

BIO-LUBRICANTES PARA APLICACIONES INDUSTRIALES

Lorena Tobares¹; *Jorge A. Maurino²; Carlos Perez³; Miguel A. Baltanás⁴; Carlos A. Guzmán⁵.

¹Centro de Tecnología Argentina (CTA) - YPF, Baradero 777. CP 1925. Ensenada. Buenos Aires. Argentina. E-mail: ltobaresc@ypf.com

²Centro de Tecnología Argentina (CTA) - YPF, Baradero 777. CP 1925, Ensenada. Buenos Aires. Argentina. E-mail: jmaurinom@ypf.com

³Gerencia Servicio Técnico y Oem's – YPF, Macacha Guemes 515 – Piso 9 C1106BKK, Capital Federal -Argentina E- mail : cperezfe@ypf.com

⁴Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC). Universidad Nacional del Litoral. Guemes 3450. CP 3000, Santa Fe. Argentina. Email: tderliq@santafe-conicet.gov.ar

⁵Instituto de Ciencia y Tecnología de los Alimentos (ICTA). Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales. Universidad Nacional de Córdoba. Av. Vélez Sarsfield 1611. Ciudad Universitaria. CP X5016GCA, Córdoba, Argentina. Email: caguzman@efn.uncor.edu

Resumen

El objetivo del trabajo fue analizar las características que funcionalmente pueden ser aprovechadas de los aceites de Jojoba y Girasol Alto Oleico, de Argentina; tendientes al diseño de formulaciones de aceites lubricantes industriales correspondientes a las líneas de transmisión e hidráulicos

Las bases vegetales evaluadas se destacan por poseer elevada capacidad de biodegradación, buenas propiedades Reológicas, baja Inflamabilidad, baja Pérdida por Evaporación y buenas propiedades Antidesgaste; además de contener bajo Carbón Residual y poseer menores contaminantes (Azufre, Nitrógeno y Fósforo)

Se presenta ocho formulaciones posibles y alternativas de Aceites Lubricantes Vegetales de tipificación ISO 32, 46 y 68, de alta performance comparada a productos ya existentes en el mercado.

Palabras claves

Aceites Lubricantes Vegetales, transmisión, hidráulico, formulaciones.

Introducción

La industria de los aceites lubricantes de origen mineral constituye en la actualidad una actividad económica de importancia, aunque no exenta de problemas asociados al medio ambiente; a medida que se han ido desarrollando nuevas y mejores técnicas para evaluar su impacto sobre la tierra, el agua y el aire, se ha podido concluir que su deposición en suelos, vertidos en canales, cursos de agua, lagos, producen altos niveles de contaminación, los cuales son altamente perjudiciales.

Un lubricante, en general, está constituido por una Base + Aditivos.

Los lubricantes de base mineral, tienen como una alternativa menos crítica a los lubricantes sintéticos y como la opción que garantiza prácticamente un nivel nulo de contaminación a los lubricantes vegetales.

En la actualidad, los aceites vegetales, son casi de uso exclusivo en Europa y EEUU y en muy pocos casos en el sector productivo de América Latina debido fundamentalmente a la inexistencia o falta de aplicabilidad de normas ambientales más exigentes que conllevan de manera obligatoria a que la industria los utilice.

El mercado de aceites vegetales está específicamente dirigido a aquellos usos en los cuales hay una alta probabilidad de la exposición accidental del lubricante al ambiente sensible (Leslie.2005) . Los estudios que se están desarrollando en este aspecto incluyen a equipos hidráulicos utilizados en industria marítima y alimenticia, aceites de motor de dos y cuatro tiempos, equipos para forestación, aceites para engranajes, fluidos para corte de metales, entre otros (Fox et al.,2003).

Debido a que la actividad agrícola en La República Argentina es una de las principales características, la potencialidad de producción de aceites vegetales a partir de semillas oleaginosas es sin duda grande. Los aceites de algunas especies oleaginosas entre las que se destacan la Jojoba y Girasol Alto Oleico han demostrado una estabilidad oxidativa superior a la de los aceites vegetales tradicionales, cualidad muy apreciada para su utilización en aplicaciones industriales; por lo que resulta indispensable que se emprendan estudios complejos en este sentido.

Objetivo

Analizar las características que funcionalmente pueden ser aprovechadas de los aceites extraídos de semillas de jojoba y girasol alto oleico, cultivadas en Argentina; tendientes al diseño de formulaciones de aceites lubricantes industriales correspondientes a las líneas de transmisión e hidráulicos.

Materiales y Métodos

El estudio se llevó a cabo sobre los siguientes materiales:

- 1- Aceite Base de Jojoba; de calidad Golden, procedente de la provincia de La Rioja. El aceite fue obtenido mediante prensa tipo “expeller”, filtrado y refinado.
- 2- Aceite Base de Girasol Alto Oleico (GAO): procedente de la provincia de Santa Fé, de variedad *Trisol 700*, extraído mediante prensa tipo expeller en caliente y posterior refinación química hasta lograr calidad comestible.
- 3- Aceite Base Mineral de tipificación Neutral Oil (NO-150), proveniente de la provincia de Buenos Aires, obtenido por destilación al vacío y posterior refinación siguiendo los protocolos correspondientes hasta lograr la tipificación mencionada
- 4- Bases Sintéticas: ésteres derivados de bases vegetales de alta viscosidad
- 5- Aditivos Antioxidantes; de naturaleza fenólica.
- 6- Aditivos depresores de Punto de Esguerramiento: metacrilatos y ésteres polimerizados.
- 7- Aditivo de Extrema Presión: aceite vegetal sulfurizado
- 8- Aditivo multipropósito; compuesto por mezclas de di-fenil-amina, triazol substituido y fenol butilado.
- 9- Aditivo multipropósito: compuesto por ácido alquil carboxílico, amina fosfatada y di-ter-butil-fenol.

Los aditivos anteriormente citados cumplen con la normas de biodegradabilidad CEC-L-33 >90%; declarado en la cartilla de seguridad del fabricante.

Para la determinación de los parámetros generales de calidad de las bases vegetales, minerales y los productos finales, se siguieron los métodos recomendados por las normas ASTM y AOCS.

Para la determinación de la biodegradabilidad de las Bases Vegetales y Minerales, se siguió según la norma de referencia: ISO 10708:1997. “Evaluación en un medio acuoso de la biodegradabilidad aeróbica última de compuestos orgánicos-Método por determinación de la demanda bioquímica de oxígeno (ensayo de dos fases en frasco cerrado). Según el Comité Científico de los Riesgos Sanitarios y Medioambientales de la Dirección General de Sanidad y Protección de los Consumidores de la Comisión Europea, los resultados obtenidos con ISO 10708 son consistentes con aquellos obtenidos con los métodos de biodegradabilidad de la norma OECD -301-D.

La obtención de ácidos y alcoholes grasos a partir de las bases de jojoba y girasol se realizó mediante hidrólisis química. La composición de estas fracciones se analizó por cromatografía gaseosa-espectrometría de masas (Maestri et. al.,1995) y (Tobares et. al.,2002).

La performance de las Bases y los Aceites Lubricantes Vegetales de jojoba y girasol estudiados se cuantificó comparativamente con la base mineral NO-150, por ser equivalente en grado de viscosidad a las vegetales y con formulaciones de aceites industriales vegetales, existentes en el mercado mundial.

Resultados y Discusión

1- Bases:

Los resultados indican que las Bases de Jojoba y Girasol Alto Oleico poseen varias cualidades deseables en una base lubricante entre las que se destacan alto Índice de Viscosidad, Punto de Inflamación y muy bajos contenidos de Carbón Residual, Azufre, Nitrógeno y Pérdidas por Evaporación.

Particularmente, la base de Jojoba posee una más alta capacidad de soportar cargas, comparada con el aceite de Girasol Alto Oleico y el corte NO-150. El escaso contenido de Fósforo se refleja en la alta Capacidad Demulsificante y Anti espumígena de la misma.

Una característica a destacar en la base de Girasol Alto Oleico es su Viscosidad Cinemática; la cual responde al patrón general de “Neutral Oil Vegetal” de 150 SUS (Tabla 1).

Tabla 1 - Caracterización Físico-Química

Aspecto @ 15 °C	Método	Base GAO	Base Jojoba	Base NO-150
Características Preventivas de Desgaste y Coeficiente de Fricción, mm	Visual	Límpido	Límpido	Límpido
Carga de Soldadura y Extrema Presión, kgf	ASTM D-4172	0,65	0,66	0,65
Corrosión en Lámina de Cobre	ASTM D-2783	160	250 / 200 (2,92 mm)	160 / 100 (2,47mm)
Demulsibilidad, ml	ASTM D-130	1 b	1 a	1 a
Ensayo de Espuma, ml	ASTM D-1401	40 - 40 - 0 (10')	40 - 37 - 3 (15')	40 - 40 - 0 (5')
Estabilidad a la Oxidación Lumínica	ASTM D-892	0-0 / 10-0 / 10-0	10-0 / 20-0 / 10-0	240-239 / 30-20 / 250-270
Estabilidad a la Oxidación Térmica	Método Interno	I= 0 / F= 22	I= L 1,5 / F= 27	I= 8 / F= L 2,0
Evacuación de Aire, segundos	Método Interno	I= 0 / F= -12	I= L 1,5 / F= L 0,5	I= 8 / F= L 0,5
	ASTM D-3427	0	0	< 1,0
Factor de Disipación o Tangente Delta	ASTM D-924 o IRAM 2340-72	10 x 10 ⁻³	9,5 x 10 ⁻³	5 x 10 ⁻³
Índice de Refracción @ 20 °C	INDEX GPR-11-37	1,4705	1,4646	1,4760
Índice de Viscosidad	ASTM D-2270	202	233	97
Número de Neutralización, mg KOH/gr	ASTM D-664	0,075	0,319	< 0,02
Oxidación en Bomba Rotativa, minutos	ASTM D-2272	22	25	30
Oxidación en Bomba Rotativa, minutos 5% BHT	ASTM D-2272	75	108	146
PDSC	ASTM D-6186	5,4	5,5	7,9
PDSC con 5% BHT	ASTM D-6186	28,8	37,8	71,4
Pérdidas por Evaporación por el Método NOACK, % en peso	ASTM D-5800	0,52	0,7	12,7
Punto de Inflamación, °C	ASTM D-92	330	302	200
Rigidez Dieléctrica, Kv	ASTM D-877	44	26	38
Viscosidad Cinemática @ 100 °C, cSt	ASTM D-445	8,564	6,488	5,20
Viscosidad Cinemática @ 40 °C, cSt	ASTM D-445	39,703	25,045	30,84
Carbón Residual (Micro Método), % en peso	ASTM D-4530	0,2	< 0,1	0,71
Cenizas, % en peso	ASTM D-482	0,0013	0,008	0,002
Color	ASTM D-1500	L 0,5	L 1,5	L 0,5
Contenido de Agua por KF, ppm	ASTM D-4928	464	493	90
Contenido de Azufre, ppm	ASTM D-4294	1	40	199
Contenido de Nitrógeno, ppm	ASTM D-5762	< 0,5	3	12
Contenido y Distribución de Ácidos Grasos				
Hexadecanoico (% Relativo)	Maestri et al.	4,58	1,07	-----
Octadecanoico (% Relativo)		2,71	-----	-----
9-Octadecenoico (% Relativo)		86,9	10,35	-----
9,12-Octadecadienoico (% Relativo)		5,78	-----	-----
11- Eicosenoico		-----	73,7	-----
13- Docosenoico		-----	13,7	-----
15- Tetracosenoico		-----	1,15	-----
Índice de Yodo		83,34	80,57	-----
saturados/insaturados	AOCS Cd 1c-85	0,078	0,01	-----
Contenido y Distribución de Alcoholes Grasos				
9-Octadecenol	Tobares, et al.	-----	0,88	-----
11-Eicosenol		-----	43,98	-----
13-Docosenol		-----	47,38	-----
15-Tetracosenol		-----	7,73	-----
Densidad @ 15°C, gr/ml	ASTM D-4052	0,9157	0,8683	0,8669
Gravedad Específica, ° API	ASTM D-1298	22,93	31,37	31,63
Índice de Peróxido (meq O ₂ /Kg)	IRAM 5551	27,92	4,38	
Índice de Saponificación (mg KOH/G)	AOCS Cd 3-25	184,28	93,69	-----
Punto de Anilina, °C	ASTM D-611	< 21	60,00	105,60
Punto de Enturbiamiento, °C	ASTM D-2500	-12	8	-11
Punto de Ecurrimiento, °C	ASTM D-97	-18	6	-15
Tensión Intrefacial, mNm	ASTM D-971	28,40	58,84	39,82

Ambas bases vegetales evaluadas demostraron poseer mayor capacidad de biodegradación que la base mineral (Tabla 2).

Tabla 2 - Ensayo de Biodegradabilidad

Tiempo (días)		0	7	14	21	28
Biodegradabilidad (%)	Muestra					
	Base Jojoba	0	20	51	66	71
	Base GAO	0	19	32	45	59
	Base NO-150	0	12	30	42	49
	Control Funcional NaCH ₃ COOH	0	83	85	87	90

Las bases vegetales evaluadas, tienen un menor Coeficiente de Fricción y mayor Película Lubrificante que el corte mineral NO 150 (Gráfico 1-2 y 3).

Gráfico 1 - Ensayo de Caracateísticas Preventivas de Desgaste

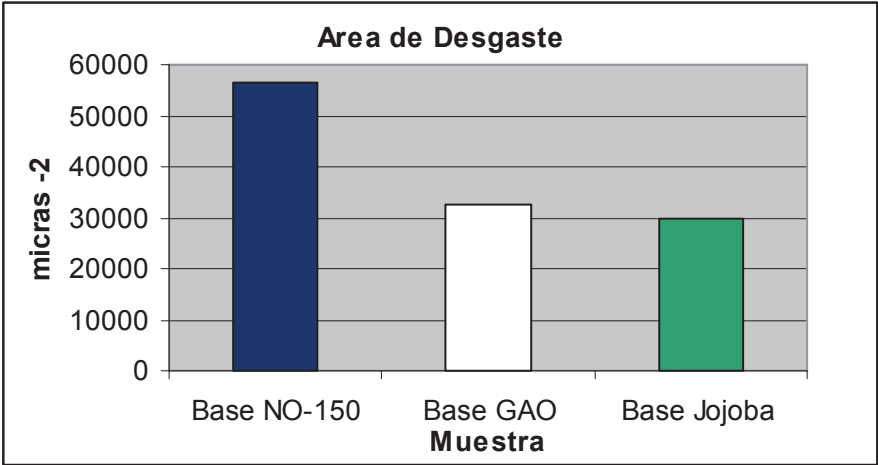


Gráfico 2 - Ensayo de Cálculo del Coeficiente de Fricción

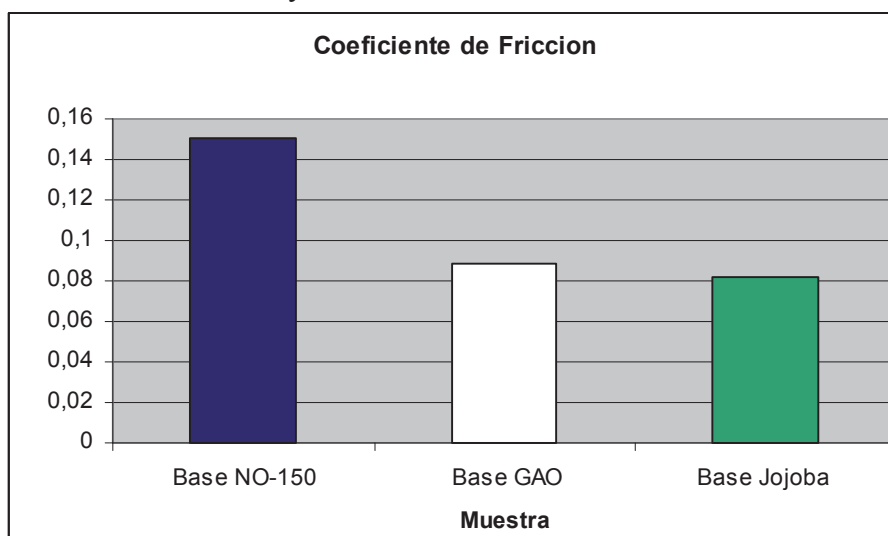
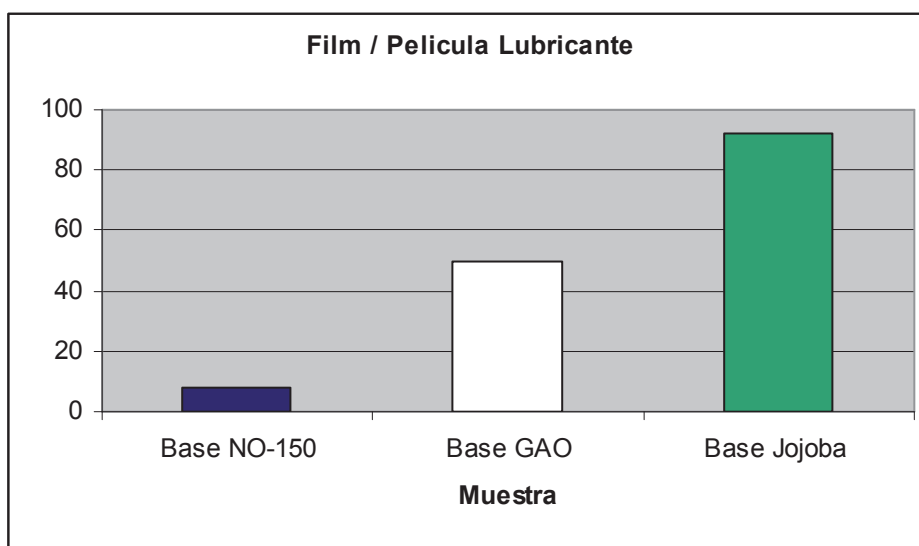


Gráfico 3 - Determinación del Film de Película Lubricante



Sin embargo, muestran apartamiento en algunas propiedades con respecto a las requeridas para una base lubricante: Estabilidad Oxidativa, Punto de Esgurrimento/Enturbiamiento, Número de Neutralización y Contenidos de Agua.

La capacidad antioxidante de las bases vegetales pudo ser mejorada con el agregado de aditivos que, en el rango estudiado (0% - 5%) tuvo distinto comportamiento según el aditivo usado pero que, sin embargo, a concentración del 5% respondieron de igual forma que la base mineral (Gráfico 4 y 5).

El agregado de aditivos antioxidantes permitió discriminar el comportamiento entre ambas Bases Vegetales. Se observa una concentración crítica de aditivo donde el factor de protección es máxima. En el caso particular de la Jojoba, esta concentración es dos veces menor a la de la base de Girasol AO.

Gráfico 4 - Estabilidad Oxidativa: Bases+ Aditivo Antioxidante N°1

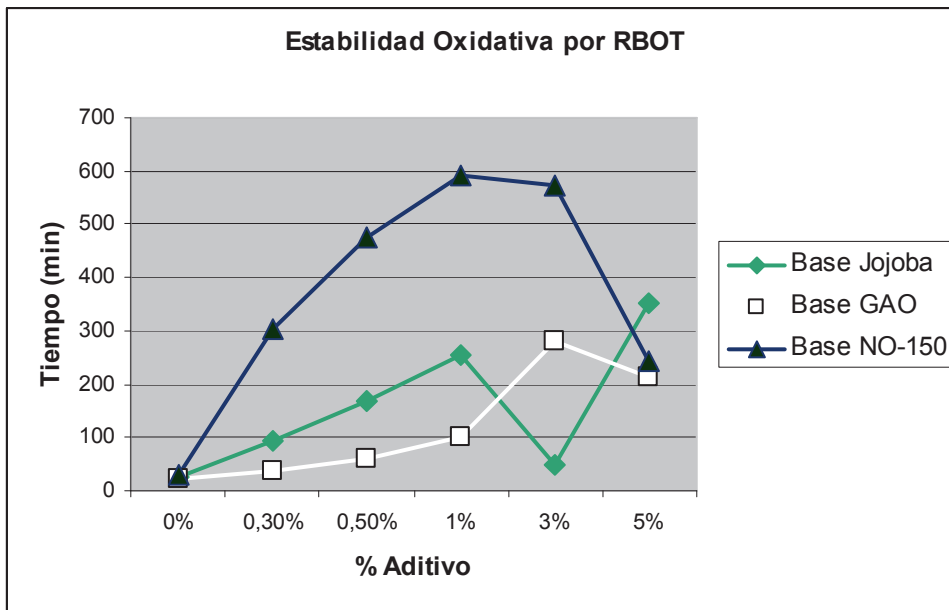
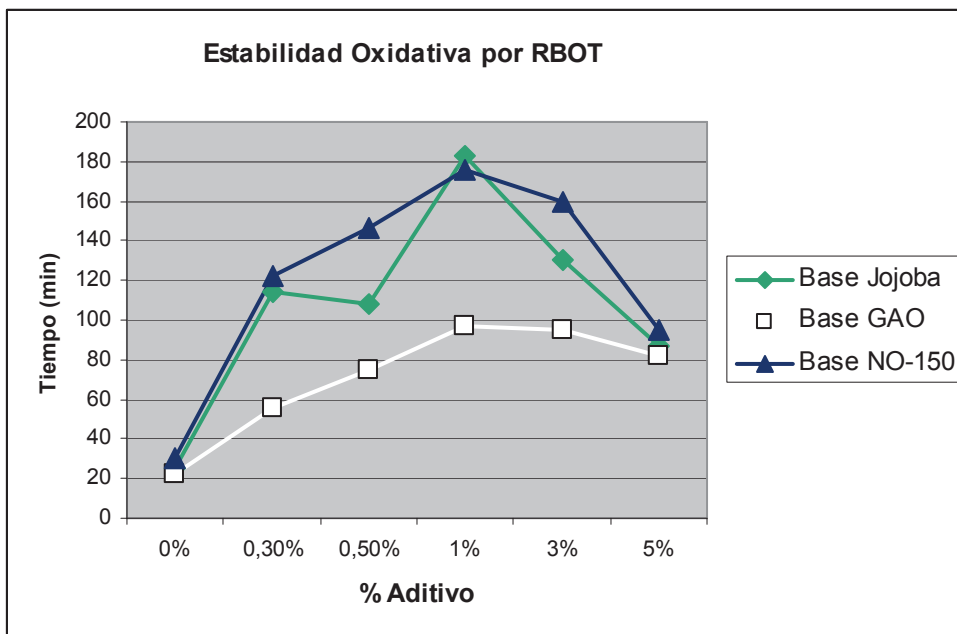


Gráfico 5 - Estabilidad Oxidativa: Bases+ Aditivo Antioxidante N°2



Con mención al Número de Neutralización y Contenido de Agua, estas propiedades son notoriamente corregidas en el proceso de refinación, con empleo de condiciones más severas a aquellas para aceites comestibles/cosmética.

El Punto de Ecurrimiento del Girasol Alto Oleico fue notoriamente disminuido con la incorporación de aditivos depresores de dicho punto. Por el contrario, el Punto de Fluidez de la base de jojoba no pudo ser modificado por ningún aditivo depresor evaluado, representando este hecho un factor restrictivo para su utilización directa como base lubricante (Gráfico 6 y 7).

Además, es importante mencionar, que la naturaleza química de las bases vegetales estudiadas, no permiten desarrollar productos que superen los 46 cSt de Viscosidad a 40°C, sin el agregado de polímeros complementarios a éstas.

Gráfico 6 - Punto de Ecurrimiento: Bases+ Aditivo Depresor de Pto Esc. N°1

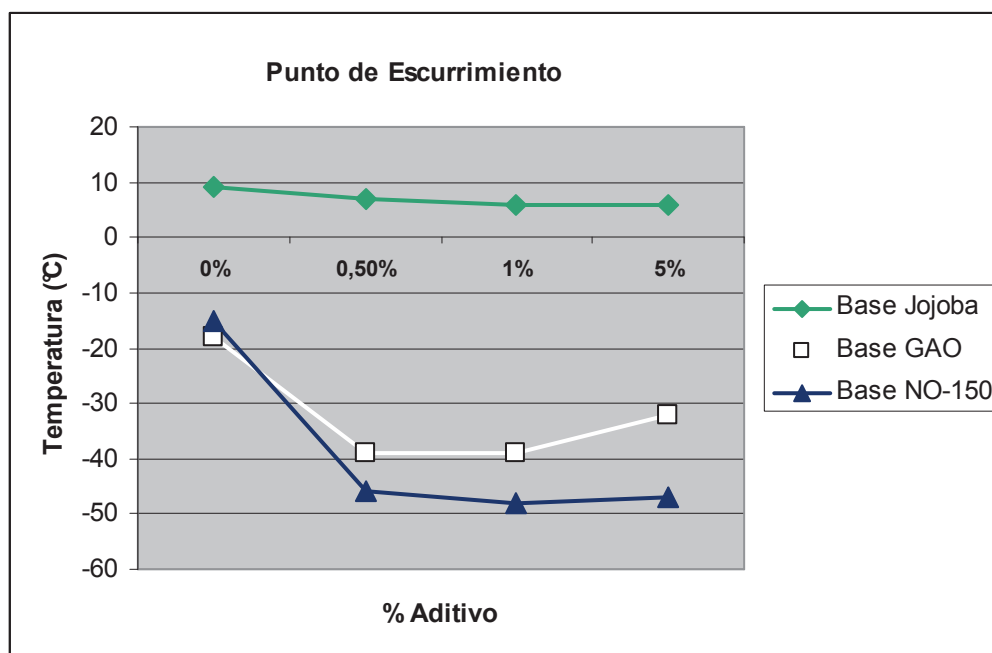
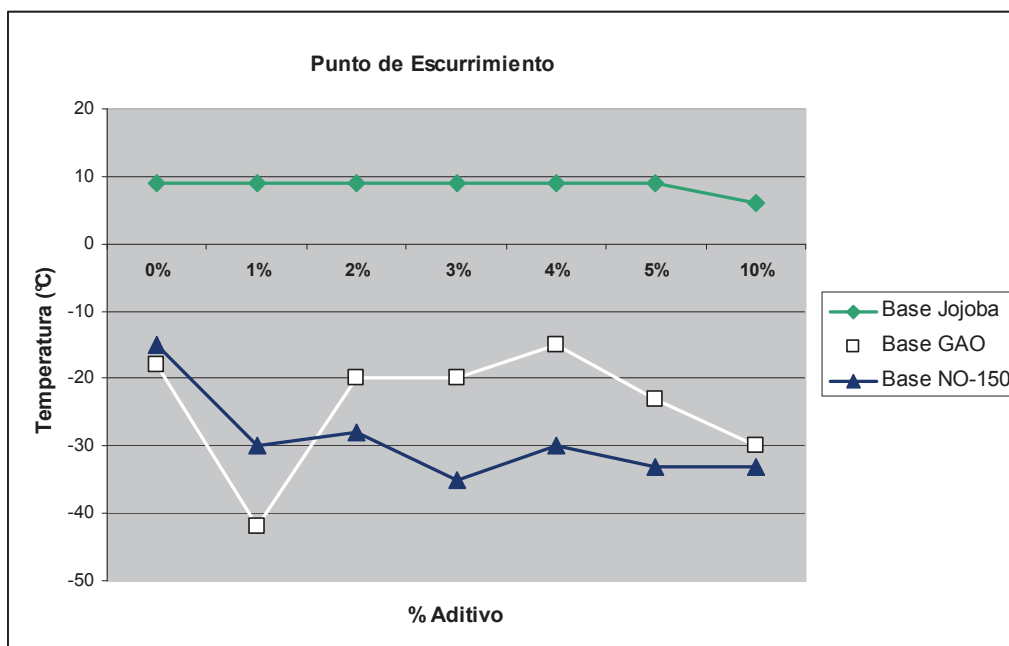


Gráfico 7 - Punto de Esguerrimiento: Bases+ Aditivo Depresor de Pto Esc. N°2



Si bien se encontró una muy buena performance en las características preventivas de desgaste en las bases vegetales evaluadas, se evaluar la respuesta de las mismas al agregado de aditivos anti-desgaste como miras a enaltecer aún más esta propiedad.

Ambas bases vegetales tuvieron mejor respuesta al agregado de dichos aditivos, que la base mineral. Presentando un óptimo desempeño al dosaje del entorno 3-4 % (Gráfico 8 y 9).

Gráfico 8 -Características Preventivas de Desgaste: Bases+ Aditivo Antidesgaste N°1

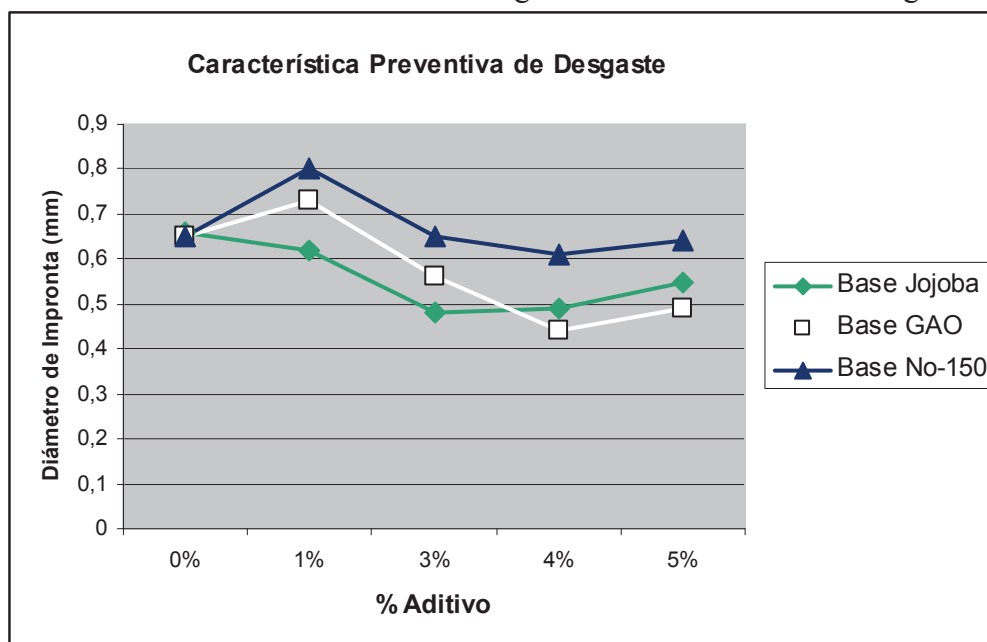
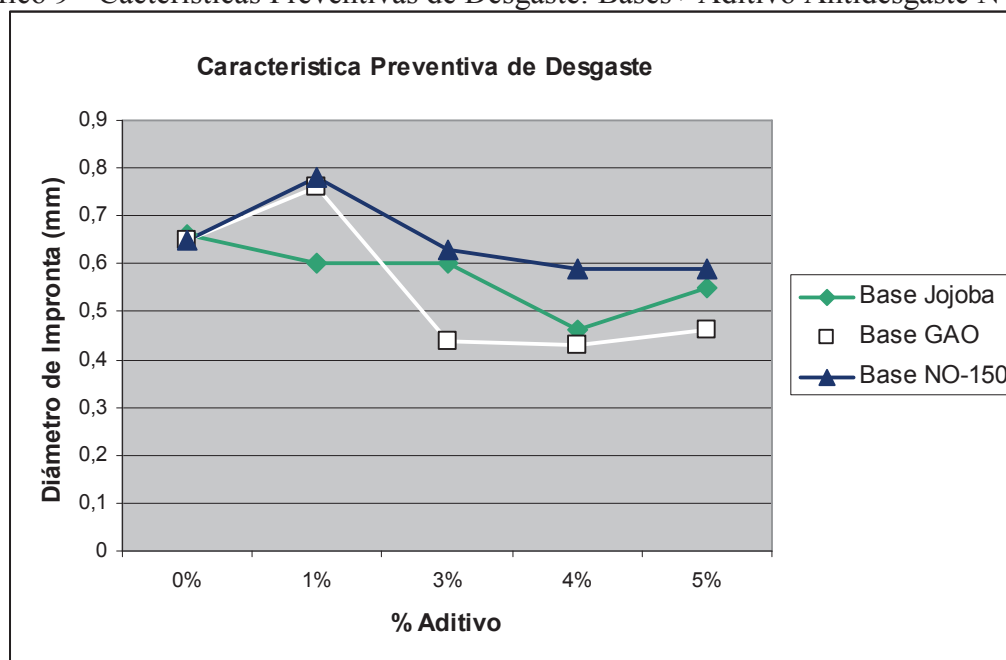


Gráfico 9 - Características Preventivas de Desgaste: Bases+ Aditivo Antidesgaste N°2



2- Aceites Lubricantes Vegetales

Las características físico-química, y la respuesta de los básicos vegetales reseñadas anteriormente permiten proponer ocho formulaciones de aceites lubricantes para maquinarias hidráulicas y de transmisión.

Dichas formulaciones poseen tipificación según ISO 32; 46 y 68, respectivamente.

Todas ellas están constituidas por base: aceite girasol alto oleico y/o binomio de aceite de jojoba y girasol alto oleico + aditivos polifuncionales biodegradables.

En el caso particular de las formulaciones correspondientes a ISO 68, la base está constituida, además, por el agregado de Esteres Sintéticos a fin de poder obtener productos de mayor Viscosidad Cinemática

Dichas formulaciones exhiben similares prestaciones a la de productos comerciales existentes en el mercado mundial, de acuerdo a la nominación ISO 32, 46 y 68, respectivamente (Tabla 3 y 4).

Tabla 3 - Formulaciones de la línea Hidráulico

	Método	Formula N°1	Producto Comercial A	Formula N°2	Producto Comercial B	Formula N°3	Formula N°4	Producto Comercial C
ISO		32	32	46	46	68	68	68
Viscosidad 40°C	ASTM D-445	35,49	32,5	45,75	45,83	69,941	62,55	62,6
Viscosidad 100°C	ASTM D-445	7,88	7,88	9,86	9,3	14,0533	13,54	11,86
Índice de Viscosidad	ASTM D-2270	203	203	209	191	210	225	189
Color	ASTM D-1500	L1	L1	L 1	2	1,5	L1	0,5
Punto de Inflamación	ASTM D-92	296	206	278	335	244	204	298
Número de ácido	ASTM D-664	0,48	sd	0,235	1,389	0,515	0,42	1,66
Ensayo de Demulsibilidad (ml)	ASTM D-1401	41/39/0 (10)	40/34/3(30)	42/38/0 (15')	40/40/0 (30)	43/37/0(15')	43/37/0(20')	42-38-0(30')
Punto de Enturbiamiento (°C)	ASTM D-2500	-15	sd	-16	-17	-17	-14	-13
Punto de Escurecimiento (°C)	ASTM D-97	-10	-26	-24	-27	-30	-29	-17
Oxidación en RBOT (min)	ASTM D-2272	280	328	241	21	208	123	26
Características Preventivas de Desgaste (mm)	ASTM D-4172	0,38	0,32	0,44	0,39	0,44	0,43	0,45
Ensayo de Espuma (ml)	ASTM D-892	0-0	0-0	0-0	170/0	0-0	20-0	0-0
		0-0	0-0	0-0	40/0	30-0	30-0	30-0
		0-0	0-0	0-0	230/20	0-0	10-0	0-20
Corrosión en Lamina de Cu	ASTM D-130	1A	1A	1A	1A	1B	1A	1A
Evacuación de aire (segundos)	ASTM D-3427	0	sd	3,6	9,8	s/d	11	11
Oxidación	ASTM D-943	864	sd	432	550	550	500	sd