



ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y
MECÁNICA**

CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

**TRABAJO DE TITULACIÓN, PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL
TÍTULO DE INGENIERO EN PETROQUÍMICA**

**TEMA: OBTENCIÓN DE UNA BASE LUBRICANTE PARA USO
AUTOMOTOR APLICANDO LOS PRINCIPIOS DE LA
QUÍMICA VERDE**

AUTOR: JONATHAN ANDRÉ ALVAREZ CHACÓN

DIRECTOR: DR. ROMAN RODRÍGUEZ M.

LATACUNGA

2018



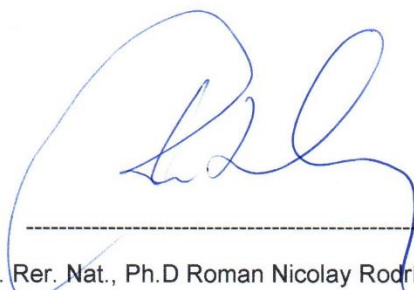
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

CERTIFICACIÓN

Certifico que el proyecto de investigación, **“OBTENCIÓN DE UNA BASE LUBRICANTE PARA USO AUTOMOTOR APLICANDO LOS PRINCIPIOS DE LA QUÍMICA VERDE”** realizado por **JONATHAN ANDRÉ ALVAREZ CHACÓN**, ha sido revisado en su totalidad y analizado por el software anti-plagio, el mismo cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, por lo tanto me permito acreditarlo y autorizar a **JONATHAN ANDRÉ ALVAREZ CHACÓN** para que lo sustente públicamente.

Latacunga, 07 de marzo de 2018



Dr. Rer. Nat., Ph.D Roman Nicolay Rodríguez Maeckers
DIRECTOR



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD

Yo, **JONATHAN ANDRÉ ALVAREZ CHACÓN**, con cédula de ciudadanía N° 050292315-4, declaro que el presente proyecto de investigación, **“OBTENCIÓN DE UNA BASE LUBRICANTE PARA USO AUTOMOTOR APLICANDO LOS PRINCIPIOS DE LA QUÍMICA VERDE”** ha sido desarrollado considerando los métodos de investigación existentes, así como también se ha respetado los derechos intelectuales de terceros considerándose en las citas bibliográficas.

Consecuentemente declaro que este trabajo es de mi autoría, en virtud de ello me declaro responsable del contenido, veracidad y alcance de la investigación mencionada.

Latacunga, 08 de marzo de 2018



JONATHAN ANDRÉ ALVAREZ CHACÓN
C.C.: 0502923154



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA

AUTORIZACIÓN

Yo, **JONATHAN ANDRÉ ALVAREZ CHACÓN**, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar en la biblioteca Virtual de la institución el presente trabajo de titulación **“OBTENCIÓN DE UNA BASE LUBRICANTE PARA USO AUTOMOTOR APLICANDO LOS PRINCIPIOS DE LA QUÍMICA VERDE”** cuyo contenido, ideas y criterios son de mi autoría y responsabilidad.

Latacunga, 08 de marzo de 2018



JONATHAN ANDRÉ ALVAREZ CHACÓN
C.C.: 0502923154

DEDICATORIA

A:

Dios, por darme fuerza, motivación y dedicación para seguir adelante a pesar de los inconvenientes que se presentan.

Mis queridos padres, Guido Alvarez y Francisca Chacón, a quienes les debo la vida y todo su sacrificio, por ser siempre esa parte primordial en mi vida que no me dejaba darme por vencido para poder conseguir mi carrera, por guiar mi vida y ser parte de mis decisiones.

Mi abuelita, Eugenia Porras, por ayudarme siempre en lo que necesitaba y por consentirme en mis caprichos y problemas que tenía.

Jonathan André Alvarez Chacón

AGRADECIMIENTO

A:

Dios, por darme fuerzas, salud y vida para poder seguir alcanzando mis metas propuestas.

Mi familia, por su apoyo incondicional, ayuda, confianza y cariño que depositaron en m durante mi vida como estudiante.

Dr. Roman Rodríguez, por guiarme y brindarme sus conocimientos, consejos, paciencia y experiencias que me sirvieron para la culminación de mi proyecto.

Ing. David Luna, por aportar con sus conocimientos en mi proyecto.

Mis amigos, por su amistad, tiempo y apoyo durante todo el tiempo que compartimos la etapa de estudiantes.

A todos los profesores que aportaron conocimientos en la carrera de Ingeniería Petroquímica, por compartir experiencias, por impartir dedicación y paciencia en las clases.

Jonathan André Alvarez Chacón

ÍNDICE DE CONTENIDO

CARÁTULA	ii
CERTIFICACIÓN	ii
AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD	iii
AUTORIZACIÓN	iv
DEDICATORIA	v
AGRADECIMIENTO	vi
ÍNDICE DE CONTENIDO	vi
ÍNDICE DE TABLAS	xii
ÍNDICE DE FIGURAS	xiv
ÍNDICE DE ECUACIONES	xvi
RESUMEN	xvii
ABSTRACT	xviii

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN	1
1.1. Antecedentes.....	1
1.2. Planteamiento del Problema	4
1.3. Justificación e Importancia.....	5
1.4. Objetivos.....	7
1.4.1. Objetivo General	7
1.4.2. Objetivos Específicos	7
1.5. Hipótesis	7
1.6. Variable Dependiente	7
1.7. Variable Independiente.....	7

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO	8
2.1. Química Verde.....	8
2.1.1. Definición.....	8
2.1.2. Principios de la química verde	9
2.2. Aceites Vegetales	11
2.2.1. Definición.....	11
2.2.2. Aceite de Palma.....	12
2.2.3. Aceite de Canola.....	13
2.2.4. Aceite de Girasol	15
2.3. Aceite de Fusel	17
2.3.1. Definición.....	17
2.3.2. Composición Química.....	17
2.3.3. Usos y Aplicaciones	18
2.3.4. Alcohol Isoamílico	19
2.3.5. Usos y Aplicaciones	19
2.3.6. Propiedades Físico-Químicas	20
2.4. Esterificación de Ácidos Grasos.....	20
2.5. Aceites Lubricantes	22
2.5.1. Definición.....	22
2.5.2. Tipos de Lubricantes	23
2.6. Bases Lubricantes.....	24
2.6.1. Definición.....	24
2.6.2. Usos y Aplicaciones	25
2.6.3. Propiedades de las bases lubricantes	25
2.7. Contenido de Esteres	30
2.8. Diseño Experimental	32

2.8.1.	Aspectos Generales	32
2.8.2.	Diseño Experimental de un solo factor	33

CAPÍTULO III

	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	35
3.1.	Introducción.....	35
3.2.	Materiales y equipos.....	36
3.2.1.	Reactivos	36
3.2.2.	Equipos.....	37
3.3.	Fase I: Caracterización y Preparación de reactivos	38
3.3.1.	Deshidratación del aceite de fusel	38
3.3.2.	Contenido de ácidos grasos y aceite de fusel	39
3.3.3.	Reacción de Hidrólisis de los aceites vegetales	41
3.3.4.	Determinación de la Densidad.....	42
3.4.	Fase II: Síntesis de las bases lubricantes	43
3.4.1.	Condiciones de Reacción	43
3.4.2.	Selección del Diseño Experimental.....	44
3.4.3.	Metodología para la obtención de las bases lubricantes.....	45
3.5.	Fase III: Caracterización físico-química de las bases lubricantes	52
3.5.1.	Densidad.....	52
3.5.2.	Viscosidad Cinemática	53
3.5.3.	Índice de Viscosidad.....	55
3.5.4.	Color ASTM.....	57
3.5.5.	Contenido de Agua	58
3.5.6.	Contenido de Cenizas	59
3.5.7.	Punto de Escurrimiento	60
3.5.8.	Compuestos Aromáticos Poli cíclicos	61

3.5.9.	Punto de Inflamación.....	62
3.5.10.	Contenido de Acidez.....	63
3.5.11.	DSC.....	64
3.5.12.	Prueba de Corrosión.....	66
3.5.13.	Contenido de Ésteres	67

CAPÍTULO IV

	RESULTADOS DE LA INVESTIGACIÓN Y DISCUSIONES.....	69
4.1.	Caracterización de la base lubricante	69
4.1.1.	Densidad.....	69
4.1.2.	Viscosidad Cinemática	70
4.1.3.	Índice de Viscosidad.....	72
4.1.4.	Color A.S.T.M.	74
4.1.5.	Contenido de Agua	75
4.1.6.	Contenido de Cenizas	76
4.1.7.	Punto de Esgurrimiento	77
4.1.8.	Compuestos Aromáticos Poli Cíclicos	78
4.1.9.	Punto de Inflamación.....	79
4.1.10.	Contenido de Acidez.....	81
4.1.11.	Temperatura de inicio de Oxidación.....	83
4.1.12.	Prueba de Corrosión.....	85
4.1.13.	Contenido de Alcoholes en el Aceite de Fusel	86
4.1.14.	Contenido de Ácidos Grasos en los aceites vegetales	90
4.1.15.	Contenido de Ésteres	94
4.1.16.	Resultados del Diseño Experimental	100

CAPÍTULO V

	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	104
5.1.	Conclusiones.....	104
5.2.	Recomendaciones.....	105
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	106
	ANEXOS.....	111

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Nomenclatura de ácidos grasos comunes.	11
Tabla 2.	Composición general de los ácidos grasos del aceite de palma.....	13
Tabla 3.	Composición general de los ácidos grasos del aceite de canola.	14
Tabla 4.	Composición general de los ácidos grasos del aceite de girasol.....	16
Tabla 5.	Composición másica del aceite de fusel.	18
Tabla 6.	Propiedades físico-químicas del aceite de fusel	20
Tabla 7.	Ventajas y Desventajas de la catálisis.....	21
Tabla 8.	Requisitos requeridos por la norma NTE INEN 2029.....	26
Tabla 9.	Factores y Dominio experimental.....	44
Tabla 10.	Matriz de experimentos.	45
Tabla 11.	Composición relativa de ácidos grasos del aceite de palma Danolin Fri 3317.	46
Tabla 12.	Composición relativa del aceite de fusel deshidratado.....	47
Tabla 13.	Densidad de los aceites vegetales.	69
Tabla 14.	Resultados de la densidad de las bases lubricantes.....	70
Tabla 15.	Resultados de la viscosidad cinemática de las bases lubricantes.....	71
Tabla 16.	Resultados del Índice de viscosidad de las bases lubricantes.....	72
Tabla 17.	Resultados obtenidos del color ASTM.	74
Tabla 18.	Resultados del contenido de cenizas.....	76
Tabla 19.	Resultados del punto de escurrimiento.	77
Tabla 20.	Resultados de los CAPs.	78
Tabla 21.	Resultados de la temperatura de inflamación.	80
Tabla 22.	Resultados del contenido de acidez de las bases lubricantes.....	82
Tabla 23.	Resultados de la temperatura OOT de las bases lubricantes.....	83
Tabla 24.	Resultados de la tendencia a la corrosión de las bases lubricantes.....	85
Tabla 25.	Componentes identificados en el aceite de fusel deshidratado.....	88
Tabla 26.	Curva de calibración del alcohol isoamílico.....	88

Tabla 27.	Componentes identificados en los aceites vegetales.....	92
Tabla 28.	Composición relativa del aceite de canola.....	93
Tabla 29.	Composición relativa del aceite de palma.	93
Tabla 30.	Composición relativa del aceite de girasol.	93
Tabla 31.	Componentes identificados en las bases lubricantes.	97
Tabla 32.	Composición relativa de las bases lubricantes del aceite de canola.	98
Tabla 33.	Composición relativa de las bases lubricantes del aceite de girasol.....	99
Tabla 34.	Composición relativa de las bases lubricantes del aceite de palma.....	99
Tabla 35.	Resultados del rendimiento del éster pentílico.	100
Tabla 36.	Resultados de ANOVA Unidireccional.....	101
Tabla 37.	Resultados de la prueba Tukey.	102
Tabla 38.	Resultados de la prueba HSD de Tukey.	103

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Estructura química del alcohol isoamílico.....	19
Figura 2.	Reacción de esterificación de Fisher-Speier.....	20
Figura 3.	Esterificación del ácido oleico y alcohol isoamílico.....	22
Figura 4.	Cromatograma del aceite de fusel por GC.....	31
Figura 5.	Marco Metodológico.....	36
Figura 6.	Separación de fases del aceite de fusel tratado.....	38
Figura 7.	Separación de fases de los ácidos grasos.....	42
Figura 8.	Reactor de referencia de vidrio.....	50
Figura 9.	Separación de fases.....	51
Figura 10.	Equipo rota vapor.....	52
Figura 11.	Determinación de densidad.....	53
Figura 12.	Equipo armado para.....	53
Figura 13.	Viscosímetro Cannon-Fenske referencial.....	54
Figura 14.	Determinación del color.....	57
Figura 15.	Equipo armado para determinar el contenido de agua.....	58
Figura 16.	Determinación del punto de escurrimiento.....	61
Figura 17.	Equipo Flash Point.....	63
Figura 18.	Equipo DSC (Differential Scanning Calorimetry).....	65
Figura 19.	Lámina de cobre empleada.....	67
Figura 20.	Equipo de Cromatografía de gases acoplado.....	68
Figura 21.	Comparación de las bases.....	73
Figura 22.	Cambio de color de las bases lubricantes.....	75
Figura 23.	Comparación promedio del punto de inflamación.....	80
Figura 24.	Termograma OOT de las bases lubricantes.....	84
Figura 25.	Comparación de las OOT de las bases lubricantes.....	84
Figura 26.	Cromatograma del aceite de fusel deshidratado.....	87

Figura 27.	Curva de calibración de la composición del alcohol isoamílico.....	89
Figura 28.	Cromatograma del aceite de canola.	90
Figura 29.	Cromatograma del aceite de palma.....	91
Figura 30.	Cromatograma del aceite de girasol.....	91
Figura 31.	Cromatograma de las bases lubricantes	94
Figura 32.	Cromatograma de las bases lubricantes	95
Figura 33.	Cromatograma de las bases lubricantes	96
Figura 34.	Diagrama de caja del rendimiento de las bases lubricantes.....	102

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1.	Modelo para el diseño unifactorial.....	34
Ecuación 2.	Densidad a temperatura ambiente	43
Ecuación 3.	Estequiometría para la cantidad de aceite de fusel.....	47
Ecuación 4.	Cantidad de ácido oleico	48
Ecuación 5.	Cantidad de catalizador	48
Ecuación 6.	Cantidad de desecante	49
Ecuación 7.	Viscosidad cinemática.....	55
Ecuación 8.	Índice de viscosidad	56
Ecuación 9.	Valor H para el índice de viscosidad.....	56
Ecuación 10.	Interpolación lineal.....	56
Ecuación 11.	Porcentaje de agua en la muestra	59
Ecuación 12.	Porcentaje de cenizas	60
Ecuación 13.	Porcentaje de CAPs.....	62
Ecuación 14.	Índice de acidez.....	64

RESUMEN

El presente trabajo busca obtener una base lubricante mediante la reacción de esterificación de Fischer de ácidos grasos provenientes de los aceites vegetales con aceite de fusel empleando como catalizador el ácido sulfúrico en una cantidad mínima 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 en base a la norma técnica ecuatoriana, 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, contenido de agua, contenido de cenizas, cantidad de compuestos poli cíclicos aromáticos, contenido de acidez, color y punto de inflamación, según la norma NTE INEN 2029; además se determinó la composición relativa en forma cualitativa y cuantitativa mediante la técnica de cromatografía de gases con espectrómetro de masas (GC/MS)N, mediante esta técnica se identificó un total de 7 esterios de ácidos grasos con los alcoholes del aceite de fusel. Se aplicaron 3 principios de la química verde importantes. Se utilizó el equipo DSC para determinar la temperatura de inicio de oxidación y se comparó con el aceite comercial 5W40 de la marca Mobil 1, estableciendo que el mejor aceite vegetal para la síntesis de bases lubricantes es el aceite de canola ya que posee una alta composición de ácido oleico y su base una alta composición de esterios.

PALABRAS CLAVE

- **ESTERIFICACIÓN**
- **BASES LUBRICANTES**
- **ACEITE DE FUSEL**
- **ACEITE VEGETAL**
- **QUÍMICA VERDE**

ABSTRACT

The present work seeks to obtain a lubricant base by means of Fischer esterification reaction of fatty acids coming from vegetable oils with fusel oil using as catalyst the sulfuric acid in a minimum amount with a reaction time of 2 hours. An optimal experimental design was established from previous studies, where the physico-chemical properties were determined based on the Ecuadorian technical standard, and corrosion tendency tests were carried out, demonstrating that they do not alter the surface of the metal or 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, runoff point, water content, ash content, quantity of aromatic polycyclic compounds, acid content, color and flash point, according to the NTE INEN 2029 standard; In addition, the relative composition was determined qualitatively and quantitatively by means of the gas chromatography with mass spectrometer (GC / MS) technique, and a total of 7 fatty acid esters were identified with the fusel oil alcohols. Three important principles of green chemistry were applied. The DSC equipment was used to determine the oxidation start temperature and was compared with the commercial oil 5W40 of the brand Mobil 1, establishing that the best vegetable oil for the synthesis of lubricating bases is the canola oil since it has a high composition of oleic acid and its base a high composition of esters.

KEYWORDS

- **ESTERIFICATION**
- **LUBRICANT BASES**
- **FUSEL OIL**
- **VEGETABLE OIL**
- **GREEN CHEMISTRY**

CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes

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 se conocían desde hace millones de años atrás, con el paso del tiempo se dieron grandes avances tecnológicos de maquinarias a base de hierro y acero, los cuales trabajaban con lubricantes provenientes de grasas animales y vegetales. En 1880, empezó la industria del petróleo en Estados Unidos, y con ello se desarrollaron tecnologías innovadoras para procesarlo, donde consistía básicamente en destilarlo y fraccionarlo para obtener diversos productos entre ellos los aceites lubricantes (Haycock & Hillier, 2004). Sin embargo, la expansión de la industria automotriz en los años 1920 y 1930 dio lugar al desarrollo de tecnologías para nuevos lubricantes (Wilkinson, 1996).

Los lubricantes son una mezcla de aceites base y aditivos, los cuales deben cumplir una serie de especificaciones para cada aplicación industrial (Mortier, Fox, & Orszulik, 2010). La evolución de los aceites lubricantes se destaca en el desarrollo de aceites lubricantes sintéticos, estos están conformados por varios componentes como esterres, poliglicoles, éteres, siliconas, silicatos, etc. En 1990, comienza la aplicación de aceites vegetales como base para lubricantes biodegradables, por ejemplo los esterres sintéticos poseen aproximadamente entre 70-95% de biodegradación provenientes de aceites vegetales (Wilkinson, 1996). Los aceites vegetales constituyen una adecuada alternativa para reemplazar los aceites lubricantes provenientes del crudo de petróleo (Campanella, Rustoy, Baldessari, & Baltanás, 2010).

Aproximadamente en todo el mundo se producen 80 billones de litros de aceite vegetal, del cual solo el 14% se destina para aceites lubricantes. Los aceites vegetales como el aceite de oliva, girasol, canola y palma; poseen grandes cantidades de ácido oleico, estos aceites tienen gran importancia para el desarrollo de aceites de base lubricante, ya que se pretende cubrir la alta demanda de lubricantes en todo el mundo (Wilkinson, 1996).

Mishra y colaboradores en su investigación desarrollaron la esterificación del ácido oleico con alcohol isoamílico, para producir oleato de isoamilo como aceite base. Esta investigación determinó las condiciones óptimas de reacción según las variables tales como la temperatura, la relación molar de ácido oléico/alcohol, la cantidad de catalizador, que afectan el rendimiento del éster; además de sus propiedades físico-químicas. La investigación concluyó que el mayor rendimiento se obtuvo cuando la cantidad de catalizador fue del 1%, temperatura de 70°C y la relación molar de 1:2 (Mishra, Singh, & Devnani, 2016). Esto revela que se puede obtener lubricantes y fluidos hidráulicos, a partir de materias primas renovables como los aceites vegetales, siendo biodegradables y compatibles con el medio ambiente, con propiedades físico-químicas y tribológicas similares que los aceites provenientes del crudo de petróleo.

En el año 2000, la investigación desarrollada por Özgülsün y colaboradores sobre 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 esteres (Özgülsün, Karaosmanoglu, & Tüter, 2000a). Estudios previos sobre el aceite de fusel muestran que es una materia prima valiosa con varias aplicaciones industriales (Ferreira, Meirelles, & Batista, 2013). 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 (Kücüçük & Ceylan, 1998).

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 planeta, 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 (Salimon, Abdullah, Yusop, & Salih, 2014).

La química verde se desarrolló por Paul T. Anastas y colaboradores, fue director durante la década de 1990 del Green Chemistry Institute de Estados Unidos, fue el principal responsable del desarrollo del concepto de “química verde”. La definición que propone Anastas es la siguiente: "el objetivo de la química verde es

diseñar productos y procedimientos químicos que permitan reducir o eliminar la utilización y la síntesis de sustancias peligrosas"(Anastas & Warner, 2000).

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, 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 (Anastas & Warner, 2000).

La producción de lubricantes a base de materias primas renovables es del 1%, comparado con la producción de lubricantes provenientes del crudo de petróleo (Salimon et al., 2014). Por tal motivo, países como Estados Unidos, Alemania y España; han enfatizado su producción de lubricantes en base a las métricas de la química verde, ya que se tratan los temas en base a: la disminución del consumo energético, el uso de materias primas renovables, la reutilización y reciclaje, la prevención de la contaminación ambiental y la economía atómica. Como lo recalca Boyde Steven, la química verde tendrá un papel importante que desempeñar en el diseño y fabricación de materiales innovadores que serán necesarios en un futuro cercano, para el caso, los principios se conducirán hacia el uso de lubricantes sintéticos a base de materias primas renovables (Boyde, 2002)

1.2. Planteamiento del Problema

Durante los últimos años, la demanda mundial de lubricantes superó los 35,4 millones de toneladas métricas aproximadamente, lo que implica una gran cantidad de lubricantes desechados que pueden afectar severamente al medio ambiente y al ser humano. Los lubricantes representan una fuente económica elevada en todo el mundo, debido a su alta demanda, variedad aplicativa, excelente rentabilidad y aceptación en la sociedad. Con el rápido desarrollo de las tecnologías, el aumento del parque automotor y el incremento de máquinas industriales, se ha creado un gran problema social por la generación de diversos contaminantes hacia el medio ambiente (Salimon et al., 2014).

En Ecuador se producen aproximadamente 25 millones de galones de lubricante mineral por año, se importan las bases lubricantes y los aditivos, estos se mezclan para formar el aceite, lo que conlleva a obtener una alta cantidad de lubricante usado el cual se desecha, se reutiliza y se quema en buques, pero en algunos casos este lubricante no tiene una buena disposición ambiental y termina en fuentes como: ríos, alcantarillados y suelos fértiles ("Biofactor," 2016; Vásquez, 2013). Cada año, más de 10 millones de toneladas de lubricantes y fluidos hidráulicos se desechan al medio ambiente, debido a malos reciclajes, derrames y accidentes, esto implica que la contaminación por lubricantes usados sea un peligro inminente para el agua, el aire y el suelo, ya que estos lubricantes poseen concentraciones elevadas de metales pesados como zinc, plomo, cadmio, arsénico y cromo (Abdul Rahman, 2015).

Existe además un problema energético al momento de la fabricación de un aceite mineral, se calcula que el consumo de energía por unidad funcional durante la producción del aceite es de 45.000 Mega Joules [MJ], en cambio de un aceite a base de esteres sintéticos es de 22.000 Mega Joules [MJ], siendo un proceso que requiere de mayor energía para su fabricación, lo que implica mayor costo y contaminación al ambiente (Rudnick, 2008).

Los problemas asociados con los lubricantes son numerosos como son la contaminación del medio ambiente, la baja biodegradación, la escasa producción de bases lubricantes en el país, el alto consumo energético para su fabricación y la dependencia de materias primas no renovables.

Se han realizado estudios previos para reemplazar los lubricantes de origen mineral por lubricantes a partir de aceites vegetales, debido a sus propiedades biodegradables, son menos tóxicos, tienen altos índices de viscosidad, altos puntos de inflamación y son provenientes de materias primas renovables (Abdul Rahman, 2015).

Por lo tanto, es importante el estudio de aceites lubricantes alternativos amigables con el medio ambiente, que posean mejores o iguales propiedades físico-químicas que los aceites minerales, para de esa manera impulsar los lubricantes verdes, la química verde, la dependencia de materias primas renovables, la optimización del consumo de energía y la disminución de la contaminación ambiental.

1.3. Justificación e Importancia

El término biolubricante apareció por primera vez en Portugal en 1991, bajo el contexto de la creación del primer aceite biodegradable y por la organización europea Eco-Label en 1992, y engloba a los aceites, grasas lubricantes y fluidos hidráulicos que no son tóxicos para la vida humana y acuática, que pueden degradarse mediante la acción de microorganismos en un periodo de tiempo relativamente breve (Rudnick, 2008).

Muchos de los lubricantes, provienen de aceites vegetales y ésteres sintéticos de productos petroquímicos intermedios, los cuales tienen claras ventajas en comparación con los lubricantes basados en aceites minerales, como un alto grado de biodegradación, baja toxicidad para el ser humano y organismos acuáticos, buenas propiedades de lubricación, alto índice de viscosidad, punto de inflamación elevado y buena adhesión a las superficies metálicas (Mei Soon, 2014; Mishra et al., 2016)

La necesidad de fuentes alternativas para la producción de aceites lubricantes es de vital importancia, debido al agotamiento irreversible y la dependencia total de los recursos no renovables como el petróleo, el impacto ambiental generado por la extracción del mismo y la contaminación del suelo, agua y aire por la producción de desechos tóxicos, por lo tanto, es necesario buscar alternativas para disminuir la contaminación ambiental y a su vez encaminarse a impulsar la química verde para obtener lubricantes alternativos (Anastas & Warner, 2000).

A nivel mundial se busca nuevas alternativas para fabricar lubricantes degradables a partir de aceites vegetales, y Ecuador es un país con un gran potencial agroindustrial, se le ubica al país como el segundo mayor productor de aceite de palma a nivel sudamericano (D. Paredes, 2013; "PRO ECUADOR," 2015).

En Ecuador aproximadamente se producen 593.000 toneladas métricas de aceite de palma con un excedente de 375.000 toneladas métricas por año y 30.000 toneladas métricas de aceite de canola con un excedente de 3245 toneladas métricas por año, razón por la cual es factible obtener materia prima como aceite palma y canola (Fedapal, 2017; "PRO ECUADOR," 2015).

Actualmente, Ecuador importa aceite de girasol, pero en las provincias de Imbabura y Manabí, se pretende montar un proyecto técnico-económico sobre la cultivación de girasol en la zona, para luego obtener aceite para diversas aplicaciones locales (Diario.ec, 2014; Moreta, 2011). Por otra parte Ecuador cuenta con destilerías de alcohol etílico como CODANA, PRODUCARGO SODERAL, las cuales obtienen un subproducto denominado aceite de fusel, este subproducto es de bajo costo y de alta disponibilidad, se producen alrededor de 2415 litros por día, de ahí la importancia de este estudio de darle un nuevo uso y valor agregado al aceite de fusel, ya que, al ser un subproducto se emplea como combustible en las propias destilerías (Ferreira et al., 2013; Patil, 2002; "PRO ECUADOR," 2015).

Es conveniente investigar su aplicación para su posterior uso como materia prima en la fabricación de nuevos productos químicos. El aceite de fusel está compuesto aproximadamente de un 56 por ciento de alcohol isoamílico, que tiene diversas aplicaciones como la fabricación de productos de mayor valor agregado, entre ellos solventes, plastificantes y lubricantes (Ferreira et al., 2013; Patil, 2002)

Tomando en cuenta la gran producción de aceite de palma, girasol y canola en el país, las diversas aplicaciones del aceite de fusel y los principios la química verde; es factible encaminar el proyecto de forma aplicativa para la obtención de una base lubricante con un alto rendimiento, propiedades físico-químicas similares a los aceites minerales, bajo costo de producción, alta biodegradación y baja contaminación ambiental.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo General

- Obtener una base lubricante para uso automotor aplicando los principios de la química verde.

1.4.2. Objetivos Específicos

- Determinar el contenido de ácido oléico en los aceites vegetales de palma, canola y girasol por medio de la técnica GC-MS.
- Cuantificar la cantidad de alcoholes amílicos en el aceite de fusel aplicando la técnica GC-MS.
- Establecer el rendimiento de formación de la base lubricante a partir de los parámetros de temperatura, relación molar y cantidad de catalizador señalados en el diseño experimental.
- Determinar las propiedades físico-químicas de las bases lubricantes aplicando la norma NTE INEN 2029.
- Comparar las propiedades físico-químicas de las bases lubricantes con un aceite mineral, aplicando la norma INEN 2029 y la prueba de estabilidad oxidativa.
- Aplicar la norma ASTM D 130 para determinar la tendencia a la corrosión de piezas metálicas.

1.5. Hipótesis

A partir del aceite de palma, canola y girasol con aceite de fusel, se puede obtener una base lubricante para uso automotor.

1.6. Variable Dependiente

Base lubricante.

1.7. Variable Independiente

Aceite de palma, canola, girasol y aceite de fusel.

CAPÍTULO II

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Química Verde

2.1.1. Definición

La química verde es una filosofía nueva que se refiere a la química sostenible, esto quiere decir, que se enfoca en la revolucionaria forma de pensar y sintetizar sustancias químicas, donde su objetivo primordial es eliminar casi por completo la contaminación ambiental mediante el diseño de procesos y tecnologías innovadoras que sean más amigables con el ambiente. Se refiere también al uso de métricas, esto conlleva a tener presente la masa, la energía, la reducción o eliminación de sustancias peligrosas y la disminución de impactos ambientales (Anastas & Warner, 2000).

El origen de la química verde se dio en 1990 en Estados Unidos, por la aprobación del acta para la prevención de la contaminación (Pollution Prevent Act], la cual ayudó a prevenir la generación de sustancias contaminantes mediante un control exhaustivo en los procesos de ingeniería, diseño de procesos y tecnologías (Anastas & Warner, 2000).

La misión de la química verde según Paul Anastas y John Warner es “promover el desarrollo y uso de tecnologías químicas innovadoras que reduzcan o eliminen el uso de sustancias dañinas en el diseño, manufactura y uso de productos químicos” (Anastas & Warner, 2000). La química verde consta de 12 principios que ayudan a promover la reducción y eliminación de sustancias peligrosas en el desarrollo, aplicación y manufactura de productos químicos, es decir, eliminar en su mayoría la contaminación desde el principio del proceso, mediante el desarrollo de procesos sustentables y limpios, disminuyendo el uso de materias primas no renovables como el petróleo, evitando el empleo de sustancias peligrosas, para reducir la contaminación ambiental y la salud humana (Anastas & Warner, 2000).

2.1.2. Principios de la química verde

Dentro de la química verde, existen 12 principios fundamentales que permitirán manejar un mejor desarrollo de los nuevos procesos, de los cuales tres se aplicaran y encaminaran al proyecto de obtención de una base lubricante a partir de aceite vegetal y aceite de fusel, entre estos son:

- 1) Prevención de residuos: Evitar la producción de residuos antes del proceso, ya que luego se debe limpiar los residuos que se formaron.
- 2) Economía del átomo: Los procesos de síntesis química, deben diseñarse para que el producto de interés abarque en su mayoría y así se reduzca la formación de subproductos.
- 3) Síntesis químicas menos peligrosas: Este principio se refiere a que se debe implementar la metodología adecuada para diseñar procesos que contengan poca toxicidad para el ser humano y el ambiente.
- 4) Proyectos químicos seguros: Los productos químicos deberán ser diseñados para mantener la eficacia y reducir su toxicidad.
- 5) Disolventes seguros y auxiliares: Se debe evitar el uso de sustancias auxiliares.
- 6) Disminución del consumo energético: Se debe reducir los requerimientos energéticos y serán catalogados por el impacto ambiental y económico, llevando a cabo síntesis a temperatura y presión ambiental.
 - Este principio se acopla al proyecto, ya que el proceso de esterificación demanda poca energía y tiempo. La base lubricante que se obtiene es biodegradable al ambiente, ya que proviene de materias primas renovables (Nemestóthy, Bányai, Bélafi-Bakó, Bartha, & Gubicza, 2012).
 - Según Leslie Rudnick, se calcula que el consumo de energía por unidad funcional durante la producción del aceite proveniente del petróleo es de 45.000 Mega Joules (MJ), en cambio de un aceite a base de esteres sintéticos es de 22.000 Mega Joules (MJ), siendo un proceso que demanda mayor consumo de energía y tiempo, lo que implica mayor costo y contaminación al ambiente (Rudnick, 2008)
- 7) Uso de materias primas renovables: La materia prima debe ser renovable y económicamente sustentable.
 - Este principio se acopla al proyecto, ya que la materia prima renovable es el

aceite de palma, girasol y canola, que son producidos e importados en el país a gran escala, y servirán para obtener una base lubricante.

- El estudio realizado por Aykut Özgülsün y colaboradores, ratifican que la base lubricante que obtienen es biodegradable y proviene de materias primas renovables como aceites vegetales que contienen un alto contenido de ácido oleico (Özgülsün et al., 2000a).
- 8) Evitar derivados innecesarios: Se evitará la formación de productos no deseados.
- 9) Catálisis: Se empleará catalizadores con alta selectividad y reutilizables.
- 10) Generar productos biodegradables: Se diseñaran productos químicos que no persistan en el medio ambiente y posean la facilidad de degradarse.
- Este principio se acopla al proyecto, ya que se encamina a obtener una base lubricante biodegradable, el cual no contamina el agua ni el medio ambiente. Un estudio sobre la toxicidad del biolubricante en el agua fue desarrollado por Nándor Nemestóthy y colaboradores, donde la base lubricante se expuso durante 96 horas en 20 litros de agua con flora marina, dando como resultado señales de no mortalidad de peces ni reacciones de microorganismos (Nemestóthy et al., 2012).
- 11) Desarrollar metodologías analíticas para el monitoreo en tiempo real: Se controlará la formación de sustancias peligrosas en tiempo real mediante tecnologías analíticas.
- 12) Minimizar el potencial de accidentes químicos: Se elegirán las sustancias empleadas en los procesos químicos de forma que se minimice el potencial de accidentes químicos, incluidas las emanaciones, explosiones e incendios.

Por razones obvias, los 12 principios no se podrán aplicar o cumplir ya que cada proceso es diferente, sin embargo, los principios son una guía general para implementarse en cada investigación orientada al campo de la química, donde se debe mejorar la eficiencia ecológica durante el proceso y la obtención del producto de interés.

2.2. Aceites Vegetales

2.2.1. Definición

Los aceites vegetales son productos naturales constituidos por triglicéridos y ácidos grasos libres, saturados o insaturados de cadena lineal que varían entre cuatro a veinticuatro átomos de carbono. Los aceites vegetales son sustancias que se obtienen a partir de semillas o frutos de plantas oleaginosas como: canola, girasol, palma, soya, oliva, entre otras. La composición normal de un aceite vegetal es de aproximadamente un 95% de triglicéridos y 5% de ácidos grasos, además está compuesta por esteroides, ceras y otros compuestos en menor proporción. Los triglicéridos son triésteres que están formados por el alcohol del glicerol y ácidos grasos como: el ácido oleico, palmítico, esteárico, butírico, mistérico, láurico, entre otros; se puede apreciar en la tabla 1 la nomenclatura de los ácidos grasos saturados, insaturados y poli-insaturados comunes (Gunstone, 2011).

Tabla 1.

Nomenclatura de ácidos grasos comunes.

ÁCIDOS GRASOS SATURADOS		
Nombre Trivial	Nombre IUPAC	Número Lipídico
Ácido Láurico	Á. Dodecanoico	C12:0
Ácido Mistérico	Á. Tetradecanoico	C14:0
Ácido Palmítico	Á. Hexadecanoico	C16:0
Ácido Esteárico	Á. Octadecanoico	C18:0
ÁCIDOS GRASOS INSATURADOS		
Ácido Palmitoléico		C16:1
Ácido Oleico		C18:1
Ácido Linoléico		C18:2

El número lipídico es una forma convencional de representar a los ácidos grasos, como por ejemplo C18:1, esto quiere decir, que el ácido posee dieciocho átomos de carbono, y el 1 es el número de insaturaciones presentes en la molécula.

Los aceites vegetales que contienen una gran cantidad de monoinsaturaciones son materias primas potenciales para la preparación de bases lubricantes, por ejemplo, aceite de canola, oliva, girasol con alto contenido de ácido oleico son consideradas materias primas para producir combustibles, lubricantes y polímeros biodegradables (Lathi & Mattiasson, 2007).

2.2.2. Aceite de Palma

El aceite de palma es una grasa vegetal, que proviene de la pulpa de la fruta de la palma africana, esta planta lleva por nombre científico *Elaeis guineensis jacquin*, el aceite se obtiene al extraer o comprimir la fruta de la palma, y su color depende del proceso de extracción y refinación. Este aceite es considerado como el segundo en volumen de producción a nivel mundial, sólo es superado por el aceite de soya (Gunstone, 2011).

El aceite de palma se emplea en diversas aplicaciones cotidianas, cerca del 80% de la producción mundial de aceite es destinada a la industria alimenticia, como por ejemplo: margarinas, chocolates, aceite de cocina, entre otros; el resto es utilizado en las industrias de los cosméticos, jabones, detergentes, velas, farmacéuticas, lubricantes, entre otras. El aceite de palma se utiliza en la fabricación de acero inoxidable, tinta para zapatos, tinta de impresoras, en lubricantes sintéticos y aditivos, velas, concentrados minerales, entre otros. Se usa además, en la industria textil, en la producción de ácidos grasos, vitaminas, en la industria metalúrgica del acero y aluminio (Gunstone, 2011).

A. Composición Química

La palma se le conoce como palma africana debido a que se originó en África occidental, de ella ya se obtenía subproductos hace 5.000 años. El aceite de palma está compuesto en su mayoría por ácido oleico y palmítico, aproximadamente de 40% y 44%, respectivamente. El aceite de palma tiene una composición equilibrada de ácidos grasos, en la que el nivel de ácidos grasos saturados es casi igual al de los ácidos grasos insaturados; además, que este aceite constituye una fuente natural de vitamina A y E. En la tabla 2, se muestra la composición másica general de los ácidos grasos de un aceite de palma (Alimentarius, 1999; Gunstone, 2011).

Tabla 2.**Composición general de los ácidos grasos del aceite de palma.**

Ácido graso	Composición (%)
Ácido láurico	0.2
Ácido mistérico	0.8
Ácido palmítico	39.0
Ácido palmitoléico	0.03
Ácido esteárico	5.0
Ácido Oleico	43.2
Ácido Linoléico	11.5
Ácido Linolénico	0.4

Fuente: (Gunstone, 2011).

B. Producción Nacional

En Latinoamérica los mayores productores son Colombia y Ecuador. Se estima que la producción de aceite de palma ecuatoriana en el año 2017, alcanzó las 593.000 toneladas métricas, dejando así un excedente alto de 375.000 toneladas métricas para la exportación y demás aplicaciones industriales (Fedapal, 2017).

2.2.3. Aceite de Canola

El aceite de canola es un aceite comestible e industrial que es producido a partir de la semilla de la colza o canola, lleva como nombre científico *Brassica napus*, posee un bajo contenido de ácido erúico. El aceite de canola es bajo en grasa saturada, posee una densidad aproximada de 0.92 g/mL, su textura es viscosa y de color pardo oscuro. Los principales países productores de aceite de canola son Estados Unidos, Brasil y Canadá, con 41.3, 31.1 y 10.9 millones de toneladas, respectivamente (Gunstone, 2011).

Las aplicaciones del aceite de canola son diversas, se emplea como insecticida, se emplea como combustible para lámparas de iluminación, como lubricante industrial para fabricar jabón y hule, además que es bueno para cocinar. Las propiedades biodegradables del aceite en estado natural motivaron su utilización en productos como los herbicidas y lubricantes. Puede servir igualmente como carburante si el motor se modifica para este uso (Gunstone, 2011).

Transformado químicamente, el aceite de colza puede ser empleado en los envases de alimentos, las botellas plásticas o como bases para pinturas. Los esteres metílicos son cuerpos obtenidos por esterificación del aceite vegetal. Estos se agregan a las resinas para pintura y a los productos fitosanitarios para aumentar su capacidad de resistencia a las temperaturas y hacerlos menos viscosos. También pueden reemplazar el diésel carburante (Gunstone, 2011).

A. Composición Química

El aceite de canola tiene una composición comprendida por 63% de grasas mono insaturadas, 28% de grasas poli insaturadas y 7% de grasas saturadas. El aceite de canola está constituido por ácidos grasos omega 3 y 6 equilibradamente, su composición mayoritaria son las grasas mono insaturadas, que se consideran grasas saludables. En la tabla 3, se puede visualizar la composición másica de los ácidos grasos en forma general. El aceite de canola constituye una fuente natural de vitamina E y se consume primordialmente para evitar enfermedades cardiovasculares (Alimentarius, 1999; Gunstone, 2011).

Tabla 3.

Composición general de los ácidos grasos del aceite de canola.

Ácidos Grasos	Composición (%)
Grasas Saturadas	
Ácido palmítico	4
Ácido esteárico	1.8
Ácido araquídico	0.7
Ácido behénico	0.4
Ácido lignocérico	0.2
Grasas Monosaturadas	
Ácido oleico	56.1
Ácido gadoleico	1.7
Ácido erúcico	0.6
Grasas Poliinsaturadas	
Ácido linoleico	20.3
Ácido linolénico	9.3

Fuente: (Gunstone, 2011).

B. Producción Nacional

El aceite de canola se debe importar a Ecuador, ya que no se cuenta con una producción alta en el país, pero a futuro, el gobierno tiene planeado llegar a 20 mil hectáreas de colza para la producción de aceite. Actualmente la empresa EPACEM, se encarga de la importación de aceites finos, entre estos el aceite de canola, se importan aproximadamente 3.000 toneladas al país para la normal comercialización. La empresa CANOLANDINA S.A., es la encargada del fomento, producción, extracción y refinamiento de la canola, para la comercialización del aceite en el país, alrededor de 30.000 toneladas métricas se producen en el país con un excedente de 3775 toneladas para los distintos tipos de industrias (Andina, 2009; Diego Paredes, 2011)

Proyectos comprometedores a futuro en Ecuador, sustentan que la colza se cultivará sin ningún problema, ya que la planta se adapta al clima frío y templado, lo que conlleva a que las Provincias de Cotopaxi, Tungurahua, Carchi, Imbabura, entre otras; sean las principales fuentes para la producción de aceite de canola (MAGAP, 2014).

2.2.4. Aceite de Girasol

El girasol posee como científico *Helianthus annuus*, es originario de norte América, el aceite de girasol es un aceite vegetal que se extrae del prensado de las semillas de la planta de girasol. Su textura es viscosa y de color ámbar claro; es líquido a temperatura ambiente y posee alto contenido de vitamina E. El aceite de girasol se extrae mediante disolventes como el agua, este proceso necesita de un refinado, neutralizado y desodorizado para obtener un aceite con un sabor suave y con bajo contenido de acidez (Gunstone, 2011).

El aceite de girasol se clasifica según el proceso se le haya sometido, donde cada tipo de aceite posee una diferente composición de ácido oleico y distinta aplicación comercial. El aceite de girasol posee diversas aplicaciones como aceite de cocina para aderezo de ensaladas y como ingrediente en la mantequilla. La harina de sus semillas se utiliza como alimento para animales, fertilizantes o combustible; este último, se puede mezclar con diésel para que el combustible no se congele en climas muy fríos (Gunstone, 2011; Pardo, 2002).

A. Composición Química

El aceite de girasol es comestible y está compuesto de alrededor de 14-39.4% de ácido oleico sin refinar, pero cuando el aceite es refinado la composición de ácido oleico aumenta a 70% (Alimentarius, 1999). Una ventaja importante que el aceite de girasol se refine, es que la cantidad de ácido oleico aumenta, por lo que, es más resistente a las altas temperaturas y preferible para cocinar. El ácido oleico en el aceite de girasol brinda grandes beneficios a la salud humana, ya que ayuda a prevenir el riesgo de enfermedades cardiovasculares mediante el aumento del colesterol bueno. En la tabla 4, se muestra la composición másica general de los ácidos grasos que contiene el aceite de girasol comercial (Alimentarius, 1999; Gunstone, 2011; Pardo, 2002).

Tabla 4.

Composición general de los ácidos grasos del aceite de girasol.

Ácidos Grasos	Composición (%)
Grasas Saturadas	
Ácido palmítico	5-7.6
Ácido araquídico	0.1-0.5
Ácido behénico	0.3-1.5
Ácido lignocérico	0.5
Grasas Monosaturadas	
Ácido oleico	14.0-39.4
Grasas Poliinsaturadas	
Ácido linoleico	48.3-74.0

Fuente: (Gunstone, 2011)

B. Producción Nacional

Actualmente, Argentina es uno de los mayores productores de aceite de girasol a nivel mundial, con aproximadamente 1.52 millones de toneladas. Por el momento Ecuador, no es un país productor de aceite de girasol, pero posee el clima ideal para la cultivación de girasol; en la provincia de Manabí, se pretende montar un proyecto técnico-económico para la cultivación de girasol en la zona para luego obtener aceite para diversas aplicaciones locales (Diario.ec, 2014; Moreta, 2011).

2.3. Aceite de Fusel

2.3.1. Definición

El aceite de fusel es un subproducto de la obtención de etanol, es considerada una materia prima económica y renovable ya que proviene de la fermentación del jugo de caña. Aproximadamente se obtienen de 1 a 11 litros de aceite de fusel, por cada 1000 litros de alcohol etílico destilado, la cantidad de aceite de fusel a obtenerse depende directamente del proceso de fermentación de la melaza de caña, del tiempo, la cantidad de levadura y otros componentes químicos (Kücüçük & Ceylan, 1998).

El aceite de fusel se obtiene a partir de la destilación de la melaza de caña fermentada que se denomina vino, donde se obtiene el alcohol etílico a 96 grados GL y el aceite de fusel que consta de varios productos con alto valor agregado. El aceite de fusel es un líquido viscoso de color pardo oscuro con un olor fuerte y poco agradable, se encuentran presentes mezclas de alcoholes superiores desde C₃ hasta C₅, y demás compuestos carboxílicos que se encuentren en menor composición. El rango de temperatura de ebullición de las mezclas de alcoholes en el aceite de fusel fluctúa entre 80°C y 130°C a presión atmosférica (Kücüçük & Ceylan, 1998; Patil, 2002).

2.3.2. Composición Química

La composición del aceite de fusel está directamente influenciada por la materia prima empleada en la fermentación en este caso el jugo de caña, los principales factores que afectan la composición del aceite de fusel son: el tipo de levadura o enzima, las condiciones de operación bajo las cuales se lleva a cabo la fermentación y el método de recuperación del aceite de fusel procedente de la columna rectificadora (Schicktanz, Etienne, & Steele, 1939).

En la tabla 10, se presenta el reporte de la composición en porcentaje en peso del aceite de fusel de una destilería del estado de Sao Paulo, Brasil; por medio del análisis cromatográfico (Ferreira et al., 2013).

Tabla 5.**Composición másica del aceite de fusel.**

Componentes	Composición Másica
Alcohol Isoamílico	55.7
Alcohol Activo Amílico	12.07
Isobutanol	6.71
n-Butanol	0.57
Pentanol	00.03
Propanol	00.94
Etanol	08.66
Metanol	00.02
Agua	15.31

Fuente: (Ferreira et al., 2013).

2.3.3. Usos y Aplicaciones

El aceite de fusel está constituido por varios componentes que pueden ser empleados para distintas aplicaciones, ya que poseen un alto valor agregado como el alcohol isoamílico. Por lo general, el aceite de fusel se emplea como disolvente en algunas aplicaciones industriales y en algunos países se lo quema en las centrales para generar energía eléctrica o en plantas de procesamiento. En países como Turquía, se utiliza el aceite de fusel principalmente en la desnaturalización del alcohol o también para eliminar la espuma durante la obtención de azúcar (Küçüçük & Ceylan, 1998; Kujawski et al., 2002).

Otras aplicaciones son los ésteres de los alcoholes contenidos en los aceites de fusel, que se utilizan como solventes, agentes de extracción, saborizantes, y en la industria de los plastificantes. Uno de los principales usos está en la fabricación de ésteres de ácido acético, que tienen aplicación en la industria de los saborizantes y las fragancias. Además, se emplea el aceite de fusel en la purificación de ácido fosfórico producido por el método húmedo (Küçüçük & Ceylan, 1998; Kujawski et al., 2002).

2.3.4. Alcohol Isoamílico

El alcohol isoamílico es un compuesto orgánico, es un líquido incoloro y transparente, de olor desagradable y gran inflamabilidad. El alcohol isoamílico es un alcohol primario y es uno de los ocho isómeros de los alcoholes amílicos. Es soluble en agua, alcohol y éter; su fórmula química general es $C_5H_{11}OH$. El alcohol isoamílico es un subproducto de la destilación del aceite de fusel, posee un alto valor agregado y está presente en la sidra, aguardiente, cerveza, vino y bebidas destiladas en diversos grados, se genera por la fermentación de almidones (Chemicals, 2004). Al alcohol isoamílico se le conoce también como: alcohol isopentílico, iso-pentanol, carbinol isobutílico y 3-metil-1-butanol; su estructura química se puede evidenciar en la figura 1 ("Chemoxy," 2015).

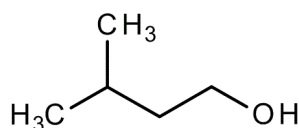


Figura 1. Estructura química del alcohol isoamílico.

2.3.5. Usos y Aplicaciones

El alcohol isoamílico se usa generalmente en la fabricación de acetona, glicerina, disolvente de aceites esenciales, resinas, agentes anticongelantes para combustibles líquidos y plastificantes. El alcohol isoamílico es un producto químico intermedio y se usa para la fabricación de ésteres orgánicos como el acetato de isoamilo, que es empleado en la industria alimentaria como aromatizante (Chemicals, 2004; "Chemoxy," 2015).

El alcohol isoamílico es un buen disolvente para la preparación de aromas de frutas sintéticas y diluyente para tintas de impresión, lacas, gomas, inhibidores y fluidos hidráulicos. La cera de parafina se disuelve en el alcohol isoamílico caliente; y varios plásticos polares y ésteres de alto peso molecular también emplean disolventes basados en alcohol isoamílico. También se utiliza para la estimación de la grasa de la leche y de los productos lácteos. Su mezcla de propiedades hace que sea adecuado para suprimir la espuma de varios procesos industriales, ya que afecta a la tensión superficial de micro-emulsiones y causa la rotura de espuma. En productos

farmacéuticos, es la materia prima inicial para un sin número de fármacos tales como Barbamil, Validol, Corvalol y nitrito de amilo ("Chemoxy," 2015).

2.3.6. Propiedades Físico-Químicas

En la tabla 6, se puede evidenciar las propiedades físico-químicas del aceite de fusel.

Tabla 6.

Propiedades físico-químicas del aceite de fusel.

Propiedades	
Estado de agregación	Líquido
Apariencia	Incoloro
Masa molecular	60,09 (Kg/Kmol)
Temperatura de fusión	185 K (-88°C)
Temperatura de ebullición	355 K (82,4°C)
Temperatura crítica	508 K (235°C)
Presión crítica	47 atm
Índice de refracción	1,376 (20°C)
Densidad	0,7863 Kg/cm ³ a 20°C

Fuente: ("Chemoxy," 2015).

2.4. Esterificación de Ácidos Grasos

La reacción de esterificación de un ácido graso o carboxílico con un alcohol, utilizando un ácido como catalizador es conocida como la esterificación de Fischer-Speier, y fue definida por primera vez en 1895 por Emil Fischer y Arthur Speier. El catalizador ácido más utilizado en la esterificación de Fischer-Speier es el ácido sulfúrico [H₂SO₄] (Padial, 2014). En la figura 2, se puede evidenciar la reacción de esterificación de Fisher-Speier.

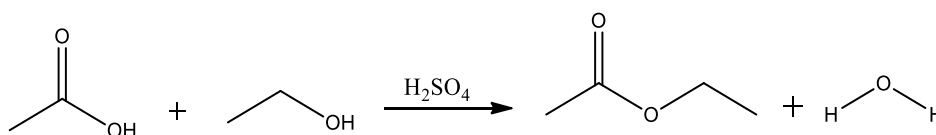


Figura 2. Reacción de esterificación de Fisher-Speier.

Fuente: (Padial, 2014).

La esterificación es una reacción química, que permite que los ácidos grasos se conviertan en ésteres (compuestos orgánicos oxigenados, que poseen una estructura R'COOR], a través de una reacción en exceso de alcohol y empleando un catalizador

ácido o enzima (Özgülsün et al., 2000a). La esterificación del éster oleo-químico es la reacción de ácidos grasos y alcohol en presencia de un catalizador ácido homogéneo o heterogéneo. La esterificación acidificada, se produce por mecanismo de adición – eliminación, que se ioniza con la protonación del ácido carboxílico para dar un ion oxonio, seguido de ataque nucleofílico de alcohol, dando como resultado la formación de enlaces éster y la liberación de agua (Mei Soon, 2014).

El catalizador es un compuesto que colabora con la reacción química, permite aumentar la velocidad de una reacción química, interviniendo en ella pero sin formar parte de los productos. Los catalizadores aceleran las reacciones químicas al donar un protón o un par de electrones, los cuales permiten que la reacción se lleve con mayor facilidad y velocidad a través de un mecanismo específico (Padial, 2014). En este caso, el ácido sulfúrico actúa como catalizador, se regenera y no es consumido en la reacción, en la tabla 7, se puede apreciar las ventajas y desventajas de la esterificación ácida, básica y enzimática.

Tabla 7.

Ventajas y Desventajas de la catálisis.

Catálisis Ácida	Catálisis Básica	Catálisis Enzimática
No se requiere que el alcohol sea anhidro	El alcohol debe ser anhidro	El alcohol debe ser anhidro
No se produce jabón	Se produce jabón	No se produce jabón
Fácil lavado con agua para separación de productos	Difícil lavado, debido a la producción de jabón	La separación es fácil, se obtiene el producto solo por filtración
Recomendado para cualquier aceite vegetal	Recomendado solo para aceites vegetales con poco contenido de ácidos grasos	Recomendado para cualquier aceite vegetal
Convierte los ácidos grasos en éster	Convierte los ácidos grasos en jabón	Convierte los ácidos grasos en éster
Rendimiento alto	Rendimiento bajo	El rendimiento depende del tipo de enzima; la reacción es selectiva
Reacción lenta	Reacción rápida	Reacción lenta
Requiere altas temperaturas	Reacciona incluso a bajas temperaturas	Requiere bajas temperaturas

Fuente: (Padial, 2014).

Como se puede notar, la catálisis ácida es la vía preferencial para el proceso de esterificación de ácidos carboxílicos, ya que se destaca de mejor manera ante otras

posibilidades de reacción que se pueden llevar a efecto.

La reacción de esterificación de interés y primordial, es la que se da entre el ácido oleico proveniente de los aceites vegetales con el alcohol isoamílico proveniente del aceite de fusel, donde se produce el éster llamado oleato de isoamilo, empleando como catalizador al ácido sulfúrico (Mishra et al., 2016). En la figura 3, se puede visualizar la reacción de esterificación de los componentes de interés.

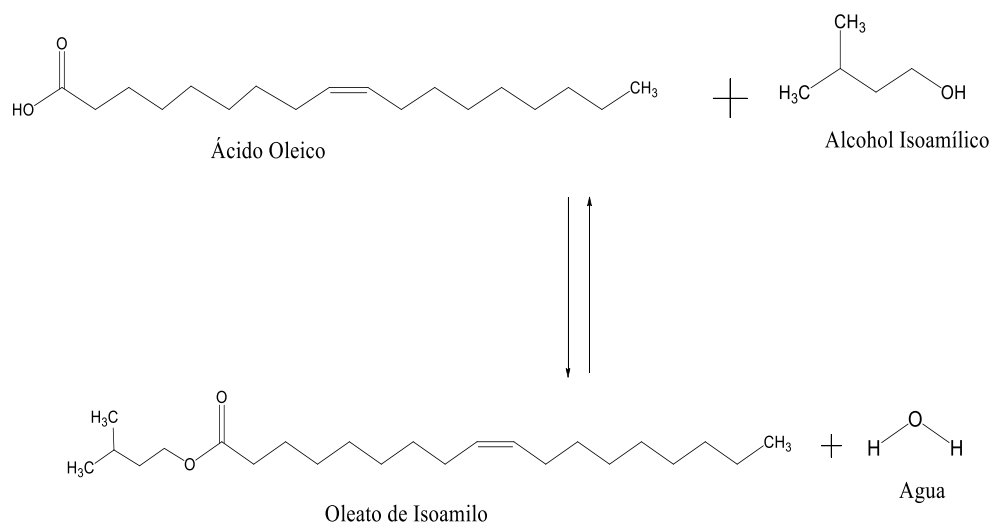


Figura 3. Esterificación del ácido oleico y alcohol isoamílico.

2.5. Aceites Lubricantes

2.5.1. Definición

Los aceites lubricantes son sustancias orgánicas que permiten reducir la fricción y el desgaste provocado por el contacto de dos superficies en movimiento a grandes presiones y temperaturas. El fin de un aceite lubricante es evitar el desgaste prolongado, minimizar la fricción entre superficies, prevenir y reducir la oxidación, actuar como aislante de suciedad, polvo y agua dependiendo el caso (Haycock & Hillier, 2004).

Un buen aceite lubricante debe poseer las siguientes características: alto punto de ebullición, bajo punto de congelamiento, alto índice de viscosidad, estabilidad térmica, prevención de la corrosión y alta resistencia a la oxidación (Haycock & Hillier, 2004).

2.5.2. Tipos de Lubricantes

Existen diversas formas de clasificar a los aceites lubricantes según su apariencia física, según el origen del aceite base o composición, según su viscosidad, entre otros. En forma general se detalla la clasificación según su origen del aceite base, ya que la base lubricante a obtenerse proviene de aceites vegetales.

Según su origen

El aceite lubricante está compuesto por lo general de una base lubricante o aceite base entre un rango porcentual de 75-85%, y de aditivos entre un rango de 15-25%, la unión de estas sustancias forman un aceite lubricante con distintas propiedades y características de trabajo (Haycock & Hillier, 2004). La base lubricante se divide en mineral y sintética.

- **Base Mineral**

Los lubricantes de origen mineral son derivados del petróleo, se obtienen a partir de la destilación fraccionada del crudo de petróleo en la fracción de 300 a 370°C, que incluyen de 20 a 40 átomos de carbono en cada molécula. Las moléculas presentes en esta fracción incluyen alcanos de cadena larga, cicloalcanos y compuestos aromáticos. Los aceites minerales se pueden clasificar a su vez en lubricantes de base parafínica y en lubricantes de base nafténica (Haycock & Hillier, 2004).

- **Base Sintética**

Los lubricantes de origen sintético son productos que se obtienen mediante síntesis por reacción química, a partir de derivados del petróleo y de aceites vegetales; poseen un alto índice de viscosidad, gran peso molecular y con características determinadas. Los lubricantes sintéticos poseen mejores características como mayor estabilidad térmica, mejor desempeño en cuanto a volatilidad y fricción, resistencia oxidativa alta, por lo que los hace idóneos a aplicaciones específicas cuando se requiere trabajar en máquinas a temperaturas muy elevadas o temperaturas muy bajas. Su desventaja principal es que el costo de producción es de cuatro veces mayor al de un aceite mineral. Sus aplicaciones están dirigidas a compresores, unidades de refrigeración, sistemas hidráulicos y de circulación, bombas de vacío, motores de dos tiempos y cuatro tiempos (Sanz Tejedor, 2014; Shell, 2004).

Existen varios tipos de lubricantes sintéticos:

Hidrocrack: Es una base sintética de origen orgánico, que se obtiene de la hidrogenación de la base mineral mediante el proceso de hidrocracking.

Polialfaolefinas (PAO): Es una base sintética que se añade un compuesto químico denominado poli alfa olefina a la base sintética por hidrocrack.

Ester: Es una base sintética que no deriva del petróleo, ya que proviene de la reacción de un ácido graso con un alcohol. Por lo general se denominan lubricantes biodegradables a este tipo de aceites de esta base (Shell, 2004).

2.6. Bases Lubricantes

2.6.1. Definición

Las bases lubricantes son aceites que provienen de distintas materias primas como aceites vegetales, grasas animales y derivados del petróleo, se les conoce también como aceites base. Las características de las bases lubricantes son fundamentales en varias aplicaciones industriales, sobre todo a la hora de fabricar el aceite terminado. Una base lubricante puede proceder de aceites vegetales, y estar conformado por ésteres, diésteres, ésteres de poliol, trimelitados, ftalatos; los cuales son considerados como bio-lubricantes, debido a que el término bio-lubricante engloba a todos los lubricantes capaces de degradarse en el medio ambiente y que no son tóxicos para el ser humano (Mei Soon, 2014).

El término biolubricante apareció por primera vez en Portugal en 1991, bajo el contexto de la creación del primer aceite biodegradable y por la organización europea Eco-Label en 1992, estos lubricantes son considerados como ésteres oleo químicos sintéticos derivados de plantas y animales mediante esterificación o transesterificación (Rudnick, 2008).

Los países de Europa por medio de sus actuales gobiernos, han incentivado económicamente a desarrollar programas en la investigación de materiales basados en materias primas renovables o naturales, con el fin de reemplazar productos comerciales para uso industrial, por lo que se ha logrado obtener aceites biodegradables con un alto

potencial de responsabilidad social y medioambiental (Rudnick & Erhan, 2013). Los lubricantes biodegradables se obtienen de aceites vegetales de plantas como la palma, la canola o colza, soya, girasol, maíz, coco, entre otros; estos aceites poseen ácidos grasos con composiciones altamente considerables. Los lubricantes de origen sintético poseen la capacidad de degradarse hasta un 80%, presentan baja toxicidad para el ser humano y no contamina el medio ambiente. Sin embargo, se ha demostrado que los ésteres sintéticos poseen una alta biodegradación bajo condiciones anaerobias (vive sin oxígeno] y aerobias (Albarracín & Pinzón 2004; Mei Soon, 2014; Rudnick, 2008).

2.6.2. Usos y Aplicaciones

Los bases lubricantes tienen diversas aplicaciones industriales, automotrices y aeronáuticas. Se emplean como lubricantes para: compresores, maquinaria textil, motores de automoción (dos tiempos] y marinos, sistemas hidráulicos, engranajes, en la fabricación de grasas que deben operar en rangos de temperatura muy amplios. Se emplean también como fluidos hidráulicos de alta temperatura, y en pequeñas cantidades se utilizan como aditivos en otros aceites minerales (Sanz Tejedor, 2014; Shell, 2004).

2.6.3. Propiedades de las bases lubricantes

Las bases lubricantes poseen propiedades físico-químicas únicas como baja viscosidad, alto índice de viscosidad, alto punto de inflamabilidad y estabilidad oxidativa. Para una base lubricante, las propiedades físico-químicas más importantes son la densidad, color, el punto de inflamación, el punto de escurrimiento, la viscosidad cinemática a diferentes temperaturas, el índice de viscosidad y la cantidad de acidez; todas estas propiedades se rigen bajo la organización A.S.T.M. (American Society for Testing and Materials]. La Sociedad Americana de Pruebas y Materiales (A.S.T.M.] es una organización que establece criterios y métodos para estandarizar los niveles de desempeño y además de definir los límites de ensayos (Nemestóthy et al., 2012).

El Instituto Ecuatoriano de Normalización (INEN2029), basa su normativa en los criterios A.S.T.M.; para lo cual se establece la norma NTE INEN 2029 sobre “Bases lubricantes para uso automotor”; esta norma establece los requisitos que deben cumplir las bases lubricantes provenientes del petróleo y se muestran en la tabla 8 los

requisitos con sus métodos de ensayo (INEN2029, 1995). El anexo 1, muestra la norma INEN 2029, con sus requisitos y rangos de clasificación para las bases lubricantes.

Tabla 8.

Requisitos requeridos por la norma NTE INEN 2029.

REQUISITOS	MÉTODOS DE ENSAYO
Viscosidad Cinemática	NTE INEN 810
Índice de Viscosidad	ASTM D 2 270
Punto de Inflamación	NTE INEN 808
Punto de Escurrimiento	NTE INEN 1 982
Determinación del Color	ASTM D 1 500
Acidez Total	ASTM D 974
Contenido de Cenizas	ASTM D 482
Contenido de agua	ASTM D 95
Policíclicos aromáticos	NT IP 346

Fuente: (INEN2029, 1995).

A. Densidad

La densidad es una propiedad física importante, donde se relaciona la masa de una sustancia o sólido con respecto al volumen que ocupa. En los aceites lubricantes, la densidad es inferior a la unidad, es decir, menor a la densidad del agua por lo que tiende a flotar sobre el agua, por lo general se representa con la griega rho (ρ). La densidad depende directamente de la temperatura, sus unidades en el sistema internacional es kilogramos por metro cúbico (Stepina & Vesely, 1992). La densidad se mide mediante un instrumento de vidrio denominado picnómetro, el cual determina la viscosidad en base a su volumen de referencia y la masa del líquido que ocupa dicho volumen.

B. Viscosidad Cinemática

La viscosidad es una propiedad importante de los fluidos lubricantes, ya que indica la resistencia a fluir y está relacionada con la temperatura, la velocidad de corte

y el espesor de la película del aceite. A los aceites lubricantes se los considera como una serie de capas de fluido superpuestas entre sí, la viscosidad del aceite es una medida de la resistencia al flujo entre las capas individuales. Un valor alto de viscosidad corresponde a una alta resistencia a fluir, mientras que un valor bajo de viscosidad corresponde a una baja resistencia al flujo. La viscosidad se relaciona inversamente con la temperatura, también se ve afectada por la presión; una presión más alta hace que aumente la viscosidad, y posteriormente también aumenta la capacidad de carga del aceite. Esta propiedad permite que los aceites se empleen para lubricar maquinaria pesada. La capacidad de carga también aumenta a medida que aumenta la velocidad de operación de la maquinaria lubricada (Salimon et al., 2014; Stepina & Vesely, 1992).

La viscosidad absoluta o dinámica se determina midiendo directamente el esfuerzo cortante y la velocidad de cizallamiento o tangencial, y se expresa en centipoises (cP). En la industria petrolera, es común usar la viscosidad cinemática, que es la viscosidad absoluta dividida por la densidad del aceite que se prueba. La viscosidad cinemática se expresa en centistokes (cSt o $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). La viscosidad en centistokes se mide convencionalmente a dos temperaturas estándar: 40 ° C y 100 ° C, mediante el uso de viscosímetros calibrados de vidrio que poseen un capilar diferente para cada sustancia a medirse, esto se realiza según la norma ASTM D445 (INEN2029, 1995; Stepina & Vesely, 1992).

C. Índice de Viscosidad

El índice de viscosidad es una medida de variación que cambia en función de la temperatura, se mide la variación de viscosidad en dos temperaturas distintas a 40°C y 100°C, por lo tanto, cuando el índice de viscosidad es alto, es beneficioso el encendido para los motores de combustión interna, generalmente cuando las temperaturas ambientales son bajas. El índice de viscosidad se le asigna las letras VI, además se puede clasificar de la siguiente forma: VI bajo – inferior a 35; VI medio – entre 36 a 80; VI alto – entre 81 a 110; VI muy alto – 111 a 125 y VI súper alto – por encima de 125. Un alto índice de viscosidad indica pequeños cambios en la viscosidad del aceite con la temperatura. Un índice de viscosidad bajo indica cambios de alta viscosidad con la temperatura. Por lo tanto, se puede esperar que un fluido que tiene un alto índice de viscosidad experimente muy pocos cambios en la viscosidad con

temperaturas extremas y se considere que tiene una viscosidad estable (Stepina & Vesely, 1992).

Se puede esperar que un fluido con un bajo índice de viscosidad experimente un cambio significativo en la viscosidad a medida que la temperatura fluctúa. El índice de viscosidad se puede calcular mediante la ecuación proporcionadas por la norma ASTM D2270 y demás valores tabulados (INEN2029, 1995).

D. Punto de Inflamación

El punto de inflamación es la temperatura mínima a la cual el lubricante emite el suficiente vapor, de manera que se forma una mezcla con el aire para que pueda quemarse por medio de una llama. El punto de inflamación es útil para determinar la volatilidad de los lubricantes y la resistencia al fuego. El punto de inflamación puede usarse para determinar los requisitos de temperatura de transporte y almacenamiento para los lubricantes. Los fabricantes pueden usar el punto de inflamación para detectar la posible contaminación del producto. Esta propiedad se puede medir mediante el procedimiento descrito en la norma ASTM D92 (INEN2029, 1995; Stachowiak & Batchelor, 2013).

E. Punto de Ecurrimiento

El punto de escurrimiento es la temperatura más baja a la que fluirá el aceite lubricante. Esta propiedad es crucial para los aceites que deben fluir a bajas temperaturas. Una regla práctica comúnmente utilizada, se da cuando se seleccionan aceites para asegurar que el punto de vertido sea al menos 10°C más bajo que la temperatura ambiente más baja anticipada. El punto de escurrimiento se puede medir sometiendo el lubricante a bajas temperaturas, donde se irá congelando hasta un punto en el que no pueda fluir; este procedimiento lo relata la norma ASTM D97 (INEN2029, 1995; Stachowiak & Batchelor, 2013).

F. Color ASTM

El color ASTM determina el color mediante el uso de una carta colorimétrica estandarizada, con todos los colores de las bases lubricantes y los valores ajustados a cada color; esta propiedad se lo realiza en forma visual, la determinación del color de las bases lubricantes se hace principalmente para fines de control de fabricación y es

una característica importante de calidad, ya que el color es fácil de observar por parte del fabricante y usuario del producto. Cuando el rango de color de un producto determinado es conocido, una variación fuera del rango establecido puede indicar una posible contaminación con otro producto, esta propiedad se establece bajo la norma ASTM D1500 (INEN2029, 1995).

G. Acidez Total

El índice de acidez o acidez total es una medida de la cantidad de hidróxido de potasio requerida para neutralizar el ácido contenido en un lubricante por gramos de muestra. Los ácidos se forman cuando los aceites se oxidan con el tiempo y el servicio. El índice de acidez para una muestra de aceite es indicativo de la edad del aceite y se puede usar para determinar cuándo se debe cambiar el aceite. Esta propiedad se debe llevar a cabo mediante titulación, el procedimiento se describe en la norma A.S.T.M. D974 (INEN2029, 1995; Stachowiak & Batchelor, 2013).

H. Contenido de Cenizas

El contenido de cenizas es una propiedad donde el lubricante presente una cierta cantidad de material no combustible que puede determinarse midiendo la cantidad de ceniza restante después de la combustión del lubricante. Para determinar la cantidad de ceniza, la muestra de lubricante se quema en crisoles. Por las altas temperaturas que trabajan las muflas, el residuo que queda se muestra como un porcentaje de la muestra original, esto lo describe la norma A.S.T.M. D482 (INEN2029, 1995; Stachowiak & Batchelor, 2013).

I. Contenido de Agua

Esta propiedad determina la cantidad de agua contenida en un lubricante, y puede ser expresada en porcentaje en peso o partes por millón en volumen, según la norma A.S.T.M. D95, la cual describe que se debe destilar un volumen considerable de lubricante, ya que el agua se considera un problema de vital importancia en la oxidación (INEN2029, 1995; Stachowiak & Batchelor, 2013).

J. Policíclicos Aromáticos

El método para determinar los poli cíclicos aromáticos es mediante la norma del Instituto del Petróleo IP 346, la cual mide el porcentaje en peso de compuestos

extraídos con el lubricante de prueba en extracción con Dimetil Sulfoxido (DMSO), esta norma permite determinar el porcentaje de poli cíclicos aromáticos en una muestra de lubricante, ya que estos compuestos causan cáncer en la dermis de los usuarios (INEN2029, 1995; Stachowiak & Batchelor, 2013).

K. Corrosión

La tendencia a la corrosión es la capacidad de un lubricante a formar óxido en una superficie metálica, por ende se debe determinar si corroe al metal; para ello se cuenta con la norma A.S.T.M. D130, la cual permite comparar con estándares de corrosión una lámina de cobre bajo ciertas condiciones con el lubricante a evaluarse (Stachowiak & Batchelor, 2013).

L. Estabilidad Oxidativa

La estabilidad oxidativa es la capacidad de un lubricante a iniciar la formación de óxido, siempre y cuando la temperatura aumente y se cuente con una atmosfera de oxígeno. Los factores que más contribuyen a la oxidación son la temperatura, los contaminantes, la presión, la agitación, presencia de agua o el contacto con superficies metálicas. Una baja estabilidad oxidativa indica que el aceite se oxida rápidamente durante su uso y provoca daños permanentes. Para el estudio de la estabilidad oxidativa, se empleara el equipo DSC (Calorimetría diferencial de barrido) para determinar la temperatura de inicio de oxidación (Mendoza et al., 2011; Rudnick & Erhan, 2013).

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es un método rápido que permite medir los cambios que se producen en los productos sintetizados y materias primas a temperaturas elevadas. El objetivo de la estabilidad oxidativa es cerciorarse de que los productos obtenidos o modificados cumplan con las normas de calidad estandarizadas, conservando las propiedades y apariencia, cuando se almacenan en las condiciones convenientes. La oxidación o el envejecimiento acelerado es un método empleado para pronosticar deterioro natural de los productos durante el transcurso del tiempo.

2.7. Contenido de Esteres

La caracterización del aceite de fusel, aceites vegetales y lubricantes, se lo realiza por medio de la técnica GC-MS, está técnica permite acoplar un cromatógrafo

de gases y un espectrómetro de masas, para determinar y reconocer todos los componentes que están presentes en el aceite, además de las concentraciones de cada componente. La cromatografía de gases es una de las técnicas más empleadas para el análisis cualitativo y cuantitativo de los componentes de una muestra. Esta técnica se usa mucho para establecer la pureza de los compuestos orgánicos e identificar componentes en muestras, mediante un cromatograma que proporciona datos acerca de cada especie de la muestra (Skoog, West, Foller, & Crouch, 2004).

La espectrometría de masas es una técnica que permite un análisis elemental múltiple y determinaciones de proporciones de radioisótopos, además que permite detectar elementos por debajo de concentraciones en partes por billón, ya que posee una alta resolución. La técnica de GC-MS necesita una pequeña cantidad de muestra, esta muestra ingresa al cromatógrafo de gases y se separa en la columna de cromatografía, todos los componentes de la muestra son detectados por el espectrómetro de masas, en forma de picos cromatográficos y se identifica por medio de su espectro de masa (Skoog et al., 2004). En la figura 4, se puede observar un espectro del aceite de fusel de Colombia.

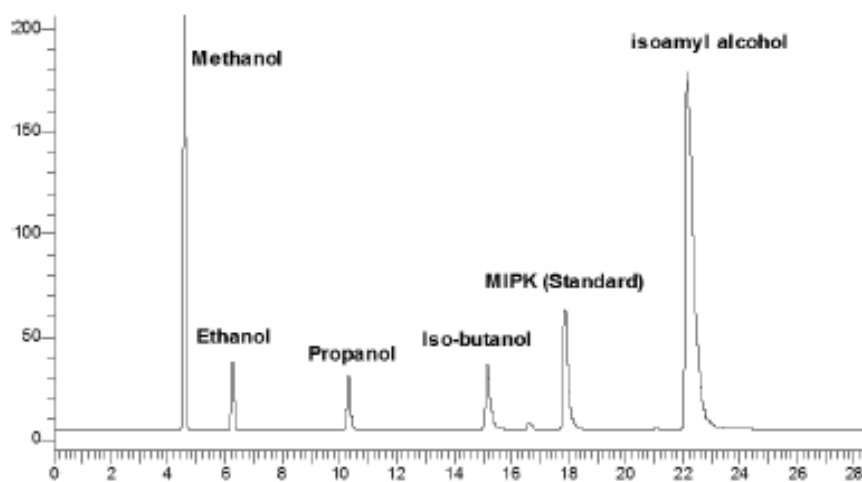


Figura 4. Cromatograma del aceite de fusel por GC.

Fuente: (Montoya et al., 2016).

2.8. Diseño Experimental

2.8.1. Aspectos Generales

El diseño experimental es una herramienta útil que permite obtener información con el menor número de experimentos. El diseño experimental es un proceso metodológico para planear el estudio de un problema, de tal forma que se recolecte la información adecuada que pueda analizarse con métodos estadísticos que permitan obtener conclusiones significativas de las muestras. El error experimental está sujeto a los datos recopilados que van con el planteamiento del problema y el análisis estadístico es la única metodología para corroborar dicho error. Cualquier problema experimental está conformado por dos aspectos como el diseño del experimento y el análisis estadístico de los datos (Montgomery, 1991).

El principio básico del diseño experimental es la realización de réplicas, está posee dos propiedades como es la estimación del error y la utilización de la media muestral. La estimación del error es una medida básica para determinar si los datos recolectados son en realidad estadísticamente diferentes. La medida muestral permite estimar el efecto de un factor en el experimento, las réplicas permiten al investigador obtener una estimación más precisa de los datos recolectados. Hay una gran diferencia entre réplicas y mediciones repetidas (Montgomery, 1991).

La identificación y formulación del problema, en esta fase del diseño experimental se trata de encontrar los problemas o preguntas específicas que traten en el experimento. La elección de los factores, niveles y rangos, en esta segunda fase se consideran los factores que pueden repercutir en el desarrollo de un proceso o sistema, el investigador debe enfocarse en los factores potenciales o perturbadores, ya que son las variables en juego en el experimento y son objeto de estudio. La selección de la variable de respuesta, en esta fase el investigador debe tener la certeza que la variable a tomarse en cuenta proporcione información útil para el proceso experimental. La elección del diseño experimental, en esta fase se consideran los tamaños de muestra o número de réplicas, la selección de un orden de corridas adecuado para los ensayos experimentales y el dominio de la formación de bloques u otras restricciones en la aleatorización (Montgomery, 1991).

La fase de realización del experimento, en esta se lleva a cabo el experimento monitoreando el proceso con el objetivo de asegurarse que todo se realice correctamente conforme a lo planeado. En la fase de análisis de datos, se deben emplear técnicas estadísticas para analizar datos con el objetivo de que las conclusiones y resultados sean sólidos. La fase final del diseño experimental es la obtención de conclusiones y recomendaciones acerca de los resultados obtenidos durante el experimento, se los puede realizar en forma gráfica o escrita (Montgomery, 1991).

2.8.2. Diseño Experimental de un solo factor

Para el análisis estadístico ANOVA se toma en cuenta el de una vía o un solo factor, mediante el diseño de completamente aleatorio de efectos fijos. El análisis de la varianza o ANOVA (del inglés analysis of variance) es un procedimiento estadístico que permite dividir la variabilidad observada en componentes independientes que pueden atribuirse a diferentes causas de interés. Es una técnica estadística para comparar más de dos grupos, es decir un método para comparar más de dos tratamientos y la variable de estudio o variable respuesta es numérica.

Para el caso del rendimiento de las reacciones de esterificación del oleato de isoamilo, se dispone de tres tipos de aceites que son los tratamientos o niveles; con 3 medidas experimentales por cada tratamiento. Es decir, estamos interesados en contrastar el efecto de un solo factor, que se presenta con tres niveles, sobre la variable respuesta. Nos interesa saber si el rendimiento de las reacciones de esterificación son iguales en los tres tipos de aceites vegetales, para ello se toma en cuenta el siguiente contraste de hipótesis:

$$H_0 = \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 \quad \text{ó} \quad H_1 = \mu_i \neq \mu_j$$

Es decir, contrastamos que no hay diferencia en las medias de los tres tratamientos frente a la alternativa de que al menos una media difiere de otra. En este modelo, que estudia el efecto que produce un solo factor en la variable respuesta, la asignación de las unidades experimentales a los distintos niveles del factor se debe realizar de forma completamente al azar. Este modelo, junto con este procedimiento de asignación, recibe el nombre de Diseño Completamente Aleatorizado y está basado en el modelo estadístico de Análisis de la Varianza de un Factor o una Vía. Para aplicar

este diseño adecuadamente las unidades experimentales deben ser lo más homogéneas posible.

Se puede formalizar de manera general para cualquier experimento unifactorial, suponiendo que un factor con I niveles y para el nivel i -ésimo se obtienen n_i observaciones de la variable respuesta. La ecuación 1, representa el modelo para el diseño unifactorial:

$$y_{ij} = \mu + \tau_i + u_{ij} , \quad i = 1, \dots, I ; j = 1, \dots, n_i. \quad \text{Ec. 1}$$

Donde:

Y_{ij} : es la variable aleatoria que representa la observación j -ésima del i -ésimo tratamiento (Variable respuesta).

μ : es un efecto constante, común a todos los niveles del factor, denominado media global.

τ_i : es la parte de Y_{ij} y debida a la acción del nivel i -ésimo, que será común a todos los elementos sometidos a ese nivel del factor, llamado efecto del tratamiento i -ésimo.

u_{ij} : son variables aleatorias que engloban un conjunto de factores, cada uno de los cuales influye en la respuesta sólo en pequeña magnitud pero que de forma conjunta debe tenerse en cuenta. Es decir, se pueden interpretar como las variaciones causadas por todos los factores no analizados y que dentro del mismo tratamiento variarán de unos elementos a otros. Reciben el nombre de perturbaciones o error experimental.

El objetivo es estimar el efecto de los tratamientos y contrastar la hipótesis de que todos los niveles del factor producen el mismo efecto, frente a la alternativa de que al menos dos difieren entre sí. Para ello, se supone que los errores experimentales son variables aleatorias independientes igualmente distribuidas según una Normal de media cero y varianza constante. En este modelo se distinguen dos situaciones según la selección de los tratamientos: modelo de efectos fijos y modelo de efectos aleatorios. En el modelo de efectos fijos, el experimentador decide que niveles concretos se van considerar y las conclusiones que se obtengan sólo son aplicables a esos niveles, no pudiéndose hacer extensivas a otros niveles no incluidos en el estudio.

CAPÍTULO III

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. Introducción

En el presente capítulo, se detalla las tres fases que se plantearon para obtener las bases lubricantes. La primera fase trata sobre la deshidratación del aceite de fusel, la caracterización, contenido de aceites vegetales y el aceite de fusel y la obtención de los ácidos grasos libres. La segunda fase trata sobre esterificación de los ácidos grasos libres con el aceite de fusel deshidratado incluyendo la filtración y purificación de bases lubricantes. La última fase trata sobre la caracterización físico-química de las bases lubricantes en base a la norma NTE INEN 2029. En la figura 5, se puede observar el procedimiento que se llevó a cabo para la obtención de las bases lubricantes.

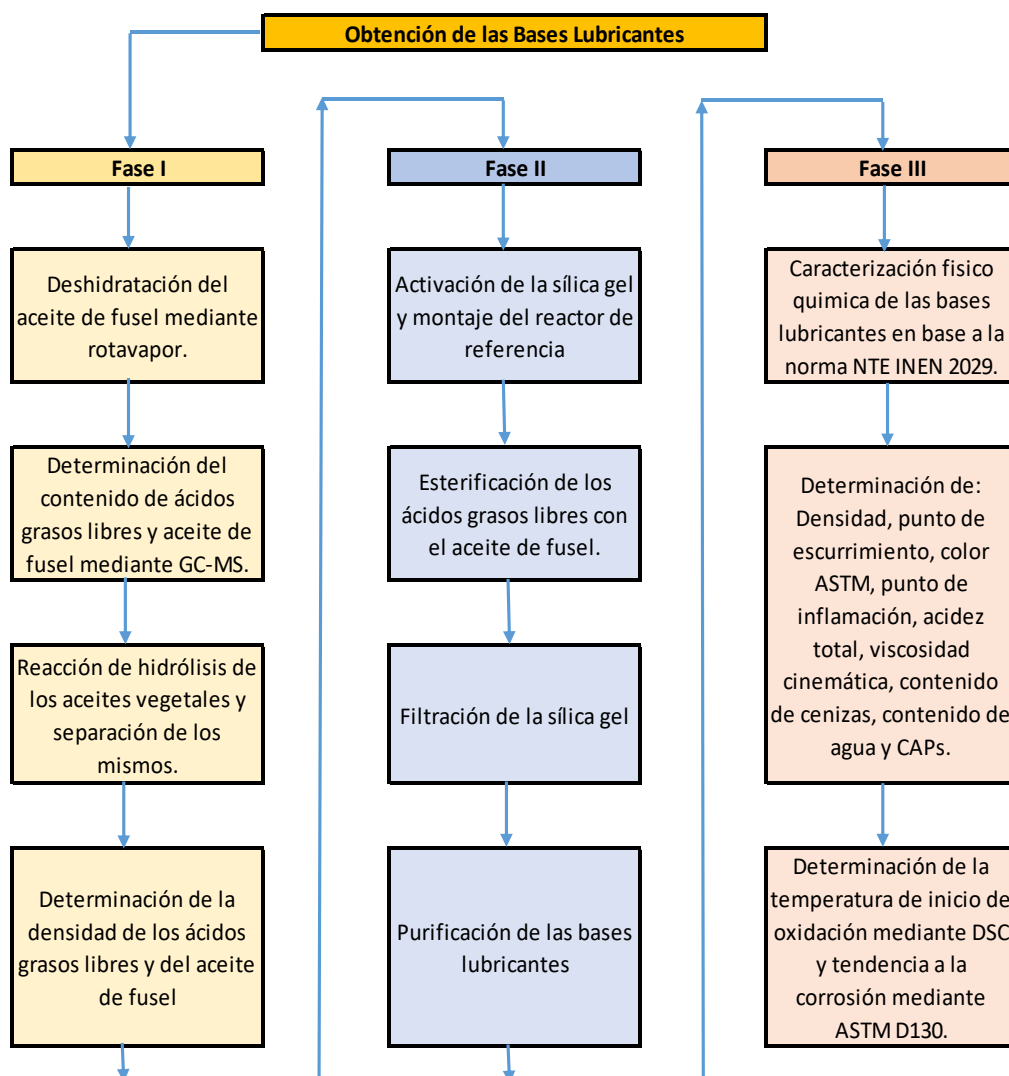


Figura 5. Marco Metodológico.

3.2. Materiales y equipos

Los diferentes tipos de materiales y equipos utilizados para llevar a cabo el trabajo experimental de esta investigación se detallan a continuación:

3.2.1. Reactivos

1. Aceite de fusel proporcionado por la empresa ALCOPESA S.A. Latacunga, Ecuador.
2. Sal industrial en grano, 1 Kg.
3. Aceite de Palma DANOLIN FRI 3317, proveedor DANEC S.A., color

amarillo, 10 L.

4. Aceite de Girasol, proveedor DANEC S.A., color amarillo pálido, 2 L.
5. Aceite de Canola, proveedor DANEC S.A., color amarillo pálido, 2 L.
6. Di-metil-Sulfóxido DMSO, 99.9% pureza, marca Fisher Scientific, origen China, 100 mL.
7. Acetona, pureza: grado analítico, marca Merck.
8. Etanol, pureza: 99.8%, marca PanReac AppliChem, 5 L.
9. Ciclohexano, pureza 99,9%, marca Merck, 5 L.
10. Ácido Sulfúrico, pureza: 95%-97%, marca: Merck, 5 L.
11. Sulfato de Sodio anhidro, pureza: grado analítico, marca Merck, 1 Kg.
12. Sílica gel con indicador amarillo, pureza: 98.8%, marca SorbTech, 1 Kg.
13. Hidróxido de Potasio, pureza: grado analítico, marca Merck, 1 Kg.
14. Hidróxido de Bario, pureza: grado analítico, marca Merck, 1 Kg.
15. Alcohol isopropílico, pureza: 99.9%, marca Merck, 5 L.
16. Tolueno, pureza 99.9%, marca Merck, 5 L.
17. Indicador naranja de metilo, pureza: 0.1%, marca Gatt Koller, 250 mL.
18. Gas Helio, pureza 99.9%, marca Linde, 8 m³.
19. Glicerina, pureza comercial, 3 L.

3.2.2. Equipos

1. Viscosímetro Opaque Cannon-Fenske, marca Cannon, tamaño de capilar 100.
2. Cromatógrafo de gases, marca PerkinElmer Clarus 680.
3. Espectrómetro de masas, marca PerkinElmer Clarus SQ 8 T.
4. Flash Point Tester, marca Herzog HFP 380.
5. Mufla, marca Thermo Scientific F47954.
6. DSC 1 (Calorímetro de Barrido Diferencial), marca Mettler Toledo.
7. Agitador Magnético con Plancha de Calentamiento Análogo, marca Boeco.
8. Rota vapor, marca Boeco RVO 400 SD.
9. Centrífuga, marca Boeco modelo C-28 A.
10. Baño María, marca Boeco modelo PWB-8.

3.3. Fase I: Caracterización y Preparación de reactivos

3.3.1. Deshidratación del aceite de fusel

Para la deshidratación del aceite de fusel, se requiere de varios procesos que se detallan a continuación.

El aceite de fusel se recolecta en un balón aforado de dos litros con tapa. Se mide 150 mL de aceite fusel en vaso precipitado, para luego trasvasarlo a un embudo de decantación, seco y limpio. Se prepara con antelación una solución salina en agua al 35%, con un volumen de 500 mL, se agita por varios minutos hasta que la sal en grano se disuelva en el agua por completo. Se toman 100 mL de la solución salina y se agrega al embudo de decantación, se agita fuertemente para homogenizar y se deja reposar durante 5 minutos. Las fases acuosa y orgánica se separan durante el transcurso del tiempo como se muestra en la figura 6, con cuidado se separa la fase acuosa ya que en esta fase se encuentran los alcoholes superiores.



Figura 6. Separación de fases del aceite de fusel tratado.

La fase acuosa se introduce en otro embudo de decantación limpio y seco, para nuevamente realizar un lavado con la solución salina con el mismo volumen de 100 mL y su posterior separación. Repetidamente se realiza este proceso hasta conseguir un volumen de 4 litros de fase acuosa. Posterior a esto, se toman 500 mL de la fase acuosa y se llevan al equipo rota vapor, el cual permite separar los alcoholes de la solución salina manteniendo las condiciones de presión reducida de 350 mbar a una temperatura de 100°C.

Se recupera el líquido de alrededor de 420 a 440 mL aproximadamente, esta fracción se denomina cabezas y está constituida por agua y alcoholes superiores libres de los componentes orgánicos y de la solución salina; y la fracción sobrante se denominan colas, esta fracción se constituye por la solución salina y los demás componentes orgánicos del aceite de fusel. Se realiza nuevamente la separación de la fracción de las cabezas mediante el equipo rota vapor, para el segundo proceso se establecen las condiciones de presión reducida de 450 mbar a una temperatura de 85°C. De igual forma, la última separación se realiza a 290 mbar de presión reducida a una temperatura de 132°C, consiguiéndose un volumen aproximado de 200 a 220 mL de aceite deshidratado, esto se repite hasta conseguir alrededor de 2 litros de aceite de fusel deshidratado.

3.3.2. Contenido de ácidos grasos y aceite de fusel

A. Contenido de alcoholes del aceite de fusel

Para el contenido de alcoholes presentes en el aceite de fusel, se emplea la técnica de GC-MS en forma cualitativa y cuantitativa, para lo cual se prepararan las muestras de aceite de fusel. El proceso de preparación empieza con el secado de sulfato de sodio anhidro de aproximadamente 100 gramos, durante 2 horas a 110°C en una estufa de calentamiento. Luego de esto, se toman 5 mL de aceite de fusel deshidratado en una jeringa de 20 mL, previamente colocado una pequeña cantidad de algodón y encima aproximadamente unos 4 a 5 gramos de sulfato de sodio anhidro. Esto se realiza con el fin de absorber la mayor cantidad de agua que posea el aceite de fusel, ya que el agua no puede ingresar al cromatógrafo de gases. Con el embolo de la jeringa se impulsa al aceite de fusel a través del sulfato de sodio anhidro, para que se filtre entre estos componentes y se recolecte en una recipiente de plástico de 50 mL, para ser manipulado bajo la centrifuga durante 25 minutos. Transcurrido el tiempo, se trasvasa el líquido con cuidado a los viales de 2 mL con ayuda de una pipeta automática, por último se sella con la tapa de aluminio. Para determinar en forma cuantitativa la cantidad de alcohol isoamílico, se prepara una curva de calibración con alcohol isoamílico en acetona, con variaciones de 0%, 20%, 40%, 60%, y 80%.

Por último, se procede a ingresar los viales y manipular la computadora con el software de control TurboMass del GC-MS, antes de esto se introdujeron las condiciones en el equipo y el método para su correcta separación de los componentes en la columna. Las condiciones óptimas empleadas fueron tomadas de la investigación de la empresa Agilent Technologies (Eberhardt R. & Allen K., 2003). La determinación de los componentes del aceite de fusel, se reconocieron mediante los tiempos de retención; luego se obtuvo el reporte cualitativo del software y con ayuda de Excel se obtuvo la curva de calibración, se obtuvo la ecuación de la recta y con el área de cada pico se pudo obtener la composición verdadera del aceite de fusel.

B. Contenido de ácidos grasos de los aceites vegetales

Para el contenido de ácidos grasos libres presentes en los aceites vegetales, se emplea la técnica de GC-MS en forma cualitativa y cuantitativa, para lo cual se prepara las muestras de aceites que van a ser analizadas en el equipo. El proceso de preparación comienza por la realización de una solución de hidróxido de potasio en metanol en un volumen de 10 mL a una concentración de 2M, para lo cual se realizan los respectivos cálculos estequiométricos. En un vial de vidrio con tapa enroscada de 5 mL, se coloca 1 mL de aceite canola y se añade 2 mL de la solución de hidróxido de potasio 2M; luego de ello se agita suavemente por 15 segundos y se deja reposar durante 15 minutos para que las fases se separen.

Se toman 10 μL de la solución superior clara y 400 μL de n-hexano y se colocan en vial de 2 mL del GC-MS, donde se introduce acetona hasta completar el volumen del vial, por último se sella con la tapa de aluminio. Para el caso de los aceites vegetales de girasol y palma, se coloca 0.25 mL de aceite y se añade 2 mL de hexano; se agita y se añade con 0.5 mL de hidróxido de potasio concentración 1M; posterior a esto se agita durante 15 segundos y se deja reposar durante 15 minutos. Transcurrido el tiempo, se toman 100 μL con 1000 μL de acetona y se colocan en el vial para el GC-MS.

Por último, se procede a ingresar los viales y manipular la computadora con el software de control del GC-MS TurboMass, antes de ello se coloca las condiciones en el equipo y el método para su correcta separación de los componentes en la columna (Cert, Moreda, & Pérez-Camino, 2000). Las condiciones que se implementaron en el equipo de cromatografía acoplado con un espectrómetro de masas se pueden

evidenciar en el anexo 2 y 3.

Para determinar la composición de los ácidos grasos, se emplea el método de normalización de áreas, el cual relaciona el área de cada componente reconocido por el equipo con el área total del cromatograma, así se obtiene una composición relativa de cada ácido graso.

3.3.3. Reacción de Hidrólisis de los aceites vegetales

Para la reacción de hidrólisis de los aceites vegetales, se basó en la investigación desarrollada por Adrián Padron Moreno, el cual obtuvo ácidos grasos libres de varios aceites vegetales. El proceso comienza por la preparación de la solución de ácido sulfúrico al 30% en agua en un volumen de 500 mL; luego se precalienta 200 mL agua destilada a 70°C en un vaso de precipitación adecuado, también precalienta 100 mL de aceite vegetal y se agrega 110 gramos de glicerina.

La mezcla se mantiene agitada ligeramente y calentada hasta 120°C durante 20 minutos; luego de ello, se deja enfriar durante 5 minutos. Transcurrido el tiempo, se añade 200 mL de agua caliente con mucho cuidado, y también 50 mL de la solución de ácido sulfúrico al 30% lentamente, esta mezcla se debe que calentar hasta 120°C durante 30 minutos, hasta que se forme una fase semitransparente. Las fases orgánicas y acuosas se dejan enfriar por lo menos de 15 a 20 minutos, luego todo el volumen se coloca en un embudo de decantación para separar las distintas fases, se debe tomar en cuenta que los ácidos grasos se encuentran en la parte superior ya que poseen una densidad menor al agua, por lo que tienden a flotar. En la figura 7, se puede evidenciar la separación de las fases mediante el embudo de separación, donde se debe realizar de 5 a 6 lavados con agua destilada para disminuir y retirar la mayor cantidad de ácido sulfúrico presentes en los ácidos grasos (Padron M., 2015).



Figura 7. Separación de fases de los ácidos grasos.

Por último, se almacenan los ácidos grasos libres de cada aceite en recipientes de color ámbar, para evitar su descomposición y conservar sus propiedades. El proceso se realiza para cada tipo de aceite y se debe repetir de 7 a 9 veces el mismo proceso, para obtener un volumen adecuado al momento de la síntesis.

3.3.4. Determinación de la Densidad

Para la determinación de la densidad de los aceites vegetales y del aceite de fusel, se emplea un picnómetro de vidrio calibrado, este material de vidrio debe estar seco y limpio, con su respectiva tapa; el picnómetro debe estar sano sin ningún tipo de problema en su contextura, ya que puede influir directamente en su volumen de referencia.

Para llevar a cabo la medición de la densidad, se debe colocar guantes desechables para no contaminar el picnómetro, luego de esto, se pesa el picnómetro vacío con su respectivo tapón en una balanza analítica, se anota el resultado y se procede a llenar el picnómetro con el líquido de interés, en este caso, el aceite de fusel y los aceites de canola, girasol y palma. En el picnómetro se forma un menisco cóncavo que no debe sobrepasar la mitad del cuello superior del picnómetro, ya que se puede derramar el líquido al momento de colocar el tapón. Una vez que se coloca el tapón, se debe verificar que el líquido se encuentre totalmente lleno en el capilar del tapón formando un menisco convexo, para no cometer ningún error de medición. Se procede a pesar y anotar el respectivo valor; este proceso se debe llevar a cabo para cada uno

de los aceites vegetales y para el aceite de fusel deshidratado, recordando siempre que el picnómetro debe estar limpio y seco. Para calcular la densidad, se debe emplear ecuación 2:

$$\rho = \frac{m_1 - m_0}{v} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde:

m_0 es la masa en gramos, del picnómetro vacío.

m_1 es la masa en gramos, del picnómetro lleno con la muestra.

v es el volumen en centímetro cúbicos, del picnómetro calibrado.

Este proceso se realiza por triplicado para obtener una densidad promedio, y reducir el porcentaje de error en cada medición. La densidad habitual del aceite de fusel es de 0.80-0.83 gr/cm³ y de los aceites vegetales es 0.88-0.92 gr/cm³.

3.4. Fase II: Síntesis de las bases lubricantes

3.4.1. Condiciones de Reacción

Las condiciones de la reacción de esterificación para el presente trabajo, se establecieron bajo los estudios previos de Özgülsün y colaboradores; en esta investigación se establecieron las posibles variables que pueden afectar el rendimiento de la reacción; siendo estas la temperatura de reacción, relación molar de aceite respecto al aceite de fusel y la cantidad de catalizador (Özgülsün et al., 2000a). Por lo tanto, las condiciones de reacción óptimas se detallan en la tabla 9.

Tabla 9.**Factores y Dominio experimental.**

Variable	Factores	Dominio Experimental	Referencia
X1	Temperatura de reacción (°C)	90	(Özgülsün, Karaosmanoglu, & Tüter, 2000b)
X2	Relación molar aceite vegetal/ aceite de fusel	1:2	(Özgülsün et al., 2000b)
X3	Cantidad de catalizador en % en peso de ácido oleico (%)	1.25	(Özgülsün et al., 2000b)

3.4.2. Selección del Diseño Experimental

Para el estudio de la influencia del rendimiento de las condiciones de reacción de la esterificación, se selecciona el diseño unifactorial totalmente aleatorizado de efectos fijos equilibrado. Se estableció la variable de respuesta que es el rendimiento de la esterificación del oleato de isoamilo. El factor es el origen de la bases lubricantes con tres niveles. Es un factor de efectos fijos ya que viene decidido que niveles concretos se van a utilizar (3 tipos de aceites vegetales: canola, girasol y palma). Es un modelo equilibrado ya que los niveles de los factores tienen el mismo número de elementos (3 elementos). El tamaño del experimento es el número total de observaciones, en este caso 9 unidades experimentales. El problema planteado se modeliza a través de un diseño unifactorial totalmente aleatorizado de efectos fijos equilibrado. En la tabla 10, se puede evidenciar la matriz de experimentos que se llevó a cabo.

Tabla 10.

Matriz de experimentos.

Código	Origen de las bases lubricantes	Temperatura de reacción (°C)	Relación molar aceite vegetal/ aceite de fusel	Cantidad de catalizador en % en peso de ácido oléico (%)	Rendimiento (%)
APR1	Palma	90	1:2	1.25	
APR2		90	1:2	1.25	
APR3		90	1:2	1.25	
ACR1	Canola	90	1:2	1.25	
ACR2		90	1:2	1.25	
ACR3		90	1:2	1.25	
AGR1	Girasol	90	1:2	1.25	
AGR2		90	1:2	1.25	
AGR3		90	1:2	1.25	

Una vez obtenidos los datos de las variables de respuesta para el rendimiento, se procede a generar el análisis estadístico mediante el software SPSS PAWS Statistics, obteniendo la tabla de análisis de varianza (ANOVA), la cual permitirá la interacción de cada uno de los tratamientos, establecer la mejor prueba y también determinar la hipótesis nula es igual o diferentes.

La hipótesis nula es que el promedio de los rendimientos de la esterificación del oleato de isoamilo son iguales para el aceite de canola, girasol y palma. Es decir, no hay diferencias en los rendimientos con respecto a los tipos de aceites y la hipótesis alternativa es que los rendimientos son diferentes en al menos en dos aceites vegetales.

3.4.3. Metodología para la obtención de las bases lubricantes

a. Cálculos

El desarrollo experimental descrito por Özgülsün y colaboradores, sobre el cálculo de la cantidad de reactivos se enfatiza primeramente en conocer el peso molecular del aceite de fusel y el aceite vegetal para cada caso. En el caso de los aceites vegetales, se establecen los porcentajes promedio de la composición de los ácidos grasos, para determinar el peso molecular promedio de los ácidos grasos y con esto

determinar el volumen necesario de aceite de fusel requerido. De igual forma, con los resultados obtenidos por GC-MS, se determina el peso molecular promedio del aceite de fusel, al igual que su composición.

En la tabla 11, se pueden apreciar los rangos de composición relativa de los ácidos grasos del aceite de palma, además que los rangos se establecen gracias a la ficha técnica del aceite de palma; se estima un valor promedio fijo para determinar la composición de los ácidos grasos presentes y encontrar el peso molecular promedio total del aceite (Alimentarius, 1999). Mediante la técnica de GC-MS, se puede determinar la composición relativa en base al área establecida por el cromatograma del aceite de palma.

Tabla 11.

Composición relativa de ácidos grasos del aceite de palma Danolin Fri 3317.

Tiempo de Retención (Cert et al.)	Ácidos Grasos	Rango de Composición	Composición Promedio	Peso Molecular (gr/mol)	Peso molecular promedio (gr/mol)
9.26	Palmítico C16:0	38-43,5	40.58	256,42	104.05
11.18	Esteárico C18:0	3,5-5,0	3.55	284,47	10.10
10.94	Oleico C18:1	39,8-46,0	46	286,46	131.77
10.88	Linoleico C18:2	10,0-13,5	9.87	280,44	27.68
Peso molecular total					273.60

Fuente: (Alimentarius, 1999).

De igual forma para los aceites de canola y girasol, se realiza el mismo proceso, se estima un valor fijo promedio entre los rangos establecidos por las fichas técnicas de los aceites con la ayuda del cromatograma del GC-MS y los tiempos de retención de cada aceite, para determinar el peso molecular total promedio de la composición de los ácidos grasos para cada tipo de aceite. El anexo 4, permite visualizar las diferentes tablas de los aceites de girasol y canola con sus composiciones promedio.

Para la composición del contenido de alcoholes del aceite de fusel, se determina mediante la técnica del GC-MS, dando como resultados los de la tabla 12. En esta tabla, se calcula el peso molecular promedio del aceite de fusel.

Tabla 12.

Composición relativa del aceite de fusel deshidratado.

Tiempo de Retención (min)	Componentes	Composición	Peso molecular (gr/mol)	Peso Molecular Promedio (gr/mol)
2.59	1-butanol	10.51	74	7,7774
3.23	Alcohol Isoamílico	89.49	88.14	78.8765
Peso molecular total				86.6539

El peso molecular promedio total calculado del aceite de fusel es de 86.65 gr/mol; y del aceite de palma de 273.60 gr/mol. Posteriormente se calcula el volumen necesario de aceite de fusel, se establece un volumen fijo de 300 mL de aceite vegetal para cada caso, estimando un volumen aproximado de reacción de 500 mL, por lo que se plantea la ecuación 3, para determinar el volumen de aceite de fusel necesario para la reacción de esterificación, cabe recalcar que el peso molecular y la densidad del aceite de fusel son constantes y la relación molar de aceite vegetal con respecto al aceite de palma se establece en 1:2.

$$V_{A.Fusel} = V_{Aceite} * \rho_{Aceite} * \frac{1}{PM_{Aceite}} * \frac{2 \text{ mol}_{A.Fusel}}{1 \text{ mol}_{Aceite}} * PM_{A.Fusel} * \frac{1}{\rho_{A.Fusel}} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde:

V_{Aceite} es el volumen del aceite fijo igual a 300 mL.

ρ_{Aceite} es la densidad del aceite a ocuparse, en gr/cm^3 .

PM_{Aceite} es el peso molecular del aceite, en gr/mol.

$PM_{A.Fusel}$ es el peso molecular del aceite de fusel, en gr/mol.

$\rho_{Aceite Fusel}$ es la densidad del aceite de fusel, en gr/cm^3 .

Para determinar la cantidad de catalizador que se introduce en la reacción se emplea la ecuación 4 y 5 respectivamente, cabe recalcar que la densidad del ácido sulfúrico al 96% de pureza es de 1.84 gr/ cm³. El porcentaje de catalizador se establece en 1.25% de ácido sulfúrico con respecto a la cantidad de ácido oleico presente en cada aceite vegetal. La cantidad de ácido oleico se determina mediante la ecuación 4; y el volumen de catalizador a ocuparse se determina mediante la ecuación 5.

$$m_{A.O.} = V_{Aceite} * \rho_{Aceite} * \%C_{\text{Ácido Oleico}} \quad \text{Ec. 4}$$

Donde:

$m_{A.O.}$ es la cantidad en gramos del ácido oleico presente en el aceite.

V_{Aceite} es el volumen del aceite fijo igual a 300 mL.

ρ_{Aceite} es la densidad del aceite vegetal a ocuparse en cada caso, en gr/cm³.

$\%C_{\text{Ácido Oleico}}$ es el porcentaje de composición de ácido oleico presente en cada aceite vegetal.

$$V_{Cat.} = \%Cat. * m_{A.O.} * \frac{1}{\%P. Cat.} * \frac{1}{\rho_{A.Sulfúrico}} \quad \text{Ec. 5}$$

Donde:

$V_{Cat.}$ es el volumen en mL de catalizador a utilizarse.

$\%Cat.$ es el porcentaje de catalizador establecido, en este caso es 1.25%.

$m_{A.O.}$ es la cantidad en gramos del ácido oleico presente en el aceite.

$\%P_{Cat.}$ es el porcentaje de pureza del ácido sulfúrico, en este caso es del 96%.

$\rho_{A. Sulfúrico}$ es la densidad del catalizador, en este caso es de 1.84gr/cm³ en solución.

Para determinar la cantidad en gramos de sílica gel a utilizarse, se emplea la

ecuación 4 y 6; se establece el porcentaje de la sílica gel al 50% con respecto a la cantidad en gramos de ácido oleico.

$$m_{\text{Sílica Gel}} = \%C_{\text{Sílica Gel}} * m_{\text{A.O.}} \quad \text{Ec. 6}$$

Donde:

$m_{\text{Sílica Gel}}$ es la cantidad en gramos de sílica gel a utilizarse.

$\%C_{\text{Sílica Gel}}$ es el porcentaje de sílica gel, en este caso es del 50%.

$m_{\text{A.O.}}$ es la cantidad en gramos del ácido oleico presente en el aceite, obtenido de la ecuación 4.

b. Desarrollo Experimental

Para llevar a cabo la reacción de esterificación del aceite de fusel con aceites vegetales, primeramente se necesita del reactor de referencia de vidrio, el cual está constituido por un balón de tres bocas con fondo redondo, con capacidad de 1000 mL. En el ramal del medio, se coloca el refrigerante o condensador de bolas, el cual sirve como medio de enfriamiento y reflujo para la reacción; además de mantener controlada la temperatura de reacción. En cualquiera de los dos ramales restantes, se coloca el termómetro con un caucho perforado para visualizar la temperatura que se establece en el diseño experimental. El ramal faltante, sirve como entrada para los reactivos, el agitador magnético, el catalizador y el desecante; el balón de tres bocas se encuentra sumergido en baño maría con aceite comercial para mantener constante la temperatura.

El sistema de reflujo o de enfriamiento es un refrigerante de bolas, el cual debe estar conectado mediante mangueras en su entrada y salida para el transcurso de agua. Esto se realiza con el fin de evitar que los alcoholes presentes se evaporen durante el proceso de esterificación. En cuanto al sistema de calentamiento y agitación, se utiliza una plancha de calentamiento con agitación magnética, para calentar el baño maría y así la temperatura se mantenga constante, además que el agitador magnético de igual forma permite mantener una temperatura constante en todo el volumen de reacción. En la figura 8, se muestra el montaje completo del reactor de referencia de vidrio.



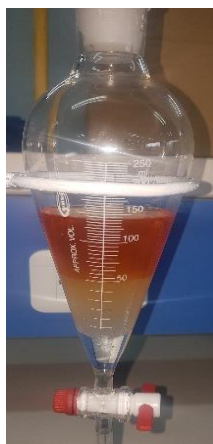
Figura 8. Reactor de referencia de vidrio.

La sílica gel se debe activar mediante calor constante, para que absorba la mayor cantidad de agua posible durante la reacción. Este proceso se lleva a cabo en la estufa, manteniendo una temperatura de 180°C durante 2 horas. La cantidad de sílica gel se determina mediante la ecuación 6, para lo cual, se toman crisoles de 30 mL de capacidad, se pesan los crisoles vacíos y con sílica gel en la balanza analítica, manteniendo siempre una cantidad de 20 gramos por cada crisol; una vez pesado el desecante, se procede a colocar en la mufla con las condiciones antes descritas.

Una vez montado el reactor de referencia, se procede a abrir el paso de agua para que ingrese al refrigerante de bolas a un caudal constante. Se procede a colocar los tapones de vidrio en el refrigerante en su parte superior y en el ramal derecho; en el ramal izquierdo se coloca el termómetro con un caucho perforado. Se añade cierta cantidad de aceite comercial al recipiente de aluminio que cumple la función de baño maría, posterior a esto se enciende la plancha de calentamiento y la agitación, donde se fijan las condiciones de 90°C grados de temperatura y una velocidad de agitación de 50 rpm. En un vaso de precipitación limpio y seco, se coloca el aceite de fusel deshidratado, según el volumen determinado por la ecuación 3; y se trasvasa al balón de 3 bocas por uno de sus ramales libres. De igual forma, se procede a realizar el mismo proceso con los ácidos grasos teniendo en cuenta el origen vegetal de los mismos y su volumen.

Se deja calentar la mezcla aproximadamente unos 15 minutos, luego se añade la cantidad de catalizador determinada por la ecuación 5 con la ayuda de una pipeta de vidrio; esto se realiza con mucho cuidado y con todas las seguridades del caso, ya que se trata de un ácido fuerte y peligroso. Una vez que se haya alcanzado la temperatura de reacción, se añade la sílica gel activada por medio de uno de los ramales libres del balón, la cantidad establecida de sílica gel se determina mediante la ecuación 6. Cuando transcurra el tiempo de 2 horas de reacción a temperatura constante, se detiene el calentamiento, la agitación y el paso de agua; se procede a desmontar el reactor de referencia y se deja enfriar durante 20 minutos a temperatura ambiente. Todo este proceso se realiza para cada tipo de aceite y sus réplicas.

Luego de varios minutos que se haya enfriado la base lubricante, la mezcla se procede a filtrar mediante papel filtro, con un embudo grande de plástico; esto permite separar la sílica gel utilizada de la base lubricante obtenida. La mezcla se trasvasa a un embudo de decantación de 500 mL, donde se añade agua destilada para remover la mayor cantidad de catalizador o en este caso el ácido sulfúrico. Este proceso de lavado con agua destilada se realiza 5 a 6 veces, donde se observa dos fases, la fase superior es la base lubricante y la inferior es el catalizador con agua; en la figura 9, se puede observar este proceso.



**Figura 9. Separación de fases
de la base lubricante y el catalizador.**

c. Purificación

Cuando se separa el agua de la base lubricante, se procede a ingresar al equipo rota vapor, con el fin de eliminar restos de aceite de fusel y agua que no reaccionaron

durante el proceso. Las condiciones establecidas para el equipo son de 132°C de temperatura a una presión reducida de 390 mbar; manteniendo una velocidad de rotación de 40 rpm. Luego que se retire el aceite de fusel sobrante, se coloca la base lubricante en recipientes de color ámbar, para evitar la descomposición y cambio de apariencia. Todas las bases lubricantes se purifican bajo las mismas condiciones del equipo rota vapor; esto se puede observar en la figura 10.



Figura 10. Equipo rota vapor.

3.5. Fase III: Caracterización físico-química de las bases lubricantes

3.5.1. Densidad

Para determinar la densidad de las bases lubricantes se emplea 3 picnómetros diferentes con distintos volúmenes estandarizados, cada picnómetro se asigna a una base lubricante distinta. El proceso inicia por colocarse los guantes desechables para no influenciar en el peso del picnómetro, después se mide la masa del picnómetro seco y limpio en una balanza analítica, luego se llena la base lubricante en el picnómetro hasta la mitad del cuello, posterior a esto se coloca el tapón verificando que el lubricante no se desborde y se mantenga dentro del capilar del tapón completamente lleno, formando un menisco convexo; se procede a anotar todos los valores en una asignación tabulada y por último se determina el valor de la densidad de cada base lubricante mediante la ecuación 2 antes descrita. La forma correcta de llenado de la muestra en el picnómetro para determinar la densidad de la base lubricante se puede observar en la figura 11.



Figura 11. Determinación de densidad mediante el picnómetro.

3.5.2. Viscosidad Cinemática

Para determinar la viscosidad cinemática de las bases lubricantes, se necesita de varios equipos de laboratorio como un baño maría, una bomba pequeña sumergible de plástico, una probeta de vidrio de 1 litro, mangueras de plástico y un viscosímetro capilar de vidrio número 100 marca Cannon Fenske. La figura 12, muestra el montaje completo de los equipos para medir la viscosidad cinemática. Cuando se monte el equipo para medir la viscosidad se procede a precalentar el baño maría hasta los 40°C.



Figura 12. Equipo armado para determinar la viscosidad cinemática.

Por fuentes bibliográficas y estudios previos sobre las bases lubricantes, se escoge el número de capilar del viscosímetro a utilizarse, según el rango de medición de la viscosidad; además la norma NTE INEN 810 describe el proceso paulatino para medir la viscosidad cinemática y dinámica de líquidos transparentes y opacos. En breve resumen el proceso empieza por ingresar la muestra en el viscosímetro, esto se realiza siguiendo las instrucciones de llenado por el fabricante del viscosímetro; en síntesis, el viscosímetro se coloca en forma inversa de modo que la muestra ingrese por el ramal N con la ayuda de una pera de succión, la muestra se debe colocar en un vaso de precipitación limpio para poder succionarla.

La muestra se succiona hasta alcanzar la marca G del ramal N, después se retira viscosímetro y se coloca el caucho en el ramal N; se invierte el viscosímetro y se sumerge en el baño maría a 40°C; se deja reposar durante 10 minutos y se retira la pera de succión del ramal L y el caucho del caucho del ramal N hasta que el líquido descienda por el capilar y llene la mitad del bulbo A. Luego, se coloca el caucho y se deja reposar 10 minutos más; transcurrido el tiempo, se retira el caucho y cuando el líquido sobrepase la marca E, se procede a medir el tiempo desde la marca E hasta la marca F, por último se anota el valor en segundos. La figura 13, muestra la conformación del viscosímetro Cannon-Fenske con marcas correspondientes.

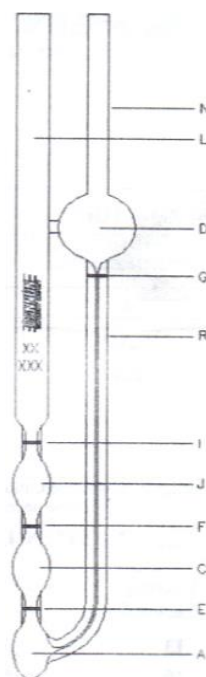


Figura 13. Viscosímetro Cannon-Fenske referencial.

La ecuación 7, permite determinar la viscosidad cinemática de líquidos según el certificado de calibración del viscosímetro.

$$\nu = C * t_s \quad \text{Ec. 7}$$

Donde:

C es la constante de calibración del viscosímetro a la temperatura de referencia de la viscosidad, esta se mide en mm^2/s^2 .

t_s es el tiempo transcurrido desde la marca E hasta la F, medido en segundos.

Para cada medición de viscosidad cinemática de las bases lubricantes, se realiza por triplicado, y con temperaturas de referencia establecidas por la norma NTE INEN 810 de 40°C y 100°C (INEN810, 2013)

3.5.3. Índice de Viscosidad

Para determinar el índice de viscosidad de las bases lubricantes, se basa en la norma ASTM D 2270, la cual describe el procedimiento estandarizado para calcular el índice de viscosidad a partir de la viscosidad cinemática a 40°C y 100°C de temperatura. El procedimiento se divide para índices de viscosidad inferiores a 100 (A) y para índices de viscosidad superiores a 100 (B), por antecedentes de estudios previos, las bases lubricantes poseen un índice de viscosidad superior a 100, por lo tanto, se escoge el método B para calcular el índice de viscosidad.

El cálculo del índice de viscosidad empieza por verificar si la viscosidad cinemática a 100°C es inferior a 70 mm^2/s , por lo que se debe calcular el valor H de la tabla de viscosidades indexadas en la misma norma por interpolación lineal. La ecuación 8 y 9, indican como calcular el índice de viscosidad, ya que la viscosidad de las bases lubricantes es inferior a 70 mm^2/s .

$$VI = \left[\frac{(\text{Anti log } N) - 1}{0.00715} \right] + 100 \quad \text{Ec. 8}$$

Donde

VI es el índice de viscosidad.

N es una variable que permite guardar valores precedida por otra ecuación.

$$N = \left(\frac{\log H - \log U}{\log Y} \right) \quad \text{Ec. 9}$$

Donde

H es la viscosidad cinemática a 40°C de un aceite de índice de viscosidad 100 que tiene la misma viscosidad cinemática a 100°C, sus unidades son en mm²/s (cSt).

U es la viscosidad cinemática medida a 40°C en unidades de mm²/s (cSt).

Y es la viscosidad cinemática medida a 100°C en unidades de mm²/s (cSt).

Para calcular el valor H, se utiliza la ecuación 10 que describe la interpolación lineal.

$$Y = Y_0 + \frac{(Y_1 - Y_0)}{(X_1 - X_0)} * (X - X_0) \quad \text{Ec. 10}$$

Donde

Y es la variable a encontrarse.

X₀, Y₀ son los valores extremos que corresponden al punto (X₀, Y₀).

X_1, Y_1 son los valores extremos que corresponden al punto (X_1, Y_1) .

X es el valor intermedio en la interpolación entre puntos conocidos.

3.5.4. Color ASTM

Para determinar el color ASTM de las bases lubricantes, se basa en norma ASTM D 1500, la cual describe el proceso visual para determinar el color de las bases lubricantes. El proceso inicia con la colocación de las muestras en tubos de ensayo con tapas enroscadas, se requiere de al menos de 25 mL de muestra por cada tubo de ensayo. Las muestras se comparan con una carta de colores que varían en un valor de 0.5 a 8; este valor va desde un color amarillento pálido hasta un color negro. En la figura 14, se puede evidenciar la determinación del color de cada base lubricante según la carta de colores ASTM.

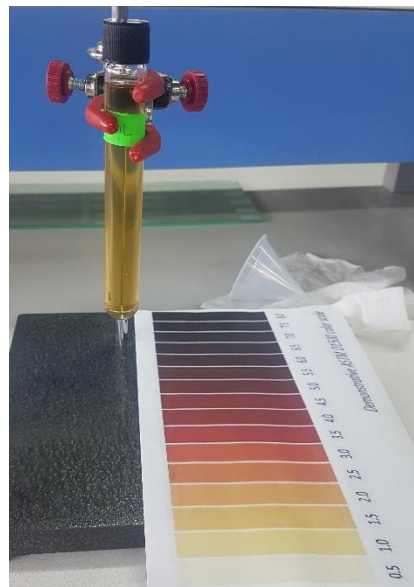


Figura 14. Determinación del color mediante la carta de colores ASTM.

En el caso de que el color se mantenga entre dos colores, se toma el color de mayor valoración. En el anexo 5, se puede evidenciar la carta de colores ASTM que sirve de referencia.

3.5.5. Contenido de Agua

Para determinar el contenido de agua en las bases lubricantes, se basa en la norma ASTM D 95, esta norma emplea la destilación simple para determinar el contenido de agua con un solvente en productos del petróleo como las bases lubricantes. El proceso comienza por el montaje del equipo de destilación, el cual está conformado por una plancha de calentamiento con agitación magnética, un balón de vidrio de 500 mL, un condensador o refrigerante, mangueras de plástico, un adaptador de claisen, termómetro, un recipiente de aluminio para asimilarlo como baño maría y una probeta de vidrio de 25 mL. En la figura 15, se puede observar el montaje completo del equipo de destilación para determinar el contenido de agua de las bases lubricantes.

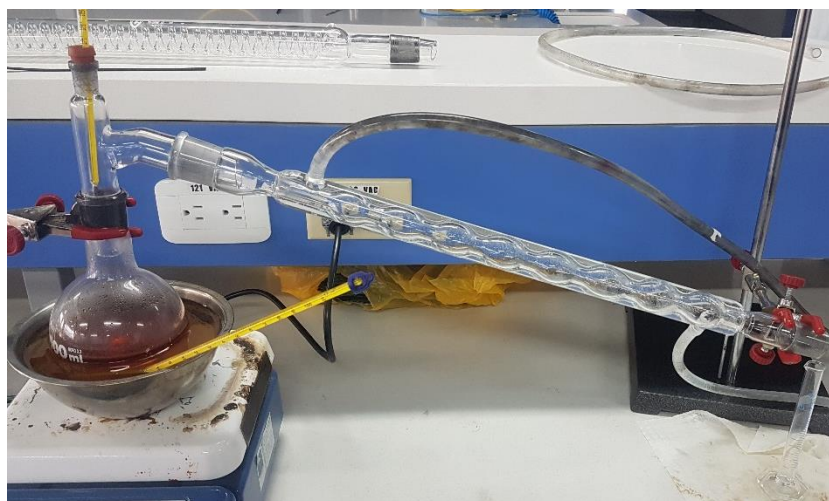


Figura 15. Equipo armado para determinar el contenido de agua.

Antes del montaje del equipo de destilación, se debe ingresar la base lubricante con un volumen de 200 mL y 200 mL de benceno, se debe colocar el termómetro a una altura acorde a la salida del vapor de agua con el benceno. Cuando se realice el montaje completo del equipo de destilación, se introduce aceite comercial en el recipiente de aluminio para que asimile como un baño maría, se coloca el aceite hasta la altura del balón de vidrio, luego se calienta hasta una temperatura de 100°C durante dos horas. El paso de agua por el refrigerante debe ser constante y debe realizarse desde la parte inferior hasta la parte superior del condensador; por último se coloca un adaptador al recipiente donde se vaya a recolectar el agua y el benceno. Transcurrido el tiempo, se vuelve a realizar el mismo proceso de destilación pero con la diferencia que la temperatura se debe establecer en 80°C, y en este caso la destilación se realiza

para el benceno y agua. Se debe tomar en cuenta el volumen obtenido de benceno y de agua al final de la destilación. Para calcular el porcentaje de agua en la muestra, se procede a utilizar la ecuación 11.

$$\% \text{ Agua} = \frac{V_{\text{agua balón}}}{V_{\text{muestra}}} * 100 \quad \text{Ec. 11}$$

Donde

$V_{\text{agua balón}}$ es el volumen de agua en el balón al final de la destilación en mL.

V_{muestra} es el volumen de muestra tomada en mL.

El cálculo del contenido de agua, se realiza para cada uno de los tipos de base lubricante, ya que las bases lubricantes tienen replicas; únicamente se realizaron 3 medidas, debido a que el volumen de agua en el balón al final de la destilación no se encontraba presente.

3.5.6. Contenido de Cenizas

Para determinar el contenido de cenizas en las bases lubricantes, se basa en la norma ASTM D 482, esta norma permite determinar el porcentaje de cenizas de una muestra entre un rango de 0.001-0.18% de impurezas. El proceso para determinar el contenido de cenizas empieza por pesar en una balanza analítica el crisol sin tapa, luego se tara la balanza y se pesa aproximadamente 20 gr de base lubricante. Se lleva con cuidado a la mufla y se coloca en el interior, dependiendo de la capacidad de la mufla se puede colocar más de 4 muestras. Posterior a esto, se enciende la mufla y se programa una temperatura de 775°C durante 10 minutos, transcurrido el tiempo desde que la mufla marca la temperatura establecida, se apaga la mufla y se deja enfriar durante una hora. Luego, se retira la muestra con una pinza metálica y se deja enfriar durante media hora; por último se procede a pesar en la balanza analítica y anotar el valor final.

Para determinar el contenido de cenizas en las muestras, se emplea la ecuación 12, esta ecuación permite obtener un porcentaje en función de la cantidad de muestra

tomada al principio.

$$Ceniza (\%) = \frac{w}{W} * 100 \quad \text{Ec. 12}$$

Donde

w es el peso de la ceniza medida en gramos.

W es el peso de la muestra medida en gramos.

Este proceso se realiza para cada uno de las bases lubricantes y los datos obtenidos se recolectan en una tabla.

3.5.7. Punto de Escurrimiento

Para determinar la temperatura de escurrimiento de las bases lubricantes, se basa en la norma NTE INEN 1982, esta norma permite calcular la temperatura más baja a la que la muestra se puede utilizar en diferentes aplicaciones industriales o automotrices. El proceso comienza por obtener suficiente cantidad de hielo picado de manera uniforme, este hielo se coloca en un recipiente de espuma flex o hielera común, se debe agregar una cierta cantidad de etanol procurando que se disperse por todo el hielo. Este procedimiento se establece en referencia a la tabla de mezclas frigoríficas basadas en misma norma, para obtener una temperatura de -33°C aproximadamente. Luego se vierte base lubricante en un tubo de ensayo de vidrio hasta 20 milímetros por debajo de la parte superior del tubo, se coloca el termómetro con un caucho perforado, esto permite que el termómetro se mantenga siempre fijo. Posterior a esto, se transfiere el tubo de ensayo al baño de enfriamiento, manteniendo siempre en forma vertical, se retira del baño cada 15 segundos y se mide la temperatura del termómetro y su movimiento.

Cuando la muestra deje de fluir como se muestra en la figura 16, se debe observar la temperatura marcada por el termómetro y expresar la temperatura en múltiplos de 3, ya que la norma lo indica. Para cada tipo de base lubricante, se realiza el mismo proceso por triplicado.

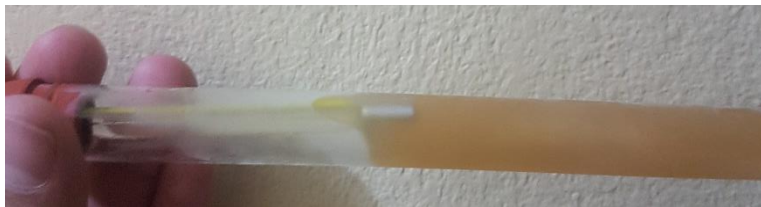


Figura 16. Determinación del punto de escurrimiento.

3.5.8. Compuestos Aromáticos Poli cíclicos

Para determinar la cantidad de compuestos aromáticos poli cíclicos (CAPs), se basa en la norma técnica IP 346, la cual describe el procedimiento paulatino para determinar el porcentaje en peso de los CAPs. En resumen de esta norma, trata sobre la determinación de compuestos aromáticos poli cíclicos en bases lubricantes no utilizadas mediante la extracción con DMSO. El proceso comienza por el pretratamiento de la muestra o la base lubricante, donde se pesa aproximadamente 4 gramos de muestra; se coloca en un embudo de decantación de 250 mL con dimetil sulfoxido en una relación volumétrica de 2:1 de aceite con respecto a DMSO.

Se agita el embudo y se deja reposar durante 2 minutos, la fase inferior se procede a separar y se coloca en una probeta pequeña. En base al volumen formado, se añade ciclohexano en una relación volumétrica de 2:1 de fase 1 respecto al ciclohexano. Esta disolución se coloca en otro embudo de 250 mL, y se agita para separar las distintas fases, se separa la fase ligera y se coloca en un vaso de precipitación. Se añade 40 mL de una solución de cloruro de sodio al 4%, luego de esto se elimina el agua mediante decantación. Se pesa en la balanza analítica el balón del rotavapor de 250 mL limpio y seco, donde se coloca la fase ligera de la anterior separación, se elimina el ciclohexano por destilación estableciendo condiciones de separación de 81°C de temperatura a presión atmosférica.

Cuando se detenga el proceso de destilación, se procede a apagar el rotavapor y luego a pesar el balón en la balanza analítica, el valor que se determina es el peso de los CAPs más el peso del balón. La ecuación 13, se emplea para determinar el porcentaje en peso de los CAPs contenidos en las bases lubricantes.

$$\% CAPS = \frac{M_1 - M_0}{M_{muestra}} * 100 \quad \text{Ec. 13}$$

Donde

M₁ es la masa medida del balón del rotavapor al final de la destilación en gramos.

M₀ es la masa medida del balón del rotavapor limpio y seco en gramos.

M_{muestra} es la masa establecida por la norma en gramos.

3.5.9. Punto de Inflamación

Para determinar el punto de inflamación de las bases lubricantes, se basa en la norma NTE INEN 808, la cual describe la temperatura a la que muestra forma una mezcla inflamable con aire bajo condiciones controladas. El proceso empieza por conectar la línea de gas GLP al equipo Flash Point Tester, mediante una manguera y una válvula, se conecta el equipo a una fuente de electricidad y se verifica si el equipo se encuentra en buen estado. Se limpia la copa de Cleveland y se agrega aproximadamente 70 mL de base lubricante o hasta la marca establecida por la copa. Se coloca la copa dentro del equipo con cuidado, se instalan los implementos del rotor de la copa y se enciende el equipo; con la ayuda de un fósforo se regula el tamaño de la llama del equipo y se coloca por último el termómetro con un soporte de caucho. En la figura 17, se puede evidenciar el equipo armado para la medición de la temperatura de inflamación de las bases lubricantes.



Figura 17. Equipo Flash Point.

Se establece la velocidad de calentamiento a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, y cada variación de 5°C de calentamiento en el termómetro se debe aplastar el botón de Test Igniter para que la llama ingrese a la copa. El proceso se termina cuando la mezcla alcance un destello de llama, este suceso indica la temperatura de inflamación de la base lubricante. Todas las bases lubricantes se miden por este método por triplicado.

3.5.10. Contenido de Acidez

Para determinar el contenido de acidez en las bases lubricantes, se basa en la norma ASTM D 974, la cual describe el proceso para determinar la acidez mediante titulación de las bases lubricantes. El proceso empieza por preparar el blanco y la solución titulante, el blanco se prepara mezclando 400 mL de tolueno y 400 mL de alcohol iso-propílico y la solución tituladora de hidróxido de potasio 0.1 M se prepara en alcohol iso-propílico en un volumen de 500 mL y además se añade 1 gramos de hidróxido de bario.

Luego de preparar las soluciones, se pesa 20 gramos de base lubricante en un matraz Erlenmeyer, se añade 100 mL del blanco y 1 mL de naranja de metilo; y se agrega 50 mL de solución de hidróxido de potasio 0.1M a una bureta de 50 mL. Se coloca al matraz de Erlenmeyer debajo de la bureta, se abre el paso de la bureta y se añade gota a gota de la solución de hidróxido de potasio hasta que el color de la muestra contenida en el matraz Erlenmeyer cambie de color amarillo a naranja. En este punto,

se debe observar el volumen de la bureta utilizado de la solución de hidróxido de potasio y anotar para cada base lubricante. De igual forma, se realiza la titulación del blanco, destacando que no se debe agregar la base lubricante, simplemente se titula en el matraz la solución de alcohol iso-propílico con tolueno. Por último, se observa el cambio de color de amarillo a naranja en el matraz Erlenmeyer y se debe anotar el volumen empleado del titulante.

Para calcular el índice de acidez, se emplea la ecuación 14 que se detalla a continuación.

$$NA = \frac{(A - B) \times M \times 56.1}{W} \quad \text{Ec. 14}$$

Donde

NA es la relación de la cantidad en gramos de KOH por gramos de muestra.

A es el volumen ocupado de la solución de KOH para titular la muestra en mL.

B es el volumen ocupado de la solución de KOH para titular el blanco en mL.

M es la concentración molar de KOH.

W es la muestra pesada en gramos.

3.5.11. DSC

Para determinar la temperatura de inicio de oxidación de las bases lubricantes obtenidas, se emplea el equipo DSC (Differential Scanning Calorimetry), este equipo permite determinar la temperatura OOT (Oxidation Onset Temperature) bajo condiciones de trabajo establecidas. En la figura 18, se puede evidenciar el equipo DSC que se utiliza para determinar dicha temperatura.



Figura 18. Equipo DSC (Differential Scanning Calorimetry).

El proceso comienza por colocar las bases lubricantes y el aceite comercial en jeringas de 1 mL, las jeringas se identifican para cada base lubricante. Se pesa en la balanza digital de 100 gr, una cápsula de aluminio pequeña con su respectiva tapa, previamente la tapa debe ser perforada con una aguja, para que pueda ingresar aire a la muestra, esta cápsula debe ser manipulada con guantes y una pinza metálica todo el tiempo. Cuando se termine de pesar, se tara la balanza y se añade de 10 a 12 mg de base lubricante con la ayuda de la jeringa; se cierra el compartimiento de la balanza digital y se espera de 2 a 3 minutos con una distancia considerable para que no fluctúe los mecanismos de la balanza digital. Una vez que la balanza mantenga el peso, se procede a retirar la cápsula con cuidado y también la respectiva tapa.

Para sellar la cápsula se coloca en una prensadora manual, donde se debe girar la manivela de la prensa para que la tapa y la cápsula se cierren por completo. Este proceso se realiza para todas las bases lubricantes y se colocan al final en una transportadora con identificación numérica. Se enciende el equipo, se abre la válvula de gases de nitrógeno y aire; se enciende el controlador de gases y la computadora con el software del equipo denominado STAR SOFTWARE; dentro del software se introduce el ensayo en la interfaz del programa que se evaluará las bases lubricantes estableciendo la temperatura desde -40°C hasta 360°C a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, bajo una atmosfera de aire a razón de $50\text{ mL}/\text{min}$.

Se utiliza la pinza metálica para levantar la cubierta donde se coloca la muestra encapsulada, cuando lo indique el equipo; se coloca la muestra situándola a lado de la cápsula de referencia y al final se debe colocar la cubierta con la pinza una vez más. En el panel del equipo se debe presionar Procced, para que el equipo inicie el ensayo; luego de varios minutos establecidos por el equipo se muestra las curvas en el software y se procede a analizar la temperatura de inicio de oxidación mediante las herramientas establecidas en el programa.

3.5.12. Prueba de Corrosión

Para determinar la tendencia a la corrosión de las bases lubricantes obtenidas, se basa en la norma ASTM D 130, esta norma establece la corrosión de láminas de cobre a una determinada temperatura con diferentes tiempos.

El proceso de esta norma comienza por el pulido de las láminas de cobre, con diferentes números de papel de lija, desde la más gruesa hasta la más fina, manteniendo un solo sentido de orientación para la numeración gruesa de la lija y otra dirección para la numeración de la lija mediana, por último se toma la dirección inicial con la numeración de lija fina. La lámina de cobre se prepara con la lijadura y después se limpia con ciclohexano o con cualquier otro solvente, se debe limpiar con algodón para no rayar la superficie de la lámina de cobre y sobre todo no contaminar con los dedos; y por último se deja sobre papel seco y limpio con algodón.

La lámina de cobre debe lucir como la imagen de la carta de corrosión ASTM, la cual establecen diferentes colores para la corrosión de las láminas de cobre. La muestra de base lubricante se coloca en un vaso precipitación de vidrio de 250 mL, la lámina de cobre de sobresalir alrededor de 5 milímetros por encima de la superficie de la base lubricante, en un vaso de precipitación de 1 litro, se coloca al vaso de 250 mL y con aceite comercial para de esa forma realizar un baño maría a 120°C durante 45 minutos, luego a 150°C durante 45 minutos y por ultimo a 180°C durante 45 minutos. Se coloca un termómetro para controlar la temperatura del baño y se toma el tiempo con un cronómetro. En la figura 19, se puede visualizar el proceso de corrosión de la lámina de cobre en la base lubricante.



Figura 19. Lámina de cobre empleada.

Transcurrido el tiempo, se deja enfriar la base lubricante y se retira la lámina de cobre y se la limpia con papel y luego con algodón. Una vez limpia la lámina de cobre, se procede a interpretar la corrosión de la superficie, acorde la tabla indexada en la norma o la carta de corrosión de tiras de cobre estandarizadas. Esta carta se puede visualizar en el anexo 6.

3.5.13. Contenido de Ésteres

Para determinar la composición de los ésteres en las bases lubricantes, se emplea la técnica de GC-MS en forma cualitativa y cuantitativa, para lo cual se prepara las muestras de las bases lubricantes que van a ser analizadas en el equipo. El proceso de preparación es simple, se comienza por colocar en el vial de 5 mL, un volumen de base lubricante de 0.5 mL con 2 mL de hexano. Luego de esto se agita suavemente por 15 segundos, se toman 100 μ L de la solución y se colocan en vial de 2 mL del GC-MS, donde se introduce acetona con 1.5 mL, por último se sella con la tapa de aluminio. Este proceso se realiza para cada tipo de base lubricante.

Por último, se procede a ingresar los viales y manipular la computadora con el software de control del GC-MS TurboMass, antes de ello se coloca las condiciones en el equipo y el método para su correcta separación de los componentes en la columna (Cert et al., 2000). Las condiciones que se implementaron en el equipo de cromatografía acoplado con un espectrómetro de masas se pueden evidenciar en el anexo 2.

Para determinar la composición de los ésteres, se emplea el método de normalización de áreas, el cual relaciona el área de cada componente reconocido por el equipo con el área total del cromatograma, así se obtiene una composición relativa de cada éster. El equipo utilizado para determinar todas las composiciones de ácidos grasos, alcoholes y ésteres; es un cromatógrafo de gases PerkinElmer Clarus 680 con un sistema de inyección automática, acoplado a un espectrómetro de masas PerkinElmer Clarus SQ 8 T, y se lo puede visualizar en la figura 20. La columna que

se utiliza para separar los componentes es una columna capilar Zebron™ ZB 5MS de dimensiones de 30m x 0.25mm con 0.25µm de espesor de película.



Figura 20. Equipo de Cromatografía de gases acoplado con Espectrómetro de masas.

Todas las normas en las que se basaron para realizar las mediciones de las propiedades físico-químicas de las bases lubricantes, se encuentran en la parte de los anexos correspondientes a cada una de las propiedades en base a la norma NTE INEN 2029 y en base a la norma ASTM D 130.

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS DE LA INVESTIGACIÓN Y DISCUSIONES

4.1. Caracterización de la base lubricante

4.1.1. Densidad

La densidad de los aceites vegetales y del aceite de fusel medidos a 20°C como se indica en el apartado 3.3.4., muestran una tendencia para los aceites vegetales comprendida entre 0.9134 a 0.9172 gr/mL y para el aceite de fusel de 0.808 gr/mL. Los resultados de las mediciones de densidad de los aceites vegetales y del aceite de fusel se muestran en la tabla 13.

Tabla 13.

Densidad de los aceites vegetales.

Aceites	Densidad (gr/mL)			Densidad Promedio (gr/mL)
	R1	R2	R3	
Palma	0,9134	0,9133	0,9134	0,9134
Canola	0,9161	0,9162	0,9161	0,9161
Girasol	0,9171	0,9173	0,9172	0,9172
Fusel	0,8083	0,8084	0,8083	0,8083

La densidad de las bases lubricantes medidas a 20°C como se indica en el apartado 3.5.1., muestran una tendencia con un valor similar de 0.86 gr/mL en todos los casos y no presentan variabilidad significativa entre estas. Los resultados de las mediciones de densidad se pueden evidenciar en la tabla 14.

Tabla 14.**Resultados de la densidad de las bases lubricantes.**

Código de Aceite	Densidad (gr/mL)
AGR1	0,8685
AGR2	0,8685
AGR3	0,8686
ACR1	0,8675
ACR2	0,8678
ACR3	0,8678
APR1	0,8618
APR2	0,8615
APR3	0,8617
5W40	0,86
Bio-Lubricant	0,864

La densidad de las bases lubricantes son iguales a la densidad del aceite sintético comercial de la marca Mobil 1 5W40, el cual posee una densidad de 0.86 gr/mL; de igual forma la densidad de las bases lubricantes es igual a la densidad reportada por la investigación de los aceites biodegradables desarrollados por Nemestóthy y colaboradores. Por lo tanto, la densidad de las bases lubricantes coinciden con el valor de densidad reportado por la investigación y con el aceite comercial.

4.1.2. Viscosidad Cinemática

La viscosidad cinemática de las bases lubricantes fueron determinadas bajo la norma NTE INEN 810, la cual permite obtener viscosidades a 40°C y 100°C de temperatura como lo indica la metodología del apartado 3.5.2. del capítulo 3. Los resultados de las viscosidades cinemáticas se muestran en la tabla 15.

Tabla 15.

Resultados de la viscosidad cinemática de las bases lubricantes.

Código de Aceite	Temperatura (°C)	Viscosidad Cinemática (cSt)			Viscosidad Promedio (cSt)
		R1	R2	R3	
APR1	40	6,1784	6,1708	6,2058	6,1850
APR2	40	6,1229	6,1722	6,1446	6,1466
APR3	40	6,2632	6,2516	6,2784	6,2644
AGR1	40	6,7500	6,8820	6,7780	6,8034
AGR2	40	6,7701	6,7996	6,7709	6,7802
AGR3	40	6,7755	6,8096	6,7647	6,7832
ACR1	40	5,8694	5,8996	5,8539	5,8743
ACR2	40	5,8596	5,8720	5,8503	5,8606
ACR3	40	5,8716	5,8848	5,8677	5,8747
5W40	40	-----	-----	-----	83,6
Bio-Lubricante	40	-----	-----	-----	6,39
APR1	100	2,3465	2,3536	2,3496	2,3499
APR2	100	2,3502	2,3576	2,3476	2,3517
APR3	100	2,3483	2,3558	2,3489	2,3510
AGR1	100	2,2968	2,3075	2,3017	2,3020
AGR2	100	2,3138	2,3070	2,3102	2,3104
AGR3	100	2,3059	2,3070	2,3108	2,3079
ACR1	100	2,2822	2,2917	2,2907	2,2882
ACR2	100	2,2787	2,2957	2,2876	2,2873
ACR3	100	2,2860	2,2805	2,2875	2,2847
5W40	100	-----	-----	-----	14,2
Bio-Lubricante	100	-----	-----	-----	2,28

Dónde:
ACR = Base Lubricante del Aceite Canola Réplica #.
AGR = Base Lubricante del Aceite Girasol Réplica #.
APR = Base Lubricante del Aceite Palma Réplica #.

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 mm²/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. Las viscosidades cinemáticas reportadas por la investigación de Nemestóthy y colaboradores, coinciden con las viscosidades de las bases lubricantes obtenidas, donde la base lubricante del aceite de palma, posee mayor similitud que el resto de las bases lubricantes a 40°C; la base lubricante con igual similitud con viscosidad cinemática a 100°C es la que proviene del aceite de canola; este cambio se debe a la

composición de los esteres en cada muestra ya que cada aceite vegetal posee diferente composición de ácidos grasos.

Por otra parte, las bases lubricantes obtenidas no se pueden comparar con el aceite 5W40, ya que dicho aceite posee aditivos que alteran drásticamente sus propiedades, sobre todo su viscosidad cinemática se eleva considerablemente lo que conlleva a que el aceite formulado fluya por las piezas metálicas eficientemente. Los resultados obtenidos de la viscosidad cinemática, muestran que esta propiedad no tuvo variación significativa en cuanto a las réplicas de las bases lubricantes sintetizados.

4.1.3. Índice de Viscosidad

El índice de viscosidad de las bases lubricantes obtenidas fueron determinadas por la norma ASTM D 2270, como lo indica la metodología del apartado 3.5.3. del capítulo 3. Los resultados de los índices de viscosidad se muestran en la tabla 16.

Tabla 16.

Resultados del índice de viscosidad de las bases lubricantes.

Código de Aceite	Índice de Viscosidad (VI)			Índice de Viscosidad Promedio
	R1	R2	R3	
APR1	247	251	245	248
APR2	256	253	251	253
APR3	237	242	236	238
AGR1	178	171	178	176
AGR2	182	178	182	181
AGR3	179	177	182	179
ACR1	275	275	281	277
ACR2	275	280	280	278
ACR3	276	272	276	275
Bio-Lub.	----	----	----	207
5W40	----	----	----	176

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 los bases lubricantes sintetizadas a partir de aceites vegetales poseen índices de viscosidad superiores a 100; esto quiere decir que indica pequeños cambios en la viscosidad del aceite frente a la temperatura. Los aceites vegetales presentan altos

índices de viscosidad superiores a 100, por lo que poseen un mejor comportamiento que los aceites provenientes del petróleo (Rasid, Mohamad, Ghazali, & Mahmood, 2012).

Las bases lubricantes obtenidas cumplen con la especificación del índice de viscosidad, ubicándose como bases lubricantes livianas, medianas o pesadas; esto dependerá de las demás propiedades físico-químicas a determinarse. El índice de viscosidad reportado por la investigación de Nemestóthy y colaboradores, es inferior a los índices de viscosidad de las bases lubricantes provenientes del aceite de canola y palma; esta superioridad en esta propiedad refleja que las bases obtenidas poseen versatilidad para muchas aplicaciones ya sean automotrices o industriales; además que el índice de viscosidad del aceite 5W40, es similar con la base lubricante proveniente del aceite de girasol, debido a las bajas viscosidades cinemáticas que presenta a 40°C de temperatura, esto permite que la base lubricante posea una alta estabilidad térmica en un rango de temperatura amplio.

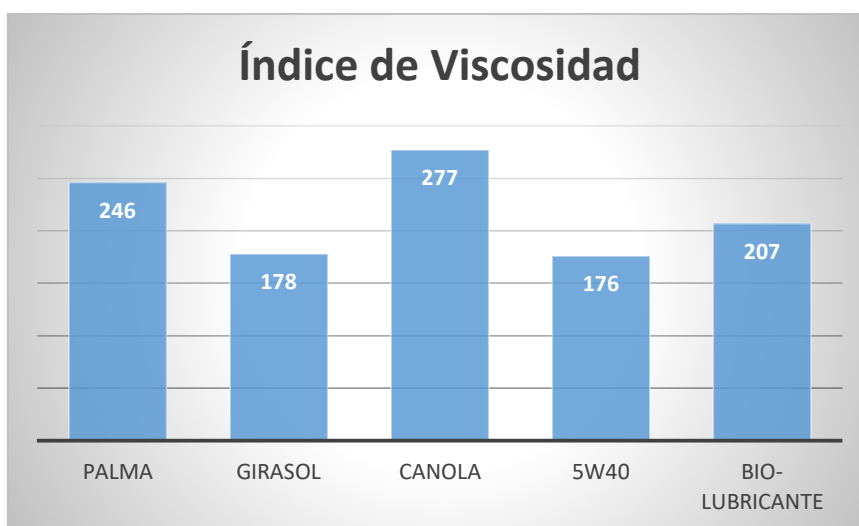


Figura 21. Comparación de las bases lubricantes en base al índice de viscosidad.

Se puede observar en la figura 21, la comparación de las bases lubricantes en base al índice de viscosidad promedio de las réplicas de cada tipo de base proveniente del aceite vegetal. Se observa un aumento del 36.5% en el índice de viscosidad en referencia al aceite comercial 5W40, perteneciendo a la base lubricante del aceite de canola, esto se debe a que el aceite de canola posee mayor composición de ácido oleico y por ende se obtuvo mayor composición de ésteres con cadenas moleculares largas.

4.1.4. Color A.S.T.M.

El color ASTM de las bases lubricantes sintetizadas, fueron determinadas por la norma ASTM D 1500, descrito en el apartado 3.5.4. del capítulo 3. Los resultados obtenidos por la norma se muestran en la tabla 17.

Tabla 17.

Resultados obtenidos del color ASTM.

Código de Aceite	Color ASTM
APR1	L2
APR2	L2
APR3	L2
AGR1	2
AGR2	2
AGR3	2
ACR1	L2
ACR2	L2
ACR3	L2

Las bases lubricantes provenientes de los aceites de palma y canola presentaron un color con denominación L2, esto quiere decir que el color de la base lubricante se encontraba entre los valores de la carta de colores ASTM entre 1.5 a 2; la forma de presentar los resultados cuando un color se encuentra entre un rango es anteponiendo la letra L seguido de la valoración mayor del color estimado entre el rango. Por otra parte, la base lubricante proveniente del aceite de girasol presentó la coloración con un valor de 2, ya que presentaba una tonalidad más fuerte que el resto de las bases lubricantes. Los resultados obtenidos del color ASTM, muestran que esta propiedad no tuvo variación significativa en cuanto a las réplicas de las bases lubricantes sintetizados.

Los límites referenciales del color ASTM basados en la norma NTE INEN 2029:2013, para una base lubricante liviana tiene como rango comprendido entre 0 y 2; por lo que todas las bases lubricantes obtenidas cumplen con el requisito de una base lubricante liviana. El color de las bases lubricantes sintetizadas cambió con el transcurso del tiempo de reacción establecido en dos horas, ya que el proceso de esterificación empezó con un color amarillo pálido hasta terminar el proceso con un color marrón, esta variación de tonalidades de colocación indican que va en aumento

la conformación de los ésteres de cadena lineal; en la figura 22 se puede observar el cambio de color durante el proceso de esterificación del aceite de canola con el aceite de fusel cada 10 minutos.

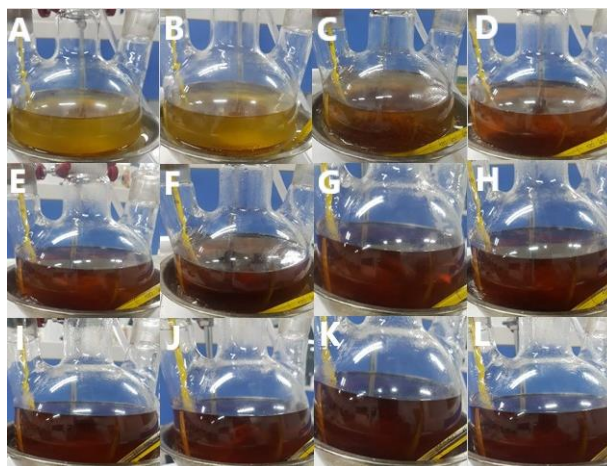


Figura 22. Cambio de color de las bases lubricantes.

4.1.5. Contenido de Agua

El contenido de agua para las bases lubricantes sintetizadas, fue llevado a cabo mediante la norma ASTM D 95, la cual se detalla en la metodología del apartado 3.5.5. Los resultados del contenido de agua de las bases lubricantes demostraron que todas las muestras sintetizadas no contenían agua, el porcentaje de agua es 0%, esto se debe a que en el momento de retirar el catalizador, se separaban las fases de manera que no se combinaban y se podía separar fácilmente con el embudo de decantación; además las bases lubricantes se purificaron en el rota vapor a 135°C a presión reducida, por lo que a esa temperatura la cantidad de agua fue retirada en su totalidad.

Una manera de verificar que las bases lubricantes no tuvieran agua, fue por medio de la centrifugación de las mismas, la cual se llevó a cabo a 25 rpm por 25 minutos, dando como resultado que las bases lubricantes permanezcan uniformes en su aspecto y no se encontraran distintas fases. Sin embargo, se desarrolló normalmente la metodología de la norma, y como resultado del ensayo luego de 2 horas, la cantidad de agua fue cero. Por lo tanto, la cantidad de agua en las bases lubricantes sintetizadas, fueron del 0%, al igual que el bio-lubricante reportado por la investigación desarrollada por Nemestóthy y colaboradores.

Los límites referenciales de la cantidad de agua basados en la norma NTE INEN 2029:2013, para una base lubricante liviana tiene como valor máximo 0.01% en volumen; por lo que todas las bases lubricantes obtenidas cumplen con el requisito de la norma de una base lubricante liviana, ya que no poseen agua. Las bases lubricantes sintetizados a partir de los aceites vegetales de palma, canola y girasol; carecen de humedad por lo que los privilegia ante otros aceites, ya que no existirá la corrosión de las piezas metálicas.

4.1.6. Contenido de Cenizas

El contenido de cenizas de las bases lubricantes sintetizadas, fueron determinadas por la norma ASTM D 482, descrita en el apartado 3.5.6. del capítulo 3. Los resultados obtenidos por la norma descrita se muestran en la tabla 18.

Tabla 18.

Resultados del contenido de cenizas.

Código de Aceite	Peso del crisol (gr)	Peso muestra (gr)	Peso con cenizas (gr)	%Cenizas
APR1	22.5328	20.3228	22.5518	0.0934
APR2	22.5236	20.3918	22.5425	0.0926
APR3	22.5243	20.4314	22.5429	0.0910
AGR1	22.5328	19.6422	22.5492	0.0834
AGR2	22.5236	20.2557	22.5404	0.0829
AGR3	22.5243	20.314	22.5412	0.0831
ACR1	22.5328	19.9825	22.5502	0.0870
ACR2	22.5236	20.1678	22.5411	0.0867
ACR3	22.5243	20.3432	22.542	0.0870

El contenido de cenizas de las bases lubricantes sintetizadas fueron inferiores en todos los casos a 0.1%, lo que indica que cumplen todas las bases con la norma NTE INEN 2029:2013, ya que los límites referenciales para todas las bases lubricantes provenientes del petróleo deben ser menor a 0.1%; por lo tanto, las bases lubricantes obtenidas cumplen con el requisito de la norma. El bajo contenido de cenizas determinado para las bases lubricantes sintetizadas muestran que no formarán residuos o depósitos durante el movimiento de las piezas metálicas a temperaturas y presiones altas.

4.1.7. Punto de Esgurrimiento

El punto de esgurrimiento o la temperatura de congelamiento de las bases lubricantes obtenidos a partir de aceites vegetales, se determinaron bajo la norma NTE INEN 1982, descrita en el apartado 3.5.7. Los resultados obtenidos por la norma descrita se detallan en la tabla 19.

Tabla 19.

Resultados del punto de esgurrimiento.

Código de Aceite	Temperatura de Esgurrimiento (°C)			Temperatura Promedio (°C)
	R1	R2	R3	
APR1	-17	-17	-18	-18
APR2	-18	-17	-17	-18
APR3	-17	-17	-18	-18
AGR1	-16	-15	-16	-15
AGR2	-15	-16	-15	-15
AGR3	-15	-16	-15	-15
ACR1	-21	-22	-21	-21
ACR2	-21	-20	-21	-21
ACR3	-22	-22	-21	-21
Bio-Lub	---	---	---	-27
Oleato Isoamilo	---	---	---	-15
5W40	---	---	---	-38

Los límites referenciales del punto de esgurrimiento 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; la investigación de Mishra y colaboradores determinaron un punto de esgurrimiento menor a -15°C , para el éster pentílico con el ácido oleico puro siendo similar el valor para las bases lubricantes sintetizadas; de igual forma se asemeja a la temperatura de la base lubricante obtenida por la investigación de Nemestóthy y colaboradores de -27°C .

La temperatura de esgurrimiento es la mínima temperatura a la cual el fluido no posee movimiento; por lo que las temperaturas de esgurrimiento bajas en las bases

lubricantes sintetizadas permitirán reducir el desgaste entre las piezas metálicas, ya que permanecerán lubricadas cuando las condiciones ambientales o de trabajo sean inferiores a 0°C.

Las bases lubricantes obtenidas poseen mayor temperatura de escurrimiento que el aceite comercial 5W40, esto se debe a que este aceite está conformado por una base lubricante y aditivos, lo que lo hacen más estable térmicamente, mejora sus propiedades físico-químicas como en este caso la temperatura de escurrimiento. Es por esto que la temperatura del aceite comercial es tan baja y no se puede comparar con las bases lubricantes sintetizadas de los aceites vegetales.

Las bases lubricantes sintetizadas a partir del aceite de canola; poseen una temperatura de -21°C, esto se debe a que posee mayor composición de ester de oleato de isoamilo que son moléculas voluminosas y con estructura molecular extensa; lo que dificulta el apilamiento o empaquetamiento de las moléculas (Salimon, Nallathamby, Salih, & Abdullah, 2011).

4.1.8. Compuestos Aromáticos Poli Cíclicos

Los compuestos aromáticos poli-cíclicos (CAPs) de las bases lubricantes obtenidos a partir de aceites vegetales, se determinaron bajo la norma NT IP 346, descrita en el apartado 3.5.8. Los resultados obtenidos por la norma descrita se detallan en la tabla 20.

Tabla 20.

Resultados de los CAPs.

Código de Aceite	Masa muestra (gr)	M0 (gr)	M1 (gr)	% CAPs
APR1	4	273.89	273.91	0.50
APR2	4	273.89	273.90	0.25
APR3	4	273.89	273.90	0.25
AGR1	4	273.89	273.90	0.25
AGR2	4	273.89	273.91	0.50
AGR3	4	273.89	273.91	0.50
ACR1	4	273.89	273.90	0.25
ACR2	4	273.89	273.91	0.50
ACR3	4	273.89	273.90	0.25

Los CAPs son compuestos tóxicos para el ser humano, ya que si superan el 3% de CAPs y están en contacto con la dermis, incurrirá a la actividad cancerígena con un alto peligro de mortalidad. Debido a este problema, el Instituto del Petróleo en Londres estableció la norma IP 346 para determinar el porcentaje de CAPs en las bases lubricantes, corrientes de destilaciones del petróleo, entre otras. Esta norma permite extraer los compuestos aromáticos poli-cíclicos con dimetil sulfóxido, para luego determinar el porcentaje de CAPs que está compuesto la muestra.

Las bases lubricantes sintetizadas de los aceites vegetales, presentan porcentajes inferiores a 0.50% de CAPs, esto se debe a que su composición es relativamente conformada por esterres de alcoholes butílicos y pentílicos. Estos compuestos son moléculas de cadena lineal y de gran estructura molecular, por lo que no poseen en su composición ningún tipo de compuesto aromático poli-cíclico. Los límites referenciales de la norma NTE INEN 2029:2013, para una base lubricante liviana, mediana y pesada tienen como rango máximo 3% en peso de CAPs y no poseen un rango mínimo de referencia; por otra parte, todas las bases lubricantes obtenidas presentan una composición inferior a 0.5% de CAPs, por lo que este requisito se cumple a cabalidad con los tres tipos de base lubricante.

4.1.9. Punto de Inflamación

El punto de inflamación para las bases lubricantes se basó en la norma NTE INEN 808; la metodología de este requisito se detalla en el apartado 3.5.9. Los resultados del punto de inflamación de las bases lubricantes sintetizados a partir de aceites vegetales se presentan en la tabla 21.

Tabla 21.

Resultados de la temperatura de inflamación.

Código de Aceite	Temperatura de Inflamación (°C)			Temperatura Promedio (°C)
	R1	R2	R3	
APR1	188	186	187	187.0
APR2	188	188	186	187.3
APR3	189	187	188	188.0
AGR1	197	198	197	197.3
AGR2	195	196	197	196.0
AGR3	197	197	196	196.7
ACR1	201	202	200	201.0
ACR2	201	200	200	200.3
ACR3	200	201	201	200.7
Bio-Lub	---	---	---	211
Oleato Isoamilo	---	---	---	194
5W40	---	---	---	231

El punto de inflamación es la temperatura más baja a la que un líquido puede vaporizarse para formar una mezcla inflamable con el aire. El punto de inflamación más alto determinado por norma, fue la base lubricante de la réplica 1 proveniente del aceite de canola, esto se debe a que los esteres 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. Se puede evidenciar en la figura 23, la comparación promedio del punto de inflamación de las bases lubricantes con los valores de las investigaciones de los bio-lubricantes.

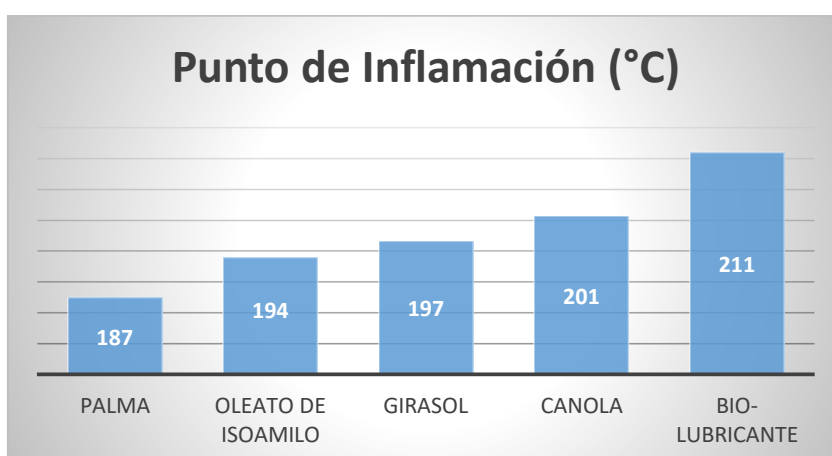


Figura 23. Comparación promedio del punto de inflamación de las bases lubricantes.

Los límites referenciales del punto de inflamación basados en la norma NTE INEN 2029:2013, para una base lubricante liviana tiene como rango mínimo de 185°C de temperatura y no posee un rango máximo 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. Sin embargo, la temperatura de inflamación del aceite comercial 5W40 es superior a todas las bases lubricantes sintetizadas de aceites vegetales, esto se debe a que el aceite comercial posee aditivos, lo que le ayuda a mejorar en forma considerable las propiedades físico-químicas del aceite como en este caso es superior a todos los puntos de inflamación.

En la figura 23, se puede evidenciar la similitud del punto de inflamación con la base lubricante de girasol y el oleato de isoamilo puro, esto se debe a que el aceite de girasol posee alto contenido de esteres similares a los de la investigación realizada por Mishra y colaboradores; sin embargo el aceite bio-lubricante obtenido por la investigación de Nemestóthy y colaboradores con un valor de 211°C, es considerado como un valor alto en comparación con la base lubricante obtenida a partir del aceite de canola, esto se debe a que en ambas investigaciones realizaron las reacciones con ácido oleico puro con alcohol isoamílico puro con diversos catalizadores; por ende su producto final es único y sus propiedades son elevadas refiriéndose al éster pentílico oleato de isoamilo.

4.1.10. Contenido de Acidez

El contenido de acidez para las bases lubricantes se basó en la norma ASTM D 974; la metodología de este requisito se detalla en el apartado 3.5.10. Los resultados del contenido de acidez de las bases lubricantes sintetizados a partir de aceites vegetales se presentan en la tabla 22.

Tabla 22.

Resultados del contenido de acidez de las bases lubricantes.

Código de Aceite	A (mL)	B (mL)	Número Acidez (mg KOH/g)
APR1	29.15	29.1	0.014
APR2	29.15	29.1	0.014
APR3	29.15	29.1	0.014
AGR1	29.15	29.1	0.014
AGR2	29.15	29.1	0.014
AGR3	29.15	29.1	0.014
ACR1	29.2	29.1	0.028
ACR2	29.2	29.1	0.028
ACR3	29.2	29.1	0.028
Bio-Lubricante	----	----	0.01

El contenido de acidez presente en las bases lubricantes sintetizadas depende de la cantidad de catalizador ácido que haya introducido durante la reacción de esterificación. El alto contenido de acidez en las bases lubricantes promoverá a la corrosión de las piezas metálicas internas de bombas, motores y engranajes internos.

Los límites referenciales del punto de inflamación basados en la norma NTE INEN 2029:2013, para una base lubricante liviana, mediana y pesada tienen como rango máximo de 0.06 mg KOH/g de muestra y no poseen un rango mínimo de referencia; por otra parte, todas las bases lubricantes obtenidas poseen un valor inferior de acidez de 0.028 mg KOH/g de muestra, comprobándose que las bases cumplen con el requisito de la norma de una base lubricante liviana, mediana y pesada.

Se puede evidenciar que la base lubricante procedente del aceite de canola posee mayor contenido de acidez en referencia a las otras bases lubricantes obtenidas, esto se debe a que el aceite de canola posee una mayor composición de ácido oleico y por lo tanto requiere de mayor cantidad de catalizador ácido para la reacción de esterificación. Las bases lubricantes provenientes de los aceites de girasol y palma no poseen una alta composición de ácido oleico por lo que su contenido de acidez es relativamente bajo comparado con la base lubricante proveniente del aceite de canola. Este valor también depende del número de lavados con agua destilada realizados durante la purificación, sin embargo el aceite bio-lubricante obtenido por la investigación de Nemestóthy y colaboradores con un valor de 0.01 mg KOH/g de muestra, se debe a que el catalizador empleado durante su proceso fue una enzima por lo que el contenido de acidez es mínimo.

4.1.11. Temperatura de inicio de Oxidación

La temperatura de inicio de oxidación (OOT) para las bases lubricantes se determinó mediante el equipo DSC 1; la metodología de este ensayo se detalla en el apartado 3.5.11. del capítulo 3. Los resultados de las temperaturas de inicio de oxidación de las bases lubricantes sintetizados a partir de aceites vegetales se presentan en la tabla 23.

Tabla 23.

Resultados de la temperatura OOT de las bases lubricantes.

Código de Aceite	Temperatura OOT (°C)
APR1	316.13
APR2	336.32
APR3	335.65
AGR1	348.80
AGR2	348.65
AGR3	348.94
ACR1	339.12
ACR2	342.38
ACR3	340.75
SAE 5W40	311.71

Se puede notar que las bases lubricantes sintetizadas poseen una mayor temperatura de inicio de oxidación a la del aceite lubricante 5W40. La temperatura de inicio de oxidación es la temperatura a la cual el producto empieza a deteriorarse simulando condiciones extremas de operación. En el estudio de la estabilidad termo-oxidativa de las muestras, la temperatura de inicio de la oxidación (OOT) se determinó extrapolando una línea tangente dibujada en la pendiente de la reacción exotérmica del termograma.

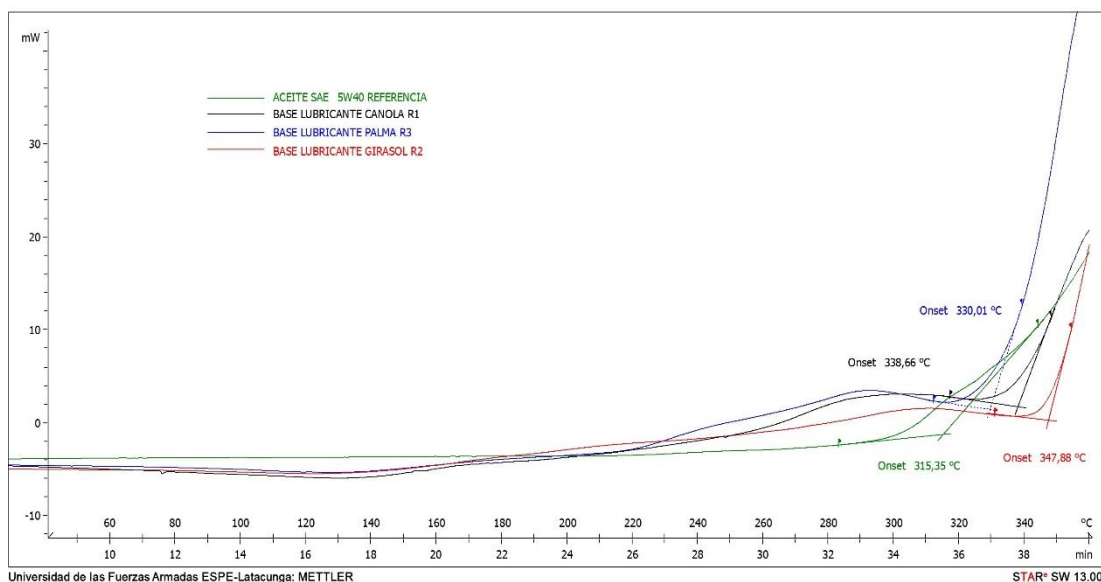


Figura 24. Termograma OOT de las bases lubricantes.

En la figura 24, se puede observar el termograma de las temperaturas de inicio de oxidación de las bases lubricantes provenientes del aceite de palma, canola y girasol; se puede observar el OOT del aceite comercial 5W40, todos los ensayos se corrieron desde -40°C hasta 360°C con una velocidad de calentamiento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en un atmosfera de oxígeno a $50\text{ mL}/\text{min}$. Se puede notar evidentemente la mejora de las bases lubricantes con respecto al aceite comercial, siendo candidatos idóneos para formar aceites lubricantes innovadores. En el anexo 7, se muestran los termogramas de las bases lubricantes más sobresalientes y el termograma del aceite comercial 5W40 marca Mobil 1.

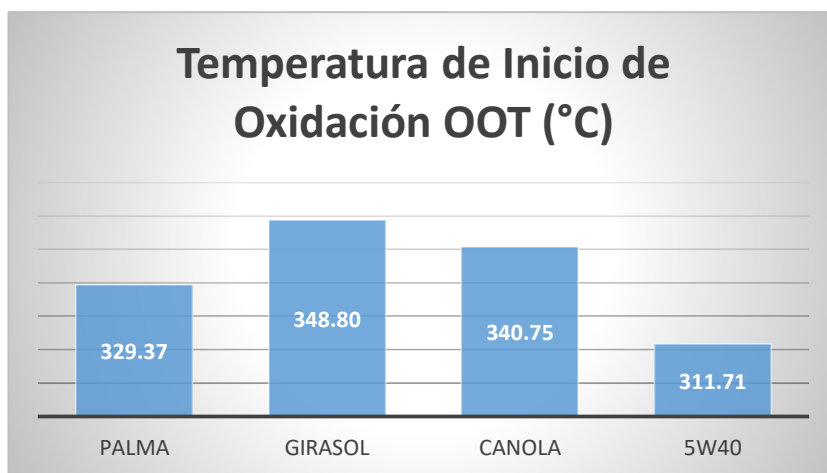


Figura 25. Comparación de las OOT de las bases lubricantes y el aceite comercial.

En la figura 25, se puede apreciar la variación de las temperaturas de inicio de oxidación promedio de las bases lubricantes obtenidas de los aceites vegetales de palma, canola y girasol; siendo la base lubricante de girasol con la mayor estabilidad para el inicio de la oxidación con una temperatura de aproximadamente de 348.50°C, siendo superior con el 10.63% al aceite comercial 5W40 de marca Mobil 1. Todas las bases lubricantes provenientes de los aceites vegetales superan al aceite comercial en la temperatura de inicio de oxidación.

4.1.12. Prueba de Corrosión

La prueba de corrosión para las bases lubricantes se determinó mediante la norma ASTM D 130; la metodología de este ensayo se detalla en el apartado 3.5.12. del capítulo 3. Los resultados de las tendencias a la corrosión de las bases lubricantes sintetizados a partir de aceites vegetales se presentan en la tabla 24.

Tabla 24.

Resultados de la tendencia a la corrosión de las bases lubricantes.

Código de Aceite	Corrosión de la lámina de cobre
APR1	1a
APR2	1a
APR3	1a
AGR1	1a
AGR2	1a
AGR3	1a
ACR1	1b
ACR2	1b
ACR3	1b
5W40	1b

La tendencia a la corrosión de las láminas de cobre introducidas en las bases lubricantes sintetizada, presentaron una tendencia 1a debido a que su color era naranja claro, para las bases provenientes de los aceites de girasol y palma; sin embargo, para las bases provenientes del aceite de canola presentaron una tendencia de 1b con un color naranja oscuro. Esto se puede comparar con el contenido de acidez que poseen las bases lubricantes y que se analizó en el apartado 4.1.10.

La tendencia de la lámina de cobre “1a” y “1b” se consideran según la carta de láminas de cobre estandarizadas o la tabla de la norma ASTM D 130 como ligeramente empañadas o corroídas; ya que poseen bajo contenido de acidez las bases lubricantes por lo que no provocará ningún tipo de corrosión profunda en las piezas metálicas que se encuentren en contacto.

4.1.13. Contenido de Alcoholes en el Aceite de Fusel

El contenido de alcoholes en el aceite de fusel, se determinó empleando la técnica de GC-MS, se reconoció los picos más importantes según el tiempo de retención de los componentes con el método establecido. El aceite de fusel sin tratar presenta una composición baja de alcohol isoamílico y una serie de compuestos con baja concentración. El aceite de fusel deshidratado mediante el proceso detallado en el apartado 3.3.1.; presenta un incremento importante de alcoholes luego de su purificación. La curva de calibración del alcohol isoamílico, se desarrolló variando el porcentaje de composición de 0%, 20%, 40%, 60% y 80%.

En la figura 26, se puede observar el cromatograma del aceite de fusel deshidratado, destacando 3 picos importantes correspondientes al alcohol n-butanol, al alcohol isoamílico y al alcohol activo amílico; este último alcohol es un isómero de los alcoholes amílicos.

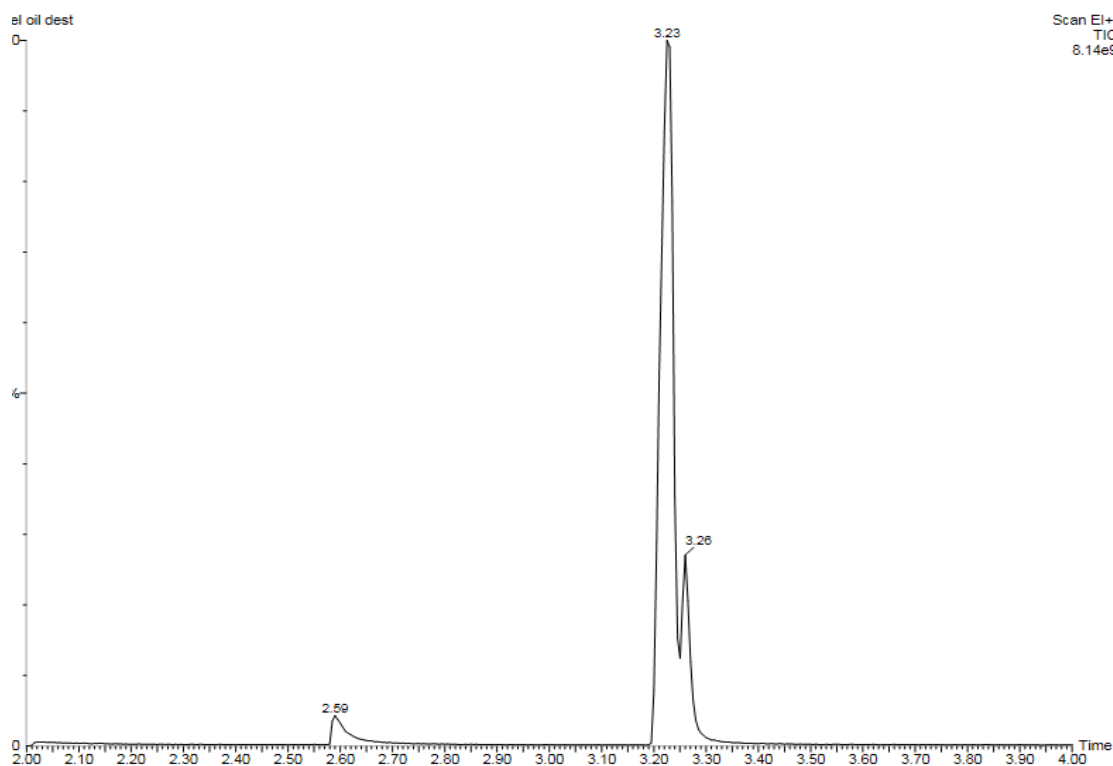

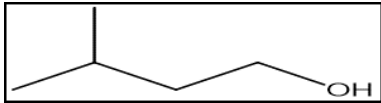
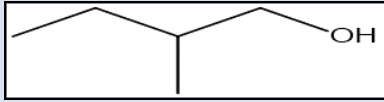


Figura 26. Cromatograma del aceite de fusel deshidratado.

La comparación de los cromatogramas entre el aceite de fusel sin tratar, el aceite de fusel deshidratado y los cromatogramas de la curva de calibración se pueden visualizar en el anexo 11 y 12. La tabla 25, 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.

Tabla 25.

Componentes identificados en el aceite de fusel deshidratado.

Pico	Tiempo de Retención	Componente identificado	Alcoholes del aceite de fusel
1	2.59	1 - butanol (C ₄ H ₁₀ O) 	Butanol
2	3.23	3-metil-1-butanol (C ₅ H ₁₂ O) 	Alcohol Isoamílico
3	3.26	2-metil-1-butanol (C ₅ H ₁₂ O) 	Alcohol Activo Amílico

La composición cuantitativa del aceite de fusel sin tratar y el aceite de fusel destilado, se determinó mediante la curva de calibración realizada con diferentes composiciones del estándar, en este caso es el alcohol isoamílico. En la tabla 26, se muestran las áreas acorde al porcentaje de composición del alcohol isoamílico a 0%, 20%, 40%, 60% y 80%; en la figura 27, se muestra la curva de calibración realizada en base al estándar.

Tabla 26.

Curva de calibración del alcohol isoamílico.

Composición de A. Isoamílico (%)	Área
0	4801059
20	196891472
40	417863968
60	632251328
80	830091264

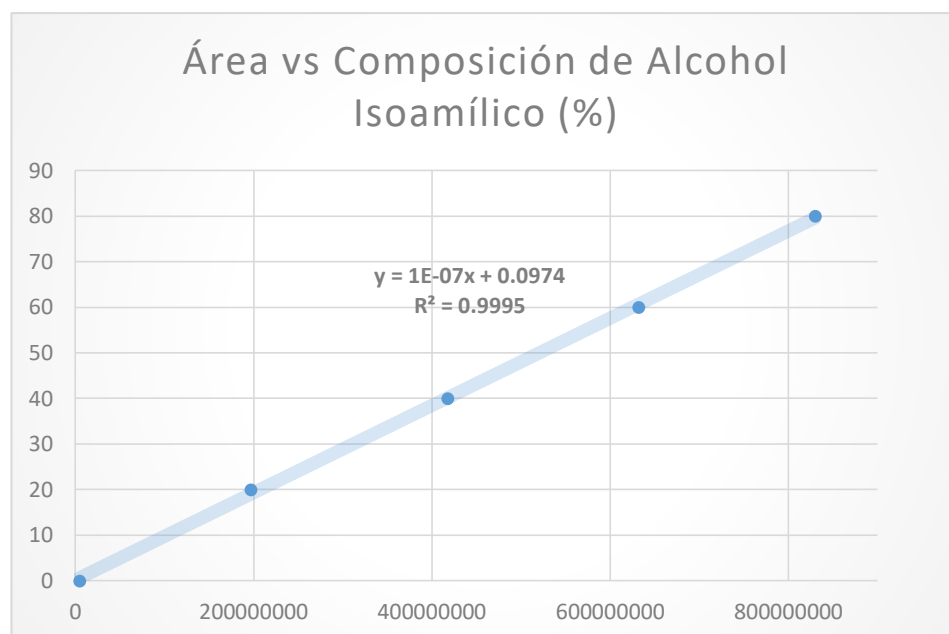


Figura 27. Curva de calibración de la composición del alcohol isoamílico.

En la figura 27, se puede observar la recta que se forma con los puntos de la tabla 26, esto permite realizar el método de regresión lineal para obtener la ecuación de la recta con un ajuste lineal de 0.9995; este valor indica que el ajuste lineal es similar a la unidad por lo que el modelo de la recta es fiable. El reporte cuantitativo para el aceite de fusel sin tratar muestra un área de 287011914, valor que se introduce en la ecuación de la recta para determinar la composición del alcohol isoamílico en dicho fusel, dando como resultado una composición de 28.8%. De igual forma, el área referente al aceite de fusel deshidratado es de 893978092; por lo que la composición del alcohol isoamílico en dicho fusel es 89.49%.

Esta variación considerable de las composiciones del alcohol isoamílico en los aceites de fusel, se debe a que el proceso de deshidratación y purificación fue el correcto y repetidamente tratado con varios procesos físicos y químicos, como la destilación al vacío en el rota vapor y la separación de fases mediante la solución salina en un embudo de decantación, los cuales permitieron obtener una mayor composición por cada tratamiento.

4.1.14. Contenido de Ácidos Grasos en los aceites vegetales

El contenido de ácidos grasos en los aceites de canola, girasol y palma; se determinaron mediante la técnica de GC-MS, la cual permite obtener el contenido cuantitativo y cualitativo de los componentes según su tiempo de retención. Las figuras 28, 29 y 30, muestran los cromatogramas obtenidos del aceite de canola, palma y girasol; destacándose los cuatro picos más notables correspondiendo a los FAMES o ésteres metílicos de los ácidos grasos de los aceites vegetales.

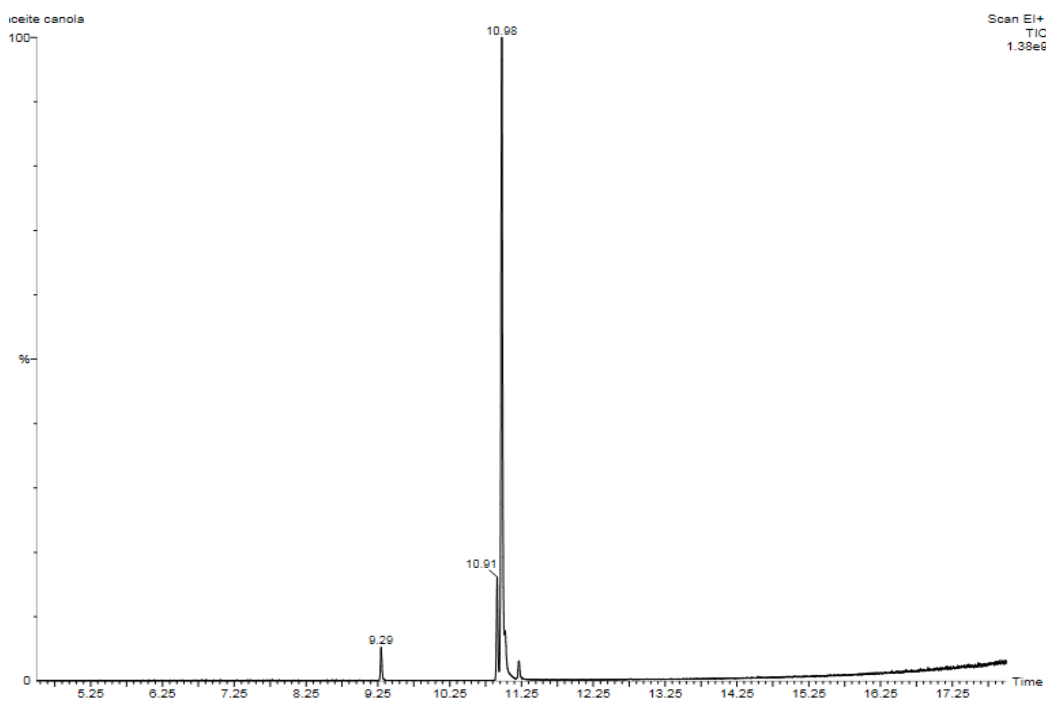


Figura 28. Cromatograma del aceite de canola.

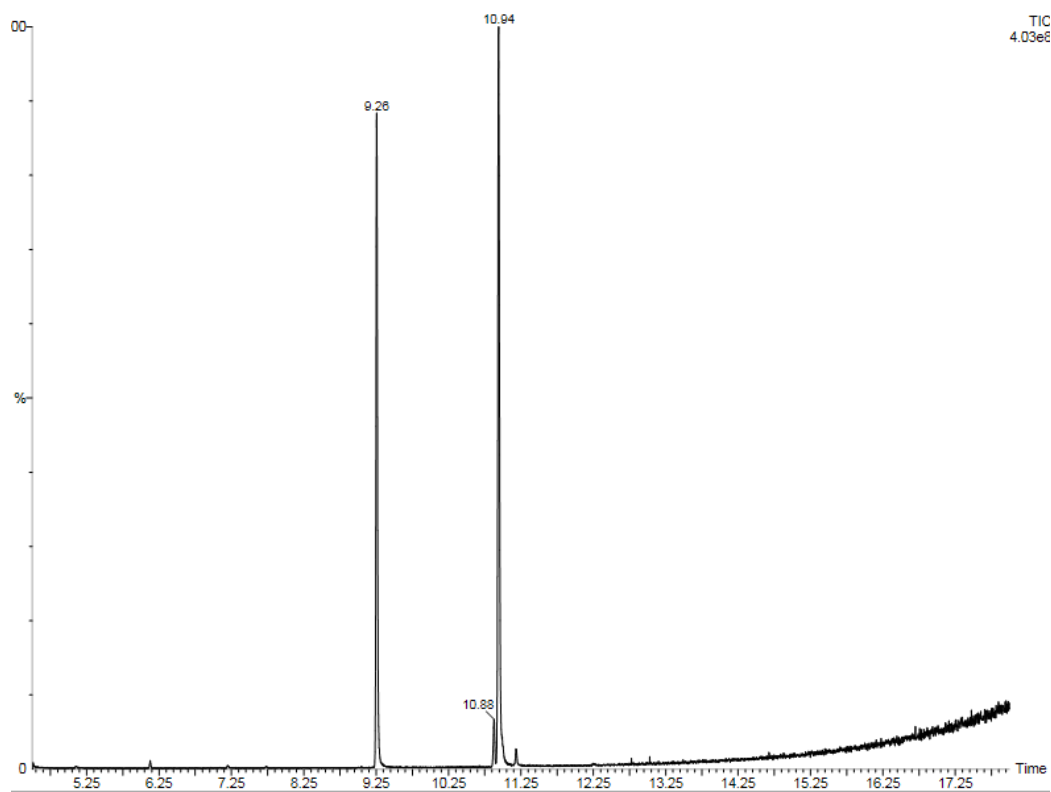


Figura 29. Cromatograma del aceite de palma.

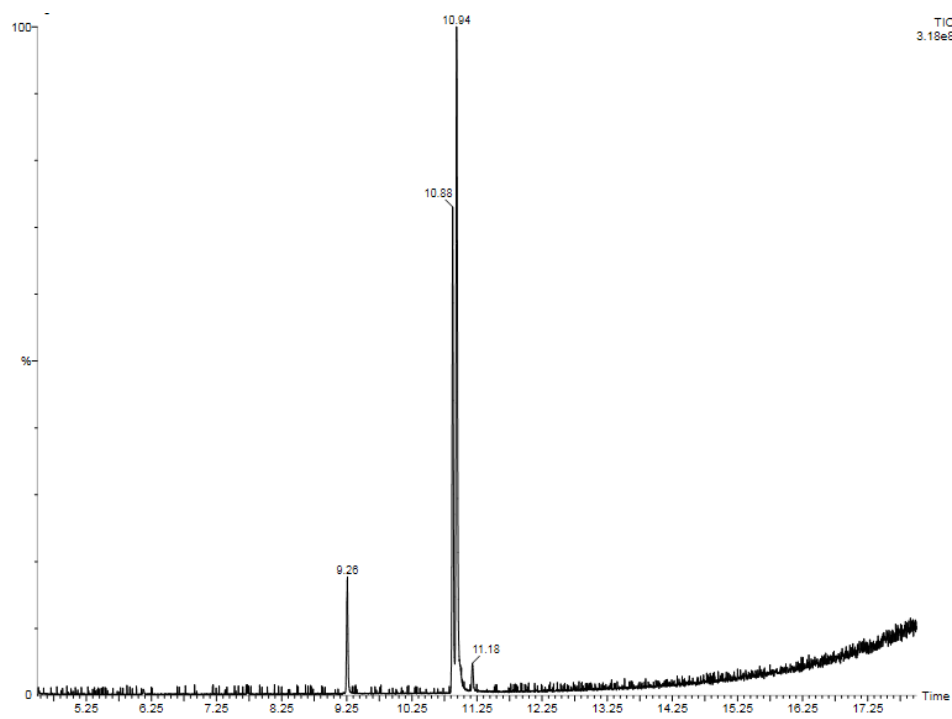


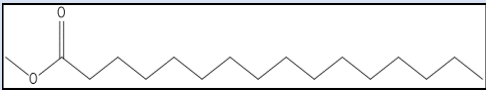
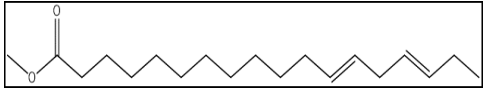
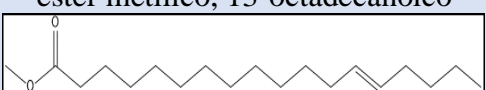
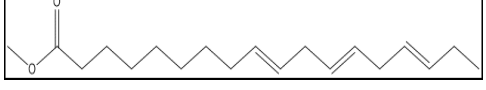
Figura 30. Cromatograma del aceite de girasol.

Los cromatogramas del aceite de canola, palma y girasol, muestran un pico mayoritario en todos los casos, siendo este el componente de mayor composición como es el ácido oleico. El aceite palma posee la particularidad de poseer un pico casi del mismo tamaño, lo que demuestra que su componente secundario es el ácido palmítico. Toda esta información obtenida mediante cromatografía, afirma las composiciones establecidas por la bibliografía, demostrando que el aceite de canola es la mejor materia prima para obtener derivados.

En la tabla 27, se detalla los componentes identificados por sus tiempos de retención y el ácido graso al que se deriva de los esteres metílicos para los tres tipos de aceite vegetales.

Tabla 27.

Componentes identificados en los aceites vegetales.

Pico	Tiempo de Retención	Componente identificado	Ácidos Grasos
1	9.29	Hexadecanoato de metilo 	Ácido Palmítico C16:0
2	10.912	éster metílico, 12,15-octadecadienoico 	Ácido Linoleico C18:2
3	10.97	éster metílico, 13-octadecanoico 	Ácido Oleico C18:1
4	11.22	éster metílico, 9,12,15- octadecatrienoico 	Ácido Linolénico C18:3

La composición relativa de los ácidos grasos de los aceites canola, palma y girasol se llevó a cabo mediante el método de normalización de áreas, el cual permite determinar el porcentaje de cada uno de los ácidos grasos presentes en el aceite de canola simplemente con la sumatoria total de cada una de las áreas de los picos obtenidos en el cromatograma. Las tablas 28, 29 y 30, presentan la composición relativa en función del área de los picos de los ácidos grasos presentes en el aceite de

canola, palma y girasol.

Tabla 28.

Composición relativa del aceite de canola.

ACEITE DE CANOLA			
Número de Pico	Tiempo de Retención (min)	Área	% Área
1	9.295	1745189.8	4.10580911
2	10.912	4485646.5	10.5531262
3	10.976	35130088	82.6485665
4	11.216	1144456.6	2.69249816
Área Total		42505380.9	

Tabla 29.

Composición relativa del aceite de palma.

ACEITE DE PALMA			
Número de Pico	Tiempo de Retención (min)	Área	% Área
1	9.295	8587187	41.5578857
2	10.912	550506.5	2.66418866
3	10.976	11271006	54.5462884
4	11.216	254495.6	1.23163721
Área Total		20663195.1	

Tabla 30.

Composición relativa del aceite de girasol.

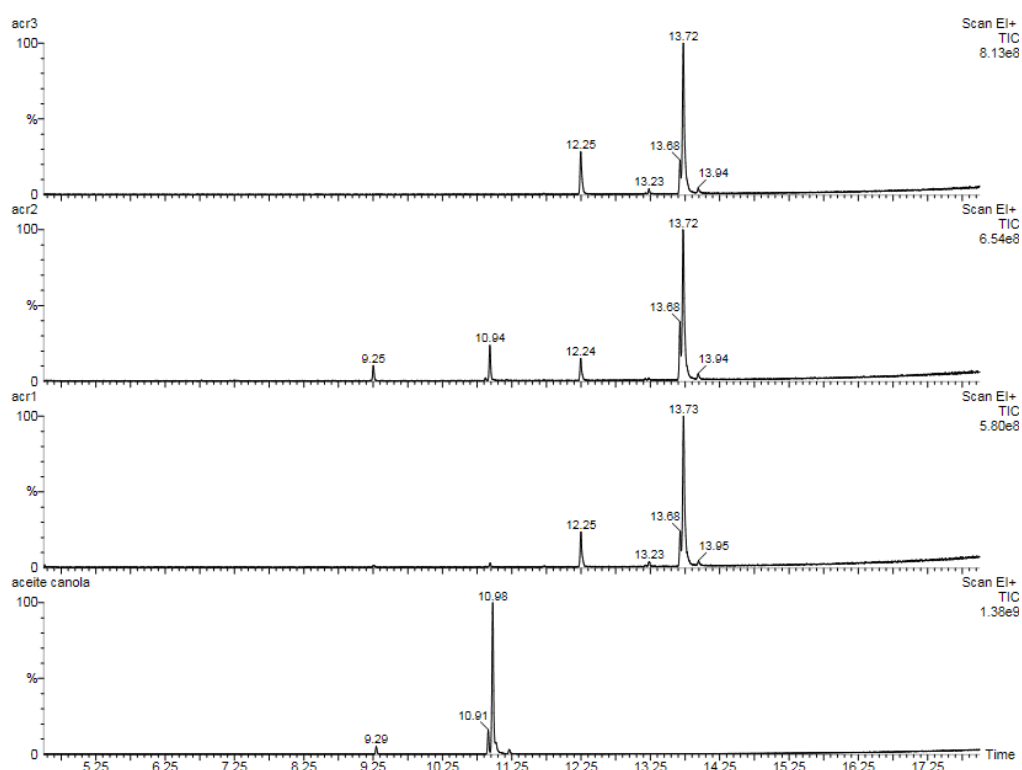
ACEITE DE GIRASOL			
Número de Pico	Tiempo de Retención	Área	% Área
1	9.295	1332672.8	9.07118841
2	10.912	4826518.5	32.8529694
3	10.976	8192243.5	55.7626631
4	11.216	339835.4	2.31317916
Área Total		14691270.2	

Como se puede notar, existen solamente 4 componentes mayoritarios para todos los casos de los aceites vegetales, dando como resultado al ácido graso de mayor composición relativa al ácido oleico con 82,65% en el aceite de canola, con el 54,55% en el aceite de palma y con el 55,76% en el aceite de girasol. Por lo tanto, el aceite con

mayor composición de ácido oleico es el aceite de canola, lo que se afirma que el aceite de canola es la mejor materia prima para obtener bases lubricantes por medio de la esterificación de sus componentes; se comprueba de igual manera que los datos bibliográficos del aceite de canola destacan al ácido oleico como el mayor componente de todos los ácidos grasos contenidos dentro de este aceite.

4.1.15. Contenido de Ésteres

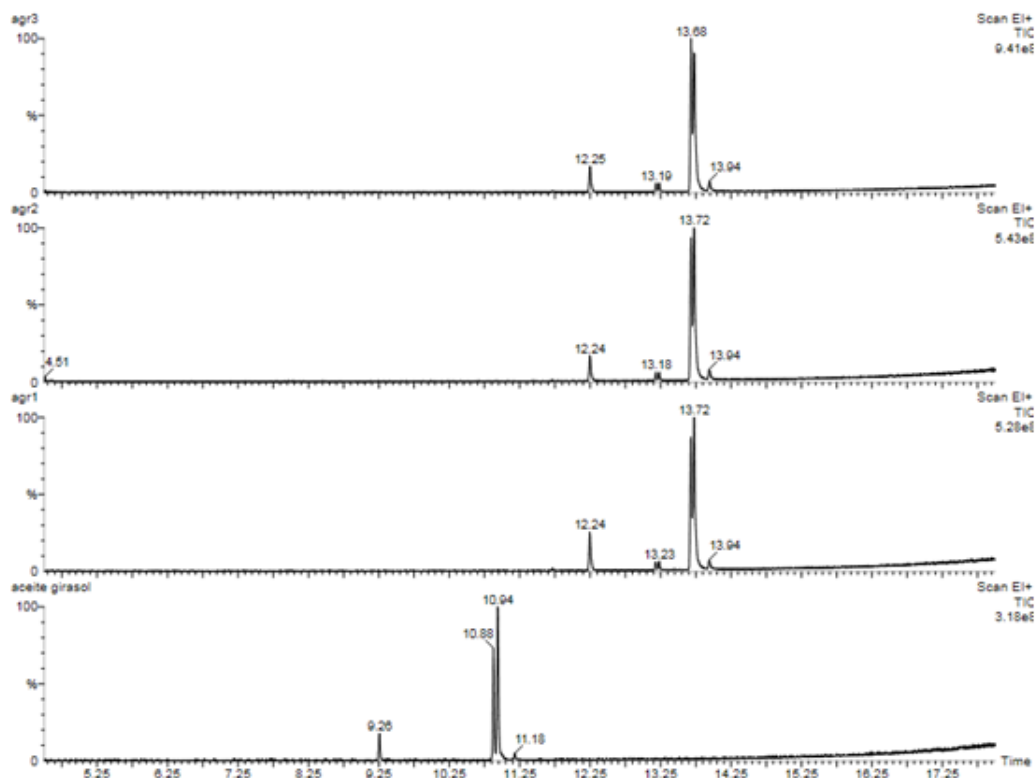
El contenido de ésteres en las bases lubricantes provenientes de los aceites de canola, girasol y palma; se determinaron mediante la técnica de GC-MS, la cual permite obtener el contenido cuantitativo y cualitativo de los componentes según su tiempo de retención. Las figuras 31, 32 y 33, muestran los cromatogramas obtenidos de las bases lubricantes con su respectivo cromatograma de los aceites de canola, palma y girasol; destacándose los siete picos más notables correspondiendo a los ésteres butílicos y pentílicos.



**Figura 31. Cromatograma de las bases lubricantes
provenientes del aceite de canola.**

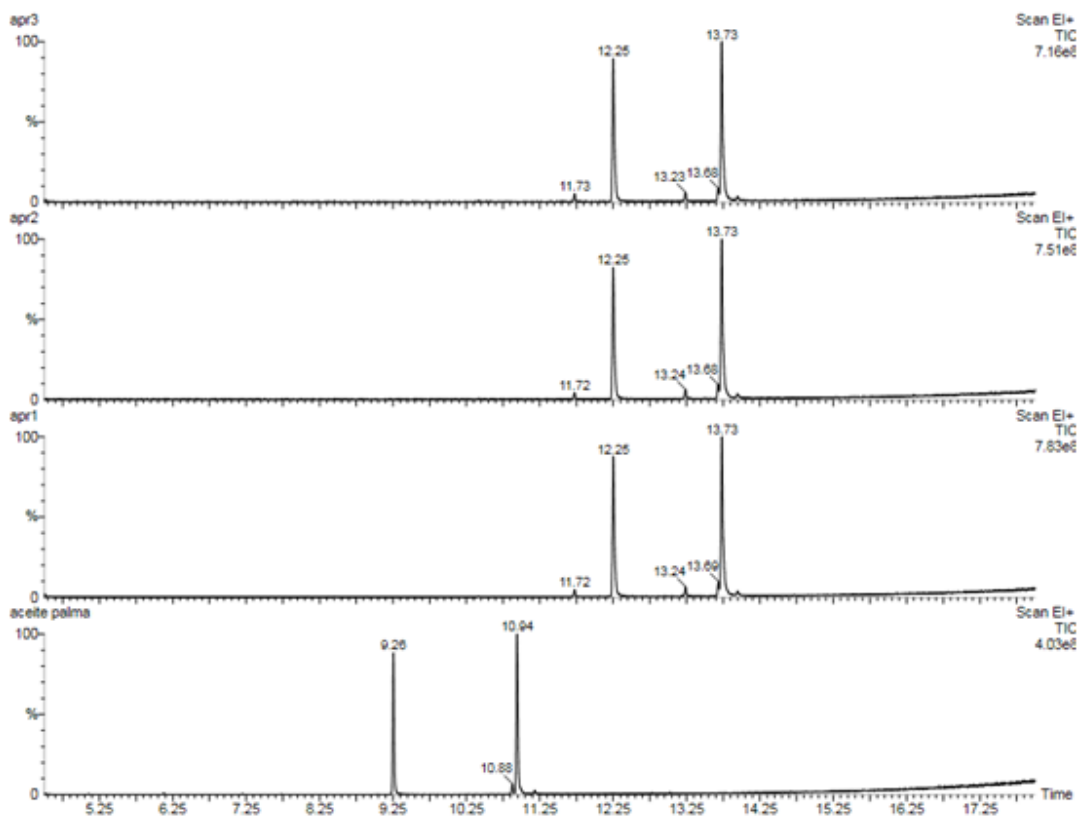
Como se puede notar los picos más altos pertenecientes a las bases lubricantes provenientes del aceite de canola, son los que poseen mayor composición siendo este

componente el éster del ácido oleico, ya que el aceite de canola posee mayor composición de ácido oleico, por lo que la esterificación se produjo en mayor proporción a este componente.



**Figura 32. Cromatograma de las bases lubricantes
provenientes del aceite de girasol.**

Como se puede notar los picos más altos pertenecientes a las bases lubricantes provenientes del aceite de girasol, son los que poseen mayor composición siendo este componente el éster del ácido oleico y del ácido linoleico, ya que el aceite de girasol posee mayor composición de estos ácidos grasos, por lo que la esterificación se produjo en mayor proporción a estos componentes.




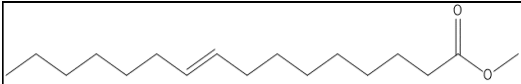
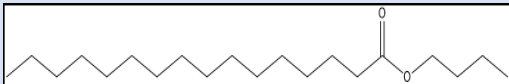
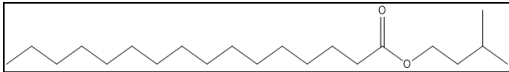
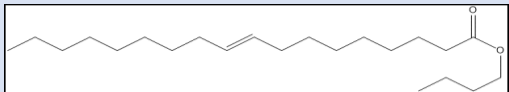
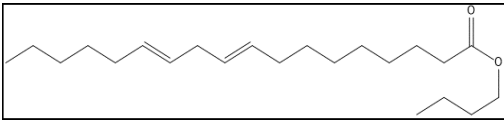
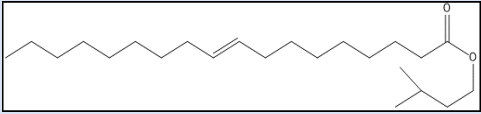
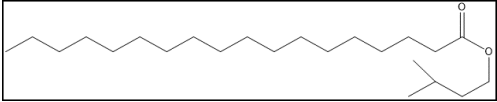
**Figura 33. Cromatograma de las bases lubricantes
provenientes del aceite de palma.**

Como se puede notar los picos más altos pertenecientes a las bases lubricantes provenientes del aceite de palma, son los que poseen mayor composición siendo este componente el éster del ácido oleico y del ácido palmítico, ya que el aceite de palma posee mayor composición de estos ácidos grasos, por lo que la esterificación se produjo en mayor proporción a estos componentes.

En la tabla 31, se detalla los componentes identificados por sus tiempos de retención, además se reconoce los ácidos grasos y el alcohol del aceite fusel del que se derivan los esteres para los tres tipos de aceite vegetales.

Tabla 31.

Componentes identificados en las bases lubricantes.

Pico	Tiempo de Retención	Componente identificado	Ácidos Grasos	Alcohol del aceite de fusel
1	9.25	Hexadecanoato de metilo 	Ácido Palmítico o C16:0	Alcohol Metanol
2	10.94	9-Octadecanoato de metilo 	Ácido Oleico C18:1	Alcohol Metanol
3	11.72	Hexadecanoato de n-butilo 	Ácido Palmítico o C16:0	Alcohol n-Butílico
4	12.253	Hexadecanoato de isoamilo 	Ácido Oleico C18:1	Alcohol Isoamílico
5	13.234	9-octadecanoato de n-butilo 	Ácido Linoleico o C18:2	Alcohol n-Butílico
6	13.684	9,12-octadecanoato de n-butilo 	Ácido Oleico C18:1	Alcohol n-Butílico
7	13.737	9-octadecanoato de isoamilo 	Ácido Oleico C18:1	Alcohol Isoamílico
8	13.951	Octadecanoato de isoamilo 	Ácido Esteárico o C18:0	Alcohol Isoamílico

La composición relativa de los ésteres de los aceites de canola, palma y girasol; se llevó a cabo mediante el método de normalización de áreas, el cual permite determinar el porcentaje de cada uno de los ésteres presentes en las bases lubricantes simplemente con la sumatoria total de cada una de las áreas de los picos obtenidos en el cromatograma. En las tablas 32, 33 y 34, presentan la composición relativa de los ésteres presentes en las bases lubricantes provenientes de los aceites de canola, palma y girasol.

Tabla 32.

Composición relativa de las bases lubricantes del aceite de canola.

BASE LUBRICANTE DE CANOLA							
N° de Pico	Tiempo de Retención (min)	Área ACR1	%Área	Área ACR2	%Área	Área ACR3	%Área
1	9.255	246548.4	0.808	1670713.9	4.218	0	0.000
2	10.94	424402.7	1.391	3892514.8	9.827	0	0.000
3	12.25	4204267.5	13.778	2960274	7.473	7177062.5	18.562
4	13.234	532857.1	1.746	279378	0.705	673696.9	1.742
5	13.681	3249825.8	10.650	5413973	13.667	3673099.5	9.500
6	13.727	21313108.0	69.846	24557038	61.993	26397190	68.270
7	13.948	543629.2	1.782	838515.4	2.117	744572.1	1.926
Área Total		30514638.7		39612407		38665621	

Como se puede observar en la tabla de la base lubricante de canola, la composición relativa del éster pentílico es mayor al 60% en todas las réplicas; esto indica que la esterificación del ácido graso de mayor composición se esterificó en mayor proporción que los demás ácidos grasos.

Tabla 33.

Composición relativa de las bases lubricantes del aceite de girasol.

BASE LUBRICANTE DE GIRASOL							
N° de Pico	Tiempo de Retención (min)	Área ACR1	%Área	Área ACR2	%Área	Área ACR3	% Área
1	11.72	226255.2	0.639	0	0.000	223393.1	0.367
2	12.25	3846301	10.860	2671097	6.979	4904344.5	8.052
4	13.23	647979.9	1.830	651772	1.703	1161160.2	1.906
5	13.681	11565542	32.654	13084850	34.186	22561544	37.041
6	13.727	18138246	51.212	20708076	54.103	29975656	49.213
7	13.948	993940.4	2.806	1159302.6	3.029	2083385.1	3.420
Área Total		35418265		38275098		60909483	

Como se puede observar en la tabla de la base lubricante de girasol, la composición relativa del éster pentílico es mayor al 49% en todas las réplicas; esto indica que la esterificación del ácido graso de mayor composición se esterificó en mayor proporción que los demás ácidos grasos.

Tabla 34.

Composición relativa de las bases lubricantes del aceite de palma.

BASE LUBRICANTE DE PALMA							
N° de Pico	Tiempo de Retención (Cert et al.)	Área APR1	%Área	Área APR2	%Área	Área APR3	% Área
1	11.72	844845.6	1.628	783590.4	0.000	920395.2	1.872
2	12.25	21077534	40.617	20054026	39.927	21232530	43.177
4	13.23	1185101.6	2.284	1072844.8	2.136	1046406.4	2.128
5	13.681	1433739.8	2.763	1466531.2	2.920	1201468.6	2.443
6	13.727	26590748	51.241	26220796	52.205	24207938	49.228
7	13.948	761641.6	1.468	629275.2	1.253	566262.1	1.152
Área Total		51893611		50227064		49175000	

Como se puede observar en la tabla de la base lubricante de palma, la composición relativa del éster pentílico es mayor al 49% en todas las réplicas, además existe otro éster pentílico con una composición relativa del 39%; esto indica que la esterificación de los ácidos grasos de mayor composición se esterificaron en mayor proporción que los demás ácidos grasos. Esto comprueba que la reacción tuvo una

buena conversión en ésteres, por lo que los aceites con alto contenido de ácido oleico pueden esterificarse sin problemas para obtener bases lubricantes con una alta composición de ésteres pentílicos.

4.1.16. Resultados del Diseño Experimental

Para determinar el rendimiento de las bases lubricantes sintetizadas a partir de los aceites vegetales, se toma en cuenta la concentración del éster de interés que es el éster oleato de isoamilo o 9-octadecanoato de isoamilo sobre la densidad del aceite empleado (Anastopoulos, Zannikou, Stournas, & Kalligeros, 2009). En la tabla 35, se puede evidenciar el rendimiento para cada base lubricante con sus réplicas.

Tabla 35.

Resultados del rendimiento del éster pentílico.

Código	Origen de las bases lubricantes	Temperatura de reacción (°C)	Relación molar aceite vegetal/ aceite de fusel	Cantidad de catalizador en % en peso de ácido oleico (%)	Densidad del aceite vegetal (gr/mL)	Composición Relativa del éster oleato de isoamilo	Concentración del éster oleato de isoamilo (gr/mL)	Rendimiento (%)
APR1	Palma	90	1:2	1.25	0.9094	51.24	0.442	48.564
APR2		90	1:2	1.25		52.2	0.450	49.456
APR3		90	1:2	1.25		49.22	0.424	46.633
ACR1	Canola	90	1:2	1.25	0.9161	69.85	0.605	66.022
ACR2		90	1:2	1.25		61.99	0.538	58.722
ACR3		90	1:2	1.25		68.27	0.592	64.671
AGR1	Girasol	90	1:2	1.25	0.9171	51.21	0.445	48.496
AGR2		90	1:2	1.25		54.1	0.470	51.233
AGR3		90	1:2	1.25		49.21	0.427	46.608

Se puede notar que el mayor rendimiento de la base lubricante obtenida fue la que proviene del aceite de canola, específicamente la réplica 1. Esto quiere decir, que se obtuvo mayor composición del éster de oleato de isoamilo ya que el aceite de canola está compuesto por un alto contenido de ácido oleico, lo que facilita la esterificación de este compuesto; además el proceso de esterificación se mantuvo constante para todas las bases lubricantes lo que permite observar que el aceite de canola posee los mayores rendimientos en comparación de las otras bases lubricantes.

Las bases lubricantes provenientes del aceite de girasol y canola, poseen un rendimiento similar debido a que la composición del ácido oleico en los aceites vegetales utilizados era similar. Además, que el aceite de palma posee una composición similar de ácido oleico y ácido palmítico, lo que limita que a este aceite a ser un candidato idóneo para obtener bases lubricantes.

Mediante el software SPSS, se determinó el análisis de varianza como se evidencia en la tabla 36. Los resultados recalcan que los bases lubricantes provenientes del aceite de palma, canola y girasol poseen una diferencia significativa debido a la composición de ácido oleico que están presentes en cada aceite vegetal. El análisis de los rendimientos muestran valor-p menor que 0.05 y un valor F calculado de 28.51 mayor al valor F tabulado de 5.14 bajo un nivel de confianza de 95% son valores significativos. Por lo tanto, se ha comprobado estadísticamente que estos tres grupos son distintos. Es decir no se puede rechazar la hipótesis alternativa que dice que al menos dos grupos son diferentes.

Tabla 36.

Resultados de ANOVA Unidireccional.

Fuente	GL	SC	MC	F	P
Bases Lubricantes	2	429.13	214.57	28.51	0.001
Error	6	45.15	7.52		
Total	8	474.28			
S = 2.743					
		R-cuadra. = 90.48%	R-cuadra. (ajustado) = 87.31%		

La composición del ácido oleico en los aceites vegetales de canola, palma y girasol tienen efectos significativos en la esterificación del éster de oleato de isoamilo. En otras palabras, el contenido de ácido oleico presente en los aceites de palma, canola y girasol afecta significativamente la esterificación del éster pentílico. La salida de SPSS también nos muestra que R cuadrado equivale a 0.9048, indicándonos que el modelo explica el 90.48% de la variabilidad de los datos.

En la figura 34, se puede observar la gráfica de caja sobre el rendimiento de la reacción, resultando que la base lubricante de canola posee mayor rendimiento sobre las demás bases; por lo que la composición del ácido oleico en los aceites vegetales es la principal variable a tomarse en cuenta para obtener bases lubricantes con alto rendimiento ya que también las condiciones de reacción son las idóneas.

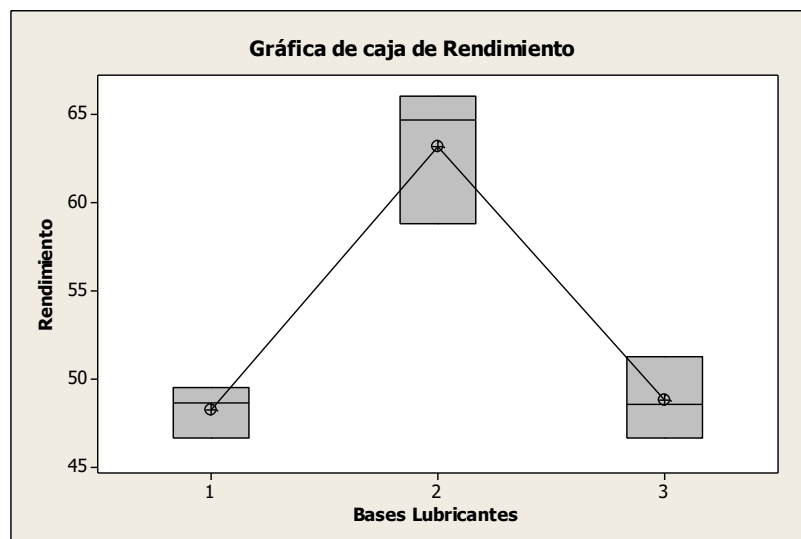


Figura 34. Diagrama de caja del rendimiento de las bases lubricantes.

En cuanto a las comparaciones múltiples, se obtiene la prueba Tukey, la cual permite comparadas dos a dos las tres medias de los tratamientos. Se puede visualizar en la tabla 37, los resultados de la prueba Tukey, demostrando que hay diferencias significativas entre las bases lubricantes de palma con el aceite de canola y las bases lubricantes de canola con el aceite de girasol.

Tabla 37.

Resultados de la prueba Tukey.

Aceites	Significancia			Diferencia de medias (I-J)		
	(I)			(I)		
	Palma	Canola	Girasol	Palma	Canola	Girasol
Palma		0.001	0.966		14.920667	0.561333
Canola	0.001		0.002	-14.920667		-14.359333
Girasol	0.966	0.002		-0.561333	14.359333	

La tabla de subconjuntos homogéneos muestra por columnas los subgrupos de medias iguales, formados al utilizar el método de Tukey. Se llama Prueba de subgrupos homogéneos por que se agrupan en columnas aquellos grupos que no difieren significativamente. Se observa en la tabla 38, que la prueba de Tukey ha agrupado los aceites de palma y girasol en una misma columna, y al aceite de canola en otra columna. De esta forma se deduce que subgrupos son homogéneos y cuales difieren

significativamente. Por lo que los rendimientos del aceite de girasol y palma son similares, debido a la composición similar de ácido oleico.

Tabla 38.

Resultados de la prueba HSD de Tukey.

Rendimiento			
HSD (Honestamente Significante Diferencia) de Tukey ^a			
1=palma, 2=canola y 3=girasol	N	Subconjunto para alfa = 0.05	
		1	2
1	3	48,21767	
3	3	48,77900	
2	3		63,13833
Sig.		,966	1,000
Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.			
a. Usa el tamaño muestral de la media armónica = 3,000.			

En base a los resultados obtenidos por las propiedades físico-químicas y en base al rendimiento, se considera al aceite de canola como el aceite de referencia para obtener diferentes tipos de lubricantes, ya que por su alto contenido de ácido oleico, permitirá obtener diferentes derivados para componer un aceite con excelentes propiedades físico-químicas. Con los resultados plasmados en base a la norma NTE INEN 2029:2013; se considera que todas las bases lubricantes se encuentran en el rango de una base lubricante liviana; por lo que se consideran aceites base para formular aceites lubricantes sintéticos para diferentes aplicaciones automotrices o industriales.

CAPÍTULO V

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones

- Los resultados de las propiedades físico químicas de las bases lubricantes sintetizadas a partir de los aceites vegetales de palma, canola y girasol, muestran que son bases lubricantes livianas, ya que cumplen con los requisitos de la norma NTE INEN 2029:2013 para formar parte de un aceite lubricante sintético para uso automotor.
- Las bases lubricantes sintetizadas de aceites vegetales obtuvieron una temperatura de inicio de oxidación superior al aceite comercial 5W40, ya que se constituyen por ésteres de ácidos grasos con los alcoholes del aceite de fusel
- Las bases lubricantes obtenidas de los aceites vegetales de palma, canola y girasol, revelan que la tendencia a la corrosión en las láminas de cobre no se produce, ya que ninguna base sintetizada alteró la tira de cobre debido a que el catalizador ácido fue retirado en su totalidad y no produjo ningún tipo de afectación a la superficie del metal.
- En base a los resultados de las propiedades físico químicas de la norma NTE INEN 2029:2013; revelan que la base lubricante proveniente del aceite de canola sobresale en los requisitos de la norma, ya que la temperatura de escurrimiento y el punto de inflamación son superiores a las bases lubricantes obtenidas del aceite de palma y canola.
- La composición relativa de las bases lubricantes obtenidas muestran que el éster de mayor composición de todas bases es el oleato de isoamilo o el 9-octadecanoato de isoamilo; esto demuestra que los aceites vegetales de canola, palma y girasol poseen un alto contenido de ácido oleico, siendo el aceite de canola el de mayor composición y su base lubricante con un rendimiento mayor al 60%; dentro de este proceso se aplicó tres principios de la química verde.
- Las bases lubricantes obtenidas a partir del aceite de canola, palma y girasol, revelaron que poseen un índice de viscosidad superior a 170 en comparación del aceite comercial 5W40, destacándose la base lubricante de canola ya que

su valor fue superior a 275, lo que permite que la viscosidad presente menos cambios a altas temperaturas.

5.2. Recomendaciones

- Efectuar una investigación minuciosa para obtener un aceite lubricante conformado por diferentes porcentajes de bases lubricantes sintetizados a partir de aceites vegetales con aditivos para luego determinar sus propiedades físico-químicas y su uso en automotores.
- Efectuar una investigación minuciosa para obtener un aceite lubricante conformado por diferentes porcentajes de bases lubricantes sintetizadas de aceites vegetales, con base lubricante mineral y aditivos convencionales para luego determinar sus propiedades físico químicas y su rendimiento en automotores.
- Tomar en consideración la utilización de otras fuentes naturales de aceites vegetales con alto contenido de ácido oleico para un mejor rendimiento de la esterificación de bases lubricantes.
- Desarrollar investigaciones referentes a la catálisis de las reacciones de esterificación de ácidos grasos con alcoholes superiores a C₄, para la búsqueda de la máxima conversión y altos rendimientos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdul Rahman, S. N. B. (2015). *Preliminary study of the availability of using lube oil based on palm oil as local straight vegetable oil for engine application.*, Universidad Técnica de Malasia. Retrieved from <http://eprints.utem.edu.my/15509/1/PRELIMINARY%20STUDY%20OF%20THE%20AVAILABILITY%20OF%20USING%20LUBE%20OIL%20BASED%20ON%20PALM%20OIL%20AS%20LOCAL%20STRAIGHT%20VEGETABLE%20OIL%20FOR%20ENGINE%20APPLICATION.pdf>
- Albarracín, P. R., & Pinzón, R. (2004). Cálculo del ahorro de energía por menor fricción (Vol. 71, pp. 137–149): Dyna.
- Alimentarius, C. (1999). Norma para aceites vegetales especificados.: Organización mundial de la salud.
- 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.
- 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>
- Andina, C. (2009). Canola. Retrieved 02 Enero, 2009, from <https://www.canolandina.com>
- Biofactor. (2016). Retrieved 12 Mayo, 2017, from <http://biofactorsa.com/nosotros.html>
- 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>
- Campanella, A., Rustoy, E., Baldessari, A., & Baltanás, M. A. (2010). Lubricants from chemically modified vegetable oils. *Bioresource Technology*, 101(1), 245-254. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.08.035>,
- 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>
- Chemicals, C. (2004). Open Chemistry Database. *Pub Chem*. Retrieved 16 Septiembre, 2017, from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3-Methyl-1-butanol#section=Top>
- Chemoxy. (2015). *Chemoxy International Ltd*. Retrieved 28 Julio 2017, from <http://www.chemoxy.com/products-andapplications/products/isoamyl-alcohol/>

- Diario.ec. (2014). Le apuestan al girasol. *El Diario*. Retrieved 15 Noviembre, 2017, from www.eldiario.ec
- 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
- Fedapal. (2017). Ficha Técnica del aceite de palma: FEDAPAL.
- Ferreira, M. C., Meirelles, A. J. A., & Batista, E. A. C. (2013). Study of the Fusel Oil Distillation Process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(6), 2336-2351. doi: 10.1021/ie300665z, Retrieved from <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie300665z>
- Gunstone, F. D. (2011). *Vegetable Oils in Food Technology Composition, properties and uses*. Estados Unidos: Wiley.
- Haycock, R. F., & Hillier, J. E. (2004). *Automotive Lubricants Reference Book*. Warrendale, Estado Unidos: Professional Engineering Publishing.
- INEN810. (2013). NTE INEN 810: Productos de Petróleo. Determinación de la viscosidad cinemática y dinámica en líquidos transparentes y opacos. Quito-Ecuador.
- 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
- 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>
- Kujawski, W., Capala, W., Palczewska-Tulinska, M., Ratajczak, W., LINKIEWICZ, D., & Michalak, B. (2002). Application of Membrane Pervaporation Process to the Enhanced Separation of Fusel Oils. *Chemical Papers*, 3-6. Retrieved from <http://www.chempap.org/?id=7&paper=363>
- Lathi, P. S., & Mattiasson, B. (2007). Green approach for the preparation of biodegradable lubricant base stock from epoxidized vegetable oil. *Applied Catalysis B: Environmental*, 207-212. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.06.016>,
- MAGAP. (2014). Zonificación agroecológica económica del cultivo de canola (Brassic napus) en el Ecuador a escala 1:250.000. Quito: MAGAP.
- Mei Soon, L. (2014). *Synthesis of bio-lubricant through the esterification of oleic acid and trimethylolpropane catalysed by sulfated tin (II) oxide.*, Universiti Malaysia Pahang, Malasia. Retrieved from <http://iportal.ump.edu.my/lib/item?id=chamo:84944&...>
- Mendoza, G., Igartua, A., Fernandez-Diaz, B., Urquiola, F., Vivanco, S., &

- Arguizoniz, R. (2011). Vegetable oils as hydraulic fluids for agricultural applications. *Grasas y aceites*, 62(1), 29-38. doi: <https://doi.org/10.3989/gya.056210>
- 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>
- Montgomery, D. C. (1991). *Diseño y análisis de experimentos* (Segunda ed.): Grupo Editorial Iberoamérica.
- Montoya, N., Durán, J., Córdoba, F., Gil, I., Trujillo, C., & Rodríguez, G. (2016). Colombian fusel oil. *Ingeniería e Investigación*, 36(2), 21-27. Retrieved from <http://www.revistas.unal.edu.co/index...>
- Moreta, B. (2011). Agricultores incursionan en cultivo de girasol y corso. *El Norte*. Retrieved 21 Septiembre, 2017
- Mortier, R. M., Fox, M. F., & Orszulik, S. T. (2010). Chemistry and Technology of Lubricants (pp. 3-57). New York, USA: Springer.
- Nemestóthy, N., Bányai, T., Bélafi-Bakó, K., Bartha, L., & Gubicza, L. (2012). Biotechnological Utilisation of Fusel Oil for Biolubricant Production *Food Industrial Processes-Methods and Equipment*: InTech.
- 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>,
- 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.
- Padial, J. (2014). Curosiando. Retrieved 18 Diciembre, 2017, from <https://curiosoando.com/cual-es-la-funcion-del-acido-sulfurico-en-la-esterificacion>
- Padron M., A. (2015). *Obtencion de acidos grasos a partir de aceite de coco, soya y canola mediante hidrólisis ácida*. (Ingeniería), Instituto Politécnico Nacional, México, D. F. (2009320470)
- Pardo, A. (2002). Aceite de Girasol. Retrieved 15 Enero, 2018, from <http://www.aceitedegirasol.es/error/avisolegal.html>
- Paredes, D. (2011). Validación de las tecnologías orgánica, convencional y combianda en el rendimiento de aceite fino de canola (*Brassica napus L. var. Oleifera*), en cuatro localidades. Sangolquí: Universidad de las Fuerzas Armadas.
- Paredes, D. (2013). La demanda existente de aceite crudo de canola en Colombia y la

comercialización desde CanolAndina S.A Ecuador. Carchi: Universidad Politécnica Estatal del Carchi.

- Patil, A. G., Koolwal, S. M. and Butala, H. D. (2002). Fusel oil: Composition, removal and potencial utilization. *104*, 52-58. Retrieved from <https://journals.tubitak.gov.tr/chem/abstract.htm?id=2226>
- PRO ECUADOR. (2015). Retrieved 21 Mayo, 2017, from <http://www.proecuador.gob.ec/pubs/perfil-de-aceite-de-palma-2015/>
- Rasid, A., Mohamad, T., Ghazali, M. J., & Mahmood, W. (2012). Effects of lubricant temperature in a motorized engine. *World Applied Sciences Journal*, *20*(7), 927-930. Retrieved from <https://ukm.pure.elsevier.com/en/publications/effects-of-lubricant-temperature-in-a-motorized-engine>
- Rudnick, L. R. (2008). *Lubricant Additives Chemistry and Applications* (pp. 648). Boca Raton: Taylor and Francis Group.
- Rudnick, L. R., & Erhan, S. Z. (2013). Natural Oils as Lubricants *Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants; Chemistry and technology* (pp. 353-360). Estados Unidos: CRC Press.
- Salimon, J., Abdullah, B. M., Yusop, R. M., & Salih, N. (2014). Synthesis, reactivity and application studies for different biolubricants. *Chemistry Central Journal*, *8*(1), 16. doi: <https://doi.org/10.1186/1752-153X-8-16>,
- Salimon, J., Nallathamby, N., Salih, N., & Abdullah, B. M. (2011). Synthesis and physical properties of estolide ester using saturated fatty acid and ricinoleic acid. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, *2011*. doi: <http://dx.doi.org/10.1155/2011/263624>.
- Sanz Tejedor, A. (2014). Lubricantes. *Química Orgánica Industrial*. Retrieved 06 Enero, 2018, from <https://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-13.php>
- Schicktzanz, S., Etienne, A., & Steele, W. (1939). Analysis of fusel oil by azeotropic distillation. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, *11*(8), 420-422. Retrieved from <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac50136a003>
- Shell. (2004). *Introducción a los lubricantes y lubricación*. México, D. F.: Shell.
- Skoog, D., West, D., Foller, J., & Crouch, S. (2004). *Fundamentos de Química Analítica*. México, D. F.: Thomson.
- Stachowiak, G., & Batchelor, A. W. (2013). *Engineering tribology*: Butterworth-Heinemann.
- Stepina, V., & Vesely, V. (1992). *Lubricants and special fluids* (Vol. 23): Elsevier.
- Vásquez, J. J. (2013). *Gestión Integral del aceite automotor reciclable en Cuenca*. Cuenca.

Wilkinson, A. (1996). The physical characterisation of rapeseed oil based lubricants.
Edinburgh: HGCA.

ANEXOS

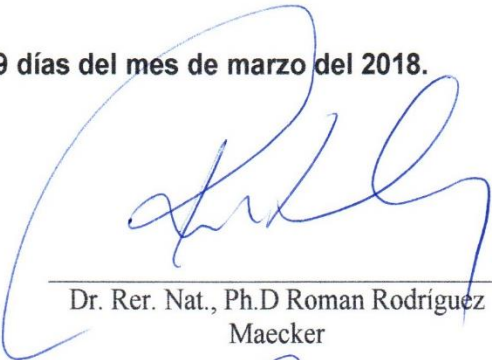


**DEPARTAMENTO DE ENERGÍA Y MECÁNICA
CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA**

CERTIFICACIÓN

Se certifica que el presente trabajo fue desarrollado por la señor: **JONATHAN ANDRÉ ALVAREZ CHACÓN.**

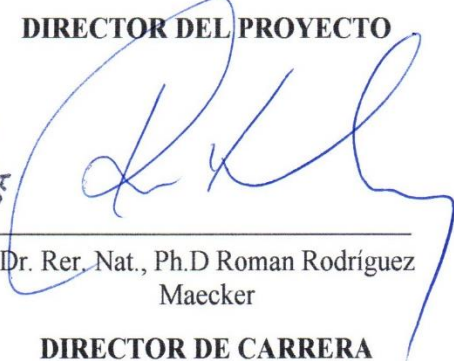
En la ciudad de Latacunga, a los **09 días del mes de marzo del 2018.**



Dr. Rer. Nat., Ph.D Roman Rodríguez
Maecker

DIRECTOR DEL PROYECTO

Aprobado por:

Dr. Rer. Nat., Ph.D Roman Rodríguez
Maecker

DIRECTOR DE CARRERA




Dr. Freddy Jaramillo Checa

SECRETARIO ACADÉMICO