

# Aplicación de la química verde para la obtención de bases lubricantes

Roman Nicolay Rodríguez Maecker, Jonathan André Alvarez Chacón

Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica, Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE Extensión Latacunga  
mrodriguez@espe.edu.ec, jonathanalvarezandre@gmail.com

**Resumen**—El presente estudio busca obtener una base lubricante mediante la reacción de esterificación de Fischer entre ácidos grasos provenientes de los aceites vegetales con aceite de fusel, empleando como catalizador el ácido sulfúrico y como desecante sílica gel con un tiempo de reacción de 2 horas. Se estableció un diseño experimental óptimo a partir de estudios previos, donde se determinaron las propiedades físico-químicas más relevantes, además se realizaron pruebas de tendencia a la corrosión y demostraron que no alteran la superficie del metal ni su color. El aceite de fusel fue tratado y deshidratado para obtener alcoholes para la reacción de esterificación. Las nueve bases lubricantes se caracterizaron mediante propiedades físico-químicas como densidad, viscosidad cinemática, índice de viscosidad, punto de escurrimiento y punto de inflamación; además se determinó la composición relativa en forma cualitativa y cuantitativa mediante la técnica de cromatografía de gases con espectrómetro de masas (GC/MS), mediante esta técnica se identificó un total de 7 ésteres de ácidos grasos con los alcoholes del aceite de fusel. Se aplicaron 3 principios de la química verde como la utilización de materias primas renovables, síntesis químicas menos riesgosas para el ser humano y la disminución del consumo energético.

**Palabras Claves**—Aceite de fusel, Aceite vegetal, Base lubricante, Esterificación, Química verde.

**Abstract**—The present study seeks to obtain a lubricant base by means of Fischer esterification reaction between fatty acids coming from vegetable oils with fusel oil, using as catalyst the sulfuric acid in a minimum quantity with a reaction time of 2 hours. An optimal experimental design was established from previous studies, where the most relevant physical-chemical properties were determined, and corrosion tendency tests were carried out and showed that they do not alter the surface of the metal nor its color. The fusel oil was treated and dehydrated to obtain alcohols for the esterification reaction. The nine lubricant bases were characterized by physical-chemical properties such as density, kinematic viscosity, viscosity index, point of runoff and flash point; In addition, the relative composition was determined qualitatively and quantitatively using the gas chromatography technique with mass spectrometer (GC / MS). Through this technique, a total of 7 fatty acid esters were identified with the alcohols of fusel oil. Three important principles of green chemistry were applied.

**Keywords**—Fusel oil, Vegetable oil, Lubricant base, Esterification, Green chemistry.

## I. INTRODUCCIÓN

Un lubricante se define como una sustancia que permite evitar el contacto entre dos superficies en movimiento, y disminuir el desgaste de las piezas metálicas. Los lubricantes son sustancias que están compuestas por una mezcla de aceites base y aditivos, por lo general entre 75-85% de aceite base y de aditivos entre un 15-25%, los cuales deben cumplir una serie de especificaciones para cada aplicación industrial. [3]

La reacción de esterificación del ácido oleico con fracciones del aceite de fusel reveló que se puede obtener un aceite lubricante biodegradable con una alta conversión de ésteres. Estudios previos sobre el aceite de fusel muestran que es una materia prima valiosa con varias aplicaciones industriales. [9,10] El aceite de fusel está compuesto por varios alcoholes importantes como el alcohol etílico, butílico y amílico; siendo el de mayor composición el alcohol isoamílico o iso pentanol, su aplicación primordial se enfatiza en la obtención de productos químicos con alto valor agregado como: solventes, agentes aromáticos, plastificantes y lubricantes biodegradables. [7]

Recientemente, los aceites y grasas vegetales se han empleado en procesos industriales favorables con el medio ambiente, para producir nuevos compuestos que no alteren ni afecten al ambiente y la salud del ser humano; se destacan innovadoras áreas como la química verde, la biotecnología, la energía y los recursos renovables. La esterificación es la reacción orgánica más utilizada en la formulación de algunas grasas modificadas y productos alternos provenientes del petróleo. [7]

La química verde forma parte de un desarrollo sustentable con el medio ambiente, maneja 12 principios fundamentales que buscan la generación de productos biodegradables, la disminución del consumo energético, la sustitución de los elementos derivados del petróleo por materias primas renovables de origen vegetal y la reutilización de desechos de las industrias para el desarrollo de diversos componentes. A través de estas líneas, se puede enfocar en el desarrollo de lubricantes ecológicos, biodegradables y no tóxicos para el ser humano y el medio ambiente. [1,8]

## II. METODOLOGÍA

### A. Materiales

El aceite de fusel utilizado para la investigación fue donado por la empresa ALCOPEA S.A.; los aceites vegetales empleados durante el proceso fueron: el aceite de palma, girasol y canola; debido a que poseen un alto contenido de ácido oleico y la considerable producción nacional. El catalizador empleado para la reacción de esterificación fue el ácido sulfúrico (Merck, pureza de 95-97%) y como desecante se utilizó sílica gel con indicador amarillo (SorbTech, pureza 98%).

Los materiales, equipos y reactivos utilizados para determinar las propiedades físico-químicas más importantes de las bases lubricantes se basaron exclusivamente en estudios previos similares. Se empleó alcohol isoamílico (Lobal Chemie, reactivo estándar para el GC/MS), KOH (Merck, pureza de 98%), metanol (Merck, pureza 99,8%), acetona (Sigma-Aldrich, pureza 99%) para disolver los

aceites vegetales y las bases lubricantes para el análisis en el equipo GC/MS, entre otros.

### B. Procedimiento

En base a la metodología, se establecieron tres fases; la primera fase trató sobre la deshidratación del aceite de fusel con una solución salina al 35% (m/v) y su posterior separación mediante decantación y el equipo rotavapor, la determinación de la densidad, el contenido de aceites vegetales y el aceite de fusel mediante la técnica de GC/MS y la obtención de los ácidos grasos libres mediante la reacción de hidrólisis. La segunda fase trató sobre la esterificación de los ácidos grasos libres con el aceite de fusel deshidratado incluyendo la filtración y purificación de las bases lubricantes mediante rotavapor. [9,10]

Finalmente, la tercera fase trató sobre la caracterización físico-química de las bases lubricantes acorde a las propiedades más importantes de las bases lubricantes, además se empleó la técnica de GC/MS para determinar el contenido de ésteres, y prueba de tendencia a la corrosión mediante la norma ASTM D130. Las condiciones de trabajo para el equipo rotavapor fueron 110°C y 350 mbar. [2]

La reacción de esterificación de los aceites vegetales y el aceite de fusel deshidratado, se llevó a cabo en un reactor de vidrio de referencia, el cual consiste en balón de vidrio de tres bocas, con capacidad de 1L; un termómetro de vidrio con una graduación de 0°C - 100°C, un refrigerante de bolas con sus respectivos tapones de vidrio, una plancha de calentamiento con agitación magnética marca Boeco y un imán pequeño.

Las condiciones óptimas para la reacción de esterificación se establecieron bajo estudios previos. [10] Las condiciones empleadas durante el proceso fueron: temperatura de reacción de 90°C, tiempo de reacción 120 minutos, a presión atmosférica, velocidad de agitación 70 rpm, relación molar 1:2 de aceite vegetal con respecto al aceite de fusel deshidratado, 50% en peso de desecante con respecto al ácido oleico y 1.25% en peso de catalizador con respecto al ácido oleico. [10] Para el estudio de la influencia del rendimiento de las condiciones de reacción de la esterificación, se seleccionó el diseño unifactorial totalmente aleatorizado de efectos fijos equilibrado, con tres repeticiones para cada tipo de aceite empleado. Se estableció la variable de respuesta al rendimiento de la esterificación del éster oleato de isoamilo, donde viene dada por (1) [2].

$$R = \frac{\text{Conocen del oleato de isoamilo (g / mL)}}{\text{Densidad del aceite (g / mL)}} \cdot 100 \quad (1)$$

donde  $R$  es el rendimiento del éster, la concentración del oleato de isoamilo se determinó mediante la composición relativa dada por el GC/MS y la densidad de los diferentes aceites vegetales en g/mL.

### C. Métodos Analíticos

En base a las propiedades físico químicas más importantes para las bases lubricantes, se determinaron varias propiedades como: la viscosidad cinemática a 40°C y 100°C (NTE INEN 810), el índice de viscosidad (ASTM D 2270), el punto de inflamación (NTE INEN 808) y el punto de escurrimiento (NTE INEN 1982). [6] Además, se determinó la densidad a 20°C mediante la técnica del

picnómetro y la prueba de calidad de las bases lubricantes acorde a la norma ASTM D130 mediante la tendencia a la corrosión de la lámina de cobre.

En cuanto al análisis cromatográfico para determinar el contenido de ésteres y alcoholes del aceite de fusel, se empleó un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GC/MS), modelo Clarus 680 GC - Clarus SQ8T MS, de marca PerkinElmer. Se empleó una columna GC con una fase estacionaria de 5% de difenilo y 95% de dimetilpolisiloxano (ZB-5 30m x 0.25mm DI, película de 0,25 µm) y se utilizó como gas portador helio 5.0 (Linde).

Para determinar el contenido de alcohol isoamílico en el aceite de fusel deshidratado y sin deshidratar, se tomaron 1.8 mL de cada muestra y se preparó una curva de calibración con concentraciones de 0, 20, 40, 60 y 80 % de alcohol isoamílico en acetona, se ajustó el cromatógrafo de gases con las siguientes condiciones: el flujo del gas portador fue de 1.5 mL/min, se inyectó un 1µL y la temperatura del inyector fue de 250°C. [5] Se utilizó el siguiente programa de temperatura del horno GC: temperatura inicial de 40°C durante dos minutos, con rampa de 15°C/min hasta 80°C con un tiempo de espera de 2 minutos.

Para determinar el contenido de ácidos grasos y ésteres de los aceites vegetales y las bases lubricantes obtenidas, se tomaron 0.25 mL de aceite vegetal con 2 mL de hexano, luego de agitar se añadió 0.5 mL de metóxido de sodio 1M, luego de 15 minutos se tomaron 100µL en 1000µL de acetona; para el caso de las bases lubricantes se tomaron 100µL en 1000µL de acetona de cada muestra. Se ajustó el cromatógrafo de gases con las siguientes condiciones: el flujo del gas portador fue de 1.5mL/min, se inyectó un 1µL con Split (1:10) y la temperatura del inyector fue de 250°C. Se utilizó el siguiente programa de temperatura del horno GC: temperatura inicial de 120°C durante dos minutos, con rampa de 10°C/min hasta 300°C con un tiempo de espera de 4.5 minutos [4].

El equipo GC-MS se controló y se analizó los cromatogramas y los espectros de masas con el software Turbomass (versión 6.1.9.1963, Perkin Elmer, EE. UU.). La identificación de cada pico se realizó por medio de la base de datos interna NIST MS para cada caso.

## III. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los resultados de las propiedades físico-químicas y las temperaturas de inicio de oxidación de las bases lubricantes obtenidas, se muestran en la Tabla I.

TABLA I  
PROPIEDADES FÍSICO - QUÍMICAS Y OOT DE LAS BASES LUBRICANTES

Propiedad	Lubricante de Canola	Lubricante de Girasol	Lubricante de Palma
Viscosidad Cinemática (cSt, 40°C)	5,87	6,78	6,18
Viscosidad Cinemática (cSt, 100°C)	2,28	2,30	2,35
Índice de Viscosidad	276	179	246
Punto de Escurrimiento (°C)	-21	-15	-18
Punto de Inflamación (°C)	200	196	187

Los límites referenciales de viscosidad cinemática basados en la norma NTE INEN 2029:2013, para una base lubricante liviana están comprendidos entre 2 a 6.1 mm<sup>2</sup>/s (cSt), por lo que las bases lubricantes obtenidas cumplen con la especificación de la viscosidad cinemática a 100°C, ubicándose como bases lubricantes livianas.

Los límites referenciales del índice de viscosidad basados en la norma NTE INEN 2029:2013, para una base lubricante liviana tiene como valor mínimo 92, sin restricción del valor máximo por lo que se puede obtener un valor superior a 150, ya que las bases lubricantes sintetizadas a partir de aceites vegetales poseen índices de viscosidad superiores a 100; esto quiere decir que muestra pequeños cambios en la viscosidad del aceite frente a altas temperaturas.

Los límites referenciales del punto de escurrimiento basados en la norma NTE INEN 2029:2013, para una base lubricante liviana tiene como rango máximo -12°C de temperatura y no posee un rango mínimo de referencia; por otra parte, todas las bases lubricantes obtenidas poseen una temperatura menor a -15°C, comprobándose que las bases cumplen con el requisito de la norma de una base lubricante liviana.

El punto de inflamación más alto determinado por la norma INEN, fue el base lubricante de la réplica 1 proveniente del aceite de canola, esto se debe a que los ésteres poseen un fuerte momento dipolar que provoca que se atraigan el uno al otro; por lo tanto, disminuyen la volatilidad y la presión de vapor de la mezcla. Los límites referenciales del punto de inflamación basados en la norma NTE INEN 2029:2013, para una base lubricante liviana comprenden como valor mínimo de temperatura 185°C y no posee un valor máximo de temperatura de referencia; por otra parte, todas las bases lubricantes obtenidas poseen una temperatura de inflamación mayor 185°C, comprobándose que las bases cumplen con el requisito de la norma NTE INEN 2029 de una base lubricante liviana.

La densidad de los aceites vegetales y del aceite de fusel medidos a 20°C, muestran una tendencia para los aceites vegetales comprendida entre 0.9134 a 0.9172 g/mL y para el aceite de fusel de 0.808 g/mL. La densidad de las bases lubricantes medidas a 20°C, muestran una tendencia con un valor similar de 0.86 g/mL en todos los casos y no presentan variabilidad significativa entre estas.

Los resultados de las pruebas de corrosión mediante la norma ASTM D130 empleando la lámina de cobre, demostraron que todas las bases lubricantes poseen una ligera tendencia a la corrosión, los resultados de las bases lubricantes de palma y girasol mostraron la categoría **1a** y la base lubricante de canola mostró una categoría **1b**; esto se debe a que poseen bajo índice de acidez, por lo tanto, no provocará ningún tipo de corrosión profunda en las piezas metálicas que se encuentren en contacto.

El contenido de alcoholes en el aceite de fusel se determinó mediante la técnica de GC/MS, donde se obtuvo que el alcohol isoamílico fue el componente de mayor composición en el aceite de fusel tratado y sin tratar, con un 89,5% y 28,8%, respectivamente. Se puede observar en la Fig. 1, el cromatograma del aceite de fusel deshidratado.

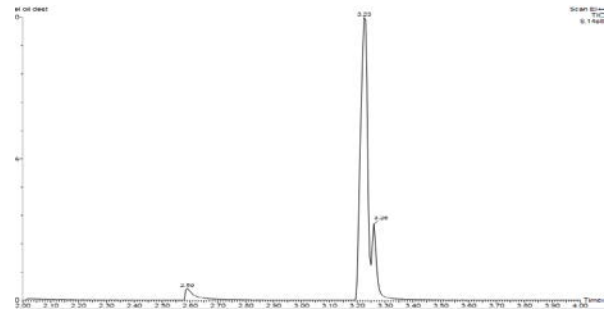


Fig. 1. Cromatograma del aceite de fusel deshidratado.

La Fig. 2, muestra los componentes identificados en el aceite de fusel deshidratado mediante sus tiempos de retención, resaltando que el alcohol isoamílico tiene un tiempo de retención de 3.23 min y por ende el pico de mayor altitud.

El contenido de ésteres y ácidos grasos de las bases lubricantes, se determinaron mediante el equipo GC/MS, donde se obtuvo que el oleato de isoamilo fue el componente de mayor composición en las bases lubricantes, con un tiempo de retención de 13.73 min, y el componente de mayor composición de los aceites vegetales fue el ácido oleico con un tiempo de retención de 10.94 min. La Fig. 2, muestra el cromatograma del aceite de palma y sus respectivas bases lubricantes reflejadas.

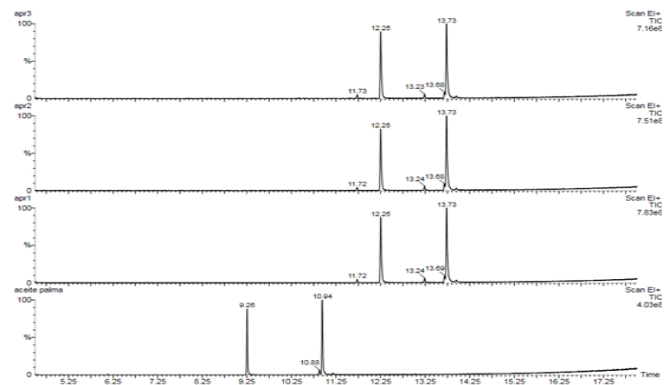


Fig. 2. Cromatogramas del aceite de palma y sus bases lubricantes.

En la Fig. 2, se puede evidenciar que los picos del aceite de palma (parte inferior) se ven reflejados en los ésteres de las bases lubricantes, denotándose que el pico con tiempo de retención de 10.94 min, correspondiente al ácido oleico; y se refleja en el éster oleato de isoamilo en el pico de mayor altura con un tiempo de retención de 13.73 min. Para el caso del aceite de palma, según el reporte cuantitativo del equipo cromatográfico, posee un 50.8% de composición relativa de oleato de isoamilo en las bases lubricantes y un 54.54% de ácido oleico.

#### IV. CONCLUSIONES

Los resultados de los cromatogramas de las bases lubricantes muestran que el éster de mayor composición es el oleato de isoamilo en todos los casos, destacándose así la base lubricante del aceite de canola, el cual posee una composición superior al 62% de este compuesto con un rendimiento de 68%. Este estudio demostró que las bases lubricantes obtenidas a partir de la reacción de esterificación entre el aceite de fusel tratado y los aceites vegetales comerciales conlleva a producir en mayor proporción el

éster oleato de isoamilo, el cual posee un buen potencial para ser una base lubricante para motores a combustión interna, debido a que los resultados obtenidos de las propiedades físico-químicas se encuentran entre los límites de la norma NTE INEN 2029: “Bases Lubricantes para uso automotor”. En base al estudio realizado, se demostró que las bases lubricantes obtenidas a partir de los aceites vegetales modificadas químicamente son una alternativa sostenible y ecológica a los aceites minerales y encontrarán una posible aplicación práctica en el campo de la lubricación y el impulso de la química verde.

#### AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la empresa ALCOPESA S.A. por la donación del aceite de fusel que sirvió como materia prima para la obtención de las bases lubricantes. Se agradece también al Ph.D. Roman Rodríguez por la colaboración y aporte en el manejo de equipos de laboratorio y la tutela de la investigación.

#### REFERENCIAS

- [1] Anastas, P. T., & Warner, J. C. (2000). Green Chemistry: Theory and Practice. In O. U. Press (Ed.), Green Chemistry (pp. 8-30). New York: Oxford University Press.
- [2] Anastopoulos, G., Zannikou, Y., Stournas, S., & Kalligeros, S. (2009). Transesterification of vegetable oils with ethanol and characterization of the key fuel properties of ethyl esters. *Energies*, 2(2), 362-376. Retrieved from <http://www.mdpi.com/1996-1073/2/2/362>
- [3] Boyde, S. (2002). Green lubricants. Environmental benefits and impacts of lubrication. *Green Chemistry*, 4(4), 293-307. Retrieved from <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2002/gc/b202272a/unauth#!divAbstract>
- [4] Cert, A., Moreda, W., & Pérez-Camino, M. (2000). Methods of preparation of fatty acid methyl esters (FAME). Statistical assessment of the precision characteristics from a collaborative trial. *Grasas y aceites*, 51(6), 447-456. doi: <https://doi.org/10.3989/gya.2000.v51.i6.464>
- [5] Eberhardt R., K., & Allen K., V. (2003). Complete Separation and Quantitation of Fusel Oils by Capillary GC. *Life Sciences and Chemical Analysis*, 1-7. Retrieved from [www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)
- [6] INEN2029. (1995). NTE INEN 2029: Derivados del petróleo: Bases lubricantes para uso automotor. Requisitos. [http://www.normalizacion.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2013/11/rte\\_014.pdf](http://www.normalizacion.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2013/11/rte_014.pdf)
- [7] Kücücük, Z., & Ceylan, K. (1998). Potential utilization of fusel oil: A kinetic approach for production of fusel oil esters through chemical reaction. *Turkish Journal of Chemistry*, 22(3), 289-300. Retrieved from <https://journals.tubitak.gov.tr/chem/abstract.htm?id=2226>
- [8] Mishra, A., Singh, D., & Devnani, L. (2016). Synthesis of Environmental Friendly Biolubricant: A Novel Approach. *International Journal of Latest Trends in Engineering and Technology*, VI, 536-541. Retrieved from <https://www.ijltet.org/journal/85.pdf>
- [9] Özgülsün, A., Karaosmanoglu, F., & Tüter, M. (2000a). Esterification reaction of oleic acid with a fusel oil fraction for production of lubricating oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77(1), 105-109. doi: <https://doi.org/10.1007/s11746-000-0017-5>.
- [10] Özgülsün, A., Karaosmanoglu, F., & Tüter, M. (2000b). Esterification Reaction of Oleic Acid With a Fusel Oil Fraction for Production of Lubricating Oil. AOCs Press, 105-109.