

04-039

### **USE OF HYBRID NANOSTRUCTURES BASED OF CELLULOSE ACETATE/NANOCLAY TO DEVELOP ECOLOGICAL LUBRICANTS**

Martín Alfonso, Manuel Antonio (1); Rubio Valle, José Fernando (1); Martín Alfonso, José Enrique (1); Valencia Barragán, Concepción (1); Franco Gómez, José María (1)

(1) Universidad de Huelva

An efficient lubricant should reduce energy and loss material due to friction and wear, as well as, greenhouse gas emissions. Hence, there is an increasing demand for environmentally friendly lubricants, while maintaining or increasing wear and friction performance. The aim of this work was to develop environmentally friendly lubricating greases using hybrid nanostructures based of cellulose acetate/montmorillonite obtained by electrospinning technique as thickening agents. For this purpose, solutions with different concentrations and ratios of biopolymer/clay were prepared and physico-chemically and rheologically characterised. Then, the morphological, chemical and thermal properties of the nanostructures were analysed. Finally, the effects of hybrid nanostructures composition and thickener content on the rheological properties of lubricating greases was studied.

Keywords: Lubricating greases; electrospinning; cellulose acetate; nanoclays; rheology

### **USO DE NANOESTRUCTURAS HÍBRIDAS DE ACETATO DE CELULOSA/NANOARCILLA PARA EL DESARROLLO DE LUBRICANTES ECOLÓGICOS**

Un lubricante eficiente debe reducir las pérdidas energéticas y de material debido a la fricción y al desgaste, así como, las emisiones de gases de efecto invernadero. De ahí, que exista un aumento en la demanda de lubricantes respetuosos con el medio ambiente, sin perjuicio de mantener o elevar el rendimiento frente al desgaste y la fricción. El objetivo de este trabajo fue desarrollar grasas lubricantes ecológicas utilizando como agentes espesantes nanoestructuras híbridas basadas en acetato de celulosa/montmorillonita obtenidas mediante la técnica de electrohilado. Para ello, se prepararon disoluciones con diferentes concentraciones y proporciones de biopolímero/arcilla y se caracterizaron fisicoquímica y reológicamente. Posteriormente, se analizaron las propiedades morfológicas, químicas y térmicas de las nanoestructuras. Y finalmente, se estudió el efecto que ejercen la composición de la nanoestructura híbrida y el contenido de agente espesante sobre las propiedades reológicas de las grasas lubricantes.

Palabras clave: Grasas lubricantes; electrohilado; acetato de celulosa; nanoarcillas; reología

Correspondencia:

Agradecimientos: Los autores del presente trabajo expresan su agradecimiento a la Consejería de Transformación Económica, Industria, Conocimiento y Universidades de la Junta de Andalucía por el apoyo recibido al Proyecto PY20-00751.



©2022 by the authors. Licensee AEIPRO, Spain. This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## 1 Introducción

La preocupación por el medio ambiente es uno de los aspectos clave en el desarrollo actual de nuevos materiales, además de sus propiedades funcionales. De ahí que el diseño de materiales esté condicionado actualmente por normas relacionadas con la sostenibilidad en aras de obtener *ecomateriales* (Liu et al, 2020) para todas las aplicaciones posibles.

En este contexto, el aumento de los precios de la energía y los combustibles y las regulaciones ambientales hacen que la búsqueda de sistemas energéticamente eficientes y la conversión de energía mediante formas respetuosas con el medio sean retos totalmente necesarios.

Un lubricante eficiente debe reducir las pérdidas de energía y material debidas a la fricción y el desgaste, además de las emisiones de gases contaminantes. Debido a ello se requieren en la actualidad lubricantes medioambientalmente amigables sin disminuir sus propiedades funcionales frente al desgaste y la fricción. Se estima que más de la mitad de los lubricantes líquidos (aceites) y semisólidos (grasas) acaban vertidos en el medio ambiente, debido a pérdidas, volatilidad, derrames o accidentes (Syahir et al, 2017), lo que supone un grave problema medioambiental. Por tanto, la sustitución de los componentes de los lubricantes tradicionales por otras formulaciones biodegradables y, en definitiva, la búsqueda de nuevos materiales sostenibles es un campo de investigación con mucho potencial y de necesidad para la sociedad actual.

En ese sentido, un posible enfoque para obtener nuevos materiales sostenibles puede consistir en la combinación de materiales de distinta naturaleza (orgánica e inorgánica), consiguiendo un material híbrido que tenga propiedades superiores a las de sus constituyentes (Sanchez, Shea y Kitagawa, 2011). Estos materiales híbridos pueden conjugar las ventajas de los inorgánicos (como la elevada estabilidad mecánica, térmica y/o estructural) con las ventajas de los orgánicos (flexibilidad y funcionalidad), de manera que el material híbrido pueda ser utilizado como espesante o aditivo de un aceite lubricante.

En este trabajo se ha utilizado la técnica del electrohilado para obtener nanoestructuras híbridas, que posteriormente se usarán como espesantes para formular dispersiones con posibles aplicaciones lubricantes. El electrohilado o *electrospinning* es una de las técnicas de mayor interés en la fabricación de nanoestructuras poliméricas, debido a las muchas aplicaciones ingenieriles que ofrecen las nanoestructuras obtenidas, como las relacionadas con la energía (Dong, Kennedy y Wu, 2011). Dependiendo de las características de la disolución polimérica y de los parámetros de procesado se pueden obtener distintas morfologías y propiedades funcionales en las nanoestructuras (Sun et al, 2014).

## 2 Objetivos

El objetivo principal de este estudio fue desarrollar grasas lubricantes biodegradables utilizando como espesantes nanoestructuras híbridas obtenidas mediante la técnica del

electrohilado, y dispersándolos en aceite de ricino. Para lograr este objetivo global, se propusieron los siguientes objetivos específicos:

- Desarrollar nanoestructuras basadas en acetato de celulosa y nanoarcilla mediante la técnica del electrohilado.
- Estudiar la influencia de la composición de las nanoestructuras y la concentración de espesante en las propiedades reológicas de las grasas lubricantes.

### **3 Metodología**

#### **3.1 Materiales**

Para realizar este estudio se emplearon como materias primas acetato de celulosa (AC), acetona y dimetilformamida (DMF) adquiridos de Sigma-Aldrich (EEUU), montmorillonita (Arc) suministrada por Southern Clay Products Inc. (EEUU) y aceite de ricino (Guinama).

#### **3.2 Obtención de las nanoestructuras**

##### **3.2.1 Preparación de las disoluciones**

Los sistemas se prepararon por dispersión del biopolímero y la arcilla en la mezcla de disolventes (acetona y DMF en proporción 2:1). Para conseguir una disolución final homogénea, se disolvió la montmorillonita en DMF y el acetato de celulosa en acetona y posteriormente, se mezclaron ambas. Finalmente, las disoluciones se pusieron en un equipo de ultrasonidos a fin de eliminar burbujas y obtener la completa disolución de la arcilla.

Para estudiar el efecto de la concentración de AC se fijó la concentración de Arc en un 10% (p/p) y se modificó la concentración de AC. Mientras que para estudiar la influencia de la arcilla se fijó la concentración de AC en un 15% (p/p) y se modificó la concentración de Arc. Adicionalmente se hicieron nanoestructuras solamente de AC con objeto de compararlas con las nanoestructuras híbridas.

##### **3.2.2 Obtención de nanoestructuras mediante electrohilado**

Las disoluciones preparadas se electrohicieron en una cámara Doxa Microfluidics StartUp (España) para obtener las nanoestructuras. Previamente se realizaron una serie de pruebas con el fin de determinar los valores adecuados de las variables que intervienen en el proceso: el potencial aplicado, el caudal, y la distancia entre el colector y la aguja. Las condiciones seleccionadas fueron: diferencia de potencial aplicada: 17 kV, caudal de dispersión a través de la aguja: 0,6 ml/h, distancia desde la aguja al colector: 15 cm, usando una aguja de diámetros interno y externo de 0,9 y 1,2 mm.

#### **3.3 Procesado de grasas lubricantes**

El procesado de las grasas se llevó a cabo con un agitador RW 20 (Ika, Alemania) al que se le acopló un agitador tipo ancla. El proceso se llevó a cabo durante 15 minutos a una velocidad de 60 rpm.

#### **3.4 Caracterización**

##### **3.4.1 Caracterización fisicoquímica de las disoluciones**

La conductividad eléctrica de las disoluciones poliméricas se obtuvo mediante un conductímetro digital multifrecuencia (1000-5000 Hz) GLP 31 (Crison, España) a temperatura ambiente. Se calibró con dos soluciones de KCl (0,01 y 0,1 mol/l) de conductividades conocidas (1413  $\mu$ S/cm y 12,88 MS/cm). La tensión superficial se midió con un tensiómetro Sigma 703D (Biolin Scientific) a temperatura ambiente. Se utilizó una placa de platino

Wihelmy con un rango de medición de 1-1000 mN/m. Adicionalmente, se obtuvieron valores de viscosidad de las disoluciones mediante un reómetro de esfuerzo controlado Rheoscope (Thermohaake, Alemania) utilizando una geometría de medida cono-plato (1°, 60 mm de diámetro).

### 3.4.2 Caracterización morfológica de las nanoestructuras

Las nanoestructuras fueron analizadas morfológicamente utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM), modelo FlexSEM 1000 II (Hitachi). Todas las muestras fueron previamente recubiertas por una fina capa de oro en un metalizador a vacío de 0,05 mbar durante 120 segundos.

### 3.4.3 Caracterización reológica de las grasas lubricantes

Las grasas lubricantes se caracterizaron reológicamente mediante ensayos de cizalla oscilatoria y flujo viscoso a temperatura ambiente (23°C), utilizando un reómetro de esfuerzo controlado Rheoscope (Thermohaake, Alemania), empleando una geometría de medida plato-plato rugoso (20 mm de diámetro y 1 mm de separación) para evitar efectos de deslizamiento. Primero se realizó un barrido de esfuerzos a una frecuencia de 1 Hz, aplicando una rampa ascendente de valores de esfuerzo desde 1 hasta 1000 Pa, para determinar el intervalo viscoelástico lineal. Seguidamente, se realizaron barridos de frecuencias desde  $10^{-2}$  hasta  $10^2$  rad/s, con un tiempo de espera de 25 minutos, para obtener su espectro mecánico. Los ensayos de flujo viscoso en estado estacionario se llevaron a cabo sin historia previa de cizallamiento en un intervalo de velocidades de deformación de  $10^{-2}$  a  $10^2$  s<sup>-1</sup>, empleando un tiempo de espera de 25 minutos antes de comenzar el ensayo. Se realizaron al menos dos replicados para cada uno de los ensayos.

## 4 Resultados y discusión

### 4.1 Influencia de la concentración de biopolímero y arcilla en la morfología de las nanoestructuras.

**Tabla 1: Conductividad, tensión superficial y viscosidad (para una frecuencia de  $10^{-1}$  s<sup>-1</sup>) de las disoluciones de AC**

	Conductividad (mN/m)	Tensión superficial ( $\mu$ S/cm)	Viscosidad (para $10^{-1}$ s <sup>-1</sup> ) (Pa·s)
5AC	28,05	25,19	0,026
10AC	34,94	25,95	0,596
15AC	37,90	27,24	1,897
20AC	28,09	28,30	6,420

**Tabla 2: Conductividad, tensión superficial y viscosidad (para una frecuencia de  $10^{-1}$  s<sup>-1</sup>) de las disoluciones de AC y 10% de Arc**

	Conductividad (mN/m)	Tensión superficial ( $\mu$ S/cm)	Viscosidad (para $10^{-1}$ s <sup>-1</sup> ) (Pa·s)
5AC-10Arc	23,70	24,80	3,56
10AC-10Arc	29,50	25,25	4,01
15AC-10Arc	34,90	26,60	5,42

20AC-10Arc

26,10

27,30

9,24

Las Tablas 1 y 2 muestran los valores de la tensión superficial, conductividad eléctrica y viscosidad aparente a  $10 \text{ s}^{-1}$  con la concentración de acetato de celulosa y un 10 % de arcilla. Como puede observarse, la conductividad evoluciona de forma similar para las disoluciones con y sin arcilla, aumentando hasta llegar a un máximo en torno al 15%. La tensión superficial también aumenta con la concentración de biopolímero. Sin embargo, la adición de arcilla provoca un decrecimiento en los valores de ambas variables. Por otra parte, y como era de esperar, los valores de viscosidad aumentan cuando aumenta la concentración de biopolímero.

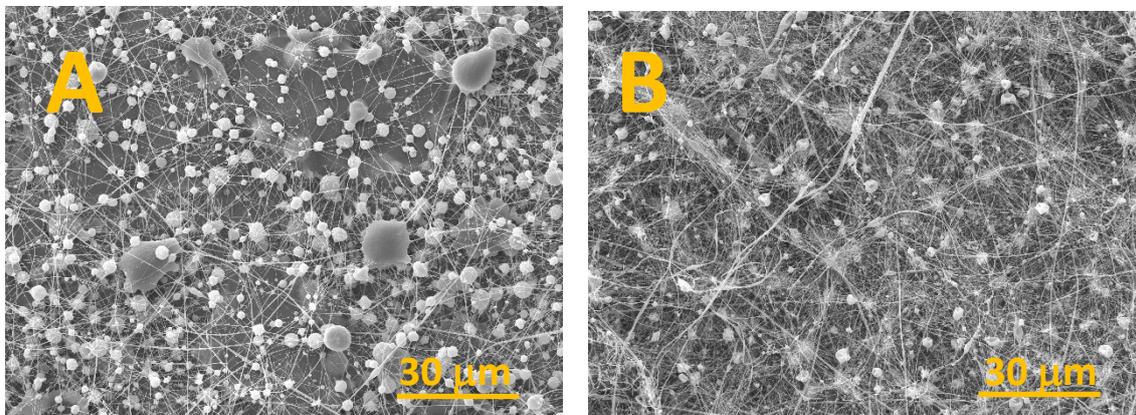
La Tabla 3 muestra la evolución de los valores de la tensión superficial, conductividad eléctrica y viscosidad aparente a  $10 \text{ s}^{-1}$  cuando aumenta la concentración de arcilla para disoluciones con un 15% de acetato de celulosa. Como puede observarse, los valores de conductividad y viscosidad aumentan cuando aumenta la concentración de arcilla mientras que, la tensión superficial permanece prácticamente constante.

**Tabla 3: Conductividad, tensión superficial y viscosidad (para una frecuencia de  $10 \text{ s}^{-1}$ ) de las disoluciones con un 15% de AC y distintas concentraciones de Arc**

	Conductividad ( $mN/m$ )	Tensión superficial ( $\mu S/cm$ )	Viscosidad (para $10 \text{ s}^{-1}$ ) (Pa·s)
15AC-5Arc	17,80	26,40	2,40
15AC-10Arc	34,90	26,60	4,01
15AC-15Arc	37,50	26,20	6,54
25AC-20Arc	41,10	26,30	8,58

Una vez que se caracterizaron las disoluciones, se sometieron al proceso de electrohilado. En la Figura 1 se muestran las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM), de nanoestructuras obtenidas a partir de disoluciones con un 10% (p/p) de AC sin arcilla y un 10% (p/p) de AC con un 10% de arcilla. Como puede observarse, la adición de la arcilla provoca una modificación en la microestructura, dando lugar a la formación de marañas con una mayor densidad de enredos entre las fibras.

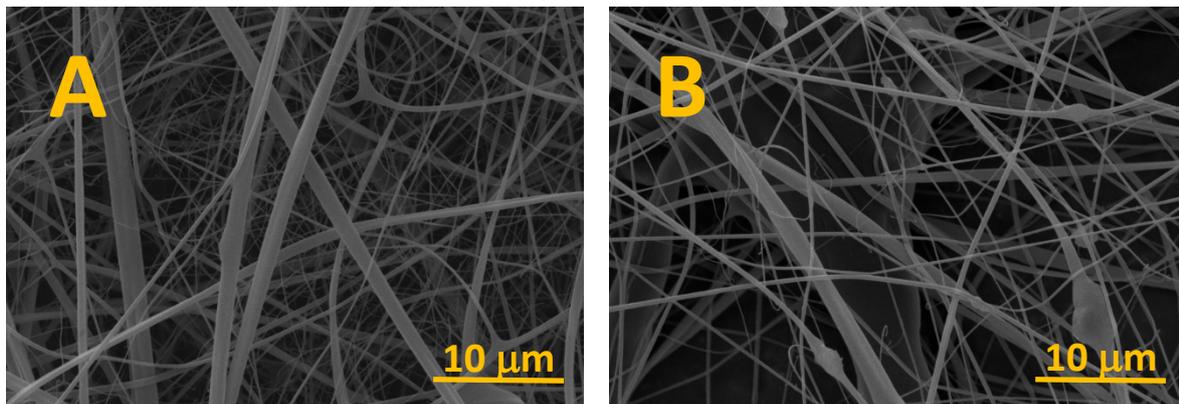
**Figura 1: Micrografías de nanoestructuras con un 10% (p/p) de acetato de celulosa (A) y un 10% (p/p) de acetato de celulosa y 10% (p/p) de arcilla (B).**



En la Figura 2 se muestran las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM), de nanoestructuras híbridas, obtenidas a partir de disoluciones con un 15% (p/p) de acetato de

celulosa y distintas concentraciones arcilla. Como puede observarse, dependiendo de la concentración de arcilla, el efecto que provoca en las microestructuras híbridas obtenidas es distinto. La microestructura obtenida con la concentración más pequeña (5% (p/p)) de arcilla está formada por fibras. Para la mayor concentración de arcilla (20% (p/p)) aparecen fibras con partículas (*beads*) en la microestructura.

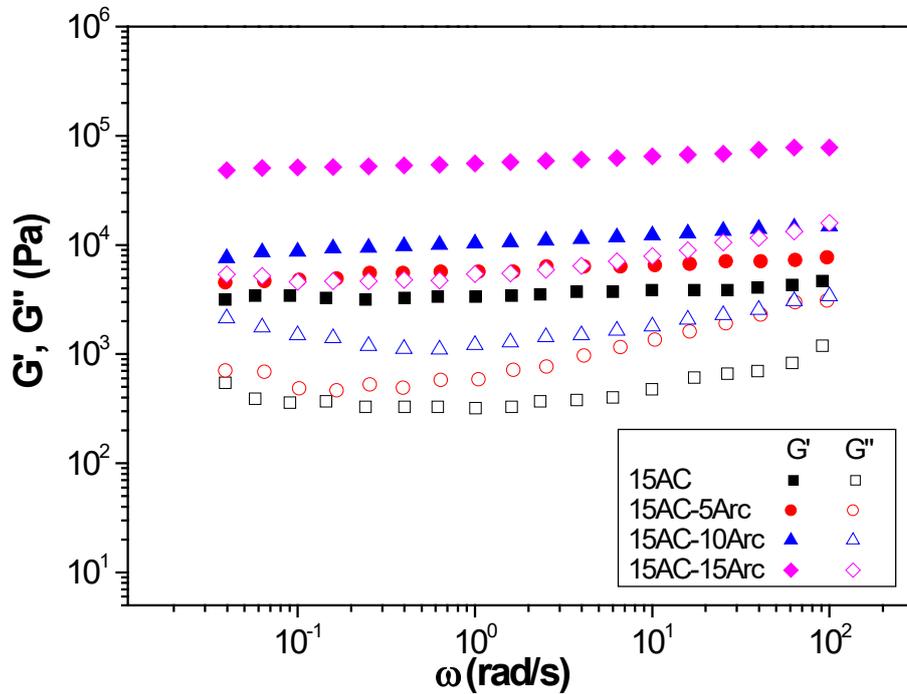
**Figura 2: Micrografías de nanoestructuras híbridas con un 15% (p/p) de acetato de celulosa y un 5 % (p/p) de arcilla (A) y un 20 % (p/p) de arcilla.**



#### 4.2 Influencia de la composición de la nanoestructura híbrida en las propiedades reológicas de las grasas lubricantes.

**Figura 3: Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas con la frecuencia, de grasas lubricantes procesadas con nanoestructuras híbridas obtenidas a partir de una**

disolución con un 15% (p/p) de acetato de celulosa y varias concentraciones de arcilla con una concentración de espesante del 5% (p/p).

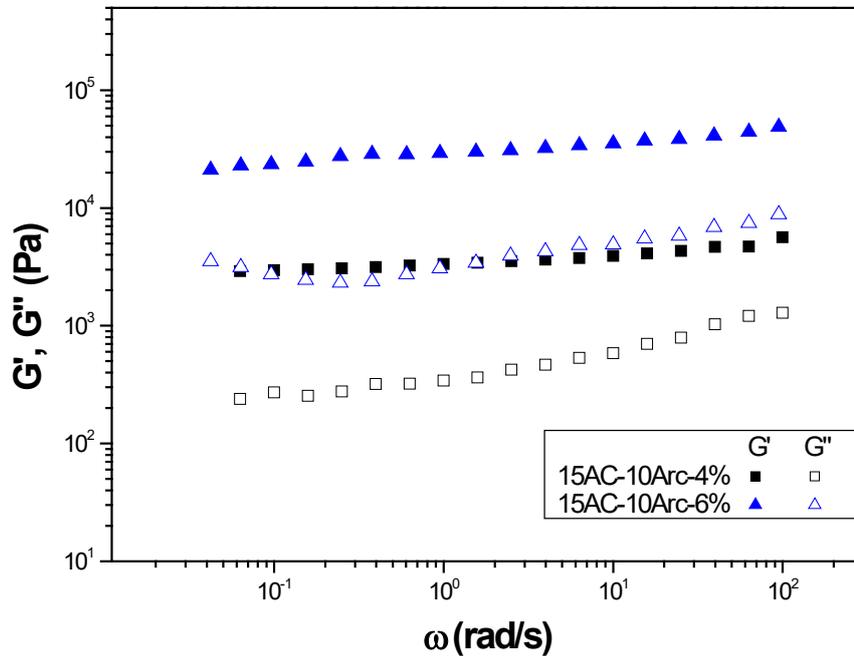


Con objeto de estudiar la influencia de la concentración de arcilla de las nanoestructuras híbridas en las propiedades reológicas de las grasas lubricantes, manteniendo fija la concentración de espesante (5% (p/p)) se realizaron ensayos de flujo viscoso y en cizalla oscilatoria dentro del intervalo viscoelástico lineal. En la Figura 3 se muestra el efecto de la concentración de arcilla de la nanoestructuras en el espectro mecánico de las grasas lubricantes obtenidas. Todos los espectros mecánicos son cualitativamente similares, y a su vez similares a los encontrados para otras grasas lubricantes comerciales, lo cual evidencia que estas muestras son sistemas con un alto grado de estructuración. Como puede apreciarse en la figura, el módulo de almacenamiento,  $G'$ , es siempre mayor que el módulo de pérdidas,  $G''$ , en todo el intervalo de frecuencias estudiado, presentando el módulo de pérdidas un mínimo en este intervalo de frecuencias. Este comportamiento viscoelástico, que delimita la denominada región “plateau” del espectro mecánico, es típico de sistemas altamente estructurados (Ferry, 1980). Como puede observarse, los valores de  $G'$  y  $G''$  aumentan significativamente con la concentración de arcilla en la nanoestructura, lo cual es indicativo de un aumento de la consistencia de la grasa lubricante. Por lo que se puede decir que la composición de la nanoestructura (y, en este caso, la concentración de arcilla) ejerce un impacto bastante significativo en los módulos viscoelásticos de las grasas lubricantes.

#### 4.3 Influencia de la concentración de agente espesante en las propiedades reológicas de las grasas lubricantes.

Figura 4: Evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas con la frecuencia, de grasas lubricantes procesadas con nanoestructuras híbridas obtenidas a partir de una

**disolución con un 15% (p/p) de acetato de celulosa y un 10% (p/p) de arcilla en función de la concentración de agente espesante.**



Finalmente, con objeto de obtener grasas lubricantes con varios grados NLGI, es decir, de varias consistencias, se hizo un estudio de la influencia de la concentración de agente espesante en las propiedades reológicas de las grasas, fijando la composición de las nanoestructuras en un 15% (p/p) de acetato de celulosa y un 10% (p/p) de arcilla. En la Figura 4 se muestra la influencia de la concentración de agente espesante (nanoestructura híbrida) en el espectro mecánico de las grasas lubricantes obtenidas, dentro del intervalo viscoelástico lineal. Como puede observarse, los espectros mecánicos de las grasas procesadas (5% y 6% (p/p)) son similares a los estudiados anteriormente y como era de esperar, los módulos viscoelásticos aumentaron cuando aumentó la concentración de agente espesante en la formulación de la grasa lubricante.

## 5 Conclusiones

Se lograron dispersiones estables tipo gel en el aceite de ricino a partir de las estructuras híbridas obtenidas, mediante la metodología propuesta. Se han estudiado diferentes sistemas empleando distintas concentraciones y distintas proporciones biopolímero/nanoarcilla, y teniendo en cuenta sus propiedades reológicas, varios de ellos son prometedores para su

uso potencial como grasa lubricante biodegradable. A continuación, se exponen las conclusiones más relevantes de este trabajo:

- Se consiguieron obtener micro- y nano-estructuras híbridas basadas en acetato de celulosa y nanoarcilla mediante la técnica del electrohilado utilizando como disolvente una mezcla de acetona y DMF en una proporción 2:1 en peso.
- Las concentraciones de AC y Arc ejercen una gran influencia en las propiedades fisicoquímicas de las disoluciones y en las nanoestructuras obtenidas mediante electrohilado.
- La mezcla del aceite de ricino con las nanoestructuras híbridas con concentraciones superiores a un 4% (p/p), da lugar a sistemas estructurados, con un espectro mecánico similar al de grasas lubricantes tradicionales formuladas con jabones metálicos.

Como conclusión final, se puede decir que el electrohilado de soluciones de acetato de celulosa / montmorillonita, puede proponerse como un método simple y eficaz para producir nanoestructuras híbridas, que pueden utilizarse como espesantes para desarrollar nuevas formulaciones de grasas lubricantes ecológicas.

## 6 Referencias bibliográficas

Dong, Z., Kennedy, S. J., Wu, Y. (2011). Electrospinning materials for energy-related applications and devices. *Journal of Power Sources* 196, 11, 4886-4904.

Ferry, J.D. (1980). *Viscoelastic properties of Polymers*. Nueva York, J. Wiley & Sons.

Liu, J., Yuan, H., , Tao, X., Liang, Y., Jae Yang, S., Huang, J., Yuan, T., Titirici, M., Zhang, Q. (2020). Recent progress on biomass-derived ecomaterials toward advanced rechargeable lithium batteries. *EcoMat* 2 (1), e12019.

Sanchez, C., Shea, K. J., & Kitagawa, S. (2011). Recent progress in hybrid materials science. *Chemical Society Reviews*, 40(2), 471-472.

Sun B., Long, Y.Z., Zhang, H.D., Li, M.M., Duvail, J.L., Jiang, X.Y. & Yin, H.L. (2014). Advances in three-dimensional nanofibrous macrostructures via electrospinning. *Prog. Polym. Sci.*, 39, 862-890.

Syahir, A., Zulkifli, N., Masjuki, H., Kalam, M.A., Alabdulkarem, A., Gulzar, M., Khuong, L.S., & Harith, M.H. (2017). A review on bio-based lubricants and their applications. *J. Cleaner Prod.*, 168, 997-1016.

## Comunicación alineada con los Objetivos de Desarrollo Sostenible

