

(03-017) - Eco-friendly lubricant dispersions obtained from hybrid nanostructures of montomollonite and cellulose acetate derivatives

Rubio-Valle, José Fernando ¹; Martín-Alfonso, Manuel Antonio ¹; Valencia, Concepción ¹; Franco, José María ¹; Martín-Alfonso, José Enrique ¹

¹ Universidad de Huelva

This work addresses the substitution of traditional greases as a response to the lack of sustainability, highlighting the need for environmentally friendly alternatives in the lubrication sector. For this purpose, an efficient and innovative methodology based on the electrospinning technique is proposed to develop hybrid and ecological dispersions based on the structuring of a vegetable oil in different hybrid nanostructures elaborated with montomollonite and different cellulose derivatives such as cellulose acetate propionate (CAp), cellulose acetate phthalate (CAph) and cellulose acetate butyrate (CAB). For this purpose, the physicochemical properties of the prepared hybrid solutions were characterized by shear dynamic viscosity, extensional viscosity, surface tension and electrical conductivity tests, with the aim of exploring the electrospinning capacity of the systems. On the other hand, the architectural properties of the hybrid nanostructures were studied by scanning electron microscopy tests. Finally, the dispersions were characterized by rheological and tribological tests, which showed that their properties were determined by the morphological properties of the electrospun hybrid nanostructures. The results demonstrate the viability of these gelatinous dispersions as a more environmentally friendly option to replace traditional greases.

Keywords: Electrospinning; hybrid nanostructures; cellulose derivatives; lubricant greases

Dispersiones lubricantes respetuosas con el medio ambiente obtenidas mediante nanoestructuras híbridas de montomollonita y derivados de acetato de celulosa

Este trabajo aborda la sustitución de las grasas lubricantes tradicionales como respuesta a la falta de sostenibilidad, resaltando la necesidad de alternativas respetuosas con el medio ambiente en el sector de la lubricación. Para ello, se propone una metodología eficiente e innovadora basada en la técnica de electrospinning para desarrollar dispersiones híbridas y ecológicas basadas en la estructuración de un aceite vegetal en diferentes nanoestructuras híbridas elaboradas con montomollonita y diversos derivados de celulosa como son el acetato propionato de celulosa (CAp), acetato ftalato de celulosa (CAph) y acetato butirato de celulosa (CAB). Para este propósito se caracterizó las propiedades físico-químicas de las disoluciones híbridas elaboradas mediante ensayos de viscosidad dinámica en cizalla, viscosidad extensional, tensión superficial y conductividad eléctrica cuya finalidad fue explorar la capacidad de electrohiladura que presentaban los sistemas. Por otro lado, se estudiaron las propiedades arquitectónicas de la nanoestructuras híbridas mediante ensayos de microscopía electrónica de barrido. Finalmente, las dispersiones fueron caracterizadas mediante ensayos reológicos y tribológicos mostrando que las propiedades de estas estaban gobernadas por las propiedades morfológicas de las nanoestructuras híbridas electrohiladas. Los resultados demuestran la viabilidad de estas dispersiones gelatinosas como una opción más ecológica para sustituir a las grasas tradicionales.

Palabras clave: Electrospinning; nanoestructuras híbridas; derivados de celulosa; grasas lubricantes



©2024 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/>).

Correspondencia: José Fernando Rubio Valle josefernando.rubio@diq.uhu.es

Agradecimientos: Este trabajo forma parte de un proyecto de investigación (PID2021-125637OB-I00) financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por FEDER "Una forma de hacer Europa". J.F. Rubio-Valle también ha recibido una beca de investigación PRE2019-090632 del Ministerio de Ciencia e Innovación (España). Agradecemos su apoyo financiero.

1. Introducción

El medio ambiente y su cuidado por parte del ser humano es un tema clave en la sociedad actual. Los gobiernos y las asociaciones nacionales y mundiales están poniendo en marcha medidas y recomendaciones para concienciar sobre el uso responsable de los medios de los que disponemos y la protección medioambiental del planeta para que las generaciones venideras puedan disfrutar de él. La Agenda 2030 y los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) son ejemplos de que esta ideología debe estar interiorizada en todos los ciudadanos.

La industria en general, como una de las actividades que produce emisiones de efecto invernadero y desechos contaminantes, debe intentar mejorar en ese sentido, en aras de la sostenibilidad de esa actividad. El campo de las grasas lubricantes no es una excepción, y sabiendo que éstas tradicionalmente se elaboran mediante aceites minerales espesados con jabones metálicos (de litio, principalmente), los investigadores están intentando desarrollar nuevas grasas más respetuosas con el medio. Así, algunas propuestas eran sustituir el aceite mineral por uno vegetal (Panchal et al., 2017), lo que ya mejora la biodegradabilidad de la grasa. Sin embargo, no se debe olvidar el papel del espesante. En ese sentido, los biopolímeros se están proponiendo como materias para conseguir espesantes amigables con el planeta, sin olvidar las propiedades funcionales que debe tener la grasa. De hecho, el material lignocelulósico está siendo una fuente interesante desde la que partir hacia espesantes interesantes para aceites vegetales, obteniendo bioproductos que cumplen su papel como grasas lubricantes. Diferentes técnicas se han aplicado para transformar ese material de origen vegetal en un espesante, por ejemplo la modificación química (Trejo-Cáceres et al., 2023) o la técnica del *electrospinning* (o electrohilado) (Rubio-Valle et al., 2021). No debemos olvidar tampoco la potencial importancia que tienen los materiales híbridos (Fahmi et al., 2009) actualmente, combinando materiales orgánicos e inorgánicos; o los materiales compuestos, quizá ya utilizados desde hace mucho tiempo pero con mucho camino por recorrer (Feng et al., 2024).

Este trabajo se centra en la obtención de dispersiones lubricantes respetuosas con el medio ambiente, basadas en aceite de ricino, y usando la técnica del electrohilado para la obtención de nanoestructuras espesantes compuestas de biopolímeros derivados de celulosa y montmorillonita.

2. Objetivos

El objetivo de este estudio fue obtener dispersiones lubricantes sostenibles de aceite de ricino, usando como espesantes nanoestructuras compuestas conseguidas mediante electrohilado. Se estudiaron tres biopolímeros (acetato ftalato de celulosa, acetato propionato de celulosa, y acetato butirato de celulosa), mezclándolos con una montmorillonita modificada. Se caracterizaron fisicoquímicamente las soluciones electrohiladas, y reológicamente las dispersiones desarrolladas.

3. Metodología

3.1 Materiales

En este estudio se emplearon como materias primas acetato ftalato de celulosa (CAph), acetato propionato de celulosa (CAp) y acetato butirato de celulosa (CAb) todos suministrados por Sigma Aldrich (EEUU), una organomontmorillonita modificada (Cloisite 20A, Mont) de Southern Clay Products Inc. (EEUU) y aceite de ricino (Guinama, España). Como disolventes

para el proceso de electrohilado se utilizaron acetona y dimetilacetamida, adquiridos de Sigma-Aldrich (EEUU).

3.2 Obtención de las nanoestructuras espesantes

Los sistemas se prepararon disolviendo los biopolímeros y la arcilla en la mezcla de disolventes (acetona y DMF en proporción 2:1). Antes del proceso de electrospinning, las disoluciones se pusieron en un equipo de ultrasonidos a fin de eliminar burbujas.

Para el CAph se usó una concentración del 20% (p/p), y para el CAp y el CAb una del 10% (p/p). Se adicionó la montmorillonita en un 5% en peso, referido a la masa de polímero.

Las disoluciones preparadas se electrohilaron en un dispositivo Doxa Microfluidics StartUp (España), usando una distancia aguja-colector de 15 cm, y una aguja de diámetros interno y externo de 0,9 y 1,2 mm.

3.3 Obtención de las dispersiones lubricantes

El procesado de las dispersiones se hizo mediante una cabeza agitadora RW 20 (Ika, Alemania) al que se le acopló un agitador de tipo ancla. Las dispersiones se dejaron descansar al menos 24h antes de su caracterización.

3.4 Caracterización

3.4.1 Caracterización fisicoquímica de las disoluciones

La viscosidad en cizalla de las disoluciones se obtuvo en un reómetro ARES (Rheometric Scientific, Reino Unido), con una geometría Couette de cilindros coaxiales (32 mm de diámetro interno, 1 mm de gap, y 33,5 mm de longitud). La conductividad eléctrica de las disoluciones se midió con un conductímetro digital GLP 31 (Crison, España) a 23°C. Se calibró con dos soluciones de KCl (0,01 y 0,1 mol/l) de conductividades conocidas (1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 12,88 MS/cm). La tensión superficial se obtuvo mediante un tensiómetro Sigma 703D (Biolin Scientific), también a 23°C. Se utilizó el método de la placa Wihelmy, con un rango de medición de 1-1000 mN/m.

3.4.2 Caracterización morfológica

Las micrografías de las nanoestructuras se consiguieron mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM), modelo FlexSEM 1000 II (Hitachi). Las muestras fueron previamente recubiertas por una capa de oro en un metalizador a vacío de 0.05 mbar durante 120 segundos.

3.4.3 Caracterización de las dispersiones lubricantes

Las dispersiones lubricantes se caracterizaron reológicamente utilizando un reómetro Mars II (ThermoHaake, Alemania), empleando una geometría plato-plato rugoso (20 mm de diámetro y 1 mm de separación) para evitar efectos de deslizamiento. Primero se realizó un barrido de esfuerzo a una frecuencia de 1 Hz, aplicando una rampa ascendente de valores de esfuerzo para determinar el intervalo viscoelástico lineal. Posteriormente, se realizaron ensayos de

cizalla oscilatoria, desde 10^{-2} hasta 10^2 rad/s, para obtener su espectro mecánico de las dispersiones. Se realizaron al menos dos replicados para cada uno de los ensayos.

4 Resultados

4.1 Caracterización de las soluciones

Tabla 1: Conductividad y tensión superficial de las soluciones. Datos del CAph y CAb obtenidos de (Martín-Alfonso et al., 2024) y (Martín-Alfonso et al., n.d.).

	Tensión superficial (mN/m)	Conductividad eléctrica ($\mu\text{S/cm}$)
CAph	21,5	31,5
CAph-Mont	21,4	72,6
CAp	19,5	3,72
CAp-Mont	19,3	12,68
CAb	20,9	2,52
CAb-Mont	20,6	17,47

La **Tabla 1** muestra los valores de tensión superficial y conductividad para las disoluciones. La adición de montmorillonita no tiene un efecto apreciable en la tensión superficial de las soluciones. Sin embargo, debido a su composición, la montmorillonita incrementa mucho la conductividad de las disoluciones poliméricas, situación ya vista en otros casos (Hong et al., 2005). Además, como se observa en la **Figura 1**, la arcilla provoca un aumento de la viscosidad en las soluciones, como en (Beatrice et al., 2012) y, en el caso de CAph y CAp, aumenta su carácter pseudoplástico, decreciendo la viscosidad en cizalla a altas velocidades de deformación. Las curvas de flujo viscoso de CAph y CAp cumplen el modelo de Williamson, mostrado en la **Ecuación (1)**:

$$\eta = \frac{\eta_0}{1+(k \cdot \dot{\gamma})^m} \quad (1)$$

en la que η es la viscosidad no newtoniana, η_0 es la viscosidad límite a velocidad de deformación igual a cero, $\dot{\gamma}$ es la velocidad de deformación bajo cizalla, m es un parámetro relacionado con la pendiente de la región pseudoplástica y k es una constante, sabiendo que $\frac{1}{k}$ coincide con la velocidad de cizallamiento para la cual $\eta = \frac{\eta_0}{2}$. Por otra parte, la evolución de la viscosidad de las muestras de CAb, también pseudoplásticas, se ajusta al modelo de Carreau-Yasuda, **Ecuación (2)**:

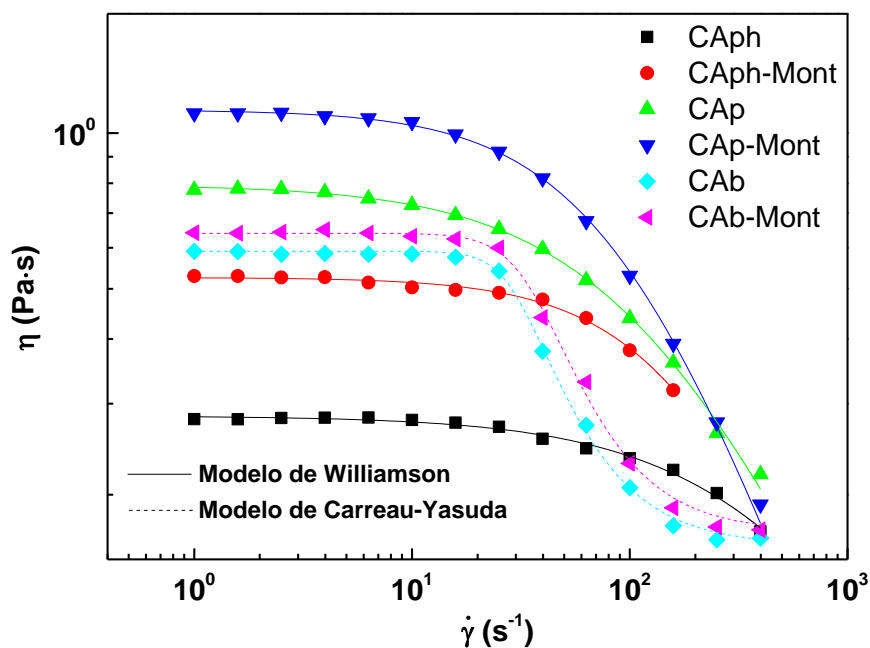
$$\eta = \eta_\infty + \frac{(\eta_0 - \eta_\infty)}{\left[1 + \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_c}\right)^p\right]^{\frac{1-n}{p}}} \quad (2)$$

donde η es la viscosidad no newtoniana, η_0 es la viscosidad límite a velocidad cero, η_∞ es la viscosidad límite a velocidad infinita, $\dot{\gamma}$ es la velocidad de cizallamiento, $\dot{\gamma}_c$ es la velocidad de cizallamiento crítica en la que empieza la region pseudoplástica, p es una constante adimensional y n es el índice de flujo, relacionado con el modelo viscosidad de la Ley de Potencias. Por simplicidad se ha obviado incluir los valores de los ajustes. La disminución de la región newtoniana de viscosidad constante junto con el incremento de viscosidad puede redundar en una mayor dificultad para electrohilar las soluciones, aún teniendo una conductividad mayor. Hay que tener en cuenta que la intención en el proceso de electrospinning es fijar unas condiciones para que la solución esté en la zona newtoniana. Si la solución fuera newtoniana, la velocidad aparente de cizalla en las paredes de la aguja de salida ($\dot{\gamma}_{pared}$) se aproxima a (Pakravan et al., 2011):

$$\dot{\gamma}_{pared} = \frac{4Q}{\pi r^3} \quad (3)$$

donde Q es el flujo volumétrico y r es el radio interior de la aguja. De esta forma se puede estimar, por tanto, si estamos en la zona de viscosidad constante.

Figura 1: Viscosidad en cizalla de las soluciones poliméricas.

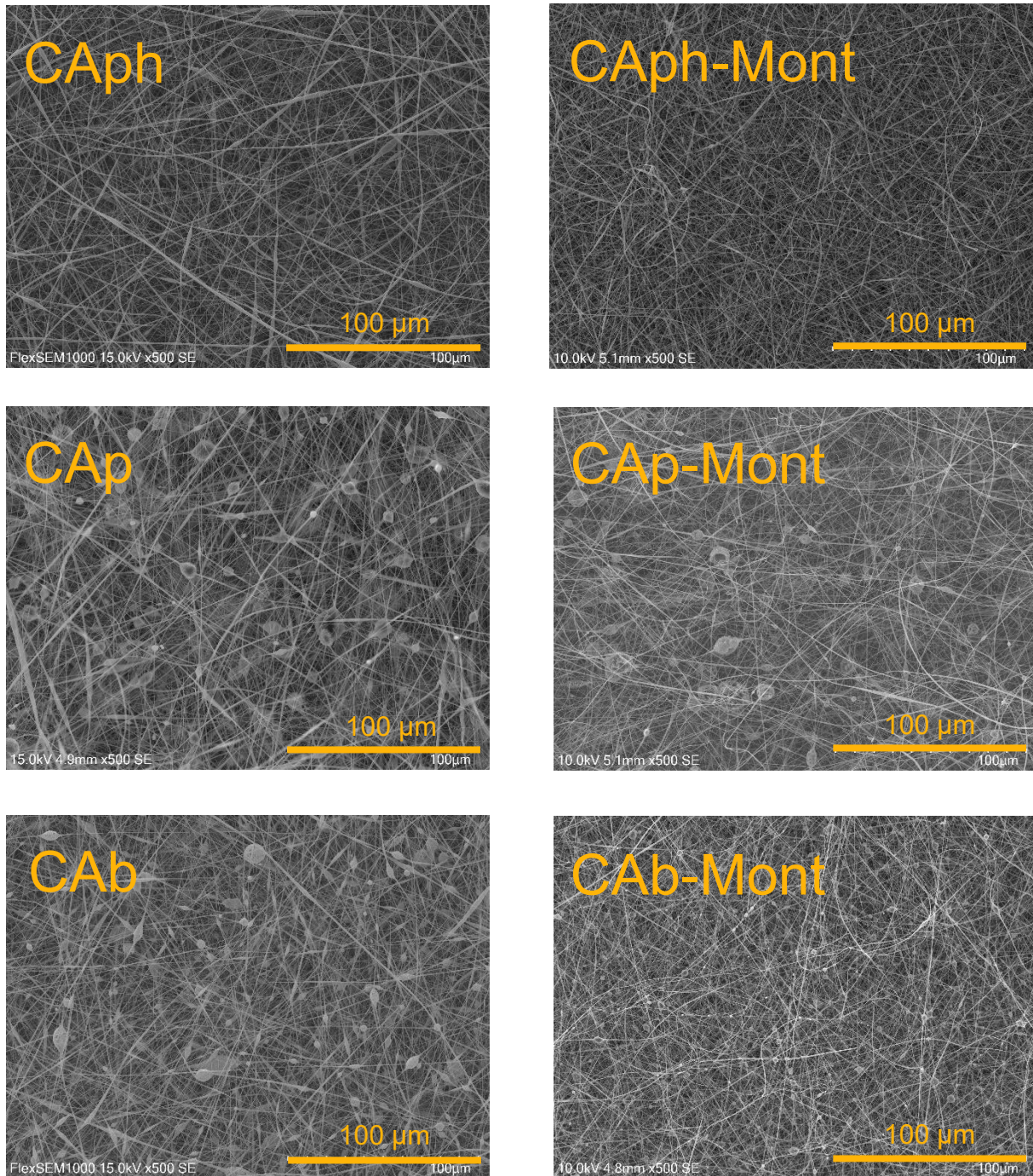


Nota: CAph extraído de (Martín-Alfonso et al., 2024) y CAb de (Martín-Alfonso et al., n.d.).

4.2 Caracterización morfológica

En las micrografías de la **Figura 2** podemos observar que la adición de la montmorillonita provoca una mayor concentración de enredos entre las fibras compuestas formadas, quizá debido a la mayor viscosidad de la disolución. Sin embargo, la mayor concentración debida a la montmorillonita y no al polímero produce algunos defectos en las fibras, siendo éstas no perfectas.

Figura 2: Micrografías de las soluciones poliméricas electrohiladas.



4.3 Caracterización reológica

La **Figura 3** muestra el comportamiento viscoelástico de las dispersiones. Se demuestra que las dispersiones desarrolladas con fibras compuestas con montmorillonita tienen espectros mecánicos de tipo gel, similares a los de una grasa de litio comercial, con el módulo de almacenamiento (módulo elástico, G') por encima del módulo de pérdidas (módulo viscoso, G'') para el rango de frecuencias estudiado. El módulo viscoso, que muestra un mínimo en su evolución, caracteriza la región “plateau”, del espectro y es una evidencia de la estructuración de las dispersiones (Ferry, 1980). La montmorillonita le aporta a las fibras compuestas un

carácter de dureza, haciendo los módulos viscoelásticos mayores (se aprecia sobre todo en el CAph).

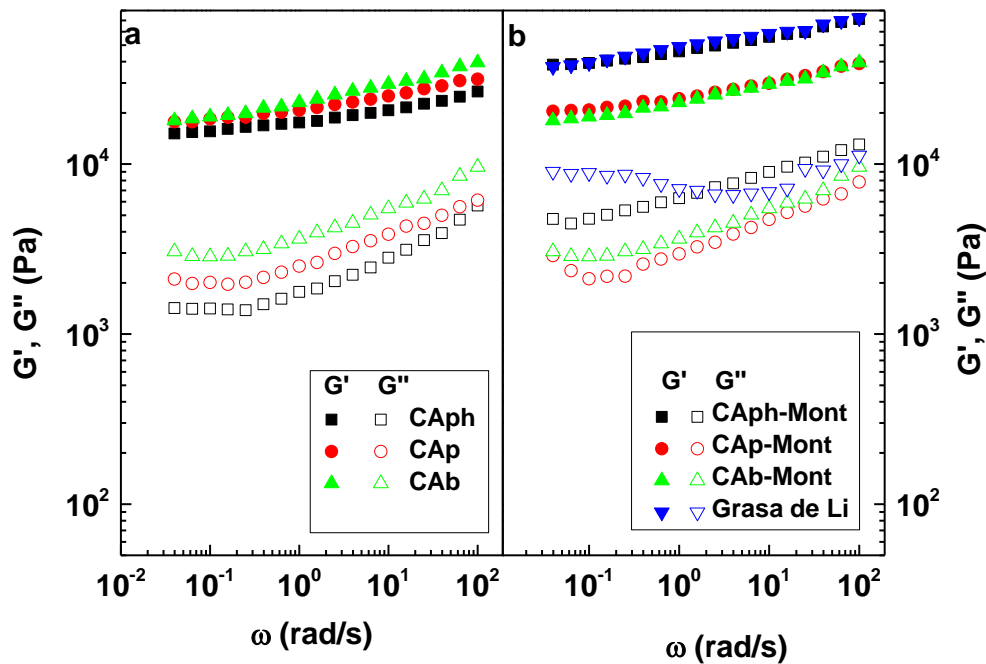
El módulo “plateau”, G_N^0 , relacionado con la región “plateau”, es un parámetro característico del espesamiento de las dispersiones, dando idea de las interacciones entre fibras y la fortaleza de esas dispersiones, esto es, de la ya nombrada estructuración. Un método fácil de estimar G_N^0 es usando la tangente de pérdidas (Wu, 1989). Así, el módulo “plateau” se puede estimar mediante la fórmula propuesta en la **Ecuación (4)**:

$$G_N^0 = [G']_{\tan \delta \rightarrow \text{mínimo}} \quad (4)$$

Siendo la tangente de pérdidas:

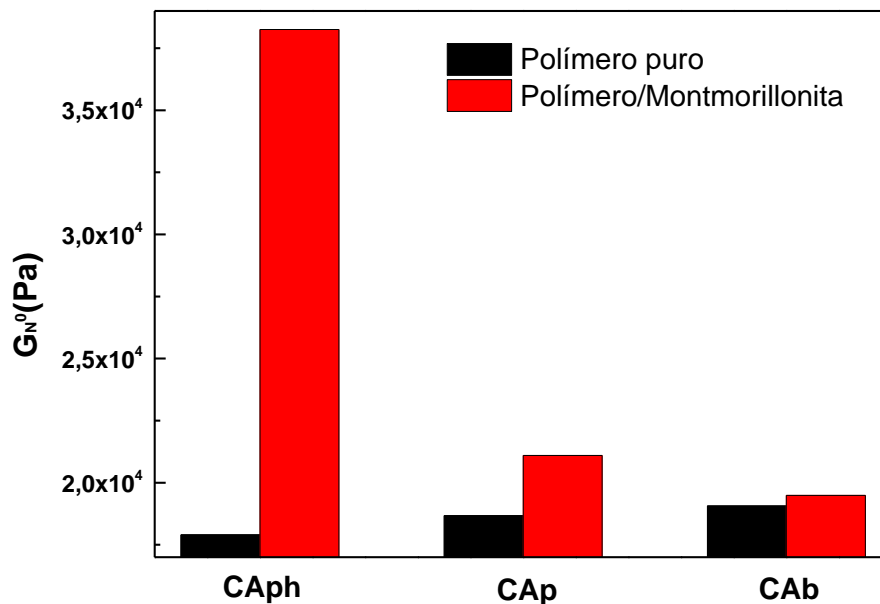
$$\tan \delta = G''/G' \quad (5)$$

Figura 3. Espectros mecánicos de las dispersiones desarrolladas. CAph, CAB y grasa de litio obtenidos de (Martín-Alfonso et al., 2024) y (Martín-Alfonso et al., n.d.).



En la **Figura 4** se muestran los valores de G_N^0 para las dispersiones. Dado que los módulos viscoelásticos de las dispersiones aumentan con la cantidad de montmorillonita adicionada, se tiene que para ese contenido de arcilla los módulos “plateau” también crecen. No obstante, como se puede observar, la dispersión de CAph aumenta su módulo “plateau” mucho más que los otros dos derivados de acetato de celulosa. Esto podría achacarse a que en este caso las nanoestructuras de CAph tienen más fibras uniformes y menos beads (partículas en las fibras).

Figura 4. Módulos “plateau”.



5 Conclusiones

En el presente trabajo se consiguieron desarrollar dispersiones lubricantes estables en el tiempo, con espectros mecánicos y propiedades viscoelásticas asemejables a las de las grasas lubricantes tradicionales, de manera que puedan llegar a sustituirlas permitiendo un posible beneficio para el medio ambiente desde el punto de vista de la biodegradabilidad. La sustitución de los aceites base minerales por aceite vegetal de ricino y de los clásicos jabones metálicos espesantes por nanoestructuras de derivados de acetato de celulosa, principalmente, es lo que hace que esta mejora sea posible.

En cuanto a las propiedades fisicoquímicas de las soluciones, la adición de montmorillonita no tiene un efecto demasiado significativo en la tensión superficial; no así en la conductividad eléctrica, que sí aumenta claramente. Con respecto a la viscosidad, la disminución de la región newtoniana de las soluciones con montmorillonita, sumado al incremento de la viscosidad, puede empeorar la efectividad del proceso de electrospinning, produciendo dificultades y un menor rendimiento, dado que lo ideal es que las condiciones de electrospinning permitan mantener las soluciones en la zona de viscosidad constante.

Morfológicamente, la nanoarcilla produce enredos entre las fibras, siendo estas fibras menos perfectas: tienen más imperfecciones que las poliméricas puras precisamente por esa razón: no son exclusivamente de polímero.

La pequeña adición de montmorillonita produce un refuerzo en las fibras poliméricas compuestas de las nanoestructuras, y provoca un aumento en los módulos viscoelásticos de las dispersiones, haciendo éstas más duras. Así, la adición de arcilla tiene una influencia sobre

las propiedades reológicas de las dispersiones desarrolladas. Con la carga de arcilla estudiada, el Caph es el biopolímero que presenta una mejora más acusada de los módulos.

6 Referencias bibliográficas

- Beatrice, C. A. G., Santos, C. R. dos, Branciforti, M. C., & Bretas, R. E. S. (2012). Nanocomposites of polyamide 6/residual monomer with organic-modified montmorillonite and their nanofibers produced by electrospinning. *Materials Research*, 15(4), 611–621. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392012005000089>
- Fahmi, A., Pietsch, T., Mendoza, C., & Cheval, N. (2009). Functional hybrid materials. *Materials Today*, 12(5), 44–50. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(09\)70159-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1369-7021(09)70159-2)
- Feng, Y., Hao, H., Lu, H., Chow, C. L., & Lau, D. (2024). Exploring the development and applications of sustainable natural fiber composites: A review from a nanoscale perspective. *Composites Part B: Engineering*, 276, 111369. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2024.111369>
- Ferry, J. D. (1980). *Viscoelastic properties of polymers*. John Wiley & Sons.
- Hong, J. H., Jeong, E. H., Lee, H. S., Baik, D. H., Seo, S. W., & Youk, J. H. (2005). Electrospinning of polyurethane/organically modified montmorillonite nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 43(22), 3171–3177. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/polb.20610>
- Martín-Alfonso, M. A., Martín-Alfonso, J. E., Rubio-Valle, J. F., Hinestroza, J. P., & Franco, J. M. (2024). Tunable architectures of electrospun cellulose acetate phthalate applied as thickeners in green semisolid lubricants. *Applied Materials Today*, 36, 102030. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apmt.2023.102030>
- Martín-Alfonso, M. A., Rubio-Valle, J. F., Martín-Alfonso, J. E., & Franco, J. M. (n.d.). Oleo-Dispersions of Electrospun Cellulose Acetate Butyrate Nanostructures: Toward Renewable Semisolid Lubricants. *Advanced Sustainable Systems*, n/a(n/a), 2300592. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adsu.202300592>
- Pakravan, M., Heuzey, M.-C., & Aiji, A. (2011). A fundamental study of chitosan/PEO electrospinning. *Polymer*, 52(21), 4813–4824. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.08.034>
- Panchal, T. M., Patel, A., Chauhan, D. D., Thomas, M., & Patel, J. V. (2017). A methodological review on bio-lubricants from vegetable oil based resources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70, 65–70. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.105>
- Rubio-Valle, J. F., Sánchez, M. C., Valencia, C., Martín-Alfonso, J. E., & Franco, J. M. (2021). Electrohydrodynamic Processing of PVP-Doped Kraft Lignin Micro- and Nano-Structures and Application of Electrospun Nanofiber Templates to Produce Oleogels. *Polymers*, 13(13). <https://doi.org/10.3390/polym13132206>
- Trejo-Cáceres, M., Sánchez, M. C., & Martín-Alfonso, J. E. (2023). Impact of acetylation process of kraft lignin in development of environment-friendly semisolid lubricants. *International Journal of Biological Macromolecules*, 227, 673–684. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.12.096>
- Wu, S. (1989). Chain structure and entanglement. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 27(4), 723–741. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/polb.1989.090270401>

**Comunicación alineada con los
Objetivos de Desarrollo Sostenible**

