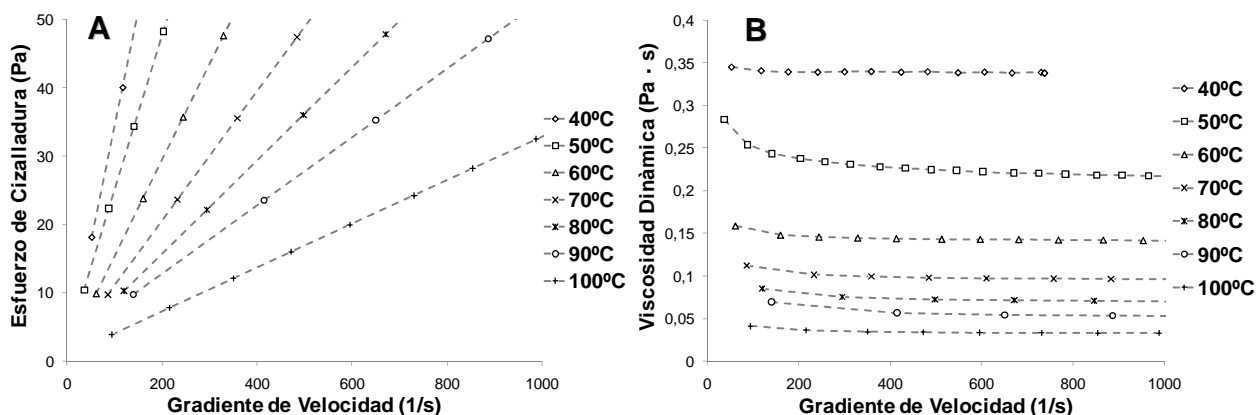


Figura 84 - Curvas de fluencia y viscosidad para el producto C14_C2/G a diferentes temperaturas (de 40 °C a 100 °C)

La Figura 85 muestra los valores de viscosidad dinámica para diferentes temperaturas obtenidos para todos los productos ramificados. Se puede observar que la viscosidad decrece exponencialmente con la temperatura. El gráfico “A” muestra la que el efecto de aumentar la longitud de ramificación disminuye la viscosidad del producto, producido por el aumento del impedimento estérico, hasta llegar a una longitud de 12 carbonos, longitudes superiores no producen una disminución de la viscosidad. El gráfico “B” muestra las viscosidades de diferentes lotes del producto C14_C2, donde se puede observar que el aumento del porcentaje de ácido graso libre produce una disminución considerable de la viscosidad dinámica.

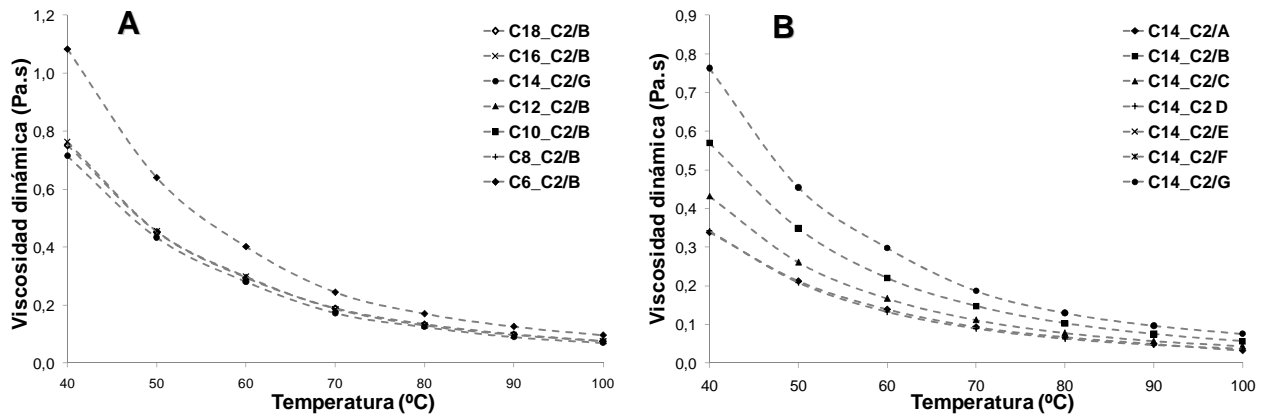


Figura 85 – Viscosidad cinemática a diferentes temperaturas A) Todos los productos sintetizados B) Distintos lotes del producto C14_C2

La dependencia de la viscosidad dinámica con la temperatura puede describirse mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Ec. 20} \quad \eta = \eta_0 \cdot e^{-\frac{\eta_1}{K(T+273.13)}}$$

Donde “ η ” es la viscosidad dinámica en Pa·s, “ η_1 ” es el primer coeficiente de ajuste en Pa·s, “ η_2 ” es el segundo coeficiente de ajuste en $\text{m}^{-2} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^2$, “ K ” es la constante de Boltzmann con un valor de $1,38 \cdot 10^{-23}$ en $\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ y “ T ” es la temperatura a la que se quiere saber la viscosidad en K.

La Tabla 21 muestra los resultados obtenidos al realizar el ajuste exponencial de la Ec. 20 a los resultados de viscosidad dinámica de los compuestos estudiados. Se puede observar que todos los compuestos muestran un buen ajuste ya que su R^2 es cercana a 1.

= $\eta_0 \exp[-\eta_1/k(T + 273.13)]$			
Producto	η_0	η_1	R^2
OG/A	2,31E-06	-4,10E-20	0,986
OTMP/B	2,01E-06	-4,30E-20	0,986
iETMP/A	1,39E-06	-6,83E-20	0,996
OH_C2/B	1,41E-09	-9,03E-20	0,977
C6_C2/B	1,49E-07	-6,83E-20	0,996
C8_C2/B	1,17E-07	-6,63E-20	0,996
C10_C2/B	1,42E-07	-6,60E-20	0,997
C12_C2/B	1,66E-07	-6,57E-20	0,995
C14_C2/G	1,91E-07	-6,55E-20	0,996
C16_C2/B	2,15E-07	-6,52E-20	0,996
C18_C2/B	1,03E-07	-6,88E-20	0,962

Tabla 21 – Resultados obtenidos para el ajuste exponencial de la viscosidad dinámica de los compuestos estudiados utilizando la Ec. 20. η_0 : primer coeficiente de ajuste en Pa·s; η_1 : segundo coeficiente de ajuste en $\text{m}^{-2} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^2$; R^2 : Bondad del ajuste de la viscosidad a distintas temperaturas.

La Tabla 22 muestra los resultados obtenidos en el ajuste exponencial de la viscosidad de los distintos lotes del producto C14_C2 con la temperatura. Se puede observar que todos los compuestos muestran un buen ajuste ya que su R^2 es cercana a 1.

$$= \eta_0 \exp[-\eta_1/k(T + 273.13)]$$

Producto	η_0	η_1	R ²
C14_C2/A	1,95E-07	-6,20E-20	0,999
C14_C2/D	2,98E-07	-6,23E-20	0,998
C14_C2/C	2,75E-07	-6,14E-20	0,997
C14_C2/B	2,71E-07	-6,04E-20	0,997
C14_C2/E	2,31E-07	-6,34E-20	0,997
C14_C2/F	2,02E-07	-6,22E-20	0,997
C14_C2/G	1,91E-07	-6,55E-20	0,996

Tabla 22 – Resultados obtenidos para el ajuste exponencial de la viscosidad dinámica de los distintos lotes del producto C14_C2 utilizando la Ec. 20. η_0 : primer coeficiente de ajuste; η_1 : segundo coeficiente de ajuste; R²: Bondad del ajuste de la viscosidad a distintas temperaturas.

2.2.2.2. Viscosidad cinemática

La característica más importante de un aceite lubricante es su viscosidad cinemática a 40 °C, ya que permite la clasificación para su uso final. La viscosidad cinemática a 100 °C también ha sido determinada, debido a su importancia en el cálculo del índice de viscosidad. Ambas han sido determinadas para todos los productos sintetizados utilizando un viscosímetro capilar tipo Cannon-Fenske y se mide las unidades equivalentes mm²/s o en cSt.

La Figura 86 y la Tabla 24 muestran las viscosidades cinemáticas a 40 y 100 °C para todos los productos estudiados. Como se ha observado anteriormente con la viscosidad dinámica, la viscosidad cinemática decrece sustancialmente al aumentar la temperatura. Asimismo se puede observar que la viscosidad cinemática a 40 °C del OG/A y del OTMP/B son cercanas a unos 45 cSt, mostrando que la sustitución de la glicerina por el trimetilolpropano tiene un efecto despreciable; mientras que el uso de ácido isoesteárico en el producto iETMP/A produce un aumento de la viscosidad cinemática hasta los 100 cSt debido a las ramificaciones. Estos tres compuestos muestran una viscosidad a 100 °C cercana a los 10 cSt. El OH_C2/B, que es un intermedio de reacción caracterizado por ser saturado y tener un elevado hidroxilo libre, muestra un considerable incremento de viscosidad a 40 °C, hasta los 1650 cSt, debido a la linealidad de sus moléculas e interacciones por puente de hidrógeno. La viscosidad a 100 °C del compuesto OH_C2/B tiene un valor cercano a 70 cSt, que es parecido a la de los otros productos ramificados (Cn_C2). Al producir ramificaciones en los productos Cn_C2 se eliminan los dos efectos negativos observados en el OH_C2/B, ya que se eliminan las interacciones por puente de hidrogeno y se obtiene un mayor impedimento estérico que produce una disminución de la viscosidad cinemática. Esto produce que los productos Cn_C2 muestren una viscosidad a 40 °C menor que el producto OH_C2/B pero muy superior al producto OTMP. El aumento de la longitud de cadena produce una disminución de la viscosidad hasta llegar a una cadena de 14 carbonos, donde un mayor aumento produce que la viscosidad vuelva a aumentar. La viscosidad de todos los productos ramificados (Cn_C2) es considerablemente superior a la del producto de partida (OTMP/B) debido al gran aumento del peso molecular de los compuestos.

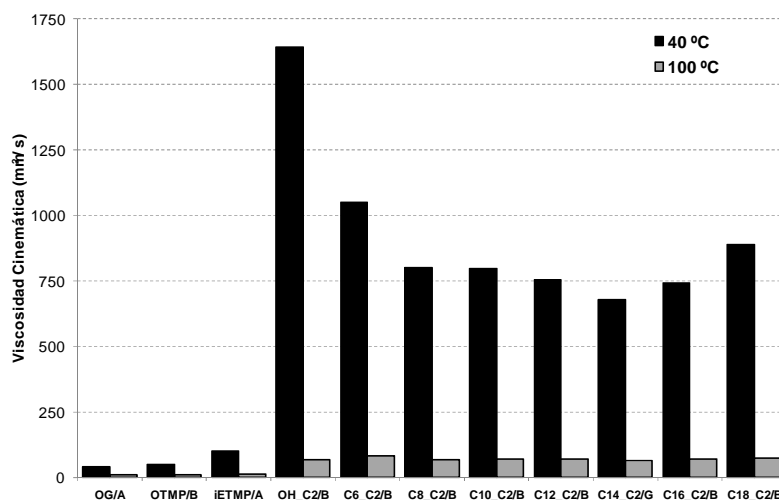


Figura 86 – Viscosidad cinemática (mm² / s) a 40 y 100 °C, de los productos sintetizados

La Figura 87 muestra el efecto del porcentaje de ácido graso libre en la viscosidad cinemática de distintos lotes del producto C14_C2, donde se puede observar el gran efecto que tiene el ácido graso libre, disminuyendo la viscosidad cinemática cuando este aumenta su porcentaje. La mayor viscosidad cinemática a 40 °C de 735.5 cSt se obtiene con el producto C14_C2/F que tiene menor porcentaje de ácido libre 0.57 %; esta viscosidad disminuye en un 56 % para el producto C14_C2/A que tiene el mayor porcentaje de ácido libre, con un valor de 22 %. El mismo efecto de reducción de la viscosidad al aumentar el ácido graso libre se observa en la viscosidad cinemática a 100 °C. De la misma manera que se había observado para la viscosidad dinámica, el ácido graso libre tiene un gran efecto que tiene sobre la viscosidad cinemática, disminuyéndola a medida que aumenta la acidez.

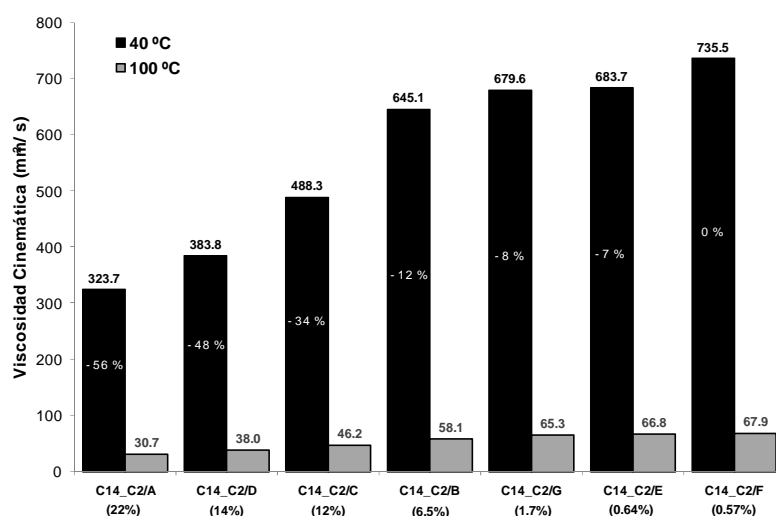


Figura 87 - Viscosidad cinemática (mm² / s) a 40 y 100 °C, de un mismo producto (C14_C2) con distintos grados de ácido mirístico libre

Una vez determinada la viscosidad cinemática a 40 °C se procede a la clasificación de los productos como aceites lubricantes mediante la norma ASTM-D-2422, que define el sistema de designación para los aceites lubricantes industriales. El objetivo de esta norma es el de desarrollar un sistema de clasificación de las viscosidades técnicamente equivalentes para los aceites lubricantes industriales (norma ASTM-D-2422), tiene un doble fin:

- Establecer una serie de niveles de viscosidad definitivos para que los suministradores, los usuarios y los diseñadores de equipos, dispusieran de una base común y uniforme en la designación, especificación y selección de la viscosidad de los aceites lubricantes industriales.
- Eliminar las viscosidades intermedias no justificadas, reduciendo con ello el número total de grados de viscosidad empleados en la lubricación de los equipos industriales.

La Tabla 23 muestra la clasificación en “Grados ISO” de los lubricantes según su viscosidad cinemática, donde se puede observar que la clasificación tiene 18 distintos grados que van de un valor inferior de viscosidad cinemática de 2 cSt hasta un valor superior de 1650 sCt. Cada uno de los 18 distintos grados dispone de un límite inferior y superior, ampliando las viscosidades cinemáticas aceptadas por la norma. Si un aceite esta fuera de los márgenes inferior o superior de los especificados por la norma, no puede ser directamente utilizado en lubricación líquida si no se ajusta su viscosidad mediante la utilización de aditivos.

Grado ISO	ν	Límites de ν (cSt)	
		Mínima	Máxima
ISO VG 2	2.2	1.98	2.42
ISO VG 3	3.2	2.88	3.52
ISO VG 5	4.6	4.14	5.06
ISO VG 7	6.8	6.12	7.48
ISO VG 10	10	9	11
ISO VG 15	15	13.5	16.5
ISO VG 22	22	19.8	24.2
ISO VG 32	32	28.8	35.2
ISO VG 46	46	41.4	50.6
ISO VG 68	68	61.2	74.8
ISO VG 100	100	90	110
ISO VG 150	150	135	165
ISO VG 220	220	198	242
ISO VG 320	320	288	352
ISO VG 460	460	414	506
ISO VG 680	680	612	748
ISO VG 1000	1000	900	1100
ISO VG 1500	1500	1350	1650

Tabla 23 - Clasificación de los lubricantes según la norma ASTM-D-242

La Tabla 24 muestra la clasificación en “Grado ISO” para todos los productos estudiados, donde se puede observar que los productos OG/A y OTMP/B son ambos ISO 46 y que el uso del ácido isoesteárico lo convierte en un ISO 100. El OH_C2/B que es muy viscoso tiene un grado ISO 1500, que es el grado superior para los aceites lubricantes. El producto C6_C2/B tiene un grado ISO 1000, los productos C14_C2/G y C16_C2/B tienen un grado ISO 680 y los otros productos tienen una viscosidad que no corresponde a ningún grado ISO. Los productos C8_C2/B, C10_C2/B y C12_C2/B tienen un grado cercano al ISO 680 mientras que el producto C18_C2/B tiene un grado cercano al ISO 1000.

Producto	ν @ 40°C	Grado ISO
OG/A	42.0	ISO 46
OTMP/B	48.1	ISO 46
iETMP/A	102.1	ISO 100
OH_C2/B	1644.0	ISO 1500
C6_C2/B	1049.9	ISO 1000
C8_C2/B*	801.4	ISO 680 (ISO 1000)
C10_C2/B*	798.6	ISO 680 (ISO 1000)
C12_C2/B*	753.6	ISO 680 (ISO 1000)
C14_C2/G	679.6	ISO 680
C16_C2/B	742.9	ISO 680
C18_C2/B*	888.1	ISO 1000 (ISO 680)

Tabla 24 – Clasificación en “Grado ISO” de todos los productos sintetizados. ν : viscosidad cinemática real a 40°C (cSt)

* La viscosidad no está dentro de los límites establecidos por la norma

La Tabla 25 muestra la clasificación en “Grado ISO” para los diferentes lotes del producto C14_C2, donde se puede observar que es posible cambiar de grado el producto, del ISO 320 al ISO 680, variando el contenido en ácido graso libre.

Producto	ν @ 40°C	Grado ISO
C14_C2/A	323.7	ISO 320
C14_C2/D*	383.8	ISO 320 (ISO 460)
C14_C2/C	488.3	ISO 460
C14_C2/B	645.1	ISO 680
C14_C2/G	679.6	ISO 680
C14_C2/E	683.7	ISO 680
C14_C2/F	735.5	ISO 680

Tabla 25 - Clasificación en “Grado ISO” de los distintos lotes del producto C14_C2. ν : viscosidad cinemática real a 40°C (cSt). * La viscosidad no está dentro de los límites establecidos por la norma

2.2.3. Índice de Viscosidad

El índice de viscosidad es una propiedad muy utilizada en el campo de los lubricantes que indica la estabilidad de la viscosidad frente a la temperatura. Los aceites lubricantes base petróleo con un comportamiento más estable tienen un índice de 100 mientras que los más inestables de 0. Normalmente los aceites vegetales tienen un índice superior a 100, indicando que tienen un comportamiento mejor que sus homólogos de base petróleo.

La Figura 88 muestra los índices de viscosidad de todos los productos estudiados. Se puede observar que los productos OG/A y OTMP/B tiene un índice cercano a 200, que es un valor muy superior a los productos de base petróleo. El uso del ácido isoestearico en el producto iETMP/A, produce una disminución considerable del índice mostrando que las ramificaciones tienen un efecto negativo. El producto intermedio OH_C2/B muestra el peor índice de todos los productos, esto es debido a que al aumentar la temperatura se pierden las interacciones por puente de hidrógeno, causando una gran disminución de la viscosidad y por consiguiente del índice de viscosidad. En los productos ramificados Cn_C2 no tienen el inconveniente de las interacciones por puente de hidrógeno y muestran un mejor comportamiento que el iETMP/B, obteniendo una mediana del índice de 160 para todos los productos ramificados.

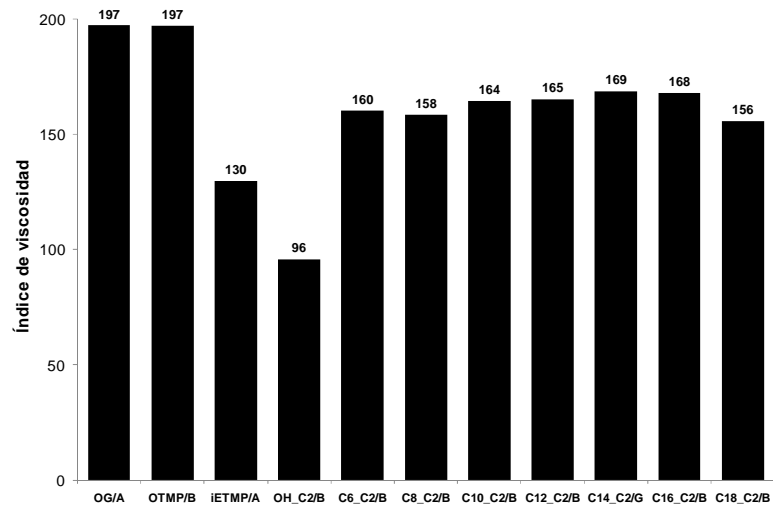


Figura 88 – Índice de viscosidad de los productos sintetizados

La Figura 89 muestra el índice de viscosidad para los distintos lotes del producto C14_C2, donde se puede observar que el aumento el porcentaje de ácido graso libre produce una disminución del índice de viscosidad. La máxima disminución, con un valor 24 % menor que el del producto C14_C2/F, se obtiene para el producto C14_C2/A que tiene un porcentaje del 22 % de ácido graso libre. De la misma manera que para la viscosidad dinámica y cinemática se puede concluir que el porcentaje de ácido libre tiene un gran efecto sobre el índice de viscosidad, para obtener un índice óptimo el producto debe tener la menor acidez posible.

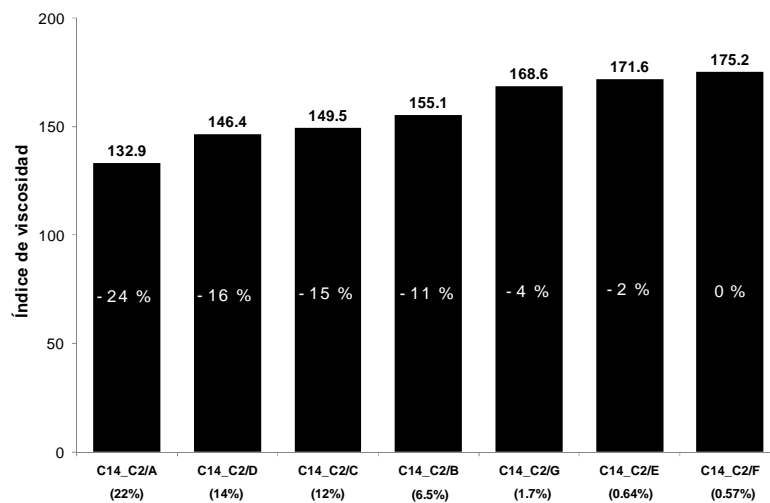


Figura 89 – Índice de viscosidad de un mismo producto (C14_C2) con distintos grados de ácido mirístico libre

2.2.4. Propiedades en frío

El punto de fluencia (P.F.) de un aceite es la temperatura más baja expresada en un múltiplo de 3 °C a la cual no se observa la fluidez del aceite, cuando este es enfriado y examinado bajo las condiciones prescritas por el ensayo. El punto de enturbiamiento (P.E.), de un aceite sometido a un proceso de enfriamiento, es la temperatura a la que las parafinas u otras sustancias en solución comienzan a separarse en forma de cristales, dando la turbidez al aceite que da nombre al ensayo. Ambas características tienen significado para los casos en los que el aceite vaya a estar sometido a bajas temperaturas de trabajo,

especialmente antes de la puesta en marcha del mecanismo a lubricar. Las propiedades en frío son de vital importancia para los lubricantes. La viscosidad nos indica que usos puede tener un lubricante, mientras que las propiedades en frío nos indican en que región se puede usar. Como norma el punto de fluencia debe ser 10 °C inferior a la temperatura mínima esperable de la zona donde se utilizará el lubricante.

2.2.4.1. Punto de enturbiamiento

En la Tabla 26 se muestran los resultados del punto de enturbiamiento para los productos estudiados. Solo se muestran los valores obtenidos para los productos OG/A, OTMP/B muestran un punto de enturbiamiento de -6 °C mientras que el producto iETMP/A llega hasta los -22 °C, mostrando la eficacia de los isoácidos en mejorar las propiedades en frío. Debido a que el producto OH_C2/B y todos los productos ramificados (Cn_C2) tienen un punto de enturbiamiento superior a la temperatura ambiente, estos no se han podido determinar. Se desconoce la razón que produce que los productos ramificados tengan un punto de enturbiamiento tan elevado.

Producto	P. E.
OG/A	-6
OTMP/B	-6
iETMP/A	-22

Tabla 26 – Punto de enturbiamiento (P.E.) en °C, de los productos estudiados

2.2.4.2. Punto de fluencia

La Figura 90 muestra los resultados obtenidos en la determinación del punto de fluencia para todos los productos estudiados. Se puede observar que los puntos de fluencia de los productos OG/A y OTMP/B tienen un valor de - 9 °C, mientras que el producto iETMP/B produce que se obtenga un valor - 33 °C. Las ramificaciones presentes en el ácido isoesteárico del producto iETMP/B provocan unas propiedades en frío excepcionales. Aunque el producto intermedio OH_C2/B tiene un punto de fluencia de 9 °C en las condiciones del ensayo, este es un valor erróneo ya que el producto es sólido a temperatura ambiente. Parece ser que las condiciones en las que se realiza el ensayo para determinar el punto de fluencia, no son aptas para productos que muestren interacciones por puente de hidrógeno, debidas un elevado hidroxilo libre, y que para observar este tipo de interacciones se debería realizar un enfriamiento más lento. Los productos ramificados Cn_C2, muestran dos comportamientos para cadenas de longitud larga y corta, ya que los productos de longitud de ramificación inferior a 12 carbonos se obtienen valores negativos de punto de fluencia, siendo - 9 °C el valor mínimo para los productos C10_C2/B y C12_C2/B que es igual al del producto de partida. El aumento de la longitud de ramificación produce un empeoramiento de las propiedades en frío, ya que para los productos C14_C2/G, C16_C2/B y C18_C2/B se obtiene un valor de 0, 9 y 27 °C respectivamente. Por ello se recomienda el uso de ramificaciones no superiores a 12 carbonos, para obtener unos buenos puntos de fluencia.

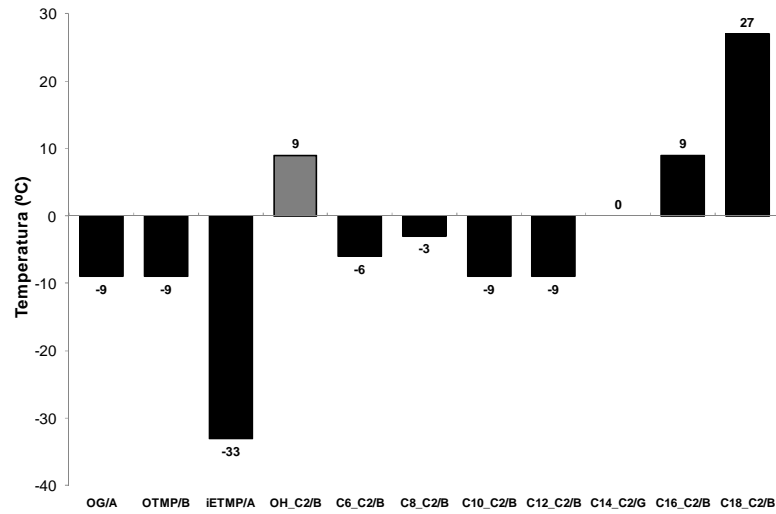


Figura 90 – Punto de fluencia (°C) de los productos sintetizados

La Figura 91 muestra los resultados obtenidos en la determinación del punto de fluencia de distintos lotes del producto C14_C2. En ella se puede observar el gran efecto que tiene el porcentaje de ácido graso libre sobre las propiedades en frío, empeorándolo al aumentar la acidez. El punto de fluencia pasa de un valor de 0 °C para el producto C14_C2/F, con un 0.57% de ácido libre a un valor de 30 °C para el producto C14_C2/A que tiene un 22% de ácido libre. Esto muestra que de nuevo es muy importante reducir la cantidad de ácido libre en el producto final para obtener unas buenas propiedades en frío.

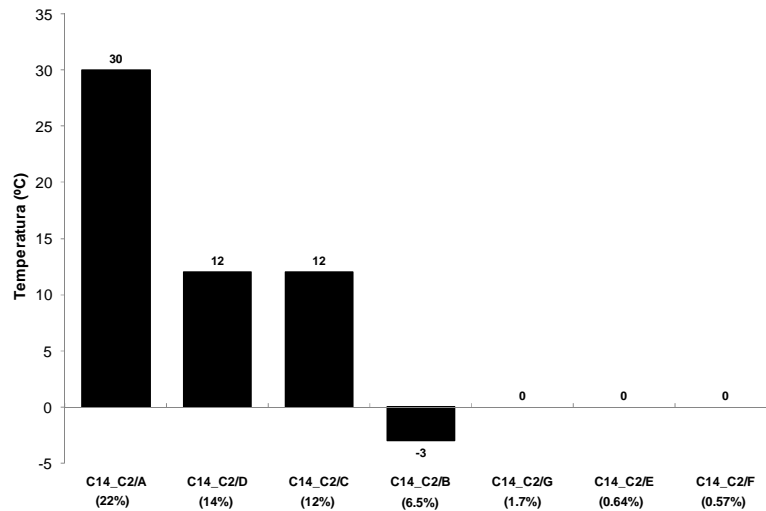


Figura 91 – Punto de fluencia (°C) de distintos lotes del producto C14_C2

2.2.5. Inflammabilidad

El punto de inflamación de un aceite es la temperatura mínima a la cual el aceite desprende la cantidad suficiente de vapores para inflamarse momentáneamente, al serle aplicada una llama. La temperatura de inflamación se determina calentando la muestra en aparatos normalizados y aplicando una pequeña llama en la proximidad de su superficie. La temperatura a la cual hay que llevar el aceite para que, al aproximar una llama sus vapores se inflamen y permanezcan en combustión durante 5 segundos, como mínimo, se denomina punto de combustión. El punto de combustión suele ser entre 30 y 60 °C superior al punto de inflamación. La inflamabilidad de un aceite da una orientación sobre la volatilidad del mismo, posibles contaminaciones o diluciones, riesgos de incendio.

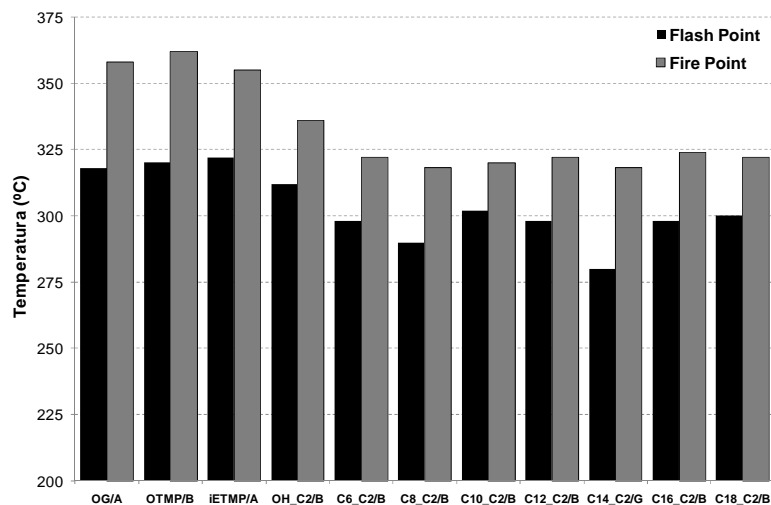


Figura 92 – Punto de inflamación (°C) y punto de combustión (°C) de los productos sintetizados

La Figura 92 muestra los resultados del punto de inflamación y de combustión obtenidos para todos los productos sintetizados. Se puede observar que los productos OG/A, OTMP/B y iETMP/A tienen unos valores excelentes de ambos parámetros, 320 °C para el punto de inflamación y 360 °C para el de combustión. El producto OH_C2/B y todos los productos ramificados Cn_C2 tienen unos valores muy elevados para ambas propiedades, cercanos a 300 °C para el punto de inflamación y a 325 °C para el de combustión. Los valores de las propiedades de inflamabilidad son óptimos para el uso de estos productos como lubricantes.

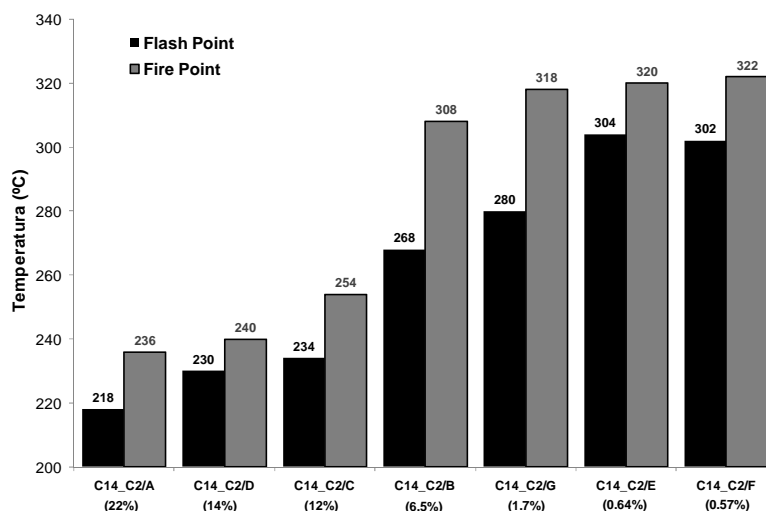


Figura 93 - Punto de inflamación (°C) y punto de combustión (°C) de un mismo producto (C14_C2) con distintos grados de ácido mirístico libre

La Figura 93 muestra los resultados del punto de inflamación y de combustión obtenidos para los distintos lotes del producto C14_C2. Estas propiedades están claramente afectadas por el porcentaje de ácido graso libre, ya que comparadas con los valores del producto C14_C2/G de menor porcentaje de ácido libre, se produce una disminución de unos 80 °C para el producto C14_C2/A con un porcentaje del 22 % de ácido libre. Esta es una razón más para obtener los productos con la menor acidez posible.

2.2.6. Estabilidad Oxidativa

La estabilidad oxidativa de los productos estudiados se ha realizado mediante el ensayo Rancimat, que consiste en calentar la muestra en una vasija entre 50 °C y 220 °C pasando un flujo constante de aire, recogiendo los productos de oxidación en otra vasija, que contiene agua, en la que se mide la conductividad. Los productos primarios de descomposición de materiales grasos son solubles en agua y su concentración es proporcional a la conductividad del medio. Se registra la curva de conductividad en la vasija que contiene agua y se anota el tiempo en la que esta supera una pendiente requerida, por ello el ensayo de Rancimat se reporta como el tiempo de inducción a la oxidación. En las mismas condiciones de ensayo un mayor tiempo de inducción indica una mayor estabilidad del producto.

La estabilidad oxidativa se comparará mediante los gráficos obtenidos en el ensayo Rancimat y no mediante los tiempos de inducción, ya que se han obtenido tiempos de inducción dispares. La Figura 94 muestra los resultados de la estabilidad oxidativa utilizando el método Rancimat para los productos estudiados, donde se puede observar que el producto OG/A tiene el menor tiempo de inducción, la introducción del trimetilolpropano en la molécula le confiere una mayor estabilidad al producto OTMP/B y el uso del ácido isoesteárico el producto iETMP/A produce compuestos con una alta resistencia a la oxidación. Los productos ramificados (Cn_C2) muestran un perfil idéntico al obtenido por el producto iETMP/A, mostrando su gran estabilidad química. El producto OH_C2/B muestra una estabilidad inferior a los productos Cn_C2, esto posiblemente se deba a que en este lote de producto haya restos de ácido acético que enmascaren el resultado.

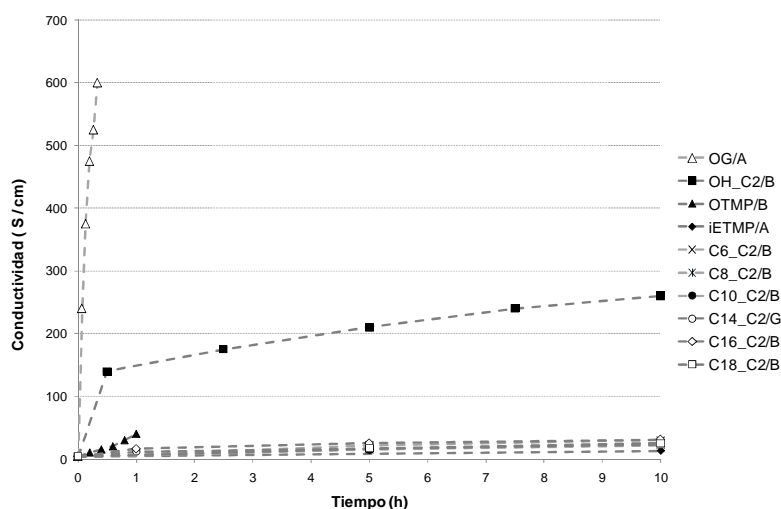


Figura 94 – Resultados del ensayo Rancimat de todos los productos estudiados.

2.2.7. Índice de apolaridad

La polaridad de los grupos éster afecta en gran medida a las propiedades finales de los ésteres sintéticos. Un ejemplo es la mayor viscosidad y punto de inflamación de un éster sintético comparado con los aceites minerales. La lubricidad se ve afectada por la mayor polaridad de los grupos éster, ya que los ésteres sintéticos tienen una mayor adherencia sobre las superficies metálicas reduciendo el desgaste. En términos de lubricidad una mayor polaridad reducirá el desgaste de las superficies metálicas, pero por otra parte puede causar incompatibilidades con algunos aditivos utilizados en la reducción del desgaste. La

compatibilidad de los ésteres con los materiales elastoméricos depende en gran medida de su polaridad, pudiendo causar su contracción o inflado (Mortier, et al., 2010). Los ésteres son clasificados en términos de la apolaridad mediante la fórmula de Van der Waal, que se define de la siguiente manera:

$$\text{Ec. 21} \quad A_p = \frac{n_c \cdot M_w}{n_A \cdot 100}$$

Donde A_p es el índice de apolaridad, N_c es el número de átomos de carbono del compuesto, M_w es su peso molecular (g / mol) y N_A es el número de grupos éster. En general, cuanto mayor sea el índice de apolaridad, menor será su polaridad. El uso del índice de apolaridad puede ayudar a comprender el efecto de la polaridad de compuestos de estructura similar.

La Figura 95 muestra los índices de apolaridad para todos los compuestos estudiados, donde se puede observar que el uso del trimetilolpropano en los productos OTMP/B y iETMP/A, con un valor cercano a 185, produce un índice de apolaridad ligeramente superior al del OG/A, que es de 168. Se puede observar que el producto OH_C2/B tiene el inferior índice de apolaridad con valor de 88, dado el alto carácter polar del compuesto. En los productos ramificados (Cn_C2) se puede modular ampliamente el valor de apolaridad mediante la longitud de cadena seleccionada, con un valor inferior de 135 para el producto C6_C2/B y un valor superior de 260 para el producto C18_C2/B. El elevado margen de apolaridad de los productos Cn_C2 muestra que estos se podrían utilizar como aditivos en la regulación de apolaridad de productos utilizados como bases de lubricación.

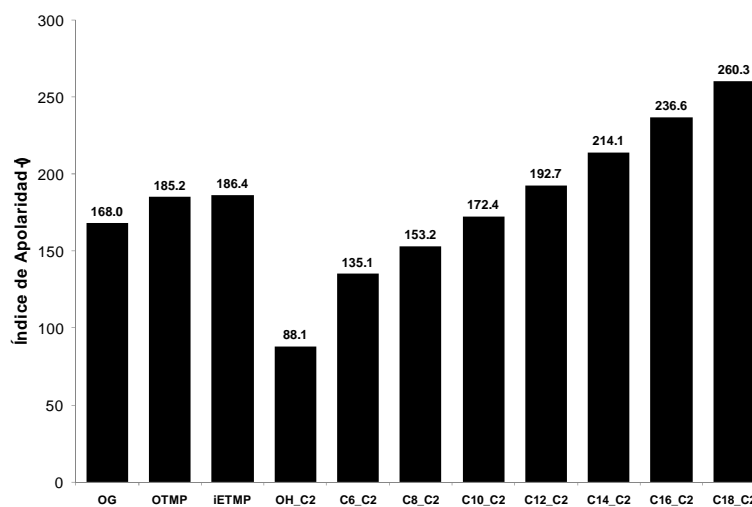


Figura 95 – Índice de apolaridad para todos los productos estudiados

3. RELACIÓN DE LA ESTRUCTURA QUÍMICA CON LAS PROPIEDADES

La caracterización de las propiedades físicas de diversos productos con distintas estructuras moleculares ha permitido observar las tendencias generales en su relación estructura propiedades físicas (**Figura 96**). Estas tendencias están marcadas por distintos efectos estructurales:

- Efecto de la sustitución de la glicerina por el trimetilolpropano: el único efecto remarcable de la utilización de trimetilolpropano en el producto OTMP/B en sustitución de la glicerina en el compuesto OG/A, es la sustancial mejora en la estabilidad oxidativa. Las otras propiedades no han mostrado ninguna variación.
- Efecto del hidroxilo libre: el producto OH_C2/B muestra unas propiedades físicas muy distintas a los otros productos estudiados, mostrando la elevada influencia del hidroxilo libre sobre las propiedades finales. Las propiedades del producto OH_C2/B ha mostrado que un elevado hidroxilo libre produce un aumento en la densidad y la viscosidad, un empeoramiento del índice de viscosidad y propiedades en frío, y un efecto despreciable en las propiedades de inflamabilidad y estabilidad oxidativa. Dado el bajo índice de apolaridad de este producto, se podría utilizar como aditivo en el ajuste de la polaridad de aceites base de lubricación.
- Efecto de la longitud de cadena: las distintas longitudes de ramificación de los productos Cn_C2, permiten la modulación de varias propiedades lubricantes. En líneas generales un aumento de la longitud de ramificación produce una disminución de la densidad y la viscosidad (hasta una longitud de 14 carbonos), y una mejora de las propiedades en frío (hasta una longitud de 12 carbonos). Los productos ramificados tienen una excelente estabilidad oxidativa, parecida al producto iETMP/A, y buenas propiedades de inflamabilidad. El índice de apolaridad puede ser ampliamente modulado mediante la longitud de ramificación.
- Efecto del ácido libre final: las propiedades lubricantes más importantes se ven claramente afectadas por la acidez final de los productos, como se ha podido ver al estudiar los distintos lotes del producto C14_C2. Un aumento de la acidez final produce una disminución de la viscosidad y unas malas propiedades en frío y de inflamabilidad. Por ello, los productos deben obtenerse con la mínima acidez final posible.

LEYENDA

Productos de referencia

G₀ ⇒ OG

T₀ ⇒ OTMP

T₁ ⇒ iETMP

Productos de ramificados

0 ⇒ OH_C2

6 ⇒ C6_C2

8 ⇒ C8_C2

10 ⇒ C10_C2

12 ⇒ C12_C2

14 ⇒ C14_C2

16 ⇒ C16_C2

18 ⇒ C18_C2

Lotes C14 C2 con

distinta acidez

A ⇒ 22 %

B ⇒ 14 %

C ⇒ 12 %

D ⇒ 6.5 %

E ⇒ 1.7 %

F ⇒ 0.64 %

G ⇒ 0.57 %

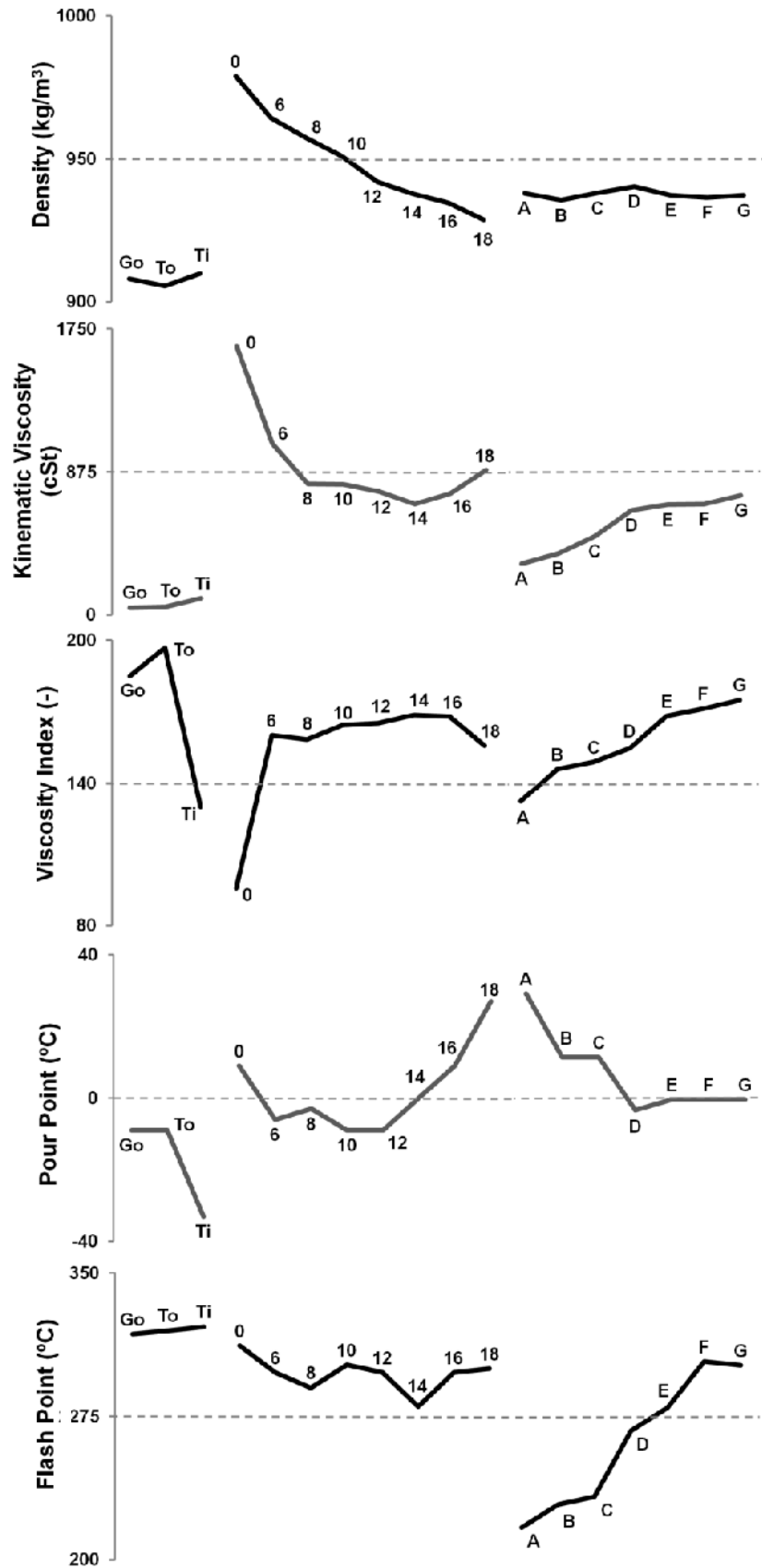


Figura 96 – Efectos de la longitud de ramificación i el grado de acidez en las propiedades físicas

CAPÍTULO 3: Comparación entre tipos de ramificación de los biolubricantes de 2ª generación

1. TIPOS DE RAMIFICACIÓN

Seguidamente se detallaran las propiedades lubricantes de distintos biolubricantes de 2ª generación (antecedentes y los desarrollados en la presente tesis), que han sido obtenidos utilizando la estrategia de epoxidación-apertura de las insaturaciones. La estrategia de epoxidación-apertura permite obtener 5 tipos distintos de ramificación que difieren en número (una o dos), en tipo de enlace (éter o éster) y en simetría o asimetría de las cadenas formadas (Figura 97).

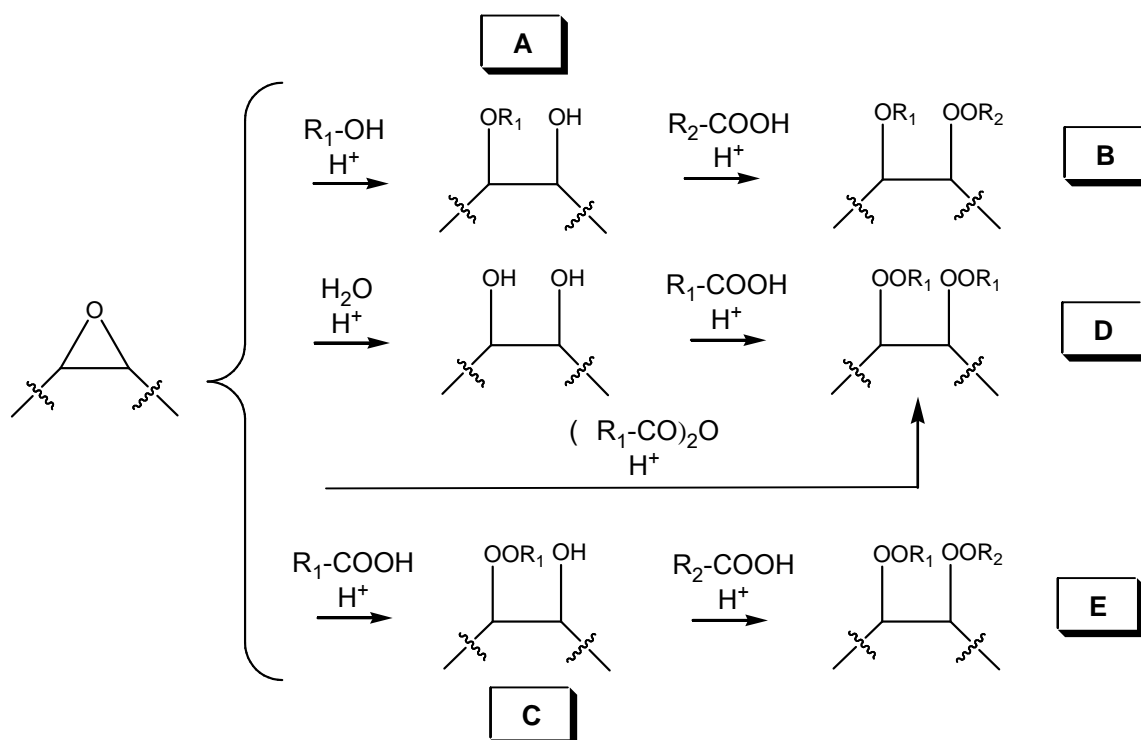


Figura 97 – Posibles estrategias de ramificación por apertura de anillo oxirano y posterior esterificación del hidroxilo libre, utilizando: A) alcohol y ácido graso iguales B) alcohol y ácido graso diferentes C) agua y ácido graso iguales ó anhídrido de ácido graso D) ácidos grasos diferentes.

La comparación de las propiedades de distintos compuestos permite estudiar como la estructura química de las ramificaciones afecta sobre las propiedades lubricantes. Los biolubricantes de 2ª generación comparados son totalmente saturados y tienen unas ramificaciones del siguiente tipo:

- Tipo éter:
 - Mono-ramificación (TIPO A)
 - Di-ramificación asimétrica éter – éster (TIPO B)
- Tipo éster:
 - Mono-ramificación éster (TIPO C)
 - Di-ramificación simétrica éster – éster (TIPO D)
 - Di-ramificación asimétrica éster – éster (TIPO E)

La Tabla 27 muestra las distintas estructuras de los compuestos ramificados analizados.

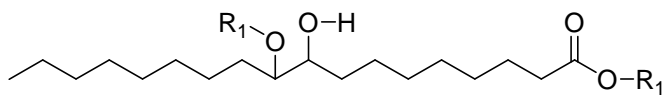
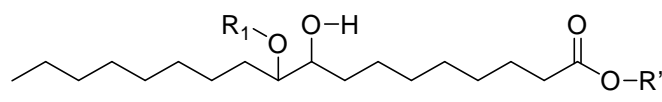
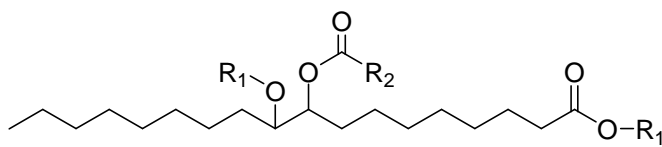
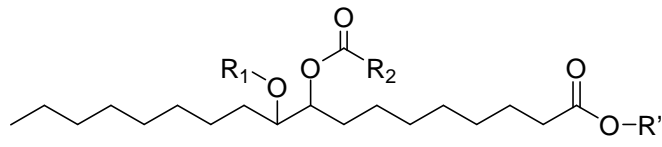
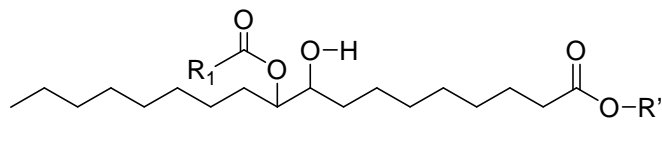
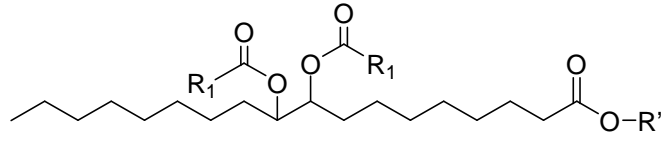
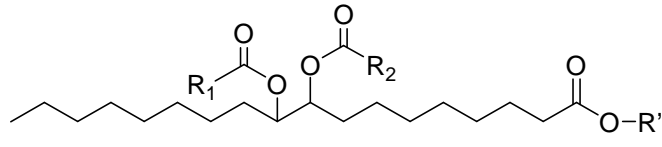
Tipo	Estructura
TIPO A1 (VÍA 1)	
	Mono-ramificación tipo éter y elevada transesterificación
TIPO A2 (VÍA 1)	
	Mono-ramificación tipo éter sin transesterificación
TIPO B1 (VÍA 1)	
	Di-ramificación tipo éter-éster y elevada transesterificación
TIPO B2 (VÍA 1)	
	Di-ramificación tipo éter-éster sin transesterificación
TIPO C (VÍA 2 Y 3)	
	Mono-ramificación tipo éster sin transesterificación
TIPO D (VÍA 4)	
	Di-ramificación tipo éster-éster (simétrica) sin transesterificación
TIPO E (VÍA 6)	
	Di-ramificación tipo éster-éster (asimétrica) sin transesterificación

Tabla 27 – Distintos tipos de lubricantes de 2ª generación estudiados. R1 y R2 son cadenas alquílicas lineales o ramificadas; R' resto de de un mono- o poli- alcohol.

Los distintos autores han utilizado varios ácidos grasos y alcoholes para producir las ramificaciones siguiendo las vías detalladas en el punto “Síntesis de ésteres ramificados (antecedentes)” de la

“INTRODUCCIÓN”. Los productos de partida de todos los autores ha sido una mezcla de ácidos grasos, donde el mayoritario era el ácido oleico, ya sea en forma de ácido libre o su éster (Figura 98). La utilización de este tipo de compuestos para la elaboración de biolubricantes de 2ª generación ha permitido la obtención de compuestos con mayoritariamente un grupo de ramificaciones por ácido graso insaturado.

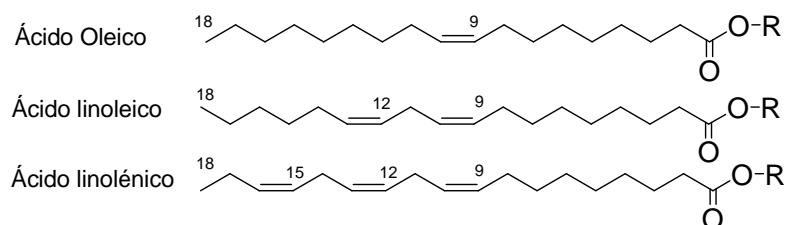


Figura 98 – Ácidos grasos insaturados utilizados en la obtención de biolubricantes de 2ª generación. R = H para los ácidos libres y R = resto de la molécula alcohol para los ésteres

Una vez los ácidos insaturados han sido epoxidados, una gran variedad de compuestos han sido utilizados para producir los distintos tipos de ramificaciones. La Figura 99 muestra los alcoholes utilizados para la obtención de los tipos “A” y “B”. Todos los alcoholes utilizados son de tipo alifático de una longitud de 1 a 18 carbonos ya sean lineales o ramificados. La Figura 100 muestra los distintos ácidos usados en la obtención de los tipos “C”, “D” y “E”. Todos los ácidos utilizados son de tipo alifático de una longitud de 1 a 22 carbonos ya sean lineales o ramificados. En algunos casos se han utilizado estos ácidos grasos en su forma de anhídrido para la apertura del grupo epóxido con ramificación simétrica (VÍA 4) o para obtener una mayor esterificación en condiciones más suaves. El uso de ácidos o alcoholes ramificados permite la obtención de “ramificaciones ramificadas” que se comportaran de manera distinta a las “ramificaciones lineales”. Es también importante recordar la importancia del alcohol utilizado en la estructura primaria del biolubricante de 1ª generación, pues deben compararse compuestos con distintos tipos de ramificación pero con una misma estructura primaria.

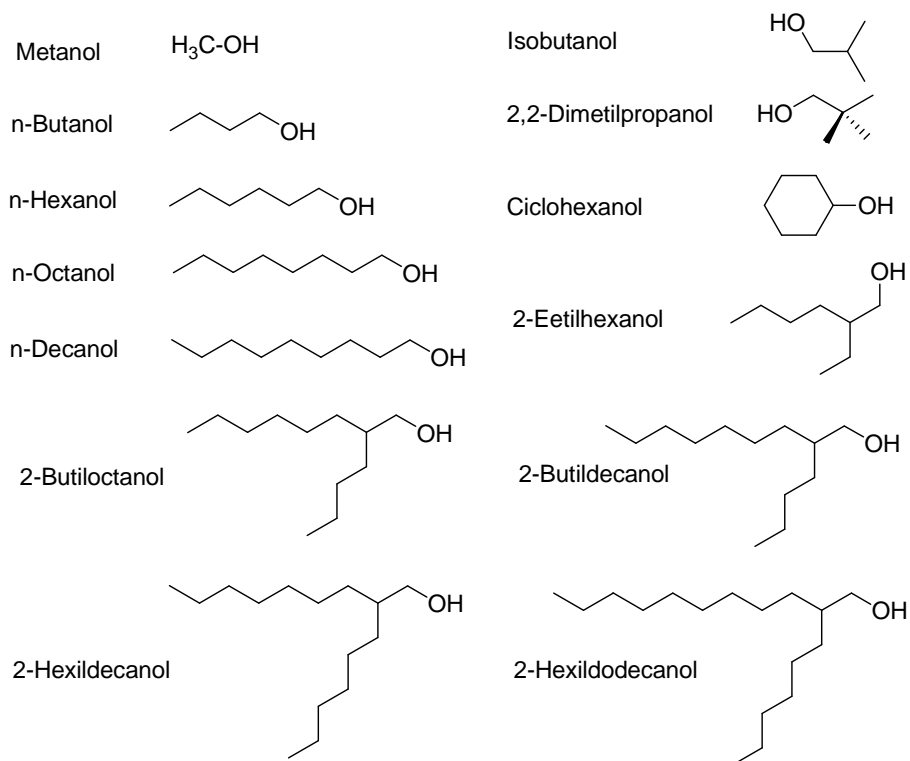


Figura 99 – Alcoholes utilizados en la síntesis de los biolubricantes de 2ª generación

COMPARACIÓN DE LOS DISTINTOS TIPOS DE RAMIFICACIÓN

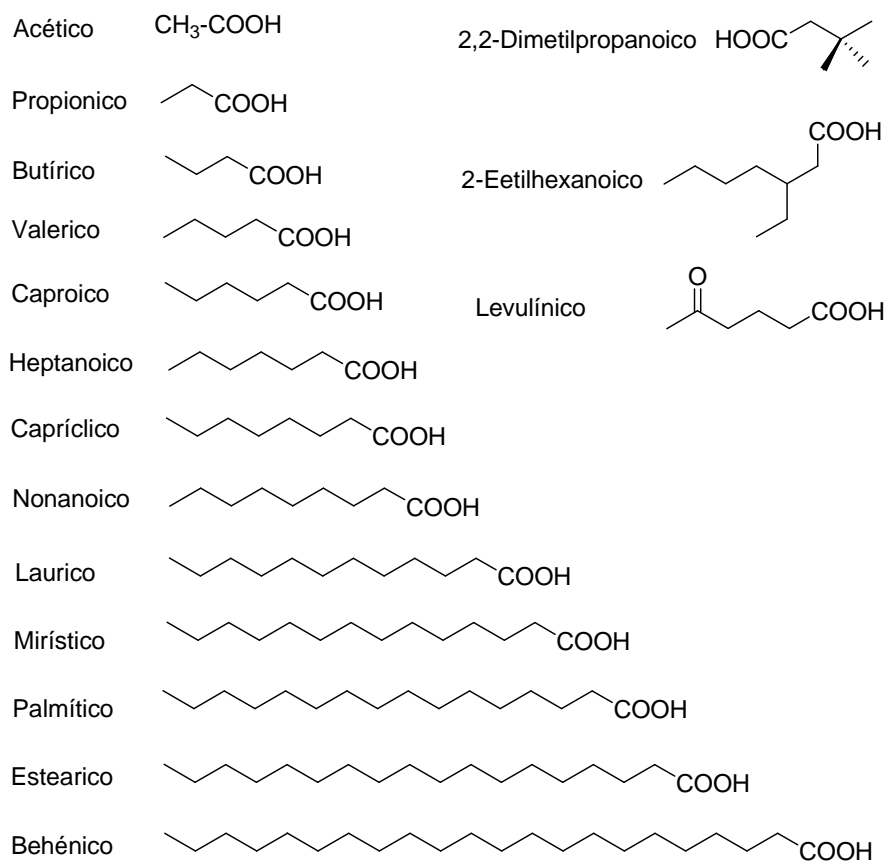


Figura 100 – Ácidos grasos utilizados en la síntesis de los biolubricantes de 2ª generación

Finalmente remarcar la dificultad de comparación entre los compuestos obtenidos por distintas vías, debido a que la presencia de reactivos sin reaccionar en el producto final tiene un gran efecto en sus propiedades finales tal y como se ha demostrado en el punto “Relación de la estructura química con las propiedades” del “CAPÍTULO 2: Efecto de la ramificación éster-éster asimétrica en las propiedades lubricantes”. Por ello se deben tener en cuenta los posibles efectos que pueden tener el método de obtención de los biolubricantes de 2ª generación sobre sus propiedades finales.

2. PROPIEDADES DE LOS BIOLUBRICANTES DE 2ª GENERACIÓN

Las propiedades de los aceites lubricantes han sido detalladas en el punto “Propiedades químicas y físicas” de la “INTRODUCCIÓN”. Las propiedades lubricantes de los lubricantes de 2ª generación más importantes comparadas son las siguientes:

- Viscosidad cinemática a 40 °C (V)
- Índice de viscosidad (I.V.)
- Punto de fluencia (P.F.)
- Punto de inflamación (P.I.)

A continuación se detallarán las propiedades de los biolubricantes de 2ª generación según su estructura química. Se dispone del valor del punto de fluencia (propiedades en frío) de todos los compuestos de referencia, de la viscosidad cinemática a 40 °C, índice de viscosidad y los puntos de inflamación de algunos de ellos.

2.1. Mono-ramificación éter (TIPO A)

Estos compuestos se caracterizan por tener una mono-ramificación del tipo éter, producida en la apertura del anillo oxirano con un alcohol, y un grupo hidroxilo que no se esterifica posteriormente. Debido a al uso de un alcohol en la apertura del anillo se puede obtener un producto con o sin una elevada transesterificación dependiendo del catalizador y las condiciones utilizadas en la reacción de apertura.

2.1.1. Elevada transesterificación (TIPO A1)

La Figura 101 muestra la estructura que tendría un compuesto de “TIPO A1” si se hiciera una ramificación utilizando 2-Etilhexanol. Se puede observar que la ramificación y la estructura primaria tienen la misma funcionalidad debido a la gran transesterificación del producto de partida. La elevada transesterificación produce una gran cantidad de mono-ésteres, di-ésteres y glicerina libres en el producto, afectando a sus propiedades finales. Esto podría evitarse desarrollando el proceso sobre el ácido graso libre y no como éster.

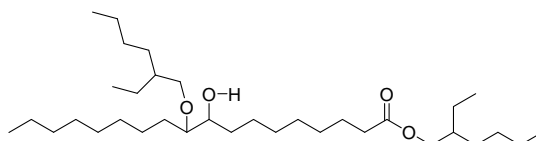


Figura 101 – Ejemplo de un producto del “Tipo A1” con una ramificación de 2-Etilhexanol con una gran transesterificación

La Tabla 28 muestra las propiedades físicas de los compuestos de “TIPO A1”, donde se puede observar que el efecto de las ramificaciones en R₁ solo es notablemente favorable cuando se usan productos ramificados para producirlas. Esto es debido a que el uso de un mono-alcohol lineal en la estructura primaria del biolubricante de 2ª generación no permite obtener bajos puntos de fluencia. Por lo tanto en la obtención de este tipo de productos se deben utilizar alcoholes ramificados, que mejoran mucho el punto de fluencia pero disminuyen el índice de viscosidad, mientras que la longitud del alcohol utilizado en la

ramificación parece no tener ningún efecto en la viscosidad del producto final. Por otra parte, el hecho de dejar el hidroxilo libre tiene un gran efecto negativo en el índice de de viscosidad y seguramente en el punto de fluencia a pesar de que con el ensayo ASTM no se pueda apreciar, como se demuestra en el punto “Propiedades en frío” del “CAPÍTULO 2: Efecto de la ramificación éster-éster asimétrica en las propiedades lubricantes”. Con esta estrategia de ramificación se obtienen puntos de fluencia inferiores a -18 °C y unos valores medios de viscosidad e índice de viscosidad de 65 cSt y 110 respectivamente.

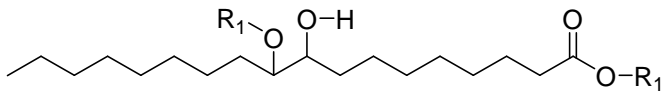
TIPO A1				
				
R ₁	P.F.	V	I.V.	T(%)
Metanol ^a	0	---	---	70%
n-Butanol ^a	-3	---	---	73%
Isobutanol ^a	0	---	---	74%
n-Hexanol ^a	0	---	---	85%
Ciclohexanol ^a	9	---	---	44%
2-Etilhexanol ^b	-18	54.4	112	100%
n-Decanol ^a	0	---	---	84%
2-Butiloctanol ^c	-27	64.6	96	100%
2-Butildecanol ^c	-36	59.6	109	100%
2-Hexildecanol ^c	-36	60.5	115	100%
2-Hexildodecanol ^c	-30	74.5	122	100%

Tabla 28 - Propiedades de algunos productos de “TIPO A1”. R₁ – tipo de ramificación; P.F. – punto de fluencia (°C); V – viscosidad cinemática a 40 °C (mm² / s); I.V. – índice de viscosidad; T(%) – porcentaje de transesterificación. A) (Hwang, et al., 2001) B) (Hwang, et al., 2003) C) (Hwang, et al., 2006)

2.1.2. Sin transesterificación (TIPO A2)

La Figura 102 muestra la estructura que tendría un compuesto del “TIPO A2” si se hiciera una ramificación del tipo 2-Etilhexanol. Se puede observar que la estructura primaria se mantiene. Evitando el efecto que una gran cantidad de mono-ésteres, di-ésteres y glicerina libres en el producto pueda tener sobre sus propiedades finales

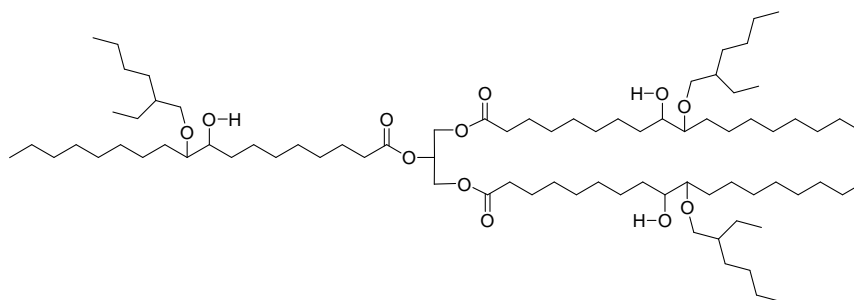


Figura 102 - Ejemplo de un producto del “Tipo A2” con una ramificación de 2-Etilhexanol sin transesterificación

La Tabla 29 muestra las propiedades físicas de los compuestos de “TIPO A2”, donde se puede observar que el efecto de las ramificaciones R₁ solo es notablemente favorable cuando se usan productos ramificados para producirlas, aunque se dispone de pocos datos de la obtención de este tipo de compuestos con alcoholes lineales. Se puede observar que la viscosidad de los productos ramificados es

mucho mayor que el del producto de partida (viscosidad de tri-oleato de glicerina cercana a 46 cSt.), pero el aumento de la longitud de la ramificación produce un ligero aumento de viscosidad. El efecto de la longitud de ramificación sobre el punto de fluencia parece despreciable ya que para todos los compuestos es cercano a -18 °C, aunque como en los productos del “TIPO A1” este ensayo pueda estar falseado debido al hidroxilo libre. Con esta estrategia se pueden obtener tri-ésteres con puntos de fluencia cercanos a -18 °C, una viscosidad cinemática que varían entre 172 y 312 cSt y un modesto índice de viscosidad de 102 de media.

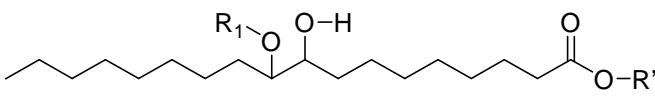
TIPO A2				
				
R'	R ₁	P.F.	V	I.V.
Glicerina ^a	n-Butanol	-3	232.7	---
Glicerina ^a	3-Metilbutanol	-3	172.4	---
Glicerina ^a	2-Etilhexanol	-15	73.2	---
Glicerina ^b	2-Butiloctanol	-18	204.3	113
Glicerina ^b	2-Butildecanol	-18	221.7	104
Glicerina ^b	2-Hexildecanol	-18	232.4	106
Glicerina ^b	2-Hexildodecanol	-18	195.6	86

Tabla 29 - Propiedades de algunos productos de “TIPO A2”. R' – compuesto que da la estructura primaria al producto; R₁ – tipo de ramificación; P.F. – punto de fluencia (°C); V – viscosidad cinemática a 40 °C (mm² / s); I.V. – índice de viscosidad; I.V.: índice de viscosidad. A) (Lathi, et al., 2007) B) (Hwang, et al., 2006)

2.2. Di-ramificación asimétrica éter-éster (TIPO B)

Estos compuestos se caracterizan por tener una di-ramificación del tipo éter-éster, producida en la apertura del anillo oxirano con un alcohol, y la posterior esterificación del grupo hidroxilo. Como en los productos del “TIPO A”, debido a al uso de un alcohol en la apertura del anillo se puede obtener un producto con o sin una elevada transesterificación dependiendo del catalizador y las condiciones utilizadas en la reacción de apertura.

2.2.1. Elevada transesterificación (TIPO B1)

La Figura 103 muestra la estructura que tendría un compuesto de “TIPO B1” si se hiciera una ramificación utilizando 2-Etilhexanol y se acetilara el hidroxilo libre. Se puede observar que la ramificación y la estructura primaria tienen la misma funcionalidad debido a la gran transesterificación del producto de partida. La elevada transesterificación produce una gran cantidad de mono-ésteres, di-ésteres y glicerina libres en el producto, afectando a sus propiedades finales. Esto podría evitarse desarrollando el proceso sobre el ácido graso libre y no como éster.

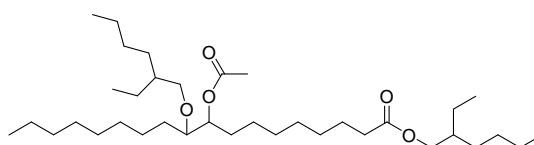


Figura 103 - Ejemplo de un producto del “Tipo B1” con una ramificación de 2-Etilhexanol y acetato, con una gran transesterificación

TIPO B1					
R ₁	R ₂	P.F.	V	I.V.	T(%)
Metanol ^a	Acético	0	---	---	70%
Metanol ^a	Hexanoico	-9	---	---	70%
n-Butanol ^a	Acético	-3	---	---	73%
n-Butanol ^a	Hexanoico	-6	---	---	73%
Isobutanol ^a	2-metilpropionico	0	---	---	74%
Isobutanol ^a	Hexanoico	-3	---	---	74%
n-Hexanol ^a	Acético	-3	---	---	85%
n-Hexanol ^a	Butírico	-6	---	---	85%
n-Hexanol ^a	2-metilpropionico	-3	---	---	85%
n-Hexanol ^a	Hexanoico	-6	---	---	85%
Ciclohexanol ^a	Acético	0	---	---	44%
Ciclohexanol ^a	Butírico	-3	---	---	44%
Ciclohexanol ^a	2-metilpropiónico	-3	---	---	44%
Ciclohexanol ^a	Hexanoico	-6	---	---	44%
2-Etilhexanol ^b	Acético	-18	57.2	127	100%
2-Etilhexanol ^b	Hexanoico	-21	41.1	159	100%
2-Etilhexanol ^b	Acético	-21	44.4	120	100%
n-Decanol ^a	Acético	6	---	---	84%
n-Decanol ^a	Butírico	6	---	---	84%
n-Decanol ^a	Hexanoico	3	---	---	84%
2-Butiloctanol ^c	Acético	-27	35.6	137	100%
2-Butildecanol ^c	Acético	-33	36.6	141	100%
2-Hexildecanol ^c	Acético	-42	38.4	149	100%
2-Hexildodecanol ^c	Acético	-42	41.5	149	100%

Tabla 30 - Propiedades de algunos productos de "TIPO B1". R₁ – tipo de ramificación; R₂ – tipo de ramificación; P.F. – punto de fluencia (°C); V – viscosidad cinemática a 40 °C (mm² / s); I.V. – índice de viscosidad; T(%) – porcentaje de transesterificación. A) (Hwang, et al., 2001) B)(Hwang, et al., 2003) C)(Hwang, et al., 2006)

La Tabla 30 muestra el efecto que tiene la posterior esterificación del hidroxilo libre en los compuestos de "TIPO A1" para obtener los compuestos "TIPO B1". Todos los compuestos muestran una mejora en las propiedades en frío; pero el hecho de incrementar la longitud de R₂ a cadenas superiores a 2 carbonos, solo mejora las propiedades para cadenas cortas en R₁. Cuando se usan cadenas largas en R₁ el efecto de aumentar la longitud de R₂ en más de 2 carbonos es insignificante. La viscosidad disminuye al esterificar R₂, con un valor medio de 42 cSt, y se produce un aumento del índice de viscosidad, con un valor medio de 140. La variación de las propiedades finales muestra claramente que el hidroxilo libre debe ser esterificado, ya que los productos di-ramificados muestran unas mejores propiedades lubricantes que sus homólogos mono-ramificados, donde una acetilación es normalmente suficiente para obtener una mejora significativa.

2.2.2. Sin transesterificación (TIPO B2)

La Figura 104 muestra la estructura que tendría un compuesto del “TIPO B2” si se hiciera una ramificación del tipo 2-Etilhexanol y se acetilara el hidroxilo libre, utilizando una estructura primaria de glicerol. Se puede observar que la estructura primaria se mantiene, evitando el efecto que una gran cantidad de mono-ésteres, di-ésteres y glicerina libres en el producto pueda tener sobre sus propiedades finales

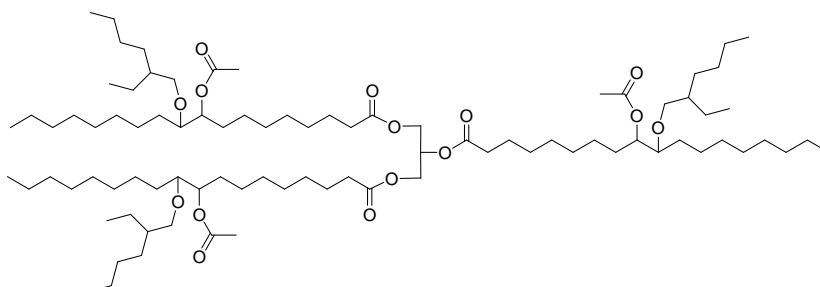


Figura 104 - Ejemplo de un producto del “Tipo B2” con una ramificación de 2-Etilhexanol y acetato sin transesterificación

TIPO B2					
R'	R ₁	R ₂	P.F.	V	I.V.
Glicerina ^a	n-butanol	Acético	-3	350.8	
Glicerina ^a	2-Butiloctanol	Acético	-27	102.8	147
Glicerina ^a	2-Butildecanol	Acético	-30	103.4	136
Glicerina ^a	2-Hexildecanol	Acético	-27	103	139
Glicerina ^a	2-Hexildodecanol	Acético	-33	74.3	152

Tabla 31 - Propiedades de algunos productos de “TIPO B2”. R' – compuesto que da la estructura primaria al producto; R₁ – tipo de ramificación; R₂ – tipo de ramificación; P.F. – punto de fluencia (°C); V – viscosidad cinemática a 40 °C (mm² / s); I.V. – índice de viscosidad. A) (Hwang, et al., 2006)

La Tabla 31 muestra el efecto que tiene la posterior esterificación del hidroxilo libre en los compuestos de “TIPO A2” para obtener los compuestos “TIPO B2”, donde todos muestran una mejora en las propiedades frío. La viscosidad disminuye al esterificar R₂ menos en el producto que tiene n-Butanol en R₁. Para los otros productos la viscosidad tiene un valor medio de 96 cSt, pero al igual que para los productos “TIPO A2” la variación de la longitud de ramificación éter no muestra ningún efecto sobre la viscosidad. El hecho de acetilar el hidroxilo libre produce un aumento del índice de viscosidad, con un valor medio de 144. Los productos di-ramificados muestran unas mejores propiedades lubricantes que sus homólogos mono-ramificados, pero no hay suficientes datos para ver la influencia de utilizar una cadena éster de distintas longitudes ya que todos los compuestos han sido solamente acetilados.

2.3. Mono-ramificación éster (TIPO C)

Estos compuestos se caracterizan por tener una única ramificación tipo éster y un elevado hidroxilo libre. Su estructura primaria se le confiere en el último paso de síntesis, solo permite el uso de mono-alcoholes y puede favorecer la formación de oligómeros. Estos productos están protegidos por la patente WO-2008079901 (Erhan, et al., 2008A) asignada a la "Secretaría de agricultura de Estados Unidos de América" en julio de 2008. La Figura 105 muestra la estructura que tendría un compuesto de este tipo si se hiciera una ramificación del tipo 2-Etilhexanoico y se le diera la estructura primaria con n-octanol.

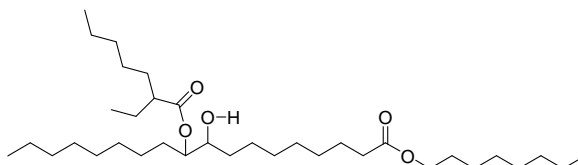


Figura 105 - Ejemplo de un producto del "Tipo 3" con una ramificación de 2-Etilhexanol

La Tabla 32 muestra las propiedades de los compuestos de "TIPO C", donde se puede observar la gran importancia de esterificar el ácido libre, ya que los compuestos en forma de ácido con una ramificación de 12 carbonos o más son sólidos a temperatura ambiente. Los productos que tienen el ácido esterificado muestran unas propiedades en frío excepcionales si los comparamos con los de "TIPO A1" con elevada transesterificación, mostrando el efecto perjudicial que tienen los mono-ésteres, di-ésteres y glicerina libres en el producto. En estos productos el elevado hidroxilo libre parece no tener un efecto negativo en las propiedades finales, pero puede ser debido a que los resultados estén enmascarados por la presencia de reactivos en exceso en el producto final. Esto se puede observar también en los puntos de inflamación extremadamente bajos que muestran la mayoría de productos. Al aumentar la longitud de cadena disminuye el punto de fluencia, que podría ser aún mejorado si se acetilara el hidroxilo libre del producto. El uso de alcoholes ramificados en la estructura primaria mejora mucho las propiedades en frío. La viscosidad de estos productos aumenta con la longitud de ramificación éster, pudiendo incrementarse en alrededor de un 50% de la viscosidad del producto de cadena más corta. Parece ser que la variación de longitud de la ramificación éster puede modular la viscosidad del producto final.

TIPO C					
R'	R1	P.F.	V	P.I.	R %
COOH ^a	Octanoico	-20	---	250	70%
COOH ^a	Nonanoico	-30	67	305	63%
COOH ^a	Láurico	---	---	176	80%
COOH ^a	Mirístico	---	---	199	56%
COOH ^a	Palmítico	---	---	123	92%
COOH ^a	Esteárico	---	---	194	85%
COOH ^a	Behénico	---	---	232	76%
Metanol ^b	Levulínico	-5	57.9	---	---
Metanol ^b	Propionico	-15	21.1	---	---
Metanol ^b	Hexanoico	-18		---	---
Metanol ^b	Octanoico	-33	26.8	---	---
Metanol ^b	2-Etilhexanoico	-24	27.7	---	---
n-Butanol ^c	Octanoico	-14	42	115	87%
n-Butanol ^c	Nonanoico	-20	55	145	80%
n-Butanol ^c	Laurico	-25	67	162	77%
n-Butanol ^c	Mirístico	-30	78	209	93%
n-Butanol ^c	Palmítico	-35	83	120	89%
n-Butanol ^c	Esteárico	-40	97	165	75%
n-Butanol ^c	Behénico	-50	123	187	70%
Isobutanol ^c	Octanoico	-22	134	125	90%
Isobutanol ^c	Nonanoico	-32	155	112	82%
Isobutanol ^c	Laurico	-35	172	188	70%
Isobutanol ^c	Mirístico	-37	184	174	85%
Isobutanol ^c	Palmítico	-42	190	123	72%
Isobutanol ^c	Esteárico	-44	225	285	90%
Isobutanol ^c	Behénico	-60	290	297	75%
2-Etilhexanol ^d	Octanoico	-20	165	140	75%
2-Etilhexanol ^d	Nonanoico	-25	176	123	80%
2-Etilhexanol ^d	Laurico	-33	183	160	65%
2-Etilhexanol ^d	Mirístico	-33	192	134	85%
2-Etilhexanol ^d	Palmítico	-37	198	153	60%
2-Etilhexanol ^d	Esteárico	-47	202	123	87%
2-Etilhexanol ^d	Behénico	-53	215	161	83%
n-Octanol ^e	Octanoico	-16	112	154	80%
n-Octanol ^e	Nonanoico	-23	123	113	72%
n-Octanol ^e	Laurico	-27	175	145	78%
n-Octanol ^e	Mirístico	-32	158	178	80%
n-Octanol ^e	Palmítico	-36	198	243	70%
n-Octanol ^e	Esteárico	-43	204	156	75%
n-Octanol ^e	Behénico	-56	234	202	65%

Tabla 32 - Propiedades de algunos productos de "TIPO 3". R' – compuesto que da la estructura primaria al producto; R₁ – tipo de ramificación; P.F. – punto de fluencia (°C); V – viscosidad cinemática a 40 °C (mm² / s); P.I. – punto de inflamación (°C); R(%) – conversión de la ramificación. A)(Salimon, et al., 2009D) B)(Erhan, et al., 2008B) C)(Salimon, et al., 2009B) D)(Salimon, et al., 2009A) E)(Salimon, et al., 2009C)

2.4. Di-ramificación simétrica éster-éster (TIPO D)

Estos compuestos se caracterizan por tener unas ramificaciones simétricas y por mantener la estructura primaria del biolubricante de 1ª generación del cual parten. Estos productos están protegidos por la patente US-6583302 (Adhvaryu, et al., 2003A) asignada a la “Secretaría de agricultura de Estados Unidos de América” en junio de 2003 y la patente US-20080248982 (Miller, et al., 2008) asignada a la empresa “Chevron Services Company” en octubre de 2008. La Figura 106 muestra la estructura que tendría un compuesto de este tipo si se hiciera una ramificación del tipo 2-Etilhexanoico con una estructura primaria de glicerol.

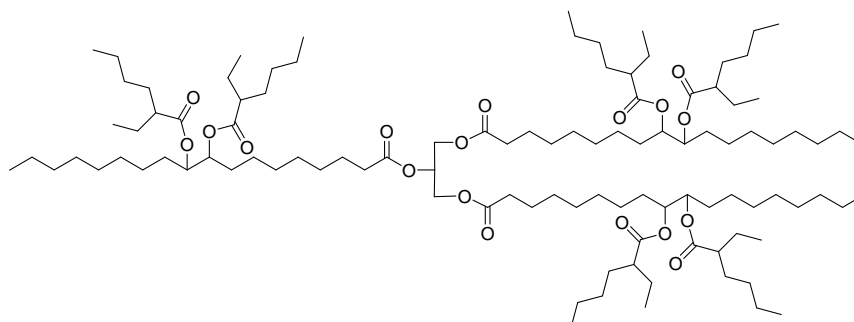


Figura 106 - Ejemplo de un producto del “Tipo 2” con una ramificación de 2-Etilhexanol.

La Tabla 33 muestra los puntos de fluencia de distintos productos del “TIPO D”, donde se puede observar que el uso de di-ramificaciones simétricas produce unas mejores propiedades en frío comparado con productos de di-ramificaciones asimétricas de la misma longitud. El punto de fluencia se ve claramente afectado por la longitud de la ramificación éster, disminuyendo cuando la longitud aumenta. Lamentablemente no se dispone de datos sobre la viscosidad cinemática de estos productos, su obtención sería de gran ayuda para ver el efecto que tienen las ramificaciones simétricas, ya que en los productos del “TIPO C” se ha observado que la viscosidad puede ser modulada por la longitud de la ramificación éster.

TIPO D		
R'	R ₁	P.F.
Glicerina ^a	Acético	-3
Glicerina ^b	Acético	-3
Glicerina ^b	Propiónico	-9
Glicerina ^a	Butírico	-3
Glicerina ^b	Butírico	-15
Glicerina ^b	Valérico	-18
Glicerina ^a	Hexanoico	-21
Glicerina ^b	Hexanoico	-21
Glicerina ^b	Heptanoico	-21

Tabla 33 - Propiedades de algunos productos de “TIPO D”. R' – compuesto que da la estructura primaria al producto; R₁ – tipo de ramificación; P.F. – punto de fluencia (°C). A)(Adhvaryu, et al., 2003B) B) (Sharma, et al., 2008)

2.5. Di-ramificación asimétrica éster –éster (TIPO E)

Estos compuestos han sido desarrollados en el presente trabajo. La Figura 107 muestra la estructura que tendría un compuesto de este tipo si se hiciera una ramificación del tipo 2-Etilhexanoico y se acetilara el hidroxilo libre, utilizando una estructura primaria de glicerol.

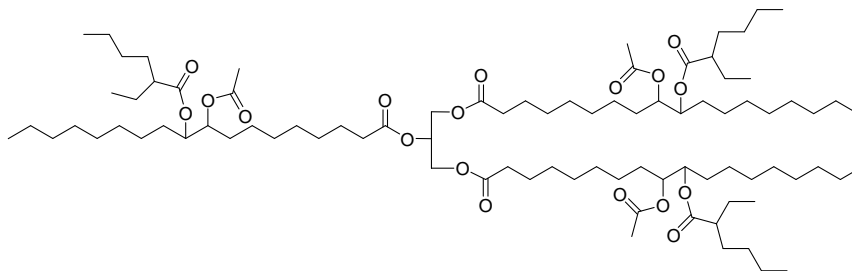


Figura 107 - Ejemplo de un nuevo producto con una ramificación de 2-Etilhexanol.

La Tabla 33 muestra las propiedades de los nuevos productos, en los que el alcohol de la estructura primaria es TMP (en lugar de glicerina), ya que el producto de partida de síntesis de ramificaciones es el trioleato de trimetilolpropano. Se puede observar que el efecto de esterificar el hidroxilo libre también es muy beneficioso: mejora las propiedades en frío, disminuye la viscosidad y mejora el índice de viscosidad. El punto de fluencia menor es de -9 °C para una ramificación de 12 carbonos, mientras el uso de ramificaciones más largas produce un efecto muy negativo sobre esta propiedad. La longitud de ramificación éster muestra un gran efecto sobre la viscosidad ya que al aumentar la longitud de ramificación la viscosidad disminuye, pudiéndose modular de 1050 a 680 cSt. Estos compuestos muestran un índice de viscosidad excepcional un valor medio de 165 y un excelente punto de inflamación cercano a 300 °C.

TIPO E						
R'	R ₁	R ₂	P.F.	V	I.V.	P.I.
Me ^a	Acético	Láurico	< -30	38.1	127	---
Me ^a	Acético	Palmítico	-20	44.6	171	---
Me ^a	Hexanoico	Láurico	< -30	34.6	137	---
Me ^a	Hexanoico	Palmítico	-20	46.1	135	---
TMP ^b	Acético	OH	9	1644.0	96	312
TMP ^b	Acético	Hexanoico	-6	1049.9	160	298
TMP ^b	Acético	Octanoico	-3	801.4	158	290
TMP ^b	Acético	Decanoico	-9	798.6	164	302
TMP ^b	Acético	Láurico	-9	753.6	165	298
TMP ^b	Acético	Mirístico	0	679.6	169	280
TMP ^b	Acético	Palmítico	9	742.9	168	298
TMP ^b	Acético	Estearico	27	888.1	156	300

Tabla 34 - Propiedades de los nuevos productos "TIPO E". R' – compuesto que da la estructura primaria al producto; R₁ – tipo de ramificación; R₂ – tipo de ramificación; P.F. – punto de fluencia (°C); V – viscosidad cinemática a 40 °C (mm² / s); I.V. – índice de viscosidad; P.I. – punto de inflamación (°C). a) Kleinová et al., 2008 b) Sintetizados en este trabajo.

2.6. Comparación de las propiedades lubricantes debidas los distintos tipos de ramificación

La estrategia de epoxidación-apertura permite obtener 5 tipos distintos de ramificación (Figura 108), produciendo un gran margen de propiedades en los biolubricantes de 2ª generación.

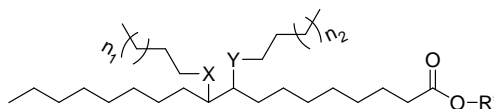


Figura 108 – Distintos tipos de biolubricantes de 2ª generación que se pueden obtener mediante la estrategia de epoxidación-apertura de las insaturaciones. **TIPO A:** X = hidroxilo, Y = éter; **TIPO B:** X = éter, Y = éster; **TIPO C:** X = hidroxilo, Y = éster; **TIPO D:** X = éster, Y = éster, $n_1 = n_2$; **TIPO E:** X = éster, Y = éster, $n_1 <> n_2$.

El estudio de las propiedades lubricantes de todos los compuestos descritos en la actualidad, permite marcar las tendencias generales que presentan las propiedades más importantes debidos al tipo de ramificación utilizado. Cabe remarcar la dificultad de comparación de productos obtenidos por distintos autores debido al gran efecto que pueden causar distintos grados de conversión en las etapas de síntesis así como restos de reactivos sin reaccionar. A pesar de estas dificultades se ha observado que existe una gran diferencia en las propiedades finales entre los productos mono-ramificados o di-ramificados y debido a la simetría o asimetría de las ramificaciones. El mayor efecto sobre las propiedades se debe a la presencia de enlaces éter o éster en la ramificación. Estas tendencias generales se pueden resumir según:

- La esterificación del hidroxilo libre produce una mejora notable de las propiedades lubricantes para los dos tipos de ramificación mejorando el punto de fluencia y el índice de viscosidad, también se debe destacar una disminución de la viscosidad cinemática a 40 °C.
 - Para las ramificaciones tipo éter-éster parece ser que una acetilación es suficiente para producir una mejora notable en las propiedades lubricantes. Un aumento de la longitud de la ramificación éster puede producir pequeñas mejoras.
 - Para las ramificaciones tipo éster-éster parece ser que una acetilación es suficiente para producir una mejora notable en las propiedades lubricantes para los productos asimétricos. El uso de productos con ramificación éster-éster simétrica de longitud corta, permite obtener puntos de fluencia excelentes.
- El uso de ramificaciones del tipo éter permite obtener unos excelentes puntos de fluencia. La ramificación éter produce un ligero aumento de la viscosidad cinemática a 40 °C comparado con la viscosidad de su homólogo insaturado. Por otra parte, parece ser que la variación de la longitud de la ramificación éter tiene poco efecto en las propiedades lubricantes.
- El uso de ramificaciones del tipo éster permite tener unos buenos puntos de fluencia, pero no tan bajos como con la ramificación éter. La ramificación éster también produce un gran aumento de la viscosidad cinemática a 40 °C comparado a la viscosidad de su homólogo insaturado. En este caso la variación de la longitud de la ramificación éster si que permite modular las propiedades lubricantes. Por ejemplo, la viscosidad cinemática disminuye al aumentar la longitud de cadena mientras que el punto de fluencia se ve penalizado por ramificaciones demasiado largas.

3. ESTUDIO COMPUTACIONAL DE LOS COMPUESTOS RAMIFICADOS

Del estudio de las propiedades lubricantes de todos los biolubricantes de 2ª generación descritos en la actualidad, se constata que el uso de enlaces éter o éster en la ramificaciones produce distintos efectos en las propiedades finales. Por otra parte, también se constata que el uso de ramificaciones simétricas o asimétricas afecta a las propiedades finales, aunque en menor medida. Por ello, se ha realizado un estudio computacional con objeto de comprender mejor los efectos a nivel molecular del uso de enlaces éter o éster y la simetría o asimetría sobre las propiedades lubricantes.

Este trabajo ha sido realizado con la colaboración del Dr. Xevi Biarnés de nuestro grupo, que ha llevado a cabo las simulaciones de dinámica molecular de los compuestos seleccionados.

3.1. Las propiedades físicas a nivel molecular

Las propiedades físicas a nivel macroscópico de un determinado compuesto pueden ser descritas mediante el uso de descriptores moleculares basados en la fórmula química del compuesto (Burusco, et al., 2010). Distintos autores han desarrollado teorías para describir las propiedades físicas como la viscosidad o el punto de ebullición a partir de descriptores moleculares, permitiendo relacionar el comportamiento de distintos compuestos con su estructura química. El uso de estas ecuaciones, denominadas QSAR, permite comprender los efectos que tiene la estructura química del compuesto sobre sus propiedades y también predecir las propiedades para una estructura química dada. Por otra parte los descriptores moleculares pueden ser utilizados en ecuaciones empíricas, pero solo con fines predictivos. Algunos de los descriptores moleculares más utilizados para la descripción de características macroscópicas en lubricantes son: el radio de giro, momento dipolar o grado de solvatación, que pueden ser obtenidos para cada compuesto mediante técnicas computacionales (Burusco, et al., 2010).

En este trabajo se estudia el efecto que tienen las ramificaciones sobre la viscosidad y el punto de fluencia, utilizando el radio de giro como descriptor molecular. Este descriptor molecular permite describir el impedimento estérico que producen los distintos tipos de ramificaciones, obtenidas utilizando la tecnología de epoxidación-apertura de las insaturaciones. El radio de giro se calcula como la raíz de la distancia cuadrática media de cada átomo de la molécula respecto a su centro de masas según,

$$\text{Ec. 22} \quad r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (d_i - d_{CM})^2}{n}}$$

Donde “ d_i ” es la distancia del átomo i a un punto de referencia en Å, “ d_{CM} ” es la distancia del centro de masas a un punto de referencia en Å y “ n ” es el número de átomos de la molécula.

3.1.1. La viscosidad

La viscosidad de un compuesto se puede definir mediante descriptores moleculares utilizando la ecuación de Stokes-Einstein (Einstein, 1905).

$$\text{Ec. 23} \quad D = \frac{K_B T}{6\pi\mu r}$$

Donde "D" es el coeficiente de difusión en $\text{\AA}^2 / \text{s}$, "T" es la temperatura en K, " μ " es la viscosidad dinámica en Pa·s, "r" es el radio de giro en \AA y " K_B " es la constante de Boltzman con un valor de $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$. Reordenando la Ec. 23 se obtiene la Ec. 24,

$$\text{Ec. 24} \quad \mu = \frac{K_B T}{6\pi D r}$$

En la Ec. 24 Y se puede observar que la viscosidad es inversamente proporcional al radio de giro del compuesto. Entonces un compuesto con estructura química similar tendrá una mayor viscosidad cuando menor sea su radio de giro. Para las estructuras ramificadas un mayor impedimento estérico producirá un mayor radio de giro, obteniéndose compuestos de menor viscosidad.

3.1.2. Punto de fluencia

Está ampliamente reconocido que el punto de fluencia de un compuesto ramificado está intrínsecamente ligado al impedimento estérico, ya que la mayoría de compuestos utilizados en lubricación son altamente ramificados. Actualmente no existe una fórmula que describa el punto de fluencia mediante descriptores moleculares, pero debido a que el impedimento estérico está relacionado con el volumen de la molécula, el punto de fluencia puede ser determinado cualitativamente con el radio de giro. En líneas generales, cuando mayor sea el radio de giro más bajo será el punto de fluencia.

3.2. Productos ramificados estudiados

Con el fin de comprender el efecto a nivel molecular de los distintos tipos de ramificación se ha llevado a cabo un estudio computacional. Para ello se han construido 4 compuestos modelo basados en cadenas de 18 carbonos con distintas ramificaciones en las posiciones 9 y 10, emulando un ácido oleico ramificado utilizando las distintas vías de la estrategia de epoxidación-apertura. El objetivo es comprobar si el radio de giro permite explicar las tendencias generales observadas al estudiar las propiedades de todos los biolubricantes de 2ª generación que han sido expuestas en el punto "Comparación de las propiedades lubricantes debidas los distintos tipos de ramificación" de este capítulo.

La Tabla 35 muestra todos los compuestos estudiados tienen una cadena principal de 18 carbonos y una longitud de ramificación total de 10 carbonos, debido a la importancia de estudiar compuestos con el mismo número total de átomos de carbono. Las cadenas se han construido de la siguiente manera:

- 5 y 5 carbonos, para los compuestos di-ramificados simétricos
- 2 y 8 carbonos, para los compuestos di-ramificados asimétricos

El estudio ha sido desarrollado para "ramificaciones lineales" sin tener en cuenta el posible uso de compuestos ramificados para obtener "ramificaciones ramificadas". Los compuestos mono-ramificados no han sido simulados debido a que la presencia de un elevado hidroxilo libre empeora las propiedades lubricantes. Este hecho se ha podido observar en el punto "Relación de la estructura química con las

propiedades” del “CAPÍTULO 2: Efecto de la ramificación éster-éster asimétrica en las propiedades lubricantes”..

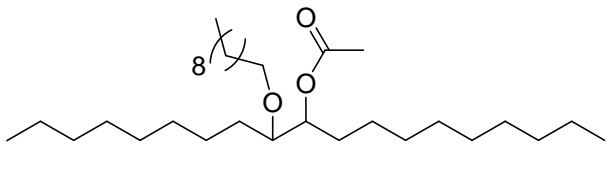
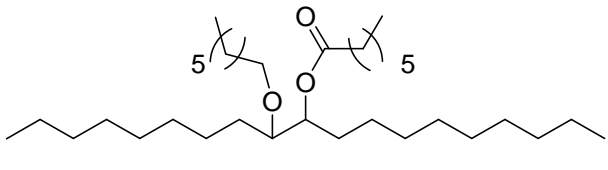
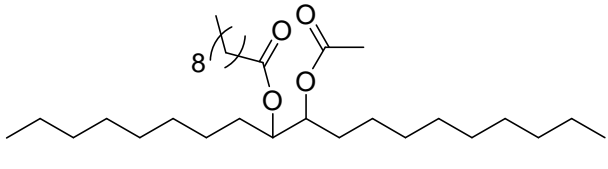
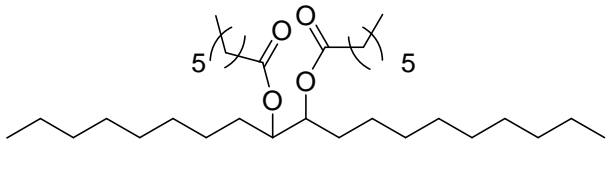
Compuesto	Estructura	Ramificación
C1		Di-ramificación tipo éter-éster asimétrica (TIPO B)
	9(10)-(octiloxi)octadecan-10(9)-il acetato	
C2		Di-ramificación tipo éter-éster simétrica (TIPO B)
	9(10)-hidroxioctadecan-10(9)-il decanoato	
C3		Di-ramificación tipo éster-éster simétrica (TIPO D)
	9(10)-acetoxioctadecan-10(9)-il octanoato	
C4		Di-ramificación tipo éster-éster asimétrica (TIPO E)
	9(10)-pentoxioctadecan-10(9)-il pentanoato	

Tabla 35 – Compuestos modelo simulados mediante dinámica molecular para estudiar el efecto de los distintos tipos de ramificación en los biolubricantes de 2ª generación.

3.3. Simulación mediante dinámica molecular

Dado que las estructuras químicas no son fijas si no que están en continuo movimiento, el radio de giro asignable a un determinado compuesto debe ser el promedio de un conjunto de estructuras tridimensionales representativas de cada molécula. En este estudio, este conjunto de estructuras se ha obtenido computacionalmente mediante simulación de dinámica molecular. Dada la elevada flexibilidad de estas moléculas, se han simulado los cambios estructurales que tendrían lugar, en cada una de ellas por separado, durante un lapso de tiempo equivalente a 2.5 microsegundos. Este intervalo de tiempo es suficiente para observar las conformaciones más relevantes de este tipo de moléculas.

La Figura 109 muestra la evolución del radio de giro de todas las estructuras tridimensionales obtenidas en la dinámica molecular de los compuestos estudiados. El gráfico de la izquierda muestra la evolución del

radio de giro para cada compuesto durante el tiempo de la simulación de la dinámica molecular, mientras que el gráfico de la derecha muestra los mismos resultados en forma de histograma.

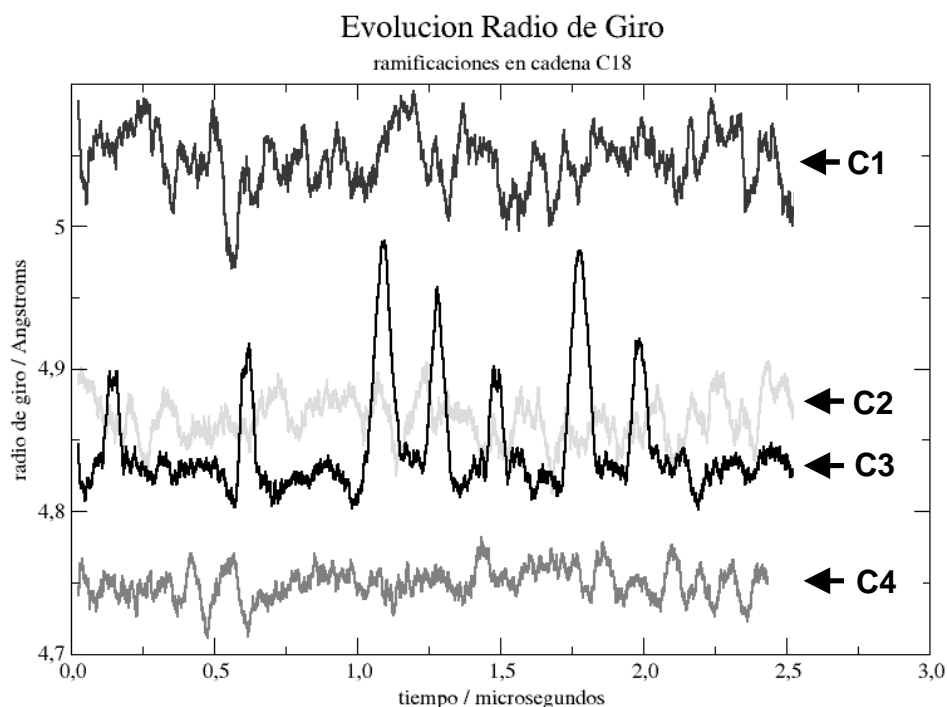


Figura 109 – Resultados de la dinámica del radio de giro de los distintos tipos de productos ramificados y del compuesto insaturado.

La Tabla 36 resume los resultados obtenidos en la simulación de la dinámica molecular de los distintos compuestos y muestra los valores de viscosidad dinámica a 40 °C, calculados mediante la Ec. 24 utilizando para todos los compuestos un coeficiente de difusión del ácido oleico $D = 4.2 \pm 0.16 \text{ \AA}^2 / \text{s}$ (Smits, 1976).

Producto	Ramificación	r (Å)	μ (Pa·s)
C1	TIPO B (asimétrica)	5.04 ± 0.02	1.08E-01
C2	TIPO B (simétrica)	4.86 ± 0.01	1.12 E-01
C3	TIPO D	4.84 ± 0.03	1.13 E-01
C4	TIPO E	4.75 ± 0.01	1.15 E-01

Tabla 36 – Resultados obtenidos en la simulación por dinámica molecular de los compuestos con distintas ramificaciones

Se puede observar que la ramificación que produce un mayor radio de giro es la formada por un acetato y un éter de 8 carbonos (compuesto C1), mientras que el menor radio de giro se obtiene con la de acetato y un éster de 8 carbonos (compuesto C4). Esto muestra el distinto comportamiento de los enlaces éter y éster en su configuración tridimensional, ocupando distintos volúmenes al largo del tiempo. En la ramificación éter, la ramificación y la cadena principal quedan eficientemente separadas, produciéndose un elevado volumen molecular ($r_{C1} = 5.04 \pm 0.02 \text{ \AA}$). Este elevado radio de giro de los compuestos con ramificaciones tipo éter permitirá obtener compuestos con unas excelentes propiedades lubricantes: un excepcional punto de fluencia y un ligero aumento de viscosidad. Por otra parte, las ramificaciones de tipo éster no producen volumen molecular tan grande como las del tipo éter ($4.75 \pm 0.01 \text{ \AA}$), por lo tanto los compuestos con este tipo de ramificación experimentaran un gran aumento de la viscosidad aunque no mostraran una mejora del punto de fluencia tan acentuada como los de tipo éter. Los radios de giro obtenidos por las ramificaciones

de 5 átomos son parecidos (compuestos C2 y 3) independientemente de si son tipo éter-éster ($r_{C2} = 4.86 \pm 0.01 \text{ \AA}$) o éster-éster ($r_{C3} = 4.84 \pm 0.03 \text{ \AA}$). Ambos compuestos tienen radios de giro superiores a la ramificación acetato-éster (compuesto C4), pero inferiores a la ramificación acetato-éter (compuesto C4). Esto muestra que utilizando ramificaciones simétricas se pueden obtener compuestos con propiedades intermedias a las obtenidas por los asimétricos, con unos buenos puntos de fluencia y un incremento de viscosidad moderado.

CAPÍTULO 4: Esterification of Hydroxy Acids Catalyzed by Lipases for Production of Mono-Estolide Esters

This work has been carried out under the framework of the European PhD during a 5 months stage in the “Enzyme Molecular Engineering and Catalysis Team” of the laboratory “Biosystems and Process Engineering” at INSA (Institute National des Sciences Appliquées) in Toulouse, under the supervision of Dr. Alain Marty and Dr. Pierre Monsan.

1. USE OF LIPASES IN ESTOLIDE SYNTHESIS

Environmental pressures and the high petrol dependence have caused the development of new compounds from renewable sources, while keeping or exceeding the properties of existing products (Hill, 2000). Synthetic esters are widely used in lubrication showing clear advantages over petroleum-based counterparts, such as better lubricity and viscosity index (Mortier, et al., 2010) while being less toxic, highly renewable (Biermann, et al., 2000) and biodegradable (Aluyor, et al., 2009B). A new strategy has been developed consisting in the epoxidation of unsaturated fatty acids with posterior ring opening to obtain hydroxy fatty acids (HFA) suitable for being esterified in order to increase the range of available compounds with enhanced lubricating properties (See chapter “Síntesis de esteres ramificados (antecedentes)”). HFA are characterized for having simultaneously a hydroxyl as well as a carboxyl group (Figura 110) and could be found as hydroxy fatty esters (HFE), estolide fatty acids (EFA) or estolide fatty esters (EFE). The chemical esterification of HFA to an EFA or to a HFE could produce high amounts of polyestolides due to the HFA self-condensation, whereas, the chemical esterification of EFA or HFE to EFE could produce the transesterification to a complex mixture of esters (Yao, et al., 2010). The use of enzymes to catalyze the production of EFE would minimize side reactions, allow the use of milder reaction conditions and reduce the amount of toxic reagents used.

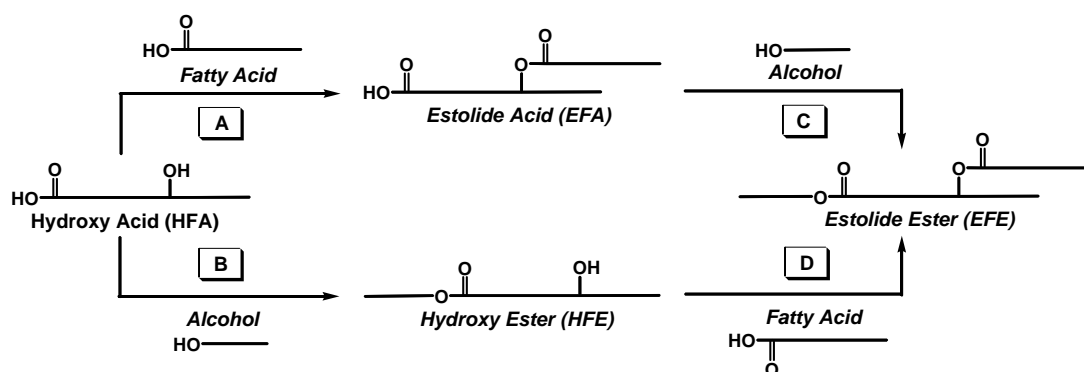


Figura 110 - Strategies for production of EFE from HFA with lipases. a) Esterification of HFA to EFA; b) Esterification of HFA to HFE; c) Esterification of EFA to EFE; d) Esterification of HFE to EFE.

Lipases have proven to be valuable catalysts for reactions involving HFA and their derivatives, particularly for selective esterification reactions of their hydroxyl groups to obtain estolides and their carbonyl group to obtain esters (Hayes, 2004). Lipases are glycerol ester hydrolases (EC 3.1.1.3) and their biological function

is to catalyze the hydrolysis in aqueous medium of triglycerides to partial glycerides, fatty acids and glycerin (Ullmann, 2002). Lipases are among the most widely used enzymes in the industry because of their ability to function in non-aqueous as well as aqueous systems without the need for cofactors or coenzymes in most cases. Many commercial lipases from several microorganisms are available under different formats (*i.e.* immobilized, lyophilized powder or solution) and may selectively discriminate against primary and secondary alcohols as well as the structure of acyl groups. Hayes (2004) found that lipases 1-3 specific enzymes were only able to esterify the carboxyl group (Figura 110A, D), whereas random lipases could also form estolide bonds (Figura 110B, C). Hayes et al. (1995) screened several lipases and reaction systems (*i.e.* free lipase in aqueous-organic biphasic medium, immobilized lipase in organic medium and free lipase in reverse miscellar medium) for the ability to esterify lesquerolic acid (14-hydroxy-11-eicosinoic acid) with oleic acid in order to form estolide bonds, where the highest yields of 60 % were obtained using lipase from *Pseudomonas sp.* in a biphasic system at 22 °C for 50 hours. Yoshida et al. (1997) developed a suitable method to obtain poly-estolides from ricinoleic acid using an immobilized lipase from *Candida rugosa* in a bioreactor under vacuum. On the other hand, the esterification of HFA or EFA with alcohols using lipases with specificity for primary alcohols avoids the estolide bonds transesterification or hydrolysis. Hayes et al. (1995) esterified lesquerolic acid estolides with lineal alcohols using lipase from *Rizomucor miehei* using isooctane as well as under solvent-free conditions. Gosh et al. (1998) succeeded in obtaining HFE of ricinoleic acid and several lineal alcohols using an immobilized lipase from *R. miehei* under solvent-free conditions. Awang et al. (2000) reacted dihydroxystearic acid with lineal alcohols to obtain HFE in good yields, using lipases from *Candida antarctica* and *R. miehei* in several organic solvents. The main drawback of the available reaction systems is the difficulty to scale them up to an industrial scale due to their need of long reaction times with low yields and the low volumetric yield causing an increase of operational costs.

In this work the selective esterification of HFA to EFE (Figura 110) biocatalyzed by lipases was studied using two model reactions. Ricinoleic acid (RiA) is an unsaturated fatty acid with an hydroxyl group in the middle of the chain and was selected as HFA due to its availability in high purity. The estolide production of RiA with vinyl acetate (VAc) was selected as model reaction to convert the HFA to EFA (Figura 111). The use of vinyl esters usually improves the esterification yield, due to the irreversibility imposed by the vinyl alcohol leaving group, which tautomerizes into an aldehyde (Kumari, et al., 2009). The esterification of RiA with n-butanol (nBu) was selected as model reaction to convert the HFA to HFE (Figura 112). To study the effects of enzyme specificity versus alcohols, the lipase from *R. miehei* was selected for its specificity for primary alcohols (Rodrigues, et al., 2010), whereas, the lipase from *C. antarctica* was chosen for its lack of alcohol specificity (Hayes, 2004). The batch reactions in n-octane were studied separately in order to select the better enzyme and set the optimal reaction conditions. The use of different reagents was studied in the HFA hydroxyl esterification for estolide production (*i.e.* vinyl butyrate (VBu), vinyl decanoate (VDe) and vinyl stearate (VSt)) as well as in the HFA carboxyl esterification (*i.e.* n-octanol (nOc), isobutanol (iBu) and 2-ethylhexanol (2EH)). The model reactions were realized using more polar solvents (*e.g.* 2-methyl-2-butanol and diisopropyl ether) as well as solvent free, in order to increase the process' volumetric yield. Finally the model reactions, in n-octane and optimal conditions, were coupled in order to assess the best reaction pathway to obtain the EFE.

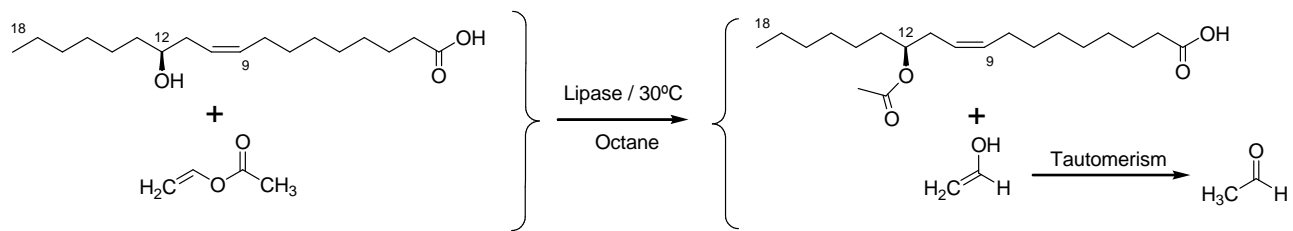


Figura 111 – Model reaction for estolide acid production (Ricinoleic acid + Vinyl acetate)

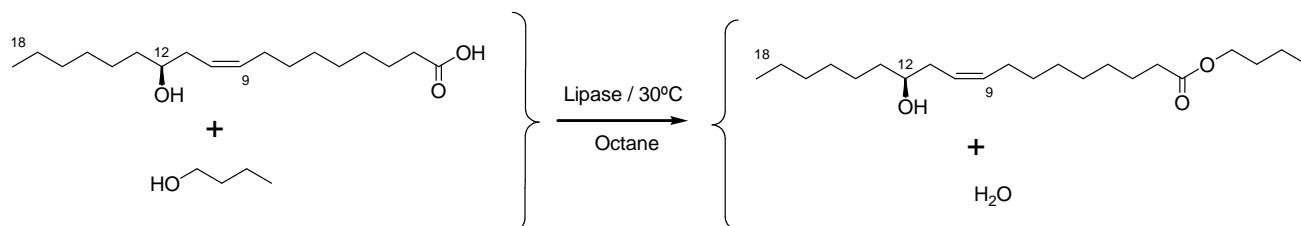


Figura 112 - Model reaction for hydroxy ester production (Ricinoleic acid + n-Butanol)

2. STUDY OF SINGLE REACTIONS

2.1. Enzyme selection

Figura 113 shows the conversion profile obtained for the model reactions at 30 °C in n-octane for 48 hours, using 0.4% [w/v] of different immobilized enzymes. During the monitoring of the esterification of RiA hydroxyl groups with VAc by HPLC, it was observed that both reagents disappeared forming two new compounds. The main compound formed was ricinoleic acid acetate (RiAc, 12-acetate-9-cis-octadecenoic acid) as its molecular mass, determined by electrospray ionization detector, matched with the expected value. On the other hand, acetic acid also was produced as a result of the VAc hydrolysis (Weber, et al., 1999). During the monitoring of the esterification of RiA carboxyl groups with nBu by HPLC, it was observed that only butyl ricinoleate (BuRi, butyl 12-hydroxy-9-cis-octadecenoate) was produced.

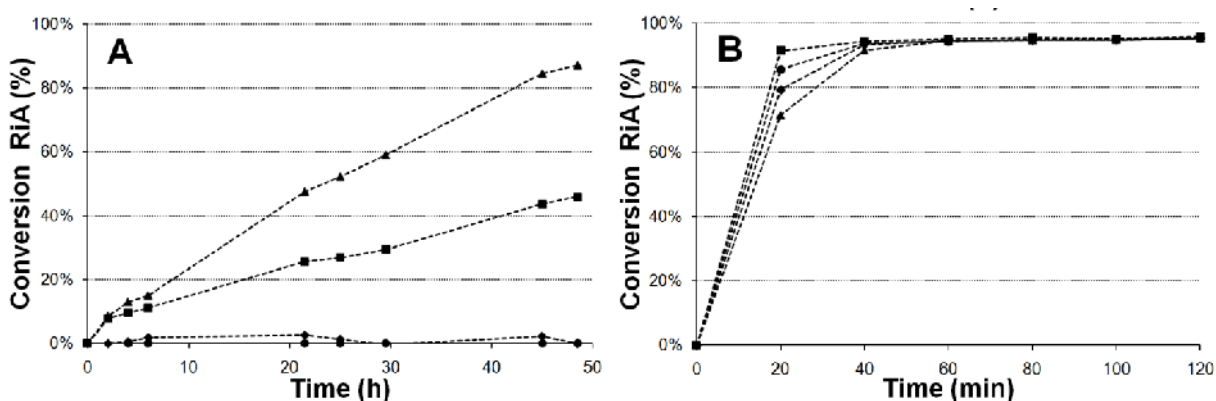


Figura 113 – Study of the use of several immobilized lipases of different origin to catalyze the selective esterification of RiA [40 mM] using n-octane as solvent at 30 °C and 500 rpm in 5 ml final volume. a) RiA estolides formation (Figura 110A) with Vinyl acetate [120 mM]; b) RiA esterification (Figura 110B) with n-butanol [120 mM]. Enzyme used: *C. antarctica* () Novozym[®] 435 0.4% [w/v], () Chirazyme[®] L-2 0.4% [w/v]; *R. miehei* () Lipozyme[®] RM IM20 0.4% [w/v], () Chirazyme[®] L-9.

It can be seen in Figura 113A that the esterification of RiA with VAc (Figura 110A) was only catalyzed by lipase from *C. antarctica* and no reaction was observed with lipase from *R. miehei*. This is caused by the impossibility of lipase from *R. miehei* to react with secondary alcohols, which is in agreement with the previous works (Hayes, et al., 1995). The highest conversion of 87% was obtained with Novozym[®] 435 in 48 hours, whereas, the reaction using Chirazyme[®] L-2 only achieved 46%. The difference in activity of two immobilized forms of lipase of *C. antarctica* can be attributed to the enzyme immobilization (e.g. support and adsorption methodology) (Chen, et al., 2008). Novozym[®] 435 was selected to catalyze further esterifications of hydroxyl groups present in the HFA (Figura 110). Figura 113B shows that the esterification of RiA with nBu was catalyzed by all the immobilized lipases from *C. antarctica* as well as *R. miehei*, as only primary alcohols are involved. In this case, lipase from *R. miehei* was selected as it avoids the possible transesterification of estolide bonds. The immobilized enzyme selected to catalyze the esterification of the carboxyl groups present in the HFA (Figura 110B) was Chirazyme[®] L-9, as it is a more hydrophobic support than Lipozyme[®] IM20, avoiding possible enzyme inactivation due to reagents absorption (Castillo, et al., 1998).

2.2. Reactions' temperature selection

In order to obtain higher yields in shorter reaction times, the reaction temperature was optimized. Figura 114 shows the results obtained at reaction temperatures ranging from 30 °C to 80 °C. The reaction rates are usually increased by increasing temperature, but enzyme inactivation could arise when too high temperatures are used. Thus, the lowest temperature which produces the highest reaction rate increase as well as good enzyme stability has to be selected.

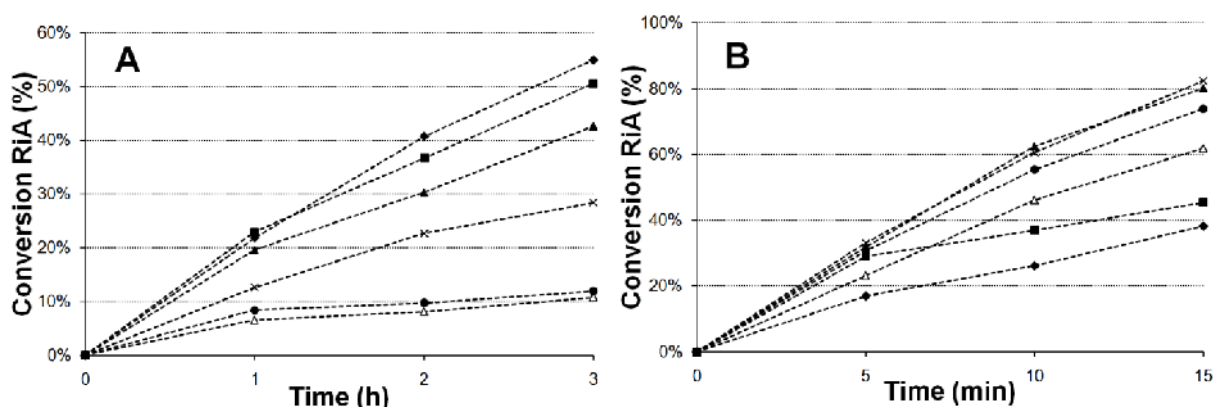


Figure 114 – Study of different reaction temperatures for the selective esterification of RiA [40 mM] using n-octane as solvent and stirring at 500 rpm in 5 ml final volume. a) RiA estolides formation (Figura 110A) with VAc [120 mM] and 0.4% Novozym[®] 435 [w/v]; b) RiA acid esterification (Figura 110B) with nBu [120 mM] and 0.4% Chirazyme[®] L-9 [w/v]. Reaction temperature: () 30 °C, () 40 °C, (x) 50 °C, () 60 °C, () 70 °C, () 80 °C.

Figure 114A shows the results of the esterification of RiA with VAc catalyzed by 0.4% [w/v] of Novozym[®] 435 at different temperatures. It can be seen that the reaction rate always increase with temperature and no enzyme inactivation can be seen in 3 hours. Although 80 °C could be selected, a lower temperature of 60 °C was chosen as it has been seen in other studies that Novozym[®] 435 shows good stability at this temperature (Séverac, et al., 2011). Figure 114B shows the results of the esterification of RiA with nBu catalyzed by 0.4% [w/v] of Chirazyme[®] L-9 at different temperatures. In this case reaction rate decreases for temperatures higher than 60 °C, showing enzyme inactivation. According to these results it can be seen that Chirazyme[®] L-9 has a lower thermostability than Novozym[®] 435, and thus, reactions catalyzed by the former will be carried out at 40 °C. This is less than a problem, as the esterification of RiA with nBu is much faster than the esterification of RiA with VAc, and thus, carrying out the reaction with Chirazyme[®] L-9 at 40 °C is much faster than the reaction with Novozym[®] 435 at 60 °C.

2.3. Enzyme concentration selection

In order to use lower enzyme amounts, the enzyme concentrations were optimized. Figure 115 shows the results of increasing the catalyst from 0.2% to 1% [w/v]. Although for academic purposes the enzyme concentration is not crucial, it is not the case for industrial uses. For this reason the lowest enzyme concentration which produces the highest reaction rate increase has to be selected, in order to have suitable industrial process.

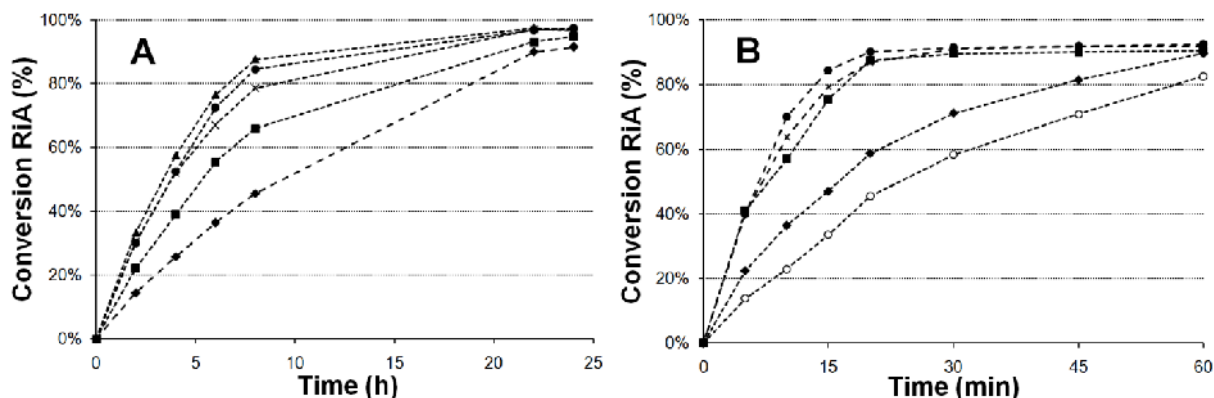


Figure 115 – Study of different catalyst concentration for the selective esterification of RiA [40 mM] using n-octane as solvent and stirring at 500 rpm in 5 ml final volume. a) RiA estolides formation (Figura 110A) with VAc [120 mM] and Novozyme[®] 435 at 60°C; b) RiA esterification (Figura 110B) with nBu [120 mM] and Chirazyme[®] L-9 at 40°C. Concentration of the catalyst: () 0.1% [w/v], () 0.2% [w/v], () 0.4% [w/v], (x) 0.6% [w/v], () 0.8% [w/v], () 1% [w/v].

Figure 115A shows the results of the esterification of RiA with VAc catalyzed by Novozym[®] 435 at 60 °C and different enzyme concentrations. It can be seen that the reaction rate has a marked increase up to a concentration of 0.6% [w/v] of Novozym[®] 435, whereas higher enzyme concentrations don't enhance the reaction rate. Thus, the concentration of 0.6% [w/v] has been chosen for further reactions using Novozym[®] 435. Figure 115B shows the results of the esterification of RiA with nBu catalyzed by Chirazyme[®] L-9 at 40 °C and different enzyme concentrations. In this case it can be seen that enzyme concentration higher than 0.4% [w/v] don't produce a marked increase of the reaction rate, and thus, this concentration has been chosen for further reactions with Chirazyme[®] L-9.

3. USE OF DIFFERENT ESTERIFICATION REAGENTS

Once the optimal reaction conditions for both model reactions have been established, other esterifying agents have been used in order to generalize the process. For this purpose, the suitability of several vinyl esters and linear as well as branched alcohols has been tested. Figura 116 shows the results obtained in the specific esterification of ricinoleic acid

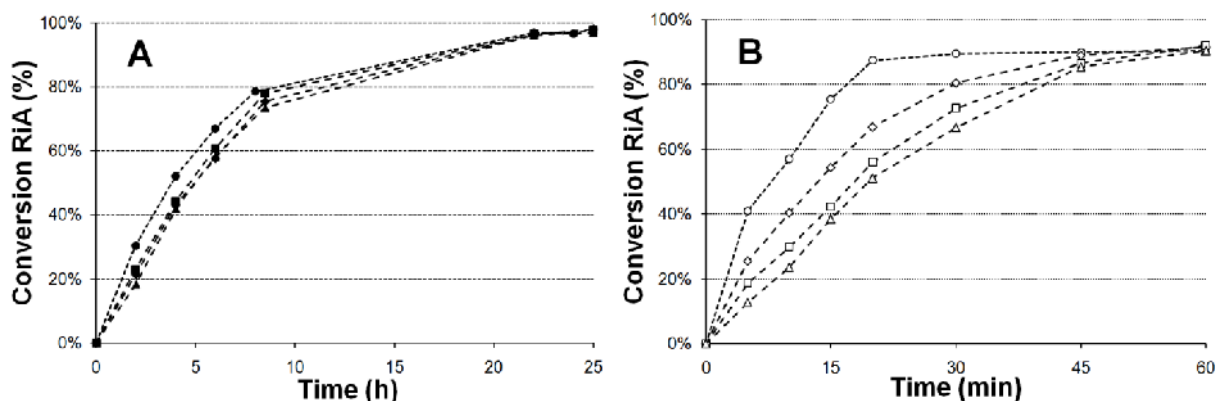


Figura 116 – Study of the use of different reagents for the selective esterification of RiA [40 mM] using n-octane as solvent at 500 rpm in 5 ml final volume. a) RiA estolides formation (Figura 110A) with 0.6% Novozyme[®] 435 [w/v] at 60°C; b) RiA esterification (Figura 110B) with 0.4% Chirazyme[®] L-9 [w/v] at 40°C. Esterification agent used: () VAc [120 mM], () VBu [120 mM], () VDe [120 mM], () VSt [120 mM], () nBu [120 mM], () iBu [120 mM], () nOc [120 mM], () 2EH [120 mM].

Figura 116A shows the results of the esterification of RiA with different vinyl esters (*i.e.* vinyl acetate, vinyl butyrate, vinyl decanoate and vinyl stearate) catalyzed by 0.6% [w/v] of Novozym[®] 435 at 60 °C. It can be seen that the fastest reaction is with vinyl acetate, but the use of other vinyl esters is almost as fast as when vinyl acetate is used. At equilibrium all the reactions have the same yield, showing the suitability of using the other vinyl esters to esterify the ricinoleic acid. Figura 116B shows the results of the esterification of RiA with different alcohols (*i.e.* n-butanol, n-octanol, isobutanol and 2-ethylhexanol) catalyzed by 0.4% [w/v] of Novozym[®] 435 at 40 °C. In this case the lineal alcohols show higher reactivity than branched alcohols and shorter alcohols react faster than longer, so the reaction rates can be list from fastest to slowest as nBu > nOc > iBu > 2EH. Although the differences in reaction rates, all the alcohols have the same yield at equilibrium, and thus, the reaction could be carried out with all the alcohols.

4. SOLVENT FREE PROCESS

The environmental pressures and the low solubility (about 40 mM) of ricinoleic acid in n-octane produces that the low volumetric yields with high the economic costs. For this reason it is convenient to have an industrial process without organic solvents. Lipases have shown good performance in such systems, and thus, the specific esterifications of ricinoleic acid have been tested under solvent free conditions. Working in these conditions the concentration of enzyme has to increase, as the quantity of substrate related to enzyme is much higher when using organic solvents. Tabla 37 summarizes the results obtained for the solvent free esterification of ricinoleic acid, where enzyme concentrations of 2 to 10 % have been used. When ricinoleic acid is esterified with a vinyl ester higher yields are obtained with those having longer chain lengths, which doesn't match with the results obtained using n-octane. This could be attributed to the better solubility of ricinoleic acid in vinyl stearate than in vinyl acetate, which could enhance the reaction. When ricinoleic acid is esterified with n-butanol the reaction shows the lowest yield, whereas the use of other alcohols produces similar yields. In all cases the enzyme amount has to be around 10% [w/v] in order to obtain good yields in the reaction time used, and thus, the process could be carried out under solvent free conditions.

Reagent	Catalyst [w/v]		
	2%	4%	10%
VAc ^a	17%	24%	45%
VBu ^a	38%	56%	79%
VDe ^a	66%	72%	85%
VSt ^a	78%	100%	100%
nBu ^b	34%	78%	90%
iBu ^b	64%	86%	89%
nOc ^b	72%	99%	96%
2EH ^b	67%	92%	97%

Tabla 37 – Reaction conversion obtained in the selective esterification of ricinoleic acid under solvent free conditions. a) Formation of estolides (Figura 110A) after 48 hours, using 3 molar excess of esterifying agent, Novozyme[®] 435 as catalyst at 60 °C and 500 rpm in 1 ml final volume. b) Esterification (Figura 110B) after 6 hours, using 3 molar excess of esterifying agent, Chirazyme[®] L-9 as catalyst at 40 °C and 500 rpm in 1 ml final volume.

5. PRODUCTION OF ESTOLIDE FATTY ESTERS

It has been proven that lipases could esterify ricinoleic acid to produce whether a hydroxy fatty ester or an estolide fatty acid, so the next step is to couple the reactions to produce an estolide ester. Figura 117 shows the model reaction used to study the esterification of estolide fatty acid to an estolide ester, where ricinoleic acetate is reacted with n-butanol. Figura 118 shows the model reaction used to study the esterification of hydroxy fatty ester to an estolide ester, where butanol ricinoleate is reacted with vinyl acetate.

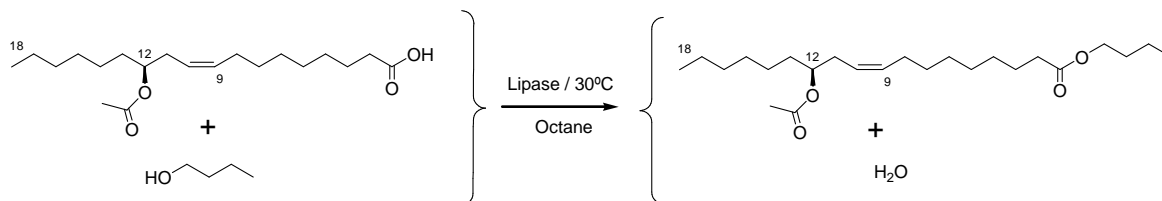


Figura 117 – Model reaction for estolide acid production (Ricinoleic acid + Vinyl acetate)

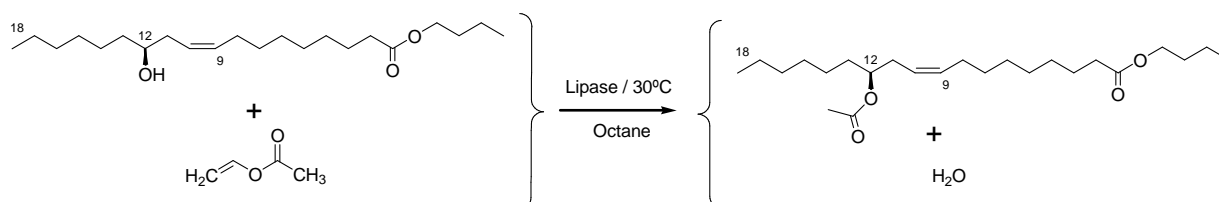


Figura 118 - Model reaction for hydroxy ester production (Ricinoleic acid + n-Butanol)

In order to have the lower amount of free reagents at the end of the reaction, which could interfere in the second reaction or cause undesired interesterifications. Tabla 38 summarizes the results obtained for single reactions using different reagents excess. It can be seen that the highest yields are obtained when using an excess of 3, but reducing the excess to 2 has no marked effect over the final yields. Lower yields are obtained when the stoichiometric ratios are used, but in this case, the presence of free reagents is preferred than obtaining higher yields. Thus, stoichiometric of 1 to 1 ratio will be used for further coupled reactions.

Excess ^a	Esterifying agent	
	VAc ^b	nBu ^c
3	97%	91%
2	95%	91%
1	90%	80%

Tabla 38 – Reaction conversion obtained in the selective esterification of ricinoleic acid depending on the reagents stoichiometry. a) Stoichiometric excess of esterifying agent over RiA [40 mM] in n-octane 5 ml final volume. b) Conversion for estolide formation (Figura 110A) with VAc after 24 hours, using 0.6% Novozyme[®] 435 [w/v] at 60 °C and 500 rpm. c) Conversion for esterification (Figura 110B) with nBu after 2 hours, using 0.4% Chirazyme[®] L-2 [w/v] at 40 °C and 500 rpm.

Tabla 39 shows the results obtained by the reactions used to obtain the estolide esters, where stoichiometric ratios have been used. It can be seen that it is crucial to realize first the esterification of ricinoleic acid with vinyl acetate and finally with n-butanol, in order to obtain good yields of estolide ester. When ricinoleic acid is first esterified with n-butanol and followed by vinyl acetate, only traces of estolide ester are formed. This could be related to the solubility of the intermediate products in n-octane, as the lower solubility of butanol ricinoleate than ricinoleic acetate in n-octane causes a marked decrease of yield. This proof of concept shows the possibility of obtaining good yields of butanol ricinoleate acetate using lipases.

Reaction ^b	Product ^a			
	RiA (HFA)	RiAc (EFA)	BuRi (HFE)	BuRiAc (EFE)
A ^c	2%	98%	0%	0%
C1 ^d	2%	15%	2%	83%
C2 ^e	0%	0%	27%	73%
B ^d	14%	0%	86%	0%
D1 ^c	0%	14%	81%	5%
D2 ^f	6%	0%	94%	0%

Tabla 39 – Reaction conversion obtained in the production of estolide esters depending on the strategy used. a) ricinoleic acid (RiA); ricinoleic acetate (RiAc); butyl ricinoleate (BuRi); butyl ricinoleate acetate (BuRiAc). b) Reactions in Figura 110. c) Conversions after 24 hours reacting RiA [40 mM] and VAc [40 mM] in n-octane, using 0.6% Novozyme[®] 435 [w/v] at 60 °C and 500 rpm in 5 ml final volume. d) Conversions after 2 hours reacting RiA [40 mM] and nBu [40 mM] in n-octane, using 0.4% Chirazyme[®] L-2 [w/v] at 40 °C and 500 rpm in 5 ml final volume. e) Same conditions as in reaction C1 but using Novozyme[®] 435 as catalyst. f) Same conditions as in reaction D1 but using Chirazyme[®] L-2 as catalyst.

CONCLUSIONES

Se ha desarrollado una nueva vía sintética para la obtención de biolubricantes de 2ª generación mediante el uso de la tecnología de epoxidación – apertura de las insaturaciones.

- Esta nueva vía permite la obtención de ésteres saturados con ramificación éster-éster asimétrica en 3 etapas, ya que se evita el aislamiento del intermedio epóxido estable. La formación directa del mono-éster permite ahorrar una etapa de síntesis y evita el minucioso control de reacción requerido en la epoxidación estable.
- El uso de los índices volumétricos permite una buena monitorización de la reacción de forma sencilla. A pesar de la poca especificidad de este tipo de ensayos, la información obtenida es de gran relevancia para la caracterización de todas las etapas de síntesis. El método desarrollado es de fácil adaptación a un proceso utilizando otros reactivos ya que se evita el uso de patrones.
- El proceso sintético final puede ser llevado fácilmente a escala industrial. Se ha eliminado el uso de disolventes orgánicos y los catalizadores utilizados pueden ser fácilmente eliminados por lavados o filtración. Mediante los tratamientos realizados entre cada etapa de síntesis, el proceso final puede ser realizado íntegramente dentro del reactor sin necesidad de utilizar recipientes auxiliares.
- Con objeto de mejorar el proceso y hacerlo económicamente más viable, se debería mejorar el último paso de esterificación. Debido a la esterificación de alcoholes altamente impedidos el tiempo de reacción, de unas 120 horas, es demasiado elevado. Esto se podría mejorar con el uso de ácidos grasos activados, ya sea en forma de anhídrido o de cloruro de ácido.

Se ha obtenido una familia de nuevos compuestos de ésteres de trimetilolpropano donde las insaturaciones han sido sustituidas por ramificaciones acetato-éster, con la longitud de la ramificación comprendida entre 6 y 18 átomos de carbono. La familia de nuevos compuestos ha sido caracterizada físicamente.

- Todos los productos sintetizados muestran un buen aspecto y color, además de la ausencia de los catalizadores utilizados en el proceso. Su bajo índice de acidez final permite su uso en lubricación.
- Debido al proceso de ramificación todos los productos muestran un comportamiento newtoniano y experimentan un aumento de la viscosidad cinemática comparada con la del producto de partida, pero manteniendo un buen índice de viscosidad. Los productos ramificados muestran unas mejores propiedades en frío que su homólogo saturado, una excelente estabilidad oxidativa y buenas propiedades de inflamabilidad. En general, todos los productos sintetizados muestran unas propiedades lubricantes mejoradas respecto al producto de partida.
- Las propiedades físicas pueden ser moduladas mediante la variación de la longitud de la ramificación. En líneas generales un aumento de la longitud de ramificación produce una disminución de la densidad y la viscosidad cinemática (hasta una longitud de 14 carbonos), y una mejora de las propiedades en frío (hasta una longitud de 12 carbonos). El índice de apolaridad puede ser ampliamente modulado mediante la longitud de ramificación.
- La esterificación del hidroxilo libre produce un gran efecto de mejora sobre las propiedades finales: disminución de la densidad y viscosidad cinemática, mejora del índice de viscosidad y de las

propiedades en frío. Por otra parte, la derivatización del hidroxilo libre muestra un efecto despreciable en las propiedades de inflamabilidad y estabilidad oxidativa.

- Las propiedades físicas se ven claramente afectadas por la acidez final de los productos. Un aumento de la acidez final produce una disminución de la viscosidad cinemática, unas malas propiedades en frío y de inflamabilidad. Por ello, los productos finales deben obtenerse con la mínima cantidad de ácido graso libre posible.

Las propiedades de los nuevos productos sintetizados han sido comparadas con las de otros biolubricantes de 2ª generación descritos. Se ha constatado que el tipo de ramificación tiene notables efectos sobre las propiedades finales.

- Se ha observado una gran diferencia entre los productos con ramificación tipo éter-éster y los de tipo éster-éster. El uso de ramificaciones éter-éster permite obtener productos con unas excelentes propiedades en frío y un ligero aumento de la viscosidad cinemática. El uso de ramificaciones éster-éster asimétricas permite obtener productos con un elevado aumento de viscosidad y unas propiedades en frío aceptables. Por otro lado, el uso de ramificaciones éster-éster simétricas permite obtener productos con propiedades intermedias a los otros dos tipos de productos.
- El estudio computacional realizado mediante dinámica molecular, ha permitido racionalizar la gran diferencia de comportamiento de los enlaces tipo éter de los de tipo éster en las ramificaciones. El radio de giro ha sido utilizado como descriptor molecular para la evaluación cuantitativa de la viscosidad cinemática y cualitativa del punto de fluencia. A lo largo de la simulación, las ramificaciones con enlace éter muestran unas conformaciones tridimensionales de mayor volumen que las ramificaciones con enlace éster. Estos resultados coinciden con los resultados experimentales en que las ramificaciones éter producen mejores propiedades en frío y un aumento de viscosidad cinemática mucho menor que las ramificaciones éster.

Se ha realizado un estudio de la esterificación selectiva de hidroxiacidos mediante catálisis enzimática utilizando lipasas comerciales y ácido ricinoleico.

- Las lipasas se han mostrado efectivas en la esterificación selectiva de hidroxiacidos pudiendo actuar sobre el carboxilo o el alcohol. Las enzimas con especificidad para alcoholes primarios solo muestran actividad para el grupo carboxilo, mientras que las enzimas sin especificidad actúan también sobre los alcoholes impedidos. La esterificación de los alcoholes seguida de la esterificación de los carboxilos, permite obtener estolides en buenos rendimientos y evitar la indeseable formación de oligómeros.
- El proceso enzimático puede llevarse a cabo sin disolventes orgánicos y a una temperatura mucho menor que el proceso químico. Debido a la baja reactividad de los alcoholes impedidos, se ha requerido el uso de ácidos activados en forma de cloruro para obtener buenos rendimientos en tiempos aceptables. A pesar de haberse demostrado la idoneidad del uso de lipasas para esta síntesis, se debe llevar a cabo un estudio más profundo (optimización de la enzima, síntesis en continuo...) con el objeto de obtener un proceso escalable industrialmente y económicamente viable.

PARTE EXPERIMENTAL

1. REACCIONES QUÍMICAS

Si no se especifica lo contrario, todas las reacciones se realizaron en un reactor de vidrio de 2L provisto de una válvula de descarga inferior, equipado con un agitador mecánico y un agitador de cristal, un condensador de cabeza de la destilación, un termómetro de mercurio, un baño termostático de agua de 25, una bomba de vacío y una bomba peristáltica (Figura 70).

1.1. Esterificación

1.1.1. Catálisis química

Una vez que el índice de acidez y el valor de hidroxilo son determinados para el ácido graso y el alcohol respectivamente, se calculan las cantidades necesarias para satisfacer cualquier estequiometría deseada. Después de pesar las cantidades correctas de los reactivos, se añaden dentro del reactor, se calienta hasta 75 ° C y se agita el contenido hasta obtener una mezcla homogénea. Entonces, se añade un 1% en peso de catalizador y el contenido del reactor se calienta a la temperatura deseada de la reacción y se deja reaccionar bajo una atmósfera de nitrógeno, mientras se destila el agua formada. Se extraen muestras periódicamente con el fin de calcular la conversión de esterificación mediante la ecuación XX. Las reacciones de esterificación son controladas, por lo general, mediante el índice de acidez, mientras que el uso del valor hidroxilo se recomienda para las reacciones catalizadas por ácidos minerales y el uso del índice de saponificación se utiliza muy poco debido a la complejidad del análisis. Una vez se obtiene el rendimiento esperado se enfría el contenido del reactor a 75 ° C, se lava dos veces con agua destilada y se destilan las tracas de agua para obtener un producto anhidro. Cuando se utiliza un catalizador insoluble en el agua, como el oxalato de estaño (SnC_2O_4), se requiere una filtración del producto para eliminar el catalizador.

1.1.2. Catálisis enzimática

1.1.2.1. *Utilizando disolvente orgánico*

Las reacciones se llevaron a cabo en viales cerrados que contienen 5 ml de n-octano, el ácido ricinoleico y el agente de esterificación (éster de vinilo o el alcohol) en la estequiometría deseada (exceso molar de 1 a 3). La mezcla de reacción se incubó a la temperatura de reacción (30 a 80 ° C) y se agita mediante agitación magnética. La reacción se inició con la adición de enzima seleccionada (0,2% a 1% [p/v]) y se realiza periódicamente la extracción de muestras, se transfiere a un eppendorf y finalmente se centrifuga durante 2 minutos a la velocidad máxima con el fin de quitar el catalizador. Las concentraciones de los productos de interés se determinan por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). Después de alcanzar el tiempo de reacción deseado, se filtra al vacío el crudo de reacción para extraer la enzima.

1.1.2.2. *Sin disolvente*

Las reacciones se llevaron a cabo en viales cerrados de 1 ml que contienen, el ácido ricinoleico y el agente de esterificación (éster de vinilo o el alcohol) en la estequiometría deseada (exceso molar de 1 a 3). La

mezcla de reacción se incuba la temperatura de reacción y se agita mediante agitación magnética. La reacción se inició con la adición de enzima seleccionada (2% a 10% [p/v]) y se realiza periódicamente la extracción de muestras. Se transfiere una cantidad conocida de muestra dentro de un eppendorf, se añaden 500 µl de la fase móvil del HPLC, se centrifuga durante 2 minutos a la velocidad máxima con el fin de eliminar el catalizador y finalmente se transfiere a un vial de HPLC. Las concentraciones de los productos de interés se determinan por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

1.2. Epoxidación

En la reacción de epoxidación todos los reactivos se añaden en relación estequiométrica con las insaturaciones, basándose en el valor inicial del índice de yodo. La cantidad deseada de aceite se deposita dentro del reactor y se añade la cantidad calculada de ácido acético. La mezcla se calienta hasta la temperatura de reacción seleccionada permitiendo el reflujo y se agrega la cantidad adecuada de ácido sulfúrico. Se añade la cantidad requerida de peróxido gota a gota en el reactor en 1 hora mediante la bomba peristáltica. La reacción fue monitorizada mediante la extracción de muestras cada hora, teniendo en cuenta que el tiempo se inició con la adición del peróxido, determinando sus índices de yodo, de oxirano y de hidroxilo y acidez. La conversión de los dobles enlaces se calculó mediante la ecuación XX y la apertura del anillo oxirano mediante las ecuaciones XX y XX. Una vez obtenida la conversión deseada, la reacción se detiene mediante la adición de la cantidad apropiada de una solución de NaOH (20%) necesaria para neutralizar el ácido sulfúrico presente. Después de desechar la fase acuosa, el pH se ajusta a 5 usando una solución saturada de NaHCO₃ (70 g / L), se realizan dos lavados con agua destilada y finalmente se destilan las trazas de agua.

2. ENSAYOS ANALÍTICOS

2.1. Preparación de muestra

Las condiciones generales de preparación de la muestra antes de la realización de cualquier ensayo analítico, son las siguientes:

- Muestra fluida y perfectamente limpia: Para todas las determinaciones, antes de realizar la toma de muestra para el ensayo, se debe agitar para mejor homogenización.
- Muestra sólida: Colocar en la estufa manteniendo una temperatura 10 °C superior a la de fusión presumible de la muestra. Si la muestra fundida es fluida y perfectamente limpia, se trabaja como se mencionó anteriormente, y si la muestra fundida presenta turbidez o materia depositada, se opera como se explica en el párrafo siguiente.
- Muestra fluida, pero presenta turbidez o materia depositada: Colocar la muestra en estufa a 50°C y cuando se alcance esta temperatura, agitar enérgicamente. Dejar decantar y filtrar sobre papel en la estufa mantenida a temperatura de 50°C. El filtrado debe ser limpio. El enturbiamiento de un aceite puede deberse a:

- Presencia de gotas de agua en suspensión.
- Separación de glicéridos sólidos de ácidos grasos saturados.

La muestra debe conservarse en un recipiente apropiado, al abrigo del aire, la luz y a baja temperatura. Dependiendo de la reacción que se quiera monitorizar la extracción de muestra se realizara distintamente.

2.1.1. Reacción de esterificación

La reacción de esterificación requiere preparación de muestra para su análisis químico dependiendo del catalizador utilizado. Cuando se utilizan catalizadores básicos o ácidos estos deben ser eliminados mediante lavado ácido y básico respectivamente. Para ello se disolverá la muestra con un volumen superior de éter di-etílico en un embudo de decantación adecuado. Se procederá a la neutralización mediante una disolución saturada de NaHCO_3 (70 g / L) o una disolución 0,1M de HCl, hasta la obtención de un pH de la fase acuosa cercano a 3 y finalmente se realizan dos lavados con una solución saturada de NaCl (350 g / L). Se trasvasa la fase orgánica a un vaso de precipitados y se añade la cantidad suficiente de MgSO_4 para el secado de las trazas de agua presentes. Se filtra la muestra para eliminar el MgSO_4 y se evapora el éter di-etílico usando el rota-vapor, obteniéndose un aceite listo para ser analizado.

Si se utiliza un catalizador heterogéneo, como por ejemplo una resina de intercambio iónico, el catalizador se extrae por filtración. Si el catalizador utilizado es una sal de ácido de Lewis, puede dejarse en el crudo de reacción ya que no afecta a la mayoría de ensayos analíticos.

2.1.2. Reacción de epoxidación-apertura

En esta reacción se deben eliminar el agua, el peróxido no reaccionado y el catalizador. Para ello la preparación de la muestra de la reacción de epoxidación se inicia con la extracción de 75 ml de crudo de reacción con una probeta. La muestra se trasvasa a un embudo de decantación de 250 ml y se añaden 100 ml de éter di-etílico y 5 ml de etanol absoluto (mejora la separación de fases). Se homogeniza la muestra y se añaden 25 ml de una solución saturada de NaHCO_3 (70 g / L), para neutralizar el ácido sulfúrico. Se comprueba que el pH de la fase acuosa es superior a 3 y se realizan dos lavados con 50 ml de una solución saturada de NaCl (350 g / L). Se trasvasa la fase orgánica a un vaso de precipitados y se añade la cantidad suficiente de MgSO_4 para el secado de las trazas de agua presentes. Se filtra la muestra para eliminar el MgSO_4 y se evapora el éter di-etílico usando el rota-vapor. Se obtienen 25 ml de aceite puro, listo para ser analizado.

2.2. Métodos volumétricos

Todos los análisis volumétrico se realizará siguiendo los métodos oficiales de ACOS: índice de acidez (AOCS Cd 3d-63), el valor de hidroxilo (AOCS Cd 13-60), índice de yodo por el método de Wijs (AOCS Cd 1d-92), el valor de oxígeno de oxirano (AOCS Cd 9-57) y el índice de saponificación (AOCS Cd 3-25). Las valoraciones se llevaron a cabo en un valorador automático TitroMatic 2S2B (Crison Instruments SA, España) equipado con un inyector automático, un electrodo de ORP para el ensayo de índice de yodo y un electrodo de pH de los otros ensayos. El contenido de agua en los productos finales se determinó

sistemáticamente por valoración Karl Fischer (AOCS Cd 3-25), con una bureta automática controlada por un valorador (Metrohm, Alemania).

2.2.1. Índice de Acidez - AOCS Cd 3d-63

Pesar la cantidad de muestra requerida para el ensayo (Ecuación YY) con una precisión de 0,01 g. Disolver la muestra, dentro del vaso de valoración, con 50 ml de la mezcla etanol / éter (1:1). Valorar con la disolución de hidróxido potásico 0,1N hasta llegar al punto de equivalencia calculado. El valor del índice de acidez se determina mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Ec. 25} \quad \text{I.A.} = 5,61 * V_A / P_{\text{I.A.}}$$

Donde I.A = índice de acidez (mg KOH / g muestra), V_A el volumen de la solución de potasa 0,1N utilizado en la titulación (ml), $P_{\text{I.A.}}$ = Peso de la muestra (g). El peso de muestra ideal se obtiene mediante,

$$\text{Ec. 26} \quad P_{\text{I.A.}} = 42.075 / \text{I.A.}^*$$

Donde $P_{\text{I.A.}}$ es el peso de muestra ideal (g) y I.A.^* es el índice de acidez esperado para la muestra (mg KOH / g muestra).

Reactivos

- Disolución etanólica 0,1N de hidróxido potásico (La solución básica se estandariza con un patrón primario como ftalato ácido de potasio. Se pesan exactamente alrededor de 0.4 y 0.5 g ftalato de potasio seco y disolver en 50 ml de agua. Valorar con KOH 0,5N hasta llegar al punto de equivalencia
- Solución etanol / éter (1:1)

2.2.2. Índice de Hidroxilo - AOCS Cd 13-60

Pesar la cantidad de muestra requerida para el ensayo (Ecuación YY) con una precisión de 0,01 g. Disolver la muestra, dentro del vaso de valoración en 25 ml de la solución del catalizador, añadir 10 ml de la solución acetilante y dejar no menos de 60 minutos en un baño a 45 °C. Añadir 15 ml de agua desionizada y dejar reposar durante 1min. Valorar con la disolución de hidróxido potásico 0,5N hasta llegar al punto de equivalencia calculado. El índice de hidroxilo se determina mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Ec. 27} \quad \text{I.H.} = [(B_H - V_H) * 28,06 / P_{\text{I.H.}}] + \text{I.A.}$$

Donde I.OH es el índice de hidroxilo (mg KOH / g muestra), B_H el volumen de la solución de potasa 0,5N utilizado en la titulación del blanco (ml), V_H el volumen de la solución de potasa 0,5N utilizado en la titulación de la muestra (ml), $P_{\text{I.H.}}$ el peso de la muestra (g), I.A. el índice de acidez de la muestra (mg KOH / g muestra). El peso de muestra ideal se obtiene mediante,

$$\text{Ec. 28} \quad P_{\text{I.H.}} = 140.25 / \text{I.H.}^*$$

Donde $P_{I.H.}$ es el peso de muestra ideal (g) y $I.H.*$ es el índice de hidroxilo esperado para la muestra (mg KOH / g muestra).

Reactivos

- Solución etanólica de hidróxido potásico 0,5 N (La solución básica se estandariza con un patrón primario como ftalato ácido de potasio. Se pesan exactamente alrededor de 2 g ftalato de potasio seco y disolver en 50 ml de agua. Valorar con KOH 0,5N hasta llegar al punto de equivalencia)
- Solución del catalizador: 10 g de 4-(dimetilamino)piridina en 1 L de THF.
- Solución acetilante: 20 ml de anhídrido acético enrasado a 250 ml con THF.
- Agua desionizada

2.2.3. Índice de Yodo (Método de Wijs) - AOCS Cd 1d-92

Pesar la cantidad de muestra requerida para el ensayo (Ecuación YY) con una precisión de 0,01 g. Disolver la muestra, dentro del vaso de valoración, con 25 ml de CCl_4 , añadir 10 ml del reactivo de Wijs, agitar suavemente y dejar no menos de 1 hora en oscuridad. Añadir 20 ml de la solución de KI al 10% y 10 ml de agua desionizada. Titrar con la disolución de tiosulfato sódico 0,1N hasta llegar al punto de equivalencia calculado. El índice de yodo se determina mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Ec. 29} \quad I.Y. = (B_Y - V_Y) * N_Y * 1,269 / P_{I.Y.}$$

Donde $I.Y$ es el índice de yodo ($g I_2 / 100 g$ muestra), N_Y la normalidad exacta de la solución de tiosulfato, W_Y el volumen de la solución de tiosulfato utilizado en la titulación del blanco (ml), V_Y el volumen de la solución de tiosulfato utilizado en la titulación de la muestra, $P_{I.Y.}$ el peso de la muestra ideal (g). El peso de muestra ideal se obtiene mediante,

$$\text{Ec. 30} \quad P_{I.Y.} = 6.345 / I.Y.*$$

Donde $P_{I.Y.}$ es el peso de muestra ideal (g) y $I.Y.*$ es el índice de yodo esperado para la muestra ($g I_2 / 100 g$ muestra).

Reactivos

- Solución 0,1N de tiosulfato sódico ($NasS_2O_3$): Pesar aproximadamente 25 g de $NasS_2O_3$ y disolver en 1 l de agua destilada. (Estandarización del tiosulfato 0,1N: Pesar entre 0.11 y 0.13 g de iodato de potasio y 2 g de yoduro de potasio en una vasija. Se añade 50 ml de una disolución acuosa de H_2SO_4 2 % v/v. Dejar reaccionar durante 10 minutos hasta la formación del yodo y valorar hasta punto final con tiosulfato 0,1N.)
- Tetracloruro de carbono puro (CCl_4)
- Solución acuosa de ioduro potásico (KI) al 10 % w
- Reactivo de Wijs: disolución de ICl 0,1N en ácido acético

2.2.4. Índice de Oxirano - AOCS Cd 9-57

El primer paso es la estandarización del ácido bromhídrico 0,1N usando carbonato de sodio anhidro como patrón primario. Se pesa la cantidad de muestra requerida para el ensayo (Ecuación YY) con una precisión de 0,01 g. Disolver la muestra, dentro del vaso de valoración, con 50 ml de benceno. Titrar con la disolución de ácido bromhídrico en acético 0,1 N (previamente estandarizada) hasta llegar al punto de equivalencia calculado. El índice de oxirano se determina con la siguiente ecuación:

$$\text{Ec. 31} \quad \text{I.O.} = 0,16 * V_O / P_{\text{I.O.}}$$

Donde I.O es el índice de oxirano (g O / 100 g muestra), N_O es la normalidad exacta de la solución de HBr, V_O el volumen de la solución de HBr utilizado en la titulación de la muestra (ml), $P_{\text{I.O.}}$ el peso de la muestra en gramos. El peso de muestra ideal se obtiene mediante,

$$\text{Ec. 32} \quad P_{\text{I.O.}} = 1.625 / \text{I.O.}$$

Donde $P_{\text{I.O.}}$ es el peso de muestra ideal (g) y I.O.^* es el índice de oxirano esperado para la muestra (g O / 100 g muestra).

Reactivos

- Ácido acético
- Ácido bromhídrico en acético 0,1 N: disolver 24 ml de HBr (33% p / v) en un litro de ácido acético. (Estandarización del HBr 0,1N: Pesar 0.1g de carbonato de sodio anhidro. Se añade 50 ml de ácido acético. Se valora con HBr 0.1 N hasta el punto final). La normalidad se determina con la siguiente ecuación:

$$\text{Ec. 33} \quad N_{\text{HBr}} = \frac{P_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{0.053 \cdot S_0}$$

Donde $P_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ es el peso de la muestra de carbonato de sodio anhidro, S_0 volumen en ml de la solución HBr utilizado en la titulación de la muestra

2.2.5. Índice de Saponificación - AOCS Cd 3-25

Pesar 2 gramos de muestra con una precisión de 0,01 g en el balón de 100ml. Añadir exactamente 25 ml de la solución etanólica de hidróxido potásico 0,5N. Poner el condensador de reflujo y llevar al punto de ebullición suavemente durante 60 minutos, mezclando de vez en cuando. Titrar con la disolución acuosa de ácido clorhídrico 0,5N hasta llegar al punto de equivalencia calculado. El índice de saponificación se determina con la siguiente ecuación:

$$\text{Ec. 34} \quad \text{I.S.} = [(B_S - V_S) * 56,1 * N_S / P_{\text{I.S.}}] - \text{I.A.}$$

Donde I.S es el índice de saponificación (mg KOH / g muestra), N_S la normalidad exacta de la disolución acuosa de ácido clorhídrico, B_S el volumen de la disolución acuosa de ácido clorhídrico utilizado en la

titulación del blanco (ml), V_S el volumen de la disolución acuosa de ácido clorhídrico utilizado en la titulación de la muestra (ml), $P_{I.S.}$ el peso de la muestra (g).

Reactivos

- Solución etanólica de hidróxido potásico 0,5 N
- Disolución acuosa de ácido clorhídrico 0,5N

2.2.6. Contenido en agua por Karl-Fischer - AOCS Cd 3-25

2.3. Espectroscopia de infrarrojo (iR)

Los espectros de infrarrojo de los productos se registraron en un espectrómetro Nicolet IS10 FTIR (Thermo Scientific, EE.UU.) en el rango de 4000 a 600 cm^{-1} . Para ello se distribuyó una fina película de aceite en un disco de NaCl y se registro el espectro.

2.4. Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)

Las muestras fueron analizadas mediante la inyección de 10 μl en un HPLC Ultimate ® 3000 de Dionex (Sunnyvale, EE.UU.) utilizando una columna C18 de fase reversa Spherisorb ODS-2 (5 μm , 250 x 4,6 mm). Las muestras se eluyeron a un flujo de 1 ml / min y la fase móvil fue seleccionada en términos de mejor resolución de cromatograma utilizando metanol / agua / ácido acético (89.7:10:0.3 v / v) a 40 ° C o acetona / acetonitrilo (50:50 v / v) a 20 ° C. Las aéreas de ácido ricinoleico se determinó con un detector de índice de refracción Shodex RI-101 e integrado con el software de adquisición Chromeleon ® de Dionex (Sunnyvale, EE.UU.).

La masa molecular de los productos clave fue determinada mediante un detector de ionización por electrospray (Hewlett-Packard, EE.UU.). Las condiciones del detector fueron las siguientes: 50 unidades arbitrarias (UA) de nitrógeno de caudal de gas, 4,5 kV de tensión de pulverización, a 250 ° C de temperatura capilar de transferencia, una resolución de de 1,5 m / z, un rango de masa de 100-1500 m / z, 15 min tiempo de adquisición y 40 V de tensión capilar.

3. ENSAYOS FÍSICOS

3.1. Densidad – ASTM D1217

Densidad en Kg/m^3 se midió entre 30 ° C y 90 ° C según la norma ASTM D-1217, donde se introduce la muestra líquida en un picnómetro, equilibrado a la temperatura deseada y se pesa.

3.2. Viscosidad Dinámica – ASTM D4741

Viscosidad dinámica en Pa s • Se midió entre 30 ° C y 100 ° C según la norma ASTM D-4741 y utilizando un reometer RS6000 HAAKE (Thermo Scientific, EE.UU.), donde el lubricante bajo prueba llena el espacio

anular entre una ceñida del rotor y 20 mm del estator placa cónica. El rotor se separó a una velocidad conocida, y la viscosidad del lubricante se determina a partir de las mediciones del par de reacción.

3.3. Viscosidad Cinemática – ASTM D445

La viscosidad cinemática en cSt se midió a 40 ° C y 100 ° C según la norma ASTM D-445 y se llevó a cabo midiendo el tiempo para un volumen de líquido fluya por gravedad a través de un viscosímetro capilar de cristal calibrado.

3.4. Índice de viscosidad – ASTM D2270

Índice de viscosidad se obtuvo de acuerdo a la norma ASTM D-2270, que especifica los procedimientos para el cálculo del índice de viscosidad de los aceites lubricantes de su viscosidad cinemática a 40 ° C y 100 ° C.

3.5. Punto de fluencia y Punto de enturbiamiento – ASTM D97

El punto de fluidez en ° C se midió de acuerdo a la norma ASTM D-97, donde después de un calentamiento previo, se enfrió la muestra a un tipo y examinados a intervalos de 3 ° C por las características del flujo y la temperatura mínima a la que se aprecia movimiento de la muestra se registró.

3.6. Punto de inflamación y Punto de combustión – ASTM D92

Punto de inflamación en ° C se ha medido según la norma ASTM D-92, que describe la determinación del punto de inflamación y punto de combustión de productos derivados del petróleo por un aparato de Cleveland de Copa Abierta. Aproximadamente 70 ml de muestra de ensayo se introduce en un vaso de prueba, la temperatura se incrementa rápidamente al principio y luego a un ritmo más lento constante como el punto de inflamación se le acercó. Una llama de prueba se pasa a través de la copa en los intervalos especificados. El punto de inflamación es la más baja temperatura del líquido en el que la aplicación de la llama de ensayo causa de los vapores de la muestra de análisis de la muestra para encender.

3.7. Estabilidad oxidativa (método Rancimat) – AOCS Cd 12b-92

Estabilidad a la oxidación por Rancimat (AOCS Cd 12b-92) se determinó por Metrohm 679 Rancimat (Brinkaman Instruments Co., EE.UU.). Una cantidad de 2,5 g de aceite se coloca en cada recipiente de reacción Rancimat. Seis recipientes de reacción se colocaron en el bloque de calefacción Rancimat y precalentado durante 15 minutos a 120 ° C. El suministro de aire al recipiente de la reacción fue de 20 L / h, y la curva de conductividad del petróleo registrada.

4. DINÁMICA MOLECULAR (DETALLES COMPUTACIONALES)

Las simulaciones de dinámica molecular se han llevado a cabo mediante el paquete de simulación GROMACS v 4.5 (Hess, 2008). Se ha utilizado el campo de fuerzas GROMOS. Las topologías iniciales, así como los parámetros del campo de fuerzas específicos para cada molécula, han sido obtenidos del servidor Dundee PRODRG (Schuettelkopf, et al., 2004). Cada estructura se ha integrado en una caja de simulación dejando un margen de 10 Angstroms con cada pared. Se han aplicado condiciones periódicas de contorno en las tres direcciones. El protocolo de simulación ha consistido en: 1) 500.000 pasos de optimización geométrica mediante "gradientes conjugados" 2) 1.250.000.000 pasos de dinámica molecular en el colectivo canónico con un paso de integración equivalente a 2 femtosegundos (tiempo total de simulación equivalente a 2,5 microsegundos). El tratamiento de las interacciones no enlazantes ha sido de tipo "cut-off", limitadas a un radio de 9 Angstroms. La temperatura efectiva de simulación se ha mantenido constante a 300 K mediante un termostato de tipo Nosee-Hoover. Las trayectorias resultantes de cada simulación han sido analizadas mediante el mismo paquete de simulación. El radio de giro ha sido calculado como la raíz de la distancia cuadrática media de cada átomo de la molécula respecto a su centro de masas, según la ecuación Ec. 18. Para cada molécula, se ha medido el radio de giro de cada una de las estructuras observadas a lo largo de toda la simulación. Los promedios temporales de los valores de radio de giro, así como los histogramas correspondientes han sido calculados y representados mediante el programa GRACE. Por otro lado, la estructura representativa de cada trayectoria se ha extraído mediante un análisis de "clusters" basado en RMSD (desplazamiento cuadrático medio), utilizando un cut-off de 2 Angstroms. Esto significa que se han agrupado todas aquellas estructuras que diferencien en menos de 2 Angstroms las unas de las otras. El grupo con mayor número de estructuras es el representativo de toda la trayectoria. Las imágenes de las estructuras representadas han sido generadas mediante VMD (Humphrey, et al., 1996).

BIBLIOGRAFÍA

Adhvaryu A., Erhan S. Z. and Liu Z. Chemical modification of vegetable oils for lubricant basestocks [Conference] // Spring Technical Conference of the ASME International Combustion Engine Division. - Salzburg : [s.n.], 2003B. - pp. 11 - 14.

Adhvaryu A., Erhan S. Z. and Liu Z. Chemically modified vegetable oil-based industrial fluid [Patent] : US 6583302. - USA, June 2003A.

Alonso D. M., and López M. Potassium leaching during triglyceride transesterification using K/Al₂O₃ catalysts [Journal] // Catalysis Communications. - 2007. - Vol. 8. - pp. 2074 - 2080.

Aluyor E. O. and Ori-jesu M. Biodegradation of mineral oils – A review [Journal] // African Journal of Biotechnology. - 2009A. - 6 : Vol. 8. - pp. 915 - 920.

Aluyor E. O., Obahiagbon O. and Ori-jesu M. Biodegradation of vegetable oils: A review [Journal] // Scientific Research and Essay. - 2009B. - 6 : Vol. 4. - pp. 543 - 548.

AOCS Cd 1d-92 Iodine Value of Fats and Oils Wijs Method [Journal] // American Oil Chemist' Society Official Methods. - 1997.

AOCS Cd 3-25 Saponification Value [Journal] // American Oil Chemist' Society Official Methods. - 2002.

AOCS Cd 3d-63 Acid Value [Journal] // American Oil Chemist' Society Official Methods. - 1999.

AOCS Cd 3d-63 Hydroxyl Index [Journal] // American Oil Chemist' Society Official Methods. - 1997.

AOCS Cd 9-57 Oxirane Oxygen [Journal] // American Oil Chemist' Society Official Methods. - 1997.

ASTM D1217 Standard Test Method for Density and Relative Density (Specific Gravity) of Liquids by Bingham Pycnometer [Journal] // Annual Book of ASTM Standards. - 2000. - Vol. 05.01.

ASTM D1500 Standard Test Method for ASTM Color of Petroleum Products (ASTM Color Scale) [Journal] // Annual Book of ASTM Standards,. - 2000. - 05.01.

ASTM D2270 Standard Practice for Calculating Viscosity Index From Kinematic Viscosity at 40 and 100°C [Journal] // Annual Book of ASTM Standards. - 2000. - Vol. 05.01.

ASTM D445 Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity) [Journal] // Annual Book of ASTM Standards. - 2000. - Vol. 05.01.

ASTM D4741 Standard Test Method for Measuring Viscosity at High Temperature and High Shear Rate by Tapered-Plug Viscometer [Journal] // Annual Book of ASTM Standards. - 2000. - Vol. 05.02.

ASTM D92 Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup Tester [Journal] // Annual Book of ASTM Standards. - 2000. - 05.01.

ASTM D97 Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products [Journal] // Annual Book of ASTM Standards. - 2000. - Vol. 05.01.

Awang, R.; Basri, M.; Ahmad, S.; Salleh, A. B. Enzymatic esterification of dihydroxystearic acid [Journal] // Journal of the American oil chemist's society. - 2000. - 6 : Vol. 77. - pp. 609 - 612.

Awang, R.; Basri, M.; Ahmad, S.; Salleh, A. B. Catalytic C,C-bond forming additions to unsaturated fatty compounds [Journal] // Topics in Catalysis. - 2004. - Vol. 27. - pp. 119 - 130.

Biermann U. and Schneider M. P. New syntheses with oils and fats as renewable raw materials for the chemical industry [Journal] // Angewandte Chemi. - 2000. - Vol. 39. - pp. 2206 - 2224.

Booser E. R. CRC Handbook of Lubrication - Volume II: Theory & Design [Book]. - CRC Press : New York, 1983.

Burg D. A. and Klieman R. Preparation of Meadowfoam Dimer Acids and Dimer Esters and Their Use as Lubricants [Journal] // Journal of the American Oil Chemists' Society. - 1991. - 8 : Vol. 68. - pp. 600 - 603.

Burusco, K. K.; Franch-Lage, F.; Beltran, L.; Granero, F.; Jaime, C. Computational Study of Macroscopic Properties of Macromolecules with Industrial Interest [Journal] // Journal of American Oil Chemist's Society. - 2010. - Vol. 87. - pp. 271-279.

Campanella A. and Baltanás M. A. Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils with hydrogen peroxide using an ion exchange resin [Journal] // Catalysis Today. - 2005. - Vols. 107 - 108. - pp. 208 - 214.

Campanella A. and Baltanás M. A. Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in liquid-liquid heterogeneous reaction systems [Journal] // Chemical Engineering Journal. - 2006. - pp. 141 - 152.

Cardosos A. L. and da Silva M. J. Esterification of Oleic Acid for Biodiesel Production Catalyzed by SnCl₂: A Kinetic Investigation [Journal] // Energies. - 2008. - Vol. 1. - pp. 79 - 92.

Carlson K. D. and Chang S. P. Chemical epoxidation of a natural unsaturated epoxy seed oil from verona gamalensis and look at epoxy oil markets [Journal] // Journal of the American Oil Chemists' Society. - 1985. - 2 : Vol. 62.

Castillo, E.; Dossat, V.; Combers, D.; Marty, A. Efficient lipase-catalyzed production of tailor-made emulsifiers using solvent engineering coupled to extractive processing [Journal] // Journal of the American Oil Chemists' Society. - 1998. - 2 : Vol. 75. - pp. 309 - 313 .

Chen, B.; Hu, J.; Miller, E. M.; Xie, W.; Cai, M.; Gross, R. A. Candida antarctica lipase B chemically immobilized on epoxy-activated micro- and nanobeads: catalyst for polyester synthesis [Journal] // Biomacromolecules. - 2008. - Vol. 9. - pp. 463 - 471.

Corma A., Iborra S. and Velty A. Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals [Journal] // Chemical Reviews. - 2007. - 6 : Vol. 107. - pp. 2411 - 2502.

Coutinho F. and Gomes A. S. Synthesis, characterization and evaluation of sulfonic resins as catalysts [Journal] // European Polymer Journal. - 2004. - Vol. 40. - pp. 1525 - 1532.

CPChem Synfluid® Polyalphaolefins [Report] : Catalog. - [s.l.] : Chevron Phillips Chemical Company LP, 2008.

Einstein A. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen [Journal] // Annalen der Physik . - 1905. - Vol. 17. - pp. 549-560.

Erhan, S. Z.; Sharma, B. K.; Liu, Z.; Adhvaryu, A. Lubricant basestock potential of chemically modified vegetable oils [Journal] // Journal of Agricultural Food Chemistry. - 2008B. - 19 : Vol. 56. - pp. 8919 - 8925.

Erhan S. Z., Doll K. M. and Sharma B. K. [Patent] : WO 2008079901. - USA, 2008A.

Frankel E. N. Lipid Oxidation [Journal] // Prog. Lipid Res.. - 1980. - Vol. 19. - pp. 1 - 22.

Ganapati Y. D. and Mujeebur R. Activities of clays and ion exchange resins in the synthesis of phthalate esters [Journal] // Clean Techn Environ Policy. - 2004. - Vol. 6. - pp. 114 - 119.

Gosh M. and Bhattacharyya D. K. Lipase-Catalyzed Synthesis of Hydroxy Stearates and Their Properties [Journal]. - Journal of the American Oil Chemists' Society : [s.n.], 1998. - 8 : Vol. 75. - pp. 1057-1059.

Goud V. V. and Patwardhan A. V. Epoxidation of karanja oil by H₂O₂ [Journal] // Journal of the American Oil Chemists' Society. - 2006. - 7 : Vol. 83. - pp. 635 - 640.

Goud V. V. and Pradhan N. C. Studies on the epoxidation of mahua oil by hydrogen peroxide [Journal] // Bioresource Technology. - 2006. - Vol. 97. - pp. 1365 - 1371.

Goud V. V. and Pradhan N. C. Kinetics of in situ epoxidation of natural unsaturated triglycerides catalyzed by acidic ion exchange resin [Journal] // Ind. Eng. Chem. Res.. - 2007. - Vol. 46. - pp. 3078 - 3085.

Goud V. V., Patwardhan A. V. and Pradhan N. C. Studies on the epoxidation of mahuma oil by hydrogen peroxide [Journal] // Bioresource Technology. - 2006. - pp. 1365 - 1371.

Gran L. H., Goh S. H. and Ooi K. S. Kinetic studies of epoxidation and oxirane cleavage of palm olein methyl esters [Journal] // Journal of the American Oil Chemists' Society. - 1992. - 4 : Vol. 69. - pp. 347 - 351.

Guerreiro L. and Martin-Aranda R. M. Transesterification of soybean oil over sulfonic acid functionalized polymeric membranes [Journal] // Catalysis Today. - 2006. - Vol. 118. - p. 166 171.

Gunstone F D. The Lipid Handbook [Book]. - London : Chapman & Hall, 1994.

Hayes D. G. and Kleiman R. Lipase-catalyzed synthesis and properties of estolides and their esters [Journal] // Journal of the American Oil Chemists' Society. - 1995. - 11 : Vol. 72. - pp. 1309 - 1316.

- Hayes D. G.** Enzyme-catalyzed modification of oilseed materials to produce eco-friendly products [Journal] // Journal of the American Oil Chemists Society. - 2004. - Vol. 81. - pp. 1077 - 1103.
- Hess B.** GROMACS 4: Algorithms for Highly Efficient, Load-Balanced, and Scalable Molecular Simulation [Journal] // J. Chem. Theory Comput.. - 2008. - 3 : Vol. 4. - pp. 435-447.
- Hill K.** Fats and oils as oleochemical raw materials [Journal] // Pure Appl. Chem.. - 2000. - 7 : Vol. 72. - pp. 1255 - 1264.
- Hoydonckx E. H. and Jacobs P. A.** Esterification and transesterification of renewable chemicals [Journal] // Topics in Catalysis. - 2004. - 1-4 : Vol. 27. - pp. 83-96.
- Humphrey W., Dalke A. and Schulten K.** VMD - Visual Molecular dynamics [Journal]. - 1996. - Vol. 14. - pp. 33-38.
- Hwang H. and Erhan S. Z.** Modification of epoxidized soybean oil for lubricant formulations with improved oxidative stability and low pour point [Journal] // Journal of the American Oil Chemists' Society. - 2001. - 12 : Vol. 78. - pp. 1179 - 1184.
- Hwang H. and Erhan S. Z.** Synthetic lubricant basestocks from epoxidized soybean oil and glycerol alcohols [Journal] // Industrial Crops and Products. - 2006. - Vol. 23. - pp. 311 - 317.
- Hwang H., Adhvaryu A. and Erhan S. Z.** Preparation and properties of lubricant basestocks from epoxidized soybean oil and 2-ethylhexanol [Journal] // Journal of the American Oil Chemists' Society. - 2003. - 8 : Vol. 80. - pp. 811 - 815.
- IQ LASEM S.A.** Products for the Industry and Application Guide [Report] : Catalog. - Barcelona : [s.n.], 2010.
- Kinsman D. V.** Isoeostearic and other branched acids [Journal] // Journal of the American Oil Chemists' Society. - 1979. - Vol. 56. - pp. 823 - 827.
- Kleinová, A.; Fodran, P.; Brncalová, L.; Cvengros, J.** Substituted esters of stearic acid as potential lubricants [Journal] // Biomass and bioenergy. - 2008. - Vol. 32. - pp. 366 - 371.
- Knudsen A. G. and Suciú N. E.** High stability esters for synthetic lubricant applications [Journal] // Journal of the Society of Tribologists and Lubrication Engineers. - 2001. - 2 : Vol. 57. - pp. 21 - 26.
- Krzan B. and Vizintin J.** Ester Based Lubricants Derived From Renewable Resources [Journal] // Tribology in Industry. - 2004. - 1&2 : Vol. 26. - pp. 58 - 62.
- Kumari, A.; Mahapatra, P.; Garalapati, V. K.; Banerjee, R.; Dasgupta, S.** Lipase mediated isoacyl acetate synthesis in solvent-free system using vinyl acetate as acyl donor [Journal] // Food technology and biotechnology. - 2009. - 1 : Vol. 47. - pp. 13 - 18.
- Lansdown A. R.** Lubrication and Lubricant Selection [Book]. - London : Professional Engineering Publishing Limited, 2004.

Lathi P. S. and Mattiason B. Green approach for the preparation of biodegradable lubricant basestock from epoxidized vegetable oil [Journal] // Applied Catalysis B: Environmental. - 2007. - Vol. 69. - pp. 207 - 212.

Lee E. Y. Epoxide hydrolase-mediated enantioconvergent bioconversions to prepare chiral epoxides and alcohols [Journal] // Biotechnology Letters. - 2008. - Vol. 30. - pp. 1509 - 1514.

Linko, Y.; Lämäsa, M.; Huhtala, A.; Rantanen, O. Lipase biocatalysis in the production of esters [Journal] // Journal of the American Oil Chemists Society. - 1995. - Vol. 72. - pp. 1293 - 1299.

Ludena K. C. Friction, Wear, Lubrication: a textbook in tribology [Book]. - New York : CRC Press, 1996.

Mang T. and Dresel W. Lubricants and lubrication [Book]. - Germany : WIELCH, 2001.

March J. Advanced Organic Chemistry : Reactions, Mechanisms, and Structure [Book]. - New York : John Wiley & Sons, Inc., 2001. - 5 th.

Metzger J. O. and Bornscheuer U. Lipids as renewable resources: current state of chemical and biotechnological conversion and diversification [Journal] // Appl. Microbiol. Biotechnol.. - 2006. - Vol. 71. - pp. 13 - 22.

Miller S. J. and Elomari S. A. [Patent] : US 20080248982. - USA, 2008.

Mortier R. M. and Brown M. Synthetic Base Fluids [Book Section] // Chemistry and Technology of Lubricants. - [s.l.] : Springer Science + Business Media, 2010.

Moulonugui Z. and Pelet S. Study of the acyl transfer reaction: Structure and properties of glycerol carbonate esters [Journal] // European Journal of Lipid Science Technology. - 2001. - Vol. 103. - pp. 216 - 222.

Ngo, H. L.; Nuñez, A.; Lin, W.; Foglia, T. A. Zeolite-catalyzed isomerization of oleic acid to branched-chain isomers [Journal] // European Journal of Lipid Science Technology. - 2007. - Vol. 108. - pp. 214 - 224.

Özgülsün A., Karaosmanoglu F. and Tüter M. Esterification reaction of oleic acid with fusel oil fraction for production of lubricating oil [Journal] // Journal of the American Oil Chemists' Society. - 2000. - 2 : Vol. 77. - pp. 105 - 109.

Prileschajew N. Oxydation ungesättigter Verbindungen mittels organischer Superoxyde [Journal] // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. - 1909. - 4 : Vol. 42. - pp. 4811 - 4815.

Raddi de Araujo L. R. and Ribeiro Pastura N. M. H₃PO₄/Al₂O₃ Catalyst: characterisation and catalytic evaluation of oleic acid conversion to biofuels and biolubricant [Journal] // Materials Research. - 2006. - Vol. 9. - pp. 181-184.

Rios, L. A.; Hölderich, W. F. Mesoporus and amorphus Ti-silicas on the epoxidation of vegetable oils [Journal] // Journal of Catalysis. - 2005. - pp. 19 - 26.

- Rios L. A. and Hölderich W. F.** Modification and characterization of aluminosilicates used for nucleophilic addition of alcohols to epoxidized oils [Journal] // *Applied Catalysis A: General.* - 2003. - Vol. 253. - pp. 487 - 497.
- Rodrigues R. C. and Fernandez-Lafuente R.** Lipase from *Rhizomucor miehei* as an industrial biocatalyst in chemical process [Journal] // *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic.* - 2010. - Vol. 64. - pp. 1 - 22.
- Salimon J. and Salih N.** Improved low temperature properties of 2-ethylhexyl-9(10)-hydroxy-10(9)-acyloxystearate derivatives [Journal] // *European Journal of Scientific Research.* - 2009C. - 4 : Vol. 31. - pp. 583 - 591.
- Salimon J. and Salih N.** Oleic acid diesters: synthesis, characterisation and low temperature properties [Journal] // *European Journal of Scientific Research.* - 2009D. - 2 : Vol. 32. - pp. 216 - 222.
- Salimon J. and Salih N.** Preparation and characteristics of 9,10-Epoxyoleic acid alpha-hydroxy ester derivatives as biolubricant base oil [Journal] // *European Journal of Scientific Research.* - 2009B. - 2 : Vol. 31. - pp. 265 - 272.
- Salimon J. and Salih N.** Substituted esters of octadecanoic acid as potential biolubricants [Journal] // *European Journal of Scientific Research.* - 2009A. - 2 : Vol. 31. - pp. 273 - 279.
- Schuettelkopf A. W. and van Aalten D. M.** PRODG - a tool for highthroughput crystallography of protein-ligand complexes [Journal] // *Acta cryst..* - 2004. - pp. 1355-1363.
- Sepulveda J., Teixeira S. and Schuchardt U.** Alumina-catalyzed epoxidation of unsaturated fatty esters with hydrogen peroxide [Journal] // *Applied Catalysis.* - 2007. - pp. 213 - 217.
- Séverac, E.; Galy, O.; Turon, F.; Pantel, C. A.; Condoret, J. S.; Monsan, P.; Marty, A.** Selection of CalB immobilization method to be used in continuous oil transesterification: Analysis of the economical impact [Journal] // *Enzyme and Microbial Technology.* - 2011. - 1 : Vol. 48. - pp. 61 - 70.
- Erhan, S.Z., Adhvaryu, A., Liu, Z.** Chemical modification of vegetable oils for lubricant basestocks. [Journal] // *American Society of Mechanical Engineers.* - 2003. - pp. 369-380.
- Sharma B. K., Doll K. M. and Erhan S. Z.** Ester hydroxy derivatives of methyl oleate: tribological, oxidation and low temperature properties [Journal] // *Bioresource Technology.* - 2008. - Vol. 99. - pp. 7333 - 7340.
- Sinadinovi -Fišer S., Jankovi M. and Petrovi S.** Kinetics of in situ epoxidation of soybean oil in bulk catalyzed by ion exchange resin [Journal] // *Journal of the American Oil Chemists' Society.* - 2001. - 7 : Vol. 78. - pp. 725 - 731.
- Smits G.** Measurement of the diffusion coefficient of free fatty acid in groundnut oil by the capillary-cell method [Journal] // *Journal of American Oil Chemist's Society.* - 1976. - 4 : Vol. 53. - pp. 122-124.
- Swern D.** Organic Peracids as Oxidizing Agents [Journal] // *Chemical Reviews.* - 1949. - 1 : Vol. 45. - pp. 1 - 68.

Tiran, C.; Lecomte, J.; Dubreucq, E.; Villeneuve, P. Chemo-enzymatic epoxidation of fatty compounds – Focus on processes involving a lipase-catalyzed perhydrolysis step [Journal] // OCL. - 2008. - pp. 179 - 183.

Ullmann Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry [Book]. - Weinheim : WILEY-VCH, 2002. - 6.

Uosuakainen, E.; Linko, Y.; Lämsä, M.; Tervakangas, T.; Linko, P. Transesterification of Trimethylolpropane and Rapeseed Oil Methyl Ester to Environmentally Acceptable Lubricants [Journal] // Journal of the American Oil Chemists' Society. - 1998. - 11 : Vol. 75. - pp. 1557 - 1563.

Weber H. K., Weber H. and Kazlauskas R. J. 'Watching' lipase-catalyzed acylations using H NMR: competing hydrolysis of vinyl acetate in dry organic solvents [Journal] // Tetrahedron: Asymmetry. - 1999. - Vol. 10. - pp. 2635-2638.

Yadav G. D. and Devi M. A kinetic model for the enzyme-catalyzed self-epoxidation of oleic acid [Journal] // Journal of the American Oil Chemists' Society. - 2001. - 4 : Vol. 78. - pp. 347 - 351.

Yao, L.; Hammond, E. G.; Wang, T.; Bhuyan, S.; Sundararajan, S. Synthesis and physical properties of potential biolubricants based on ricinoelc acid [Journal] // Journal of the American oil chemist's society. - 2010. - Vol. 87. - pp. 937 - 945.

Yoshida, Y.; Kawase, M.; Yamaguchi, C.; Yamane, T. Enzymatic synthesis of estolides by a bioreactor [Journal] // Journal of the American oil chemist's society. - 1997. - 3 : Vol. 74. - pp. 261 - 267.