



**UNIVERSIDAD MICHOACANA  
DE SAN NICOLAS DE HIDALGO**



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
FACULTAD DE INENIERÍA QUÍMICA**

***Síntesis de aditivos lubricantes solubles en  
agua a partir de la resina de pino y su  
evaluación tribológica en la industria metal  
mecánica***

TESIS presentada por:

**IBQ. MARTIN ROJAS CAMPANUR**

Como requisito parcial para obtener el grado de:

**MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERIA QUIMICA**

**ASESOR: DR. JAVIER LARA ROMERO**

## **RESUMEN**

### **SINTESIS DE ADITIVOS LUBRICANTES SOLUBLES EN AGUA A PARTIR DE LA RESINA DE PINO Y SU EVALUACION TRIBOLOGICA EN LA INDUSTRIA**

#### **METAL MECANICA**

**Martín Rojas Campanur**

**Febrero 2011**

**Maestro en Ciencias en Ingeniería Química**

**Dirigida por: Javier Lara Romero**

El desarrollo de productos de alto valor agregado obtenidos a partir de la resina de pino es una necesidad para promover el uso racional y preservación de recursos forestales del estado de Michoacán. Los lubricantes solubles en agua empleados para la fabricación de piezas metálicas son comúnmente emulsiones aceite en agua que incorporan diversos aditivos con la finalidad de reducir fricción, disminuir desgaste, estabilizar las emulsiones formadas en ambientes variables de dureza de agua, prevenir el crecimiento de bacterias y evitar corrosión, entre otros aspectos. La tendencia actual, por cuestiones ambientales, es la de utilizar compuestos multi-funcionales naturales compatibles con el medio ambiente y fácilmente biodegradables. El presente proyecto estudia la síntesis de aditivos lubricantes a partir de los ácidos resínicos de la brea o colofonia natural de pino para la síntesis de aditivos de lubricación solubles en agua, la evaluación de su capacidad de reducir fricción y evitar desgaste en un contacto acero-aluminio y la estabilidad de las emulsiones que se pueden formar con ellos en condiciones variables de la dureza de agua.

Las diferentes estructuras químicas sintetizadas fueron caracterizadas por espectroscopia infrarroja (FTIR). Las evaluaciones tribológicas y las determinaciones de coeficientes de fricción y tasas de desgaste se realizaron en un tribómetro bola de acero – disco de aluminio (Ball on Disk). Los especímenes de aluminio fueron analizados por microscopia de barrido (SEM) y espectroscopia infrarroja (FTIR) a fin de corroborar la efectividad de los aditivos sintetizados. La estabilidad de las emulsiones formadas por los aditivos sintetizados variando la dureza de agua fue evaluada por un método indirecto midiendo la turbidez en un espectrofotómetro UV-visible.

## **AGRADECIMIENTOS**

- Agradezco enormemente el apoyo brindado de la UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS DE HIDALGO a través de la División de Estudios de Posgrado de la FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA por todos los recursos humanos y tecnológicos que estuvieron siempre a disposición para la realización de este trabajo, que a pesar de haber tenido un poco de demora, se lograron poner en práctica los aspectos técnicos de este proyecto con la instalación de una planta de proceso de algunos productos de alto valor agregado a partir de la resina de pino, RESINERA LAZARO CARDENAS AR DE IC.
- Al Doctor JAVIER LARA ROMERO por tanta paciencia y apoyo incondicional a este proyecto.
- A la COMISION NACIONAL FORESTAL a través de su Departamento de Investigación y Desarrollo Gerencia IV con oficinas en Morelia, Michoacán, por apostar recursos a este trabajo de investigación que ha sentado las bases para la formación de recursos humanos para la investigación de los recursos forestales no maderables del estado de Michoacán.
- Al CONACYT y al Departamento de Investigación de la UMSNH por las becas proporcionadas.
- Al Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) de Chihuahua por apoyarnos en los análisis de microscopía de barrido y espectroscopia infrarroja llevados a cabo en este trabajo.

## INDICE

	Página
CAPITULO 1. INTRODUCCION	
1.1 Generalidades	1
1.2 Objetivos	3
1.2.1 Objetivo general	3
1.2.2 Objetivos específicos	3
1.3 Justificación	4
1.4 Hipótesis	5
1.5 Alcance del proyecto	6
CAPITULO 2. ANTECEDENTES	7
2.1 La situación forestal en Michoacán	7
2.2 La resina de pino y su obtención	9
2.3 Los procesos de obtención de brea o colofonia en el Estado de Michoacán	13
2.4 Composición de la brea o colofonia	14
2.5 Los procesos de lubricación	15
2.6 Aceites emulsionados y sus aplicaciones	17
2.7 Uso de lubricantes en el proceso completo de formación de latas de aluminio	18
2.8 Surfactantes	22
2.9 Aminas alcohólicas en lubricantes	23
2.10 Técnicas de análisis y caracterización	24
2.10.1 Determinación de Fricción y Desgaste	24
2.10.2 Evaluación de estabilidad de emulsión por turbidez	25
2.10.3 Espectroscopia infrarroja	27
2.10.4 Microscopia Electrónica de Barrido	31

CAPITULO 3.	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	35
3.1	Síntesis de aditivos	33
3.1.1	Síntesis de resinato de sodio	34
3.1.2	Síntesis de resinato de sodio reforzado con anhídrido maléico	35
3.1.3	Síntesis de resinato de trietanol amonio	35
3.2	Evaluación tribológica en un tribómetro de Bola-Disco (Ball on Disk)	35
3.3	Caracterización de los materiales	39
3.4	Medición de la estabilidad de emulsiones	40
CAPITULO 4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	42
4.1	Síntesis de aditivos	42
4.1.1	Resinato de sodio	44
4.1.2	Resinato de sodio reforzado con anhídrido maléico	45
4.1.3	Resinato de trietanol amonio	46
4.2	Análisis por espectroscopia infrarroja de los aditivos sintetizados.	48
4.2.1	Resinato de sodio reforzado con anhídrido maléico y sin refuerzo	50
4.2.2	Resinato de trietanol amonio	52
4.3	Pruebas tribológicas	54
4.4	Caracterización de especímenes de aluminio expuestos a contactos por microscopía electrónica de barrido y espectroscopia infrarroja	57
4.4.1	Resinato de trietanol de amonio	57
4.4.2	Resinatos de sodio con y sin refuerzo	60
4.5	Evaluación de estabilidad por Turbidez de las emulsiones en concentraciones altas de iones $Ca^{++}$	64

CAPITULO 5.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	73
CAPITULO 6.	BIBLIOGRAFIA	75

### Lista de Figuras

Figura		Pagina
2.1	Nave de proceso de derivados de resina de pino de alto valor agregado, RESINERA LAZARO CARDENAS AR DE IC.	8
2.2	Bosque de pino del oriente del estado de Michoacán, ejido EL TREN, municipio de Hidalgo	9
2.3	Métodos de resinación en el mundo	11
2.4	Pino resinado por el método de Hughes del ejido COLMENA Y PARRITA, municipio de JUNGAPEO, Michoacán.	12
2.5	Unidad típica de destilación de brea de Michoacán	13
2.6	Cubos de brea de una planta resinera del estado de Michoacán	15
2.7	Curva de fricción de Stribeck	16
2.8	Cintas de aluminio en rollo para la formación de latas de aluminio	19
2.9	Copa cilíndrica de aluminio con la cual se forma el cuerpo de la lata hasta las dimensiones requeridas	21
2.10.	Uso de lubricantes base agua o aceite en el proceso completo formación de latas de aluminio	22
2.11	Surfactantes a partir del ácido dehidroabiético reportados en la literatura	23
2.12	Espectro electromagnético	27
2.13	Modelo de vibración de una molécula diatómica heteronuclear.	29
2.14	Esquemas para los microscopios electrónicos de	

	transmisión y de barrido.	32
3.1	Reactor de cuatro bocas y accesorios empleados en la síntesis de aditivos	33
3.2	Equipo para determinar punto de ablandamiento y sólidos totales en breas empleadas en la síntesis de aditivos	34
3.3	Configuración y funcionamiento del sistema bola-disco (tribómetro ball-disk)	36
3.4	Tribómetro Bola-Disco (Ball on Disk, marca Micro Photonics), con el lubricante a probar	37
3.5	Tribómetro Bola-Disco (Ball on Disk, marca Micro Photonics)	38
3.6	Muestras de aditivos: resinato de sodio, resinato de sodio reforzado y resinato de trietanol amonio	40
3.7	Muestras de aditivos en emulsión: resinato de sodio, resinato de sodio reforzado y resinato de trietanol amonio	41
4.1	Estructura molecular del ácido abiótico, principal componente de la brea de pino	43
4.2	Reacción general de formación de la sal de sodio	44
4.3	Estructura del anhídrido maléico	45
4.4	Reacción general representativa entre la brea y el anhídrido maléico para la formación del aducto.	45
4.5	Reacción de formación de sal de sodio reforzado con anhídrido maléico	46
4.6	Esquema general de la reacción de la brea y trietanolamina	47
4.7	Muestras de los diferentes resinatos con variedades de breas que se utilizaron en este proyecto	48
4.8	Caracterización por infrarrojo (FTIR) del Resinato de sodio sin refuerzo comparándolo con la mezcla de ácidos resínicos de la brea.	51

4.9	Caracterización por infrarrojo (FTIR) del Resinato de sodio con refuerzo comparándolo con la mezcla de ácidos resínicos de la brea y una resina derivada de la reacción de la brea con anhídrido maléico.	52
4.10	Análisis por espectroscopia infrarrojo, brea sin procesar, Trietanol Amina puro, y el Resinato de trietanol amonio	53
4.11	Coefficientes de fricción de los aditivos o surfactantes sintetizados comparándolos con agua TEA puro y un surfactante comercial al 1% de concentración	54
4.12	Velocidad de desgaste de los aditivos sintetizados comparándolos con agua, TEA puro y un surfactante comercial al 1% de concentración	56
4.13	Imágenes obtenidas por microscopía de barrido de la zona de contacto utilizando agua tridestilada	58
4.14	Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de la zona de contacto utilizando el resinato de trietanol amonio al 1% en volumen.	58
4.15	Análisis micro-IR en el interior de la marca provocada en el contacto utilizando el resinato de trietanol amonio en el centro (zona clara) y en la orilla (zona oscura)	59
4.16	Micrografías electrónicas de barrido de las zonas de contacto solamente agua tridestilada	61
4.17	Micrografías electrónicas de barrido de las zonas de contacto utilizando 1% en volumen de resinato de sodio reforzado	61
4.18	Análisis micro-IR en el interior de la marca provocada en el contacto utilizando resinato de sodio sin refuerzo, en el centro (zona clara) y en la orilla (zona oscura)	62
4.19	Análisis por microscopía electrónica de barrido en el interior de la marca provocada por el contacto usando resinato de sodio sin reforzar como aditivo lubricante.	63

4.20	Análisis micro-IR en el interior de la marca generada en el contacto hierro-aluminio al usar el resinato de sodio reforzado como aditivo lubricante	64
4.21	Calculo de la pendiente z, en el tiempo 16, a una concentración de 150 ppm de iones $\text{Ca}^{++}$ para el resinato de trietanol amonio	67
4.22	Estabilidad de la emulsión a diferentes concentraciones de de iones $\text{Ca}^{++}$ para el resinato de trietanol amonio (TEA).	68
4.23	Estabilidad de la emulsión a diferentes concentraciones de de iones $\text{Ca}^{++}$ para el resinato de sodio reforzado	68
4.24	Estabilidad de la emulsión a diferentes concentraciones de de iones $\text{Ca}^{++}$ para el resinato de sodio sin refuerzo.	69
4.25	Comparación de la estabilidad de la emulsión de los tres resinatos a concentraciones de 50 ppm de iones $\text{Ca}^{++}$	70
4.26	Comparación de la estabilidad de la emulsión de los tres resinatos a concentraciones de 100 ppm de iones $\text{Ca}^{++}$	70
4.27	Comparación de la estabilidad de la emulsión de los tres resinatos a concentraciones de 150 ppm de iones $\text{Ca}^{++}$	71
4.28	Comparación de la estabilidad de la emulsión de los tres resinatos a concentraciones de 200 ppm de iones $\text{Ca}^{++}$	71

## Lista de Tablas

Tabla		Página
1	Países productores de resina de pino en el mundo	12
2	Composición típica de la brea del estado de Michoacán	14
3	Resumen de infrarrojos de los aditivos sintetizados	49
4	Comparación de formulas de emulsiones lubricantes con los aditivos sintetizados en comparación con algunas comerciales.	54

5	Medición del índice de refracción de las emulsiones formadas con los aditivos sintetizados.	65
6	Calculo de la turbidez a diferentes tiempos a una concentración constante de iones calcio	66

## CAPITULO 1. INTRODUCCION

### 1.1. Generalidades

La mayoría de los lubricantes industriales comerciales son de composición compleja y, dependiendo de las condiciones de contacto, pueden funcionar bajo diversos mecanismos de operación. Por ejemplo, en procesos de formación de piezas metálicas, la generación de calor y la alta velocidad de desgaste son fenómenos que el lubricante tiene que controlar. El agua es relativamente barata y posee una gran capacidad de enfriamiento pero una muy pobre capacidad de lubricación. El deseo de proporcionarle cualidades de lubricidad al agua ha generado el desarrollo de un gran número de fluidos usados en cantidades abundantes en procesos de deformación y corte de metales. Es común utilizar derivados de aceites grasos tales como alcoholes, esterres, amidas y ácidos grasos con cadenas de carbonos entre 12 (láurico) y 18 (oleico). Además de estos parámetros, los fluidos lubricantes son formulados con paquetes de aditivos que proporcionan disminución de las fuerzas de fricción y desgaste, control de la corrosión, estabilidad del lubricante en ambientes variables de dureza de agua, resistencia al ataque de bacterias, etc. [1-3].

Se ha reportado en la literatura que los ácidos resínicos de la brea natural de pino [3,7, 16] poseen una alta resistencia al ataque de diversos tipos de bacterias en medios acuosos. Esta característica los convierte muy atractivos para este tipo de aplicación. En el presente trabajo se han desarrollado y sintetizado nuevos aditivos lubricantes de origen biológico a partir de modificar químicamente los ácidos resínicos de la brea natural de pino para aplicaciones en procesos de lubricación que involucran el contacto entre herramientas de acero y piezas de aluminio. Su comportamiento se ha evaluado por medio de ensayos tribológicos (evaluación de la fricción y desgaste).

Tradicionalmente la evaluación de estabilidad de emulsiones se basa en mediciones visuales que resultan ser una forma muy ambigua y poco efectiva para evaluar este parámetro.

En este sentido se ha establecido una metodología más convincente para medir la estabilidad de las emulsiones en agua de dureza variable mediante un método indirecto que consiste en medir la turbidez de las emulsiones en un espectrofotómetro ultravioleta-visible.

## **1.2. OBJETIVOS**

### **1.2.1. Objetivo general.**

Modificación química de los ácidos resínicos de la brea natural de pino para la obtención de surfactantes, y su evaluación como aditivos lubricantes en aplicaciones de la industria metal-mecánica.

### **1.2.2. Objetivos específicos.**

1.- Sintetizar y caracterizar por espectroscopia infrarroja los siguientes tipos de surfactantes:

- a) Resinato de sodio
- b) Resinato de sodio reforzado
- c) Resinato de trietanol amonio

2.- Evaluar las propiedades tribológicas (reducción de fricción y desgaste) de los aditivos sintetizados en contactos acero-aluminio, utilizando un tribómetro bola-disco (ball on disk).

3.- Caracterizar los especímenes de aluminio expuestos al contacto por microscopia de barrido y espectroscopia infrarroja para corroborar su efectividad como lubricantes.

4.- Evaluar la estabilidad de las emulsiones formadas con los aditivos sintetizados en agua en un intervalo de dureza alta, midiendo la turbidez de las emulsiones en un espectrofotómetro ultravioleta-visible.

### 1.3. JUSTIFICACION

Michoacán es un estado con una alta tradición resinera. Desafortunadamente la mayor parte de la colofonia y aguarrás que Michoacán produce se vende como materia prima en el exterior del Estado, siendo preferible que estos productos sean industrializados dentro de la misma región para traer mayores beneficios a toda la cadena productiva involucrada, desde dueños de bosque, resineros e industriales. La tala clandestina ha aumentado de forma alarmante en los últimos años, y de seguir así, acabaremos con el poco recurso que nos queda. La prosperidad de este sector exige el desarrollo de tecnología para obtener productos de mayor valor agregado, desarrollando productos de especialidad.

Por otro lado, la demanda de aditivos para lubricantes se espera crezca 2.3% anual en los próximos cinco años en México. El mercado mundial de aditivos está actualmente estimado en 1.65 millones de toneladas métricas. Las demandas actuales de la industria metal-mecánica exigen que los lubricantes utilizados en sus procesos incorporen aditivos más eficientes, multifuncionales, y que al mismo tiempo representen el menor impacto ecológico y de mayor seguridad posible.

Explorar las opciones de modificar derivados de brea para sintetizar aditivos lubricantes de especialidad, abre una posibilidad de apoyar la cadena productiva de explotación e industrialización de productos derivados de resina de pino, al mismo tiempo, se es congruente con la utilización de productos naturales renovables sustentables en procesos productivos.

La necesidad de entender cómo se comportan químicamente estos compuesto cuando son sometidos a condiciones reales de aplicación, y proponer nuevos aditivos que respondan a las exigencias de productividad, calidad y sobre todo una protección al medio ambiente, continua siendo una motivación significativa y una ventana de oportunidad en el área de tribología .

#### **1.4. HIPOTESIS**

Mediante la modificación química de ácidos resínicos de brea de pino se pueden obtener materiales que pueden ser utilizados como aditivos en lubricantes base agua para la industria metal mecánica que permitan lograr reducciones significativas del coeficiente de fricción y la tasa de desgaste a bajas concentraciones así como una alta estabilidad cuando se forman emulsiones en agua de dureza variable.

### **1.5. ALCANCE DEL PROYECTO.**

Este proyecto pretende establecer una metodología para sintetizar aditivos solubles en agua a partir de resina de pino a nivel laboratorio, y evaluar sus características en términos de la reducción de fricción, desgaste y estabilidad en agua con dureza variable.

## **CAPITULO 2. ANTECEDENTES**

### **2.1. La situación forestal en Michoacán**

La República Mexicana cuenta con una producción anual de 18,400 toneladas de resina de pino correspondiente al aprovechamiento que se realiza en los estados de Michoacán, Jalisco, Estado de México y Oaxaca, principalmente. De esta producción, aproximadamente el 90% corresponde al estado de Michoacán, por lo que se consolida como el primer productor de resina en el país. Sin embargo, su procesamiento es muy básico puesto que se realiza solamente una separación física de sus componentes (brea y aguarrás) para su posterior venta a la industria química. Las empresas importantes en el estado que han logrado mantenerse en el mercado internacional de derivados tradicionales de resina de pino son EISTMAN S.A de C.V, de Uruapan, y Resinas Sintéticas S.A de C.V., de Morelia. Paralelamente a la presencia de estas dos empresas, existen cerca de 15 resineras en el estado que solo recolectan y separan y/o destilan la resina de pino para vender al mercado nacional de brea y aguarrás. Hoy en día, la RESINERA LAZARO CARDENAS AR DE IC, es una empresa propiedad de ejidatarios del oriente del estado de Michoacán que produce derivados de alto valor agregado a partir de la brea y aguarrás, que es resultado de poner en práctica los aspectos técnicos que se desarrollaron en este proyecto por los autores.

La investigación y desarrollo de nuevos productos a partir de recursos renovables es de interés mundial, por lo que la industria resinera y de transformación de brea o colofonia será de suma importancia para los nuevos tiempos, en donde se requiere productos que contribuyan a mantener y desarrollar los recursos naturales renovables forestales de nuestro planeta. La importancia de la resina en nuestro país no estriba únicamente en el aspecto de su producción, sino también y fundamentalmente en el renglón socioeconómico, ya que en ciertas regiones de nuestro estado, la resinación constituye la única fuente de trabajo en el medio rural.

Se estima que en México cerca de 24,000 familias encuentran sustento en trabajos de resinación. Esta situación y la importancia que revisten las extensas zonas forestales del país, hacen que debamos fortalecer la conciencia de la necesidad de aprovechar integral y racionalmente nuestros productos forestales.



Figura2.1. Nave de proceso de derivados de resina de pino de alto valor agregado, RESINERA LAZARO CARDENAS AR DE IC.

Más del 80% de la oleorresina producida proviene de tres especies de pinos localizados en Michoacán: *P. massoniana*, *P. elliottii* y *P. merkusii*. El resto se extrae de las variedades *P. caribaea* var. *caribaea*, *P. caribaea* var. *bahamensis*, *P. caribaea* var. *hondurensis*, *P. oocarpa*, *P. simao kesiya*, *P. kesiya*, etc. Todas las calidades son aceptadas por la industria química aún con las diferencias en sus composiciones.

Las oleorresinas son una mezcla de monoterpenos, sesquiterpenos y diterpenos; la proporción de estos terpenos varía de especie a especie.



Figura 2.2. Bosque de pino del oriente del estado de Michoacán, ejido EL TREN, municipio de Hidalgo de donde el 80% del ingreso familiar se obtiene de la extracción de resina cruda de pino

## 2.2. La resina de pino y su obtención

La resinación es la actividad que el hombre desarrolla desde hace siglos para extraer la oleorresina de pinos vivos. La oleorresina de pino es un producto forestal no maderero (NWFP o Non Wood Forest Product) que fluye de los troncos de algunas coníferas, constituida principalmente por una solución de resinas, aceites esenciales, ácidos resínicos, resinas neutras y una pequeña cantidad de sustancias diversas (materias colorantes y agua). La trementina de pino es espesa, granulosa, turbia de color blanco o amarillento y de olor fuerte característico.

Para la extracción son utilizadas actualmente tres técnicas diferentes cuyas características detallamos a continuación:

**Sistema “CHINO”:** Una estría en forma de V es cortada diariamente sin aplicación de estimulante químico. Las estrías son cortadas en sentido descendente y en su profundidad alcanzan el xilema secundario. La primera estría es cortada a una altura aproximadamente de 1,20 m desde el suelo y las siguientes en forma descendente. La estría cubre un 50% de la circunferencia de la planta. Este sistema es aplicado en China (ver Figura 1a).

**Sistema “AMERICANO”:** Una estría horizontal es cortada cada 15 a 18 días con aplicación de pasta estimulante (formulada básicamente con 18 a 24% de  $H_2SO_4$ ). Las estrías son cortadas en forma ascendente, cortando la primera a 20 cm del suelo y removiendo sólo corteza y floema. La cara resinada cubre 1/3 de la circunferencia de la planta. Este sistema es ampliamente utilizado en Brasil y Argentina (Figura 1b).

**Sistema “HUGUES” o “FRANCES”:** Lonjas de 8 a 10 cm de ancho son cortadas en el tronco de la planta con una frecuencia de 10 a 15 días, alcanzando el xilema secundario. La cara estriada puede llegar a 1,80 del suelo después de 2 años de resinación. Este sistema fue desarrollado en la mitad del siglo XIX en Francia y es utilizado actualmente en México e Indonesia (Figura 1c).

La resina de pino en México es obtenida por el método francés o de Hughes, que consiste en la apertura de “caras” desde la edad de 20 años del pino, raspando la corteza exterior en la parte baja del tronco con el objeto de que esas partes del tronco vallan recibiendo calor para la secreción de resina. Al comienzo de la cara se coloca dentro de la corteza una lámina de zinc que sirve como canal para que escurra la resina y sea recogida en un recipiente.



Figura2.3. Métodos de resinación en el mundo

En el mundo actualmente son producidas aproximadamente 1.300.000 toneladas anuales de oleorresina, utilizadas para la obtención de de brea o colofonia y aguarrás. Estos productos y sus derivados siguen siendo una fuente renovable de materias primas para la formulación y fabricación de productos de uso diario como son adhesivos, tintas de impresión, barnices, goma de mascar y encolantes para papel, por mencionar solo algunos.

Actualmente la mayor actividad se concentra en tres países: China, Brasil e Indonesia (ver Tabla 21). También son productores de oleorresina Argentina, Rusia, India, México, Portugal, España, y Vietnam.



Figura 2.4. Pino resinado por el método de Hughes del ejido COLMENA Y PARRITA, municipio de JUNGAPEO, Michoacán.

Tabla 1. Países productores de resina de pino en el mundo

PAIS	TON/AÑO	METODO
China	1,000,000	Chino
Brasil	100,000	Americano
Indonesia	100,000	Hugues
Otros: México, Honduras, Rusia, Argentina, etc,	100,000	Hugues

Datos estimados para la zafra 2006 / 2007. Fuente: ROSINNET, ARESB, PCA, Congreso Forestal Internacional, Argentina 2010.

### 2.3. Los procesos de obtención de brea o colofonia en el Estado de Michoacán

Hoy en día en la mayoría de las resineras del Estado se destila la resina de pino con el método tradicional por arrastre de vapor, que tiene como desventaja altos tiempos de residencia, resultando un producto de mediana calidad. Solo una planta resinera en Michoacán utiliza el método de separación continua de resina de pino en un evaporador de película descendente, que permite obtener brea de la más alta calidad, ya que el tiempo de residencia de la resina es muy corto, en comparación del método tradicional que llega a ser hasta 3 horas en alambiques tipo batch (Figura 2.5). En este proceso se separa aguarrás, que es la fase ligera y brea que es la fase pesada. Previo a la destilación se debe hacer una separación física y química de impurezas (cortezas de árbol, tierras, etc.). La primera operación se lleva a cabo con filtraciones en filtros de malla de 150 micras y la segunda con reacciones de precipitación con disulfito de sodio y/o ácido oxálico, para posteriormente hacer lavados con agua; por último se deja reposar para la decantación de óxidos de hierro. Este método tradicional, tiene como desventaja el hecho que desperdicia grandes cantidades de agua y energía.



Figura 2.5. Típico sistema de destilación de resina de pino, planta resinera LAZARO CARDENAS AR DE IC, Ciudad Hidalgo Michoacán: derecha alambique tipo batch, izquierda condensadores o intercambiadores de placas para enfriar la mezcla agua-aguarrás.

## 2.4 Composición de la brea o colofonia.

La brea está constituida químicamente en un 90% de ácidos resínicos y 10% de sustancias neutras. También se hallan presentes otros ácidos tales como el alfa y beta pimárico. En el mercado se encuentran muchas calidades de brea distinguiéndose principalmente por el color, transparencia, índice de saponificación, índice de refracción, índice de iodo, densidad y punto de ablandamiento, aunque prácticamente la composición se depende directamente del tipo de árbol, clima y suelo.

La composición detallada se muestra en la tabla 2.

Tabla 2. Composición química típica de la brea del estado de Michoacán.

TIPO DE SUSTANCIA	Composición porcentual
Materia Neutra	10
Ácidos con dobles enlaces tipo abietico	53
Ácidos dehidro (tipo abietico, pimarico)	13
Ácidos tetrahydro (tipo pimarico)	16
Ácidos dehidro abietico	2
Ácidos oxidados (solubles en bicarbonato)	6
	100



Figura 2.6. Cubos de brea o colofonia de la resinera LAZARO CARDENAS AR DE IC, Ciudad Hidalgo, Michoacán

## 2.5 Los procesos de lubricación

La tribología es el estudio de superficies en movimiento donde se involucran fenómenos de fricción, lubricación y desgaste. Dependiendo de las condiciones de contacto, se puede propiciar reacciones químicas de formación de películas líquidas o sólidas lubricantes al mismo tiempo que se da la destrucción de las mismas. Este campo ha experimentado un crecimiento importante en las últimas dos décadas debido a las implicaciones económicas que representan los procesos que dependen de los fenómenos mencionados. El desarrollo de nuevos materiales con mayor resistencia al desgaste, la síntesis de nuevos aditivos que reduzcan fricción y desgaste así como la formulación de

nuevos lubricantes que sean más compatibles con el medio ambiente, son actividades actuales en este campo.

El tipo de lubricación depende de las condiciones experimentales en el contacto, fundamentalmente en la carga o presión ejercida entre las dos superficies, las velocidades relativas entre ellas y la viscosidad del fluido lubricante. La combinación de de estas condiciones exhiben tres tipos fundamentales de regímenes de lubricación: a) hidrodinámico (hydrodynamic), donde las propiedades físicas del fluido determinan la naturaleza de la interacciones que se tendrán en el contacto; b) combinado (mixed), donde las condiciones de contacto son menos severas y existen fenómenos de adsorción-reacción; c) de capa límite (boundary), donde las cargas son elevadas, las velocidades relativas pequeñas y el proceso está controlado por reacciones químicas entre los aditivos del fluido y las superficies expuestas, como se observa en la figura 2.7.

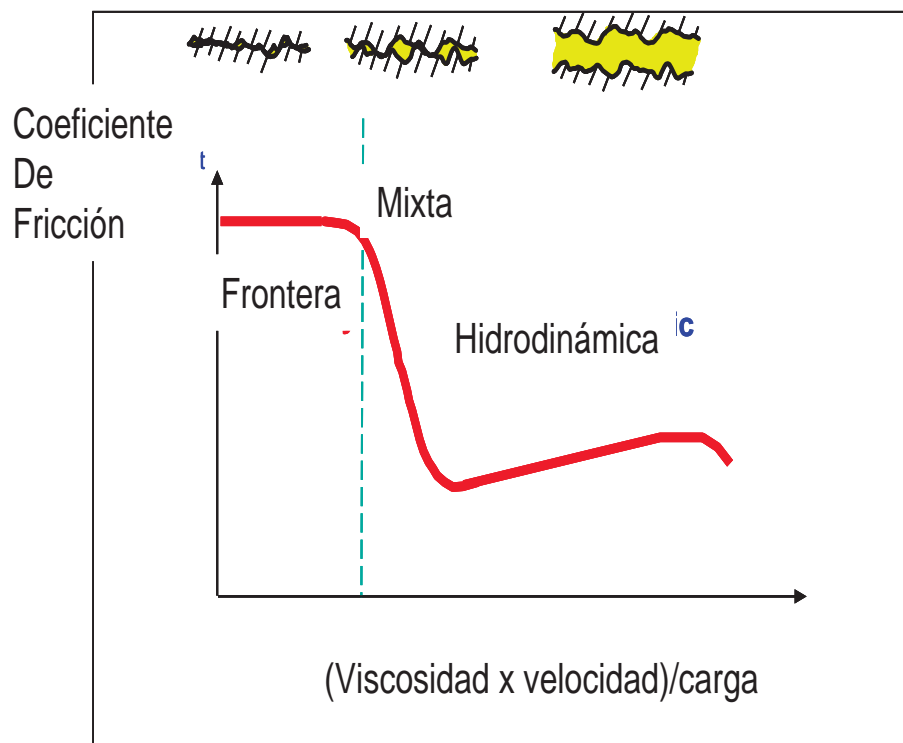


Figura 2.7. Curva de fricción de Stribeck, que muestra los diferentes tipos de procesos de lubricación donde el coeficiente de fricción depende de la viscosidad del fluido, velocidad de contacto y carga a la que se somete.

## 2.6 Aceites emulsionados y sus aplicaciones.

Estos son llamados generalmente fluidos de corte y son emulsiones que están constituidas por un aceite dispersado en agua con un agente químico llamado emulsificante o surfactante que, dependiendo de la cantidad y propiedades químicas, pueden producir soluciones que van desde lechosas con un tamaño de partícula de más de 2  $\mu\text{m}$ , o hasta traslucidas en apariencia, con tamaño de partícula de menos de 1  $\mu\text{m}$ .

La fase aceitosa puede ir del 5 al 30 %. Las emulsiones para la industria metal-mecánica son sistemas de aceite en agua: el aceite es la fase dispersa, y el agua es la fase continua. Las emulsiones generalmente tienen tres componentes: aceite, el emulsificante y agua. Un surfactante logra realizar la función de emulsificación ya que una parte de la molécula es soluble en agua y la otra es soluble en aceite. Los porcentajes relativos en peso de las dos partes se dan en una escala del balance hidrófilo-lipofílico (HLB) de un surfactante. Los surfactantes de alta solubilidad en agua tienen un alto valor de HLB, el valor del HLB de un surfactante puede ser calculado o determinado experimentalmente.

Las emulsiones lubricantes poseen en general un gran valor de lubricidad, un alto calor específico, alta conductividad térmica y un alto calor de vaporización, proporcionando una combinación de enfriamiento y lubricidad, por lo que es especial en operaciones de baja velocidad y presiones altas. Los fluidos lubricantes de este tipo miscibles en agua, deben ser altos reductores de calor, muy económico y seguro para la salud de quienes lo manejan. Tal vez la desventaja que presenta en comparación a los de base aceite, es que no tienen control sobre la corrosión, por el agua que utilizan.

El lubricante o fluidos de corte juegan un papel clave en el de corte y conformado de materiales metálicos. Actualmente se utilizan para los procesos de mayor severidad aceites minerales con cloro, azufre o fósforo.

Aún cuando el comportamiento del lubricante resulte bueno, desde un punto de vista medio ambiental, tiene algunos inconvenientes, como lo puede ser cierta toxicidad e irritación de la piel de los operadores que entran en contacto con los lubricantes. Así por ejemplo se han aplicado varias formulaciones lubricantes para el doblado de tubos y para aplicaciones de corte. Algunos están formulados con aceite mineral sumamente refinado, ésteres, surfactantes y aditivos sulfurados y se han formulado de tal manera que sean fácilmente lavables. Para el doblado y conformado, los aceites se han obtenido a base de jabones de ácidos orgánicos y ésteres. Un lubricante de corte y de conformado están formulados con aceites minerales o vegetales y aditivos de azufre y fósforo. Otros aceites de corte han sido formulados con jabones de ácidos orgánicos y ésteres y/o basándose en aceite de colza y aditivos de azufre y de fósforo. También se han desarrollado lubricantes para ser usados en estampado profundo diluido o en emulsión en agua. Ambos lubricantes están formulados con ésteres nativos, aditivos de azufre, jabón de potasio u otros materiales solubles en agua.

## **2.7. Uso de lubricantes en el proceso completo formación de latas de aluminio y sus características.**

Las latas de aluminio se fabrican generalmente de dos piezas, el cuerpo de la lata y los extremos. Su proceso de manufactura inicia con cintas de aluminio en rollo, cada uno de los cuales tiene aproximadamente 9000 m de longitud por 1.8 m de ancho con un peso de alrededor de 11,000 Kg. Estas cintas de aluminio se alimentan a la línea de fabricación mediante una máquina para desenrollado.

El formado de latas de aluminio se realiza por estirado y planchado e involucra dos pasos esenciales:

- 1) El formado de la copa cilíndrica a partir de una cinta de aluminio utilizando una prensa de embutido.

2) Un re-embutido donde la copa cilíndrica pasa a un formador de cuerpo que contiene un punzón que le da forma forzando la copa a través de anillos de precisión cada vez más pequeños teniendo como resultado el adelgazamiento de la pared de la lata hasta obtener el diámetro interior y espesor de pared deseado, para posteriormente, aumentar su longitud mediante varias etapas de planchado continuo.



Figura 2.8. Cintas de aluminio en rollo para la formación de latas de aluminio

El proceso de planchado es más severo que el proceso de estirado y presenta una generación de calor considerable. Por lo tanto, es necesario inundar el formador de cuerpo con una emulsión lubricante de aceite en agua para remover el calor y proporcionar la lubricación necesaria en la interfase del contacto. El planchado se realiza en 3 etapas, mediante dados de planchado separados y fijos en el formador de cuerpo, produciendo tres reducciones secuenciales en el espesor de pared, las cuales dependen del diseño de la lata en particular. En general, este proceso permite obtener reducciones

del 60 al 70% del espesor de pared original en las tres etapas de planchado. La fabricación de latas de aluminio por estirado y planchado es un proceso de formado de alta velocidad muy complicado que involucra problemas de contacto no lineal con alto acoplamiento termo-mecánico. Durante la etapa de re-embutido y planchado, la velocidad del punzón alcanza valores promedio de 8 m/s cuando la producción es de 280 latas por minuto. Estas velocidades tan altas en el proceso de formado y las reducciones tan grandes que se requieren, producen aumentos considerables de temperatura en la superficie de la lata. Otra característica particular del proceso es que las cintas de aluminio de espesor muy delgado se someten a deformaciones plásticas grandes en zonas específicas de acción. Para minimizar el efecto de las fuerzas producidas durante el impacto en el proceso de planchado, la fricción desarrollada entre los dados y las piezas de trabajo se debe mantener en un valor bajo mediante una lubricación adecuada, ya sea base agua o aceite.

En este proceso no hay distinción entre los requerimientos de lubricación del punzón y los dados. En la figura 8 se observa una copa cilíndrica de aluminio con la cual se forma el cuerpo de la lata hasta las dimensiones requeridas, a través del proceso antes mencionado.



Figura 2.9. Copa cilíndrica de aluminio con la cual se forma el cuerpo de la lata hasta las dimensiones requeridas

De lo citado anteriormente, un fluido lubricante en emulsión debe tener las siguientes funciones y características:

- Controlar fricción
- Proteger las superficies de herramientas y piezas reduciendo su desgaste
- Alto rendimiento sin necesidad de aditivos biocidas (larga vida de uso)
- Regular la cantidad de residuos acumulados en las herramientas
- Regular de la temperatura del sistema
- Los residuos no deben ser tóxicos
- Excelente estabilidad en agua dura
- No debe manchar las piezas involucradas
- Altamente reciclable y/o biodegradable
- Seguro para ser manejado por el ser humano, es decir inodoro e inocuo
- No debe producir espuma
- Viable para ser producido y comercializado

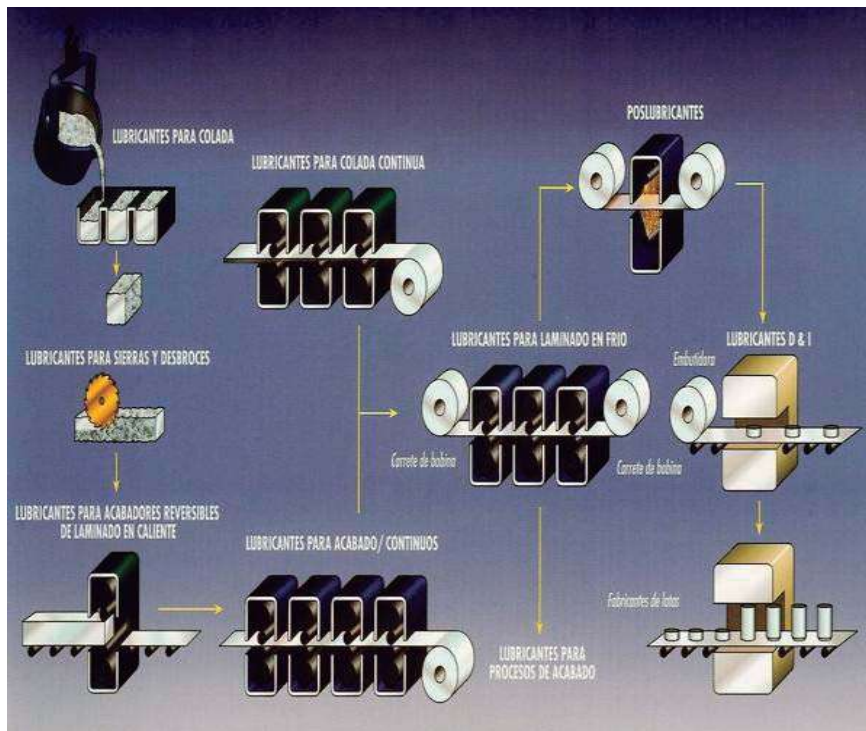


Figura 2.10. Uso de lubricantes base agua o aceite en el proceso completo formación de latas de aluminio

## 2.8 Surfactantes.

Estos son llamados también agentes activos superficiales y son moléculas que contienen un segmento liposoluble y otro hidrosoluble. La solubilidad parcial tanto en agua como en aceite permite al surfactante ocupar la interface, ya que estos reducen la tensión superficial de los líquidos. Los surfactantes son compuestos químicos de mayor utilización en la industria de jabones y detergentes, la cual emplea a estos compuestos como emulsificantes, tensoactivos y/o espumantes.

Los surfactantes son la llave de sistemas inmiscibles y pueden ser clasificados por la carga iónica de la parte superficialmente activa de la molécula.

En los surfactantes aniónicos la carga molecular es negativa; en los catiónicos, es positiva; en los no iónicos, no hay carga y en los anfóteros, existen tanto cargas positivas como negativas en la molécula. Para efectos de este proyecto, todos los materiales que se sintetizarán serán de tipo aniónicos.

Los agentes aniónicos contienen generalmente uno de los cuatro grupos polares solubles; carboxilato, sulfonato, sulfato ó fosfato, combinado con una cadena hidrocarbonada hidrófoba. Si esa cadena es corta son muy hidrosolubles, y en caso contrario tendrán baja solubilidad en agua y actuarán en sistemas no acuosos como aceites lubricantes. Biorn Hedman y Torbjon Norin han reportado la síntesis de surfactantes del ácido dehidroabietico puro, con diferentes aminas cíclicas y lineales que se muestran en la figura 2.11.

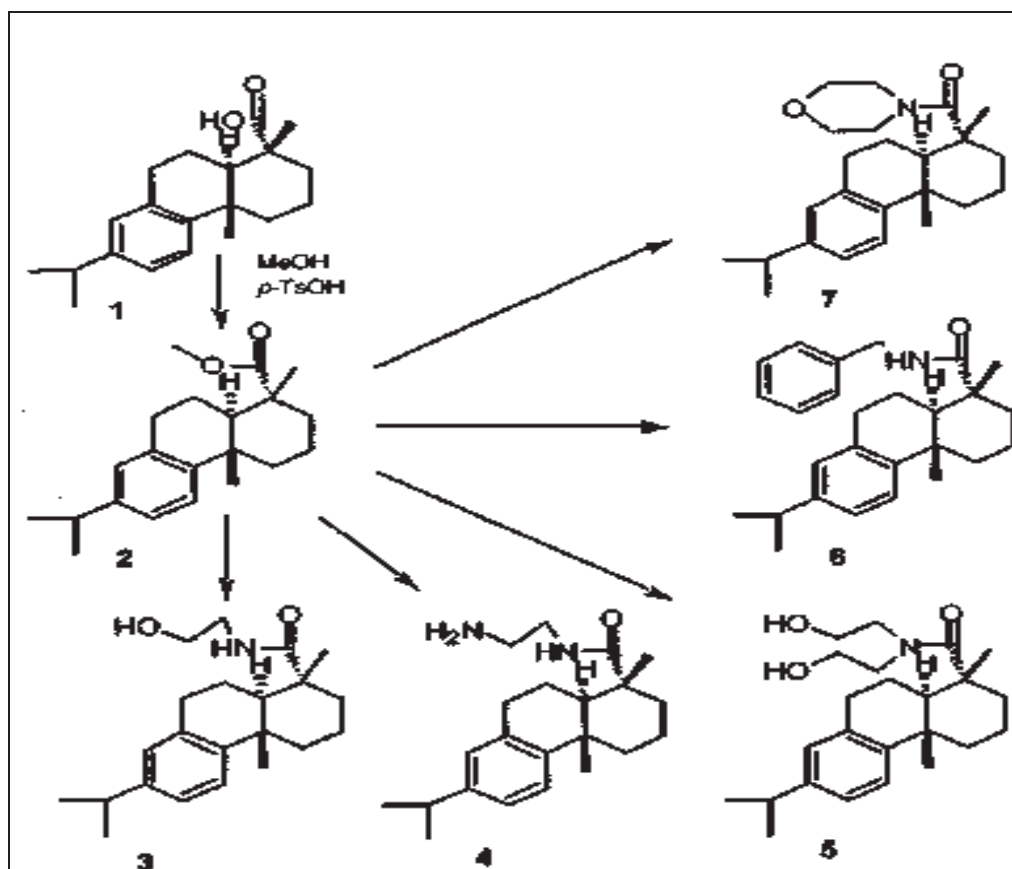


Figura 2.11. Surfactantes a partir del ácido dehidroabietico reportados en la literatura

## **2.9 Aminas alcohólicas en lubricantes**

Las aminas alcohólicas son comunes en procesos que se requiera emulsionar aceite en agua, ya que estas le dan mayor afinidad a la molécula con el agua, proporcionando una mayor polaridad con su grupo amino y el grupo hidroxilo. La emulsión aceite/agua es usada para disipar el calor de la zona de contacto entre las herramientas de corte y las piezas maquinadas, proporcionando una película lubricante en los puntos de contacto. Las características y el comportamiento de dichas emulsiones son de vital importancia para que el proceso sea efectivo.

En este proyecto se evaluará la reacción de una amina alcohólica con el grupo carboxilo de los ácidos resínicos de la brea que por las características de ambos (ácidos orgánicos y amina) puede favorecer sus características para producir una buena emulsión, además de proporcionar carácter antimicrobial y fungicida al medio donde será incorporado [16].

## **2.10. Técnicas de Análisis y Caracterización**

### **2.10.1. Determinación de fricción y desgaste**

El coeficiente de fricción generalmente se determina de manera experimental utilizando algún equipo que permita poner en contacto a dos superficies, con presiones de contacto controladas, en el cual una de las dos superficies esté en movimiento y se mida la fuerza requerida para que mantenga un movimiento constante cuando está sumergido en algún lubricante. La relación de la fuerza para mantener el movimiento y la presión aplicada es el coeficiente de fricción. El desgaste se mide por inspección visual de las superficies sometidas a los contactos, se puede medir el volumen de material removido, el ancho de la huella generada en el contacto o la distancia de penetración de una de las dos piezas involucradas en el experimento tribológico, generalmente alguna espiga o bola de algún material de alta dureza.

En el tribómetro utilizado en este proyecto se utiliza una punta metálica redonda en forma de bola que se hacen girar por un motor eléctrico de velocidad variable y sumergida en el fluido lubricante de prueba a una presión de contacto fija. La fuerza para mover la punta metálica se detecta por un transductor de desplazamiento lineal de voltaje unido a un perno fijo, y se registra continuamente el coeficiente de fricción. La punta también tiene unido un transductor que registra su posición vertical respecto a su posición inicial monitoreando así la penetración de la punta para evaluar las tasas de desgaste.

### 2.10.2. Evaluación de estabilidad de emulsión por turbidimetría.

La turbidez es la expresión de la propiedad óptica de la muestra que causa que los rayos de luz sean dispersados y absorbidos en lugar de ser transmitidos en línea recta a través de la muestra.

La turbidez en el agua puede ser causada por la presencia de partículas suspendidas y disueltas de gases, líquidos y sólidos tanto orgánicos como inorgánicos, con un ámbito de tamaños desde el coloidal hasta partículas macroscópicas, dependiendo del grado de turbulencia.

La densidad óptica o turbiedad de una emulsión, se da por las siguientes relaciones:

Para un sistema poli disperso

$$\tau = \left(\frac{1}{I}\right) \left(\ln \frac{I_0}{I}\right) = N \int_0^{\infty} \frac{\pi D^2}{4} K \left( \frac{D}{\lambda_m}, \frac{n_p}{n_m} \right) f D dD \quad \text{Ec. 1}$$

Si consideremos la emulsión como partículas de un sistema monodisperso

$$\tau = \left(\frac{1}{I}\right) \left(\ln \frac{I_0}{I}\right) = K \pi a^2 N \quad \text{Ec.2}$$

Lo que significa que es una cinética de floculación o de crecimiento de partículas conforme transcurre el tiempo

$$\frac{dN}{dt} = kN^2 \quad \text{Ec.3}$$

Donde:

I, I<sub>0</sub> - intensidades de la luz incidente y transmitida, respectivamente

,l - longitud de muestra que atraviesa la luz incidente

N - es el número de partículas por ml

f(D) - es una función normalizada de la distribución del tamaño de partículas

Para una dispersión mono dispersa, los diámetros de las partículas pueden ser constantes, por lo que D y K pueden ser aproximadamente igual a k'' λ<sup>-z</sup>, donde k'' es una constante de proporcionalidad y z es conocido como exponente de longitud de onda, y es determinando para calcular la turbiedad en múltiples longitudes de onda haciendo una grafica de ln τ vs ln λ<sub>0</sub>, de acuerdo con la ecuación:

$$\tau = \text{constante } \lambda^m \quad \text{Ec. 4}$$

Así, el método se basa en el cambio que presenta el exponente de la longitud de onda de las emulsiones que son causadas por cambios en el tamaño de partículas o micelas. Al evaluar una emulsión en agua con durezas distintas, se espera que el tamaño de las micelas cambie en función de su estabilidad, relacionando así el exponente de longitud de onda con la estabilidad de la emulsión.

### 2.10.3 Espectrometría infrarroja.

Entre las distintas regiones espectrales de la radiación electromagnética, el intervalo infrarrojo reviste gran interés en el estudio de los compuestos químicos orgánicos e inorgánicos. Prácticamente, todos los compuestos presentan bandas de absorción en la región infrarroja (Figura 2.12), pero principalmente ellas se encuentran entre 2.5 – 25  $\mu\text{m}$ .

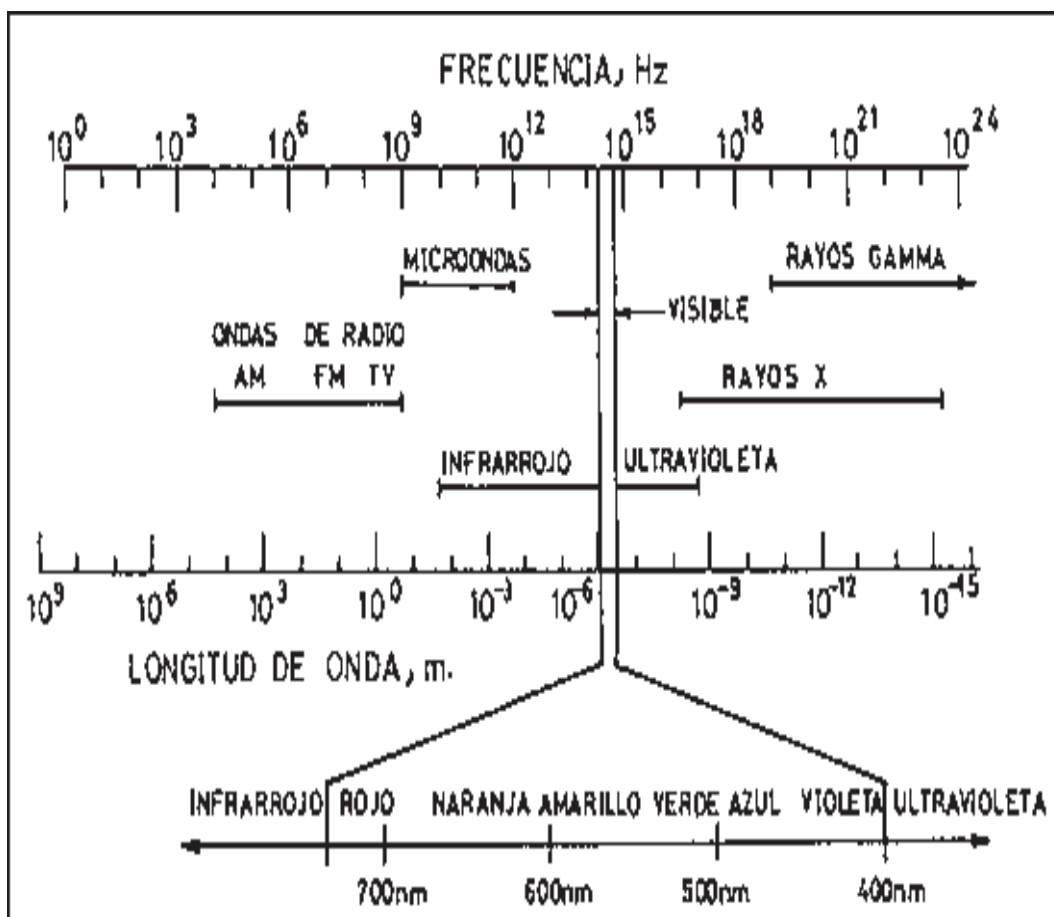


Figura 2.12. Espectro electromagnético

Se pueden obtener resultados satisfactorios si uno considera un modelo muy sencillo de moléculas como un conjunto de masas unidas por resortes que representan los enlaces. No se va a considerar la nube electrónica que genera las transiciones electrónicas. Según este sencillo modelo mecánico de la molécula, ésta puede absorber energía para rotar o para vibrar, es decir para cambiar su estado energético rotacional o vibracional. Las energías que se involucran en estos procesos corresponden a frecuencias del infrarrojo. Como conclusión, las vibraciones y las rotaciones (o en términos espectrométricos, modos vibracionales y rotacionales) de una molécula son las responsables de las bandas de absorción-transmisión de la misma en el infrarrojo.

Para comprender mejor en una primera aproximación el mecanismo de absorción de la radiación infrarroja por las moléculas, veamos el caso más sencillo de vibración de una molécula diatómica heteronuclear (por ejemplo, HCl). Para pequeñas vibraciones, una molécula diatómica puede considerarse, con muy buena aproximación, como un sistema mecánico formado por dos masas puntuales  $m_1$  y  $m_2$ , en la posición de los respectivos núcleos atómicos, unidos por un resorte perfectamente elástico, que hiciese las veces de enlace químico entre ambos átomos. En la posición de equilibrio, representado esquemáticamente en la figura 2.13a, se designa con  $r_e$  la distancia internuclear o distancia de enlace. Debido a la diferencia de electronegatividad de los dos átomos que forman la molécula heteronuclear, los electrones no están distribuidos simétricamente respecto al centro de enlace, sino que están desplazados hacia el átomo más electronegativo, en este ejemplo hacia  $C_l$ , lo que da lugar a un momento bipolar que se representará por  $M_e$ . Al vibrar la molécula, los átomos se separan y se acercan periódicamente, como puede verse esquemáticamente en las figuras 2.13b y 2.13c.

Cuando se estira el enlace (a la manera de un resorte), se origina una fuerza que actúa en sentido contrario, es decir, que tiende a restaurar el equilibrio, y cuya magnitud es proporcional al estiramiento (ley de Hooke), esto es:

$$F \text{ (fuerza)} = -k (r-r_e) \quad \text{Ec. (5)}$$

donde  $k$  es la llamada constante de fuerza del enlace, expresada normalmente en dinas/cm, cuyo valor es una medida de la rigidez del mismo y está relacionada con la naturaleza de los átomos involucrados en el enlace.

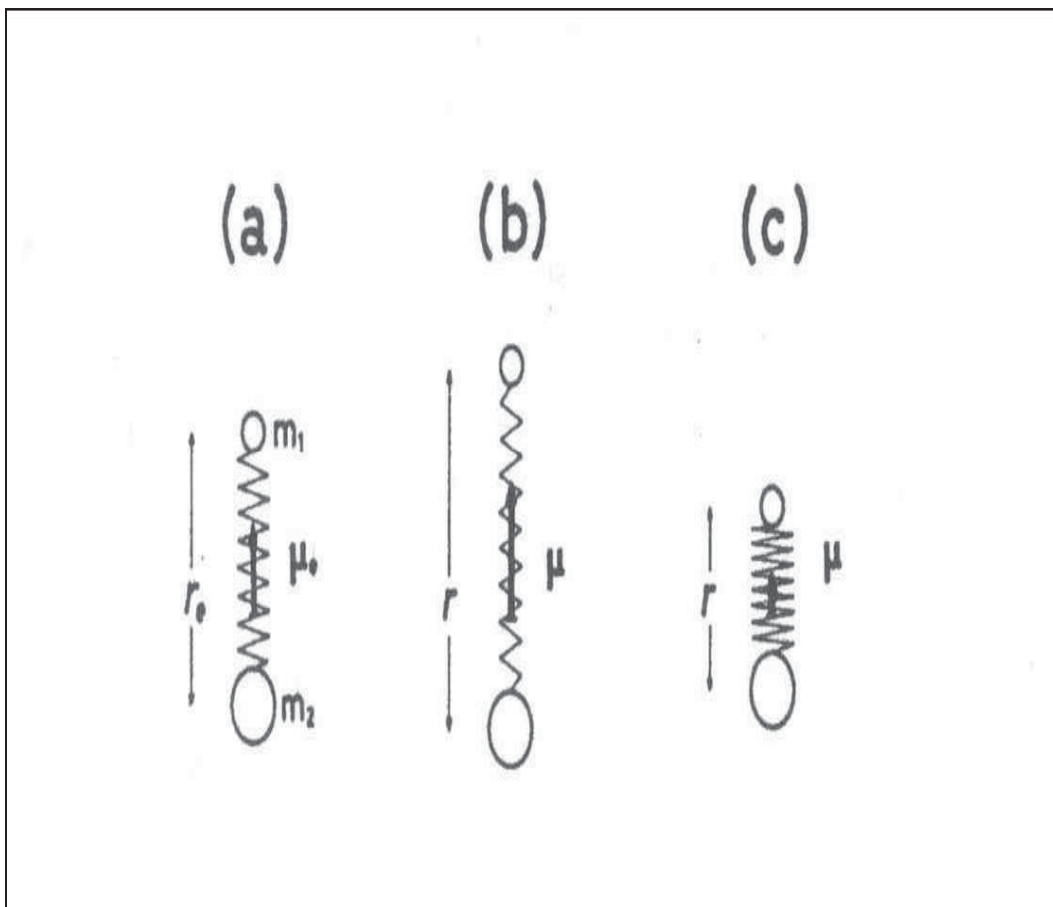


Figura 2.13. Modelo de vibración de una molécula diatómica heteronuclear.

Cuando el enlace se encoge, da origen a una fuerza igual a la del caso anterior, que ahora tiende a estirar el enlace y restaurar el equilibrio. Teniendo en cuenta la primera ley de Newton (fuerza = masa x aceleración) y que en las vibraciones moleculares el centro de gravedad permanece fijo, se puede deducir fácilmente la ecuación del movimiento de vibración, que es:

$$-k (r-r_e) = \mu d^2 (r-r_e) / dt^2 \quad \text{Ec. (6)}$$

donde  $\mu = m_1 \cdot m_2 / m_1 + m_2$  y se le conoce como masa reducida de la molécula.

Esta ecuación diferencial es bien conocida, por ser la ecuación del movimiento del llamado oscilador armónico y una solución es de la forma:

$$r-r_e = a \text{ sen } (\sqrt{k/\mu} t + \delta) \quad \text{Ec. (3)}$$

es decir, que la distancia de enlace  $r$ , o su incremento respecto a la distancia de equilibrio  $(r - r_e)$ , es función periódica del tiempo,  $t$ , de forma sinusoidal, como puede verse en la figura 2.3, en la que, para mayor sencillez, se ha supuesto que el tiempo se empieza a contar a partir de la posición de equilibrio, con lo que la constante de fase,  $\delta$ , de la ecuación anterior, es nula.

Todas las moléculas diatómicas heteronucleares como HCl, CO, NO, etc., tienen un momento dipolar permanente,  $\mu_e \neq 0$  (mayor o menor, según la diferencia de electronegatividad entre los dos átomos que la forman) que oscila periódicamente al vibrar la molécula, por lo que pueden absorber radiación electromagnética y dar así lugar a una banda de absorción (banda fundamental) en el espectro infrarrojo a frecuencia o número de onda  $\nu$ , determinada.

Sin embargo, no todas las vibraciones y/o rotaciones producen una absorción de la radiación incidente. Sólo los modos vibracionales y rotacionales de moléculas con momento dipolar diferente a cero, o bien aquellos modos que induzcan un momento dipolar diferente de cero en la molécula, son activos en el infrarrojo.

#### **2.10.4 Microscopia electrónica de barrido**

Esta técnica provee una imagen altamente magnificada de la superficie de un material y es muy similar a la que se esperaría observar si fuera posible “ver” la superficie a simple vista. Con esto se simplifican las interpretaciones de imágenes considerablemente pero el confiar en reacciones intuitivas a las imágenes del microscopio electrónico de barrido puede en ocasiones llevar a resultados erróneos. La resolución de un microscopio electrónico de barrido puede aproximarse a unos cuantos nm y puede operar a magnificaciones que van desde 10x-300,000x. La información obtenida de un microscopio electrónico de barrido no solo es topográfica, sino que es posible conocer información con respecto a la composición de las regiones cercanas a la superficie del material.

En un microscopio electrónico de barrido, una fuente de electrones se enfoca (en vacío) en una fina sonda que barre la superficie del espécimen. Como los electrones penetran la superficie, un número de interacciones ocurren resultando en la emisión de electrones o fotones que colectados por los detectores adecuados, y como resultado puede modularse el brillo de un tubo de rayos catódicos cuyos valores de x y y están sincronizados con los voltajes de barrido x-y del haz electrónico; generando así la imagen en el tubo de rayos catódicos, donde cada punto que el haz toque en la muestra se desplegara directamente en su punto correspondiente en la pantalla. (Un esquema del microscopio electrónico de barrido se encuentra en la figura 2.14).

El principio de las imágenes obtenidas por un microscopio electrónico de barrido son de tres tipos: imágenes de electrones secundarios, imágenes de electrones retrodispersados y mapeos elementales de rayos X. En cuanto a la preparación de la muestra se requiere muy poco, considerando que el espécimen sea estable en condiciones de vacío. Si la muestra es conductora, la mayor limitación será si ésta cabe en la cámara del microscopio o en el porta muestras; pero si la muestra es aislante, todavía es posible estudiarla si se recubre con una delgada capa conductora (10 nm) de

carbón, oro o algún otro metal, aunque deberá tenerse cuidado para evitar efectos y distorsiones que puedan generarse por recubrimientos no uniformes o por aglomeración del material de recubrimiento.

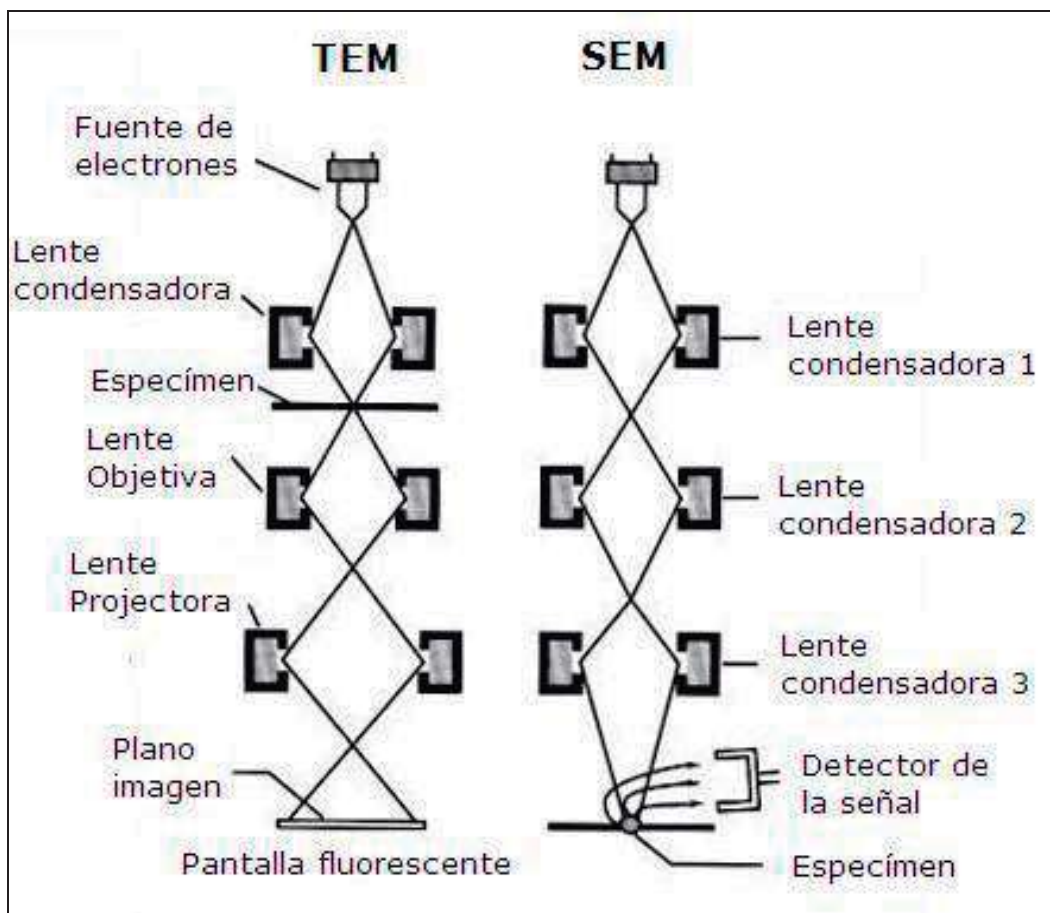


Figura 2.14. Esquemas para los microscopios electrónicos de transmisión y de barrido.

## CAPITULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

### 3.1 Síntesis de aditivos

Para la síntesis de los tres aditivos se utilizó un reactor de cuatro bocas de 2 litros y agitación mecánica constante, con manta de calentamiento, refrigerante, regulador de temperatura y velocidad de agitación, accesorios en general para el reflujo de solventes, como se muestra en la figura 3.1. Se utilizó brea natural de pino de la región oriente del estado de Michoacán procesada por la RESINERA LAZARO CARDENAS AR DE IC, de diferentes lugares de la región distinguiéndose únicamente por el número ácido, y punto de ablandamiento, que no causó diferencia considerable en los productos finales. De igual forma se utilizó nitrógeno e hidrógeno gaseoso de alta pureza obtenido de INFRA SA de Morelia. Anhídrido maleico, trietanolamina, acetona, metanol, tolueno, y fenoltaldehina que se adquirieron de la marca ALDRICH.



Figura 3.1. Reactor de cuatro bocas y accesorios empleados en la síntesis de aditivos



Figura 3.2. Equipo para determinar punto de ablandamiento y sólidos totales en breas empleadas en la síntesis de aditivos

### 3.1.1. Resinato de sodio

Se analizó en primer lugar el número ácido y punto de ablandamiento de la breas o ácidos resínicos. Se hizo reaccionar 1 mol de ácidos resínicos (brea) con 1 mol de hidróxido de sodio con un 0.5% de sosa en exceso en un matraz de cuatro bocas manteniendo a  $90^{\circ}\text{C}$ ., con agitación constante y en atmósfera inerte de nitrógeno gaseoso, hasta la formación del jabón sódico, o hasta un contenido de sosa libre de 0.1 al 0.3 % o, [16]

### **3.1.2. Resinato de sodio reforzado con anhídrido maleico.**

Se analizaron las propiedades básicas de la brea o ácidos resínicos. Se hizo reaccionar 1 mol de ácidos resínicos (brea) con 1 mol anhídrido maléico en un matraz de cuatro bocas manteniendo a 200 °C con agitación constante en atmósfera inerte de dióxido de carbono, por alrededor de 2 horas. Posteriormente, este aducto formado se reaccionó con una solución acuosa de hidróxido de sodio al 30% a temperatura de 90 °C hasta la formación del jabón sodico con un contenido de sosa libre de 0.1 al 0.3 % [16].

### **3.1.3 Síntesis de Resinato de trietanol amonio**

Después de analizar el número ácido y el punto de ablandamiento se hizo reaccionar 1 mol de ácidos resínicos (brea) con 1.5 moles de Trietanolamina, en un matraz de cuatro bocas manteniendo a 60 °C con agitación constante en atmósfera inerte, utilizando acetona como solvente y refluendo por 60 minutos [17].

## **3.2. Evaluación tribológica en un tribometro de Bola-Disco (Ball on Disk)**

Para este tipo de pruebas se utiliza una barra de 1 pulgada de diámetro de aluminio aleación 6061 que es el tipo de aleación que se utiliza para la fabricación de latas de aluminio, por presentar las siguientes características:

1. Peso liviano
2. Resistencia a la corrosión
3. Alta conductividad térmica
4. Alta flexibilidad
5. No magnético
6. No tóxico
7. Magnífica apariencia

### 7. Fácil de trabajar e instalar

Se cortaron discos de 0.4 pulgadas de espesor, se pulieron de forma manual con una suspensión que contenía partículas abrasivas de  $Al_2O_3$  de diferente tamaño de partícula, a fin de tratar de obtener una misma rugosidad superficial para todos los discos o especímenes de aluminio. La configuración del bola-disco se muestra en la figura 3.3.

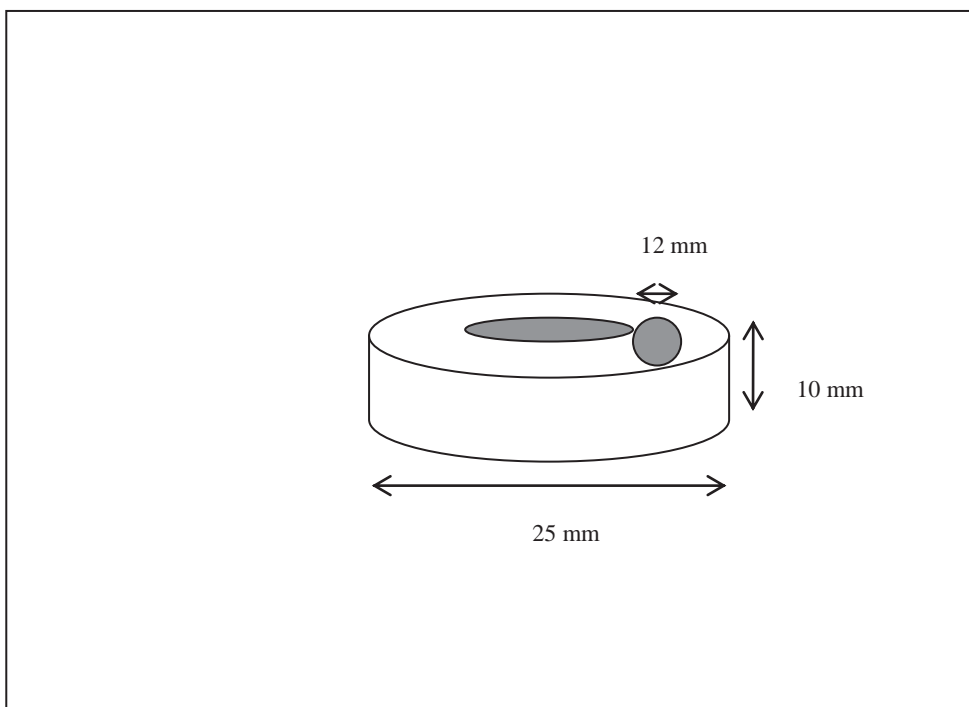
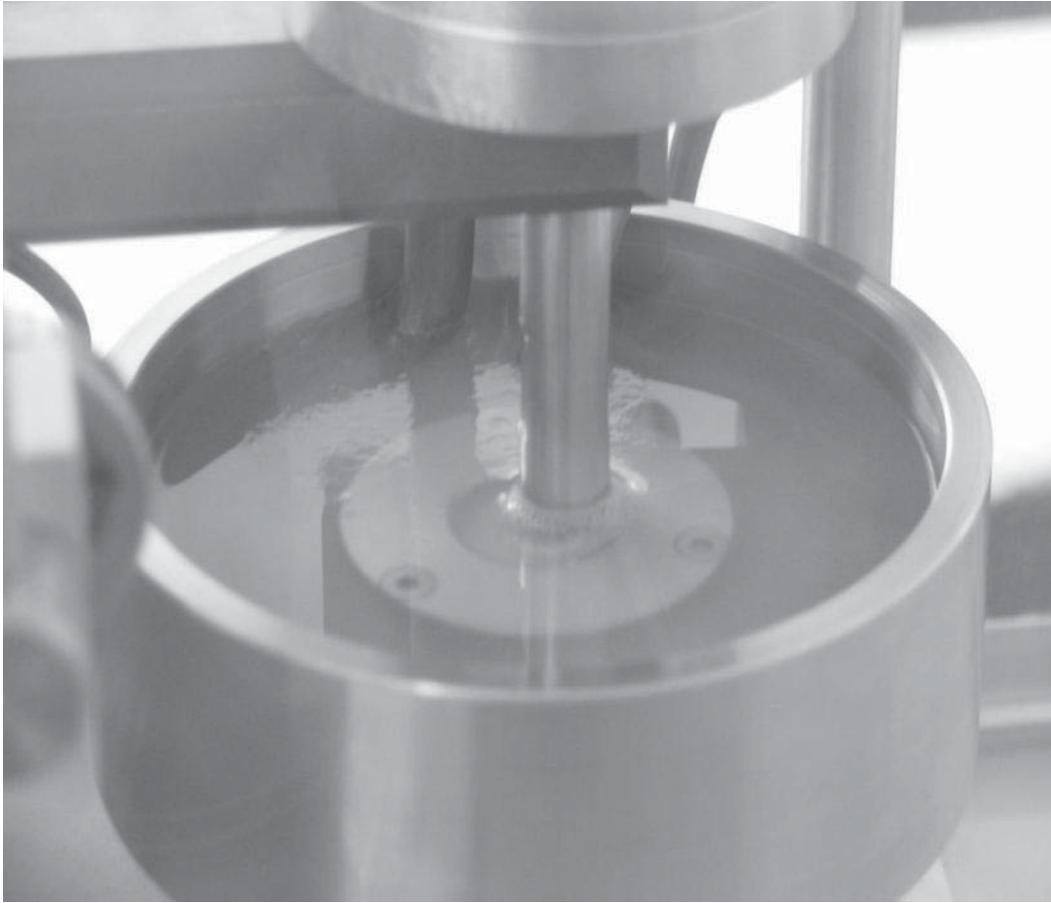


Figura 3.3. Configuración y funcionamiento del sistema bola-disco (tribómetro ball on disk)

De esta manera se tiene un contacto bola de acero y disco de aluminio. La bola tiene un diámetro de 6 mm y está fabricada de acero estandar. Sobre el brazo que soporta la bola se colocan 10 N de peso muerto

Los aditivos lubricantes (resinatos) se preparan al 2.0 y 0.5% en un volumen total de 1 litro, mezclando los productos obtenidos en agua tridestilada, utilizando una mezcladora de alta velocidad durante 3 minutos que se vacían en el contenedor del tribometro, como se muestra en la siguiente figura 3.4



Figuras 3.4. Tribómetro bola-disco (ball on disk, marca Micro Photonics), con la el lubricante a probar



Figuras 3.5. Tribómetro Bola-Disco (ball on disk, marca Micro Photonics)

De esta forma queda en contacto el espécimen o disco de aluminio 6061 sumergido junto con la bola de acero martensítico del tribómetro en la emulsión de lubricante a probar. Con estas condiciones se experimenta una presión de 0.877 GPa (presión de Hertz) y un área de contacto de  $0.017101 \text{ mm}^2$ . Todas las pruebas se realizaron manteniendo la temperatura del lubricante constante a  $30 \pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$  durante el transcurso de cada experimento.

El espécimen de aluminio se hace girar a una velocidad constante de 1 mm/seg durante 1 hora en cada prueba realizando un recorrido total de 3.6 metros. El coeficiente de fricción es medido durante la prueba midiendo la deflexión del brazo. La tasa de desgaste es obtenida del registro del sensor LVDT de posición de la bola del tribómetro.

Se registra el torque que se experimenta para mantener la velocidad de rotación de la bola de aluminio constante. De una gráfica del torque y la carga se puede obtener el coeficiente de fricción para el aditivo en cuestión. La tasa de desgaste se obtiene midiendo el cambio de peso de los especímenes antes y después de cada experimento. Se realizan varios experimentos variando únicamente la concentración de aditivo para obtener una gráfica de carga máxima con la concentración del aditivo y en conjunto con los datos de coeficiente de fricción y tasas de desgaste, tener un panorama de su comportamiento tribológico. Las superficies de los especímenes sometidos a contactos se analizarán utilizando microscopía electrónica de barrido para determinar la naturaleza de la interacción entre el aditivo y las superficies y corroborar su participación en el proceso tribológico.

### **3.3 Caracterización de los Materiales**

Después de las pruebas, las marcas del desgaste del disco o las superficies de los especímenes de aluminio sometidos a contactos en el proceso anterior se analizaron utilizando microscopía elec y micro-IR para determinar la naturaleza de la interacción entre el aditivo y las superficies, y corroborar su participación en el proceso tribológico.

Para los estudios de microscopia electrónica de barrido, se utilizó un microscopio marca JEOL modelo JSM-5800 LV. La composición elemental se determinó usando espectroscopia de energía dispersiva de rayos X en un detector EDAX.

Para la caracterización por infrarrojo, los espectros de los compuestos sintetizados y especímenes fueron obtenidos en un equipo marca Nicolet modelo 5ZDA equipado con una lámpara de tungsteno y un detector de PbSe, en el intervalo de infrarrojo medio de  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ . Los compuestos sintetizados se prepararon eliminando el solvente con un secador portátil, y los especímenes se analizaron directamente.

### 3.4. Medición de la estabilidad de emulsiones

Los tres resيناتos sintetizados (resinato de sodio, resinato de sodio reforzado y resinato de trietanol amonio), identificados como fluidos A, B, y C, respectivamente, fueron diluidos en agua tridestilada en concentraciones del 1% (v/v), se mezclaron con una mezcladora de alta velocidad por 3 minutos, se dejaron reposar por 24 horas para visualizar el cremado en este tiempo. Se midió la turbiedad por un método indirecto utilizando un espectrofotómetro ultravioleta-visible marca Shimadzu modelo S300D, calibrado previamente con agua tridestilada, para posteriormente medir el haz de luz transmitido y desviado para determinar la cinética de floculación con adiciones de iones  $\text{Ca}^{++}$  en un intervalo de 50 a 200 ppm.



Figuras 3.6. Muestras de los aditivos sintetizados: resinato de sodio, resinato de sodio reforzado y resinato de trietanol amonio

La turbidez se determinó en base a la ecuación 2, en el rango visible de 400-500 nm, por un periodo de 20 minutos en intervalos de 4 minutos de forma continua. La turbidez de la mezcla se calculó por un índice de turbidez (transmitancia), dada por  $T = -\log(I_0/I)$ , donde  $I_0$  es la intensidad de luz incidente y  $I$  es la intensidad de luz transmitida, de lo que  $(I_0/I)$  es la lectura que nos proporciona directamente el equipo.

Este método se basa en medir el índice de turbidez,  $T$ , y el exponente de la longitud de onda,  $z$ . Así, un rápido decremento del exponente de longitud de onda,  $z$ , podría indicar un rápido crecimiento del tamaño de la partícula, mientras que si,  $z$  no presenta ningún cambio, o es muy lento, se podría decir que la emulsión es muy estable, [7,8].



Figuras 3.7. Muestras de aditivos en emulsión: resinato de sodio, resinato de sodio reforzado y resinato de trietanol amonio

## **CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Los resultados y la discusión de este trabajo se presentan en tres partes: en la primera parte se muestra y discute lo referente a la síntesis de los aditivos con la correspondiente caracterización por infrarrojo, la segunda parte consiste presentar los resultados de las evaluaciones tribológicas y la caracterización por microscopía electrónica de barrido e infrarrojo y la tercera es referente a la evaluación de la estabilidad de las emulsiones formadas con los aditivos sintetizados en agua de dureza variable utilizando un espectrofotómetro ultravioleta-visible

### **4.1. Síntesis de Aditivos.**

Los factores que se tomaron en cuenta para llevar con éxito la síntesis de los aditivos fueron primeramente la composición de la brea, tomando en cuenta que la molécula del ácido abiético es el principal componente de la brea de pino con un 53%, y un 27% de ácidos resinicos como el pimarico, adipico entre otros, que en general son ácidos orgánicos con una estructura similar a la del ácido abiético, y la estructura química del ácido abiético, el cual presenta dos puntos de reacción: dos dobles enlaces (un doble enlace en anillos diferentes) y el grupo carboxilo (figura 4.1). La descarboxilación del ácido abiético ocurre a temperaturas superiores de 230 °C. La posición de los dos dobles enlaces puede ser modificada ajustando y manteniendo la temperatura en 160 °C, logrando colocar los dos dobles enlaces en un solo anillo [2,3]. Estos dos dobles reaccionan fácilmente con otro reactante con dobles enlaces por el mecanismo Diels-Alder, y normalmente se utiliza anhídrido maléico y/o ácido fumárico, para formar un aducto y que incrementan su punto de fusión y estabilidad [16]. Estos aductos formados aumentan también su reactividad química para reacciones de esterificación y polimerización [16]. Los grupos carboxilos puede reaccionar con un sin número de compuestos, sobre todo grupos funcionales OH y algunos iones, para diferentes aplicaciones [12,16].

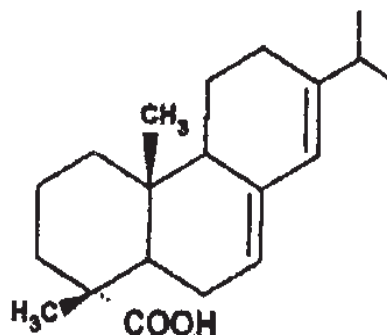


Figura 4.1. Estructura molecular del ácido abietico, principal componente de la brea de pino

Se llevaron a cabo las siguientes tipos de reacciones para la síntesis de los aditivos:

- Se funcionalizó el grupo carboxilo incorporando directamente aminas, iones metálicos y/o alcoholes polibásicos
- Se llevó a cabo la formación de un aducto mediante reacciones tipo Diels-Alder con los dobles enlaces de los ácidos resinosos y anhídrido maleico, para aumentar sus posibilidades de reacción y estabilidad química.
- Después de hacer aducto se incorporó más grupos químicos en grupos carboxilos; aminas, iones metálicos y/o alcoholes polibásicos, que aumenten el tamaño y estabilidad de la molécula.

Las variables que se controlaron fueron temperatura, tiempos de reacción, y concentración de reactivos. Se determinó un número ácido de brea de pino, y sosa libre (de acuerdo a la norma de análisis y métodos ASTM) y otras propiedades que se enlistan en los siguientes cuadros.

En base a las condiciones de reacción aquí señaladas y reportadas por Zinkel y Saâd Moulay, [16, 12] es posible establecer que la síntesis de formación de los tres tipos de resinosos es segura y confiable con las condiciones aquí experimentadas, obteniendo los siguientes productos:

#### 4.1.1 Resinato de sodio

El hidróxido de sodio se agrega en una solución acuosa del 25% al 30% con agitación constante a fin de llevar adecuadamente la saponificación monitoreando la reacción con la aplicación de unas gotas de fenolftaleína como indicador o bien después de 30 minutos de reacción. El cambio de color rosa en la reacción nos indica que ya reacciono casi toda la sosa agregada. Posteriormente se agrega un 70% de agua a 75 °C y se agita por 10 minutos, bajar la temperatura a 40 °C y agregar el 5% de propanol según la metodología de Saâd Moulay y colaboradores [12]

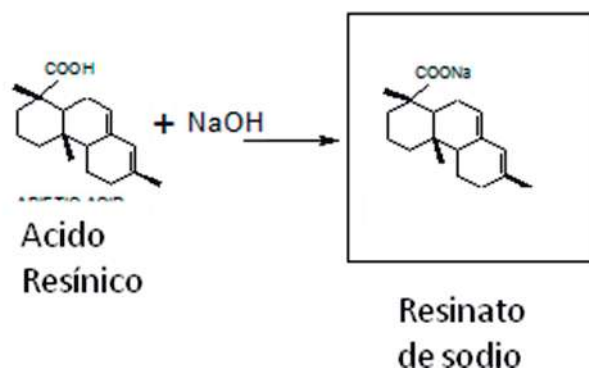


Figura 4.2. Reacción general de formación de la sal de sodio

#### Descripción y propiedades

##### PRODUCTO

Apariencia

PH

Carga

Sólidos totales

##### RESINATO DE SODIO SIN REFUERZO

Líquido viscoso café claro

9 a 11

Aniónica

30%

#### 4.1.2 Resinato de sodio reforzado con anhídrido maléico

Para poder incorporar el anhídrido maleico es indispensable tomar en cuenta el mecanismo de reacción Diels-Alder que principalmente ocurren en la química de los ácidos resinosos, donde el producto de la reacción es llamado aducto. El anhídrido maléico (figura 4.3) es el compuesto químico más utilizado para formar el aducto (figura 4.4). Aquí, los grupos carboxilo presentan resonancia junto a carbonos adyacentes al doble enlace que le dan cierto carácter electronegativo.

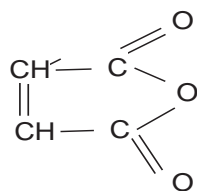


Figura 4.3. Estructura del anhídrido maléico

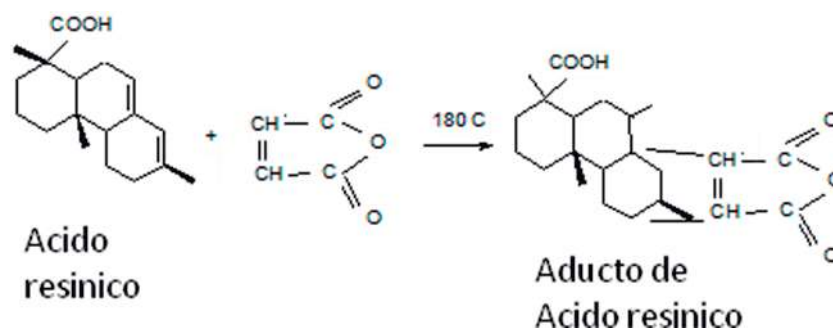


Figura 4.4. Reacción general representativa entre la breá y el anhídrido maleico para la formación del aducto.

En la práctica, esta reacción se lleva a cabo calentando la breá de pino por a aproximadamente 200 °C por un tiempo de 2 horas. Una vez formado el aducto se procede ha llevar a cabo la reacción de saponificación tomando en cuenta las mismas condiciones que el resinato anterior (Figura 4.5).

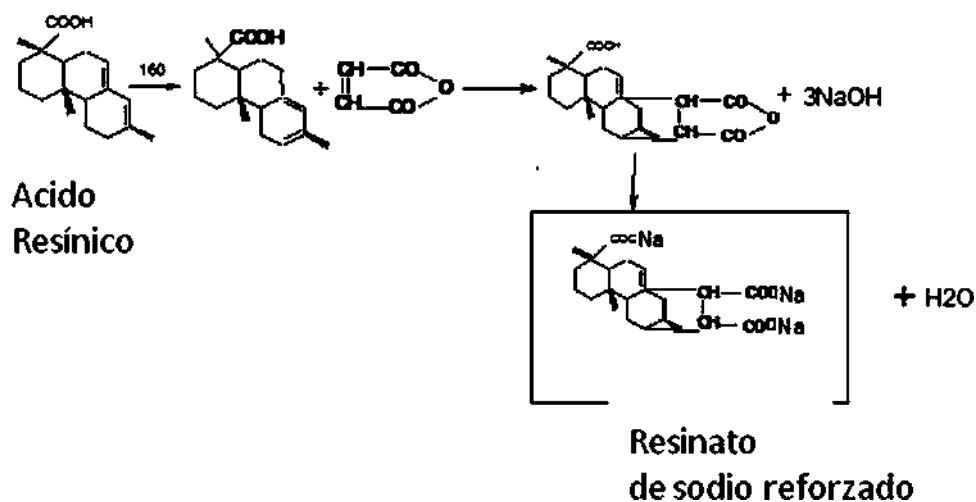


Figura 4.5. Reacción de formación de sal de sodio reforzado con anhídrido maléico

### Descripción y propiedades

PRODUCTO	RESINATO DE SODIO REFORZADO
Apariencia	Líquido viscoso café oscuro
PH	9 a 13
Carga	Aniónica
Sólidos totales (mínimo)	30%

#### 4.1.3 Resinato de trietanol amonio

La modificación química para este aditivo se llevó a cabo siguiendo la metodología reportada por Alfa-Xenia Lupea y colaboradores [17], con la diferencia que en nuestro caso, se realizó con una mezcla de ácidos resínicos (brea de pino) disuelta en la amina, por 60 minutos a una temperatura de 60 °C, siguiendo la reacción indicada en la figura

4.6. En este proyecto se utilizaron diversos tipos de brea para la síntesis de estos materiales (figura 4.7)

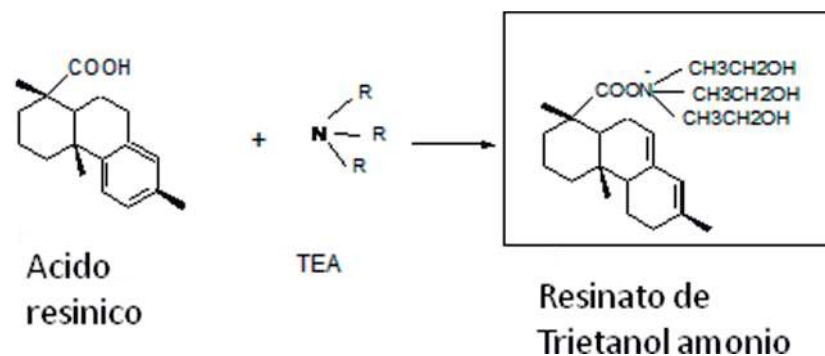


Fig. 4.6. Esquema general de la reacción de la brea y trietanolamina

### Descripción y propiedades

#### PRODUCTO

#### RESINATO DE TRIETANOL AMONIO

APARIENCIA

Líquido viscoso café claro

PH

8.8 a 10.5

CARGA

Aniónica

SÓLIDOS TOTALES

70%

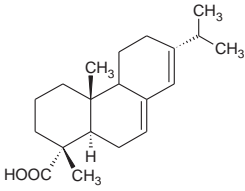
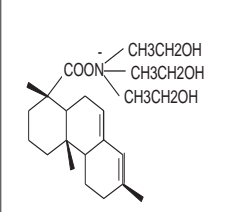
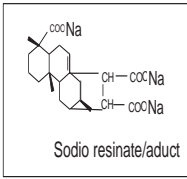


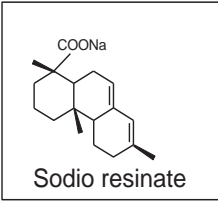
Figura 4.7. Muestras de los diferentes resيناتos con variedades de breas que se utilizaron en este proyecto

#### **4.2 Análisis por espectroscopia infrarroja de los aditivos sintetizados.**

Esta técnica nos permite la identificación de los grupos funcionales presentes en los aditivos sintetizados por sus movimientos vibracionales que ocurren a ciertas intensidades de radiación infrarroja. Los resultados de los tres tipos de resيناتos se resumen en la tabla 3:

Tabla 3. Asignación de los grupos funcionales presentes en los materiales sintetizados.

MATERIA PRIMA Y/O ADITIVOS	GRUPOS FUNCIONALES	FRECUENCIA LOCALIZADA	OBSERVACIÓN
Acido Abietico (54% en brea) 	COOH	1690 cm <sup>-1</sup>	estiramiento simétrico C=O del grupo carboxilo
		1270-1230	Estiramiento simétrico C—O
	C-H <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub>	2930 y 2867	Estiramiento o tensión simétrica
	CH <sub>2</sub>	1455 cm <sup>-1</sup> y 1385	Torsión y balanceo
Resinato de trietanol amonio 	COOH	1710 cm <sup>-1</sup> .	Corrimiento en la posición del estiramiento C=O
	OH	3500 y 3100 cm <sup>-1</sup>	Estiramiento simétrico de los grupos
	CO-N-H	1027 cm <sup>-1</sup>	Flexión del grupo ionizado N—C
Resinato de sodio con refuerzo  Sodio resinate/aduct	COOH	x	Ya no se detecta esta banda
	Na-O	1550-1396	
	CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub>	2930 y 2867	Estiramiento o tensión simétrica
	C-H	1465	Estiramiento simétrico
		1690	Presencia de anillo ciclico por la incorporación del anhídrido maleico

Resinato de sodio sin refuerzo   Sodio resinate	COOH	x	Ya no se detecta esta banda
	Na-O	1550-1396	
	CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub>	2930 y 2867	Estiramiento o tensión simétrica

#### 4.2.1 Resinato de sodio reforzado con anhídrido maleico y sin refuerzo

La figura 4.8 muestra la caracterización por espectroscopia infrarroja del resinato de sin refuerzo. En la figura se muestra el espectro de la materia prima utilizada en la síntesis y del resinato de sodio sin refuerzo formado.

Para el espectro de la brea se pueden identificar los grupos funcionales de la mezcla de ácidos resínicos presentes en la muestra de brea. Las señales detectadas a una frecuencia de 2930 y 2867  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a estiramientos simétricos de enlaces C—H, de los grupos CH<sub>3</sub>. Las señales a 1455  $\text{cm}^{-1}$  y 1385  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a la flexión asimétrica y simétrica de los grupos CH<sub>3</sub> respectivamente. La intensa señal observada a 1690  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento C=O del grupo carboxilo de los ácidos resínicos. La banda localizada entre 1270-1230 es asignada al estiramiento del enlace C—O en el grupo carboxilo.

El espectro del resinato de sodio sin refuerzo muestra la desaparición de la banda localiza en 1690  $\text{cm}^{-1}$ , y la aparición de nuevas intensas a 1550, 1465 y 1395  $\text{cm}^{-1}$  que se pueden explicar por de la formación de un compuesto unido electrostáticamente, en nuestro caso, la formación de COO<sup>-</sup> balanceado con cationes Na<sup>+</sup>.

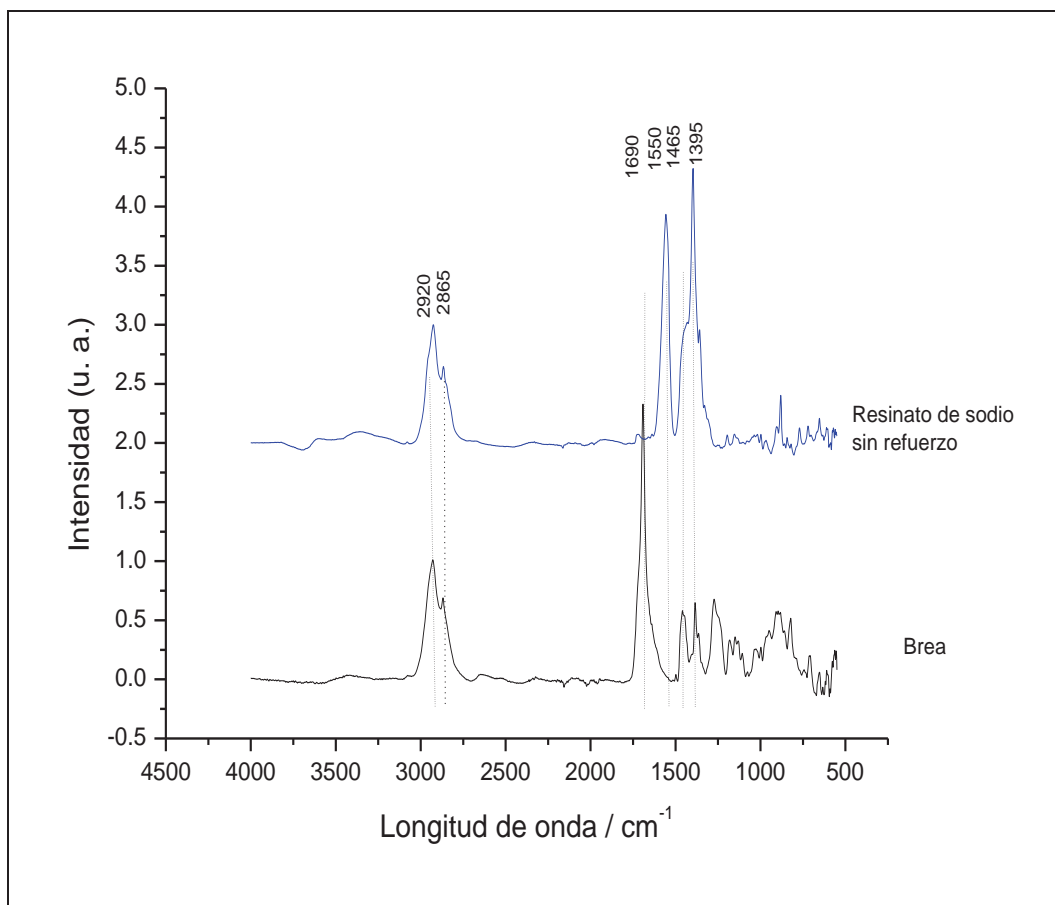


Figura 4.8. Caracterización por espectroscopía infrarroja de la brea y del resinato de sodio sin refuerzo sintetizado

En la figura 4.9 se muestran los espectros infrarrojo de la brea, resina maléica (aducto) y el resinato de sodio reforzado. Al comparar los espectros identificamos los mismos cambios observados durante la síntesis del resinato de sodio sin refuerzo, es decir, la desaparición de la señal a  $1690\text{ cm}^{-1}$  y la aparición de las bandas a  $1550$ ,  $1465$  y  $1395\text{ cm}^{-1}$ , las cuales corresponden a la formación de compuestos unidos electrostáticamente, para nuestro caso,  $\text{COO}^- \text{Na}^+$ .

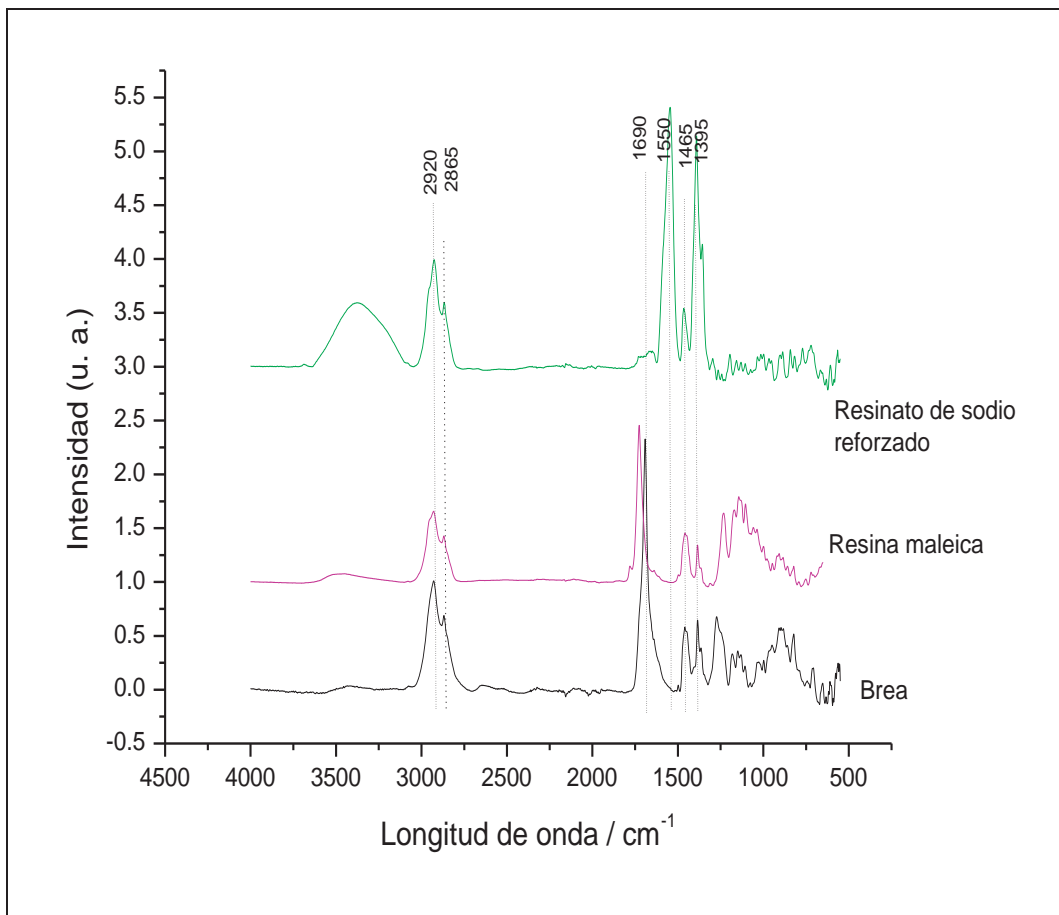


Figura 4.9. Caracterización por espectroscopia infrarroja de la brea, el aducto formado con anhídrido maléico y el resinato de sodio con refuerzo sintetizado

#### 4.2.2 Resinato de trietanol amonio

La figura 4.10 muestra la caracterización por espectroscopia infrarroja del resinato de amonio. En la figura se muestra el espectro de la brea utilizada en la síntesis y el de la trietanol amina como referencia. En esta figura se pueden apreciar los siguientes cambios respecto al espectro de brea: aparece una banda ancha localizada entre 3500 y 3100 cm<sup>-1</sup> que es asignada vibraciones de estiramiento O-H de la amina correspondiente y que no cambia respecto a la señal detectada para el trietanol amina puro.

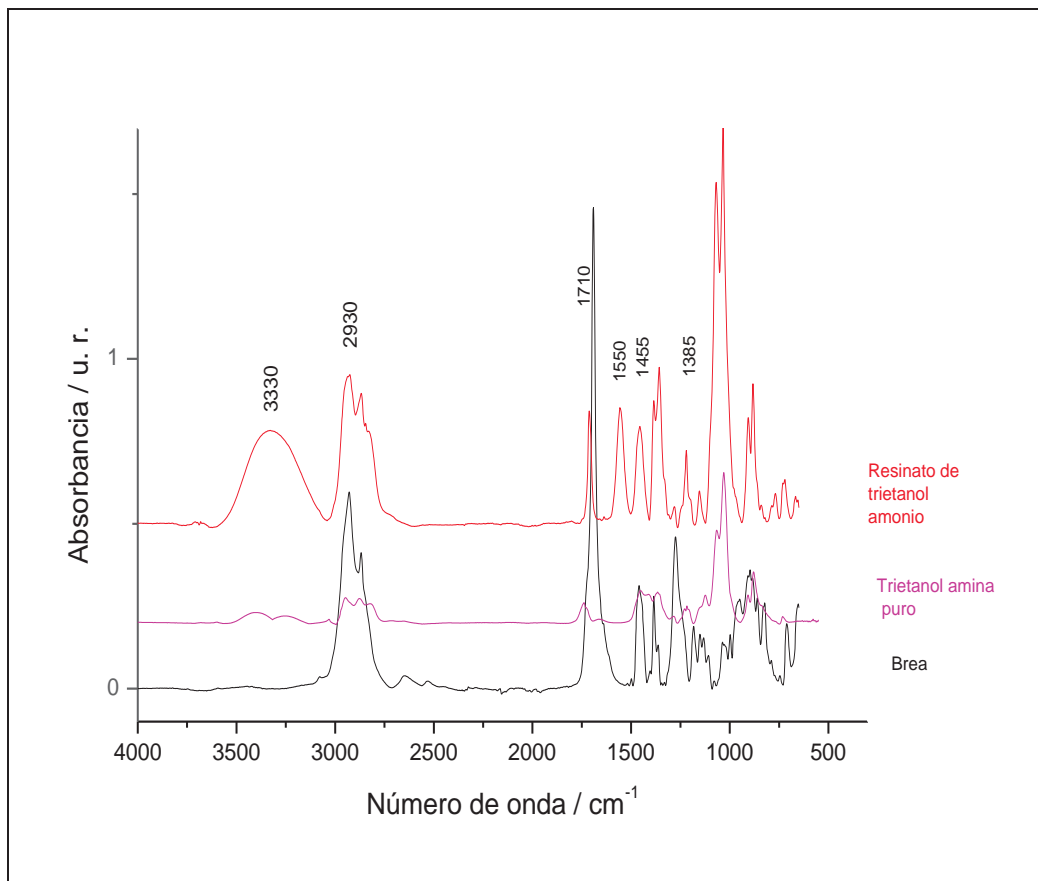


Figura 4.10. Análisis por espectroscopia infrarroja de brea, trietanol amina puro, y el resinato de trietanol amonio sintetizado.

Nuevamente se observa la disminución de la intensidad y un corrimiento en la posición del estiramiento C=O localizando en  $1710\text{ cm}^{-1}$  a  $1550\text{ cm}^{-1}$ , y de igual forma del enlace C-O, lo que demuestra los cambios cuando se pierden y se ganan electrones durante la formación de compuesto unido por atracción electrostática, en nuestro caso,  $\text{COO}^- (\text{R})_3\text{N}^+$ .

### 4.3. Pruebas Tribológicas

Para evaluar las características físicas y su desempeño como aditivos lubricantes solubles en agua, se establecieron posibles formulaciones de una emulsión lubricadora y compararla con algunas tipos de emulsiones comerciales (tabla 4).

Tabla 4. Comparación de formulas de emulsiones lubricadoras con los aditivos sintetizados en comparación con algunas comerciales.

<b>Componentes</b>	<b>Aditivos comerciales</b>	<b>Aditivos sintetizados</b>	<b>Observación</b>
Surfactante	Nonil fenol Ester, Monoelato de ester, Tween 40,60, 80, SDS (Dodecil Sulfato de Sodio)	Resinatos de trietanol amonio, Resinato de sodio, y Resinato reforzado de sodio	<i>Los resinatos sintetizados se disuelven al instante con ligera agitación presentado una carga iónica negativa.</i>
Aditivo Antidesgaste	Esteres, Aceites vegetales, minerales y/o sintéticos	Resinatos de trietanol amonio, Resinato de sodio, y Resinato reforzado de sodio.	<i>Emulsiones fabricadas son lechosas, a acepción del resinato de sodio reforzado con anhídrido maleico que es ligeramente café translucida.</i>
Aditivo anticorrosion	TEA, AMP, DEA, Ácidos grasos	-----	<i>No aplica</i>
Aditivo antibacterial		-----	<i>No aplica</i>
<i>Aditivo antiespuma</i>		-----	<i>No aplica</i>

Para las pruebas de reducción y desgaste en contactos hierro-aluminio, los aditivos se utilizaron en soluciones con agua tridestilada al 1.0% en volumen. Todos los especímenes de aluminio se acondicionaron a la misma rugosidad superficial. El coeficiente de fricción se midió durante la prueba determinando la deflexión del brazo. La tasa de desgaste se obtuvo del registro del sensor de posición de la punta del tribómetro, resultado los siguientes datos que se muestran en las figuras 4.11 y 4.12

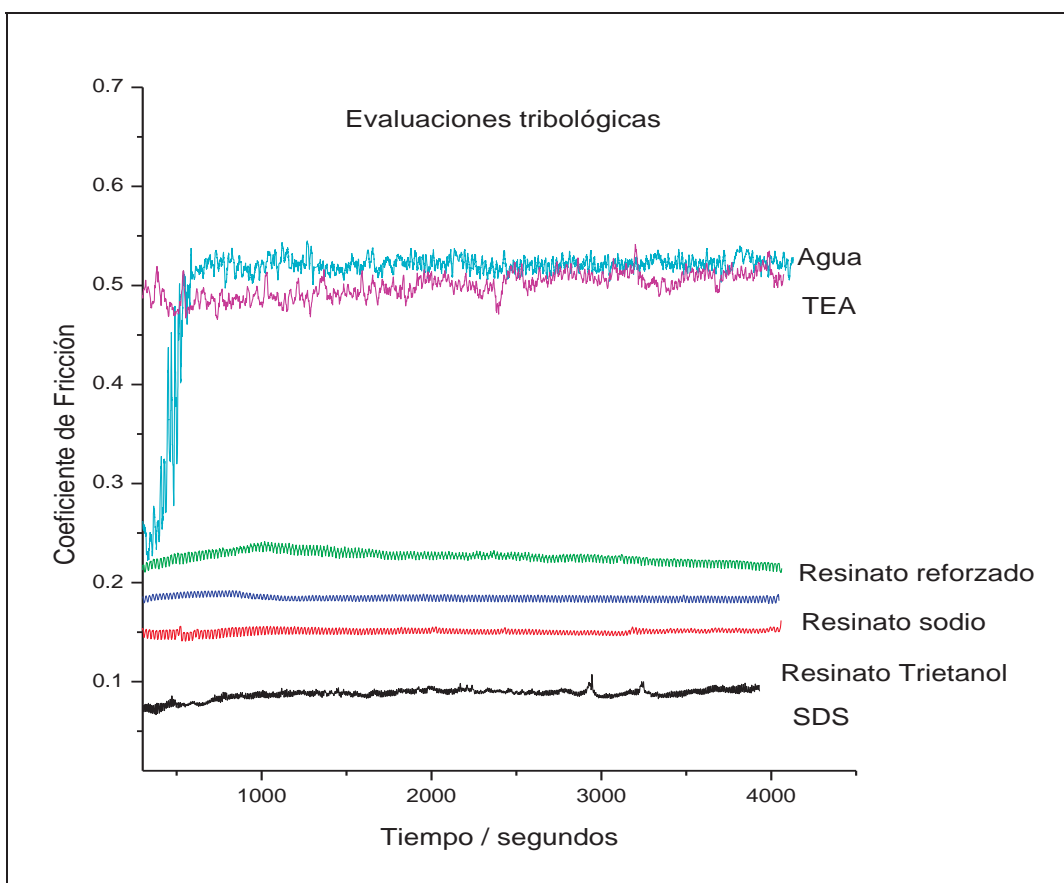


Fig.4.11. Coeficientes de fricción de los aditivos o surfactantes sintetizados comparándolos con agua TEA puro y un surfactante comercial (SDS) al 1.0 % en volumen

En la figura 4.11 se observa una reducción significativa del coeficiente de fricción a muy bajas concentraciones para todos los aditivos, siendo de  $\sim 0.22$  para el resinato de sodio reforzado y  $\sim 0.18$  para el resinato de sodio sin reforzar y  $0.15$  para el resinato de trietanol amonio. Estos valores muestran claramente la disminución del coeficiente de reacción al compararlos con un valor de  $\sim 0.52$  cuando se utiliza solamente agua o trietanol amina puro. Estos resultados sugieren que todos aditivos son capaces de formar una película organica lubricante en la interfase que reduce el coeficiente de fricción considerablemente y que esta dependerá del tamaño de las moléculas del aditivo y de su punto de fusión.

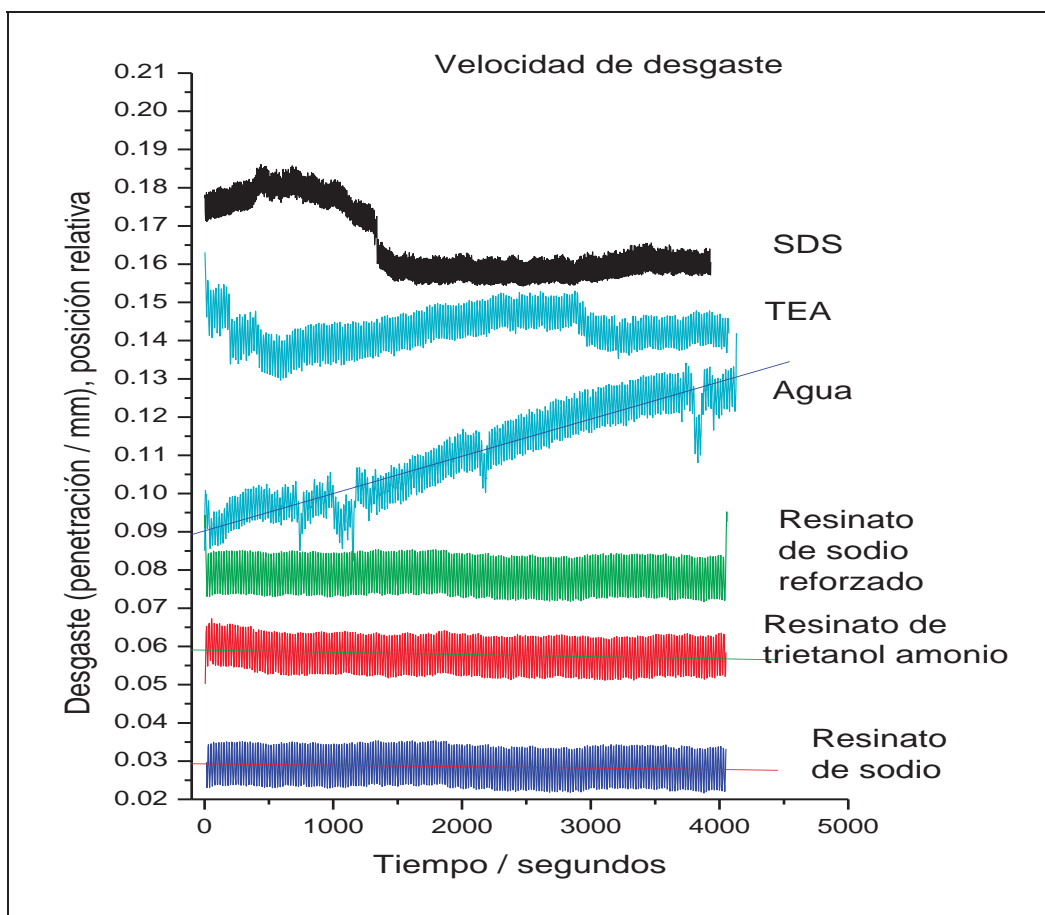


Figura 4.12. Velocidad de desgaste de los aditivos sintetizados comparándolos con agua, trietanol amina puro y un surfactante comercial (SDS) al 1.0% en volumen

La Figura 4.12 muestra los resultados de la velocidad de desgaste contra tiempo para cada aditivo evaluado al 1.0% en volumen de concentración obtenida a partir de la señal de la posición de la punta respecto del tiempo. Dicha señal representa la penetración que ha tenido la punta sobre el disco de aluminio conforme transcurre cada experimento.

Los datos experimentales obtenidos pueden ser ajustados a una línea recta y la pendiente corresponde a la velocidad de desgaste. Para el agua tridestilada, este valor es de 0.0112 mm/s, mientras que para el caso de todos los demás aditivos derivados de brea este valor es prácticamente cero, que incluso es negativo, que nos indica la protección de la película lubricadora. Lo anterior indica que la película que se forma, producto de la interacción de los aditivos con las superficies, además de reducir el coeficiente de fricción tiene la capacidad de reducir la velocidad de desgaste de los especímenes de aluminio en todos los casos y que además es fácilmente removible o se disuelve con facilidad en el fluido

#### **4.4. Caracterización de especímenes de aluminio expuestos a contactos por microscopía electrónica de barrido y espectroscopia infrarroja**

##### **4.4.1 Resinato de trietanol de amonio**

Los análisis realizados por microscopia de barrido se muestran en la figura 4.13 y 4.14. Las imágenes corresponden a secciones o huellas generadas durante los contactos en los discos de aluminio cuando se utilizó solamente agua tridestilada (figura 4.13) y resinato de trietanol amonio como aditivo lubricante (figura 4.14). Comparando las imágenes, es evidente la severidad del contacto y la alta velocidad de desgaste cuando se utilizó únicamente agua tridestilada y la reducción de la velocidad de desgaste cuando se utilizaron el resinato de trietanol amonio como aditivo derivado de brea de pino a la concentración mencionada anteriormente.

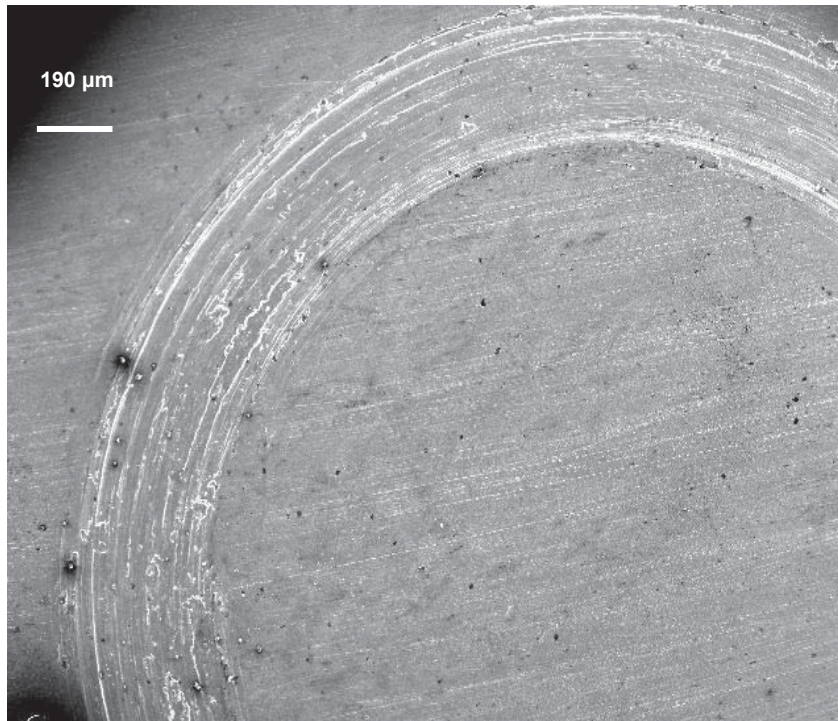


Figura 4.13. Imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido de la huella generada en el contacto hierro-alumino usando solamente agua tridestilada

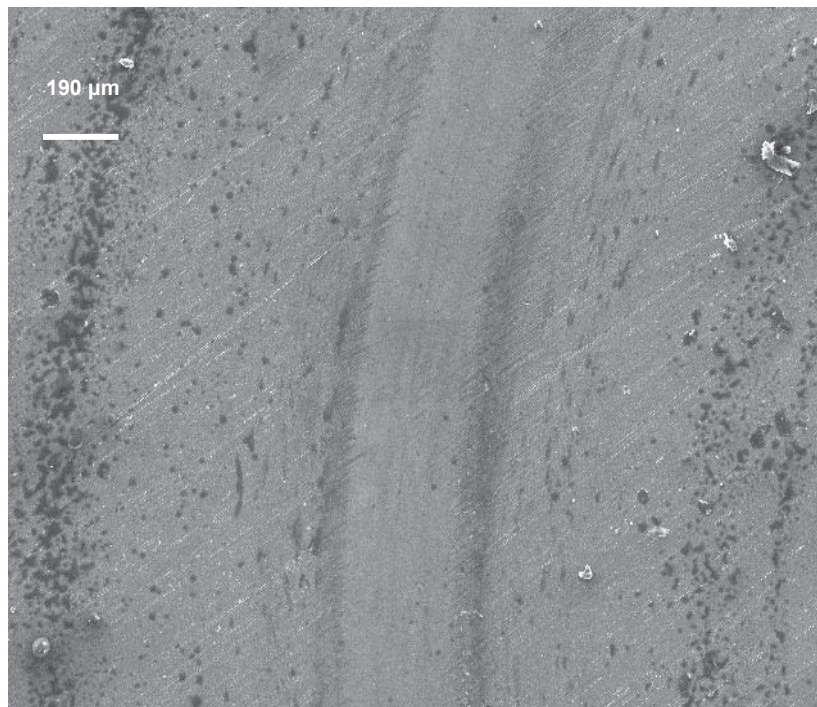


Figura 4.14. Imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido de la huella generada en el contacto hierro-aluminio usando solamente resinato de trietanol amonio

En la figura 4.14 se distinguen claramente dos regiones, una región más clara en la parte central del contacto y una región oscura en las orillas del contacto. Ambas regiones también fueron analizadas por micro-IR cuyos resultados se muestran en la figura 4.15. Este análisis revela la naturaleza orgánica del carbón detectado en las orillas del contacto sugiriendo que la película que se forma a partir de los aditivos de brea es capaz de soportar las presiones y temperaturas en la interface generadas en las condiciones en las que se realizaron las pruebas tribológicas.

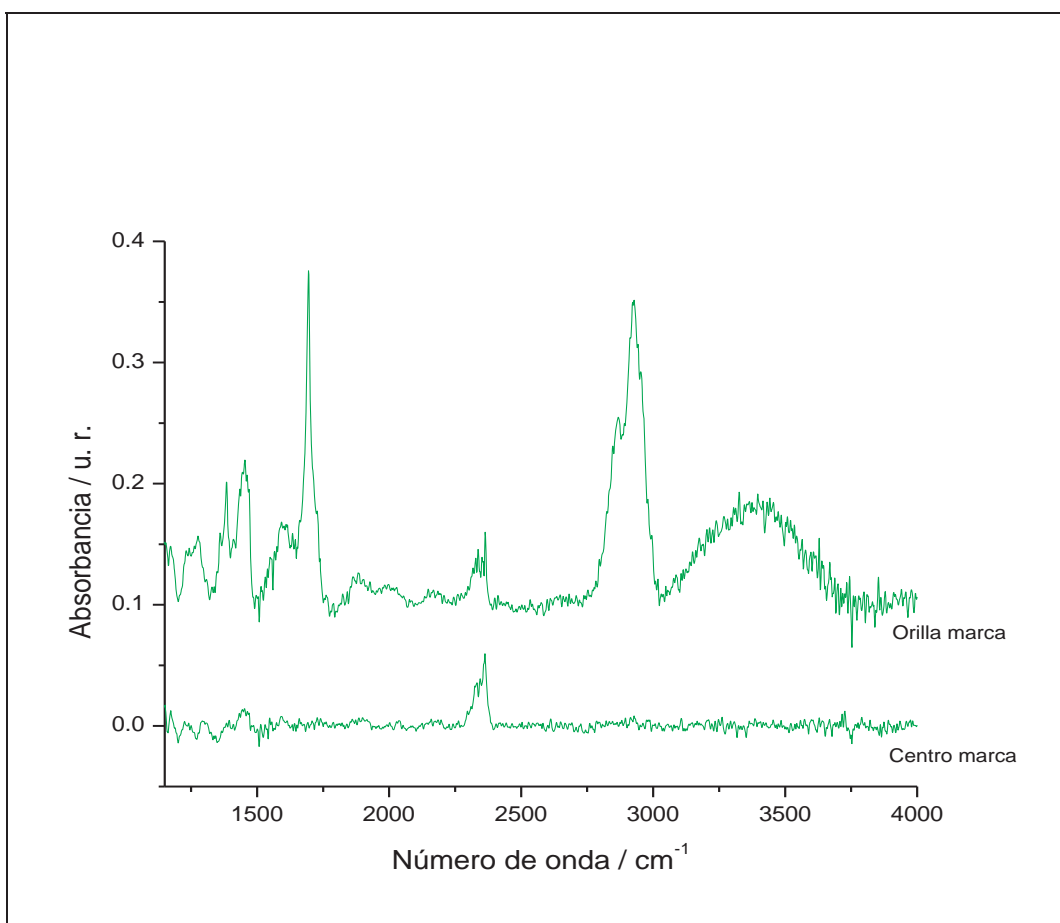


Figura 4.15. Análisis micro-IR en el interior de la marca generada en el contacto hierro-aluminio al usar el resinato de trietanol amonio como aditivo lubricante.

En la zona oscura se detectan claramente las señales que corresponden a la presencia de residuos de resinato de trietanol amonio. La señal detectada a  $\sim 2350$  cm<sup>-1</sup> en ambas zonas después del contacto, es un error sistemático del equipo al analizar muestras metálicas.

#### **4.4.2 Resinatos de sodio con y sin refuerzo**

Los análisis realizados por microscopia electrónica de barrido se muestran en la figura 4.16 (solamente agua tridestilada) y la figura 4.17 (resinato de sodio reforzado como aditivo lubricante a 1.0 % en volumen). Comparando ambas imágenes se observa un mayor desgaste en la pieza de aluminio generada cuando se utilizó únicamente agua tridestilada. En el caso del uso del resinato de sodio reforzado (figura 4.17), se observa una superficie poco rugosa, lo que indica una mayor resistencia al desgaste. En la imagen se observa claramente la zona de contacto de la espiga de acero sobre el aluminio, y en el interior del área de contacto se aprecian zonas oscuras localizadas preferentemente en la orilla del contacto y que corresponden a la acumulación de material orgánico proveniente del aditivo utilizado. En las imágenes se observa las líneas que corresponden a la rugosidad misma del sustrato de aluminio utilizado, demostrando que la protección que proporciona el aditivo es significativa, y que permite explicar los resultados de velocidad de desgaste indicados anteriormente.

En la figura 4.17 se distinguen claramente dos regiones, una región más clara en la parte central del contacto y una región oscura en las orillas del contacto. Ambas regiones también fueron analizadas por micro-IR cuyos resultados se muestran en la figura 4.18. Este análisis revela la naturaleza orgánica del carbón detectado en las orillas del contacto sugiriendo que la película que se forma a partir de los aditivos de brea es capaz de soportar las presiones y temperaturas en la interface generadas en las condiciones en las que se realizaron las pruebas tribológicas.

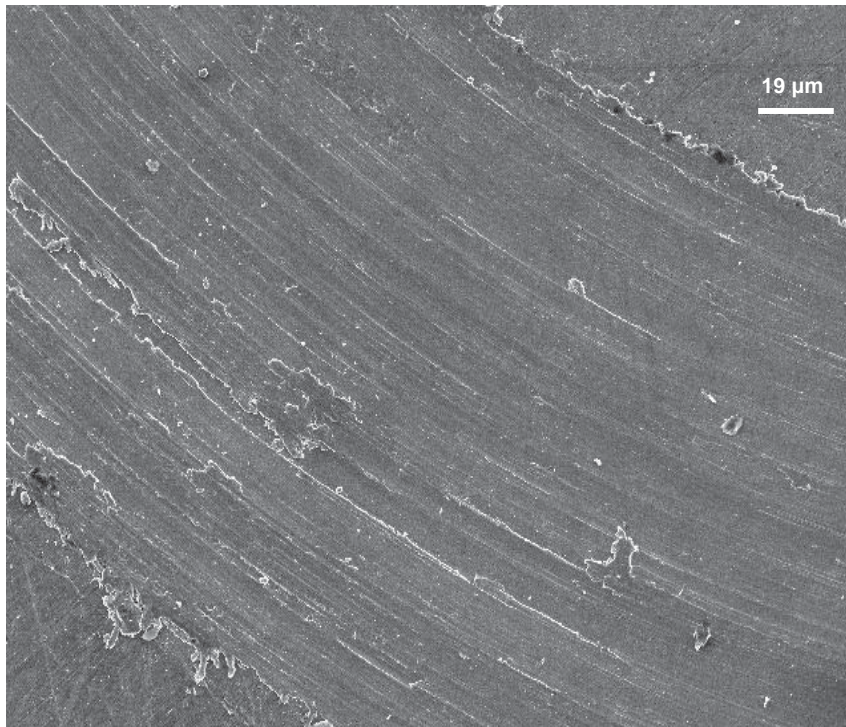


Figura 4.16. Micrografías electrónicas de barrido de las zonas de contacto solamente agua tridestilada

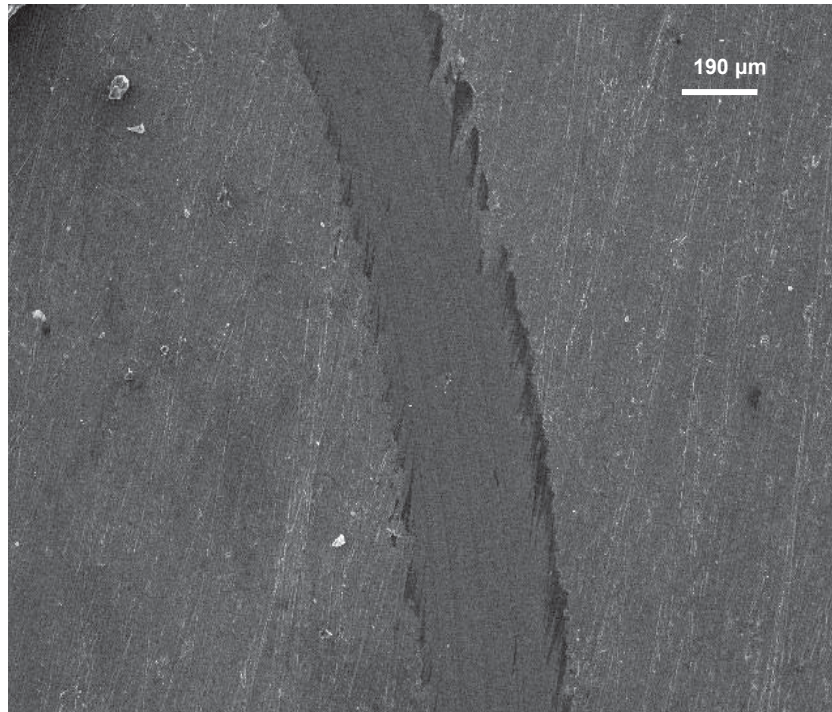


Figura 4.17. Micrografías electrónicas de barrido de las zonas de contacto utilizando 1.0 % vol de resinato de sodio reforzado.

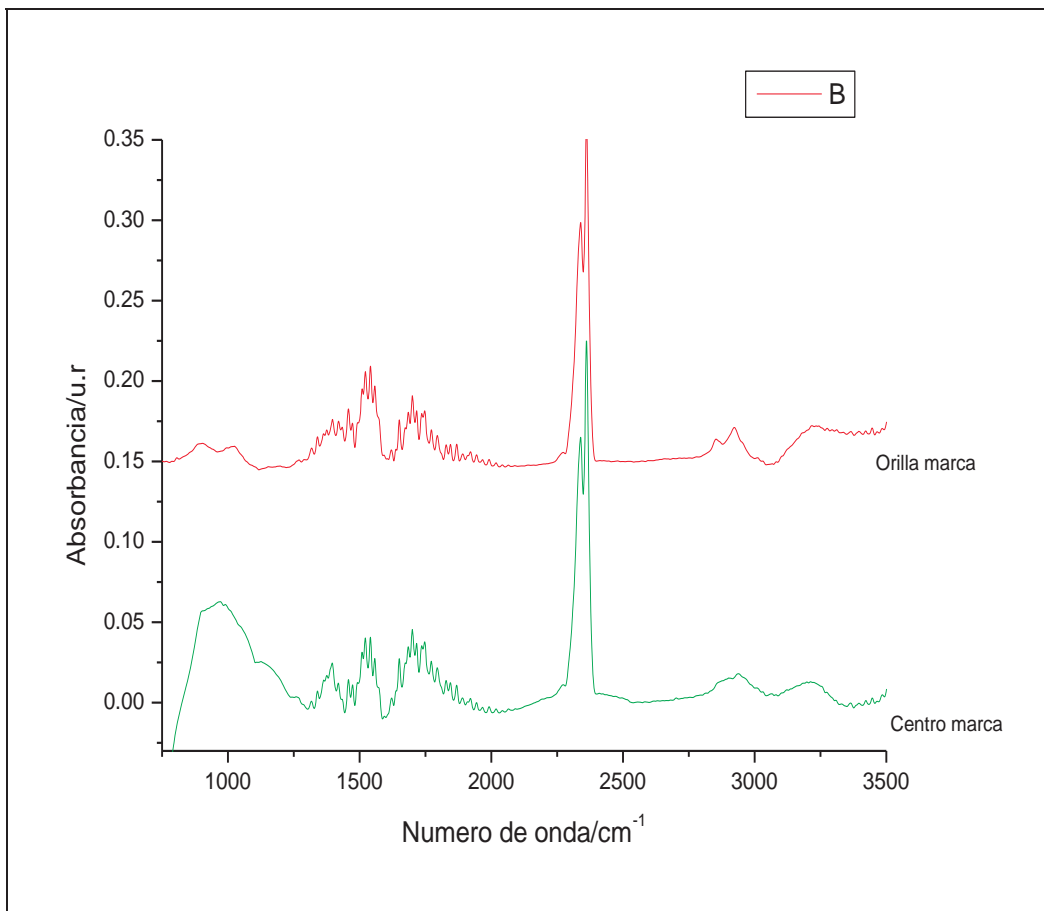


Figura 4.18. Análisis micro-IR en el interior de la marca generada en el contacto hierro-aluminio al usar el resinato de sodio reforzado como aditivo lubricante.

Los resultados de los análisis por microscopía electrónica de barrido cuando se utilizó resinato de sodio sin refuerzo se muestran en la figura 4.19. Nuevamente, se presentan imágenes de la huella generada por el contacto utilizando solamente agua y con la incorporación del resinato de sodio sin refuerzo como aditivo lubricante. Los resultados obtenidos son similares a los obtenidos para los otros dos aditivos sintetizados, es decir, se obtiene una alta protección al desgaste con el uso del aditivo, y se observa la acumulación de material orgánico producto de la formación de la película orgánica lubricante formada en interior del contacto (figura 4.20). Adicionalmente se muestra un análisis por EDAX en el cual se demuestra la acumulación de carbono en las orillas de los contactos.

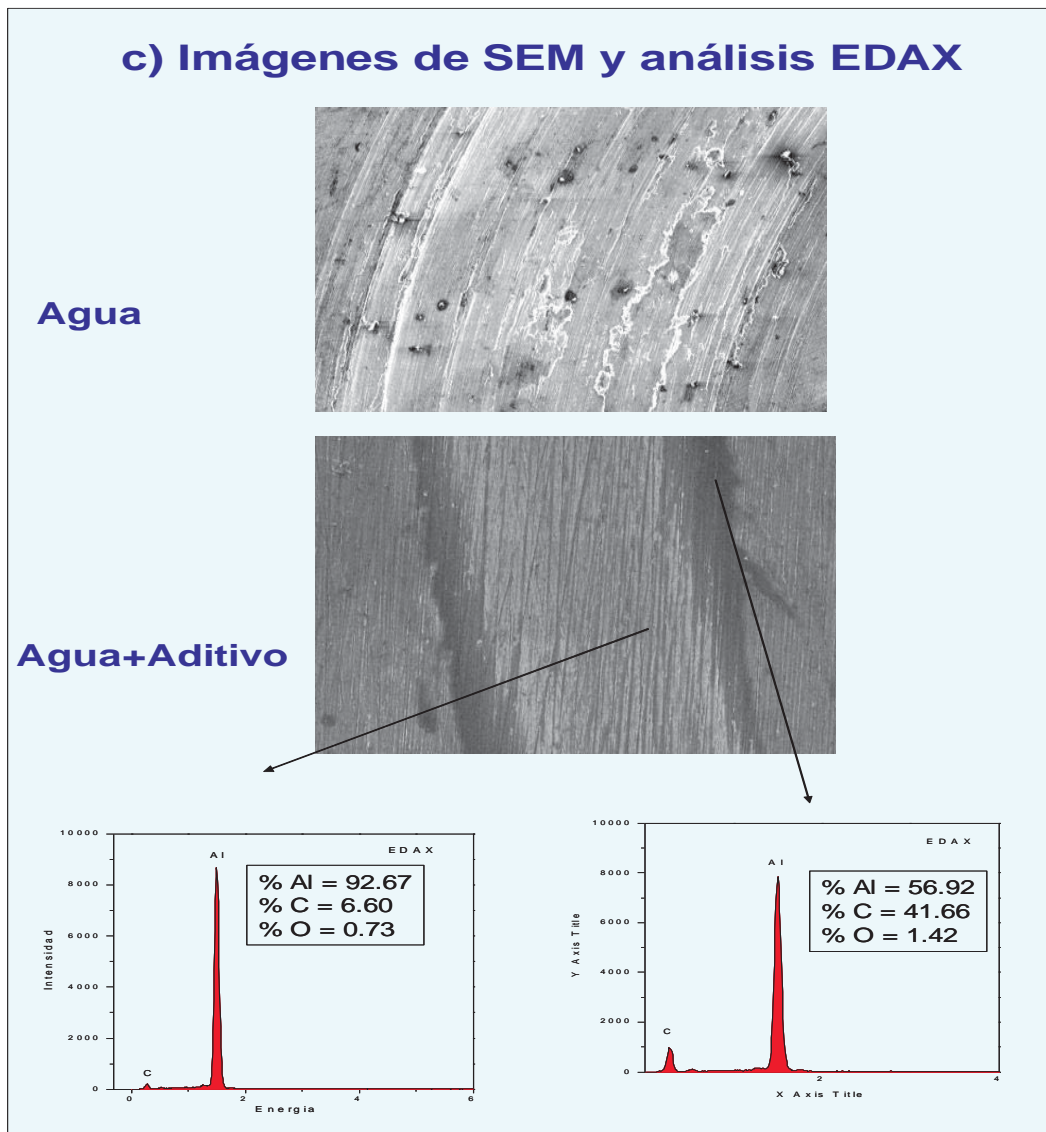


Figura 4.19. Análisis por microscopía electrónica de barrido en el interior de la marca provocada por el contacto usando resinato de sodio sin reforzar como aditivo lubricante.

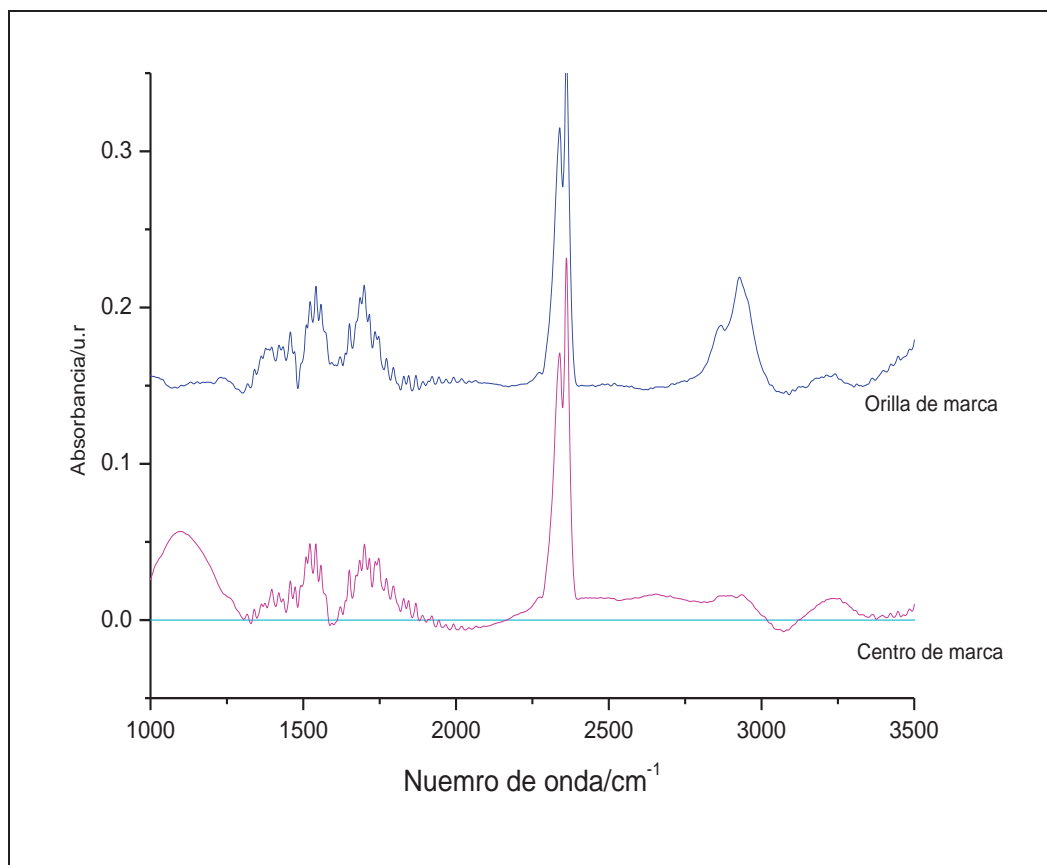


Fig.4.20. Análisis micro-IR en el interior de la marca generada en el contacto hierro-aluminio al usar el resinato de sodio reforzado como aditivo lubricante.

#### 4.5. Evaluación de la estabilidad de las emulsiones por turbidez en concentraciones altas de iones Ca<sup>++</sup>

La desestabilización de una emulsión que se utiliza en la industria metal-mecánica da lugar generalmente a la pérdida de lubricidad dado que la estabilidad de la emulsión es un factor importante que determina la vida útil del fluido lubricante. La acumulación de iones en el agua utilizada para preparar la emulsión, temperatura y/o actividad biológica son factores que provocan la desestabilización de una emulsión. Los métodos para evaluar la estabilidad de emulsiones (ASTM D-1479 y 51367) son métodos visuales que permiten hacer un análisis cualitativo de la capacidad de los emulsificantes para mantener estabilizada una emulsión.

La medida de la turbidez utilizando un espectrofotómetro es un método ya utilizado para estimar la distribución de tamaño de partículas de las emulsiones aceite en agua [9,10].

El agua dura es aquella que contiene un alto nivel de minerales, en particular sales de magnesio y calcio. Son éstas las causantes de la dureza del agua, y el grado de dureza es directamente proporcional a la concentración de estas sales. La dureza total del agua es la medida de la concentración total de iones calcio y magnesio, los iones más frecuentes, aunque en algunas localidades geográficas el hierro y el aluminio también se encuentran presentes en niveles elevados. En general, las emulsiones formadas presentan buena estabilidad, en condiciones de agua tridestilada y potable normal de llave, siendo lechosas, a excepción del resinato reforzado con anhídrido maléico que es clara, ligeramente café y translúcida. Sin embargo, cuando se agregan más de 100 ppm de iones  $Ca^{++}$ , todas presentan floculación en un tiempo no mayor de 40 minutos.

Las emulsiones fabricadas a concentración del 1% (v/v), se les determino la turbidez con un método indirecto midiendo el índice de refracción en el intervalo de longitud de onda del 400 a 500 nm. El método se basa en calcular un exponente de longitud de onda, [10,12] en base a los índices de refracción determinados en el espectrofotómetro a diferentes tiempos y concentraciones. Los resultados de los experimentos realizados se muestran en la tabla en los tiempos que se señalan en la tabla:

Tabla 5. Medición del índice de refracción de las emulsiones formadas con los aditivos sintetizados. El tiempo está dado en minutos

Longitud de onda	tiempo 0	tiempo 4	tiempo 8	tiempo 12	tiempo 16	tiempo 20
400	2.65	3	3.15	3.2	3.3	3.4
425	2.4	2.6	2.7	2.8	2.9	2.87
450	2.02	2.2	2.32	2.4	2.48	2.47
475	1.71	1.87	1.99	2.07	2.15	2.16
500	1.47	1.61	1.73	1.82	1.9	

A partir de los índices de refracción obtenidos, se calcula la turbidez usando la ecuación,  $T=-\log(I_0/I)$ , enseguida se determina el logaritmo natural para cada valor arrojado por el espectrofotómetro en el tiempo, longitud de onda y turbidez calculada [4,7]. Los resultados se resumen en las tablas 5 y 6.

Tabla 6. Calculo de la turbidez a diferentes tiempos a una concentración constante de iones calcio

<b>TIEMPO 0</b>		<b>TIEMPO 4</b>		<b>TIEMPO 8</b>	
<b>T=-log(I<sub>0</sub>/I)</b>	<b>Ln T</b>	<b>T=-log(I<sub>0</sub>/I)</b>	<b>Ln T</b>	<b>T=-log(I<sub>0</sub>/I)</b>	<b>Ln T</b>
-0.02577	1.0986	0.09405	1.1474	0.1375	1.16315
-0.133	0.95551	-0.04551	0.99325	-0.00677	1.02962
-0.3522	0.78846	-0.23768	0.84157	-0.17249	0.87547
-0.6227	0.62594	-0.4685	0.68813	-0.37377	0.72755
-0.9538	0.4762	-0.74185	0.54812	-0.60126	0.59884

Tabla 6. Calculo de la turbidez a diferentes tiempos a una concentración constante de iones calcio

<b>TIEMPO 12</b>		<b>TIEMPO 16</b>		<b>TIEMPO 20</b>	
<b>T=-log(I<sub>0</sub>/I)</b>	<b>Ln T</b>	<b>T=-log(I<sub>0</sub>/I)</b>	<b>Ln T</b>	<b>T=-log(I<sub>0</sub>/I)</b>	<b>Ln T</b>
0.15113	1.19392	0.17724	1.22378	0.20194	-5.99146
0.02919	1.06471	0.0627	1.05431	0.05289	-6.05209
-0.133	0.90826	-0.09623	0.90422	-0.10068	-6.10925
-0.31807	0.76547	-0.26727	0.77011	-0.26122	-6.16331
-0.51277	0.64185	-0.44339			-6.21461

Al graficar el  $\ln(\text{turbidez})$  vs.  $\ln(1/\text{longitud de onda})$ , se determina la pendiente. Posteriormente calculamos la pendiente,  $z$ , para cada tipo de resinato, tiempo, y concentración de iones  $\text{Ca}^{++}$  a las que se realizaron las mediciones.

En la figura 4.21 se muestra un ejemplo de cómo se obtiene la pendiente  $z$ , en este caso en partículas, para el resinato de trietanol amonio a un tiempo de 16 minutos y concentración de 150 ppm de iones  $\text{Ca}^{++}$

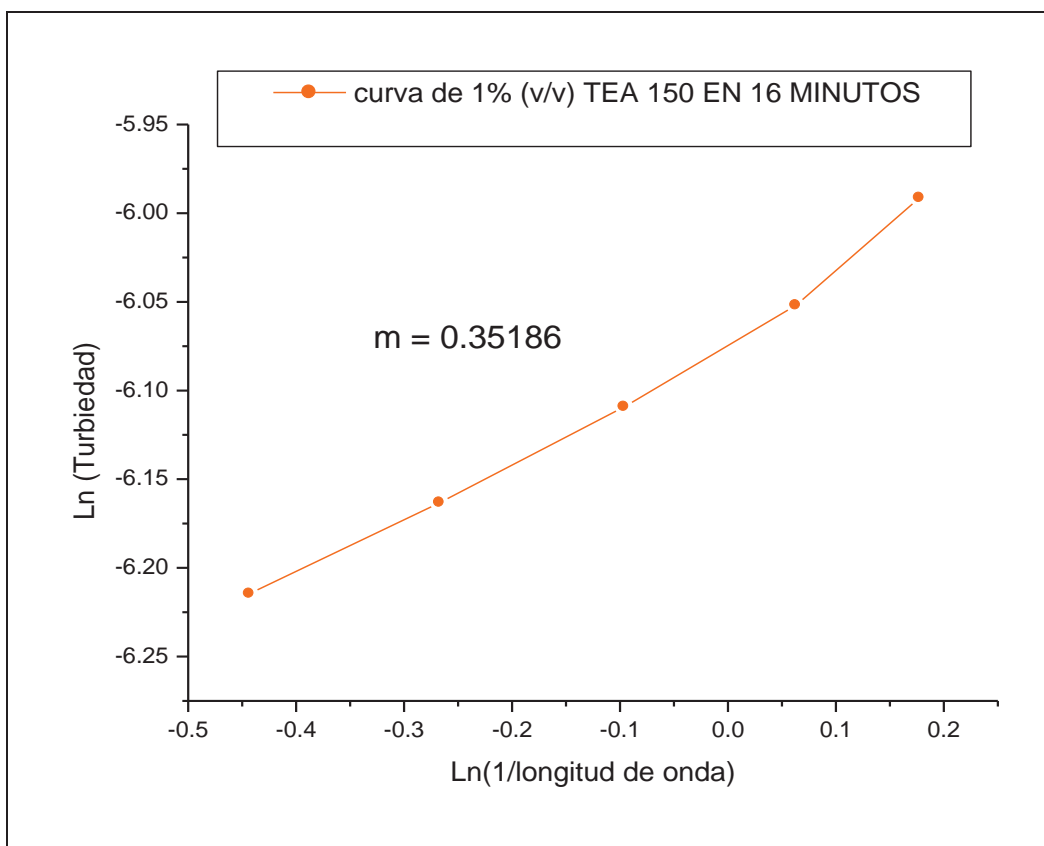


Fig.4.21. Cálculo de la pendiente  $z$  para el resinato de trietanol amonio a 16 minutos y 150 ppm de iones  $\text{Ca}^{++}$ .

Una vez calculados los factores  $z$  (pendientes) para cada tipo de resinato, tiempo y concentración de iones  $\text{Ca}^{++}$ , se determina la estabilidad a partir de obtener el exponencial de las pendientes  $z$  y graficándolos en función del tiempo, como lo indica las figuras 4.26, 4.27 y 4.28. La reducción en el valor del exponencial de las pendientes  $z$  es una indicación de la inestabilidad de la emulsión, es decir, si hay una reducción apreciable en función del tiempo, la emulsión es inestable y coalesce. Por el contrario, si no hay una disminución en función del tiempo, la emulsión es estable.

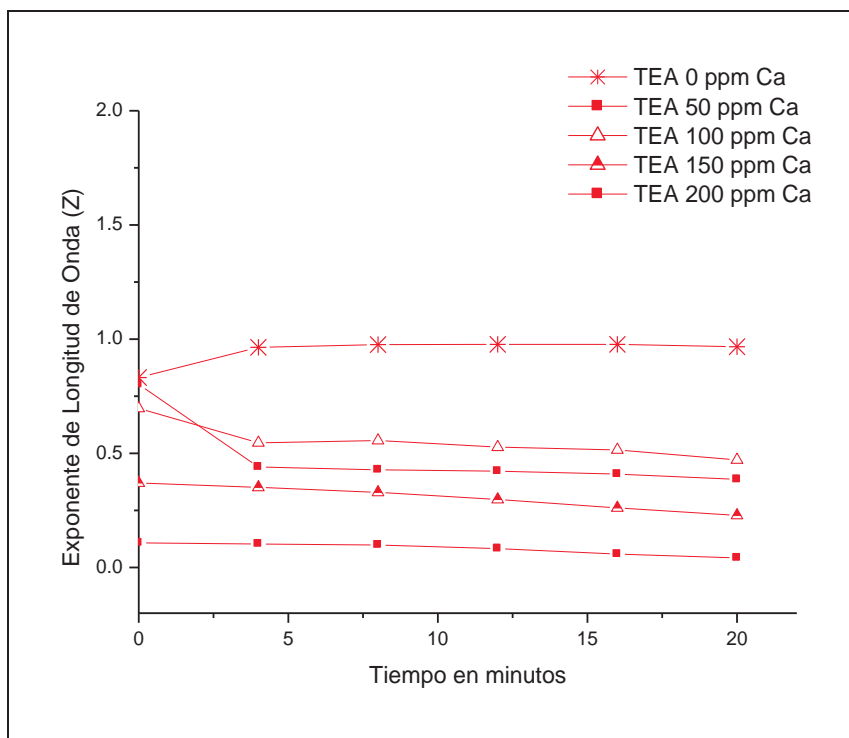


Fig.4.22. Estabilidad de la emulsión a diferentes concentraciones de de iones  $Ca^{++}$  para el resinato de trietanol amonio.

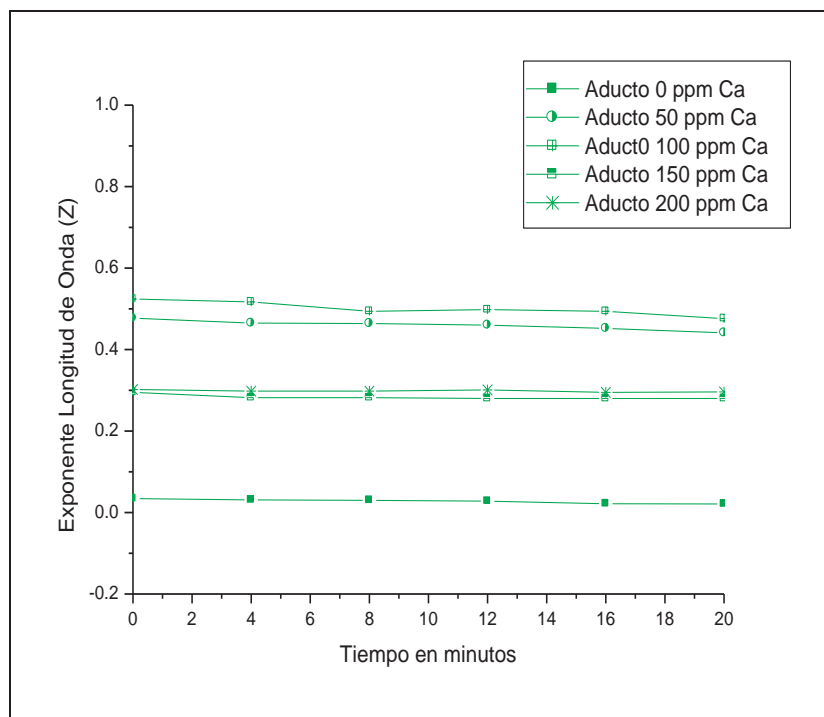


Figura4.23. Estabilidad de la emulsión a diferentes concentraciones de de iones  $Ca^{++}$  para el resinato de sodio reforzado.

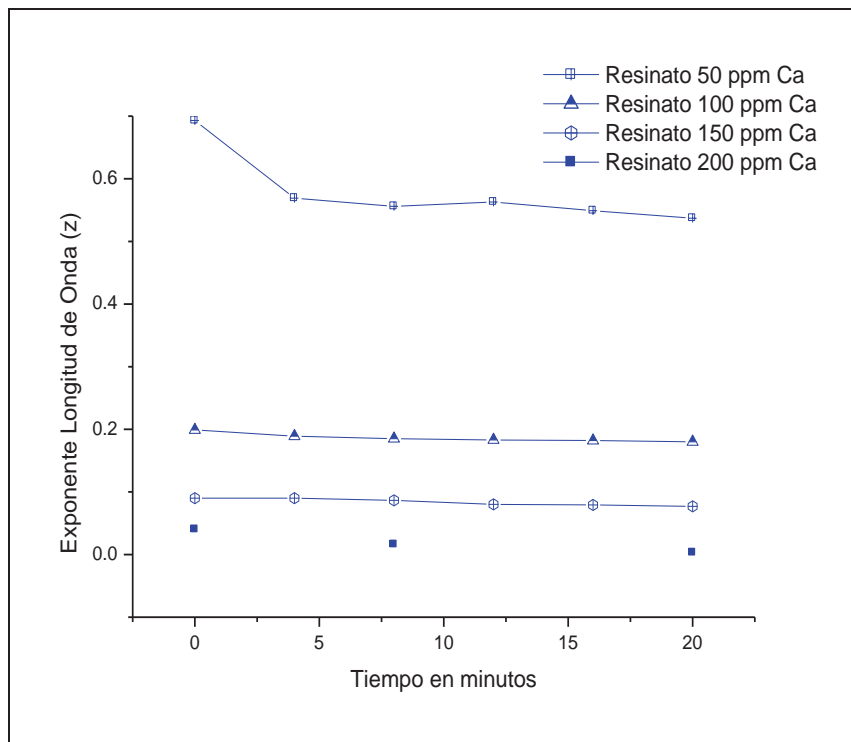


Figura 4.24. Estabilidad de la emulsión a diferentes concentraciones de de iones  $\text{Ca}^{++}$  para el resinato de sodio sin refuerzo.

Las figura 4.26, 4.27 y 4.28 nos indican la estabilidad que presentan las emulsiones en los tiempos señalados a diferentes concentraciones de iones  $\text{Ca}^{++}$ . Se puede observar que los valores del exponente  $z$  sufren un disminución mayor para el resinato de trietanol amonio y el resinato de sodio sin refuerzo. Para el caso del resinato de sodio reorzado, los cambios del exponente  $z$  son mínimos. Esto nos permite concluir que las emulsiones preparadas con el resinato de sodio reforzado son más estables.

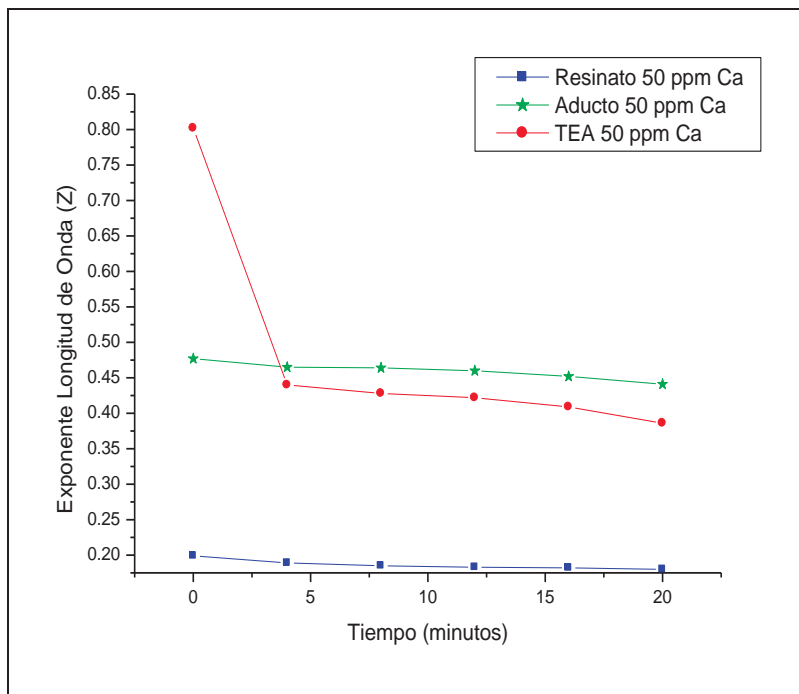


Figura 4.25. Comparación de la estabilidad de las emulsiones preparadas con los tres resينات sintetizados a concentraciones de 50 ppm de iones Ca<sup>++</sup>

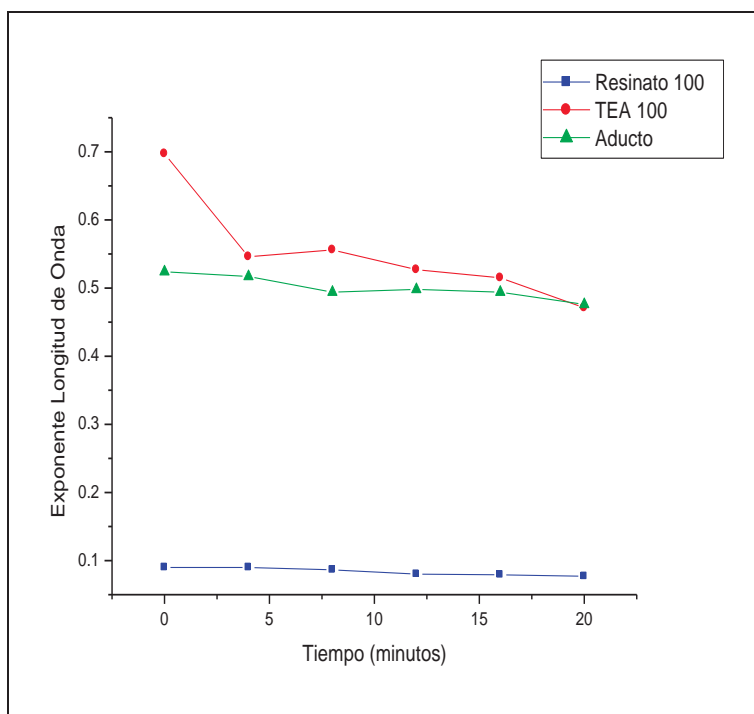


Figura 4.26. Comparación de la estabilidad de la emulsión de los tres resينات a concentraciones de 100 ppm de iones Ca<sup>++</sup>

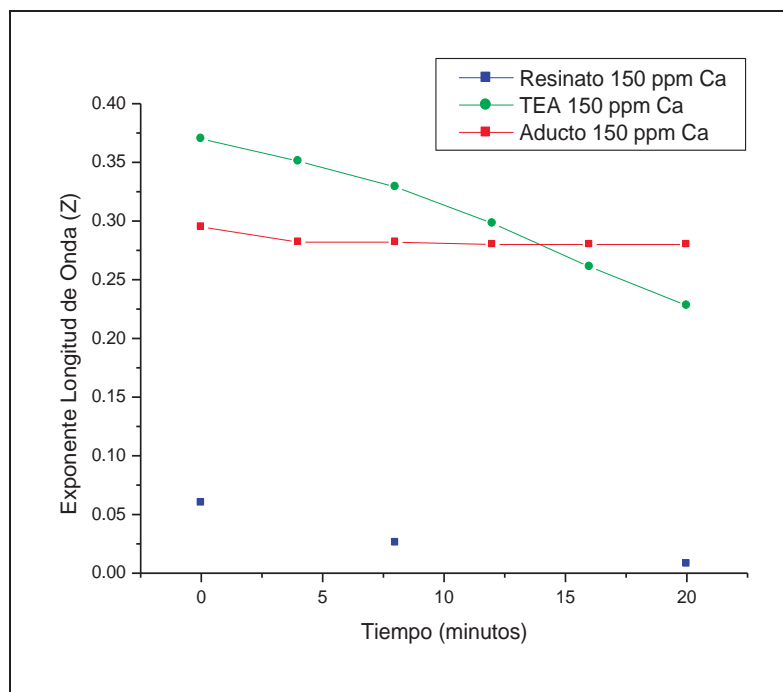


Figura 4.27 Comparación de la estabilidad de la emulsión de los tres resينات a concentraciones de 150 ppm de iones Ca<sup>++</sup>

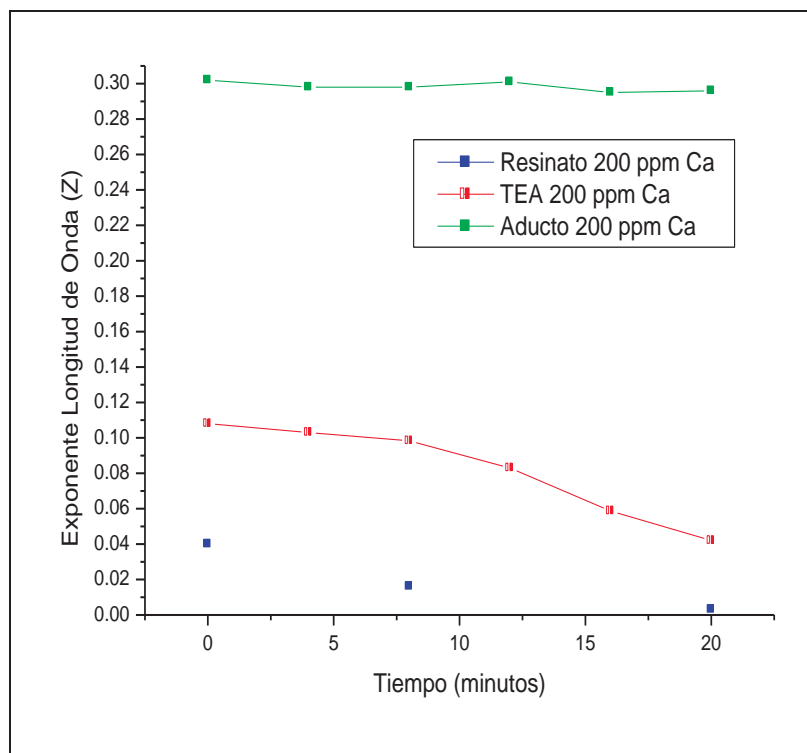


Figura 4.28 Comparación de la estabilidad de la emulsión de los tres resينات a concentraciones de 200 ppm de iones Ca<sup>++</sup>

Las figuras 4.25, 4.26, 4.27 y 4.28 nos muestran la comparación de la estabilidad que presentan las emulsiones de los tres resينات a una misma concentraciones de iones  $\text{Ca}^{++}$ . Se obtienen distintos valores del exponencial de la pendiente  $z$ , que nos dice que los tamaños y concentración de partícula o micela son distintos para cada concentración y para cada tipo de resinato. Se puede apreciar los cambios más drásticos de valores del exponente  $z$  para los resينات de amonio y de sodio sin refuerzo. Lo anterior nos permite concluir que las emulsiones preparadas con resinato de sodio reforzado son más estable en el intervalo de dureza analizado.

## CAPITULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

1.- Se lograron sintetizar tres resinatos: resinato de sodio sin refuerzo, resinato de sodio reforzado y resinato de trietanol amonio. La metodología establecida para la síntesis de estos materiales es 100 % reproducible.

2.- La caracterización de los materiales por espectroscopia infrarroja nos permitió determinar que los resinatos sintetizados son uniones electrostáticas entre grupos  $\text{COO}^-$  y  $\text{Na}^+$  (para el caso de los resinatos de sodio) y  $(\text{R})_3\text{N}^+$  (para el caso del resinato de trietanol amonio) lo que nos permite utilizarlos como surfactantes aniónicos.

3.- Al utilizar los resinatos sintetizados como aditivos lubricantes en agua y en contactos hierro-aluminio, se logró una reducción importante en el coeficiente de fricción y de desgaste y que abre la posibilidad de incorporarlos a formulaciones comerciales.

4.- La caracterización de los especímenes expuestos a los contactos tribológicos permite establecer la formación de una película orgánica protectora formada a partir de la interacción de los resinatos con el hierro y/o aluminio.

5.- Las evaluaciones de turbidez, mediante la determinación del exponencial de las pendientes  $z$  a partir de la medición de los índices de refracción para emulsiones preparadas con los resinatos sintetizados variando la dureza del agua, permiten establecer que las emulsiones preparadas con el resinato de sodio reforzado son más estables.

## RECOMENDACIONES

- 1.- Evaluar la capacidad de resistir y/o evitar el crecimiento de bacterias en fluidos en los cuales se utilicen los resinatos sintetizados.
- 2.- Explorar la posibilidad de realizar otras síntesis de materiales a partir de brea que puedan ser usados en formulaciones lubricantes, como lo pueden ser los esteres de brea y polímeros formados con los ácidos resínicos.
- 3.- Evaluar el efecto de la concentración de los resinatos en fluidos lubricantes en cuanto a la reducción de fricción y desgaste.
- 4.- Extender las evaluaciones tribológicas a contactos más severos y combinaciones de materiales distintos.
- 5.- Extender las evaluaciones de estabilidad de emulsiones por el método de turbidez a otros iones e intervalos de tiempo de evaluación más largos y corroborar los resultados con mediciones de tamaño de micela en la emulsión.

**CAPITULO. 6 BIBLIOGRAFIA**

- 1.- J. Lara, P.V. Kotvis and W.T. Tysoe, *Tribology Letters*, 3 (1997) 303.
- 2.- T.J. Blunt, P.V. Kotvis and W.T. Tysoe, *Tribology Letters*, 2 (1996) 221.
- 3.- J. Lara and W. T. Tysoe, *Langmuir*, 14 (1998) 307.
- 4.- J. Lara, T. Blunt, P.V. Kotvis and W.T. Tysoe, *Journal of Physical Chemistry B*, 102 (1998) 1703
- 5.- Peter S. Piispanen, Biorn Hedman and Torbjon Norin, “Synthesis and Characterization of Dehydroabietic Acid Derivatives Suitable for Surfactant Synthesis”, *Joruanl of Surfactants and Detergents*, Vol 5, No. 2, (2002)
- 6.- Barbara Gigante, Ana M. Silva, Maria Joao Marcelo-Cuto, Sonia Svluschineske Feio, Jose Roseiro and Lucinda V. Reis, “structural efeects on the Bioactivity of Dehydroabietic Acid Derivatives”, *Journal of Microbiology*, (2002)
- 7.- Ioan Bicu, Fanica Mustata, “Water soluble polymers from Diels-Alder adducts of abietic acid as paper additives”, *Macromo. Mater. Eng.* 280/281, (2000)
- 8.- M. Lindel, A.V. Kozhekin, I.S. Panidi and V.A. Trofimov, “Sulfurized oligomers of alpha-pinene as antiwear and antiscoring additives for lubricants”, *Chemistry an Technology of Fuels and Oils*, Vol. 33, no. 2 (1997)
- 9.- Musa Kaleem Baloch, Gulzar Hameed, “Emulsification of oil in water as affected by different parameters” *journal of Colloid and Interface Science.* (2004).

- 10.- J. Deluhery, N.Rajagopalan, "A turbidimetric method for the rapid evaluation of MWF emulsion stability" *Journal of Colloid and Interface Science*. (2004).
- 11.- Jane Galsworthy, U, Steve Hammonda,1, Duncan Hone, "Oil-soluble colloidal additives" *Journal of Colloid and Interface Science*. (2005).
- 12.- Saâd Moulay\*, Ali Zenimi, and Mohand Dib, "Rosin/Acid Oil-Based Liquid Soap", *Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Département de Chimie Industrielle, Université de Blida, B.P. 270, Blida 09000, Algeria*
- 13.- Waleska Castro, David E. Weller<sup>1</sup>, Kraipat Cheenkachorn<sup>2</sup>, Joseph M. Perez, "The effect of chemical structure of basefluids on antiwear effectiveness of additives", *Chemical Engineering Department, The Pennsylvania State University, University Park, PA 16802, USA, Tribology International 38 (2005) 321–326*
- 14.- V.S. Nande \*, U.V. Barabde, D.M. Morkhade, A.T. Patil, S.B. Joshi "Synthesis and characterization of PEGylated derivatives of rosin for sustained drug delivery" *Department of Pharmaceutical Sciences, Nagpur University Campus, Amravati Road, Nagpur 440 033, Maharashtra, India*
15. - Barbara gigante, Ana M. Silva, Jose Roseiro, "Structural Effects on the Bioactivity of Dehydroabietic Acid Derivatives", *Journal Planta Medica*, Milwaukee, WI.
16. - Zinkel, D.F. and J Russel, *Chemistry of Rosin, in Naval stores, Pulp Chemical Association, New York, 1989.*
- 17.-Alfa-Xenia Lupea, Florina Radu"Abietic acid ammonium salts, biodegradable surface-active agents with antimicrobial activity" *Faculty of food Processing Technology, Timisoara Romania*