



Comportamiento viscoso de lubricantes a altas presiones

Xavier Paredes Méndez

Santiago de Compostela, 2012



FACULTAD DE FÍSICA
Departamento de Física Aplicada
Laboratorio de Propiedades Termofísicas
Campus Vida

Dña. **JOSEFA FERNÁNDEZ PÉREZ**, Catedrática de Física Aplicada de la Universidad de Santiago de Compostela y Dña. **MARÍA JOSÉ PÉREZ COMUÑAS**, Profesora Titular del Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Santiago de Compostela

INFORMAN:

Que la presente memoria titulada **“Comportamiento Viscoso de Lubricantes a Altas Presiones”**, fue realizada por el Licenciado en Física D. XAVIER PAREDES MÉNDEZ bajo nuestra dirección y constituye su Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas.

Que el trabajo que se presenta ha sido realizado en el marco de los siguientes proyectos de investigación:

“Propiedades Termofísicas de Lubricantes tipo Ester y de sus Mezclas con Dióxido de Carbono” (MEC, CTQ2005-09176-C02-01), *“Estudio Termofísico de sistemas de Dióxido de Carbono + Lubricante PAG para Aire Acondicionado e Bombas de Calor de acuerdo co Protocolo de Kyoto”* (Xunta de Galicia, PGIDIT05TAM20601PR), *“Influencia de la estructura molecular en las propiedades termofísicas y tribológicas de líquidos iónicos en amplios rangos de presión para su uso en lubricación”* (MICINN, CTQ2008-06498-C02-01/PPQ), y *“Biolubricantes basados en Aceites Vegetales y sus Derivados Sintéticos”* (MICINN, PSE-320100-2006-1 y PSE-420000-2008-4).

Y para que así conste a los efectos oportunos firmamos el presente informe.

Santiago de Compostela, 16 de Noviembre de 2011

Prof. Josefa Fernández Pérez

Prof. María José Pérez Comuñas

Agradecimientos

Para llegar hasta aquí ha pasado toda una vida de encuentros. Una parte de ellos, algunos de los cuales no soy consciente, me han encaminado hacia la realización de esta Tesis Doctoral. De entre los que soy consciente y teniendo en cuenta las limitaciones de espacio, quisiera expresarles mi gratitud:

A la Profesora Josefa Fernández, por proporcionarme la oportunidad de hacer algo que me entusiasma. Por su cercanía, su amabilidad y preocupación. Y por su infalible memoria, que me ha sacado de más de un apuro.

A la Profesora M^a José Comuñas, co-directora de este tesis, por su ayuda y dirección, por su paciencia y por su lucidez a la hora de resolver los obstáculos en el camino.

A Alfonso por su increíble generosidad con su propio tiempo y conocimientos, y que junto a Oli me hicieron sentir como en casa en ese laboratorio lleno de ruido y, gracias a ellos, también de risas, allá hacia finales del año 2005. Por continuar hoy ahí a través de la red.

A Luis, Teresa, Queta, Félix, Fina y Pepi por su disponibilidad y compañerismo. Por facilitarme la vida y por descubrirme cosas nuevas. Por el buen humor y las buenas recomendaciones. También a Fernando e Inés, las últimas incorporaciones a la tripulación.

A José Juan, no sólo por su ayuda con los equipos, sino también y sobre todo, por su disponibilidad y buen humor. Y por sus conversaciones, que me incitaban a pensar en maneras de mejorar los montajes experimentales.

A Xavi, Xandre, Julio, Javi, Ana... por quedar para tomar algo e falar. Por chamar. A Luz, Mónica, Carlos, Emma e demás amigos que coñecín no Burgo por todos os momentos compartidos. E grazas en particular a María, que me axudou a tomar este camiño.

Á miña familia, que non se elixe pero coa que tiven moita sorte cando me tocou.

RESUMEN

Esta Tesis Doctoral se centra en el estudio del comportamiento viscoso a alta presión de diferentes lubricantes de tipo mineral, vegetal y sintético. Cinco líquidos analizados a lo largo de este trabajo pueden ser usados como materiales de referencia para la calibración de viscosímetros a presión: di (2-etilhexil) sebacato, di (2-etilhexil) ftalato, diisodeciltalato, escualano y dipentaeritritol hexaisononanoato. Además se estudian cinco bases sintéticas para sistemas de refrigeración con dióxido de carbono (dos polipropilenglicol dimetiléteres, un polipropilenglicol metiléter, dipentaeritritol hexapentanoato y dipentaeritritol hexaheptanoato). Por otro lado, se caracterizan dos aceites hidráulicos comerciales de base mineral con diferente grado de viscosidad y dos aceites de base vegetal desarrollados para sustituir a los minerales. También se estudian dos aceites comerciales para engranajes de base mineral con diferente grado de viscosidad y cuatro lubricantes desarrollados para estas aplicaciones, tres de base vegetal mezclados con éster y uno de tipo sintético que es una mezcla de dos ésteres.

Para llevar a cabo las medidas de viscosidad se emplearon dos equipos. Un viscosímetro de bola rodante que fue modificado y adaptado para realizar medidas en el intervalo de temperaturas entre 303 y 398 K, y hasta una presión máxima de 60 MPa. El método de calibración utilizado permite determinar la constante del aparato a partir únicamente de datos de viscosidad a presión atmosférica. La incertidumbre estimada de las medidas realizadas con este procedimiento es 4%. La segunda técnica utilizada es un viscosímetro de caída de cuerpo, que fue diseñado en nuestro laboratorio en colaboración con el Groupe de Propriétés de Transport del Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs de l'Université de Pau et des Pays de L'Adour. Este equipo que permite en la actualidad realizar medidas hasta 280 MPa y entre 293 y 363 K, debe ser calibrado a diferentes temperaturas y presiones. La incertidumbre de las medidas es del 5% para fluidos con grados de viscosidad entre 15 y 68, y del 8% para aceites con viscosidades (a 313 K y 0.1 MPa) comprendidas entre 200 y 400 mPa·s.

Los valores de viscosidad obtenidos, han sido correlacionados con varias ecuaciones empíricas que permiten representar la viscosidad en función de la temperatura y de la presión. Esto nos da acceso al cálculo de importantes coeficientes en el ámbito de la lubricación elastohidrodinámica: el coeficiente viscosidad-presión y el coeficiente viscosidad-temperatura, que cuantifican numéricamente la variación de la viscosidad en función de la presión y de la temperatura respectivamente. Esta información es necesaria para calcular correctamente el espesor de la capa de lubricante en contactos tribológicos trabajando en el régimen de lubricación elastohidrodinámica. Por otra parte, se determinó el índice de viscosidad, de uso muy extendido en la industria y que evalúa la variación de la viscosidad con la temperatura a presión atmosférica. Por último, también se empleó el escalado termodinámico para correlacionar los datos experimentales y obtener así el parámetro de escalado, que da una idea de la magnitud de las fuerzas inter e intramoleculares.

RESUMO

Esta Tese de Doutoramento céntrase no estudo do comportamento viscoso a alta presión de diferentes lubricantes de tipo mineral, vexetal e sintético. Cinco líquidos analizados ao longo deste traballo poden ser usados como materiais de referencia para o calibrado de viscosímetros a presión: di (2-etilhexil) sebacato, di (2-etilhexil) ftalato, diisodecilftalato, escualano e dipentaeritritol hexaisononanoato. Ademais estúdanse cinco bases sintéticas para sistemas de refrixeración con dióxido de carbono (dous polipropilenglicol dimetiléteres, un polipropilenglicol metileter, dipentaeritritol hexapentanoato e dipentaeritritol hexaheptanoato). Por outra banda, caracterízanse dous aceites hidráulicos comerciais de base mineral con diferente grado de viscosidade e dous aceites de base vexetal desenvolvidos para substituír aos minerais. Tamén se estudan dous aceites comerciais para engraxes de base mineral con diferente grado de viscosidade e catro lubricantes desenvolvidos para estas aplicacións, tres de base vexetal mesturados con éster e un de tipo sintético que é unha mestura de dous ésteres.

Para levar a cabo as medidas de viscosidade empregáronse dous equipos. Un viscosímetro de bola rodante que foi modificado e preparado para realizar medidas no intervalo de temperaturas entre 303 e 398 K, cunha presión máxima de 60 MPa. O método de calibración utilizado permite determinar a constante do aparato a partir unicamente de datos de viscosidade a presión atmosférica. A incertidume estimada das medidas realizadas con este procedemento é 4%. A segunda técnica utilizada é un viscosímetro de caída de corpo, que foi deseñado no noso laboratorio en colaboración co Groupe de Propriétés de Transport del Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs de l'Université de Pau et des Pays de L'Adour. Este equipo que permite na actualidade realizar medidas ata 280 MPa e entre 293 e 363 K, debe ser calibrado a diferentes temperaturas e presións. A incertidume das medidas é do 5% para fluídos con grados de viscosidade entre 15 e 68, e do 8% para aceites con viscosidades (a 313 K e 0.1 MPa) comprendidas entre 200 e 400 mPa·s .

Os valores de viscosidade obtidos, foron correlacionados con varias ecuacións empíricas que permiten representar a viscosidade en función da temperatura e a presión. Isto danos acceso ao cálculo de importantes coeficientes no ámbito da lubricación elastohidrodinámica: o coeficiente viscosidade-presión e o coeficiente viscosidade-temperatura, que cuantifican numericamente a variación da viscosidade en función da presión e a temperatura respectivamente. Esta información é necesaria para calcular correctamente o espesor da capa de lubricante en contactos tribolóxicos traballando no réxime de lubricación elastohidrodinámica. Por outra banda, determinouse o índice de viscosidade, de uso moi estendido na industria e que avalía a variación da viscosidade coa temperatura a presión atmosférica. Por último, tamén se empregou o escalado termodinámico para correlacionar os datos experimentais e obter así o parámetro de escalado, que da unha idea da magnitude das forzas inter e intramoleculares.

ABSTRACT

This Thesis focuses in the study of the viscous behavior at high pressures of several mineral, vegetal and synthetic lubricants. Five liquids analyzed during this work can be potentially used as reference materials for the calibration of high pressure viscometers: di (2-ethylhexyl) sebacate, di (2-ethylhexyl) phtalate, diisodecyl phtalate, squalane and dipentaerytritol hexaisononanoate. We also study five synthetic bases for refrigeration systems working with carbon dioxide (two polypropylene glycol dimetyl ethers, one polypropylene glycol metyl ether, dipentaerytritol hexapentanoate and dipentaerytritol hexaheptanoate). Moreover, we characterize two hydraulic comercial oils with a mineral base and different viscosity grade together with two vegetable oils developed to substitute the mineral ones. Furthermore, two gearbox commercial mineral oils with different viscosity grade and four oils developed for that machinery are also studied. Three of these last oils are mixtures of a vegetable base with an ester and the other one is a synthetic mixture of two esters.

Two apparatus were used to perform de viscosity measurements. A rolling ball viscometer that was modified and prepared to operate in the temperature range between 303 and 398 K, and up to 60 MPa. The calibration procedure used, allows determining the apparatus constant from only viscosity data at atmospheric pressure. The estimated uncertainty of the measurements with this procedure is 4%. The second technique used is a falling body viscometer, designed in our laboratory in collaboration with the Groupe de Propriétés de Transport del Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs de l'Université de Pau et des Pays de L'Adour. This equipment that allows at the moment, to perform measurements up to 280 MPa and between 293 and 363 K, must be calibrated at different temperatures and pressures. The uncertainty in the measurements is 5% for fluids with viscosity grades between 15 and 68, and 8% for oils with viscosities (at 313 K and 0.1 MPa) from 200 to 400 mPa·s.

The values of the viscosity obtained, were correlated with several empirical equations that represent the viscosity as function of temperature and pressure. This gives

us access to the calculation of important coefficients in the field of elastohydrodynamic lubrication: the viscosity-pressure, and the viscosity-temperature coefficients, that quantify numerically the variation of the viscosity with pressure and temperature, respectively. This information is necessary to correctly calculate the lubricant film thickness in tribological contacts working in the elastohydrodynamic lubrication regime. We also determined the viscosity index, extensively used in the industry, and that evaluates the variation of the viscosity with temperature at atmospheric pressure. Finally, we have also employed the thermodynamic scaling to correlate the experimental data and, in doing so, obtain the scaling parameter, which value is related to the magnitude of inter and intramolecular forces.

INDICE

1. Introducción	17
1.1. Lubricación	17
1.2. Presente y futuro del consumo de lubricantes	21
1.3. Formulación de lubricantes	23
1.3.1. Aceites base: tipos	24
1.3.2. Aditivos	34
1.4. Viscosidad y lubricación a alta presión: investigación actual	37
1.5. Proyectos de investigación relacionados con esta tesis doctoral	40
1.6. Objetivos de esta tesis doctoral	44
1.7. Bibliografía	46
2. Viscosimetría de bola rodante	51
2.1. Técnicas de medida de viscosidad a presión	52
2.1.1. Flujo capilar	52
2.1.2. Cuerpo oscilante	53
2.1.3. Torsión de cristal	54
2.1.4. Hilo vibrante	56
2.1.5. Caída de cuerpo	57
2.2. Medida de la viscosidad a presión atmosférica	59
2.3. Viscosímetro de bola rodante ruska	60
2.3.1. Montaje experimental	61
2.3.2. Calibración del equipo	64
2.4. Bibliografía	66
3. Viscosimetría de bola rodante: Resultados	71
3.1. Fluidos de referencia para viscosidades moderadas	72
3.2. Lubricantes sintéticos de tipo éster y poliglicol	75
3.3. Correlaciones y modelos de viscosidad	77
3.3.1. Ecuaciones de correlación	78
3.3.2. Escalado termodinámico	80
3.4. Coeficientes de viscosidad y espesor en lubricación EHL	83
3.5. Bibliografía	87
3.6. Artículos publicados	93

4.	Puesta en marcha de un viscosímetro de caída de cuerpo	139
4.1.	Montaje experimental	139
4.2.	Procedimiento de llenado y medida	144
4.3.	Calibración del viscosímetro VisLPT2	145
4.3.1.	Calibración para fluidos hidráulicos	146
4.3.2.	Calibración para fluidos de engranajes	151
4.4.	Régimen laminar	153
4.5.	Bibliografía	154
5.	Viscosimetría de caída de cuerpo: resultados	157
5.1.	Aceites hidráulicos	159
5.2.	Aceites de engranajes	161
5.3.	Viscosidad dinámica	163
5.3.1.	Aceites hidráulicos	163
5.3.1.	Aceites de engranajes	166
5.4.	Correlaciones y modelos de viscosidad	172
5.4.1.	Ecuaciones de correlación	172
5.4.1.	Escalado termodinámico	175
5.5.	Coefficientes de viscosidad y espesor en EHL	176
5.6.	Análisis del comportamiento viscoso de lubricantes moleculares y líquidos iónicos	184
5.7.	Bibliografía	190
6.	Conclusiones	193

1. INTRODUCCIÓN

1.1. LUBRICACIÓN

En 1699, Guillaume Amontons publicó sus descubrimientos sobre la fricción, afirmando por un lado que ésta era proporcional a la carga, y por otro que era independiente del área de contacto, dando a conocer las hoy llamadas Leyes de Amontons. En su ensayo, Amontons también afirma que la fricción se debe esencialmente al trabajo que hay que realizar al tener que levantar una superficie sobre las asperezas de la otra, o debido al trabajo requerido para deformar o desgastar la otra superficie. Leonardo da Vinci (1452 – 1519) ya había enunciado en similares términos ambas leyes mucho antes que el propio Amontons, sin embargo, los libros de notas en los que da Vinci había explicado estos hallazgos no fueron descubiertos hasta bastante más tarde de la publicación del ensayo de Amontons. En 1785, Coulomb añade una nueva ley, afirmando que la fricción cinética es independiente de la velocidad de deslizamiento. Con el advenimiento de la revolución industrial y el rápido progreso en todo tipo de maquinaria, surgió la necesidad de controlar mejor la fricción y el desgaste y, por tanto, la lubricación. Esta es, sin lugar a dudas, la función principal que desempeña un lubricante, limitar en la medida de lo posible la fricción y el desgaste entre dos superficies en contacto. Hoy en día, dependiendo de la aplicación, también se requiere de un lubricante, que transfiera calor, prevenga la corrosión, transporte residuos, transmita potencia o actúe como agente sellador. En definitiva, se trata de facilitar el movimiento relativo entre dos cuerpos en

contacto, reduciendo la energía empleada y alargando la vida útil de las partes móviles de la maquinaria.

Los fundamentos sobre lubricación comenzaron a cimentarse con el trabajo experimental de Beauchamp Tower (1883) y el posterior estudio teórico de Osborne Reynolds (1886), estableciendo los principios de la lubricación hidrodinámica. A principios del siglo XX, Richard Stribeck publicó sus estudios [1, 2] sobre la fricción entre dos superficies lubricadas, dando a conocer la que hoy se conoce como curva de Stribeck (Figura 1.1). Esta curva muestra cómo varía el coeficiente de fricción en función de las condiciones en las que se produce la interacción entre las superficies (viscosidad del lubricante η , carga N y velocidad de deslizamiento v), y sirve para distinguir entre los distintos regímenes que se pueden dar en un sistema lubricado, que son los siguientes:

Lubricación hidrodinámica (HDL): bajo condiciones de baja carga o alta velocidad, la cantidad de fluido existente entre las superficies de contacto es suficiente para mantener separadas las asperezas de ambas, de manera que de hecho, no se produce contacto físico directo entre las partes en movimiento.

Lubricación elastohidrodinámica (EHL): si con respecto al caso anterior, la velocidad de deslizamiento o la viscosidad son menores, o la carga es mayor, la separación entre las superficies disminuye. En este caso, la presión en la película lubricante llega a ser tan elevada que las asperezas de la superficie de contacto pueden sufrir deformación elástica, lo que evita que haya contacto sólido-sólido. Este régimen ocurre en el entorno del mínimo de la curva de Stribeck.

Lubricación mixta (ML): a medida que aumenta la carga, o disminuye la velocidad de deslizamiento o la viscosidad, el espesor de la capa protectora disminuye todavía más y empieza a existir contacto entre sólidos. En este punto, la carga es soportada parcialmente por el lubricante y parcialmente por la superficie en contacto.

Lubricación límite (BL): para cargas todavía mayores o velocidades o viscosidades menores, las altas presiones desplazan el lubricante de las zonas de contacto, dando lugar al contacto "sólido-sólido" y, en consecuencia, al aumento de la fricción y del desgaste. La

fricción continúa siendo menor que en el caso de sistemas no lubricados debido a que todavía existe una capa de moléculas de lubricante adherida al metal.

A cargas extremadamente altas y bajas velocidades, la capa de lubricante adherida al material es desplazada, quedando el metal desnudo lo que da lugar a una fricción comparable a cuando no hay lubricante.

Existen en general otros dos tipos de lubricación. La lubricación hidrostática, en la que el lubricante es presurizado desde el exterior para mantener separadas las partes en movimiento. En ésta, al igual que en la lubricación hidrodinámica, las superficies están lo suficientemente alejadas la una de la otra para que no se produzca contacto entre las asperezas. Otro tipo de lubricación es la lubricación sólida, en la que una capa sólida de fricción reducida es la encargada de proteger las superficies de las piezas en movimiento. Los lubricantes sólidos son capaces de reducir la fricción entre dos superficies sin necesidad de contar con un medio líquido. Este tipo de lubricantes, tales como grafito,

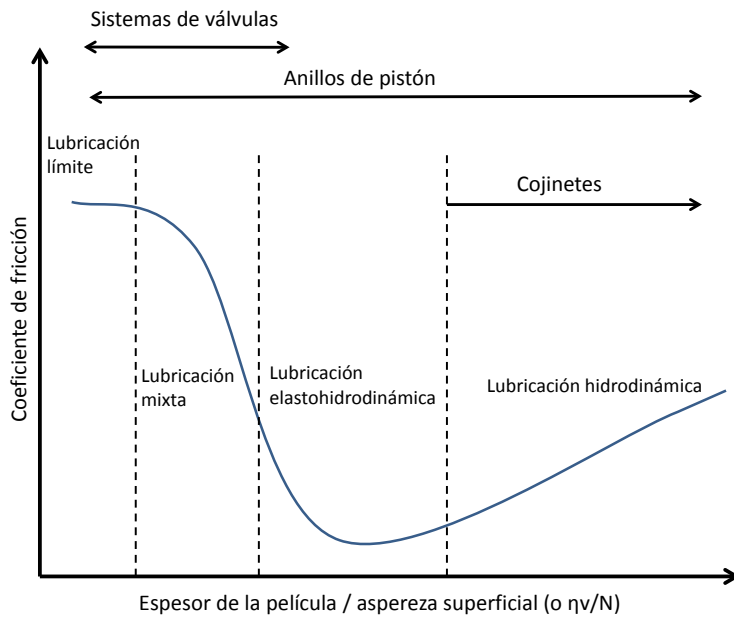


Figura 1.1. Curva de Stribeck

nitruro de boro hexagonal, entre otros ofrecen también protección a temperaturas superiores a las que pueden operar los lubricantes líquidos.

Gracias a las investigaciones de Bowden y Tabor [3], ahora tenemos una idea mucho más clara del porqué de los fenómenos empíricos que describían las leyes de Amontons y Coulomb. Estos investigadores llegaron a la conclusión de que el área real de contacto es muy inferior al área aparente, puesto que ésta está formada por las asperezas que entran en contacto. Al aumentar la carga, más asperezas entran en contacto y al mismo tiempo, debido a deformaciones, el área media de las asperezas también crece y es ahí donde la dinámica de la fricción tiene lugar, dando validez a la teoría de la adhesión molecular.

Durante la mayor parte de la historia de la humanidad, los lubricantes más utilizados han sido grasas y aceites de origen animal o vegetal. En la segunda mitad del siglo XIX sin embargo, la búsqueda de nuevos usos para los productos derivados de la destilación del petróleo, originó que se investigaran productos más viscosos como sustitutos de los tradicionales aceites grasos que se deterioraban rápidamente [4]. En un espacio relativamente corto de tiempo, los aceites de origen mineral sustituyeron casi por completo a los naturales, de tal modo que a principios del siglo XX ya eran los más usados, gracias a la variedad que se podía conseguir en el producto final simplemente modificando el proceso de refinado de los mismos y también el tipo de petróleo de partida.

Los nuevos usos y la cada vez más compleja maquinaria que se ha ido desarrollando a partir de la Segunda Guerra Mundial, han impulsado la investigación en nuevos lubricantes, propiciando tanto la aparición de los lubricantes sintéticos [4] como la mejora de los procesos de tratamiento a los que son sometidos los aceites de origen mineral. En los últimos años la preocupación por el medioambiente ha propiciado la investigación en nuevos aceites de origen vegetal. Actualmente se trata de potenciar sus ventajas iniciales con respecto a los minerales limitando a la vez sus desventajas. La Tabla 1.1 muestra la clasificación más usada de las bases lubricantes. Los grupos I, II y III son bases minerales sometidas a procesos cada vez más drásticos de refinado. El grupo IV lo

componen exclusivamente las polialfaolefinas, lo que da una idea de la importancia de estas bases sintéticas. El grupo V engloba el resto de bases que no entran en las categorías anteriores.

Tabla 1.1. Clasificación de API de los lubricantes base [5]

	Descripción	% saturados	% azufre	VI*
Grupo I	Convencional, refinado con solventes	< 90	> 0.03	80-120
Grupo II	Hidroprocesado	≥ 90	≤ 0.03	80-120
Grupo III	Hidroprocesado extremo o ceras isomerizadas	≥ 90	≤ 0.03	≥ 120
Grupo IV	Polialfaolefinas			
Grupo V	Todo lo demás (ésteres, alquilaromáticos...)			

*VI: índice de viscosidad. Parámetro utilizado para dar cuenta de la dependencia de la viscosidad de un lubricante con la temperatura. Cuanto más alto es su valor, menos varía ésta con la temperatura.

1.2. PRESENTE Y FUTURO DEL CONSUMO DE LUBRICANTES

La situación socio-económica y geopolítica actual se caracteriza no solo por una fuerte preocupación por el consumo energético, sino también por una poderosa toma de conciencia de la más que notable dependencia energética de los países desarrollados. Además se ha puesto de manifiesto la escasez del petróleo (y en los últimos años del gas natural) que, como se ha visto en el último lustro, puede variar de precio muy bruscamente en función de las circunstancias políticas de los países productores. La creciente preocupación por el daño que produce en el medioambiente el uso indiscriminado de los productos derivados del petróleo, los lubricantes entre ellos, en línea con una mayor toma de conciencia entre la población del preponderante papel del factor humano en la degradación de la biosfera, produce como resultado que se busquen nuevas vías para obtener sustitutos “verdes” de los productos convencionales. Según el estudio del año 2009 llevado a cabo por la empresa de análisis de mercados Freedonia [6], la demanda mundial de lubricantes en 2007 fue de 37.5 millones de toneladas y la previsión para 2012 es que alcance los 40.5 millones de toneladas. En lo que a las cifras del año 2007 se refiere, la distribución geográfica porcentual fue, 35.5% en la zona Asia/Pacífico, 26.5% en Norteamérica, 14.2% en Europa Occidental y 23.8% en el resto del mundo. Las previsiones de cara al 2012 hacen hincapié en la probable reducción del

consumo de lubricantes en los países más industrializados, más concretamente en Europa Occidental, gracias al uso de lubricantes de alto rendimiento que, o bien deben de ser cambiados menos a menudo o son necesarios en un volumen menor gracias a sus mejoras. De esta manera, se espera que el mayor crecimiento en el consumo de lubricantes se produzca en los países en desarrollo tales como India y China.

Con respecto a los biolubricantes, Europa lleva años liderando tanto el uso, como la investigación y desarrollo de los mismos. Así, estos están presentes en el mercado europeo desde hace 20 años aproximadamente. Del mismo modo hace ya tiempo que se intenta promover su uso a través de nuevas legislaciones e impulsos a la investigación para aumentar su eficiencia. A pesar de este liderazgo, diferentes fuentes estiman el uso de biolubricantes en Europa Occidental, en un rango de entre 1% y 3.2% del volumen de lubricantes total [7], con un desigual reparto geográfico. Así, se estima que Alemania, representa aproximadamente un 15% del total, seguida de los países escandinavos con un 11%, mientras que Francia, España o el Reino Unido no llegan al 1% [7]. Estas cifras dan una idea de lo mucho que todavía queda por avanzar en este campo, sobre todo teniendo en cuenta que se estima que en torno al 40-50% de todo el aceite usado termina contaminando el medio ambiente.

Ante esta situación, la comunidad científica [8-13] se propuso desarrollar nuevos lubricantes que, en el mejor de los casos, no resultan ni contaminantes ni tóxicos, si bien, la inercia de la producción y necesidades de la propia industria dan lugar a objetivos más realistas, es decir, lubricantes con un limitado pero no nulo, impacto medioambiental. Aunque los lubricantes base pueden cumplir este criterio, los aditivos que se añaden a posteriori para mejorar sus características, adecuándolas a la aplicación concreta, son todavía en su inmensa mayoría contaminantes. Múltiples y variadas empresas provenientes de distintos sectores industriales buscan en la actualidad disminuir el impacto ecológico de sus actividades y, en aquellas aplicaciones donde resultan imprescindibles, se pretende cuando menos el uso de lubricantes que, en el marco europeo, cumplan con la norma "ecolabel", que garantiza el cumplimiento de unos

mínimos criterios ambientales. Remitiéndonos al Diario Oficial de la Unión Europea, la última norma aprobada para la concesión de la etiqueta ecológica para lubricantes fue publicada en 29 de junio de 2011 con la referencia (2011/381/UE), en ella se distinguen cinco subcategorías distintas:

- 1.- fluidos hidráulicos y aceites de transmisión para tractores.
- 2.- grasas y grasas para bocinas de buques.
- 3.- aceites para motosierras, agentes desencofrantes, lubricantes para cables metálicos, aceites para bocinas y los demás lubricantes a pérdida total.
- 4.- aceites para motores de dos tiempos.
- 5.- aceites de engranajes industriales y marinos.

En la norma, se cita como objetivo el uso de productos que tengan un impacto reducido en las aguas y el suelo e incluyan una proporción importante de biomateriales. Los criterios que se establecen en dicha norma, se refieren a sustancias peligrosas que no pueden estar presentes en la formulación o, de estarlo, no deben sobrepasar un determinado porcentaje en peso. También incluye requisitos sobre la toxicidad acuática, biodegradabilidad y potencial de bioacumulación y sobre el contenido mínimo procedente de materias primas renovables. La categoría en la que los criterios son más estrictos es la que engloba a los lubricantes a pérdida total. También se exige a algunos tipos de aceites concretos el cumplimiento de unas características técnicas mínimas (rendimiento) acordes con determinados estándares y cuando no se cita una norma específica, que sean “aptos para el uso previsto”, buscando así garantizar que no sólo sean productos amigables con el medio sino que cumplan la función para la que van a ser destinados.

1.3. FORMULACIÓN DE LUBRICANTES

Un lubricante real es una mezcla multicomponente de distintas bases lubricantes y aditivos (antidesgaste, antioxidantes y antiespumantes, entre otros) en una relación de aproximadamente un 80-90% de base y un 20-10% de aditivos. Antes de que el producto final salga al mercado, se deben investigar tanto las propiedades de sus componentes

como las del conjunto final. Los lubricantes adecuados para una aplicación se caracterizan en base a propiedades tales como la viscosidad, la estabilidad térmica y química, la tensión superficial, la compatibilidad con los materiales de las partes lubricadas y el comportamiento con la temperatura y la presión. Si por ejemplo, un equipo trabaja a bajas temperaturas, el lubricante debe tener un punto de fluidez bajo (el punto de fluidez es la temperatura más baja a la que el lubricante todavía se comporta como un fluido), y si alcanza altas temperaturas debe tener un punto de inflamabilidad alto, así como una elevada estabilidad térmica. La viscosidad y su variación con la temperatura, a través del índice de viscosidad (VI) y el coeficiente de viscosidad-temperatura (β), y la variación de la viscosidad con la presión a través del coeficiente de viscosidad-presión (α), son importantes aspectos a tener en cuenta a la hora de predecir el funcionamiento y la vida media de las diversas partes móviles presentes en la maquinaria. Así, estos parámetros sirven para calcular el espesor de la capa de aceite en función de las condiciones de presión, temperatura, velocidad de cizalla y carga (junto a parámetros propios del material y su geometría de contacto) posibilitándonos conocer el régimen de trabajo del equipo [14-16] mediante la curva de Stribeck. Conocer todas sus características nos permite realizar una selección adecuada del lubricante. El diseño de un lubricante es pues, una tarea compleja, que involucra el estudio de gran cantidad de propiedades tanto de la base lubricante como de los aditivos.

1.3.1. ACEITES BASE: TIPOS

Las bases de los lubricantes actuales se pueden clasificar en tres categorías en función de cómo se obtienen:

Bases minerales. Son la base de la mayoría de los lubricantes actuales. Proviene del refinado del petróleo y son las más baratas de adquirir. Son mezclas de distintos hidrocarburos y acostumbra a dividirse en parafínicas y nafténicas en función de la estructura química de los componentes predominantes. Los aceites parafínicos son los más usados en lubricación. Comparados con los nafténicos, los parafínicos son más estables a la oxidación, tiene un punto de fluidez más elevado, mayor índice de viscosidad,

menor volatilidad (mayor punto de inflamación), menor viscosidad y menor densidad. Los aceites nafténicos al ser más viscosos y tener peor índice de viscosidad, suelen usarse en aplicaciones con pequeñas variaciones de temperatura y donde se requiere un bajo punto de fluidez, por ello se usan mayoritariamente en máquinas que operan al aire libre [17, 18]. La mayoría de bases derivadas del petróleo tienen componentes aromáticos, en concreto, en las bases convencionales, puede haber en torno a un 25 % de aromáticos, variando en función del origen del petróleo y del proceso de refinado [19]. Su presencia generalmente implica menor VI y menor estabilidad a la oxidación. Los modernos procesos de refinado, especialmente el hidroprocesado, que se utilizan para obtener lubricantes grupo III, están pensados para eliminar o convertir la mayoría de los componentes aromáticos en parafinas y eliminar los heteroátomos asociados [20], si bien esto también los encarece. Todavía existe un amplio mercado para los aceites provenientes de las bases menos refinadas (Grupo I de la Tabla 1.1), ya que son los más baratos. En esta Tesis se han estudiado cuatro lubricantes de base mineral que se usan actualmente como fluidos hidráulicos o aceites de engranajes en maquinaria agrícola y aerogeneradores (Tabla 1.5).

Bases sintéticas. Como su nombre indica, se obtienen por síntesis química y los reactivos de partida pueden ser tanto de origen vegetal como mineral. Si bien son bastante más caros, sus características suelen ser superiores a las de los aceites minerales. En general, tienen mejor comportamiento con la temperatura (la viscosidad varía menos) y un punto de fluidez mucho menor, lo que los convierte en fluidos muy indicados para usos a bajas temperaturas, pero además también tienen mejor estabilidad ante la oxidación por lo que son igualmente adecuados a altas temperaturas. Lo que los hace particularmente interesantes, es el hecho de que resulta relativamente sencillo controlar las reacciones que dan lugar a estos productos con lo que, hasta cierto punto, se pueden sintetizar lubricantes con características muy específicas para aplicaciones muy concretas si es necesario. Entre estos lubricantes, se cuentan las polialfaolefinas, los ésteres sintéticos y los polibutenos, entre otros.

El motivo por el que la mayoría de aceites base provienen del refinado directo del petróleo es sencillo, por su relación disponibilidad-precio-rendimiento. Las bases no minerales se usan [21] cuando se requiere que cumplan unos requisitos específicos, donde los de base mineral escasean o donde el uso de productos naturales es viable o deseable.

Los primeros aceites sintéticos se desarrollaron de manera simultánea en Alemania y en Estados Unidos a principios de los años 30. En aquella época, los productos obtenidos no se comercializaron por causa de su alto coste y a las mejoras logradas en los fluidos de base mineral (mejor proceso de refinado). En el caso particular de Alemania, si bien estaban interesados en mejorar la eficiencia a bajas temperaturas, el principal motivo para su desarrollo fue la escasez de materiales base provenientes del petróleo durante la Segunda Guerra Mundial [22]. Desde la aparición de los lubricantes sintéticos, ha tenido lugar una competición entre las nuevas generaciones de aceites sintéticos y la correspondiente nueva iteración de lubricantes procedentes del refinado del petróleo sometidos a innovadores procesos que de nuevo les permiten competir en características técnicas, aunque no en todas. A continuación describiremos las bases sintéticas más relevantes:

Los aceites base de **polialfaolefinas** (PAOs) son oligómeros hidrogenados de α -olefinas, normalmente α -deceno o una mezcla de α -olefinas de entre 6 y 12 carbonos [19]. Gracias a su nivel de ramificación, las PAOs tienen excelentes propiedades a bajas temperaturas y volatilidades inferiores a productos de viscosidad similar derivados del petróleo, ya sean refinados, hidrocraqueados o hidroisomerizados [22]. El proceso de oligomerización no sólo permite obtener aceites base con bajos puntos de fluidez y altos índices de viscosidad, también da lugar a líquidos con un grado bajo de polidispersidad con excelente estabilidad térmica y oxidativa. La baja polaridad de las PAOs hace que se utilicen en combinación con otros fluidos más polares como pueden ser ésteres alifáticos y aceites minerales, para mejorar así la miscibilidad con los aditivos necesarios y la compatibilidad con los sellados [22]. El uso de PAOs se ha extendido tanto, que existe la posibilidad de usarlos en casi cualquier tipo de aplicación. El libro editado por Leslie

Rudnick "Synthetics, mineral oils, and bio based lubricants" [23], describe de forma rigurosa y amplia, los diferentes tipos de lubricantes y sus numerosas aplicaciones, entre ellos las PAO.

El término **aromáticos alquilados** cubre un amplio rango de fluidos. Sus propiedades varían enormemente dependiendo del componente aromático usado, desde aceites con excelentes propiedades viscométricas, como los alquilbenzenos hasta aceites con elevadas estabilidades térmica y oxidativa, como los que contienen sulfuro [20]. Los *alquilnaftalenos* exhiben muy buenas características de estabilidad oxidativa, térmica e hidrolítica, alta solubilidad y capacidad dispersante de los aditivos polares y residuos. También tienen, generalmente, un buen comportamiento viscoso a bajas temperaturas con puntos de fluidez bastante bajos. Sus características los convierten en especialmente apropiados para aplicaciones en las que es particularmente importante tener un bajo punto de fluidez y una elevada estabilidad térmica, pero no tanto la evolución de la viscosidad con la temperatura, que no es buena. Los alquilnaftalenos se usan mucho en mezclas con otros lubricantes base para mejorar sobre todo la estabilidad oxidativa y la solubilidad de éstos. Los *alquilbencenos*, y en particular los lineales, suelen tener mejor comportamiento con el aumento de la temperatura y puntos de fluidez también bastante bajos. Presentan igualmente excelente solubilidad con aditivos o cualquier componente polar y aunque tienen peor volatilidad que las PAOs, pueden tener una estabilidad térmica y oxidativa similar a éstas. Además poseen muy buenas propiedades de lubricidad, aislamiento eléctrico y compatibilidad con elastómeros. Sus propiedades han propiciado su uso en sistemas de refrigeración por su compatibilidad con los CFCs y los HCFCs.

Los **polibutenos** son el resultado de la polimerización de una mezcla muy rica en isobutileno, que también contiene 1-buteno y 2-buteno, lo que da lugar a polímeros compuestos esencialmente de isobutileno que también contienen una cierta cantidad de las otras estructuras monoméricas, con lo que estrictamente son copolímeros de isobutileno/buteno. La viscosidad de los polibutenos aumenta con el peso molecular, pudiendo variar en un rango muy amplio. Así, comercialmente están disponibles

polibutenos con viscosidades entre 1 a 45000 cSt a 373.15 K. Con el aumento del peso molecular mejora el comportamiento de la viscosidad con la temperatura [24]. Los polibutenos se usan como bases en un número limitado de aplicaciones como pueden ser: aceites para motores de dos tiempos, lubricantes de compresores de polietileno de alta presión, en aceites para metalurgia y algunas grasas. En estas aplicaciones, es más importante tener bajos residuos (humo y depósitos) y baja toxicidad, siendo la volatilidad y la resistencia a la oxidación menos relevantes [22]. Debido a sus limitaciones y su compatibilidad, es habitual que se usen en conjunto con otras bases para mejorar las viscosidades a altas temperaturas, disminuir la formación de depósitos, bajar la toxicidad, aumentar el espesor, la adhesividad o la estabilidad a la cizalla. Esto puede hacerse siempre y cuando en las aplicaciones de destino no haya exigencias muy estrictas en cuanto a volatilidad y oxidación a alta temperatura [22, 24].

Los **ésteres** sintéticos se obtienen a través de una reacción de condensación de uno o varios ácidos (normalmente carboxílicos) y un alcohol, generalmente polialcohol. La alta polaridad de estas bases da lugar a algunas propiedades interesantes en un lubricante: bajas presiones de vapor, bajas volatilidades, altos puntos de inflamabilidad, buenas estabilidades hidrolítica y térmica, lubricidad y miscibilidad. También presentan baja toxicidad y excelente biodegradabilidad, convirtiéndolos en lubricantes muy interesantes desde el punto de vista medioambiental [25]. La elección del ácido y el alcohol determina cada una de las propiedades antes mencionadas, en ocasiones, conseguir una mejora sustancial en una característica concreta supone renunciar a un buen comportamiento en alguna otra. Los monoésteres tienen una viscosidad baja y altos índices de viscosidad; se suelen usar en aplicaciones metalúrgicas. Los diésteres tienen muy buenos índices de viscosidad y puntos de fluidez, pero debido a su bajo peso molecular también su rango de viscosidad es bajo. Suelen mezclarse con PAOs para mejorar su solubilidad con aditivos y se utilizan en aceites de engranajes, de motor, compresores y grasas, entre otros. Los ftalatos son un subgrupo de diésteres muy utilizados por su coste relativamente bajo, en este caso se debe elegir entre bajos puntos

de fluidez o buenos índices de viscosidad. También hay disponibles en el mercado trimelitados y piromelitados, así como poliol ésteres, que pueden dar excelentes lubricantes si se escoge con cuidado el grado de ramificación y el tamaño de las moléculas de los ácidos, y como no tienen en su cadena el hidrógeno- β , son térmicamente muy estables. Se utilizan en aviación, grasas, metalurgia y fluidos hidráulicos, entre otros [25]. Existen otros muchos tipos de ésteres complejos, por ejemplo los procedentes de la reacción de polialquilen glicoles, o los ésteres fosfóricos o sulfúricos. A lo largo de esta tesis se ha hecho un uso extenso de varios tipos de ésteres, tanto como líquidos de calibración, como para su potencial uso como bases de lubricantes para sistemas de aire acondicionado (Tabla 1.4).

Los **polialquilen glicoles** (PAG) son probablemente los lubricantes más versátiles del mercado. Lo más habitual es que se sinteticen a partir de óxido de etileno (EO) y/o óxido de propileno (PO), obteniendo homo o co-polímeros aleatorios ó ordenados en bloque, pudiendo controlar la conformación estructural de los monómeros dentro de la cadena del PAG [26]. La variación de la relación entre epóxidos (EO:PO) y los grupos terminales da lugar a diferentes productos. Su peso molecular y viscosidad pueden ser ajustados en la etapa de síntesis dentro de unos límites bastante precisos. Su viscosidad puede variar por ejemplo entre 8 y 100000 mPa·s a 313.15 K [27]. El índice de viscosidad de estos compuestos suele ser alto (alrededor de 200). Su solubilidad en agua puede ser fuertemente influenciada cambiando el porcentaje EO:PO, siendo más soluble cuanto más monómeros EO haya en la cadena lo que también provoca que aumente el punto de fluidez y el índice de viscosidad. En general, las ventajas que se les suelen atribuir son muchas y variadas: amplio rango de viscosidad, excelentes características viscosidad-temperatura, bajos puntos de fluidez, buena estabilidad térmica, altos puntos de inflamación, buena lubricidad, baja toxicidad, buena estabilidad a la cizalla, solubilidad o insolubilidad en agua, no corrosivos y su descomposición en productos volátiles, entre otras [22]. Todavía son productos relativamente caros, pero pueden encontrarse en todo tipo de aplicaciones: grasas y aceites de engranajes industriales, lubricantes para

compresores, fluidos metalúrgicos, fluidos hidráulicos resistentes al fuego y refrigeración, entre otras. En este trabajo de investigación hemos estudiado tres PAGs para su posible uso en sistemas de refrigeración y en bombas de calor (Tabla 1.4).

Existen otros muchos tipos de lubricantes sintéticos como pueden ser ésteres de borato, pefluoroéteres, siliconas y compuestos alicíclicos. Es importante destacar que, el mayor problema de prácticamente todos los lubricantes sintéticos, a excepción de algunos ésteres y las siliconas, es que los reactivos necesarios para su síntesis, también proceden en general de la industria petroquímica, lo que los hace fuertemente dependientes de la evolución del petróleo. En la Figura 1.2 podemos ver un esquema [28] de la obtención de los lubricantes sintéticos.

Existe otra clase de compuestos con potencial para ser utilizados como lubricantes, se trata de los líquidos iónicos. En la actualidad, el volumen de producción de los mismos no permite en general, alcanzar las economías de escala de otros productos más implantados, con lo que resultan excesivamente caros [29]. Sin embargo, se están llevando a cabo importantes investigaciones en este ámbito para probar su aplicabilidad como bases lubricantes o como aditivos de las bases existentes [30, 31].

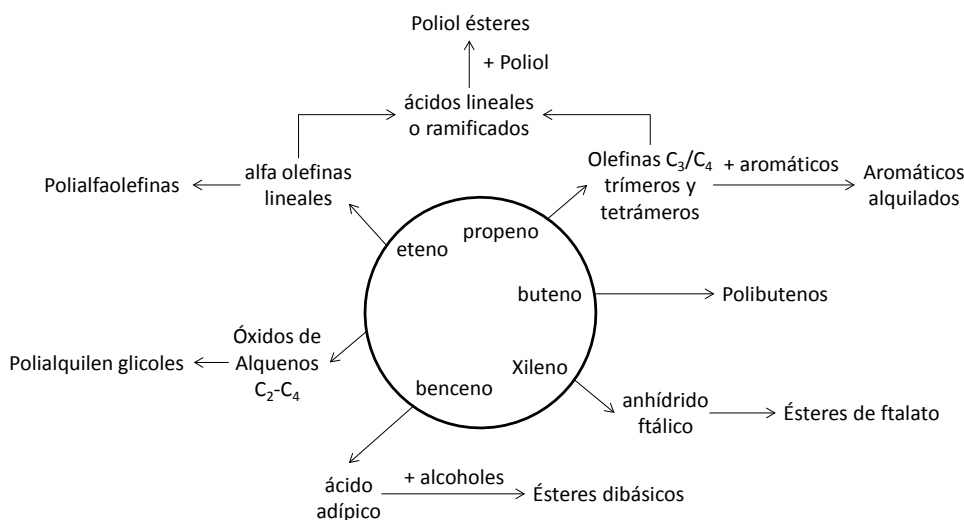


Figura 1.2. Obtención de bases sintéticas a partir de compuestos petroquímicos

Bases naturales. Son ésteres de ácidos grasos y glicerol. Pueden ser de origen animal o vegetal, aunque hoy en día prácticamente todos los aceites que se comercializan son de origen vegetal. El interés que despiertan los aceites de origen vegetal se debe principalmente a su alta biodegradabilidad, baja toxicidad y bioacumulación y a que proceden de fuentes renovables [32]. Si bien, el precio de las bases vegetales es mayor que el de las minerales (aunque en general inferior a las sintéticas), a medio y largo plazo pueden resultar más económicas (al igual que sucede con las sintéticas), sobre todo teniendo en cuenta la evolución de las leyes regulatorias en materia de protección medioambiental y de peligrosidad para el ser humano.

La percepción general con respecto a los lubricantes de origen vegetal es que, si bien cuentan con notables propiedades lubricantes (alto índice de viscosidad, alta lubricidad, alto punto de inflamación, pérdida por evaporación casi nula, buenas características anticorrosivas, alta biodegradabilidad, gran afinidad por los metales y baja toxicidad) tienen también algunos inconvenientes como son bajas estabilidades termo-oxidativa [33] e hidrolítica y mal comportamiento a temperaturas bajas. Probablemente el mayor problema para la expansión del uso de este tipo de lubricantes procede del hecho de que poseen un rango de temperatura de uso bastante limitado. Las propiedades de los aceites vegetales vienen determinadas por los ácidos grasos que los forman, así, una base con alto contenido de ácido linoleico (cadena con 18 carbonos y 2 enlaces dobles) y ácido linolénico (cadena con 18 carbonos y 3 enlaces dobles) tiene un punto de fluidez relativamente bajo pero mala estabilidad termo-oxidativa, mientras que una base con mayor proporción de ácidos grasos saturados de cadena larga posee una mejor estabilidad térmica y un peor comportamiento a bajas temperaturas. En la Tabla 1.2 se indica cómo influyen la longitud, ramificación e insaturación de la cadena de los ácidos grasos en varias propiedades de los aceites base.

Sin embargo, no es necesario que los aceites vegetales tengan que ser válidos para todo tipo de aplicaciones (tal y como tampoco lo son el resto de bases lubricantes), si bien se pueden mejorar sus características a través de una cuidadosa selección de las

plantas que se cultivan, del uso de plantas modificadas genéticamente [34] o incluso a través de un posterior procesado químico. Debemos señalar que toda la producción mundial de aceite vegetal no serviría para cubrir todas las necesidades del mercado mundial de lubricantes si éstos pudieran usarse en todas las aplicaciones existentes en la actualidad. Lo más útil es ponderar para qué aplicaciones son más apropiados los aceites vegetales en función de sus propiedades actuales, considerando siempre que un lubricante comercial lleva en su mezcla final aditivos que mejoran aspectos concretos del aceite base. En general esto significa limitarse a aplicaciones que tienen un rango de trabajo en temperatura entre 243 - 393 K [35, 36]. La proporción relativa de cada tipo de ácido graso que produce una semilla no sólo varía en función de la especie, sino también de la variedad concreta, del tipo del suelo e incluso del clima en el que haya crecido la planta. Estos factores no afectan por igual al resultado final, en general las propiedades del aceite vienen dadas por la especie de la planta. En la Tabla 1.3 se indican las aplicaciones de una gran variedad de aceites vegetales. Como se ha mencionado con anterioridad, la industria también ha buscado nuevas maneras de mejorar la base lubricante vegetal, y lo ha hecho por dos vías distintas: la de la modificación química y la de la selección/modificación genética.

En este contexto, *selección* genética hace referencia a la manera más tradicional o convencional de evolución en el ámbito de la agricultura. Durante siglos el ser humano ha ido seleccionando e incluso hibridando variedades de una misma especie en busca de la mejor cosecha posible, teniendo en cuenta la adaptación al suelo, el clima y el uso final. Si bien, en la agricultura tradicional el uso final siempre ha sido alimentario, diversos investigadores han seleccionado de la misma manera, variedades de plantas que son más aptas para la extracción del aceite más adecuado para su uso como lubricante. La *modificación* genética es la alteración directa de la cadena de ADN de la planta, obteniendo una nueva variedad de planta a la que se le ha otorgado una característica deseable (resistencia a algún herbicida) o se le ha bloqueado algún gen que reducía su

rendimiento en algún aspecto (bloqueando por ejemplo el gen que codifica la información de una enzima que facilita la conversión del ácido oleico en linoleico)[37].

La modificación química del aceite vegetal tiene dos objetivos difíciles de cumplir simultáneamente, mejorar la estabilidad oxidativa y el comportamiento a bajas temperaturas. Hay distintas vías posibles de alteración química de la base vegetal original. La cadena de hidrocarburo puede ser sometida a hidrogenación, epoxidación, carboxilación, acetilación, escisión oxidativa, entre otras, mientras que los grupos carboxilo pueden sufrir un proceso de transesterificación [35].

Tabla 1.2. Efecto de las características de los ácidos grasos en algunas propiedades de los aceites base [35]

	Lubricidad	VI	Fluidez a baja temperatura	Estabilidad oxidativa	Volatilidad
Longitud de la cadena	++	+	-	-	+
Ramificación de la cadena	--	--	+	+	-
Insaturación	-	0	+	--	0

++ efecto muy positivo; + efecto positivo; 0 sin efecto; - efecto negativo; -- efecto muy negativo.

Tabla 1.3. Aplicaciones industriales de varios aceites vegetales [36]

Aceite de canola	Aceites hidráulicos, fluidos de transmisión de tractor, fluidos metalúrgicos, lubricantes de grado alimentario, lubricantes para cadena de motosierra
Aceite de ricino	Lubricantes de engranajes, grasas
Aceite de coco	Aceites de motor a gas
Aceite de oliva	Lubricantes de automoción
Aceite de palma	Lubricantes para rodamientos, grasas Lubricantes para cadena de motosierra
Aceite de colza	Compresores de aire – equipamiento de granja Grasas biodegradables Fluido hidráulico, combustible, jabón
Aceite de cártamo	Pinturas de colores claros, gasóleo, resinas, esmaltes
Aceite de linaza	Revestimientos, pinturas, barnices, laca, tintes
Aceite de soja	Lubricantes, biodiesel, metalurgia, tintas de impresora, pinturas, revestimientos, jabones, champús, detergentes, pesticidas, desinfectantes, plastificantes
Aceite de jojoba	Grasa, industria cosmética, lubricantes
Aceite de crambe	Grasa, surfactantes
Aceite de girasol	Grasa, sustituto de combustible diesel
Aceite de cuphea	Cosmética y aceite de motor
Aceite del árbol de sebo	Aceites de máquinas de vapor, jabón, lubricantes, plásticos

Resulta de particular interés el estudio del uso de aditivos en las bases naturales. Como ya se ha mencionado anteriormente, si queremos que un aceite vegetal tenga un comportamiento correcto a baja temperatura debemos permitir un mínimo no pequeño de presencia de insaturados en la base, lo que supone que su estabilidad oxidativa será inferior a la de bases sintéticas saturadas. A efectos prácticos, esto significa que debemos añadir mayor cantidad de antioxidantes en la mezcla final para obtener un rendimiento comparable. La búsqueda de nuevos aditivos para las bases naturales es un campo abierto a la innovación. Las exigencias regulatorias obligan a investigar compuestos no tóxicos, no bioacumulables y altamente biodegradables. Los aditivos usados con las bases minerales convencionales no suelen cumplir tales requisitos, y además en general su compatibilidad con las bases vegetales es muy inferior a la que poseen con las bases minerales. Sin embargo, la investigación que se está llevando a cabo por múltiples grupos de investigación [33], progresa a buen ritmo con el objetivo tanto de mejorar las características finales de la mezcla base + aditivos, como sus efectos en el medioambiente [38]. En esta Tesis Doctoral se han caracterizado cinco lubricantes de base vegetal (Tabla 1.5) para su uso en aerogeneradores y maquinaria agrícola.

1.3.2. ADITIVOS

Los aditivos se introducen en la mezcla final para mejorar características concretas de los lubricantes base y poder así satisfacer adecuadamente las exigencias que demandan las aplicaciones para las que éstos han sido formulados. Podemos dividirlos en función de a qué parte del sistema tribológico afectan, así están por una parte, los que modifican a las propiedades físicas y químicas de los fluidos base (demulsibilidad, propiedades a baja temperatura y estabilidad a la oxidación, entre otras) y los que interaccionan con las superficies metálicas modificando sus propiedades físicoquímicas (reducción de la fricción, protección contra desgaste e inhibición de la corrosión, entre otras) [39]. Dependiendo de las características iniciales del lubricante base, es posible que no se necesiten algunos de los tipos de aditivos que mencionamos en este apartado es más, algunos de los lubricantes base sintéticos pueden usarse como aditivos de otras

bases. A continuación se exponen los aditivos más relevantes, en primer lugar los que modifican las propiedades de los fluidos base y en segundo lugar los que interactúan con las superficies de contacto.

Los **antioxidantes** son formulaciones que inhiben o limitan la oxidación de las moléculas de la base lubricante, alargando de manera efectiva la vida del lubricante. La oxidación del lubricante suele tener como consecuencia el aumento de la viscosidad e inducir la corrosión de las superficies.

Los **modificadores del índice de viscosidad** son polímeros que aumentan más la viscosidad del lubricante en mayor grado a altas que a bajas temperaturas con lo que se consigue que la disminución de la viscosidad con la temperatura sea menor (índice de viscosidad más elevado). Se utilizan en las formulaciones multigrado de los aceites de automoción, entre otras aplicaciones. Pueden dar problemas al presentar comportamientos no-Newtonianos. Son compuestos poliméricos de elevado peso molecular. Se usan ampliamente con bases del Grupo I y II.

Los **depresores del punto de fluidez o escurrimiento (pour point)** se utilizan para mejorar el comportamiento a bajas temperaturas, permitiendo que el lubricante continúe fluyendo a temperaturas inferiores a las propias de su base. En el caso de bases parafínicas por ejemplo, aunque no impiden la cristalización, si alteran sustancialmente la morfología de los cristales que se crean a bajas temperaturas. Así las nuevas estructuras que se crean, no impiden el flujo de los componentes no parafínicos de la base, consiguiendo que haya fluidez a temperaturas más bajas [39].

Los **detergentes y dispersantes** tienen como propósito mantener en suspensión los residuos provocados por el funcionamiento de la maquinaria, evitando que formen depósitos o se aglutinen formando partículas sólidas de tamaño tal que puedan dañar los equipos. Los dispersantes atrapan la suciedad, carbonilla y sedimentos en sus micelas. Esto previene que los contaminantes se depositen en juntas, segmentos, válvulas y otras partes importantes del motor, lo que causaría fallos prematuros en los equipos. Los detergentes más usados son de tipo sulfonato, actúan de forma similar a los dispersantes

y se suelen usar para controlar los ácidos formados en la combustión de las impurezas del fuel. Los detergentes pueden limpiar también las superficies de otros depósitos orgánicos.

Los **antiespumantes** son compuestos con una tensión superficial inferior a la de la base lubricante. Se utilizan para impedir la formación de burbujas de aire en la superficie del lubricante. Estos aditivos no pueden impedir la formación de burbujas en el interior del lubricante, de hecho, tienden a estabilizarlas, de manera que si la aplicación es muy sensible a estos efectos, debe ser la base lubricante directamente la que aporte excelentes propiedades antiespumantes [39]. La espumación en lubricantes da lugar a una mayor tasa de oxidación, daño por cavitación e incluso a falta de lubricación en sistemas circulantes por transporte insuficiente de aceite.

Los **demulsionantes y emulsionantes** se utilizan en función de la aplicación. La mayoría de aceites industriales para sistemas de circulación de aceite (engranajes, turbinas y compresores, entre otros) deben tener buenas o muy buenas propiedades demulsionantes para separar el agua contaminante del sistema lubricante. Por su parte [39], los emulsionantes son muy importantes en la preparación de fluidos basados en agua para la industria metalúrgica.

Los **aditivos antidesgaste y de extrema presión** son compuestos polares que son adsorbidos por las superficies metálicas, formando superficies triboquímicas que evitan el contacto directo entre las superficies deslizantes. Estas capas pueden suavizar la aspereza de la superficie metálica por deformación plástica y reducir el desgaste que podría ocurrir debido a procesos de microsoldadura que se pueden producir en condiciones de muy alta presión [39], cuando prácticamente no hay lubricante en la zona de contacto.

Los **modificadores de la fricción** se diferencian de los aditivos antidesgaste y de extrema presión en que mientras éstos están pensados para lubricación límite, los modificadores de fricción trabajan en la zona mixta, donde los anteriores no están activos, formando también finas capas lubricantes en la superficie tribológica [39].

Los **inhibidores de la corrosión** previenen la formación de óxidos (herrumbre) en la superficie del metal con hierro. La formación de los óxidos de Hierro proviene de una

reacción electroquímica. Los inhibidores de la corrosión son moléculas anfifílicas: la parte no polar la orientan hacia afuera de la superficie para crear una barrera efectiva para las moléculas de agua.

1.4. VISCOSIDAD Y LUBRICACIÓN A ALTA PRESIÓN: INVESTIGACIÓN ACTUAL

Los estudios más recientes sobre viscosidad giran, en principio, en torno a tres ejes de gran interés para los investigadores. Por una parte, la construcción de aparatos capaces de determinar el comportamiento viscoso de líquidos de manera absoluta en amplios rangos de temperatura, presión y viscosidad. Por otra parte, la búsqueda de líquidos que puedan servir de referencia para calibrar los viscosímetros relativos. Y por último, la modelización del comportamiento en presión y temperatura de esta propiedad de transporte con ecuaciones precisas y con sentido físico.

En cuanto a la búsqueda de un viscosímetro capaz de operar en modo absoluto para la medida de viscosidad de líquidos, los avances más recientes provienen de tres métodos de medidas diferentes. Goodwin y Marsh [40] han determinado la viscosidad del agua con una incertidumbre del 0.9% con la técnica de hilo vibrante. Daridon et al. [41] han desarrollado un resonador de cristal de cuarzo, con una incertidumbre para la medida en modo absoluto del 5% para medidas de viscosidad a presión. Brizard et al. [42] disponen de un viscosímetro de caída de cuerpo al que asignan una incertidumbre del 0.2%, y con la misma técnica, Fujita et al. [43] han presentado un diseño con una incertidumbre en torno al 0.02%. En 2009, Nieto de Castro et al. [44] analizan las técnicas con las mejores perspectivas para originar aparatos capaces de medir la viscosidad de forma absoluta, además de las tres citadas, también destacan la de cuerpo oscilante haciendo especial hincapié en la geometría de disco, la de espectroscopía de dispersión de luz y flujo capilar. Disponer de equipos basados en estos métodos de medida y capaces de operar de esta manera en amplios rangos de presión, temperatura y viscosidad, resolvería en buena medida el problema que plantea la falta de fluidos de referencia de viscosidad. En este sentido, Nieto de Castro et al. [44], hacen una revisión de los materiales

disponibles en los laboratorios de todo el mundo para realizar la calibración de sus equipos. Junto con el agua, informan también sobre el tolueno, el nonano, el undecano, el hexadecano y los dialquil ésteres (en particular el diisodecilftalato). Tan sólo el hexadecano y por supuesto, los ésteres diseñados con tal propósito, muestran viscosidades en el rango de las de los lubricantes. Existen materiales de referencia certificados que cubren un amplio rango de viscosidad a presión atmosférica, sin embargo, a medida que su viscosidad aumenta, también lo hace la incertidumbre de los valores proporcionados para la misma [44]. La necesidad de valores de referencia para viscosidades moderadas se hace evidente en la bibliografía de los últimos años [45-48]. Incluso sin haber resuelto la situación planteada para viscosidades moderadas, la industria (en particular la del petróleo), busca nuevos líquidos con viscosidades todavía mayores y en condiciones más extremas [49].

El mejor método para obtener información acerca de las propiedades de transporte de un fluido es, sin duda, su determinación experimental, sin embargo, todavía resulta complejo medir la viscosidad a presiones y temperaturas extremas, lo que unido al hecho de que no es viable realizar mediciones en todas las condiciones posibles, hace necesario un complemento importante basado en cálculos teóricos [50]. Se han realizado interesantes avances en los modelos teóricos para la predicción de propiedades de transporte del estado líquido a diferentes presiones y temperaturas, tales como viscosidad, tiempos de relajación, conductividad térmica y coeficientes de difusión. Para el caso de fluidos puros, los modelos existentes son utilizados principalmente para correlacionar la viscosidad como función de la presión y de la temperatura. En un artículo reciente, Yoshimura et al. [51] realizan un estudio comparativo de seis modelos con un fundamento teórico y físico más o menos desarrollado, junto con una ecuación de correlación empírica. Los modelos teóricos se basan en los conceptos de esferas duras, volumen libre, teoría de fricción, dinámica molecular (usando un fluido de Lennard-Jones), teoría de Eyring y escalado termodinámico. Estos son los métodos más extendidos en este campo y dan una idea de hacia dónde se dirige la investigación teórica en este terreno. El

escalado termodinámico ya había sido propuesto por Ashurst y Hoover [52, 53] en 1975, a partir de cálculos de simulación molecular. Casalini, Roland y otros investigadores recuperaron recientemente [54-57] este enfoque. Merece la pena resaltar la paulatina introducción del uso de la simulación molecular para el cálculo del comportamiento viscoso de fluidos complejos. Esta metodología todavía depende en gran medida del avance en la potencia de cálculo de los ordenadores utilizados para llevar a cabo los millones de operaciones que requieren este tipo de estudios.

En cuanto a los avances más recientes en lubricación elastohidrodinámica, autores como Chu et al. [58], estudian la influencia de la rugosidad de la superficie y el flujo reológico en el régimen elastohidrodinámico. Los artículos más recientes de Bair junto a diversos colaboradores [59-63] muestran que no tener en cuenta la dependencia de las propiedades térmicas con la presión y temperatura del lubricante, si bien no tiene mucho efecto sobre la estimación del espesor de la capa protectora en condiciones de rodamiento puro, resulta en una estimación a la baja de los coeficientes de fricción cuando el sistema trabaja en condiciones en las que se produce mucho deslizamiento [60]. Bair, junto con Liu et al. [61], han aportado soluciones realistas al problema del adelgazamiento por cizalla de la capa de lubricante cuando se supera el límite newtoniano de los lubricantes. Sus estudios dejan claro sin embargo, que es necesario disponer de buenos datos del comportamiento reológico a alta presión para poder realizar simulaciones precisas tanto para el cálculo del espesor de capa de lubricante como para el cálculo de la tracción [61].

En los últimos años, se han publicado diversos estudios que analizan el comportamiento de la viscosidad de los lubricantes con la presión. Bair [64-66] ha publicado varios trabajos en los que analiza el comportamiento de la viscosidad de distintos lubricantes minerales y sintéticos a presiones de hasta 1.4 GPa. Tuomas y Jonsson [67] y Jonsson [68] han utilizado un viscosímetro de bola rodante para determinar la viscosidad dinámica de varios lubricantes tipo polioléster a presiones de hasta 35 MPa. Hoglund [69] ha utilizado un reómetro tipo Couette para analizar el comportamiento de la

viscosidad de lubricantes tipo éster, polialquilenglicol y polialfaolefinas, a presiones de hasta 500 MPa. Gold et al. [70] han desarrollado un viscosímetro de caída de cuerpo para operar a presiones hasta 0.8 GPa, que les ha permitido comparar el comportamiento de la viscosidad de aceites minerales y sintéticos. Hata y Tamoto [71, 72] han publicado medidas de viscosidad de una gran variedad de lubricantes (Grupos I, II, III, IV y V) junto con su coeficiente de viscosidad-presión. Harris et al. [45, 73, 74] han publicado valores de viscosidad de líquidos iónicos y fluidos moleculares de viscosidades moderadas en amplios rangos de presión usando un viscosímetro de caída de cuerpo.

Se puede decir que el estudio de las propiedades reológicas a presión de los lubricantes es de gran interés en la actualidad, debido a la importancia que ha adquirido en los últimos años la necesidad tanto de extender la vida de los materiales sometidos a contactos tribológicos, como de mejorar la eficiencia energética de la maquinaria existente [75]. En el caso de partes móviles lubricadas, esto implica buscar el espesor de la capa de lubricante que proteja las partes en contacto, al tiempo que no dificulta el movimiento de las mismas.

1.5. PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN RELACIONADOS CON ESTA TESIS DOCTORAL

El Laboratorio de Propiedades Termofísicas (LPT) de la Universidad de Santiago de Compostela comenzó en 1992 trabajando en la caracterización termofísica de absorbentes para sistemas de refrigeración por absorción. En el año 1998 se inició una nueva línea de investigación con la que se pretendía desarrollar nuevos lubricantes para refrigerantes alternativos en ciclos de compresión a través de la determinación experimental y la predicción de propiedades termofísicas de lubricantes y mezclas lubricante+refrigerante. El LPT dispone en la actualidad de técnicas experimentales para la determinación de densidades, viscosidades, equilibrios de fases y miscibilidades a alta presión, así como de un equipo de termogravimetría y otro de calorimetría diferencial de barrido, además de un tribómetro (Figura 1.3). Los miembros del laboratorio trabajan asimismo con diferentes

modelos teóricos de propiedades termofísicas (como Soave-Redlich-Kwong, PC-SAFT, volumen libre o f-theory) y más recientemente simulaciones moleculares.

Las tareas de investigación que se enmarcan en esta Tesis Doctoral, han sido realizadas en el marco de los proyectos en los que el grupo ha estado involucrado en los últimos años, concretamente: “Propiedades Termofísicas de Lubricantes tipo Ester y de sus Mezclas con Dióxido de Carbono” (2005-2008), “Estudio Termofísico de sistemas de Dióxido de Carbono + Lubricante PAG para Aire Acondicionado e Bombas de Calor de acuerdo co Protocolo de Kyoto” (2005-2008), “BIOVESIN: Biolubricantes basados en Aceites Vegetales y sus Derivados Sintéticos” (2006-2010) e “Influencia de la Estructura Molecular en las Propiedades Termofísicas y Tribológicas de Líquidos Iónicos en amplios rangos de presión para su uso en Lubricación” (2009-2011).

Viscosimetría	Densimetría
<i>Viscosímetro Rotacional Stabinger SVM 3000</i> 233.15 K ≤ T ≤ 373.15 K 0.1 MPa Automático	<i>Densímetro Anton Paar DMA HPM</i> 278.15 K ≤ T ≤ 398.15 K 0.1 MPa ≤ p ≤ 140 MPa Automatizado
<i>Viscosímetro de bola rodante Ruska 1602</i> 298.15 K ≤ T ≤ 373.15 K 0.1 MPa ≤ p ≤ 60 MPa	Equilibrio de fases
<i>Viscosímetro de caída de cuerpo VisLPT1</i> 293.15 K ≤ T ≤ 373.15 K 0.1 MPa ≤ p ≤ 150 MPa Sistemas gas-líquido condensados	<i>Equipo isocórico de solubilidades</i> 283.15 K ≤ T ≤ 348.15 K 0.1 MPa ≤ p ≤ 10 MPa
<i>Viscosímetro de caída de cuerpo VisLPT2</i> 293.15 K ≤ T ≤ 363.15 K 0.1 MPa ≤ p ≤ 280 MPa Obtención del coeficiente de viscosidad-presión	<i>Equipo equilibrio líquido vapor</i> 298.15 K ≤ T ≤ 348.15 K 0.1 MPa ≤ p ≤ 100 MPa
Reometría	Calorimetría
<i>Reómetro de cilindros coaxiales Reologica</i> 278.15 K ≤ T ≤ 398.15 K 0.1 MPa ≤ p ≤ 100 MPa	<i>Calorimetría Diferencial de Barrido y TGA</i> 273.15 K ≤ T ≤ 873.15 K Atmósfera oxidativa e inerte
	Tribometría
	<i>Ball-on-plate (lineal y recíprocante)</i> 1 – 500 rpm Carga máxima 60 N

Figura 1.3. Técnicas experimentales disponibles en el Laboratorio de Propiedades Termofísicas

En los dos primeros proyectos hemos investigado el uso potencial de diversas bases lubricantes sintéticas para su uso en sistemas de refrigeración que usan dióxido de carbono como refrigerante. El uso de dióxido de carbono en lugar de CFCs y HFCs, se debe a los compromisos adoptados en el Protocolo de Kyoto con respecto al uso de fluidos de bajo potencial de efecto invernadero. Para ello contamos con la colaboración de las empresas Repsol y Croda.

El Proyecto BIOVESIN es un proyecto singular y estratégico en el que están implicadas un total de 14 instituciones y empresas del país. Está dividido en cuatro subproyectos con tareas específicas, así:

El subproyecto 1 tiene como objetivo principal el desarrollo de un proceso continuo específico para la producción de aceite de girasol alto oleico como base de lubricantes, considerando la variedad más idónea, el método de extracción de aceite más adecuado y el proceso de transformación química más oportuno. En este subproyecto participan el Instituto de la Grasa, perteneciente al CSIC, junto con Limagrain Ibérica y Coreysa, empresas del sector de las semillas y cultivos extensivos, y de fabricación de aceite, respectivamente.

El objetivo del subproyecto 2 es el desarrollo de nuevas variedades de ricino (*Ricinus communis* L.) con perfiles de ácidos grasos optimizados para el uso del aceite en la formulación de biolubricantes, y adaptadas a las condiciones agroecológicas de España. En el mismo participan, junto al Instituto de la Grasa, el Instituto de Agricultura Sostenible, también del CSIC y dos grupos de investigación de las universidades de Sevilla y Almería.

El subproyecto 3, en el que participa nuestro laboratorio, tiene como objetivo desarrollar formulaciones de biolubricantes con base vegetal para aplicaciones industriales: equipos hidráulicos, motores de 2 tiempos y cajas de engranajes y rodamientos (multiplicadoras de aerogeneradores). En este subproyecto participa, además de nuestro grupo, la Fundación Tekniker, la empresa Verkol Lubricantes y el Laboratorio de Ingeniería de Fluidos Complejos de la Universidad de Huelva.

Los miembros del subproyecto 4, son los encargados de realizar las pruebas de campo de los lubricantes desarrollados, monitorizando tanto las máquinas de pruebas (aerogeneradores y maquinaria agrícola) como la evolución de los aceites utilizados. En este subproyecto, participan junto a Verkol y Tekniker, las empresas Abamotor Energía (que ha probado lubricantes para motores de dos tiempos), Agria, Gamesa Eólica e Indra.

Por último, el objetivo del proyecto “Influencia de la Estructura Molecular en las Propiedades Termofísicas y Tribológicas de Líquidos Iónicos en amplios rangos de presión para su uso en Lubricación”, es el estudio de líquidos iónicos como bases y aditivos lubricantes. En este proyecto colaboran las empresas Merck, Verkol, Repsol y Croda, así como el Laboratoire de Thermodynamique des Solutions et des Polymères, de la Université Blaise Pascal dirigido por el Prof. Pádua.

Por otro lado, el LPT también es miembro de la “*Internacional Association of Transport Properties*”, donde participa en el proyecto “High Temperature - High Pressure Viscosity Standards” cuyo objetivo es la búsqueda de fluidos de referencia para la calibración de viscosímetros para líquidos de viscosidad moderada o alta. En este tema, que forma parte de los objetivos de esta Tesis Doctoral también hemos colaborado anteriormente con el Dr. Goodwin de la multinacional Schlumberger.

En el marco de esta Tesis también hemos colaborado con el Prof. Boned y el Dr. Baylaucq del Groupe de Propriétés de Transport del Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Reservoirs de l’Université de Pau et des Pays de L’Adour, pioneros en Europa en técnicas experimentales a altas presiones y su aplicación al petróleo y otros fluidos. También colaboramos con el Prof. Segovia, del Departamento de Ingeniería Energética y Fluidomecánica de la Universidad de Valladolid, miembro del Comité Técnico Asesor en el área de Fluidos-Presión da Entidad Nacional de Acreditación (ENAC) y Director Técnico del Laboratorio de Metrología y Calibración de Presión y Temperatura, TERMOCAL, con el que estamos colaborando tanto en la automatización de nuestros equipos de medida como en la mejora en la precisión de los mismos.

1.6. OBJETIVOS DE ESTA TESIS DOCTORAL

Este trabajo es un estudio eminentemente experimental que se centra en la caracterización del comportamiento viscoso a alta presión de diferentes lubricantes de tipo mineral, vegetal y sintético. Así, se analizan cinco líquidos que pueden ser potencialmente usados como materiales de referencia para la calibración de viscosímetros a presión: di (2-etilhexil) sebacato, di (2-etilhexil) ftalato, diisodecilftalato, escualano y dipentaeritritol hexaisononanoato. Además se estudian cinco bases sintéticas para sistemas de refrigeración con dióxido de carbono (dos polipropilenglicol dimetiléteres, un polipropilenglicol metileter, dipentaeritritol hexapentanoato y dipentaeritritol hexaheptanoato). Por otro lado, se caracterizan dos aceites hidráulicos comerciales de base mineral con diferente grado de viscosidad y dos aceites de base vegetal desarrollados para sustituir a los minerales. También se estudian dos aceites comerciales para engranajes de base mineral con diferente grado de viscosidad y cuatro lubricantes desarrollados para estas aplicaciones, tres de origen vegetal mezclados con éster y un sintético, mezcla de dos ésteres. Los objetivos de esta tesis doctoral son los siguientes:

- I. Mejora de la estabilidad térmica y del sistema de adquisición de datos, así como propuesta de un nuevo método de calibración de una técnica experimental de viscosimetría de bola rodante hasta 60 MPa.
- II. Estudio de potenciales fluidos de referencia para calibración de viscosímetros para amplios rangos de viscosidad y presión.
- III. Puesta en marcha de un viscosímetro de caída de cuerpo en el rango de temperatura 293 - 363 K y hasta 280 MPa.
- IV. Determinación de la viscosidad a presión de lubricantes de interés (Tablas 1.4 y 1.5) para las industrias de los sectores de la refrigeración, la maquinaria agrícola y las energías renovables.
- V. Aplicación a los lubricantes estudiados del modelo de escalado termodinámico que relaciona la viscosidad con la densidad y la temperatura y análisis de la dependencia del coeficiente de escalado con las fuerzas intermoleculares.

- VI. Determinación del índice de viscosidad, de los coeficientes de viscosidad-presión, de viscosidad-temperatura y del espesor de la película de lubricante en régimen EHL. Análisis de la influencia de la estructura molecular, de la presión y la temperatura en las características observadas.

Tabla 1.4. Características generales de los compuestos puros objeto de estudio

Nombre reducido	Nombre	Fórmula	Nº CAS	M _w g/mol	Pureza %	Casa Comercial
DEHS	Di (2-etilhexil) sebacato	C ₂₆ H ₅₀ O ₄	122-62-3	427	98.0	Fluka
DEHP	Di (2-etilhexil) ftalato	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	117-81-7	391	99.7	Aldrich
DIDP	Diisodeciltalato	C ₂₈ H ₄₆ O ₄	26761-40-0	447	99.5	Merck
DIDP	Diisodeciltalato	C ₂₈ H ₄₆ O ₄	26761-40-0	447	99.8	Merck
SQN	Escualano	C ₃₀ H ₆₂	111-01-3	423	99.0	Aldrich
DiPEiC9	Dipentaeritritol hexaisononanoato	C ₆₄ H ₁₁₈ O ₁₃	127304-08-09	1096	95	Croda
PAG1	Polipropilenglicol dimetileter	C ₇₁ H ₁₄₄ O ₂₄	24991-61-5	1385	1.017*	Croda
PAG2	Polipropilenglicol dimetileter	C ₈₉ H ₁₈₀ O ₃₀	24991-61-5	1717	1.022*	Croda
PAG3	Polipropilenglicol metileter	C ₆₄ H ₁₃₀ O ₂₂	37286-64-9	1200	1.028*	Croda
DiPEC5	Dipentaeritritol hexapentanoato	C ₄₀ H ₇₀ O ₁₃	76185-96-1	759	95	Croda
DiPEC7	Dipentaeritritol hexaheptanoato	C ₅₂ H ₉₄ O ₁₃	76939-66-7	927	95	Croda

* Índice de polidispersidad

Tabla 1.5. Características generales de los lubricantes formulados objeto de estudio

Nombre reducido	Base	Aplicación	Usuario final	Viscosidad a 313 K mPa·s	VI
RH32	Mineral	Grupo Hidráulico	Gamesa	26.1	138
RH46	Mineral	Grupo Hidráulico	Agria	41.7	144
BIO32	Vegetal	Grupo Hidráulico	Gamesa	27.7	205
BIO46	Vegetal	Grupo Hidráulico	Agria	37.4	198
RE180	Mineral	Engranajes	Agria	161.4	96
RE320	Mineral	Engranajes	Gamesa	285.0	97
BIO180	Vegetal	Engranajes	Agria	136.9	165
BIO320a	Vegetal	Engranajes	Gamesa	203.6	189
BIO320b	Vegetal	Engranajes	Gamesa	227.5	163
SIN320	Sintético	Engranajes	Gamesa	237.7	156

1.7. BIBLIOGRAFÍA

1. Stribeck, R., Kugellager für beliebige belastungen. *Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure* **1901**, 45, 73-79.
2. Stribeck, R., Die wesentlichen eigenschaften der gleit- und rollenlager. *Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure* **1902**, 46, 1341-1348 (pt I), 1432-1438 (pt II), 1463-1470 (pt III).
3. Bowden, F. P.; Tabor, D., *The friction and lubrication of solids*. Clarendon Press, Oxford, 1950.
4. Pirro, D. M.; Wessol, A. A., *Lubrication fundamentals*. 2nd ed.; Marcel Dekker, Inc., 2001.
5. Hsu, C. S.; Robinson, P. R., *Practical advances in petroleum processing*. Springer, New York, 2006.
6. *World lubricants to 2012*; Freedonia Group: 2009.
7. Bremmer, B. J.; Plonsker, L. *Bio-based lubricants: A market opportunity study update*; United Soybean Board: 2008.
8. Igartua, A.; Barriga, J. En *2nd World Tribology Congress*, World Congress of Tribology, Viena, 2001.
9. Igartua, A.; Aranzabe, A.; González, A.; Lázaro, F. S.; Fessenbecker, A.; Bock, H.; Chaduiron, E.; Mitreiter, M.; Lerdung, G.; Andret, M.; Garcés, R., Environmentally friendly oils for hydraulic and transmission systems based on sunflower oil. En *Use of Biolubricants in Water Activities, TotalFinaElf*, París, 2002.
10. Igartua, A., Emission reduction from engines and transmissions substituting harmful additives in biolubricants by triboreactive materials. En *PREMTECH II*, Praga, 2005.
11. Pop, L.; Pușcaș, C.; Bandur, G.; Vlase, G.; Nuțiu, R., Basestock oils for lubricants from mixtures of corn oil and synthetic diesters. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2008**, 85, 71-76.
12. Jayadas, N. H., Evaluation of the oxidative properties of vegetable oils as base stocks for industrial lubricants using spectroscopic and thermogravimetric analyses. *J. Synth. Lubr.* **2008**, 25, 105-113.
13. Shashidhara, Y. M.; Jayaram, S. R., Vegetable oils as a potential cutting fluid—an evolution. *Trib. Int.* 43, 1073-1081.
14. Spikes, H. A., A thermodynamic approach to viscosity. *Tribol. Trans.* **1990**, 33, 140-148.
15. Gonsel, S.; Korcek, S.; Smeeth, M.; Spikes, H. A., The elastohydrodynamic friction and film forming properties of lubricant base oils. *Tribol. Trans.* **1999**, 42, 559 - 569.
16. Sharma, B. K.; Stipanovic, A. J., Pressure viscosity coefficient of lubricant base oils as estimated by nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41, 4889-4898.
17. Beek, A. v., *Advanced engineering design: Lifetime performance and reliability*. Delft University of Technology, Delft, 2006.
18. Khonsari, M. M.; Booser, E. R., *Applied tribology: Bearing design and lubrication*. Wiley, 2008.

19. Mang, T.; Lingg, G., Base oils. En *Lubricants and lubrication*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007; pp 34-62.
20. Wu, M.; Ho, S., Alkylated aromatics. En *Synthetics, mineral oils, and bio-based lubricants*, CRC Press, 2005.
21. Prince, R. J., Base oils from petroleum. Chemistry and technology of lubricants. En Mortier, R. M.; Fox, M. F.; Orszulik, S. T., Eds. Springer Netherlands, 2010; pp 3-33.
22. Brown, M.; Fotheringham, J. D.; Hoyes, T. J.; Mortier, R. M.; Orszulik, S. T.; Randles, S. J.; Stroud, P. M., Synthetic base fluids. En *Chemistry and technology of lubricants*, Mortier, R. M.; Fox, M. F.; Orszulik, S. T., Eds. Springer Netherlands, 2010; pp 35-74.
23. Rudnick, L. R., *Synthetics, mineral oils, and bio-based lubricants. Chemistry and technology*. CRC Press, 2005.
24. Serge, D.; Maryann, C., Polybutenes. En *Synthetics, mineral oils, and bio-based lubricants*, CRC Press, 2005.
25. Randles, S. J., Esters. En *Synthetics, mineral oils, and bio-based lubricants*, CRC Press, 2005.
26. Lawford, S., Polyalkylene glycols. En *Synthetics, mineral oils, and bio-based lubricants*, CRC Press, 2005.
27. Dresel, W., Synthetic base oils. En *Lubricants and lubrication*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007; pp 63-87.
28. Wu, M.; Ho, S.; Forbus, T., Synthetic lubricant base stock processes and products. En *Practical advances in petroleum processing*, Hsu, C.; Robinson, P., Eds. Springer New York, 2006; pp 553-577.
29. Uerdingen, M., Ionic liquids as lubricants. En *Handbook of Green Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.
30. Bermúdez, M.-D.; Jiménez, A.-E.; Sanes, J.; Carrión, F.-J., Ionic liquids as advanced lubricant fluids. *Molecules* **2009**, *14*, 2888-2908.
31. Minami, I., Ionic liquids in tribology. *Molecules* **2009**, *14*, 2286-2305.
32. Garcés, R.; Martínez-Force, E.; Salas, J. J., Vegetable oil basestocks for lubricants. *Grasas y Aceites* **2011**, *62*, 21-28.
33. Quinchia, L. A.; Delgado, M. A.; Valencia, C.; Franco, J. M.; Gallegos, C., Natural and synthetic antioxidant additives for improving the performance of new biolubricant formulations. *J. Agric. Food Chem.* **2011**.
34. Sánchez-García, A.; Moreno-Pérez, A. J.; Muro-Pastor, A. M.; Salas, J. J.; Garcés, R.; Martínez-Force, E., Acyl-*acp* thioesterases from castor (*ricinus communis* L.): An enzymatic system appropriate for high rates of oil synthesis and accumulation. *Phytochemistry* **2010**, *71*, 860-869.
35. Erhan, S.; Adhvaryu, A.; Sharma, B., Chemically functionalized vegetable oils. En *Synthetics, mineral oils, and bio-based lubricants*, CRC Press, 2005.
36. Erhan, S.; Rudnick, L., Natural oils as lubricants. En *Synthetics, mineral oils, and bio-based lubricants*, CRC Press, 2005.

37. Dietrich, C.; Schmidt, M.; Cahoon, E., Biotechnological enhancement of soybean oil for lubricant applications. En *Synthetics, mineral oils, and bio-based lubricants*, CRC Press, 2005.
38. Mendoza, G.; Igartua, A.; Fernández-Díaz, B.; Urquiola, F.; Vivanco, S.; Arguisoniz, R., Vegetable oils as hydraulic fluids for agricultural applications. *Grasas y Aceites* **2011**, 62, 29-38.
39. Braun, J., Additives. En *Lubricants and lubrication*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007; pp 88-118.
40. Goodwin, A. R. H.; Marsh, K. N., An absolute viscometer for liquids: Measurement of the viscosity of water at $T = 298.15$ K and $p = 0.1$ MPa. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, 56, 167-170.
41. Daridon, J., Viscosity measurements of liquids under pressure by using the quartz crystal resonators. *Rev. Sci. Instrum.* **2011**, 82, 095114-11.
42. Brizard, M.; Megharfi, M.; Mahe, E.; Verdier, C., Un viscosimètre absolu pour la mesure de la viscosité des fluides. *Revue française de métrologie* **2007**, 17-21.
43. Fujita, Y.; Kuramoto, N.; Kurano, Y.; Fujii, K. En *A new project at nmij for an absolute measurement of the viscosity by the falling ball method*, 14th International Conference on the Properties of Water and Steam, Nakahara, M.; Matubayasi, N.; Ueno, M.; Yasuoka, K.; Watanabe, K., Eds. Maruzen co., Ltd.,: Kyoto, Japan, 2004; pp 112-115.
44. Nieto de Castro, C. A.; Santos, F. J. V.; Fareleira, J. o. M. N. A.; Wakeham, W. A., Metrology of viscosity: Have we learned enough? *J. Chem. Eng. Data* **2008**, 54, 171-178.
45. Harris, K. R.; Bair, S., Temperature and pressure dependence of the viscosity of diisodecyl phthalate at temperatures between (0 and 100) °C and at pressures to 1 GPa. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, 52, 272-278.
46. Al-Motari, M. M.; Kandil, M. E.; Marsh, K. N.; Goodwin, A. R. H., Density and viscosity of diisodecyl phthalate $C_{10}H_{18}O_2$, with nominal viscosity at $T=298$ K and $p=0.1$ MPa of 87 mPa·s, at temperatures from (298.15 to 423.15) K and pressures up to 70 MPa *J. Chem. Eng. Data* **2007**, 52, 1233-1239
47. Lundstrom, R.; Goodwin, A. R. H.; Hsu, K.; Frels, M.; Caudwell, D. R.; Trusler, J. P. M.; Marsh, K. N., Measurement of the viscosity and density of two reference fluids, with nominal viscosities at $T = 298$ K and $p = 0.1$ MPa of (16 and 29) mPa·s, at temperatures between (298 and 398) K and pressures below 55 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **2005**, 50, 1377-1388.
48. Kandil, M. E.; Harris, K. R.; Goodwin, A. R. H.; Hsu, K.; Marsh, K. N., Measurement of the viscosity and density of a reference fluid, with nominal viscosity at $T = 298$ K and $p = 0.1$ MPa of 29 mPa·s, at temperatures between (273 and 423) K and pressures below 275 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, 51, 2185-2196.
49. Enick, R.; Tapriyal, D.; Jain, J.; Burgess, W.; Morreale, B.; Soong, Y.; Laesecke, A.; Krukoni, V.; McHugh, M., Using a high temperature, high pressure couette viscometer to assess krytox® oils as a deepwater hthp viscosity standard. En *19th european conference on thermophysical properties. Book of abstracts*, Thessaloniki, Greece, 2011; p 202.

50. Castro, C. A. N. d.; Wakeham, W. A., The prediction of transport properties of fluids. *Fluid Phase Equilib.* **1992**, *79*, 265-276.
51. Yoshimura, M.; Boned, C.; Galliéro, G.; Bazile, J.-P.; Baylaucq, A.; Ushiki, H., Influence of the chain length on the dynamic viscosity at high pressure of some 2-alkylamines: Measurements and comparative study of some models. *Chem. Phys.* **2010**, *369*, 126-137.
52. Ashurst, W. T.; Hoover, W. G., Dense-fluid shear viscosity via nonequilibrium molecular dynamics. *Phys. Rev. A* **1975**, *11*, 658-678.
53. Ashurst, W. T.; Hoover, W. G., Dense fluid shear viscosity and thermal conductivity—the excess. *AIChE J.* **1975**, *21*, 410-411.
54. Casalini, R.; Mohanty, U.; Roland, C. M., Thermodynamic interpretation of the scaling of the dynamics of supercooled liquids. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 014505/1-014505/9.
55. Tarjus, G.; Kivelson, D.; Mossa, S.; Alba-Simionesco, C., Disentangling density and temperature effects in the viscous slowing down of glassforming liquids. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 6135-6141.
56. Tölle, A., Neutron scattering studies of the model glass former ortho-terphenyl. *Rep. Prog. Phys.* **2001**, *64*, 1473.
57. Dreyfus, C.; Le Grand, A.; Gapinski, J.; Steffen, W.; Patkowski, A., Scaling the α -relaxation time of supercooled fragile organic liquids. *Eur. Phys. J. B* **2004**, *42*, 309-319.
58. Chu, L.-M.; Li, W.-L.; Lin, J.-R.; Chang, Y.-P., Coupled effects of surface roughness and flow rheology on elastohydrodynamic lubrication. *Trib. Int.* *43*, 483-490.
59. Habchi, W.; Vergne, P.; Fillot, N.; Bair, S.; Morales-Espejel, G. E., A numerical investigation of local effects on the global behavior of tehd highly loaded circular contacts. *Trib. Int.* **2011**, *44*, 1987-1996.
60. Habchi, W.; Vergne, P.; Bair, S.; Andersson, O.; Eyheramendy, D.; Morales-Espejel, G. E., Influence of pressure and temperature dependence of thermal properties of a lubricant on the behaviour of circular tehd contacts. *Trib. Int.* **2010**, *43*, 1842-1850.
61. Liu, Y.; Wang, Q.; Bair, S.; Vergne, P., A quantitative solution for the full shear-thinning ehl point contact problem including traction. *Trib. Lett.* **2007**, *28*, 171-181.
62. Bair, S.; Kottke, P., Pressure-viscosity relationships for elastohydrodynamics. *Trib. Trans.* **2003**, *46*, 289-295.
63. Bair, S.; Liu, Y.; Wang, Q. J., The pressure-viscosity coefficient for newtonian EHL film thickness with general piezoviscous response. *J. Tribol.* **2006**, *128*, 624-631.
64. Bair, S., Recent developments in high- pressure rheology of lubricants. *Trib. Series* **1995**, *30*, 169-187.
65. Bair, S., Pressure-viscosity behavior of lubricants to 1.4 GPa and its relation with ehd traction. *Tribol. Trans.* **2000**, *43*, 91-99.
66. Bair, S., The variation of viscosity with temperature and pressure for various real lubricants. *J. Tribol.* **2001**, *123*, 433-436.
67. Tuomas, R.; Jonsson, U., Influence of refrigerant on viscosity and pressure - viscosity coefficient of refrigeration compressor lubricants. *Trib. Series* **2000**, *38*, 419-423.
68. Jonsson, U. J., Lubrication of rolling element bearings with HFC-polyol ester mixtures. *Wear* **1999**, *232*, 185-191.

69. Hoglund, E., Influence of lubricant properties on elastohydrodynamic lubrication. *Wear* **1999**, 232, 176-184.
70. Gold, P. W.; Schmidt, A.; Dicke, H.; Loos, J.; Assmann, C., Viscosity-pressure-temperature behaviour of mineral and synthetic oils. *Synth. Lubr.* **2001**, 18, 51-79.
71. Hata, H.; Tamoto, Y., High-pressure viscosity measurements for various lubricants, and prediction of atmospheric pressure-viscosity coefficient from the easily measurable properties of lubricant (part 1). *J. Jpn. Soc. Tribol.* **2010**, 55, 635-646.
72. Hata, H.; Tamoto, Y., High-pressure viscosity measurements for various lubricants, and prediction of atmospheric pressure-viscosity coefficient from the easily measurable properties of lubricant (part 2). *J. Jpn. Soc. Tribol.* **2010**, 55, 647-658.
73. Harris, K. R.; Kanakubo, M.; Woolf, L. A., Temperature and pressure dependence of the viscosity of the ionic liquids 1-methyl-3-octylimidazolium hexafluorophosphate and 1-methyl-3-octylimidazolium tetrafluoroborate. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, 51, 1161-1167.
74. Harris, K. R.; Woolf, L. A.; Kanakubo, M., Temperature and pressure dependence of the viscosity of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *J. Chem. Eng. Data* **2005**, 50, 1777-1782.
75. Bartz, W. J., Ecotribology: Environmentally acceptable tribological practices. *Trib. Int.* **2006**, 39, 728-733.

2. VISCOSIMETRÍA DE BOLA RODANTE

La viscosidad dinámica de un fluido cuantifica la resistencia que éste presenta cuando es obligado a fluir. La determinación experimental de la viscosidad a altas presiones y temperaturas ha sido una de las tareas más difíciles de la industria del petróleo debido, entre otras cosas, a las limitaciones de los equipos [1]. Las primeras determinaciones experimentales de la viscosidad a presión eran poco precisas, ya que se llevaban a cabo con instrumentos para los que sus modelos físicos generalmente no eran aplicables. Los últimos avances que se han llevado a cabo en la determinación experimental de la viscosidad y en el desarrollo de nuevos diseños están íntimamente ligados al desarrollo de nuevos modelos físicos más adecuados para reproducir el funcionamiento de los viscosímetros. El esfuerzo adicional necesario para mejorar la calidad de las medidas en diferentes tipos de viscosímetros, radica en el establecimiento de sustancias de referencia con valores precisos de viscosidad en amplios rangos de presión y temperatura. Los viscosímetros existentes pueden clasificarse en tres categorías [2], basándose en su principio de funcionamiento: a) ecuación de movimiento para geometrías simples, en este grupo pueden englobarse los viscosímetros capilares y los rotacionales; b) amortiguación de un cuerpo de geometría simple en el seno del fluido como por ejemplo el viscosímetro de cuerpo oscilante y c) ecuación de Stokes, en la que se basan los viscosímetros de caída de cuerpo. Los viscosímetros que se utilizan más a

menudo hoy en día para realizar medidas a presiones altas son el viscosímetro capilar, el de cuerpo oscilante, el de torsión, el de hilo vibrante y el de caída de cuerpo.

Para la realización de esta Tesis Doctoral se han empleado dos viscosímetros: uno de bola rodante y otro de caída de cuerpo. El viscosímetro de bola rodante disponible en el Laboratorio de Propiedades Termofísicas, fue puesto inicialmente en marcha por Pensado [3]. En el marco de esta Tesis Doctoral, se introdujeron algunas modificaciones sobre el montaje original, tanto en el sistema de control de temperatura, como en el sistema de medida de la presión, así como en el proceso de calibración. El viscosímetro de caída de cuerpo fue diseñado, implementado y puesto en marcha en el marco de esta Tesis.

2.1. TÉCNICAS DE MEDIDA DE VISCOSIDAD A PRESIÓN

El progreso en las técnicas de medida de viscosidad, hace posible que en la actualidad haya disponibles un reducido número de métodos experimentales que permiten medir con precisión los valores de la viscosidad de fluidos a altas presiones. De entre todos ellos destacan:

2.1.1. FLUJO CAPILAR

Este es el método de medida más extendido. Su funcionamiento parte de la resolución de la ecuación de Navier-Stokes para el flujo estable y laminar de un volumen V de un fluido newtoniano e incompresible, a través de un cilindro de radio a y longitud L ($L \gg a$), debido a la acción de un gradiente de presión, que en estos aparatos es debida a la presión hidrostática de la columna de líquido ρgh , donde ρ es la densidad del líquido, g es la aceleración de la gravedad y h es la altura de la columna del líquido. La ecuación resultante se conoce como la ecuación de Hagen-Poiseuille. Asimismo, se consideran las hipótesis de que la temperatura del fluido es constante y la generación de calor por disipación viscosa es despreciable, así como que no existe deslizamiento del fluido en la pared del tubo. Bajo estas premisas se llega a una primera aproximación al movimiento

del fluido sobre la que deben introducirse correcciones, como la propuesta por Couette [4] y la corrección debida a la energía cinética, tras lo que se obtiene la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{\pi a^2 g h t}{8V(L + na)} - \frac{mV}{8\pi(L + na)t} \quad 2.1$$

Hay una gran variedad de viscosímetros capilares para líquidos, tanto para presiones cercanas a la atmosférica (viscosímetros tipo Ostwald y tipo Ubbelohde o los de flujo inverso), como para altas presiones. Algunos de los autores que han utilizado viscosímetros capilares a alta presión son Agaev et al.[5], que han determinado la viscosidad de varios alcanos y Naziev et al. [6] que han determinado la viscosidad del heptano y del sistema heptano + decano. Más recientemente, Kokal et al. [7] del Petroleum Recovery Institute en Alberta (Canadá), han revisado el procedimiento experimental y el diseño de los primeros viscosímetros capilares, desarrollando un viscosímetro capilar de pulso para estudiar la reología de fluidos no-Newtonianos. Barrufet y Setiadarma [1] de la University of Texas A&M (EEUU) han desarrollado un viscosímetro capilar de mercurio para aceites pesados a presiones y temperaturas elevadas (hasta 34 MPa y 450K, respectivamente).

2.1.2. CUERPO OSCILANTE

Un viscosímetro de cuerpo oscilante consiste en un objeto axialmente simétrico suspendido de un hilo elástico de tal manera que éste puede oscilar con respecto a su eje de simetría en el seno de un fluido cuya viscosidad desea conocerse [8]. En este tipo de viscosímetros, el cuerpo es rotado ligeramente para comenzar el movimiento de torsión. Los valores que se obtienen para la frecuencia angular ω y el amortiguamiento Δ , del movimiento del cuerpo inmerso en el fluido, son distintos a los obtenidos cuando este movimiento se produce en vacío (ω_0 , Δ_0). La diferencia entre unos y otros valores, depende sólo de la densidad y viscosidad del fluido y de las propiedades del oscilador. De esta manera, se puede determinar la viscosidad y densidad del fluido a partir de medidas de la frecuencia y del amortiguamiento. En la mayoría de los casos, la densidad se puede

medir directamente con gran precisión por otros métodos, de forma que sólo la viscosidad se determina mediante este dispositivo.

Las principales características de los viscosímetros de cuerpo oscilante son la gran simplicidad de diseño y la alta precisión de las medidas. Además de la presión y la temperatura, las únicas medidas necesarias son la longitud del hilo, la masa del cuerpo suspendido en el hilo y el tiempo. Por otra parte, no se necesita movimiento forzado y el volumen de medida puede hacerse tan compacto como se desee, lo que facilita el diseño para altas presiones. Además, la mayor parte del fluido permanece estático con lo que es sencillo mantener un estado cerca del equilibrio [8]. El elemento simétrico puede ser, entre otros, un disco (oscilando libremente o entre dos platos fijos), una esfera o un cilindro. Lo habitual es que el fluido envuelva el cuerpo, si bien, en el caso de las geometrías esférica o cilíndrica, también puede estar en el interior del cuerpo.

La ecuación característica para cualquier tipo de viscosímetro diseñado bajo este principio se puede expresar como [9, 10]:

$$(s + \Delta_0)^2 + 1 + D(s) = 0 \quad 2.2$$

donde, $D(s)$ es el torque en el cuerpo que depende del tipo de viscosímetro oscilante utilizado. Diversos investigadores han logrado medidas muy precisas con este tipo de instrumentos, en particular con la geometría de disco, con fluidos de baja viscosidad [8]. Sin embargo, en el caso de líquidos deben introducirse factores de corrección que deben ser determinados a través de una calibración con otros fluidos de propiedades conocidas.

Este tipo de viscosímetros han sido utilizados, entre otros, por Krall et al. [11] en la University of Maryland, para determinar la viscosidad del tolueno hasta 423.15 K y 30 MPa, y por Brooks et al. [12] del National Physical Laboratory en el Reino Unido, para estudiar aleaciones metálicas.

2.1.3. TORSIÓN DE CRISTAL

El corazón de este equipo es un cilindro de material piezoeléctrico. A efectos prácticos siempre se usa cuarzo, motivo por el cual también se le denomina de torsión de

cristal de cuarzo. Este cristal está rodeado de cuatro electrodos que cubren los cuadrantes de la superficie del mismo. Estos electrodos se conectan de tal manera que su adyacente tenga polaridad opuesta, de tal manera que al introducir un potencial sinusoidal, el cilindro de cristal oscila con un movimiento de torsión casi puro, con un nodo en el centro y ambos extremos desplazándose en sentidos opuestos. El arrastre viscoso del fluido en el que se sumerge el cristal altera la frecuencia de resonancia del cristal con respecto al vacío, así como su conductancia y su ancho de banda en resonancia. Esta técnica permite conocer la viscosidad a partir de la siguiente expresión [13]:

$$\eta\rho = \pi f \left(\frac{M}{S} \right)^2 \left(\frac{\Delta f}{f} - \frac{\Delta f_0}{f_0} \right)^2 \quad 2.3$$

donde f es la frecuencia de resonancia y Δf el ancho de banda, con el subíndice 0 se hace referencia al valor en el vacío. M y S son la masa y la superficie del cristal respectivamente [8]. Como vemos, necesitamos conocer previamente la densidad del fluido a medir.

Este viscosímetro puede operar a temperaturas y presiones extremas ya que no tiene partes móviles, puesto que el movimiento del cristal es muy pequeño. Es un equipo relativamente compacto ya que las dimensiones típicas del cristal son 50 mm de largo y 3 – 5 mm de diámetro. Presenta ciertas desventajas, como son el hecho de que el modo de torsión de oscilación si bien es el predominante, no es el único excitado por el campo eléctrico aplicado, y esto no se tiene en cuenta en los cálculos. Además la manufactura del cristal es compleja: es preciso un cristal isótropo, cortarlo, pulirlo y en general prepararlo adecuadamente para su uso, lo que es un proceso un tanto difícil y largo. Como ejemplo de utilización de este tipo de viscosímetros podemos destacar que Kashiwagi et al. [14] han determinado la viscosidad de distintos alcanos, Diller et al. [15] en el NIST, han determinado la viscosidad de distintos refrigerantes y dos Santos y Nieto de Castro [16] de la Universidade de Lisboa, lo han utilizado para tolueno y benceno a altas presiones.

Recientemente, Daridon et al. [17] en la Université de Pau et des Pays de l'Adour, basándose en trabajos anteriores de diversos autores [18-20] han aprovechado las

cualidades piezoeléctricas de los cristales de cuarzo para construir un nuevo viscosímetro que usa un resonador de este material con el que han estudiado tolueno y heptano en el rango de 293 a 332 K y hasta 80 MPa.

2.1.4. HILO VIBRANTE

En estos viscosímetros, un hilo de sección circular de radio R , longitud L ($L \gg R$) y densidad conocidas está sometido a una tensión y anclado por ambos extremos [21] de tal manera que estos no se puedan mover y rodeado por el fluido cuya viscosidad nos interesa determinar. El hilo se hace oscilar en un plano perpendicular al eje del mismo y que lo contiene, por medio de un desplazamiento inicial en un fluido inicialmente estacionario. Este tipo de aparato puede utilizarse en dos modos distintos: transitorio, de manera que se provoca la perturbación inicial y después se estudia su amortiguamiento; o forzado, manteniendo la perturbación en el tiempo y estudiando las características de la curva de resonancia de las oscilaciones transversales del hilo, ya que vienen determinadas por la viscosidad y densidad del fluido [22-27].

Si se usa en el modo transitorio, el movimiento del hilo será un movimiento oscilatorio amortiguado. La ecuación de Navier-Stokes permite determinar la viscosidad a partir de la frecuencia y el amortiguamiento, del movimiento oscilatorio del hilo tanto en vacío como en el fluido de interés. El modelo matemático impone determinadas condiciones que se deben cumplir al diseñar el aparato para que éste sea válido. En principio, la única corrección necesaria del modelo es la debida al hecho de que el hilo no está inmerso en un volumen infinito de muestra [27, 28]. Los últimos desarrollos de estos aparatos, permiten determinar tanto la densidad como la viscosidad con gran precisión. Además, en caso de que sea posible medir con buena precisión el radio del hilo del sensor, no es preciso ningún líquido calibrante, por lo que sería un método de medida absoluto. Su rango de medida en viscosidad varía en función del diámetro del hilo utilizado, con lo que el mismo aparato puede operar en distintos rangos simplemente cambiando el diámetro, sin embargo todavía no es posible utilizarlo para altas viscosidades. En este sentido en los últimos años, Caetano et al. [29-31], Lundstrom et al. [32] y Jakeways y

Goodwin [33] entre otros, están haciendo estudios con el objetivo de aumentar el rango de viscosidad de estos viscosímetros. Su principal ventaja radica en que pueden utilizarse tanto para realizar medidas absolutas (sin proceso de calibrado) o pueden calibrarse partiendo de un reducido número de datos, lo que supone una clara ventaja con respecto a los viscosímetros de caída de cuerpo o bola rodante.

Assael et al. [34], en la Aristotle University de Salónica, Audonnet et al. [35] de la Université Blaise Pascal en Clermont-Ferrand, Oliveira et al. [36] y Peleties y Trusler [37] en el Imperial College, entre otros, han utilizado este tipo de viscosímetro para determinar la viscosidad de distintos hidrocarburos, mezclas de hidrocarburos y refrigerantes, entre otros líquidos

2.1.5. CAÍDA DE CUERPO

Existen distintos tipos de viscosímetros de caída de cuerpo, según sea la forma del cuerpo que cae. El más utilizado es aquel en el que una esfera o un cilindro (normalmente con un extremo semiesférico) caen en el seno de un fluido contenido en un tubo vertical [38, 39]. Ducoulombier et al [40] y Yoshimura et al. [41] en la Université de Pau et des Pays de l'Adour, Harris [42] de la University of New South Wales y Bair [43] del Georgia Institute of Technology entre otros, han utilizado viscosímetros de caída de cilindro para determinar la viscosidad de distintos fluidos como líquidos iónicos o hidrocarburos a altas presiones. Dindar y Kiran [44] han presentado un nuevo diseño para mejorar la determinación de la velocidad límite de la bola y describen el método de utilización para pentano y CO₂. Un caso particular dentro de los viscosímetros de caída de bola son los viscosímetros de bola rodante. En estos viscosímetros una bola rueda en un tubo inclinado que contiene el líquido sometido a estudio. Krahn y Luft [45, 46] en la Technische Universität Darmstadt han utilizado un viscosímetro de este tipo para determinar la viscosidad de varios hidrocarburos y de sus mezclas. Sawamura [47] en la Ritsumeikan University, diseñó un viscosímetro de bola rodante para trabajar con soluciones altamente corrosivas. El grupo de Barrufet [48] de la University of Texas A&M, ha usado un viscosímetro de bola rodante comercial para la determinación de la

viscosidad de diversos alcanos y de seis mezclas con CO₂, entre otros sistemas. Con este mismo viscosímetro comercial, Hernández-Galván et al. [49], del Instituto Mexicano del Petróleo han determinado la viscosidad de mezclas de hidrocarburos, y en nuestro laboratorio Pensado et al. [3, 50-52] hemos estudiado alcanos y ésteres. En la siguiente sección presentamos una descripción más detallada del viscosímetro de bola rodante dado que es uno de los que se ha utilizado durante el transcurso de esta Tesis Doctoral.

Los viscosímetros de caída de cuerpo presentan la ventaja de poder usarse en muy amplios rangos de viscosidad (basta con cambiar el cuerpo de caída: forma, densidad o tamaño). De hecho, son particularmente indicados para altas viscosidades, puesto que la teoría desarrollada para estos equipos exige un bajo número de Reynolds. Existen soluciones analíticas más o menos precisas para la dinámica de un cuerpo cayendo en el seno de un fluido a lo largo de un tubo cerrado bajo la acción de la gravedad [38, 39]. A pesar de ello, un error muy pequeño en la medida del diámetro del cuerpo cilíndrico, tiene un gran impacto en la constante del viscosímetro. Un tubo de medida que no está perfectamente vertical o con un diámetro no uniforme en toda su longitud, también modifican notablemente la velocidad de caída del objeto. Estas y otras dificultades, provocan que en la práctica, la constante se determine a partir de la medida de líquidos patrón con viscosidades ya conocidas.

Uno de los objetivos de esta Tesis Doctoral es el estudio de lubricantes con alto grado de viscosidad a altas presiones dentro del proyecto BIOVESIN. Tras un estudio de las técnicas de medida disponibles al inicio del proyecto, se eligió un viscosímetro de caída de cuerpo, debido a la experiencia previa del grupo con este tipo de equipos, a las altas viscosidades que permite medir y por las altas presiones a las que permite llegar. De esta manera, en el marco de esta Tesis Doctoral se ha diseñado y puesto en marcha un viscosímetro de caída de cuerpo. En el capítulo 4 se presenta en detalle este equipo así como su puesta en marcha, y en el capítulo 5 se presentan los resultados obtenidos con el mismo.

2.2. MEDIDA DE LA VISCOSIDAD A PRESIÓN ATMOSFÉRICA

Para realizar los ensayos a presión atmosférica en esta Tesis Doctoral se ha utilizado un viscosímetro Anton Paar Stabinger SVM3000, disponible en el laboratorio. Este equipo determina simultáneamente tanto la densidad como la viscosidad. Su principio de funcionamiento se encuadra dentro de la viscosimetría de rotación. El funcionamiento del viscosímetro consiste en relacionar la viscosidad de la muestra de fluido con la diferencia de velocidad entre un tubo externo, en cuyo interior está el fluido que se estudia, y un rotor hueco, que se encuentra dentro de éste flotando libremente (ver Figuras 2.1 y 2.2). El rotor es forzado a girar debido a los esfuerzos cortantes en el líquido a la vez que es guiado axialmente debido a que el imán permanente de su interior interactúa con el anillo de hierro dulce. El campo magnético rotacional induce corrientes de Foucault en la cubierta de cobre que lo rodea. Estas corrientes son proporcionales a la velocidad del rotor y ejercen un torque de retardo en el mismo.

Así, dos torques diferentes influyen en la velocidad del rotor de medida [53], un torque impulsor (T_i) y un torque de retardo (T_r):

$$T_i = \eta A r_1 \dot{\gamma} = K_i \cdot \eta \cdot (n_2 - n_1) \quad 2.4$$

$$T_r = K_r \cdot n_1 \quad 2.5$$

donde, **¡Error! Marcador no definido.** $\dot{\gamma}$ =velocidad de deformación, η =viscosidad dinámica, A =área del rotor de medida, r_1 =radio del rotor de medida, n_1 =velocidad del rotor de medida, n_2 =velocidad del tubo de medida y K_r y K_i = constantes.

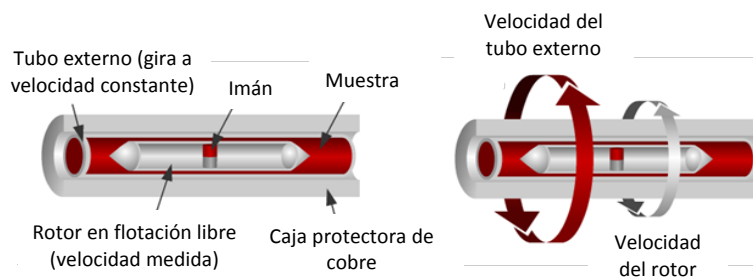


Figura 2.1. Funcionamiento del viscosímetro Anton Paar Stabinger SVM3000

En el equilibrio los dos torques son iguales ($T_i = T_r$) y por tanto, la viscosidad puede determinarse mediante la siguiente expresión:

$$\eta = \frac{K_i / K_d}{(n_2 / n_1 - 1)} \quad 2.6$$

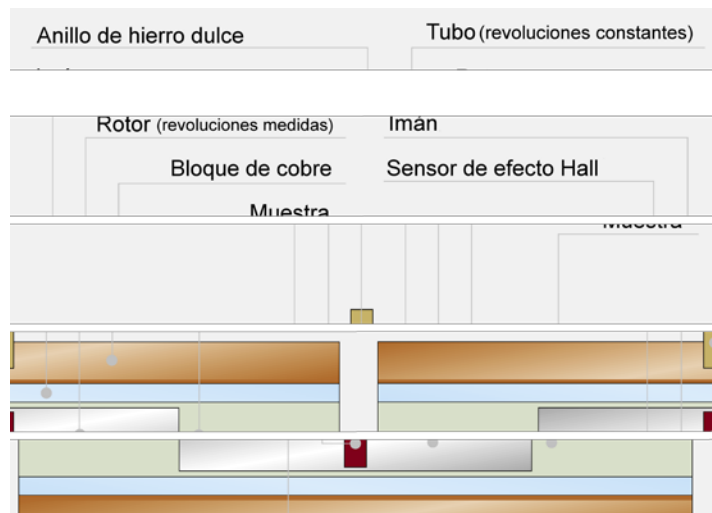


Figura 2.2. Celda de medida del Anton Paar Stabinger SVM3000

El método de calibración del equipo se realiza mediante líquidos suministrados por la casa comercial. Hemos estimado una incertidumbre del 1%. Este valor se ha obtenido determinando la viscosidad de dos líquidos de referencia de Cannon Instrument Comp., (S60 y N100).

2.3. VISCOSÍMETRO DE BOLA RODANTE RUSKA

El equipo que se ha utilizado en el transcurso de esta Tesis Doctoral para obtener la viscosidad de lubricantes modelo para sistemas de refrigeración, es un viscosímetro de bola rodante comercial adquirido a la empresa Ruska. Este aparato fue puesto en marcha en el Laboratorio de Propiedades Termofísicas en el año 2002. Se diseñó una línea de presión que se conectó al aparato y éste fue calibrado y utilizado por Pensado [3, 50-52] para el estudio de lubricantes tipo polioléster. En el año 2006, se decidió realizar algunas

modificaciones tanto sobre el montaje original, como sobre el proceso de calibración del mismo. Estas modificaciones se encuadran dentro de esta Tesis Doctoral y se especifican a continuación junto con una breve descripción del funcionamiento general del viscosímetro.

2.3.1. MONTAJE EXPERIMENTAL

El principio de funcionamiento es muy sencillo: una bola que rueda sobre la superficie de un tubo inclinado cuyo interior contiene el líquido cuya viscosidad se quiere determinar. La célula de medida (Figura 2.3) consiste en un tubo cilíndrico rodeado por un segundo tubo cilíndrico concéntrico al primero y de mayor diámetro, de tal manera que el líquido de medida llena tanto el interior como el exterior del tubo por el que rueda la esfera, evitando posibles distorsiones debidas a un gradiente de presión. Rodeando el tubo más grueso se encuentran las resistencias calefactoras. Entre las resistencias y la carcasa de acero que protege todo el conjunto se ha introducido material aislante para mejorar la termostatación de la célula. La carcasa de acero está anclada a la base de manera que permite que todo el sistema gire. Una conexión de alta presión cierra el extremo inferior del tubo cilíndrico, mientras que otra conexión, que contiene un solenoide, cierra el otro extremo. En el centro del solenoide se encuentra una barra metálica que se magnetiza, actuando como un tope magnético que retiene la bola mientras circula corriente por el mencionado solenoide. La posición del tope está controlada por una válvula de contacto.

Los elementos que se han modificado en la célula con respecto al montaje de Pensado et al. [3, 51], son la sonda de temperatura, las resistencias calefactoras y la adición de aislante entre las resistencias y la carcasa exterior de acero. En el montaje original, una única unidad de control se encargaba de controlar la temperatura y el tiempo de caída. La termostatación se realizaba mediante dos grandes resistencias de tipo collar recubiertas con material aislante, tal y como se puede ver en la Figura 2.4.

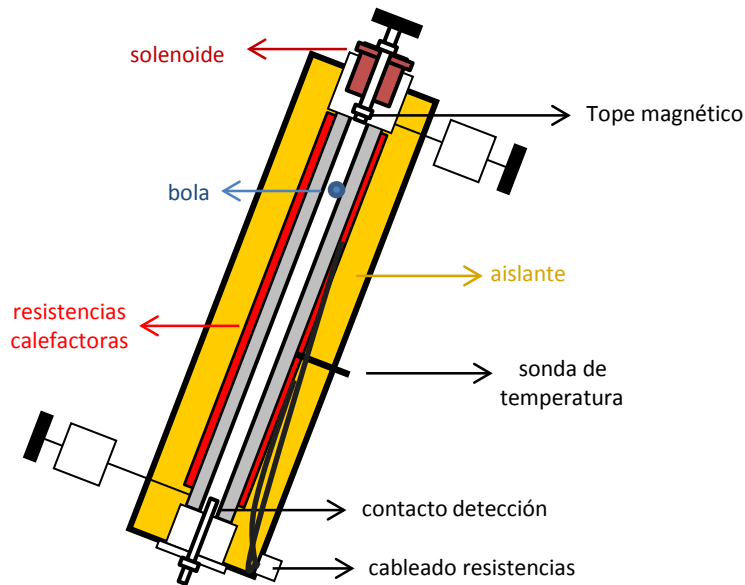


Figura 2.3. Célula de medida

En la Figura 2.5 se presenta un esquema del equipo una vez realizadas las modificaciones sobre el mismo. Está compuesto por la célula de medida, la unidad de medida del tiempo, la línea de presión con el manómetro y el nuevo transductor de presión, así como el nuevo sistema de control de la temperatura (la unidad de adquisición de datos, la fuente de alimentación y el ordenador).

Después de las modificaciones realizadas, la temperatura se regula mediante resistencias calefactoras y se mide mediante una sonda de platino (Pt-100) conectada a la unidad de adquisición de datos Agilent 34970 (Figura 2.5). El calibrado de la sonda fue realizado por el Laboratorio de Metrología y Calibración de Presión y Temperatura de la Universidad de Valladolid, con una precisión de ± 0.1 K en el rango de 273.15 a 423.15 K. La sonda de platino se encuentra en contacto con la pared externa de la cámara de medida. El proceso de control de la temperatura es el siguiente: la unidad Agilent 34970A, envía la lectura de temperatura (y de presión del transductor) al ordenador, que compara la temperatura que recibe con la registrada en el programa y envía la correspondiente señal

a la fuente de alimentación para que emita una corriente de determinada potencia hacia las resistencias calefactoras. Este sistema nos permite controlar la temperatura con una precisión de 0.1 K a la vez que minimiza los gradientes de temperatura en la célula. Para asegurar que en todo el interior del viscosímetro la temperatura sea homogénea, una vez

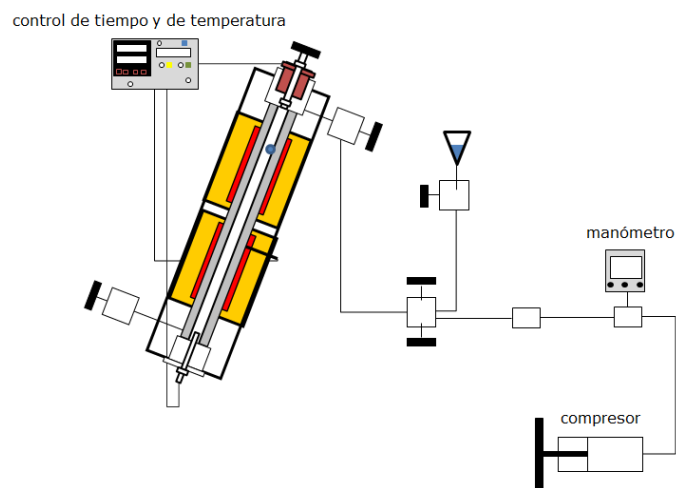


Figura 2.4. Montaje del viscosímetro de bola rodante previo a las modificaciones

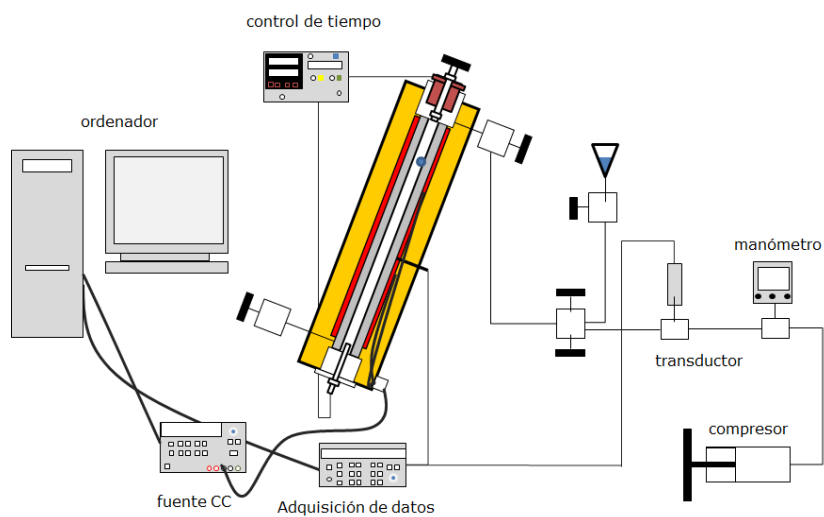


Figura 2.5. Esquema general del viscosímetro de bola rodante

alcanzada la temperatura de medida en el programa informático se esperan entre tres y cuatro horas hasta que se alcanza el equilibrio térmico.

La presión se regula por medio del compresor HiP 50-5.75-30 que permite operar hasta 200 MPa y se mide con un manómetro digital HBM PE300, que opera en el rango de 0.1 a 45 MPa y un transductor Druck PMP 4070 que opera en el rango 0.1 a 70 MPa. Ambos manómetros están calibrados con una precisión 0.02 MPa. Para optimizar el tiempo de caída también disponemos de un número de bolas de acero de distinto diámetro que varía entre 5.56 y 6.50 mm. La densidad de las bolas utilizadas es $\rho_{\text{sol}}=7.7709 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, valor prácticamente independiente de la presión y la temperatura.

Se ha mantenido el sistema de control del movimiento de la bola original: el tope magnético situado en la parte superior de la célula de medida (Figura 2.3) permite sostener la bola de acero. Al cortar el paso de corriente por el solenoide, la bola cae y se pone en marcha el cronómetro. En la parte inferior del tubo de medida se encuentra el contacto de detección, que detiene el cronómetro en el momento en que la bola lo alcanza. La reproducibilidad del tiempo de caída de la bola es del orden de 0.2 % en todo el rango de medida.

2.3.2. CALIBRACIÓN DEL EQUIPO

En trabajos anteriores realizados en este laboratorio [3, 50-52], se habían considerado dos ecuaciones de trabajo distintas en función de la viscosidad de los líquidos medidos. Para fluidos de baja viscosidad, la ecuación de calibración, y por tanto también de trabajo, tenía la forma [51]:

$$\eta(p, T) = a(T, p, \theta) + b(T, p, \theta)\Delta\rho\Delta t \quad 2.7$$

Así, se considera que la viscosidad dinámica, η , es una función lineal del tiempo Δt , que tarda la bola en rodar desde el extremo superior al extremo inferior del tubo para un ángulo θ dado, de la diferencia de densidad entre la bola y el fluido $\Delta\rho = \rho_{\text{bola}} - \rho_{\text{líquido}}$, y de dos parámetros de calibrado del aparato $a(T, p, \theta)$ y $b(T, p, \theta)$. El calibrado se realizó midiendo los tiempos de caída para el hexano, el heptano y el decano, para los que

existen datos de densidad y viscosidad en la literatura [21, 36, 54-56]. A partir de los parámetros obtenidos con estos líquidos se procedió a comprobar el procedimiento, determinando la viscosidad del tolueno [3], para el que existe una correlación de referencia propuesta por Assael et al. [57]. Los resultados obtenidos por Pensado et al. [52] permitieron verificar la validez de la técnica utilizada.

Para fluidos de viscosidad moderada, se consideraba $a(T,p,\theta) = 0$ en la ecuación de trabajo 2.7 de manera que

$$\eta(p,T) = b(T, p, \theta)\Delta\rho\Delta t \quad 2.8$$

El calibrado se llevó a cabo [3] utilizando los valores de viscosidad del dodecibenceno proporcionados por Et-Tahir et al. [58]. Para la verificación del calibrado Pensado et al. [52] utilizaron escualano para el que existían datos de viscosidades a distintas presiones y temperaturas en la literatura [59-62].

La estrategia adoptada en esta Tesis Doctoral para realizar las nuevas medidas fue ligeramente distinta. Debido a que los líquidos objeto de la misma son más viscosos y no existían datos de fluidos de referencia con grados de viscosidad similares y con la precisión suficiente en amplios rangos de presión y temperatura, se decidió hacer un acercamiento distinto al problema. Teniendo en cuenta los resultados de otros autores [63, 64] con viscosímetros de bola rodante, concluimos que para el rango de trabajo del equipo, los efectos de la presión sobre la bola de acero eran despreciables dentro de la incertidumbre del equipo, de manera que la ecuación de trabajo puede escribirse como

$$\eta(p,T) = K(T, \theta)\Delta\rho\Delta t \quad 2.9$$

Es decir, hemos considerado que la constante K es independiente de la presión. Para comprobar esta hipótesis se utilizaron los tiempos determinados previamente por Pensado et al. [52] para el dodecibenceno y el escualano. Se obtuvo el parámetro K a partir sólo de los datos de viscosidad de presión atmosférica de Et-Tahir et al. [58] para el dodecibenceno y, con los nuevos valores de K así obtenidos, se recalcularon las viscosidades del escualano obteniendo desviaciones medias relativas inferiores a 3.2% con

valores previos de la bibliografía [52, 60, 62, 65, 66]. Los resultados obtenidos confirmaron la hipótesis inicial, lo que permite realizar medidas en todo el rango de presión y temperatura partiendo de un calibrado realizado con un líquido de referencia de viscosidad conocida en el rango de temperaturas de trabajo y a presión atmosférica. Teniendo en cuenta la precisión en la temperatura, la presión y el tiempo de caída, y las incertidumbres en la densidad y viscosidad del fluido de referencia, así como el método de calibración, estimamos una incertidumbre expandida final del orden de 4% en las medidas de viscosidad dinámica.

2.4. BIBLIOGRAFÍA

1. Barrufet, M. A.; Setiadarma, A., Experimental viscosities of heavy oil mixtures up to 450 K and high pressures using a mercury capillary viscometer. *J. Petrol. Sci. Eng.* **2003**, *40*, 17-26.
2. Wazer, J. R. V.; Lyons, J. W.; Kim, K. Y.; Coldwell, R. E., *Viscosity and flow measurements*. Wiley, New York, 1996.
3. Pensado, A. S. Propiedades termofísicas a alta presión de lubricantes biodegradables y sus mezclas con CO₂. Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, 2007.
4. Couette, M., Étude sur le frottement des liquides. *Annales de Chimie et de Physique* **1890**, *21*, 433-510.
5. Agaev, N. A.; Golubev, I. F., *Gazoyaya Prom* **1963**, *8*, 50-53.
6. Naziev, Y. M.; Guseinov, S. O.; Badalov, Y. A., Dynamic viscosity of pure n-heptane and its binary mixtures with n-decane at high pressures. *Revue Roumaine de Chimie* **1975**, *20*, 55-60.
7. Kokal, S. L.; Habibi, B.; Maini, B. B., Novel capillary pulse viscometer for non-newtonian fluids. *Rev. Sci. Instrum.* **1996**, *67*, 3149-3157.
8. Wakeham, W.; Assael, M.; Marmur, A.; Coninck, J.; Blake, T.; Theron, S.; Zussman, E., Material properties: Measurement and data. En *Springer handbook of experimental fluid mechanics*, Tropea, C.; Yarin, A. L.; Foss, J. F., Eds. Springer Berlin Heidelberg, 2007; pp 85-177.
9. Newell, G. F., Theory of oscillation type viscometers v: Disk oscillating between fixed plates. *Z. Angew. Math. Phys.* **1959**, *10*, 160-174.
10. Wakeham, W. A.; Nagashima, A.; Sengers, J. V., *Experimental thermodynamics, measurement of the transport properties of fluids, vol III*. Blackwell: Oxford, 1991.
11. Krall, A. H.; Sengers, J. V.; Kestin, J., Viscosity of liquid toluene at temperatures from 25 to 150°C and at pressures up to 30 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **1992**, *37*, 349-355.

12. Brooks, R. F.; Day, A. P.; Richard, J. L.; Chapman, L. A.; Mills, K. C.; Queded, P. N., Measurement of viscosities of metals and alloys with an oscillating viscometer. *High Temp. - High Press.* **2001**, *33*, 73-82.
13. Welber, B., Damping of a torsionally oscillating cylinder in liquid helium at various temperatures and densities. *Phys. Rev.* **1960**, *119*, 1816.
14. Kashiwagi, H.; Makita, T., Viscosity of twelve hydrocarbon liquids in the temperature range 298–348 K at pressures up to 110 MPa. *Int. J. Thermophys.* **1982**, *3*, 289-305.
15. Diller, D. E.; Aragon, A. S.; Laesecke, A., Measurements of the viscosities of saturated and compressed liquid 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134a), 2,2-dichloro-1,1,1-trifluoroethane (R123) and 1,1-dichloro-1-fluoroethane (R141b). *Fluid Phase Equilib.* **1993**, *88*, 251-262.
16. Vieira dos Santos, F.; de Castro, C., Viscosity of toluene and benzene under high pressure. *Int. J. Thermophys.* **1997**, *18*, 367-378.
17. Daridon, J., Viscosity measurements of liquids under pressure by using the quartz crystal resonators. *Rev. Sci. Instrum.* **2011**, *82*, 095114-11.
18. Ash, D., C. ; Joyce, M. J.; Barnes, C.; Booth, J. C.; Jefferies, A., C., Viscosity measurement of industrial oils using the droplet quartz crystal microbalance. *Meas. Sci. Technol.* **2003**, *14*, 1955.
19. Doy, N.; McHale, G.; Newton, M. I.; Hardacre, C.; Ge, R.; MacInnes, J. M.; Kuvshinov, D.; Allen, R. W., Small volume laboratory on a chip measurements incorporating the quartz crystal microbalance to measure the viscosity-density product of room temperature ionic liquids. *Biomicrofluidics* **2010**, *4*, 014107-7.
20. Jakoby, B.; Klinger, F. P.; Svasek, P., A novel microacoustic viscosity sensor providing integrated sample temperature control. *Sens. Actuator A-Phys.* **2005**, *123-124*, 274-280.
21. Assael, M. J.; Oliveira, C. P.; Papadaki, M.; Wakeham, W. A., Vibrating-wire viscometers for liquids at high pressures. *Int. J. Thermophys.* **1992**, *13*, 593-615.
22. Pádua, A. A. H.; Fareleira, J. M. N. A.; Calado, J. C. G.; Wakeham, W. A., Validation of an accurate vibrating-wire densimeter: Density and viscosity of liquids over wide ranges of temperature and pressure. *Int. J. Thermophys.* **1996**, *17*, 781-802.
23. Etchart, I.; Jundt, J.; Harrison, C.; Goodwin, A. R. H.; Hsu, K., Operation of a vibrating wire viscometer with a wire radius of 0.207 mm in a fluid with nominal viscosity, at T = 289.1 K, of 1.581 pa·s at temperatures between (289.1 and 420.7) K and a pressure of 0.1 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52*, 1494-1496.
24. Retsina, T.; Richardson, S. M.; Wakeham, W. A., The theory of a vibrating-rod densimeter. *Applied Scientific Research* **1986**, *43*, 127-158.
25. Pádua, A.; Fareleira, J.; Calado, J.; Wakeham, W., Electromechanical model for vibrating-wire instruments. *Rev. Sci. Instrum.* **1998**, *69*, 2392-2399.
26. Caetano, F. J. P.; Correia da Mata, J. L.; Fareleira, J. M. N. A.; Oliveira, C. M. B. P.; Wakeham, W. A., Viscosity measurements of liquid toluene at low temperatures using a dual vibrating-wire technique. *Int. J. Thermophys.* **2004**, *25*, 1-11.
27. Retsina, T.; Richardson, S. M.; Wakeham, W. A., The theory of a vibrating-rod viscometer. *Applied Scientific Research* **1987**, *43*, 325-346.

28. Chen, S. S.; Wambsganss, M. W.; Jendrzeczyk, J. A., Added mass and damping of a vibrating rod in confined viscous fluids. *J. Appl. Mech.* **1976**, 43, 325-329.
29. Caetano, F. J. P.; Fareleira, J. M. N. A.; Oliveira, C. M. B. P.; Wakeham, W. A., New measurements of the viscosity vibrating wire technique. *J. Chem. Eng. Data* **2005**, 50, 1875-1878.
30. Caetano, F. J. P.; Fareleira, J. M. N. A.; Oliveira, C. M. B. P.; Wakeham, W. A., Viscosity of di-isodecylphthalate: A potential standard of moderate viscosity. *Int. J. Thermophys.* **2004**, 25, 1311-1322.
31. Caetano, F. J. P.; Fareleira, J. M. N. A.; Oliveira, C. M. B. P.; Wakeham, W. A., Validation of a vibrating wire viscometer: Measurements in the range of 0.5 to 135 mPa·s. *J. Chem. Eng. Data* **2005**, 50, 201-205.
32. Lundstrom, R.; Goodwin, A. R. H.; Hsu, K.; Frels, M.; Caudwell, D. R.; Trusler, J. P. M.; Marsh, K. N., Measurement of the viscosity and density of two reference fluids, with nominal viscosities at T = 298 K and p = 0.1 MPa of (16 and 29) mPa·s, at temperatures between (298 and 393) K and pressures below 55 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **2005**, 50, 1377-1388.
33. Jakeways, C. V.; Goodwin, A. R. H., The viscosity and density of 1-propene, 1,1,2,3,3,3-hexafluorooxidized, polyimide and polydimethylsiloxane at temperatures from (313 to 373) K and a pressure of 0.1 MPa. *J. Chem. Thermodynamics* **2005**, 37, 1093-1097.
34. Assael, M.; Papadaki, M., Measurements of the viscosity of n-heptane, n-nonane, and n-undecane at pressures up to 70 MPa. *Int. J. Thermophys.* **1991**, 12, 801-810.
35. Audonnet, F.; Pádua, A. A. H., Viscosity and density of mixtures of methane and n-decane from 298 to 393 K and up to 75 MPa. *Fluid Phase Equilib.* **2004**, 216, 235-244.
36. Oliveira, C.; Wakeham, W., The viscosity of five liquid hydrocarbons at pressures up to 250 MPa. *Int. J. Thermophys.* **1992**, 13, 773-790.
37. Peleties, F.; Trusler, J. P. M., Viscosity of liquid di-isodecyl phthalate at temperatures between (274 and 373) K and at pressures up to 140 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **2011**, 56, 2236-2241.
38. Borisov, V. B., The equation for a falling-cylinder viscometer. *High Temp.* **2000**, 36, 310-315.
39. Mustafaev, M. R., A new design of falling-weight viscometer and its calculation equation. *High Temp.* **2000**, 38, 124-130.
40. Ducoulombier, D.; Zhou, H.; Boned, C.; Peyrelasse, J.; Saint-Guirons, H.; Xans, P., Pressure (1-1000 bars) and temperature (20-100°C) dependence of the viscosity of liquid hydrocarbons. *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 1692-1700.
41. Yoshimura, M.; Boned, C.; Galliero, G.; Bazile, J.-P.; Baylaucq, A.; Ushiki, H., Influence of the chain length on the dynamic viscosity at high pressure of some 2-alkylamines: Measurements and comparative study of some models. *Chem. Phys.* **2010**, 369, 126-137.
42. Harris, K. R., Temperature and pressure dependence of the viscosities of 2-ethylhexyl benzoate, bis(2-ethylhexyl) phthalate, 2,6,10,15,19,23-hexamethyltetracosane (squalane), and diisodecyl phthalate. *J. Chem. Eng. Data* **2009**, 54, 2729-2738.

43. Bair, S., A routine high-pressure viscometer for accurate measurements to 1 GPa. *Tribol. Trans.* **2004**, *47*, 356-360.
44. Dindar, C.; Kiran, E., Reliable method for determination of the velocity of a sinker in a high-pressure falling body type viscometer. *Rev. Sci. Instrum.* **2002**, *73*, 3664-3670.
45. Krahn, U. G.; Luft, G., Viscosity of several liquid hydrocarbons in the temperature range 298-453 K at pressures up to 200 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **1994**, *39*, 670-672.
46. Krahn, U. G.; Gerhard, L., Viscosity of mixture of liquid hydrocarbons with ethene in the temperature range 298-453 K at pressures up to 200 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **1994**, *39*, 673-678.
47. Sawamura, S.; Takeuchi, N.; Kitamura, K.; Taniguchi, Y., High pressure rolling-ball viscometer of a corrosion-resistant type. *Rev. Sci. Instrum.* **1990**, *61*, 871-873.
48. Estrada-Baltazar, A.; Iglesias-Silva, G. A.; Barrufet, M. A., Experimental liquid viscosities of decane and octane + decane from 298.15 to 373.15 K and up to 25 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **1998**, *43*, 441-446.
49. Hernández-Galván, M. A.; García-Sánchez, F.; Macías-Salinas, R., Liquid viscosities of benzene, n-tetradecane, and benzene + n-tetradecane from 313 to 393 K and pressures up to 60 MPa: Experiment and modeling. *Fluid Phase Equilib.* **2007**, *262*, 51-60.
50. Pensado, A. S.; Comuñas, M. J. P.; Fernández, J., Relationship between viscosity coefficients and volumetric properties: Measurements and modeling for pentaerythritol esters. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 9171-9183.
51. Pensado, A. S.; Comuñas, M. J. P.; Lugo, L.; Fernández, J., Experimental dynamic viscosities of 2,3-dimethylpentane up to 60 MPa and from (303.15 to 353.15) K using a rolling-ball viscometer. *J. Chem. Eng. Data* **2005**, *50*, 849-855.
52. Pensado, A. S.; Comuñas, M. J. P.; Lugo, L.; Fernández, J., High-pressure characterization of dynamic viscosity and derived properties for squalane and two pentaerythritol ester lubricants: Pentaerythritol tetra-2-ethylhexanoate and pentaerythritol tetranonanoate. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 2394-2404.
53. Novotny-Farkas, W. B. F.; Stabinger, H.; Belitsch, W., The Stabinger viscometer a new and unique instrument for oil service laboratories. Anton Paar.
54. Cibulka, I., Saturated liquid densities of 1-alkanols from C1 to C10 and n-alkanes from C5 to C16: A critical evaluation of experimental data. *Fluid Phase Equilib.* **1993**, *89*, 1-18.
55. Cibulka, I.; Hnedkovsky, L., Liquid densities at elevated pressures of n-alkanes from c5 to c16: A critical evaluation of experimental data. *J. Chem. Eng. Data* **1996**, *41*, 657-668.
56. Cibulka, I.; Takagi, T., P- ρ -T data of liquids: Summarization and evaluation. 5. Aromatic hydrocarbons. *J. Chem. Eng. Data* **1999**, *44*, 411-429.
57. Assael, M. J.; Avelino, H. M. T.; Dalaouti, N. K.; Fareleira, J. M. N. A.; Harris, K. R., Reference correlation for the viscosity of liquid toluene from 213 K to 373 K at pressures to 250 MPa. *Int. J. Thermophys.* **2001**, *22*, 789-799.
58. Et-Tahir, A.; Boned, C.; Lagourette, B.; Xans, P., Determination of the viscosity of various hydrocarbons and mixtures of hydrocarbons versus temperature and pressure. *Int. J. Thermophys.* **1995**, *16*, 1309-1334.

59. Bair, S.; McCabe, C.; Cummings, P., Calculation of viscous EHL traction for squalane using molecular simulation and rheometry. *Tribol. Lett.* **2002**, *13*, 251-254.
60. Kuss, E.; Golly, H., Das viskositäts-druckverhalten von gas-flüssigkeitslösungen. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 131-138.
61. Kumagai, A.; Takahashi, S., Viscosity and density of liquid mixtures of n-alkanes with squalane. *Int. J. Thermophys.* **1995**, *16*, 773-779.
62. Kumagai, A.; Tomida, D.; Yokoyama, C., Measurements of the liquid viscosities of mixtures of n-butane, n-hexane, and n-octane with squalane to 30 MPa. *Int. J. Thermophys.* **2006**, *27*, 376-393.
63. Izuchi, M.; Nishibata, K., A high pressure rolling-ball viscometer up to 1 GPa. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1986**, *25*, 1091-1096.
64. King Jr, H. E.; Herbolzheimer, E.; Cook, R. L., The diamond-anvil cell as a high-pressure viscometer. *J. Appl. Phys.* **1992**, *71*, 2071-2081.
65. Tomida, D.; Kumagai, A.; Yokoyama, C., Viscosity measurements and correlation of the squalane + CO₂ mixture. *Int. J. Thermophys.* **2007**, *28*, 133-145.
66. Ciotta, F.; Maitland, G.; Smietana, M.; Trusler, J. P. M.; Vesovic, V., Viscosity and density of carbon dioxide + 2,6,10,15,19,23-hexamethyltetracosane (squalane). *J. Chem. Eng. Data* **2009**, *54*, 2436-2443.

3. VISCOSIMETRÍA DE BOLA RODANTE: RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados experimentales de viscosidad obtenidos para dos líquidos potencialmente utilizables como fluidos de referencia para calibración de viscosímetros a alta presión, el diisodecilftalato (DIDP) y el di (2-etilhexil) sebacato (DEHS). Las medidas a presión han sido realizadas en el intervalo 303.15 a 373.15 K y hasta 60 MPa, en el caso del DIDP. En el caso del DEHS, las medidas a presión se han llevado a cabo en el intervalo 298.15 a 398.15 K y hasta 60 MPa. Asimismo también se presentan los resultados obtenidos para cinco lubricantes modelo proporcionados por Croda para uso en equipos de refrigeración que trabajan con CO₂ como refrigerante. Estos líquidos son dos dipentaeritritol ésteres (DiPEC5 y DiPEC7), así como tres polipropilenglicoles, dos de ellos dimetilpoliéteres (PAG1 y PAG2) y el otro un metilpoliéter (PAG3). Estos cinco líquidos han sido medidos en el rango 303.15 a 373.15 K y hasta 60 MPa. También se ha calculado el valor de sus coeficientes de viscosidad-presión y de viscosidad-temperatura, así como el índice de viscosidad. Estas propiedades son relevantes para la caracterización de los mismos de cara a su uso por parte de la industria. Por último, se ha aplicado el modelo de escalado termodinámico, que proporciona información sobre el comportamiento termodinámico y de transporte del fluido.

3.1. FLUIDOS DE REFERENCIA PARA VISCOSIDADES MODERADAS

En metrología se distinguen distintos tipos de materiales de referencia denominados primarios, secundarios y “de trabajo” [1]. Una referencia primaria tiene la mayor calidad metrológica, mientras que una referencia secundaria es una cuyo valor se fija por comparación con la primaria. Los materiales de referencia “de trabajo” se usan con los siguientes propósitos [1]:

- para calibrar instrumentos
- para comprobar el funcionamiento de un instrumento o la habilidad de su operador
- para proporcionar un medio de control de calidad
- para garantizar la consistencia de la cantidad de los materiales intercambiados en el comercio en o entre estados

Existen además los llamados materiales de referencia certificados [1], que suelen ser aceites no higroscópicos que deben ser utilizados dentro de unos períodos de tiempo estrictos [2, 3]. Para trazar la viscosidad de estos líquidos con respecto a la del agua se emplean una serie de viscosímetros capilares. Los rangos de viscosidad de estos capilares se superponen de modo que se compara el primer viscosímetro usado con el siguiente, y así sucesivamente hasta llegar al último necesario para medir la viscosidad del líquido deseado. Esto provoca un aumento en la incertidumbre de la medida con cada nuevo capilar utilizado [1]. En esta tesis doctoral hemos usado materiales de referencia certificados de la empresa Cannon Instrument Comp., en concreto S20 y N100.

En la actualidad, el único estándar primario de viscosidad internacionalmente reconocido es el valor del agua a 293.15 K y presión atmosférica. No existe ninguna otra referencia aceptada e incluso la del agua se encuentra bajo verificación en lo que concierne a su incertidumbre [1]. La búsqueda de nuevos líquidos puros fácilmente accesibles, que puedan servir como fluidos de referencia de trabajo para calibrar viscosímetros, ha dado lugar a diversas iniciativas en los últimos años en el seno de la IATP

(International Association on Transport Properties) anteriormente Subcommittee of Transport Properties of Commission I.2 de la International Union of Pure and Applied Chemistry. Es importante disponer no sólo de datos de viscosidad a presión atmosférica, sino también a mayores presiones para poder llevar a cabo correctamente el calibrado de distintos tipos de viscosímetros. En las últimas décadas se han estudiado varios líquidos que cubren en general bajas viscosidades y presiones. Así se han publicado valores de viscosidad recomendados para tolueno en el rango 213 a 373 K hasta 250 MPa [4] y entre 210 y 400 K a lo largo de la curva de saturación [5], así como para ciclopentano [6] en el intervalo 220 a 310 K hasta 25 MPa. Las viscosidades más altas medidas son 5.6 mPa·s para el primero y 1.5 mPa·s para el segundo. Para viscosidades más elevadas, del orden de 38 mPa·s a 313 K y presión atmosférica, se han propuesto valores de referencia a presión atmosférica para el DIDP [2]. Diferentes autores [7-9] han considerado también, en el entorno de estas viscosidades, otros líquidos como el 2-etilhexil benzoato (EHB), el di (2-etilhexil) sebacato (DEHS), el escualano (SQN) o el di (2-etilhexil) ftalato (DEHP).

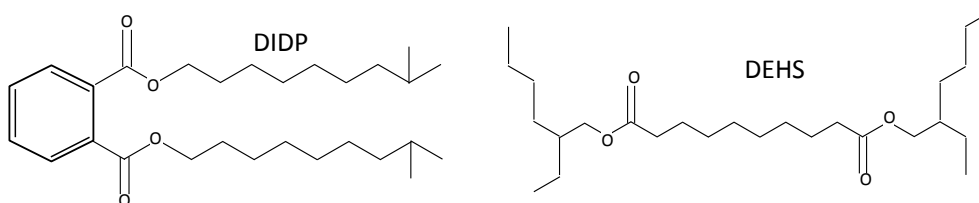


Figura 3.1. Estructuras de diisodecilftalato y de di (2-etilhexil) sebacato

Las ventajas del DIDP (Figura 3.1) para su uso como fluido de referencia son sus bajas presiones de vapor y su estabilidad química. Sin embargo, resulta de particular importancia asegurar la homogeneidad de las muestras que se van a utilizar como referencia. Cuando se usan fluidos puros, debe procurarse que las muestras sean de la mayor pureza posible, puesto que la viscosidad puede variar sustancialmente con una pequeña cantidad de impurezas. La variación entre las medidas de dos muestras diferentes de un mismo fluido orgánico puro procedentes de distintas fuentes comerciales, puede variar más de un 2% entre laboratorios [1]. Las muestras comerciales

de DIDP son mezcla de ésteres de ftalato de una amplia variedad de isómeros de isodecanol y por tanto varía ligeramente en cada lote sintetizado. Esto supone un problema de cara a su adopción como estándar. Además es probable que su principal fabricante deje de sintetizarlo. Por otro lado, el DEHS (Figura 3.1) tiene como ventajas que es químicamente estable, tiene presiones de vapor bajas y se usa comúnmente como fluido de transmisión de presión. Si bien, comparado con el DIDP, su viscosidad es inferior y la pureza de las muestras comerciales no tan alta (Tabla 1.4).

Los datos de viscosidad a presión disponibles en la literatura para el DIDP y el DEHS se resumen en la Tabla 3.1. En el artículo titulado *Study of the effects of pressure on the viscosity and density of diisodecyl phthalate* [9] publicado en la revista *The Journal of Chemical Thermodynamics*, hemos proporcionado nuevos datos de viscosidad a presión para el DIDP. En el mismo año, Harris [8] publicó un artículo con nuevos valores experimentales del DIDP. Al comparar los valores que se obtienen con la correlación de nuestros datos [9] para la muestra B (mismo lote K2213262) con los publicados por este autor dentro de nuestro rango de medida, se obtiene una AAD de 0.8% con una DM de 2.6%.

En el artículo *Experimental density and viscosity measurements of di(2ethylhexyl)sebacate at high pressure* publicado en la revista *The Journal of Chemical Thermodynamics*, hemos aportado nuevas medidas de viscosidad a presión para DEHS [10]. Para este compuesto hemos propuesto una correlación global de uso potencial para la industria, para ello se han usado, además de nuestros datos, resultados publicados con anterioridad por otros autores [11-14], que cubren el rango de 273 a 491 K y hasta 1.1 GPa. Hemos encontrado recientemente datos de viscosidad a presión para el DEHS publicados por Hata y Tamoto [15] (ver Tabla 3.1). Al comparar estos datos con la correlación propuesta [10], se obtiene una AAD de 4.1% y una MD de 18%. Hata y Tamoto [15] han publicado datos a cuatro temperaturas, de ellas, con las dos más bajas de 295.55 K y 313.15 K se obtiene una AAD de 1.9% y una MD de 4.2%. Las desviaciones con la correlación aumentan notablemente para las dos temperaturas más altas de 373.15 K y

423.15 K, a partir de los 150 MPa. Por encima de 373 K, los datos disponibles para realizar la correlación del DEHS provienen de una isoterma a 491.5 K de ASME [11], del año 1953. En nuestra correlación existían un número considerablemente mayor de datos a bajas temperaturas que a altas. Esto pone de manifiesto el interés de los estudios de viscosidad a presión para fluidos de viscosidad moderada, que permitan mejorar el conocimiento de su comportamiento viscoso en amplios rangos de presión y temperatura.

Tabla 3.1. Datos disponibles en la literatura para DIDP y DEHS

Fuente	Técnica	Rango T / K	Rango P / MPa
<i>DIDP</i>			
Al-Motari et al. [16]	Hilo vibrante	298 – 423	0.1 - 70
Harris y Bair [7]	Caída de cuerpo	273 – 373	0.1 - 1000
Peleties y Trusler [17, 18]	Hilo vibrante	298 – 373	0.1 - 140
Paredes [9]	Bola rodante	303 - 373	0.1 - 60
Harris [8]	Caída de cuerpo	298 – 348	0.1 - 90
<i>DEHS</i>			
ASME Report [11]	Caída de cuerpo	273 - 491	0.1 - 1027
Rein et al. [19]	Cristal de cuarzo	298	0.1 - 500
Nishibata e Izuchi [20]	Bola rodante	279 - 333	0.1 - 800
Vergne [12]	Caída de cuerpo	293 – 298	0.1 - 500
King et al. [13]	Bola rodante	295	0.1 - 1100
Bair [14]	Caída de cuerpo	293 - 373	0.1 - 1200
Hata y Tamoto [15]	Bola rodante	295 - 423	0.1 - 320
Paredes [10]	Bola rodante	298 -398	0.1 - 60

3.2. LUBRICANTES SINTÉTICOS DE TIPO ÉSTER Y POLIGLICOL

El interés del Laboratorio de Propiedades Termofísicas en el estudio de estos lubricantes surge a raíz de su uso potencial en sistemas de refrigeración que utilicen dióxido de carbono como refrigerante. El uso de dióxido de carbono en lugar de CFCs y HFCs, se debe a los compromisos adoptados en el Protocolo de Kyoto con respecto al uso de fluidos de bajo potencial de efecto invernadero. Para que este objetivo se haga realidad, es preciso no sólo modificar el diseño de los circuitos de refrigeración sino también buscar lubricantes compatibles con el dióxido de carbono que aporten la protección necesaria a las partes móviles de los equipos. La mayoría de estudios

existentes [21, 22] se centran en lubricantes tipo éster o tipo polialquilenglicol (PAG) ya que el CO₂ no es suficientemente miscible en otro tipo de aceites [23].

Los lubricantes tipo éster son una de las mejores opciones de lubricantes sintéticos para el refrigerante CO₂ debido a su biodegradabilidad respecto de los aceites minerales, excelentes propiedades lubricantes, buena estabilidad térmica y miscibilidad con el CO₂. Los poliolésteres utilizados en refrigeración se sintetizan a partir de dipentaeritritol, pentaeritritol, trimetilolpropano o neopentilglicol. Pensado et al. [24-27] han estudiado la viscosidad a presión de cuatro ésteres de pentaeritritol (PE) y sus mezclas con CO₂. Sin embargo, la notable solubilidad del CO₂ en los aceites tipo POE [28-30] hace que la viscosidad del lubricante en el compresor disminuya. Esto puede producir el deterioro del compresor debido al desgaste por falta de lubricación, por ello es recomendable utilizar lubricantes tipo éster de viscosidad más elevada, ya que aunque se están haciendo estudios con aditivos antidesgaste no han dado todavía buenos resultados. Por ello, siguiendo las sugerencias que nos indicó Randles, ingeniero de la empresa Croda, elegimos estudiar dos dipentaeritritol ésteres (DiPE) (Figura 3.2), más viscosos que los PEs ya analizados por Pensado et al. [24, 25]. Esto nos permite obtener resultados de lubricantes para un amplio rango de viscosidades, dentro de la familia de los poliolésteres.

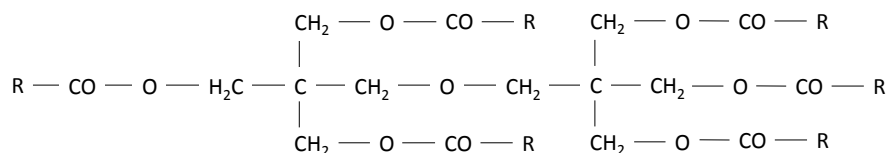


Figura 3.2. Estructura básica de un DiPE

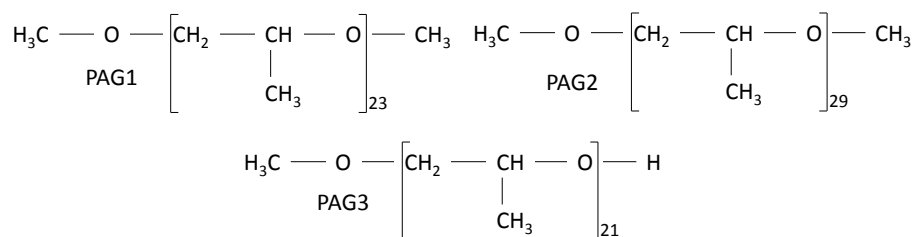


Figura 3.3. Estructuras de los tres PAGs analizados

Por otra parte, los lubricantes tipo polialquilenglicol son muy utilizados en los sistemas de aire acondicionado para automóviles. Podemos distinguir tres tipos: los no alquilados (mantienen sus dos grupos hidroxilo terminales) y son altamente higroscópicos; los alquilados simples (mantienen un grupo terminal hidroxilo, mientras que el otro es sustituido por un alcoxilo), menos higroscópicos que los anteriores y los doblemente alquilados (con dos grupos alcoxilo terminales) que son los más utilizados en los equipos para automóviles por ser menos higroscópicos, más estables, más compatibles con diversos materiales y producir menos espuma [23]. Randles nos aconsejó investigar aquellos que contienen derivados del monómero óxido de propileno, porque son menos miscibles en agua. Se decidió investigar las propiedades de tres PAGs, dos de ellos doblemente alquilados con distinto número de monómeros en su cadena y un tercero con una alquilación simple (Figura 3.3).

En nuestro artículo titulado *Experimental Dynamic Viscosities of Dipentaerythritol Ester Lubricants at High Pressure* [31] publicado en la revista *Journal of Chemical and Engineering Data*, hemos proporcionado nuevos datos de viscosidad a presión para dipentaeritritol hexapentanoato (DiPEC5) y dipentaeritritol hexaheptanoato (DiPEC7). En el artículo *How Pressure Affects the Dynamic Viscosities of Two Poly(propylene glycol) Dimethyl Ether Lubricants* [32] publicado en la misma revista, hemos aportado nuevas medidas de viscosidad a presión para el PAG1 y PAG2. Mientras que en el artículo *Pressure–Viscosity Coefficients for Polyalkylene Glycol Oils and Other Ester or Ionic Lubricants* [33] de la revista *Tribology Letters* hemos publicado datos de viscosidad a presión para el PAG3.

3.3. CORRELACIONES Y MODELOS DE VISCOSIDAD

Una vez realizados los ensayos experimentales a temperaturas y presiones concretas, el siguiente paso en la caracterización de los líquidos bajo estudio es el de buscar una ecuación que correlacione las tres magnitudes implicadas (viscosidad, temperatura y presión), de modo que pasemos de tener una serie de datos discretos a disponer de una superficie continua de valores dentro del rango de medida $\eta(T,p)$. Esto

permite no sólo interpolar la viscosidad para cualquier par (p, T) dentro de los potencialmente válidos, sino que además da acceso al cálculo del coeficiente de viscosidad-presión, α , del coeficiente universal de viscosidad presión, α_{film} y del coeficiente de viscosidad-temperatura, β .

3.3.1. ECUACIONES DE CORRELACIÓN

La ecuación más empleada para correlacionar datos de viscosidad a presión atmosférica es la conocida como VFT (Vogel [34], Fulcher [35] y Tamman [36]). Esta ecuación se puede obtener haciendo algunas suposiciones [37, 38] a partir de la teoría de Adam-Gibbs de entropía configuracional [39]. Su expresión es la siguiente:

$$\eta(T) = A \exp\left(\frac{B}{T-C}\right) = A \exp\left(\frac{DT_0}{T-T_0}\right) \quad 3.1$$

siendo D el índice de fragilidad (o parámetro de Angell) y T_0 la temperatura de Vogel. El éxito de esta ecuación en amplios rangos de temperatura para condiciones isobáricas ha impulsado a distintos autores a intentar extenderla para dar cuenta del cambio de la viscosidad con la presión. De esta manera, una de las modificaciones propuestas es la publicada por Comuñas et al. [40] y que tiene la siguiente forma:

$$\eta(p, T) = A \left(\frac{p+E}{p_{\text{ref}}+E}\right)^F \exp\left(\frac{B}{T-C}\right) \quad 3.2$$

donde

$$E = E_0 + E_1T + E_2T^2 \quad 3.3$$

Los parámetros A , B y C se determinan a través de un ajuste preliminar de la viscosidad en función de la temperatura a la presión de referencia, y los coeficientes F , E_0 , E_1 y E_2 se ajustan a los valores de viscosidad a presión diferente de la de referencia. En la ecuación 3.2, los parámetros $C = T_0$, $B = T_0D$ son independientes de la presión, mientras que el término pre-exponencial depende tanto de la temperatura como de la presión. No obstante, varios investigadores observaron que la temperatura de Vogel T_0 , aumenta con

la presión cuando se estudian los tiempos de relajación con una ecuación VFT [41-45]. En cuanto al índice de fragilidad para algunos autores no depende de la presión [46, 47], pero si lo hace para otros [48, 49]. Teniendo en cuenta estas consideraciones, Harris et al. [32, 49, 50] correlacionan los datos de viscosidad con otras dos modificaciones de la ecuación VFT [50], que tienen por objeto incluir la dependencia de la viscosidad con la presión:

$$\eta = \exp\left(a' + b' p + \frac{c' + d' p + e' p^2}{T - T_0}\right) \quad 3.4$$

$$\eta = \exp\left(a'' + b'' p + \frac{DT_0(p)}{T - T_0(p)}\right) \quad 3.5$$

donde

$$T_0(p) = x + yp + zp^2 \quad 3.6$$

En la ecuación 3.4, el índice de fragilidad depende de la presión, cumpliendo la relación $D = (c' + d'p + e'p^2)/T_0$, mientras que en la ecuación 3.5, D es constante y T_0 es el parámetro que varía con la presión según la función polinómica de la ecuación 3.6.

Para comprobar la bondad del ajuste de estas correlaciones es útil definir unas cantidades que nos permiten comparar los resultados obtenidos con unas y otras. De manera que, si η_{exp} es el valor de la viscosidad determinada experimentalmente, y η_{cal} el valor de referencia, para cada par $(\eta_{\text{exp}}, \eta_{\text{cal}})$ podemos definir la desviación relativa como:

$$\text{Dev}(i) = 100 \left(1 - \left(\frac{\eta_{\text{cal}}}{\eta_{\text{exp}}} \right) \right) \quad 3.7$$

la desviación media absoluta porcentual, AAD.

$$\text{AAD} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\text{Dev}(i)| \quad 3.8$$

la desviación media porcentual, Bias.

$$\text{Bias} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \text{Dev}(i) \quad 3.9$$

y la desviación máxima absoluta porcentual, MD.

$$MD = Máx|Dev(i)| \quad 3.10$$

Atendiendo a estas definiciones, vemos que la desviación media absoluta porcentual, AAD, informa de si los datos experimentales están más o menos próximos a los valores usados como referencia, el Bias muestra la distribución de los puntos experimentales, de manera que si siempre son superiores a los valores de referencia, Bias = AAD, en el caso contrario Bias = -AAD. Un indicador de la calidad de la correlación es cuando $|Bias| \leq AAD$, lo que significa que hay valores superiores e inferiores a los de referencia, siendo el caso más favorable, Bias = 0. La desviación máxima absoluta porcentual, MD, indica la desviación más alta existente entre las series de valores.

Las ecuaciones 3.1-3.10, han sido usadas extensamente en los artículos publicados dentro del marco de esta Tesis Doctoral [9, 10, 31-33]. Particularmente, en el caso del DEHS se ha utilizado otra ecuación similar a la ecuación 3.4, pero añadiendo más factores dependientes de la presión, con la intención de correlacionar los datos de la literatura junto con los nuestros y obtener así una correlación general, válida en un amplio rango de presión y temperatura.

3.3.2. ESCALADO TERMODINÁMICO

El concepto de escalado termodinámico supone una elegante manera de examinar la dependencia de la viscosidad con la temperatura y la densidad, en particular para líquidos que forman vidrios y para los altamente viscosos [51, 52]. Uno de los enfoques más exitosos para clasificar las propiedades dinámicas de los líquidos es expresarlas como una función de la densidad, ρ , y la temperatura, T , a través de la relación

$$x(T, \rho) = F(\rho^\gamma/T) \quad 3.11$$

donde x es la magnitud dinámica a considerar, es decir el tiempo de relajación estructural, τ , la viscosidad, η , el coeficiente de autodifusión D , o la conductividad eléctrica, σ . El

coeficiente γ se conoce como parámetro de escalado y cuantifica la importancia relativa de la densidad y la temperatura en la dinámica del sistema. Su valor refleja la magnitud de las fuerzas inter e intramoleculares y también la contribución de los modos moleculares, tales como vibraciones y torsiones, siendo su valor menor cuanto más intensas son las fuerzas existentes. Así, para fluidos de moléculas pequeñas con interacciones dispersivas como el hexano y el 2,3 dimetilpentano, γ es mayor que 11 [52, 53], lo que muestra que la densidad juega un papel mucho más relevante que la temperatura. Para líquidos iónicos y alcoholes cortos, γ toma valores entre 1 y 3.6, lo que indica que la temperatura es más relevante que en los compuestos anteriores debido a interacciones coulombianas y por puente de hidrógeno. Por lo tanto, el exponente γ conecta los comportamientos termodinámicos y de transporte.

Ashurst y Hoover [54, 55] ya habían propuesto en 1975, un método de escalado para propiedades de transporte a partir de simulación molecular, utilizando variables reducidas y obteniendo para la viscosidad residual reducida una dependencia con una única variable compuesta por la densidad y la temperatura (también reducidas). Casalini et al. [56] dedujeron, mediante una modificación del modelo de entropía de Avramov [57, 58] de la dinámica de transición vítrea, una expresión para la función F de la ecuación

3.11. Llegando a la siguiente relación para el tiempo de relajación [56]:

$$\log[\tau(T, \nu)] = \log(\tau_0) + \left(\frac{B}{T\nu^{\gamma_g}} \right)^D \quad 3.12$$

Expresión que también se puede deducir a partir de la teoría de fluctuaciones termodinámicas de Landau-Lifshitz [59] aplicada a un subsistema sometido a fluctuaciones suficientes que pueden reorganizarlo, independiente del entorno, llevándolo a un flujo viscoso [60]. Roland y Casalini [61] aplicaron la ecuación anterior en la forma:

$$\tau(T, \nu) = \tau_0 \exp\left(\frac{A}{T\nu^{\gamma}} \right)^{\phi} \quad 3.13$$

a 14 líquidos que forman sólidos vítreos, obteniendo la relación $\phi\gamma = 17.9 \pm 3.7$ [61]. Pensado et al. [52] han propuesto utilizar una ecuación similar para describir el comportamiento viscoso de distintos líquidos:

$$\eta(T, \nu) = \eta_0 \exp\left(\frac{A}{T\nu^\gamma}\right)^\phi \quad 3.14$$

con objeto de verificar la superposición de la viscosidad a distintos tipos de fluidos, tales como alcanos lineales y ramificados, lubricantes de tipo pentaeritrol éster, líquidos polares, fluidos asociados y líquidos iónicos. Un ejemplo del escalado termodinámico se puede ver en la Figura 3.4 para el lubricante PAG3. Asimismo, Roland, Casalini y Bair [51, 62] también han analizado el escalado termodinámico para algunos líquidos iónicos y moleculares. Los estudios realizados indican que para líquidos fuertemente asociados mediante enlaces de hidrogeno, como puede ser el agua, la superposición no se produce. En el caso del agua, las curvas de la viscosidad frente a la densidad presentan un mínimo, lo que imposibilita la existencia de un único parámetro de escalado [52].

En los artículos sobre los DiPEs [31], sobre los dos PAGs [32] y sobre el DEHS [10], hemos publicado los valores del parámetro de escalado. Encontramos la siguiente relación: PAG2 (4.25)>PAG1 (4.15)>DEHS (4.08)>PAG3 (3.85)>DiPEC5 (3.20)>DiPEC7 (3.10).

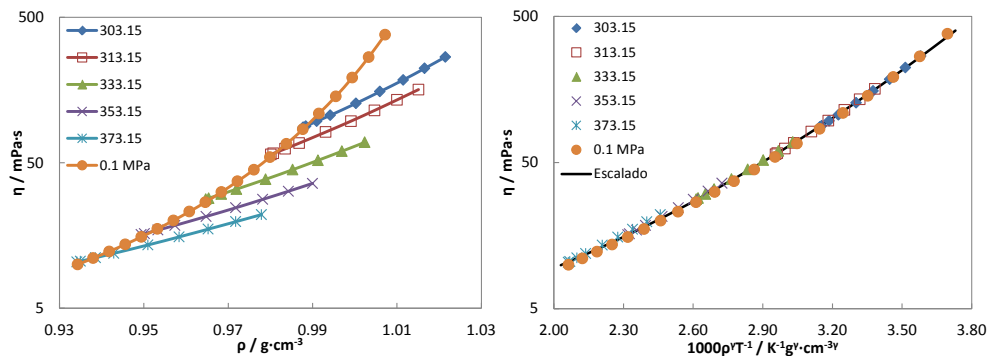


Figura 3.4. Efecto del escalado termodinámico para el PAG3 ($\gamma=3.85$)

3.4. COEFICIENTES DE VISCOSIDAD Y ESPESOR EN LUBRICACIÓN EHL

El índice de viscosidad (VI) da cuenta de la dependencia de la viscosidad cinemática con la temperatura. Cuanto mayor es el índice de viscosidad menor es el cambio de la viscosidad con la temperatura y por tanto, menos varían las condiciones de lubricación frente a cambios en la temperatura de operación de la maquinaria. Su método de cálculo está establecido en la norma ASTM D2270 [63]. Para la determinación del mismo es necesario conocer los valores de la viscosidad cinemática de la muestra del fluido a 313.15 y a 373.15 K. Estos valores son comparados con los de fluidos de referencia a los que se les asignan valores de VI de 0 y 100. El viscosímetro Stabinger SVM3000, posee un modo de medida que facilita el valor del índice de viscosidad siguiendo esta norma. La ecuación para este cálculo es:

$$VI = \frac{L-U}{L-H} 100 \quad 3.15$$

siendo, U = viscosidad cinemática en $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ de la muestra de aceite a 313.15 K, L = viscosidad cinemática en $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a 313.15 K de un aceite estándar con un valor VI de cero, y que a 373.15 K tiene la misma viscosidad que el de la muestra de aceite, H = viscosidad cinemática en $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a 313.15 K de un aceite estándar con un valor VI de cien, y que a 373.15 K tiene la misma viscosidad que el de la muestra de aceite.

Esta ecuación es válida para lubricantes con un VI menor de 100, es decir con $U < H$. En el caso de que la viscosidad cinemática a 373.15 K sea superior a $70 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, deben usarse otras correlaciones especificadas en la norma para obtener los valores correspondientes de L y H . Para fluidos con un VI mayor, la ecuación de cálculo es:

$$VI = \frac{10^n - 1}{0.00715} + 100 \quad 3.16$$

donde

$$n = \frac{\log H - \log U}{\log Y} \quad 3.17$$

siendo Y = viscosidad cinemática en $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ de la muestra de aceite a 373.15 K.

Este índice es muy utilizado por parte de los ingenieros a la hora de valorar la idoneidad de un lubricante para una aplicación concreta. Tanto es así, que el VI junto con el grado de viscosidad, son las dos características más importantes que los formuladores deben proporcionar al usuario final. Otra manera de indicar cómo varía la viscosidad con la temperatura es mediante el coeficiente de viscosidad-temperatura, β . Aunque este coeficiente se utiliza muy poco en lubricación. Se expresa como:

$$\beta = -\frac{1}{\eta} \left(\frac{\partial \eta}{\partial T} \right)_p \quad 3.18$$

Un parámetro importante para las aplicaciones de engranajes y rodamientos es el coeficiente de viscosidad-presión, α , que cuantifica localmente la variación de la viscosidad de un fluido con la presión. Este parámetro se utiliza en el cálculo del espesor de la capa de lubricante en contactos tribológicos. Así, en el régimen elastohidrodinámico, el espesor de la capa de aceite existente entre dos contactos es directamente proporcional al coeficiente α elevado a una potencia, que depende del modelo elastohidrodinámico usado [64, 65]. Entre las ecuaciones más utilizadas para rodamientos se encuentran, por una parte, la ecuación de Hamrock-Dowson (H-D) [66], dada por la expresión:

$$h_{cent} = k \eta_0^{0.67} \alpha^{0.53} U^{0.67} \quad 3.19$$

y por otra, la ecuación propuesta por la American Gear Manufacturers Association (AGMA 925-A03) [67]:

$$h_{cent} = k \eta_0^{0.69} \alpha^{0.56} U^{0.67} \quad 3.20$$

donde U es la velocidad y K es un parámetro que depende de la geometría de la superficie, la carga aplicada y de los parámetros elásticos de los elementos en contacto. El coeficiente de viscosidad-presión también se puede estimar a partir del espesor de la capa de lubricante determinada por interferometría, en experimentos con configuración bola-sobre-disco, y disponiendo de modelos como los anteriores que relacionen dicho espesor con el coeficiente. De las expresiones 3.19 y 3.20 se desprende pues, que un mayor valor

del coeficiente de viscosidad-presión, implica un espesor mayor de la capa de lubricante entre los elementos móviles, con lo que en general éstos están mejor protegidos. Sin embargo, si la capa de aceite es demasiado gruesa, la energía que es necesario invertir en accionar las partes móviles aumenta, provocando un descenso de la eficiencia energética del sistema lubricado. En general se puede decir que no existe un valor ideal para este coeficiente. Se trata más bien de alcanzar un compromiso entre la protección que otorga el lubricante, y el coste energético que esta mayor protección genera en la aplicación. Recordando la curva de Stribeck que hemos comentado en el capítulo 1 de esta Tesis (Figura 1.1), la situación ideal es en donde se encuentra el mínimo de la curva

En la bibliografía existen distintas definiciones para el coeficiente de viscosidad-presión [14, 68-70]. En ingeniería de lubricación [64, 69, 71], la definición más extendida del coeficiente de viscosidad-presión, α , es la de la pendiente de las curvas del logaritmo de la viscosidad frente a la presión, es decir:

$$\alpha = \left(\frac{\partial \ln \eta}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\eta} \left(\frac{\partial \eta}{\partial p} \right)_T \quad 3.21$$

Esta ecuación da lugar a la relación de Barus o modelo exponencial, $\eta = \eta_0 e^{\alpha p}$, considerando α como independiente de la presión. Sin embargo, el propio Barus [72] observó que el coeficiente de viscosidad presión si depende de la presión para la mayoría de los lubricantes. Debido a este hecho, si dos autores escogen distintas presiones de referencia para obtener α , el valor resultante también sería diferente. Otra definición usual del coeficiente α , propuesta para reproducir el espesor de la capa lubricante en el régimen elastohidrodinámico de líquidos newtonianos de respuesta piezoviscosa, es el coeficiente de viscosidad-presión isoviscoso, α^* , definido por Blok [73] como:

$$\alpha^* = \frac{1}{p_{iv}(\infty)} = \left[\int_0^\infty \frac{\eta(p=0) dp}{\eta(p)} \right]^{-1} \quad 3.22$$

donde p_{iv} es la presión isoviscosa dada como [73]

$$p_{iv}(p) = \int_0^p \frac{\eta(p=0) dp}{\eta(p)} \quad 3.23$$

No obstante, esta definición de α^* da cuenta del comportamiento desde presión cero hasta infinito. Sin embargo, se debe tener en cuenta que en la zona de mayor presión (zona central de contacto), ésta puede llegar a los 4 GPa, y que diversos estudios [69] demuestran que la capa de aceite entre contactos móviles se forma en la zona de entrada del contacto, de forma que los elevados valores de viscosidad que se producen en la zona central debido a la alta presión no influyen en el espesor de la capa de aceite formada.

Bair et al. [69] han propuesto la definición del coeficiente universal de viscosidad-presión, α_{film} , que junto con la viscosidad a presión atmosférica daría cuenta de la reología newtoniana en la zona de entrada:

$$\alpha_{film} = \frac{1 - \exp(-3)}{p_{iv}(3/\alpha^*)} \quad 3.24$$

donde α^* viene dado por la expresión 3.22, el término $1 - \exp(-3)$, reescala α_{film} de forma que reproduzca los resultados del modelo exponencial y $3/\alpha^*$ corresponde a la presión máxima en la entrada del contacto, a partir de la cual, el incremento de la viscosidad del lubricante debido al incremento de la presión no contribuye a la formación de la capa de aceite entre los contactos. Como tanto la ecuación 3.22 como la 3.24, hacen uso de la presión isoviscosa definida por 3.23, ambas precisan para ser válidas, que esta última converja, lo que no sucede si la dependencia de la viscosidad con la presión es lineal [74].

En varios de los artículos [31-33] publicados en el marco de esta Tesis Doctoral, hemos aportado para los líquidos estudiados, los valores obtenidos del VI, y los coeficientes β y α . En la referencia [33] se presentan además valores para el coeficiente α_{film} tanto de los DiPEs, como de los PAGs, así como de los cuatro pentaeritritoles estudiados por Pensado et al. [24, 25] y cinco líquidos iónicos, comparando su idoneidad para diferentes usos en lubricación. Para el VI hemos obtenido la siguiente secuencia: PAG2 (220) > PAG1 (218) > PAG3 (187) > DiPEC7 (145) > DiPEC5 (138). Para α_{film} hemos

encontrado la misma secuencia salvo a 373.15 K donde el PAG1 y el PAG2 intercambian posiciones.

3.5. BIBLIOGRAFÍA

1. Marsh, K. N., Role of reference materials for the realization of physicochemical properties. Past, present, and future. *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1809-1818.
2. Caetano, F. J. P.; Fareleira, J. M. N. A.; Fröba, A. P.; Harris, K. R.; Leipertz, A.; Oliveira, C. M. B. P.; Trusler, J. P. M.; Wakeham, W. A., An industrial reference fluid for moderately high viscosity. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 2003-2011.
3. Künzle, W.; Van Wijk, H. F.; Marsh, K. N., Viscosity. En *Recommended reference materials for the realization of physicochemical properties*, Marsh, K. N., Ed. International Union of Pure and Applied Chemistry, Blackwell Scientific Publications, Oxford, U. K., 1987; pp 45-72.
4. Assael, M. J.; Avelino, H. M. T.; Dalaouti, N. K.; Fareleira, J. M. N. A.; Harris, K. R., Reference correlation for the viscosity of liquid toluene from 213 to 373 K at pressures to 250 MPa. *Int. J. Thermophys.* **2001**, *22*, 789-799.
5. Santos, F., Standard reference data for the viscosity of toluene. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2006**, *35*, 1.
6. Assael, M. J.; Bauer, H.; Dalaouti, N. K.; Harris, K. R., Reference correlation for the viscosity of liquid cyclopentane from 220 to 310 K at pressures to 25 MPa. *Int. J. Thermophys.* **2004**, *25*, 13-20.
7. Harris, K. R.; Bair, S., Temperature and pressure dependence of the viscosity of diisodecyl phthalate at temperatures between (0 and 100) °C and at pressures to 1 GPa. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52*, 272-278.
8. Harris, K. R., Temperature and pressure dependence of the viscosities of 2-ethylhexyl benzoate, bis(2-ethylhexyl) phthalate, 2,6,10,15,19,23-hexamethyltetracosane (squalane), and diisodecyl phthalate. *J. Chem. Eng. Data* **2009**, *54*, 2729-2738.
9. Paredes, X.; Fandiño, O.; Comuñas, M. J. P.; Pensado, A. S.; Fernández, J., Study of the effects of pressure on the viscosity and density of diisodecyl phthalate. *J. Chem. Thermodyn.* **2009**, *41*, 1007-1015.
10. Paredes, X.; Fandiño, O.; Pensado, A. S.; Comuñas, M. J. P.; Fernández, J., Experimental density and viscosity measurements of di(2ethylhexyl)sebacate at high pressure. *J. Chem. Thermodyn.* **2012**, *44*, 38-43.
11. *ASME pressure viscosity report*; Research Committee on Lubrication, ASME: New York, 1953.
12. Vergne, P., New high-pressure viscosity measurements on di(2-ethylhexyl) sebacate and comparisons with previous data. *High Temp. - High Press.* **1990**, *22*, 613-621.
13. King, H. E.; Herbolzheimer, E.; Cook, R. L., The diamond-anvil cell as a high-pressure viscometer. *J. Appl. Phys.* **1992**, *71*, 2071-2083.
14. Bair, S., Reference liquids for quantitative elastohydrodynamics: Selection and rheological characterization. *Trib. Lett.* **2006**, *22*, 197-206.

15. Hata, H.; Tamoto, Y., High-pressure viscosity measurements for various lubricants, and prediction of atmospheric pressure-viscosity coefficient from the easily measurable properties of lubricant (part 2). *J. Jpn. Soc. Tribol.* **2010**, *55*, 647-658.
16. Motari, M. M. A.; Kandil, M. E.; Marsh, K. N.; Goodwin, A. R. H., Density and viscosity of diisodecyl phthalate $C_6H_4(COOC_{10}H_{21})_2$, with nominal viscosity at $T=298$ K and $p=0.1$ MPa of 87 mPa·s, at temperatures from (298.15 to 423.15) K and pressures up to 70 MPa *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52*, 1233-1239
17. Peleties, F. Advanced fluid property measurement for oilfield applications. Imperial College, London, 2008.
18. Peleties, F.; Trusler, J. P. M., Viscosity of liquid di-isodecyl phthalate at temperatures between (274 and 373) K and at pressures up to 140 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56*, 2236-2241.
19. Rein, R. G.; Charng, T. T.; Sliepcevich, C. M.; Ewbank, W. J., Measurement of viscosity and elasticity of lubricants at high pressures. *A S L E Transactions* **1975**, *18*, 123-129.
20. Nishibata, K.; Izuchi, M., A rolling ball viscometer for high-pressure use. *Physica B&C* **1986**, *139*, 903-906.
21. Kim, M.-H.; Pettersen, J.; Bullard, C. W., Fundamental process and system design issues in CO₂ vapor compression systems. *Prog. Energ. Combust.* **2004**, *30*, 119-174.
22. Randles, S. J.; Pasquin, S.; Gibb, P. T., A critical assessment of synthetic lubricant technologies for alternative refrigerants. En *X European Conference on Technological Innovations in Air Conditioning and Refrigeration Industry*, Milan, Italia, 2003.
23. Randles, S. J., Refrigeration lubricants. En *Synthetics, mineral oils, and bio-based lubricants: Chemistry and technology*, CRC Press, 2005; pp 493-516.
24. Pensado, A. S.; Comuñas, M. J. P.; Fernández, J., Relationship between viscosity coefficients and volumetric properties: Measurements and modeling for pentaerythritol esters. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 9171-9183.
25. Pensado, A. S.; Comuñas, M. J. P.; Lugo, L.; Fernández, J., High-pressure characterization of dynamic viscosity and derived properties for squalane and two pentaerythritol ester lubricants: Pentaerythritol tetra-2-ethylhexanoate and pentaerythritol tetranonanoate. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 2394-2404.
26. Pensado, A. S.; Pádua, A. A. H.; Comuñas, M. J. P.; Fernández, J., High-pressure viscosity and density of carbon dioxide + pentaerythritol ester mixtures: Measurements and modeling. *AIChE J.* **2008**, *54*, 1625-1636.
27. Pensado, A. S.; Pádua, A. A. H.; Comuñas, M. J. P.; Fernández, J., Viscosity and density measurements for carbon dioxide + pentaerythritol ester lubricant mixtures at low lubricant concentration. *J. Supercrit. Fluids* **2008**, *44*, 172-185.
28. Bobbo, S.; Scattolini, M.; Camporese, R.; Fedele, L. En *Solubility of carbon dioxide in pentaerythritol esters*, Commercial Refrigeration--Thermophysical Properties and Transfer Processes of Refrigerants, IIR International Conferences, Vicenza, Italy, 2005; pp 021.TP.120/1-021.TP.120/8.
29. Yokozeki, A., Solubility correlation and phase behaviors of carbon dioxide and lubricant oil mixtures. *Applied Energy* **2007**, *84*, 159-175.

30. Fandiño, O.; López, E. R.; Lugo, L.; Teodorescu, M.; Mainar, A. M.; Fernández, J., Solubility of carbon dioxide in two pentaerythritol ester oils between 283 and 333 K. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 1854-1861.
31. Paredes, X.; Pensado, A. S.; Comuñas, M. a. J. P.; Fernández, J., Experimental dynamic viscosities of dipentaerythritol ester lubricants at high pressure. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 3216-3223.
32. Paredes, X.; Pensado, A. S.; Comuñas, M. a. J. P.; Fernández, J., How pressure affects the dynamic viscosities of two poly(propylene glycol) dimethyl ether lubricants. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 4088-4094.
33. Paredes, X.; Fandiño, O.; Pensado, A.; Comuñas, M.; Fernández, J., Pressure-viscosity coefficients for polyalkylene glycol oils and other ester or ionic lubricants. *Trib. Lett.* **2012**, *45*, 89-100.
34. Vogel, H., The law of the relation between the viscosity of liquids and the temperature. *Phys. Z.* **1921**, *22*, 645-6.
35. Fulcher, G. S., Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **1925**, *8*, 339-355.
36. Tammann, G.; Hesse, W., Die abhängigkeit der viscosität von der temperatur bie unterkühlten flüssigkeiten. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1926**, *156*, 245-257.
37. Angell, C. A.; Sichina, W., Thermodynamics of the glass transition: Empirical aspects. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1976**, *279*, 53-67.
38. Angell, C. A., Thermodynamic aspects of the glass transition in liquids and plastic crystals. *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 1387-1392.
39. Adam, G.; Gibbs, J. H., On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 139-146.
40. Comuñas, M. J. P.; Baylaucq, A.; Boned, C.; Fernández, J., High-pressure measurements of the viscosity and density of two polyethers and two dialkyl carbonates at high pressures. *Int. J. Thermophys.* **2001**, *22*, 749-768.
41. Capaccioli, S.; Lucchesi, M.; Casalini, R.; Presto, S.; Rolla, P. A.; Viciosa, M. T.; Corezzi, S.; Fioretto, D., Pressure and temperature dependences of the dynamics of glass formers studied by broad-band dielectric spectroscopy. *Philos. Mag. B* **2002**, *82*, 651 - 662.
42. Dlubek, G.; Kilburn, D.; Alam, M. A., Temperature and pressure dependence of α -relaxation and free volume in poly(vinyl acetate). *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 818-826.
43. Kriegs, H.; Gapinski, J.; Meier, G.; Paluch, M.; Pawlus, S.; Patkowski, A., Pressure effects on the α and α' relaxations in polymethylphenylsiloxane. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 104901/1-104901/9.
44. Paluch, M.; Hensel-Bielowka, S.; Ziolo, J., Effect of pressure on fragility and glass transition temperature in fragile glass-former. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 10978-10981.
45. Patkowski, A.; Paluch, M.; Gapinski, J., Relationship between T_0 , T_g and their pressure dependence for supercooled liquids. *J. Non-Cryst. Solids* **2003**, *330*, 259-263.

46. Casalini, R.; Capaccioli, S.; Lucchesi, M.; Rolla, P. A.; Corezzi, S., Pressure dependence of structural relaxation time in terms of the Adam-Gibbs model. *Phys. Rev. E* **2001**, 63, 031207/1-031207/6.
47. Paluch, M.; Patkowski, A.; Fischer, E. W., Temperature and pressure scaling of the alpha relaxation process in fragile glass formers: A dynamic light scattering study. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 2140.
48. Drozd-Rzoska, A.; Rzoska, S. J.; Roland, C. M.; Imre, A. R., On the pressure evolution of dynamic properties of supercooled liquids. *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, 20, 244103/1-244103/11.
49. Harris, K. R.; Woolf, L. A.; Kanakubo, M., Temperature and pressure dependence of the viscosity of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *J. Chem. Eng. Data* **2005**, 50, 1777-1782.
50. Harris, K. R.; Kanakubo, M.; Woolf, L. A., Temperature and pressure dependence of the viscosity of the ionic liquids 1-methyl-3-octylimidazolium hexafluorophosphate and 1-methyl-3-octylimidazolium tetrafluoroborate. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, 51, 1161-1167.
51. Roland, C. M.; Bair, S.; Casalini, R., Thermodynamic scaling of the viscosity of van der Waals, H-bonded, and ionic liquids. *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 124508/1-124508/8.
52. Pensado, A. S.; Pádua, A. A. H.; Comuñas, M. J. P.; Fernández, J., Relationship between viscosity coefficients and volumetric properties using a scaling concept for molecular and ionic liquids. *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 5563-5574.
53. Lopez, E. R.; Pensado, A. S.; Comuñas, M. J. P.; Padua, A. A. H.; Fernández, J.; Harris, K. R., Density scaling of the transport properties of molecular and ionic liquids. *J. Chem. Phys.* **2011**, 134, 144507/1-144507/11.
54. Ashurst, W. T.; Hoover, W. G., Dense-fluid shear viscosity via nonequilibrium molecular dynamics. *Phys. Rev. A* **1975**, 11, 658-678.
55. Ashurst, W. T.; Hoover, W. G., Dense fluid shear viscosity and thermal conductivity—the excess. *AIChE J.* **1975**, 21, 410-411.
56. Casalini, R.; Mohanty, U.; Roland, C. M., Thermodynamic interpretation of the scaling of the dynamics of supercooled liquids. *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 014505/1-014505/9.
57. Avramov, I., Influence of disorder on viscosity of undercooled melts. *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 4439-4443.
58. Avramov, I., Pressure dependence of viscosity of glassforming melts. *J. Non-Cryst. Solids* **2000**, 262, 258-263.
59. Landau, L. D.; Lifshitz, E. M., *Statistical physics*. New York, 1977; Vol. 5.
60. Adam, G.; Gibbs, J. H., On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 139-146.
61. Casalini, R.; Roland, C. M., An equation for the description of volume and temperature dependences of the dynamics of supercooled liquids and polymer melts. *J. Non-Cryst. Solids* **2007**, 353, 3936-3939.
62. Casalini, R.; Bair, S., The inflection point in the pressure dependence of viscosity under high pressure: A comprehensive study of the temperature and pressure

- dependence of the viscosity of propylene carbonate. *J. Chem. Phys.* **2008**, 128, 084511/1-084511/7.
63. ASTM Standard 2270, 2004, "Standard practice for calculating viscosity index from kinematic viscosity at 40 and 100°C", ASTM International, West Conshohocken, PA, 2004, 10.1520/D2270-04, www.astm.org
64. Gunsel, S.; Stefan, K.; Smeeth, M.; Spikes, H. A., The elastohydrodynamic friction and film forming properties of lubricant base oils. *Trib. Trans.* **1999**, 42, 559-569.
65. Smeeth, M.; Spikes, H.; Gunsel, S., Performance of viscosity index improvers in lubricated contacts. *Langmuir* **1996**, 12, 4594-4598.
66. Hamrock, B. J.; Dowson, D., Isothermal elastohydrodynamic lubrication of point contacts. Part iii. Fully flooded results. *J. Lubr. Technol. (ASME Trans.)* **1977**, 99, 264-276.
67. Errichello, R., Selecting oils with high pressure-viscosity coefficients increase bearing life by more than four times. *Mach. Lubr.* **2004**, 200403.
68. Bair, S.; Kottke, P., Pressure-viscosity relationships for elastohydrodynamics. *Trib. Trans.* **2003**, 46, 289-295.
69. Bair, S.; Liu, Y.; Wang, Q. J., The pressure-viscosity coefficient for newtonian EHL film thickness with general piezoviscous response. *J. Tribol.* **2006**, 128, 624-631.
70. Bair, S.; Gordon, P., Rheological challenges and opportunities for EHL. En *IUTAM symposium on elastohydrodynamics and micro-elastohydrodynamics*, Snidle, R. W.; Evans, H. P., Eds. Springer Netherlands, 2006; Vol. 134, pp 23-43.
71. Bair, S., The high-pressure, high-shear stress rheology of a polybutene. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **2001**, 97, 53-65.
72. Barus, C., Isothermals, isopiestic and isometrics relative to viscosity. *American Journal Science, Third Series*, XLV(266), 1893; pp 87-96.
73. Blok, H., Inverse problems in hydrodynamic lubrication and design directives for lubricated flexible surfaces. En *Proceedings of international symposium on lubrication and wear*, Muster, D.; Sternlicht, B., Eds. Berkeley, Calif., McCutchan Pub. Corp, Houston, Texas, USA, 1963; pp 7-79.
74. Kumar, P.; Bair, S.; Krupka, I.; Hartl, M., Newtonian quantitative elastohydrodynamic film thickness with linear piezoviscosity. *Trib. Int.* **2010**, 43, 2159-2165.

3.6. ARTÍCULOS PUBLICADOS

- *Study of the effects of pressure on the viscosity and density of diisodecyl phthalate*
- *Experimental density and viscosity measurements of di(2ethylhexyl)sebacate at high pressure*
- *Experimental dynamic viscosities of dipentaerythritol ester lubricants at high pressure*
- *How pressure affects the dynamic viscosities of two poly(propylene glycol) dimethyl ether lubricants*
- *Pressure–viscosity coefficients for polyalkylene glycol oils and other ester or ionic lubricants*

4. PUESTA EN MARCHA DE UN VISCOSÍMETRO DE CAÍDA DE CUERPO

La puesta en marcha de este equipo en el Laboratorio de Propiedades Termofísicas, se encuadra dentro del proyecto de investigación “Biovesin: Biolubricantes basados en Aceites Vegetales y sus Derivados Sintéticos”. Las condiciones teóricas de trabajo de los lubricantes a analizar eran tales, que se consideró oportuno diseñar un nuevo viscosímetro que permitiera realizar medidas no sólo en amplios rangos de viscosidad, sino también de temperatura y presión. Tras analizar las técnicas de medida a presión existentes, se concluyó que un viscosímetro de caída de cuerpo era el más indicado para llevar a cabo los ensayos. Esta elección estuvo fundamentada en la necesidad de disponer de un equipo robusto, de sencillo manejo y capaz de operar a muy alta viscosidad, ya que las viscosidades que alcanzan los lubricantes estudiados están muy por encima de los límites de funcionamiento de viscosímetros basados en otros principios de medida. El equipo fue diseñado en nuestro laboratorio con la colaboración del Prof. C. Boned y del Dr. A. Baylaucq, del Groupe de Propriétés de Transport del Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Reservoirs de l'Université de Pau et des Pays de L'Adour, y fue construido por la empresa Top Industrie.

4.1. MONTAJE EXPERIMENTAL

La célula del viscosímetro está construida en acero 1.4980/INCONEL 718, tiene un diámetro interno de 11 mm y externo de 25.4 mm (Figura 4.1). El cierre superior consta de

una tapa roscada que fija una junta tórica para asegurar la estanqueidad. La célula admite una presión máxima de 320 MPa aunque por razones de seguridad la presión de trabajo no debe ser superior a 280 MPa. En cuanto al intervalo de temperatura, el equipo puede operar actualmente desde 293 a 363 K. En el interior de la célula está situado un tubo de 9 mm de diámetro externo y 6.5 mm de diámetro interno. El tubo interior presenta dos orificios en un extremo, de manera que cuando se introduce el fluido que se pretende estudiar, éste llena el interior del primer tubo y a continuación el espacio existente entre los dos tubos, de manera que la presión es la misma a ambos lados del tubo interior, de este modo, se evita una posible deformación del tubo ligada a un gradiente de presión. El volumen total de muestra necesaria para llenar toda la célula es del orden de 70 cm³.

Para la medida de los tiempos de caída, el equipo dispone de dos bobinas de hilo de cobre (Figura 4.1) ancladas al tubo exterior y separadas 50 mm. Cada una de ellas está

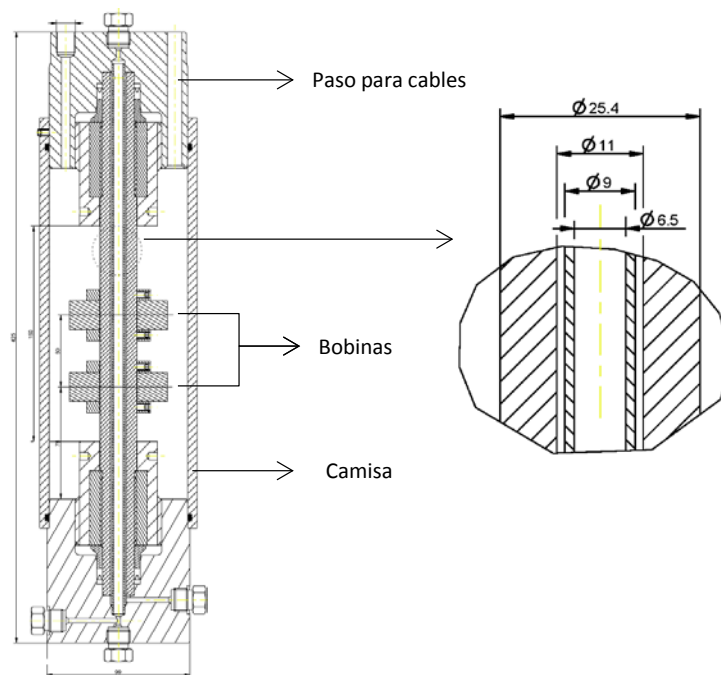


Figura 4.1. Esquema de la célula del viscosímetro y de los tubos exterior e interior.

formada a su vez por una bobina primaria de 60Ω de resistencia y una secundaria de 204Ω . Las bobinas primarias están conectadas en paralelo ($R_{eq}=30 \Omega$) con un generador de ondas y reciben una señal sinusoidal de 200 Hz de frecuencia y 10 V de amplitud. Las bobinas secundarias están conectadas en serie y en oposición de fase ($R_{eq}=408 \Omega$) y permiten detectar la variación del flujo magnético a través de las espiras cuando el sólido circula a través de ellas. Una camisa de aluminio sella herméticamente el conjunto permitiendo la circulación de líquido termostático en el espacio interior, haciendo así posible establecer y mantener constante la temperatura de la muestra estudiada durante la realización de los ensayos. Para medir la temperatura a la que se encuentra el líquido en el interior del tubo de medida, una sonda de temperatura tipo K, cierra uno de los extremos del viscosímetro.

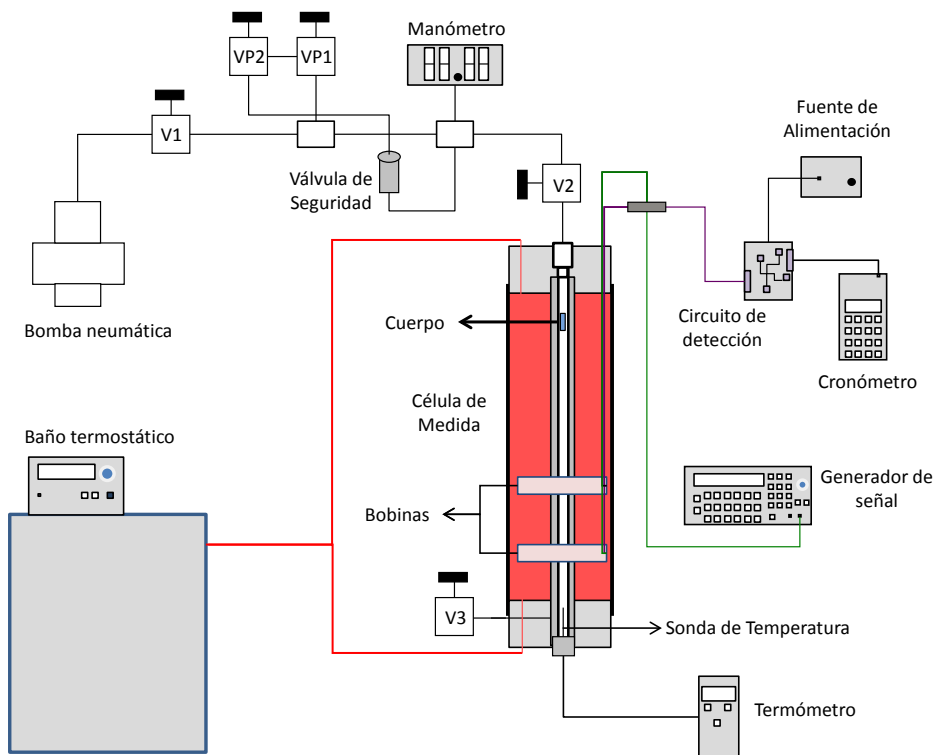


Figura 4.2. Esquema global del viscosímetro VisLPT2.

Un termostato Polyscience PS72665 bombea un aceite de silicona a la temperatura necesaria para obtener la temperatura deseada en la célula de medida (Figura 4.2). La presión a la que se encuentra la muestra se mide con un transductor PR851 de Top Industrie y un indicador numérico IVO PA418 con una precisión de ± 0.2 MPa. Para presurizar el sistema y bombear la muestra desde el depósito se utiliza una bomba neumática.

En ausencia del cuerpo de caída, la señal inducida está determinada por la densidad del tubo metálico y la naturaleza de la muestra. Cuando el cuerpo atraviesa una bobina, la señal inducida en la bobina secundaria varía hasta llegar a un máximo (Figura 4.3) para después volver de nuevo al estado inicial. En la Figura 4.4, se presenta el sistema electrónico para la determinación del tiempo de caída. Este circuito ha sido diseñado por D. Thierry Mesplou-Candau ingeniero técnico de la Université de Pau y construido por D. Rafael Fuentes, técnico del Departamento de Física Aplicada. El circuito electrónico está concebido para detectar la variación de la señal proveniente de las bobinas y una vez ésta sobrepasa un voltaje determinado, hacer saltar un relé, emitiendo así un pulso a un cronómetro electrónico (Chronoprinter 520, TAG Heuer), conectado al final del propio circuito. El cronómetro está configurado de tal manera que el pulso enviado por el relé al paso del cuerpo de caída por la primera bobina, inicia la cuenta progresiva del tiempo. El paso del cuerpo por la segunda bobina genera un nuevo pulso en el relé que al llegar al cronómetro, marca el tiempo transcurrido desde el inicio de la cuenta. Por medio de un osciloscopio podemos controlar si el sólido está atascado en alguna parte del tubo de medida o si por el contrario desciende con normalidad.

La elección del cuerpo de caída no es una tarea trivial, ya que dependiendo del grado de viscosidad del líquido bajo estudio, debe elegirse (diámetro, peso y forma) de manera que se pueda optimizar en la medida de lo posible, el tiempo de paso entre las dos bobinas, que no puede ser muy corto y tampoco debe ser excesivamente largo. El sólido puede ser esférico, cilíndrico con un extremo hemisférico, cilíndrico con ambos extremos hemisféricos e incluso los cuerpos cilíndricos pueden llevar unas guías para

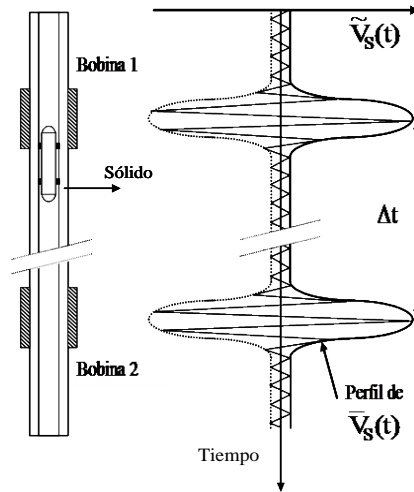


Figura 4.3. Variación de la señal en función del recorrido del sólido.

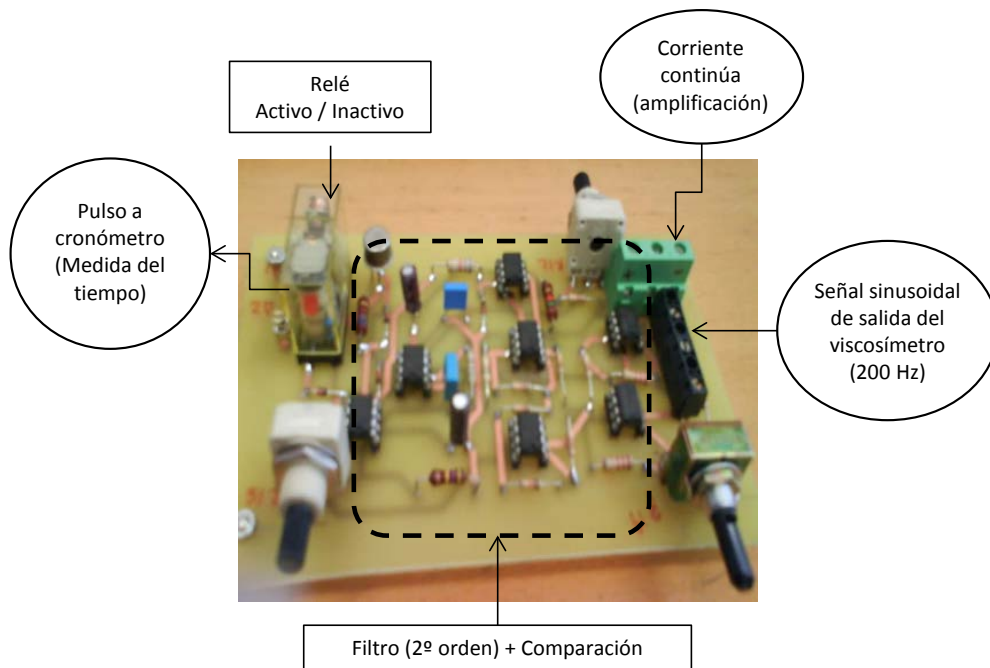


Figura 4.4. Detección electrónica del tiempo de caída.

facilitar que vayan centrados al descender. El material puede ser aluminio o acero. Para nuestro equipo, hemos seleccionado cuerpos de acero magnético (EN 10088/10028 1.4418 - X4 Cr Ni Mo 16-5-1) que tienen forma de cilindro rematado por un hemisferio en uno de sus extremos. Para minimizar efectos de excentricidad a lo largo de la caída, la relación entre el diámetro del sólido y el diámetro interior del tubo de la célula debe ser superior al valor crítico de 0.93 [1], es decir debe verificarse la siguiente relación:

$$\frac{\phi_{\text{sólido}}}{\phi_{\text{int tubo}}} > 0.93 \quad 4.1$$

y como en nuestro viscosímetro, $\phi_{\text{int tubo}} = 6.5$ mm, obtenemos $\phi_{\text{sólido}} > 6.045$ mm. Hemos utilizado dos cuerpos distintos durante la realización de los experimentos. Para líquidos de viscosidad moderada un cuerpo con un diámetro de 6.06 mm y una densidad de $7738 \text{ Kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Para los líquidos de viscosidad más elevada un cuerpo perforado con un diámetro exterior de 6.06 mm y uno interior de 1.2 mm, así como una densidad de $7441 \text{ Kg}\cdot\text{m}^{-3}$. En ambos casos la densidad ha sido determinada por picnometría, en concreto el valor final se obtuvo como la media de tres medidas distintas.

Como este equipo está diseñado para trabajar con líquidos viscosos, el espacio que recorre el cuerpo antes de llegar a la primera espira de detección, aproximadamente tres veces la distancia entre las bobinas, es suficiente para que el cuerpo haya alcanzado su velocidad terminal.

4.2. PROCEDIMIENTO DE LLENADO Y MEDIDA

Antes de empezar la toma de datos, debemos garantizar que no existen burbujas de aire en la célula, para ello, una vez se ha introducido el sólido en la célula, se procede a hacer vacío en el viscosímetro y en la línea de presión (bomba de vacío Edwards RV5). A continuación, se desconecta la bomba de vacío y, con la célula de medida colocada de tal manera que la válvula V3 está situada en la parte más elevada del equipo (véase Figura 4.2), se llena a través de ésta, la célula y el resto del circuito hasta la válvula V1 que aísla a la bomba neumática. Después se cierra la válvula V3. Se presuriza desde la bomba hasta la

válvula V1, a continuación se abre esta válvula y se eleva la presión en todo el circuito hasta 20 MPa. Se abre de nuevo la válvula V3 para purgar las posibles burbujas de aire que pudiesen quedar en todo el circuito. Este proceso se repite hasta que se considera que el sistema está libre de aire. Comienza entonces el proceso de medida de tiempos de caída una vez se haya alcanzado la presión deseada y el equilibrio térmico. Las presiones a las que se miden son: 5, 15, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 225 y 250 MPa, y las isoterma que se han estudiado 313.15, 343.15 y 363.15 K. El tiempo de espera mínimo para considerar que la temperatura es estable en el sistema es de cuatro horas, lo habitual en todo caso es dejar el baño funcionando toda la noche a la temperatura necesaria y, si es necesario, hacer los ajustes necesarios antes de empezar a medir al día siguiente, al tiempo que se presuriza el líquido hasta la primera presión que se va a estudiar. En el caso de un cambio de presión, el tiempo de espera mínimo es de 15 minutos. Para cada punto de presión y temperatura considerado, se repite la medida seis veces. Una vez acabada la toma de datos en una isoterma, se cambia la temperatura en el baño termostático y se espera a que se alcance de nuevo el equilibrio térmico. Cuando se da por terminado el estudio de la muestra, procedemos a la limpieza del equipo, tanto de la célula de medida como del circuito de presión, para ello la célula de medida se vacía por gravedad para a continuación, introducir un disolvente volátil (normalmente hexano) desde la bomba neumática por todo el sistema, repitiendo el proceso varias veces hasta que no se detecta presencia de lubricante en el disolvente extraído del equipo. A continuación, dejamos circular aire comprimido por todo el sistema para eliminar posibles restos de disolvente. Finalmente, conectamos la bomba de vacío al circuito durante varias horas, de manera que dejamos el equipo listo para estudiar la siguiente muestra.

4.3. CALIBRACIÓN DEL VISCOSÍMETRO VISLPT2

Los viscosímetros de caída de cuerpo se basan en el movimiento de un sólido rígido que cae bajo la acción de la gravedad a través de un fluido. A medida que el cuerpo avanza, el líquido puede fluir únicamente por el espacio existente entre el tubo y el propio cuerpo. Unos instantes después de haberse iniciado el movimiento el sólido alcanza su

velocidad terminal. Los estudios [2-5] del movimiento del sólido a lo largo del tubo nos muestran que podemos determinar la viscosidad del líquido a partir de la medida de su velocidad terminal. La viscosidad dinámica, η , es una función del tiempo, Δt , que tarda el cuerpo en recorrer la distancia entre las dos bobinas de detección, de la diferencia de densidad entre el cuerpo y el fluido, $\Delta\rho = \rho_{\text{cuerpo}} - \rho_{\text{líquido}}$, y los parámetros de calibración del aparato. Es decir,

$$\eta = F(\Delta\rho, \Delta t) \quad 4.2$$

Para poder obtener los parámetros de calibración del equipo, necesitamos datos fiables de al menos un líquido que pueda servir de referencia para el rango de viscosidades de los fluidos a medir. Esta tarea, que para viscosidades bajas puede resultar relativamente sencilla por la existencia de un número más que suficiente de líquidos medidos con buena precisión, se vuelve considerablemente más compleja a medida que aumenta la viscosidad de los líquidos que nos proponemos estudiar, ya que prácticamente no hay en la bibliografía, líquidos en el rango de viscosidad de los fluidos hidráulicos y aceites de engranajes, que hayan sido medidos a altas presiones con suficiente precisión.

4.3.1. CALIBRACIÓN PARA FLUIDOS HIDRÁULICOS

Los líquidos hidráulicos objeto de estudio tienen viscosidades a 313 K y presión atmosférica comprendidas entre 26 y 42 mPa·s. Para llevar a cabo la calibración y verificación de la célula de medida en este rango de viscosidad, hemos utilizado diisodecil ftalato (DIDP), di (2-etilhexil) ftalato (DEHP) y escualano (SQN), las estructuras de estos dos últimos se muestran en la Figura 4.5. Las viscosidades de estos fluidos son 38, 26 y 15 mPa·s respectivamente, a 313 K y presión atmosférica. Los datos existentes en la bibliografía para estos líquidos se indican en la Tabla 3.1 (DIDP) y la Tabla 4.1 (DEHP y SQN).

Para realizar el calibrado del viscosímetro hemos utilizado como fluidos de referencia el DIDP y el DEHP para las isotermas de 313.15 K y 343.15 K, y DIDP para la isoterma de 363.15 K. En el año 2009, Harris proporcionó una correlación [6] de sus datos

de viscosidad a presión para el DIDP [6, 7]. Esta correlación es válida en un rango de presión de 0.1 a 395 MPa y entre 273 y 353 K con un AAD de 1.3%, por ello la hemos usado para obtener los valores de referencia de viscosidad para las isoterms de 313.15 K y 343.15 K. Peleties y Trusler [8] han publicado recientemente otra correlación para el DIDP que es válida desde 0.1 a 140 MPa y desde 274 a 373 K con una AAD de 0.9%. Hemos utilizado esta correlación para obtener valores de referencia de viscosidad del DIDP a 363.15 K y a presiones de hasta 140 MPa. Para presiones mayores hasta 250 MPa (valor máximo estudiado en esta tesis doctoral) hemos extrapolado los valores de estos autores [8]. Harris también ha publicado una correlación para DEHP válida desde 0.1 a 371 MPa y desde 273 a 348 K con una AAD de 1.3%. Hemos utilizado los valores de viscosidad obtenidos a partir de esta correlación a 313.15 y 343.15 K para realizar el calibrado, lo que nos permite efectuar la calibración a estas dos temperaturas con DIDP y DEHP. La ecuación que hemos utilizado para llevar a cabo la calibración de la célula es:

$$\eta = a + b\Delta\rho\Delta t + c(\Delta\rho\Delta t)^2 \quad 4.3$$

donde $\Delta\rho = \rho_{\text{cuerpo}} - \rho_{\text{líquido}}$, y Δt el tiempo de paso entre las dos bobinas. Se han calculado los parámetros a , b y c para cada isoterma ajustando la viscosidad de la bibliografía en función del producto $\Delta\rho\Delta t$ (Figura 4.6). Para realizar el calibrado también debemos conocer las densidades a presión para ambos líquidos que, en este caso, hemos obtenido a partir de las correlaciones proporcionadas por Harris [6] y Peleties [8].

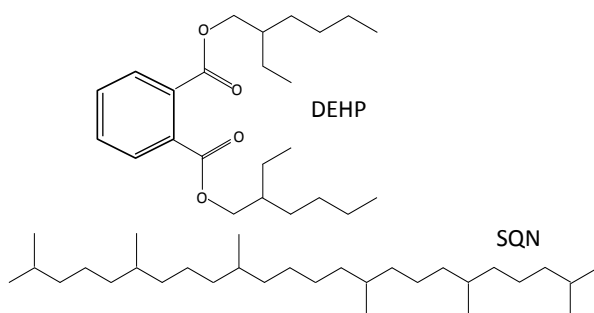


Figura 4.5. Estructuras de di (2-etilhexil) ftalato (DEHP) y escualano (SQN)

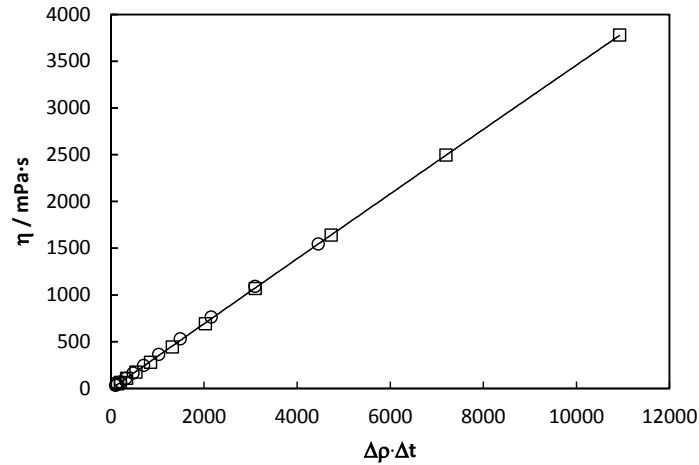


Figura 4.6. Curva de calibración a 313.15 K, □ DIDP, ○ DEHP.

Tabla 4.1. Datos de viscosidad a presión disponibles en la bibliografía para el DEHP y el SQN

Fuente	Técnica	Rango T / K	Rango p / MPa
<i>DEHP</i>			
ASME Report [9]	Caída de cuerpo	273 - 491	0.1 - 1028
Irving y Barlow [4]	Caída de cuerpo	303	0.1 - 550
Harris [6]	Caída de cuerpo	273 - 348	0.1 - 371
Hata y Tamoto [10]	Bola rodante	313 - 423	0.1 - 320
<i>SQN</i>			
Kuss y Golly[11]	Caída de cuerpo	313.15	0.1-98
Krahn y Luft[12]	Bola rodante	298.15-453.15	0.1-195
Bair[13]	Caída de cuerpo	303.15-313.15	0.1-1060
Pensado et al.[14]	Bola rodante	303.15-353.15	0.1-60
Kumagai et al.[15]	Caída de cuerpo	273.15-333.15	0.1-30
Bair[16]	Caída de cuerpo	293.15-373.15	0.1-1200
Tomida et al.[17]	Bola rodante	293.15-353.15	10-20
Ciotta et al.[18]	Hilo vibrante	308.18-448.25	0.1-176
Harris [6]	Caída de cuerpo	273.15-353.15	0.1-379
Hata y Tamoto [10]	Bola rodante	313.15-423.15	0.1-320

Se ha verificado la calibración realizada determinando la viscosidad del SQN con el equipo VisLPT2 desde 50 hasta 250 MPa y a 313.15, 343.15 y 363.15 K. Además, a presión atmosférica y de 278.15 a 373.15 K, la viscosidad dinámica se ha determinado con el viscosímetro Stabinger de Anton Paar. Los valores se presentan en las tablas 4.2 y 4.3. La densidad del SQN necesaria en la ecuación 4.3 se ha calculado a partir de la correlación

propuesta por Fandiño et al. [19], que es válida desde 278.15 a 353.15 K y desde 0.1 a 45 MPa. Para presiones y temperaturas superiores hemos extrapolado los valores necesarios. En este sentido debemos señalar que una incertidumbre en la densidad de $0.01 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ genera un error relativo en la viscosidad dinámica de aproximadamente 0.1% [20], por lo que la extrapolación apenas contribuye a la incertidumbre final de la viscosidad dinámica determinada en esta Tesis Doctoral.

Para poder comparar los valores experimentales del SQN con los de la bibliografía (Tabla 4.1), hemos ajustado la viscosidad en función de la temperatura y la presión a la ecuación 3.2 obteniendo una AAD de 1.0 %. Los parámetros obtenidos se presentan en la Tabla 4.4. A partir de esta correlación hemos calculado los valores de viscosidad del SQN a las condiciones de presión y temperatura que aparecen en la bibliografía y que se encuentran dentro del rango de uso de nuestra ecuación, es decir, sólo comparamos los

Tabla 4.2. Valores experimentales de la viscosidad dinámica, a presión atmosférica para SQN

T / K	$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	T / K	$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	T / K	$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$
278.15	83.90	313.15	15.16	348.15	5.31
283.15	61.84	318.15	12.66	353.15	4.72
288.15	46.74	323.15	10.69	358.15	4.23
293.15	36.06	328.15	9.13	363.15	3.81
298.15	28.33	333.15	7.87	368.15	3.45
303.15	22.66	338.15	6.85	373.15	3.13
308.15	18.40	343.15	6.01		

Tabla 4.3. Valores experimentales de la viscosidad dinámica, $\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$, del SQN a diferentes presiones y temperaturas (VisLPT2)

p / MPa	T / K		
	313.15	343.15	363.15
50	36.32		
75	59.57	18.75	
100	91.34	27.22	14.23
125	134.78	38.08	19.93
150	194.14	52.01	26.81
175	275.27	69.87	35.09
200	386.17	92.76	44.99
225	537.70	122.07	56.72
250	744.73	159.57	70.44

valores que podemos obtener por interpolación. Hemos representado en la Figura 4.7, las desviaciones relativas obtenidas entre los valores de la correlación y los valores publicados por otros autores.

La mayoría de datos de la bibliografía muestran desviaciones inferiores al 4%, con valores tanto positivos como negativos. La AAD de todos los datos considerados es de 1.5%, mientras que la serie con mayor AAD se corresponde con la publicada por Bair [16], con un valor de 3.2%. Sin embargo, la desviación máxima proviene de la serie de Harris [21] con un valor de 7.8% a la temperatura de 363.15 K y presión de 250 MPa. Como se aprecia en la Figura 4.7, las desviaciones son sensiblemente superiores a partir de los 200

Tabla 4.4. Parámetros de la ecuación 3.2 para el SQN

A / mPa·s	B / K	C / K	F	E ₀ / MPa	E ₁ / MPa·K ⁻¹	E ₂ / MPa·K ⁻²
0.0681584	785.559	167.816	7.5156	131.54	-1.0745	0.0058725

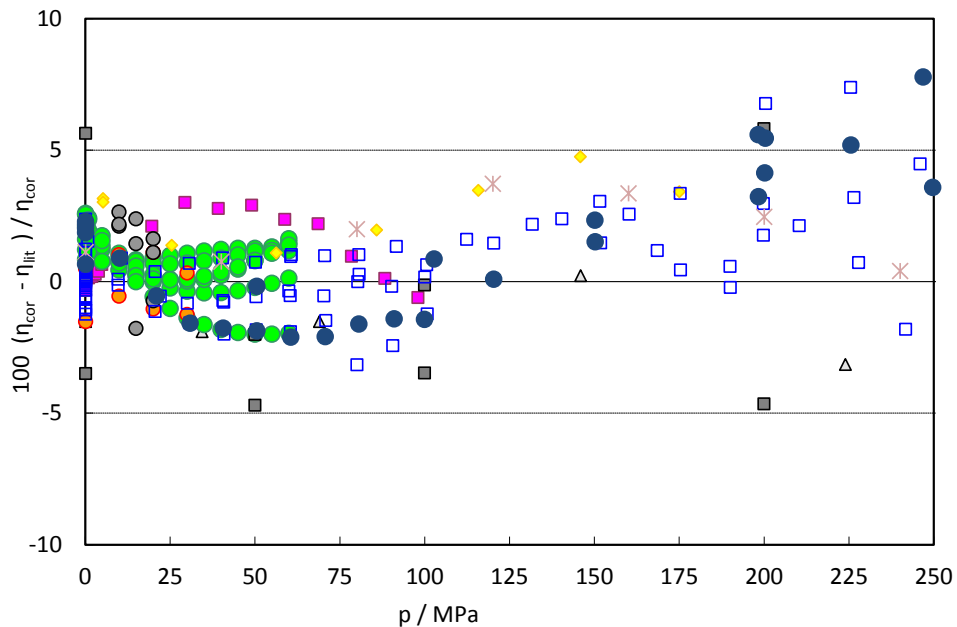


Figura 4.7. Desviaciones entre la correlación obtenida a partir de nuestros datos de viscosidad y otros valores del SQN publicados previamente en la bibliografía: ■ Kuss y Golly [11]; △ Bair et al. [13]; ● Pensado et al. [14]; ■ Bair [16]; ● Kumagai et al. [15]; ● Tomida et al. [17]; ◆ Ciotta et al. [18]; □ Harris [6], * Hata y Tamoto [10] y ● Harris[21]. (--) incertidumbre del equipo VisLPT2

MPa. No hemos incluido los datos de Krahn y Luft [12] ya que presentan desviaciones cercanas al 15% para casi todos los datos dentro del rango analizado. En este sentido, debemos indicar que otros autores [6, 18] ya han señalado previamente que los datos de Krahn y Luft para el SQN no son coherentes con los datos de otros autores publicados hasta el momento. Así, Ciotta et al. [18] obtienen desviaciones de hasta el 21% con los datos de Krahn y Luft. En la Figura 4.7, también podemos comprobar la escasez de datos a altas presiones. Teniendo en cuenta el procedimiento de calibración, la repetibilidad del tiempo de caída, la estabilidad térmica y de presión así como sus incertidumbres, al igual que la incertidumbre en las densidades, estimamos una incertidumbre experimental para la medida de viscosidad con el equipo VisLPT2 del 5%, para líquidos con grados de viscosidad comprendidos entre 15 y 68, aproximadamente.

4.3.2. CALIBRACIÓN PARA FLUIDOS DE ENGRANAJES

Para valores de viscosidad considerablemente superiores, de entre 200 y 400 mPa·s a 313.15 K, no existen en la actualidad líquidos que puedan usarse como fluidos de referencia. En colaboración con el profesor Harris de la University of New South Wales, Australia, hemos decidido usar el dipentaeritrol hexaisonanoato (DiPEIC9), que tiene una viscosidad de 392 mPa·s a 313.15 K. El método de calibrado del Prof. Harris sólo precisa de datos de viscosidad a presión atmosférica [22], lo que permite realizar la calibración utilizando únicamente líquidos de referencia Cannon, por ejemplo. Los datos medidos por el Prof. Harris cubren el rango de 293 a 363 K y de 0.1 a 200 MPa. Debemos señalar no obstante, que a 293, 298, 303 y 313 K, el Prof. Harris sólo ha realizado ensayos a presión atmosférica, debido a que en estas condiciones los tiempos de caída eran extremadamente altos. Por ello, nos hemos visto obligados a extrapolar todos los valores de viscosidad a presión para la isoterma de 313.15 K y a partir de 100 MPa para la isoterma de 343.15 K, utilizando para ello una correlación global que incluye todos sus datos experimentales. Cabe precisar, que el objetivo del proyecto de investigación BIOVESIN es el de proporcionar valores de viscosidad para los lubricantes con fines industriales, por lo que una incertidumbre del orden del 10% es admisible.

En la Figura 4.8 podemos comprobar que los datos de viscosidad a presión atmosférica obtenidos por el Prof. Harris presentan un excelente acuerdo con los obtenidos en nuestro laboratorio con el viscosímetro Anton Paar Stabinger SVM3000. Así, las desviación media porcentual es de 1.8% y la máxima de 3.6%.

Para los lubricantes de engranajes, diseñamos un nuevo cuerpo de caída al que se le practicó un orificio en su eje central. De esta forma se consigue disminuir los tiempos de caída, lo que es de gran interés sobre todo a la temperatura de 313.15 K y presiones altas. Hemos utilizado la siguiente ecuación para determinar la viscosidad dinámica de los lubricantes de engranajes:

$$\eta = K(T, p)(\rho_{\text{cuerpo}} - \rho_{\text{liquido}})\Delta t \quad 4.4$$

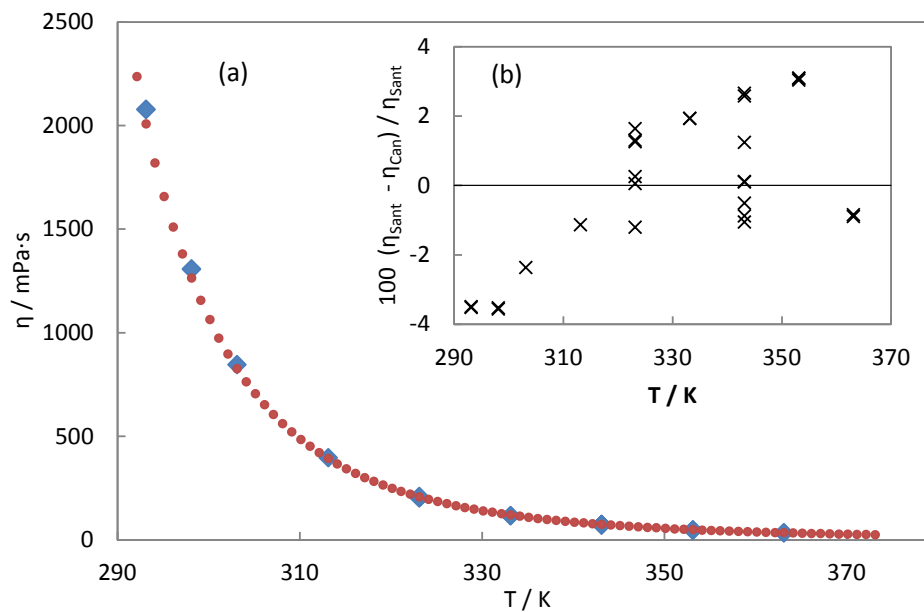


Figura 4.8. (a) Viscosidad del DiPEiC9 a presión atmosférica, \blacklozenge Harris; \bullet Esta Tesis Doctoral. (b) Desviaciones relativas entre η_{Sant} : Viscosidad medida en la USC; y η_{Can} : Viscosidad medida por el Prof. Harris en Canberra.

En primer lugar determinamos el parámetro de calibrado K para cada presión y temperatura a partir de los tiempos de caída medidos en esta Tesis Doctoral para el DiPEiC9, la densidad determinada previamente en nuestro laboratorio [23] con el densímetro DMA HPM de Anton Paar, en el intervalo 283.15 – 398.15 K y 0.1 – 70 MPa, y los valores de viscosidad facilitados por el Prof. Harris. Posteriormente se determinaron las viscosidades de seis lubricantes para engranajes de origen vegetal, mineral y sintético, a partir del parámetro de calibrado $K(T,p)$. Teniendo en cuenta todos los factores asociados al cálculo de la viscosidad (las diversas incertidumbres y las estabilidades térmica y de presión), estimamos una incertidumbre para estas medidas en torno al 8%.

4.4. RÉGIMEN LAMINAR

Como ya se ha mencionado en la sección 2.1.5, una de las condiciones que debe cumplir cualquier medida realizada en los viscosímetros de caída de cuerpo, es que el número de Reynolds sea particularmente bajo. Ducoulumbier et al. [24], han comprobado que el número de Reynolds puede escribirse de la siguiente forma:

$$R_e = \frac{\rho v D_e}{\eta} \quad 4.5$$

donde ρ y η son la densidad y la viscosidad del fluido respectivamente, v es la velocidad media del flujo (la separación entre las bobinas dividido por el tiempo que tarda el cuerpo en recorrerla), y D_e es el diámetro equivalente. La definición de este diámetro equivalente varía en función de los autores (Tabla 4.5), si bien es en general una función del diámetro del tubo y del cilindro. Para las tres definiciones del diámetro equivalente, hemos evaluado el caso más crítico, en el que la velocidad del cuerpo que cae es la más alta, lo que es equivalente al tiempo de caída más bajo. Un ejemplo de este cálculo se muestra en la Figura 4.9. Como puede observarse, incluso en el caso menos favorable, hemos trabajado en condiciones notablemente por debajo del límite marcado para el número de Reynolds, de manera que en efecto, el movimiento del cuerpo de caída se produce en condiciones de fluido laminar siendo por tanto válidos los ensayos realizados.

Tabla 4.5. Diámetro equivalente según autores

D_e	Condición flujo laminar	Referencia
$d\sqrt{2\left(\ln\left(\frac{D}{d}\right)-\frac{D^2-d^2}{D^2+d^2}\right)}$	Re < 10	Lohrenz y Kurata [25]
$2R$	Re < 200	Chen y Swift [1]
$\frac{2r^2}{(R-r)}$	Re < 1000	Isdale et al. [26]

D es el diámetro y R el radio del tubo mientras que d y r son el diámetro y el radio del cuerpo que cae respectivamente.

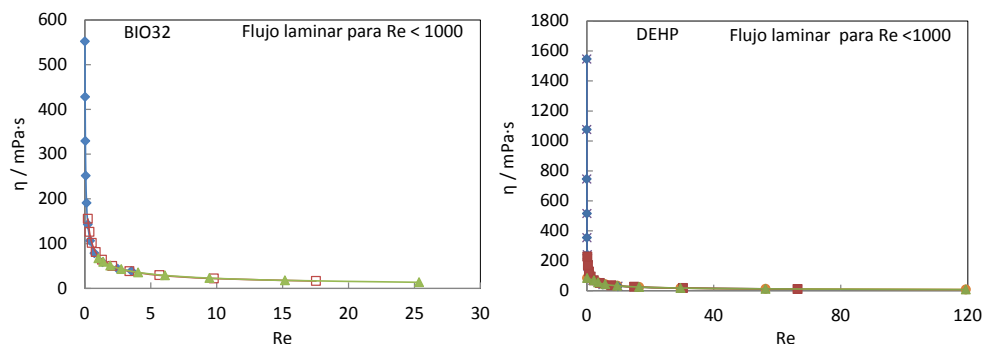


Figura 4.9. Viscosidad frente al número de Reynolds para dos de los líquidos estudiados en esta Tesis Doctoral. ♦ 313.15 K, □ 343.15 K y ▲ 363.15 K

4.5. BIBLIOGRAFÍA

- Chen, M. C. S.; Lescarboua, J. A.; Swift, G. W., The effect of eccentricity on the terminal velocity of the cylinder in a falling cylinder viscometer. *AIChE J.* **1968**, *14*, 123-127.
- Borisov, V. B., The equation for a falling-cylinder viscometer. *High Temp.* **1998**, *36*, 293-298.
- Mustafaev, M., A new design of falling-weight viscometer and its calculation equation. *High Temp.* **2000**, *38*, 118-124.
- Irving, J. B.; Barlow, A. J., An automatic high pressure viscometer. *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **1971**, *4*, 232-236.
- Daugé, P.; Baylaucq, A.; Marlin, L.; Boned, C., Development of an isobaric transfer viscometer operating up to 140 MPa. Application to a methane + decane system. *J. Chem. Eng. Data* **2001**, *46*, 823-830.

6. Harris, K. R., Temperature and pressure dependence of the viscosities of 2-ethylhexyl benzoate, bis(2-ethylhexyl) phthalate, 2,6,10,15,19,23-hexamethyltetracosane (squalane), and diisodecyl phthalate. *J. Chem. Eng. Data* **2009**, 54, 2729-2738.
7. Harris, K. R.; Bair, S., Temperature and pressure dependence of the viscosity of diisodecyl phthalate at temperatures between (0 and 100) °C and at pressures to 1 GPa. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, 52, 272-278.
8. Peleties, F.; Trusler, J. P. M., Viscosity of liquid di-isodecyl phthalate at temperatures between (274 and 373) K and at pressures up to 140 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **2011**, 56, 2236-2241.
9. *ASME pressure viscosity report*; Research Committee on Lubrication, ASME: New York, 1953.
10. Hata, H.; Tamoto, Y., High-pressure viscosity measurements for various lubricants, and prediction of atmospheric pressure-viscosity coefficient from the easily measurable properties of lubricant (part 2). *J. Jpn. Soc. Tribol.* **2010**, 55, 647-658.
11. Kuss, E.; Golly, H., Das viskositäts-druckverhalten von gas-flüssigkeitslungen. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1972**, 76, 131-138.
12. Krahn, U. G.; Luft, G., Viscosity of several liquid hydrocarbons in the temperature range 298-453 K at pressures up to 200 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **1994**, 39, 670-672.
13. Bair, S.; McCabe, C.; Cummings, P. T., Calculation of viscous EHL traction for squalane using molecular simulation and rheometry. *Trib. Lett.* **2002**, 13, 251-254.
14. Pensado, A. S.; Comuñas, M. J. P.; Lugo, L.; Fernández, J., High-pressure characterization of dynamic viscosity and derived properties for squalane and two pentaerythritol ester lubricants: Pentaerythritol tetra-2-ethylhexanoate and pentaerythritol tetranonanoate. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 2394-2404.
15. Kumagai, A.; Tomida, D.; Yokoyama, C., Measurements of the liquid viscosities of mixtures of n-butane, n-hexane, and n-octane with squalane to 30 MPa. *Int J. Thermophys.* **2006**, 27, 376-393.
16. Bair, S., Reference liquids for quantitative elastohydrodynamics: Selection and rheological characterization. *Trib. Lett.* **2006**, 22, 197-206.
17. Tomida, D.; Kumagai, A.; Yokoyama, C., Viscosity measurements and correlation of the squalane + CO₂ mixture. *Int J. Thermophys.* **2007**, 28, 133-145.
18. Ciotta, F.; Maitland, G.; Smietana, M.; Trusler, J. P. M.; Vesovic, V., Viscosity and density of carbon dioxide + 2,6,10,15,19,23-hexamethyltetracosane (squalane). *J. Chem. Eng. Data* **2009**, 54, 2436-2443.
19. Fandiño, O.; Pensado, A. S.; Lugo, L.; Comuñas, M. J. P.; Fernández, J., Compressed liquid densities of squalane and pentaerythritol tetra(2-ethylhexanoate). *J. Chem. Eng. Data* **2005**, 50, 939-946.
20. Comuñas, M. J. P. Densidades y viscosidades a alta presión de nuevos lubricantes sintéticos y de las mezclas lubricante + HFC-134a. Medidas y modelización. Universidade de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, 2002.
21. Harris, K. R., Comunicación personal. En 2011.

22. Harris, K. R.; Woolf, L. A.; Kanakubo, M., Temperature and pressure dependence of the viscosity of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *J. Chem. Eng. Data* **2005**, *50*, 1777-1782.
23. Fandiño, O. Propiedades termofísicas de lubricantes tipo éster. Densidad y solubilidad del CO₂. Universidade de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, 2009.
24. Ducoulombier, D.; Lazarre, F.; Saint-Guirons, H.; Xans, P., Viscosimètre à corps chutant permettant de procéder à des mesures de viscosité de liquides sous hautes pressions. *Rev. Phys. Appl.* **1985**, *20*, 735-740.
25. Lohrenz, J.; Kurata, F., Design and evaluation of a new body for falling cylinder viscometers. *AIChE J.* **1962**, *8*, 190-193.
26. Isdale, J. D.; Dymond, J. H.; Brawn, T. A., Viscosity and density of n-hexane-cyclohexane mixtures between 25 and 100°C up to 500 MPa. *High Temp. - High Press.* **1979**, *11*, 571-80.

5. VISCOSIMETRÍA DE CAÍDA DE CUERPO: RESULTADOS

El proyecto BIOVESIN tiene como objetivo el desarrollo de lubricantes amigables con el medio ambiente a partir de aceites vegetales de última generación y de aditivos biodegradables con una buena relación rendimiento/costo. Es decir, desarrollar lubricantes de base vegetal que como productos finales cumplan las especificaciones técnicas requeridas para cada aplicación sin que en el proceso se conviertan en nocivos para el medioambiente y manteniendo en la medida de lo posible, un coste relativamente bajo. Para llevar a cabo este proyecto es necesario un amplio esfuerzo de investigación y desarrollo en el que están involucradas, como se ha comentado en la sección 1.5, un elevado número de empresas y centros de investigación españoles.

Las aplicaciones industriales en las que se pretende emplear los nuevos lubricantes desarrollados en el proyecto BIOVESIN son cuatro: grupos hidráulicos, engranajes, motores de dos tiempos y rodamientos con grasas. En esta Tesis Doctoral nos hemos centrado en la caracterización del comportamiento viscoso a presión de los aceites desarrollados para grupos hidráulicos y para engranajes. Cada aplicación tiene sus propios requisitos en cuanto a las propiedades que se esperan del lubricante. Dado que el objetivo del proyecto es el de sustituir los lubricantes minerales utilizados actualmente por nuevas formulaciones de origen vegetal, la metodología más adecuada es la de comparar directamente las propiedades viscosas del aceite mineral comercial, que nos sirve de referencia, con los aceites prototipo (base + aditivos), de origen vegetal. Tanto para los aceites de grupos hidráulicos como de engranajes, disponemos de aceites minerales de

referencia de dos empresas, Agria y Gamesa. Agria es una empresa dedicada a la fabricación y venta de maquinaria agrícola (tractores, motocultores, motoazadas y motosegadoras), de construcción (motovolquetes y carretillas todo terreno), así como cajas de cambios, puentes diferenciales y otros componentes. Por su parte, Gamesa fabrica, instala, opera y mantiene turbinas eólicas de generación de electricidad en parques eólicos distribuidos en una amplia variedad de localizaciones geográficas. Esta empresa está presente en unos 30 países de 4 continentes distintos.

Tabla 5.1. Prototipos de lubricantes hidráulicos y de engranajes desarrollados en el marco del proyecto biovesin

Código	Aplicación	Composición
BIOGIR-01		[HOSO 83%]+Paquete aditivos 1
BIOGIR-02		[HOSO 83%] + paquete AO-1/CI/CP + AW-1
BIOGIR-03	Aceite	[HOSO 83%] + paquete AO-2/CI/CP + AW-1
BIOGIR-04*	Hidráulico	[HOSO 83%] + ESTER-1 + paquete AO-2/CI/CP + AW-2 + DPP
BIOGIR-05		[HOSO 83%] + ESTER-1 + paquete AO-2/CI/CP + AW-3 + DPP
BIOGIR-06*		[HOSO 83%] + ESTER-2 + paquete AO-2/CI/CP + AW-2 + DPP
BIOGIR-201		50% [HOSO 83%] + ESTER-3 + Espesante 9 + Paq. Adit. 1
BIOGIR-202		50% [HOSO 83%] + ESTER-3 + Espesante 9 + Paq. Adit. 2
BIOGIR-203		50% [HOSO 83%] + ESTER-3 + Espesante 9 + Paq. Adit. 3
BIOGIR-204		50% [HOSO 83%] + ESTER-3 + Espesante 10 + Paq. Adit. 1
BIOGIR-205		50% [HOSO 83%] + ESTER-3 + Espesante 10 + Paq. Adit. 2
BIOGIR-206	Aceite	50% [HOSO 83%] + ESTER-3 + Espesante 10 + Paq. Adit. 3
BIOGIR-207	Engranajes	50% [HOSO 83%] + ESTER-3 + Espesante 8 + Paq. Adit. 1
BIOGIR-208		50% [HOSO 83%] + ESTER-3 + Espesante 8 + Paq. Adit. 2
BIOGIR-209		50% [HOSO 83%] + ESTER-3 + Espesante 8 + Paq. Adit. 3
BIOGIR-210*		50% [HOSO 83%] + ESTER-3 + Espesante 8 + Paq. Adit. 4
BIOGIR-211		50% [HOSO 83%] + ESTER-3 + Espesante 8 + Paq. Adit. 5
BIOGIR-212*		25 % [HOSO 83%] + Ester sintético alta viscosidad + Adit. 4
BIOGIR-213*		45 % [HOSO 83%] + Ester sintético alta viscosidad + Adit. 4

HOSO: Aceite de girasol alto oleico; AO: Antioxidantes; CI: Inhibidores de la corrosión;

CP: Depresor del punto de turbidez; AW: Antidesgaste; DPP: Depresor del punto de fluidez.

* Lubricantes estudiados en esta Tesis Doctoral.

Verkol es una empresa dedicada a la fabricación de grasas y aceites lubricantes para maquinaria industrial y, en menor medida, para el sector de automoción. Esta empresa ha sido la encargada de formular los prototipos que se muestran en la Tabla 5.1. Las primeras caracterizaciones físico-químicas (puntos de fluidez y de inflamabilidad,

homogeneidad, características oxidativas, entre otras) de los aceites formulados han sido realizadas por Verkol y por Tekniker, una fundación privada sin ánimo de lucro, experta en lubricantes, que además dispone de los medios para analizar el estado de los lubricantes en uso, así como para llevar a cabo simulaciones de desgaste. Los motivos por los que un prototipo de aceite es descartado son muy variados: no alcanza la viscosidad requerida, el punto de fluidez es muy alto, la formulación no es homogénea, entre otros. Para los fluidos hidráulicos y los aceites de engranajes, la empresa Verkol, centró sus esfuerzos en mejorar tres cualidades concretas sobre la base de girasol: el comportamiento a baja temperatura, la estabilidad a la oxidación y las propiedades antidesgaste. A la hora de valorar las aditivaciones a emplear, sus ingenieros han tenido en cuenta los requisitos exigidos por la norma Ecolabel [1], además de que por supuesto debían ser solubles en las biobases, ya que las aditivaciones diseñadas para aceites minerales pueden generar problemas en aceites vegetales. Los prototipos que hemos caracterizado han sido aquellos que han pasado las pruebas iniciales y podrían, por tanto, ser válidos para su uso definitivo en la maquinaria de las empresas participantes en el proyecto.

5.1. ACEITES HIDRÁULICOS

En este trabajo de investigación hemos estudiado dos aceites minerales de referencia para grupos hidráulicos que denominamos como RH32 y RH46, el número indica su grado de viscosidad ISO (según las normas ISO 3448 y DIN 51519). El lubricante RH32 consiste básicamente en una base del grupo II a la que se han añadido mejoradores de la viscosidad, mientras que el RH46 es un aceite del grupo I. El grupo hidráulico de los aerogeneradores en el que se emplea el RH32 realiza tres funciones: orientar las palas, frenar el rotor y frenar el giro de la barquilla. Por su parte, el RH46 se emplea en los circuitos hidráulicos de dirección, elevación y servicios auxiliares de pequeños tractores agrícolas. En la Figura 5.1 hemos presentado el tractor y el circuito hidráulico de un aerogenerador en los que se utilizan estos lubricantes. A los aceites de origen vegetal

BIOGIR-04 y BIOGIR-06, destinados a substituir a los anteriores los denominaremos BIO32 y BIO46 en esta Tesis Doctoral.



Figura 5.1. Modelo de tractor en el que se está usando el RH46 y esquema de circuito hidráulico de un aerogenerador (aceite RH32)

A partir de los ensayos previos realizados por Verkol y Tekniker, sabemos que los aceites minerales de referencia tienen un punto de congelación ligeramente inferior a los 238 K, un punto de inflamación en torno a los 500 K y un índice de viscosidad en torno a 140. Debido al rango de temperaturas de trabajo de la maquinaria, se debe tener en cuenta el comportamiento a baja temperatura de los aceites de referencia para intentar reproducirlo en los aceites desarrollados. Hablamos específicamente de su fluidez a temperaturas bajas, puesto que aunque los aceites vegetales tienen en general viscosidades más bajas que los minerales, su punto de congelación es más alto. En las pruebas realizadas en la Fundación Tekniker se comprobó que la base del lubricante vegetal, que es un aceite de girasol alto oleico (con 83% de ácido oleico), tiene un punto de congelación de 255 K según la norma ASTM D-97, sin embargo cristaliza completamente tras 20.5 horas a 267 K. Para mejorar las propiedades de la base lubricante a bajas temperaturas tras realizar diversas pruebas, en Verkol se optó por añadir un depresor del punto de congelación. También añadieron un paquete específico de aditivos para mejorar las propiedades antioxidantes y de inhibición de la corrosión, y otro paquete más para mejorar las propiedades antidesgaste. A los aceites BIO32 y BIO46

se les añadieron distintos tipos de ésteres con diferentes porcentajes de base vegetal. Esto es lo que les confiere distintas viscosidades. Así pues, partiendo de la misma base vegetal con una viscosidad cinemática de 39.5 cSt a 313.15 K, nuestros socios de Verkol llegaron a dos formulaciones definitivas con viscosidades cinemáticas de 30.6 cSt y 41.5 cSt para el BIO32 y el BIO46, respectivamente. En su composición final, los aceites BIO32 y BIO46 tienen un punto de congelación de 243 K y 246 K, así como puntos de inflamación de 553 K y 589 K respectivamente.

5.2. ACEITES DE ENGRANAJES

En el caso de los aceites de engranajes, hemos denominado a los dos aceites minerales de referencia como RE180 y RE320. En este caso, el número indica aproximadamente su viscosidad cinemática a 313.15 K (para el RE320, también es su grado ISO). A los aceites de origen vegetal destinados a substituir a los anteriores los denominaremos BIO180, BIO320a y BIO320b, que se corresponden respectivamente con el BIOGIR-213, BIOGIR-210 y BIOGIR-212, de la Tabla 5.1. Estos lubricantes son mezclas de 45%, 50% y 25% respectivamente de la base de aceite alto oleico con un éster biodegradable de alta viscosidad, y paquetes de aditivos adecuados para lograr las características necesarias para su uso en la maquinaria de destino. Disponemos también de un lubricante desarrollado de base sintética que denominamos SIN320. Este fluido sintético es una mezcla del éster biodegradable empleado en los líquidos vegetales para engranajes junto al éster usado en el BIO46, al que le han añadido el mismo paquete de aditivos que el BIO180. El RE180 está siendo utilizado en el mismo tractor que el RH46, concretamente en su transmisión, compuesta por una caja delantera y otra caja trasera. Mientras que el aceite RE320 se usa en multiplicadoras de aerogeneradores eólicos, dos ejemplos de la cuales se muestra en la Figura 5.2.

Si bien para los fluidos hidráulicos el objetivo era igualar lo máximo posible la viscosidad de los aceites desarrollados a la de los de referencia a 313 K, para engranajes la situación es un poco diferente ya que la temperatura de trabajo a la que opera el RE320

en las multiplicadoras está en torno a 343 K. Por lo que será a esa temperatura donde el nuevo producto debe mostrar un valor de viscosidad similar al aceite de referencia. El RE180 trabaja en maquinaria en la que la temperatura puede variar entre 268 y 333 K, aunque lo habitual será que supere los 290 K.

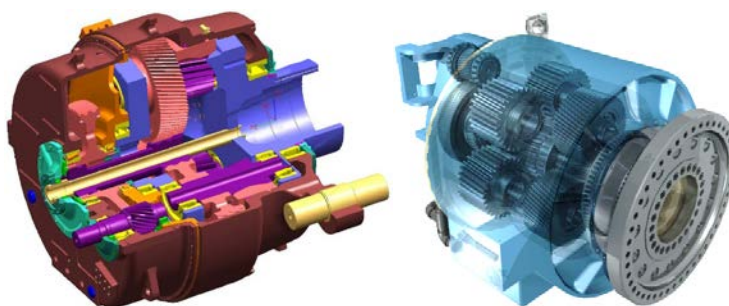


Figura 5.2. Ejemplos de multiplicadoras utilizadas en aerogeneradores

En la Tabla 5.2 mostramos a efectos comparativos las viscosidades, los puntos de congelación e inflamación para los cinco aceites de engranajes del proyecto BIOVESIN y de la base vegetal empleada en los aceites desarrollados. Los dos aceites minerales de referencia para engranajes estudiados tienen puntos de congelación más altos que los aceites hidráulicos, puntos de inflamación en torno a los 508 K e índices de viscosidad alrededor de 97, mientras que los fluidos desarrollados tienen puntos de congelación más bajos y de inflamación más altos que los minerales correspondientes. La aditivación empleada por Verkol incluyó también componentes para mejorar las propiedades antioxidantes y de inhibición de la corrosión, así como las propiedades antidesgaste. La única diferencia entre el aceite BIO180 y el BIO320b es la cantidad de éster utilizado en la

Tabla 5.2. Viscosidad cinemática a 313.15 K, junto con el punto de congelación y el de inflamación de los aceites minerales y vegetales

	RE180	BIO180	RE320	BIO320a	BIO320b	Base vegetal
ν , mm ² / s	182.6	148.8	322.1	221.1	245.6	39.3
Temp. Congelación, K	252	237	264	243	240	270
Temp. Inflamación, K	505	533	511	535	533	580

mezcla, ya que la aditivación es la misma (Tabla 5.1). Esto nos permitirá más adelante comparar el efecto provocado por una distinta proporción éster-aceite alto oleico. La diferencia en porcentaje se debe a que en el proyecto BIOVESIN, después de analizar otras posibilidades [2-4], se decidió usar ésteres para ajustar la viscosidad a los valores requeridos para cada aplicación. El BIO320a es el que mayor cantidad de aceite alto oleico tiene porque el método utilizado para aumentar su viscosidad ha sido a través de un espesante específico.

5.3. VISCOSIDAD DINÁMICA

5.3.1. ACEITES HIDRÁULICOS

Hemos estudiado la viscosidad a presión atmosférica en el rango 288.15 a 373.15 K con el viscosímetro Stabinger para los cuatro lubricantes hidráulicos. Como muestran los datos de la Tabla 5.3, los líquidos con base vegetal presentan una dependencia con la temperatura más suave que la de los aceites minerales. Así que aunque a las temperaturas más bajas, la viscosidad de los vegetales es inferior a la de su correspondiente lubricante mineral, al aumentar la temperatura la situación se invierte (Figura 5.3). Este comportamiento es debido al alto índice de viscosidad de los aceites vegetales.

Tabla 5.3. Valores experimentales de la viscosidad dinámica a presión atmosférica, η / mPa·s, para los cuatro lubricantes estudiados

T / K	RH32	BIO32	RH46	BIO46	T / K	RH32	BIO32	RH46	BIO46
288.15	88.04	78.80	151.9	113.6	333.15	12.83	14.86	19.46	19.29
293.15	66.60	62.05	112.9	88.08	338.15	11.03	13.00	16.54	16.74
298.15	51.37	49.64	85.67	69.56	343.15	9.56	11.46	14.20	14.63
303.15	40.30	40.32	66.26	55.80	348.15	8.35	10.17	12.29	12.88
308.15	32.19	33.20	52.14	45.38	353.15	7.35	9.08	10.73	11.42
313.15	26.11	27.67	41.69	37.41	358.15	6.51	8.16	9.43	10.18
318.15	21.48	23.33	33.81	31.21	363.15	5.81	7.37	8.35	9.13
323.15	17.90	19.89	27.80	26.33	368.15	5.21	6.68	7.43	8.23
328.15	15.08	17.11	23.13	22.43	373.15	4.70	6.09	6.66	7.45

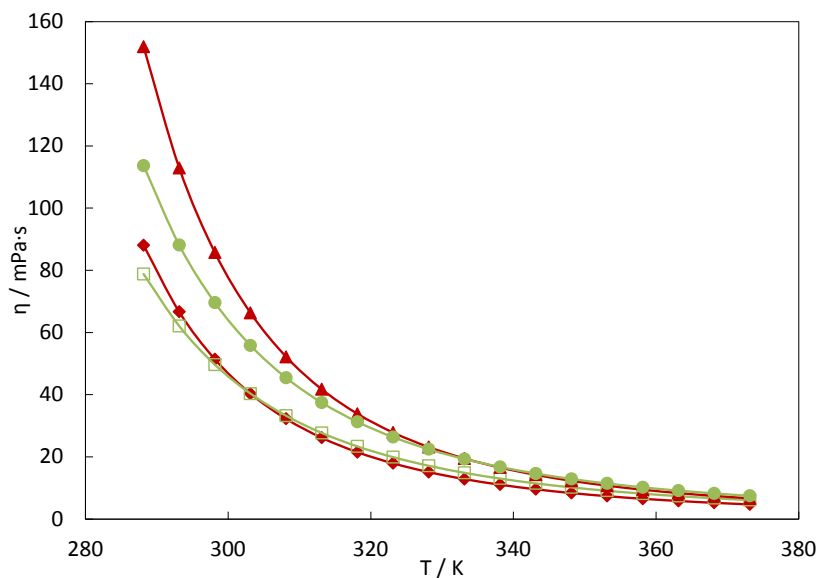


Figura 5.3. Viscosidad a presión atmosférica de ▲ RH46, ● BIO46, ◆ RH32 y □ BIO32

Posteriormente, se estudió el comportamiento viscoso a alta presión utilizando el viscosímetro VisLPT2 que se ha descrito en el capítulo 4. Para ello hemos realizado el proceso de calibración detallado en la sección 4.4.1 utilizando DIDP y DEHP como fluidos de referencia. Para aplicar la ecuación 4.3 y obtener la viscosidad, se necesita además de los tiempos de caída, las densidades de los fluidos y del cuerpo de caída. La densidad de los fluidos se ha determinado en nuestro laboratorio [5] con el densímetro de oscilación mecánica HPM, en el intervalo de temperatura 278.15 – 353.15 K para BIO32 y BIO46; y en el intervalo 298.15 – 373.15 K para RH32 y RH46 y presiones hasta 60 MPa para todos los aceites. Nuestra técnica de viscosidades alcanza los 250 MPa, de manera que para obtener valores de densidad a presiones mayores a 60 MPa, los datos experimentales de densidad fueron correlacionados en función de la temperatura y de la presión mediante una ecuación Tammann-Tait [5]. Los parámetros de las correspondientes correlaciones se usaron para extrapolar los valores de densidad a las presiones superiores de nuestro viscosímetro. Ya hemos indicado en la sección 4.3.1 que la extrapolación en densidad

genera un error experimental muy por debajo de la incertidumbre del equipo empleado para medir las viscosidades (5% para los aceites hidráulicos). Se han determinado los tiempos de caída de los cuatro fluidos hidráulicos y se ha calculado la viscosidad dinámica en función de la temperatura y de la presión. Los datos se muestran en la Tabla 5.4. Debemos señalar que hay ciertas presiones a las que no se muestran datos en esta tabla, esto es debido a que en algunos casos, los tiempos de medida eran excesivamente bajos para determinarlos con una precisión adecuada. Debemos recordar que se utiliza el mismo cuerpo o sólido para medir los calibrantes y los aceites desarrollados, por lo que es necesario realizar una optimización de los tiempos de caída.

Tabla 5.4. Valores experimentales de la viscosidad dinámica a diferentes presiones, η /mPa·s, determinados con el equipo VisLPT2, para los cuatro fluidos hidráulicos

p / MPa	T / K					
	RH32			BIO32		
	313.15	343.15	363.15	313.15	343.15	363.15
10	36.77			38.68		
25	46.99	15.46		44.01	16.31	
50	72.06	23.01	13.10	58.01	21.95	13.60
75	110.4	33.54	18.55	78.38	29.23	17.86
100	167.4	48.02	25.60	106.1	38.43	22.97
125	250.9	67.78	34.53	142.9	49.91	28.94
150	371.6	94.33	45.57	190.5	63.94	35.69
175	544.4	129.8	58.87	251.6	80.96	43.10
200	790.2	176.8	74.48	329.2	101.5	50.97
225	1138	238.7	92.35	427.5	126.0	59.02
250	1631	320.1	112.2	551.7	155.2	66.95
p / MPa	RH46			BIO46		
	313.15	343.15	363.15	313.15	343.15	363.15
	10	45.45		38.58		
25	69.71	22.60		51.99	19.76	
50	123.2	36.67	18.88	78.91	28.70	17.25
75	198.9	55.23	27.71	112.8	39.47	23.18
100	305.9	79.71	38.67	155.5	52.45	30.05
125	457.3	112.0	52.13	209.4	68.09	37.97
150	671.3	154.5	68.42	277.2	86.94	47.05
175	973.8	210.4	87.70	362.7	109.6	57.40
200	1401	283.7	109.7	470.4	137.0	69.09
225	2004	379.8	133.6	606.1	169.8	82.14
250	2855	505.1	156.8	777.1	209.4	96.51

En la Figura 5.4 se muestra el comportamiento de la viscosidad con la presión para cada uno de los fluidos estudiados. Para todos ellos, la viscosidad aumenta a medida que elevamos la presión, siendo los dos aceites con base mineral los que presentan una mayor dependencia con la presión. En la Figura 5.5 se muestra cómo incluso el menos viscoso de los dos aceites minerales supera en valor al más viscoso de los dos aceites vegetales, entre los 100 y 125 MPa a 343.15 K y entre los 155 y 175 MPa a 363.15 K. De la Figura 5.5 se puede concluir que la dependencia de la viscosidad con la presión es $RH46 > RH32 > BIO46 > BIO32$. Así, la aditivación que da lugar a una mayor viscosidad al aceite BIO46 también produce una mayor dependencia de la misma con la presión.

5.3.1. ACEITES DE ENGRANAJES

Siguiendo el mismo procedimiento que con los líquidos hidráulicos, se determinó en primer lugar la viscosidad a presión atmosférica con el viscosímetro Stabinger, cuyos

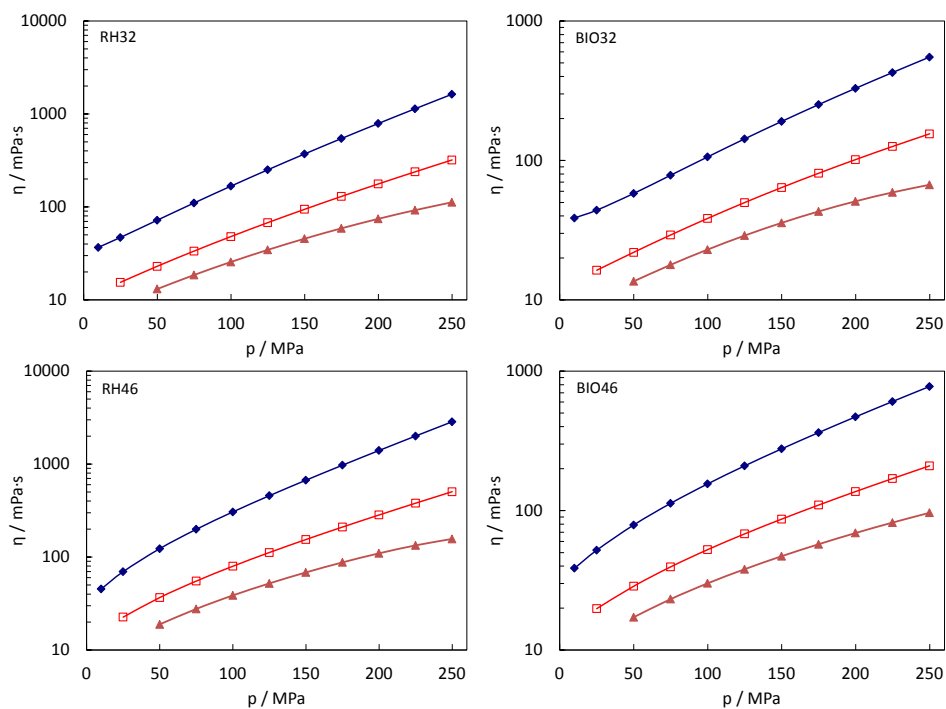


Figura 5.4. Viscosidad dinámica en función de la presión para \blacklozenge 313.15, \square 343.15 y \blacktriangle 363.15 K

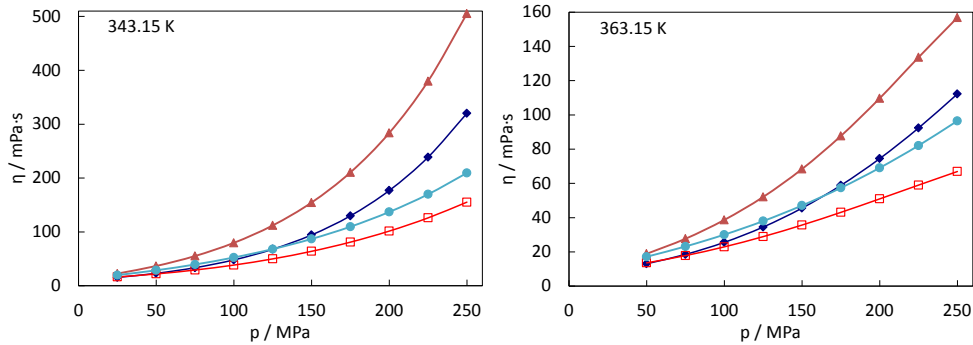


Figura 5.5. Viscosidad dinámica en función de la presión para ▲ RH46, ● BIO46, ◆ RH32 y □ BIO32

resultados se presentan en la Tabla 5.5. Tanto a partir de los datos de esta tabla, como a través de la Figura 5.6, se puede observar como a bajas temperaturas la viscosidad de los aceites desarrollados es menor que para los respectivos lubricantes de referencia, lo que facilita el arranque en frío de la maquinaria (a menor viscosidad, se necesita menos energía para mover las partes móviles) hasta que la multiplicadora o las cajas de cambios del tractor alcanzan la temperatura de trabajo. Es particularmente notable, la fuerte dependencia de la viscosidad con la temperatura del aceite mineral de referencia para engranajes (RE320). Así, su viscosidad a 288.15 K es un 50% superior al SIN320, que es el segundo líquido más viscoso a esa temperatura, mientras que su viscosidad a 373.15 K es menor que la de los tres lubricantes desarrollados para sustituirlo.

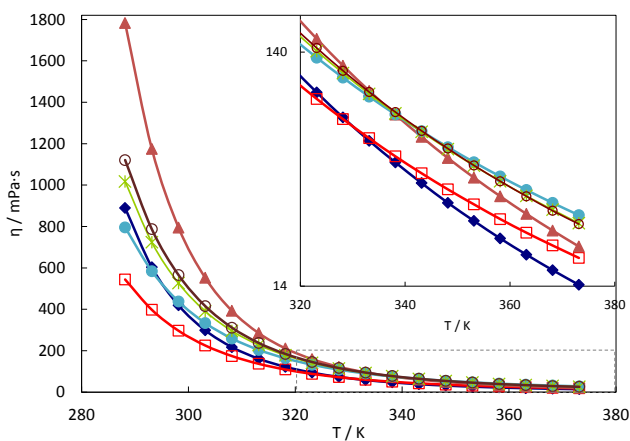


Figura 5.6. Viscosidad a presión atmosférica de ▲ RE320, ○ SIN320, * BIO320b, ◆ RE180, ● BIO320a y □ BIO180

Tabla 5.5. Valores experimentales de la viscosidad dinámica a presión atmosférica, η /mPa·s, para los seis lubricantes estudiados

T / K	RE180	BIO180	RE320	BIO320a	BIO320b	SIN320
288.15	889.5	544.1	1783	795.6	1017.6	1121
293.15	603.3	397.7	1175	584.3	723.5	786.9
298.15	419.4	296.5	794.9	437.6	526.2	565.6
303.15	298.6	225.3	551.9	333.8	390.7	415.5
308.15	217.3	174.3	392.3	259.0	295.5	311.4
313.15	161.4	136.9	285.0	204.2	227.5	237.7
318.15	122.2	109.2	211.2	163.4	178.0	184.6
323.15	94.06	88.34	159.4	132.5	141.3	145.6
328.15	73.61	72.36	122.4	108.8	113.8	116.5
333.15	58.48	59.96	95.55	90.34	92.81	94.54
338.15	47.26	50.24	75.69	75.83	76.60	77.65
343.15	38.56	42.51	60.79	64.27	63.91	64.50
348.15	31.84	36.31	49.44	54.97	53.88	54.15
353.15	26.58	31.27	40.70	47.41	45.85	45.91
358.15	22.42	27.15	33.87	41.20	39.33	39.27
363.15	19.09	23.74	28.48	36.07	34.03	33.87
368.15	16.39	20.90	24.18	31.77	29.66	29.44
373.15	14.19	18.52	20.71	28.16	26.02	25.77

Para llevar a cabo el estudio del comportamiento de la viscosidad con la presión, hemos utilizado también el viscosímetro VisLPT2, utilizando el proceso de calibración detallado en la sección 4.4.2 en el que se utiliza el DiPEiC9 como fluido de referencia. Los valores de viscosidad obtenidos para los seis lubricantes se muestran en la Tabla 5.6, la representación gráfica de los mismos se muestra en las figura 5.7 y 5.8. La densidad de los fluidos necesaria para el cálculo de la viscosidad (ecuación 4.4) se ha determinado en nuestro laboratorio [6] con el densímetro HPM en el intervalo de temperatura 278.15 – 398.15 K para BIO180, BIO320a, BIO320b y SIN320 hasta presiones de 120 MPa; en el intervalo 283.15 – 398.15 K y hasta 120 MPa para el RE180; y en el intervalo 298.15 – 373.15 K para RE320 y presiones hasta 60 MPa. Al igual que se hizo en el caso de los aceites hidráulicos, los datos experimentales de densidad fueron correlacionados en función de la temperatura y de la presión mediante una ecuación Tammann-Tait [6]. Los parámetros de las correspondientes correlaciones se usaron para extrapolar los valores de densidad a las presiones que están fuera del rango en nuestro viscosímetro. De nuevo,

debido a que la densidad del cuerpo de caída es muy superior a la del líquido, el error generado por esta extrapolación es muy pequeño con respecto a la incertidumbre del equipo (8% en el caso de los lubricantes para engranajes).

En la Figura 5.7 se observa como la viscosidad aumenta a medida que se incrementa la presión y como la dependencia es diferente para los lubricantes estudiados. Así los dos lubricantes con base mineral presentan una acusada dependencia con la presión. Como en el caso de los fluidos hidráulicos, representando la evolución de la viscosidad con la presión a la misma temperatura, podemos ver cómo los dos fluidos de referencia son los que alcanzan las mayores viscosidades a medida que aumenta la presión de trabajo.

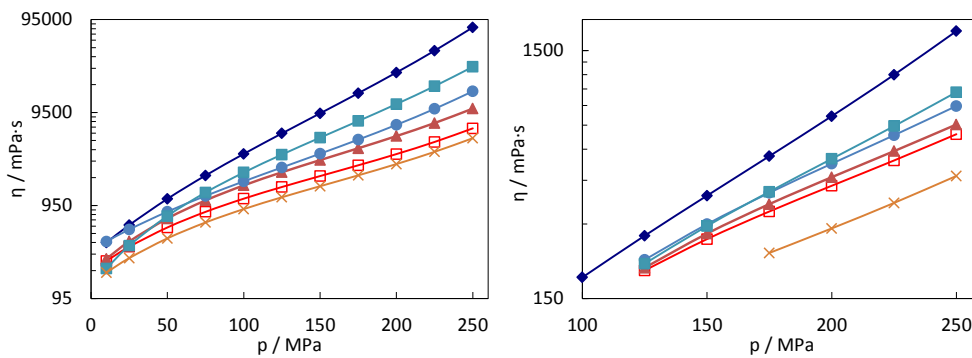


Figura 5.7. Viscosidad dinámica en función de la presión a 313.15 K y 363.15 K para RE320 (◆), RE180(■), SIN 320 (●), BIO320b (▲), BIO320a (□) y BIO180(×)

Tabla 5.6. Valores experimentales de la viscosidad dinámica a diferentes presiones, η /mPa·s, determinadas con el equipo VisLPT2, para los seis lubricantes de engranajes

p / MPa	T / K					
	RE180			BIO180		
	313.15	343.15	363.15	313.15	343.15	363.15
10	199.8			180.5		
25	352.0			258.5		
50	733.6			421.6		
75	1313	221.6		625.0		
100	2154	351.1		870.5	202.4	
125	3359	531.5	207.3	1167	276.6	
150	5106	783.2	294.0	1534	368.7	
175	7709	1140	404.5	2008	485.4	229.0
200	11741	1659	548.7	2656	638.4	287.6
225	18291	2441	743.8	3594	848.0	364.5
250	29520	3671	1020	5037	1149	468.2
p / MPa	RE320			SIN320		
	313.15	343.15	363.15	313.15	343.15	363.15
	10	378.8		389.7		
25	586.2		525.6			
50	1122		816.5	216.8		
75	2002		1207	296.6		
100	3415		1730	400.8		
125	5675		2441	536.0	214.9	
150	9325		3433	713.4	299.2	
175	15358		4864	951.4	400.4	
200	25663		7017	1281	524.6	
225	44023		10419	1756	683.4	
250	78427		16092	2471	896.6	
p / MPa	BIO320a			BIO320b		
	313.15	343.15	363.15	313.15	343.15	363.15
	10	241.0		253.8		
25	342.1		390.2			
50	552.2		689.6			
75	812.9	212.0		1079	231.4	
100	1126	311.3		1565	329.8	
125	1504	425.3	194.7	2168	454.0	199.6
150	1972	556.0	260.5	2929	611.4	274.1
175	2576	709.3	336.6	3928	815.1	360.5
200	3400	896.3	427.4	5311	1088	462.9
225	4593	1137	540.6	7335	1467	589.6
250	6429	1463	690.1	10485	2022	755.2

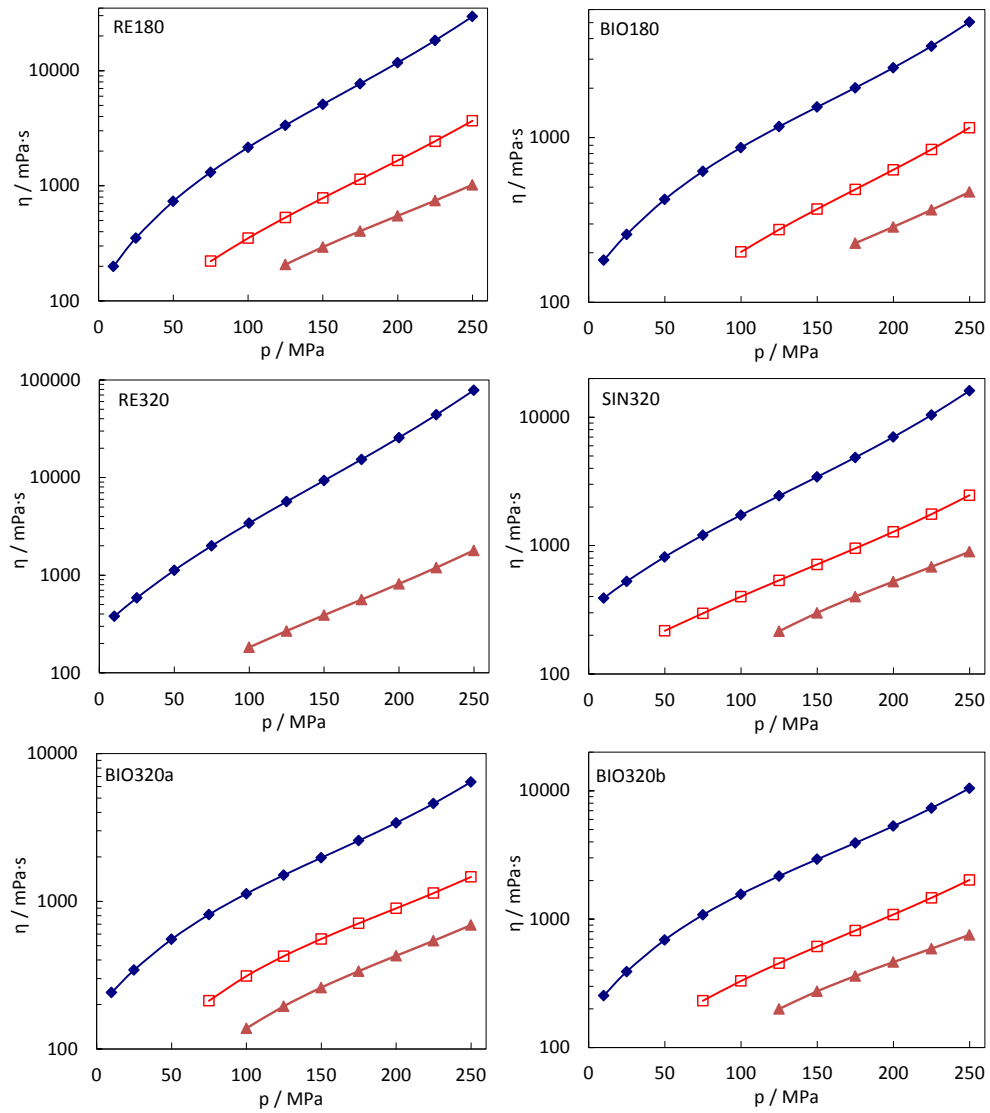


Figura 5.8. Viscosidad dinámica en función de la presión para \blacklozenge 313.15, \square 343.15 y \blacktriangle 363.15 K, para los aceites de engranajes

5.4. CORRELACIONES Y MODELOS DE VISCOSIDAD

5.4.1. ECUACIONES DE CORRELACIÓN

Una vez obtenidos los resultados experimentales del comportamiento viscoso de los aceites hidráulicos y de engranajes, debemos correlacionarlos con una ecuación que represente de forma adecuada la dependencia de la viscosidad con la presión y la temperatura para este tipo de fluidos. Hemos preseleccionado las siguientes ecuaciones:

$$\eta(p, T) = A \left(\frac{p + E}{p_{ref} + E} \right)^F \exp \left(\frac{B}{T - C} \right) \quad 5.1$$

$$\eta = \exp \left(a' + b' p + c' p^2 + \frac{d' + e' p + f' p^2 + g' p^3 + h' p^4}{T - T_0} \right) \quad 5.2$$

$$\eta = \exp \left(a'' + b'' p + c'' p^2 + \frac{d'' + e'' p + f'' p^2 + g'' p^3}{T^n} \right) \quad 5.3$$

Estas ecuaciones y otras similares han sido utilizadas con anterioridad por otros autores [7-11] para representar el comportamiento viscoso a alta presión de líquidos iónicos y fluidos tipo éster, entre otros. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.7 para los fluidos hidráulicos, y en la Tabla 5.8 para los aceites de engranajes. Como se puede ver en la Tabla 5.7, con las tres correlaciones se obtienen desviaciones bastante similares, en general, el líquido con el que se obtienen resultados menos satisfactorios es el de referencia mineral RH46, con una AAD tanto para la ecuación 5.1 como para la ecuación 5.3 de 2.8%, y una MD de 16.2% y de 15.7%, respectivamente. El líquido con el que se obtienen mejores resultados es el desarrollado BIO46, así, con la ecuación 5.2 la AAD es del 1.4%. La menor desviación máxima (9.3%) se obtiene para el RH32 también con la ecuación 5.2. Se puede observar también que los Bias son mucho menores que las AAD, lo que significa que es un ajuste equilibrado, puesto que hay puntos experimentales por encima y por debajo del valor calculado a partir de las correlaciones. En todos los casos las desviaciones medias porcentuales son inferiores a la incertidumbre experimental del equipo (5% en el caso de líquidos hidráulicos).

Tabla 5.7. Parámetros y desviaciones relativas de las tres ecuaciones de ajuste para los líquidos hidráulicos

	RH32	BIO32	RH46	BIO46
<i>ecuación 5.1</i>				
A·10 ³ / mPa·s	70.7806	117.407	72.3029	109.474
B / K	866.057	852.631	938.470	913.851
C / K	166.627	157.088	165.493	156.512
E ₀ / MPa	1781.6	1641.0	2311.5	821.86
E ₁ / MPa·K ⁻¹	-10.985	-9.8087	-14.304	-4.7475
E ₂ ·10 ³ / MPa·K ⁻²	19.921	17.313	24.422	9.4719
F	6.5904	4.4194	5.5656	4.4841
AAD / %	2.7	2.3	2.8	1.8
MD / %	12.3	15.9	16.2	14.4
Bias / %	0.5	0.4	-0.2	-0.3
<i>ecuación 5.2</i>				
a'	-3.5440	-2.6340	-3.2008	-2.1778
b'·10 ⁴ / MPa ⁻¹	71.22	89.47	58.76	71.57
c'·10 ⁶ / MPa ⁻²	-40.138	-37.959	-37.902	-23.634
d' / K	1170.3	1015.0	1127.6	902.39
e' / K·MPa ⁻¹	2.7191	1.4042	2.5809	1.0911
f'·10 ⁴ / K·MPa ⁻²	-56.200	47.460	43.242	68.573
g'·10 ⁶ / K·MPa ⁻³	55.91	55.67	-17.91	-38.24
h'·10 ⁹ / K·MPa ⁻⁴	-94.46	46.88	52.04	83.31
T ₀ / K	141.75	143.27	150.58	157.36
AAD / %	2.1	2.1	2.7	1.4
MD / %	9.3	13.8	14.5	11.1
Bias / %	-0.04	-0.05	-0.3	-0.03
<i>ecuación 5.3</i>				
a''	-1.6939	-0.7065	-1.1909	-0.4624
b''·10 ³ / MPa ⁻¹	10.577	10.326	10.694	10.049
c''·10 ⁶ / MPa ⁻²	-32.719	--27.699	-33.110	-21.869
d''·10 ⁻⁶ / K ⁿ	8.99	28.22	30.83	61.38
e''·10 ⁻³ / K ⁿ ·MPa ⁻¹	19.17	35.78	75.84	86.89
f'' / K ⁿ ·MPa ⁻²	-0.70	26.03	-15.09	49.48
g'' / K ⁿ ·MPa ⁻³	0.1054	0.2847	0.3077	0.2465
n	2.507	2.742	2.723	2.876
AAD / %	2.2	2.0	2.8	1.6
MD / %	10.1	15.0	15.7	12.9
Bias / %	-0.03	-0.05	-0.1	-0.03

En la Tabla 5.8 se muestran los resultados obtenidos con las tres correlaciones para los líquidos de engranajes. El líquido que presenta mayores desviaciones es el aceite desarrollado sintético SIN320, con una AAD para la ecuación 5.1 del 4.3%, y una MD del 21.7%. Con la ecuación 5.1 se obtiene la menor AAD (1.7%) para el BIO320a. El mejor ajuste para las ecuaciones 5.2 y 5.3 se produce con el RE320, obteniendo un desviaciones medias relativas de 0.5 y 0.2% respectivamente. La menor desviación máxima (1.0%) se obtiene igualmente con el RE320 y la ecuación 5.3. Las AADs obtenidas son inferiores a la incertidumbre experimental del aparato, que para las viscosidades de los líquidos de engranajes es del 8%.

Tabla 5.8. Parámetros y desviaciones relativas de las tres ecuaciones de ajuste para los líquidos de engranajes

	RE180	BIO180	RE320	BIO320a	BIO320b	SIN320
<i>ecuación 5.1</i>						
$A \cdot 10^3 / \text{mPa} \cdot \text{s}$	30.0098	104.417	26.0376	151.827	96.1885	88.6067
B / K	1297.316	1111.430	1412.012	1135.371	1199.690	1203.450
C / K	162.0925	158.2956	161.2848	155.5388	158.6796	160.6855
E_0 / MPa	916.8	268.4	416.4	794.6	488.8	985.7
$E_1 / \text{MPa} \cdot \text{K}^{-1}$	-5.658	-1.487	-3.021	-4.322	-2.824	-5.936
$E_2 \cdot 10^3 / \text{MPa} \cdot \text{K}^{-2}$	10.6120	3.6542	10.5132	7.7090	6.1177	10.6172
F	5.9633	3.7686	13.6081	4.1041	4.7186	4.3950
AAD / %	2.9	2.8	2.4	1.7	2.1	4.3
MD / %	11.9	10.8	11.2	8.8	11.8	21.7
Bias / %	-0.05	0.3	0.2	0.2	-0.2	0.3
<i>ecuación 5.2</i>						
a'	-3.6807	-2.4950	-3.6419	-2.1416	-2.3789	-2.8844
$b' \cdot 10^4 / \text{MPa}^{-1}$	51.39	41.38	9.144	68.11	21.51	115.1
$c' \cdot 10^6 / \text{MPa}^{-2}$	-12.293	3.680	-8.249	-1.451	9.634	-39.808
d' / K	1351.01	1188.82	1409.31	1218.84	1210.75	1355.07
$e' / \text{K} \cdot \text{MPa}^{-1}$	4.4655	3.9084	4.5763	2.4456	3.4001	3.9749
$f' \cdot 10^4 / \text{K} \cdot \text{MPa}^{-2}$	-141.13	-247.33	-116.28	-91.19	-96.95	-367.38
$g' \cdot 10^6 / \text{K} \cdot \text{MPa}^{-3}$	32.90	90.33	37.74	14.54	2.44	201.84
$h' \cdot 10^9 / \text{K} \cdot \text{MPa}^{-4}$	-5.40	-119.83	-28.37	6.55	35.03	-316.42
T_0 / K	158.936	152.859	161.412	149.853	157.871	151.272
AAD / %	2.2	1.5	0.5	1.9	1.9	2.3
MD / %	12.0	6.0	1.4	10.7	12.4	13.4
Bias / %	-0.1	-0.02	-0.05	-0.04	-0.04	-0.1

<i>ecuación 5.3</i>						
a''	-0.9924	-0.2759	-0.6468	-0.0713	0.0661	-0.3076
b''·10 ³ / MPa ⁻¹	12.438	8.789	8.730	10.618	8.265	13.731
c''·10 ⁶ / MPa ⁻²	-18.395	-3.589	-9.374	-8.454	-1.714	-29.869
d''·10 ⁻⁶ / K ⁿ	140.4	51.63	295.3	24.19	128.3	60.78
e''·10 ⁻³ / K ⁿ ·MPa ⁻¹	501.3	170.0	1020.9	50.71	402.7	167.4
f'' / K ⁿ ·MPa ⁻²	-1972	-898.7	-2932	-238.0	-1709	-977.7
g'' / K ⁿ ·MPa ⁻³	4.712	1.918	7.483	0.509	3.278	3.024
n	2.9505	2.8034	3.0737	2.6650	2.9569	2.8128
AAD / %	2.3	1.7	0.2	2.1	1.9	3.2
MD / %	12.7	7.1	1.0	10.5	13.4	16.8
Bias / %	-0.1	-0.01	-0.003	-0.04	-0.01	-0.1

5.4.1. ESCALADO TERMODINÁMICO

Como ya hemos comentado en esta Tesis Doctoral, el concepto de escalado termodinámico permite examinar la dependencia de la viscosidad con la temperatura y la densidad, particularmente para líquidos que forman vidrios y para los altamente viscosos [12, 13]. Al igual que en el capítulo 3, donde hemos aplicado el concepto de escalado termodinámico a fluidos de tipo polialquilenglicol y éster, en este capítulo analizamos los valores del parámetro γ para los lubricantes de grupos hidráulicos y de engranajes. Hemos correlacionado la viscosidad en función de la temperatura y la densidad a partir de la ecuación:

$$\eta(T, \nu) = \eta_0 \exp\left(\frac{A}{T\nu^\gamma}\right)^\phi \tag{5.4}$$

Tabla 5.9. Parámetros de ajuste de la ecuación de escalado (5.4)

	η_0 / mPa·s	A / K·g ^{-γ} ·cm ^{3γ}	γ	ϕ	AAD / %	MD / %	Bias / %
SIN320	0.836	1234	3.297	1.591	4.2	12.6	-0.1
BIO320b	0.532	1579	3.827	1.367	4.6	16.6	-0.2
BIO180	0.353	1824	3.939	1.250	4.2	13.5	-0.1
BIO320a	0.0085	9787	4.048	0.746	4.0	13.2	-0.1
BIO46	0.543	1369	4.067	1.383	3.2	16.1	-0.1
RE320	0.627	1564	4.212	1.660	2.4	7.7	-0.2
BIO32	0.581	1278	4.235	1.393	3.5	14.5	-0.1
RH46	0.583	1588	4.511	1.536	5.6	32.7	-0.3
RE180	0.194	2396	4.594	1.309	7.5	19.3	-0.4
RH32	0.482	1893	5.085	1.411	3.0	16.1	-0.1

La desviación media porcentual del ajuste realizado mediante este método es en todos los casos inferior a la de la incertidumbre experimental del aparato, excepto para el del RH46. El pequeño valor del Bias nos indica que el ajuste está bien centrado con respecto a los datos experimentales. Como podemos observar en la Tabla 5.9, el líquido con menor γ es el lubricante mezcla de ésteres (SIN320), que da un valor muy cercano al que hemos obtenido para los DiPEs (3.20 y 3.10) en el capítulo 3 de esta Tesis Doctoral, seguido por los tres aceites para engranajes con mezcla de base vegetal y de tipo éster, ordenados además de mayor a menor porcentaje de éster añadido a la mezcla (BIO320b<BIO180<BIO320a). Recordemos que cuanto más fuertes son las interacciones moleculares, menor es γ . Para los ésteres y aceites vegetales hay interacciones dipolares en las que interviene el grupo éster que hacen que en general γ disminuya. El coeficiente γ también disminuye con el número de interacciones dispersivas de las moléculas de los aceites. Esto explica que el lubricante mineral RE320 tenga un valor muy similar al lubricante BIO32, cuyo componente principal tiene moléculas más cortas. En la Figura 5.9 se representan tanto los líquidos minerales de referencia como los desarrollados y se observa claramente cómo se agrupan los minerales por un lado (en color granate) y los desarrollados por otro (en color verde los de origen vegetal y en azul el sintético).

5.5. COEFICIENTES DE VISCOSIDAD Y ESPESOR EN EHL

Hemos determinado los índices de viscosidad y los coeficientes de viscosidad-presión y viscosidad-temperatura, así como el espesor en el régimen de lubricación elastohidrodinámico para los lubricantes hidráulicos y para los de engranajes. Como ya hemos señalado, el índice de viscosidad (VI) cuantifica la dependencia de la viscosidad de un fluido con la temperatura. En las figuras 5.3 y 5.6 hemos observado como la dependencia de la viscosidad con la temperatura es inferior para los aceites desarrollados que para los minerales de referencia. Este hecho está de acuerdo con los valores de VI obtenidos con el viscosímetro Stabinger que se presentan en la Figura 5.10. Los índices de viscosidad de los lubricantes hidráulicos siguen la siguiente secuencia: BIO32 > BIO46 >

RH46 > RH32. Existe una notable diferencia en el valor del VI entre los aceites hidráulicos de origen vegetal y los de origen mineral. Esta diferencia es todavía más notable al evaluar los VIs de los lubricantes para engranajes en los que la secuencia obtenida es: BIO320a > BIO180 > BIO320b > SIN320 > RE320 > RE180. Por lo tanto, los valores del índice de viscosidad de los aceites desarrollados suponen una clara mejora sobre los minerales de referencia.

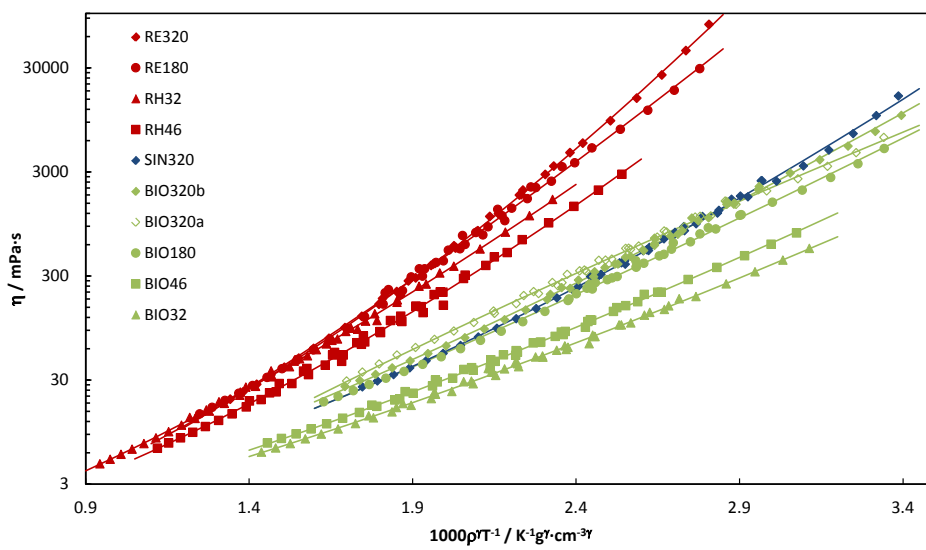


Figura 5.9. Escalado termodinámico de los lubricantes analizados dentro del proyecto BIOVESIN

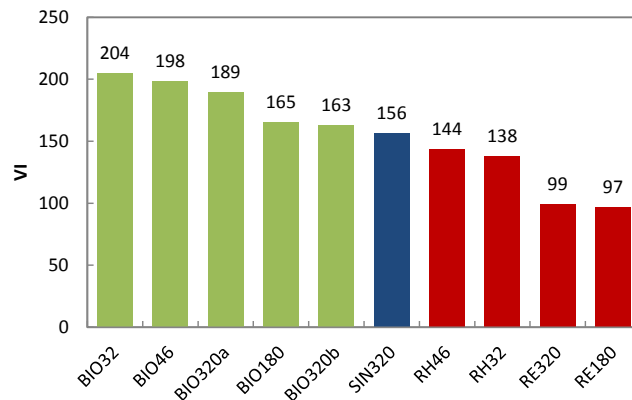


Figura 5.10. Índices de viscosidad de los diez lubricantes analizados

Los coeficientes de viscosidad-presión α , y viscosidad-temperatura β , nos permiten caracterizar la dependencia de la viscosidad con la presión y la temperatura, respectivamente. Tal y como hemos detallado en el capítulo 3, las expresiones utilizadas para determinar estos coeficientes son:

$$\alpha = \left(\frac{\partial \ln \eta}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\eta} \left(\frac{\partial \eta}{\partial p} \right)_T \quad 5.5$$

$$\beta = -\frac{1}{\eta} \left(\frac{\partial \eta}{\partial T} \right)_p \quad 5.6$$

Para poder calcular estos parámetros es necesario hacer uso de una de las correlaciones de la viscosidad que hemos realizado. Al comparar la capacidad de extrapolación de las tres ecuaciones utilizadas en el ajuste para el escualano, se observó que se obtenían mejores resultados con la ecuación 5.1. Por lo tanto, será esta ecuación la que utilizaremos para hacer el cálculo de los coeficientes de viscosidad. En las tablas 5.10 y 5.11 se presentan algunos de los valores obtenidos de α y β para los lubricantes hidráulicos y de engranajes, respectivamente. La dependencia de ambos coeficientes con la presión a distintas temperaturas se muestra en las figuras 5.11 – 5.14, para todos los aceites. En general se observa siempre que a la misma temperatura, tanto los valores de α como los de β , son inferiores para los aceites desarrollados en comparación con su correspondiente aceite de referencia.

Tabla 5.10. Coeficiente de viscosidad-presión, α , y de viscosidad-temperatura, β , para los aceites hidráulicos

	RH32		BIO32		RH46		BIO46	
	313.15	363.15	313.15	363.15	313.15	363.15	313.15	363.15
p/MPa	α / GPa^{-1}							
0.1	22.31	15.70	16.53	12.20	24.50	16.48	16.98	12.92
100	16.67	12.68	12.04	9.56	17.02	12.72	12.32	10.03
250	12.09	9.84	8.55	7.22	11.67	9.47	8.72	7.51
	$10^3 \beta / K^{-1}$							
0.1	40.34	22.42	35.01	20.08	43.04	24.02	37.25	21.40
100	41.57	25.00	36.15	22.57	44.02	27.08	38.56	23.38
250	40.61	23.36	35.45	21.44	43.25	25.12	37.74	22.42

Tabla 5.11. Coeficiente de viscosidad-presión, α , y de viscosidad-temperatura, β , para los aceites de engranajes

p/MPa	RE180		BIO180		RE320	
	313.15	363.15	313.15	363.15	313.15	363.15
	α / GPa^{-1}					
0.1	32.11	22.79	23.36	17.90	27.13	19.28
100	20.88	16.49	14.43	12.14	22.63	16.89
250	13.69	11.66	9.16	8.18	18.11	14.24
	$10^3 \beta / K^{-1}$					
0.1	56.85	32.09	46.35	26.48	61.22	34.65
100	57.71	33.97	47.51	28.04	62.58	36.47
250	56.97	32.51	46.68	27.08	61.36	35.03

p/MPa	BIO320a		BIO320b		SIN320	
	313.15	363.15	313.15	363.15	313.15	363.15
	α / GPa^{-1}					
0.1	20.79	16.96	23.07	17.46	26.13	19.07
100	13.81	12.01	15.50	12.75	16.39	13.30
250	9.18	8.34	10.38	9.07	10.51	9.15
	$10^3 \beta / K^{-1}$					
0.1	45.71	26.34	50.28	28.70	51.77	29.36
100	46.36	27.87	51.45	30.43	52.67	31.46
250	45.91	26.94	50.57	29.31	51.98	30.06

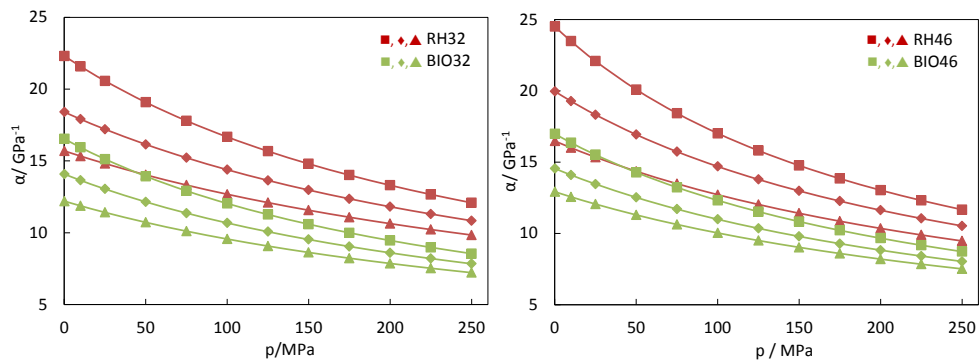


Figura 5.11. Coeficiente de viscosidad-presión: ■ 313.15 K, ◆ 343.15 K y ▲ 363.15 K.

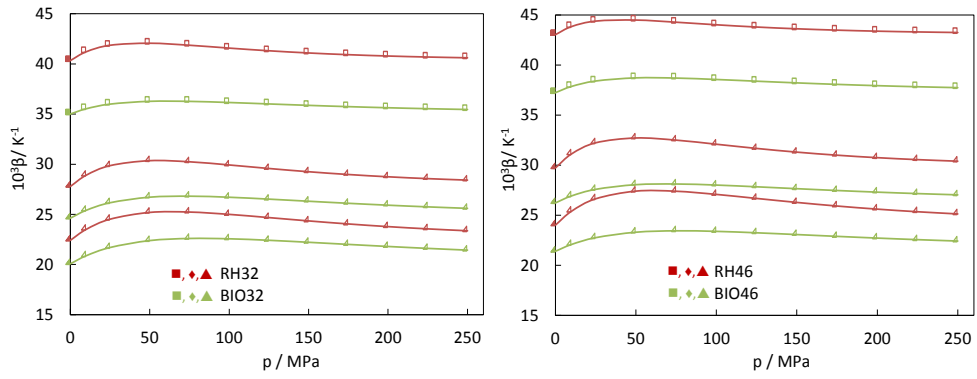


Figura 5.12. Coeficiente de viscosidad-temperatura: ■ 313.15 K, ◆ 343.15 K y ▲ 363.15 K.

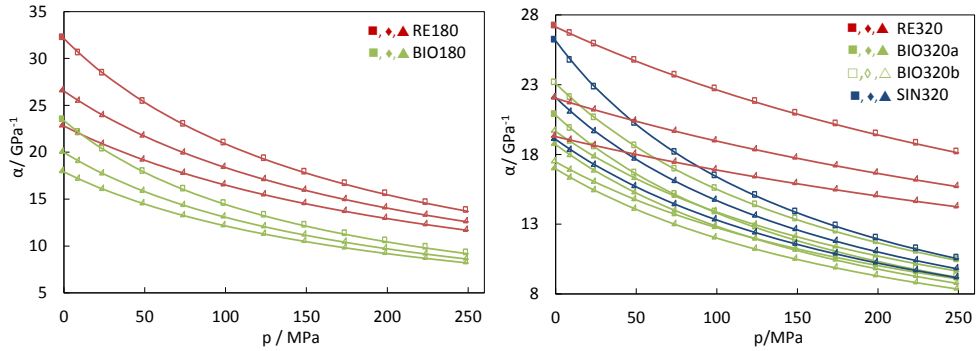


Figura 5.13. Coeficiente de viscosidad-presión: ■ 313.15 K, ◆ 343.15 K y ▲ 363.15 K.

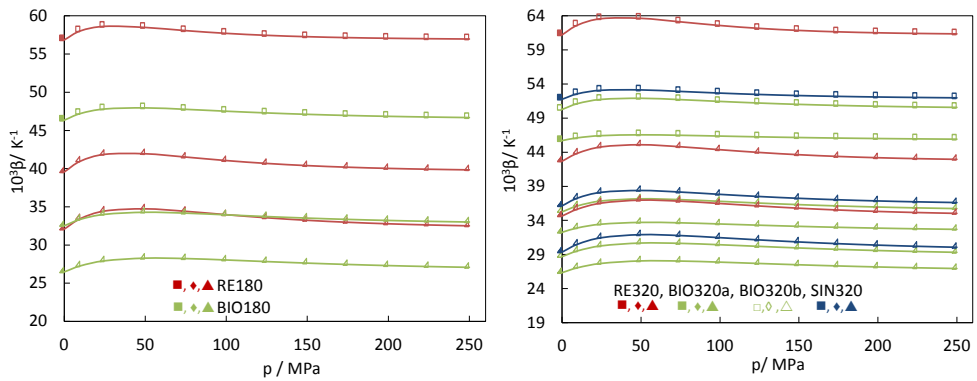


Figura 5.14. Coeficiente de viscosidad-temperatura: ■ 313.15 K, ◆ 343.15 K y ▲ 363.15 K.

Hemos evaluado también el comportamiento del coeficiente de viscosidad-presión universal α_{film} , que es necesario para realizar el cálculo del espesor de la capa protectora que crea el lubricante entre las partes móviles en el régimen de lubricación elastohidrodinámica. Recordamos aquí las ecuaciones que hemos indicado en el capítulo 3 de esta Tesis Doctoral:

$$\alpha_{film} = \frac{1 - \exp(-3)}{p_{iv} (3/\alpha^*)} \quad 5.7$$

$$h_{cent} = k\eta_0^{0.69} \alpha^{0.56} U^{0.67} \quad 5.8$$

Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 5.12 junto con el valor de la viscosidad a presión atmosférica a 313.15 K. A partir de los valores de η_0 y de α_{film} , hemos calculado el producto $\eta_0^{0.69} \cdot \alpha_{film}^{0.56}$ que según indica la ecuación 5.8, determina el papel del lubricante en el espesor central en lubricación EHL para una geometría de contacto y parámetros de carga y velocidad fijos.

En el caso de los fluidos hidráulicos, el producto $\eta_0^{0.69} \cdot \alpha_{film}^{0.56}$ siempre es inferior para los lubricantes desarrollados en el rango considerado (Figura 5.15). No sucede así en el caso de los lubricantes para engranajes. Entre las temperaturas de 343.15 y 363.15 K, se produce una inversión en el espesor de la capa, de manera que los tres líquidos

Tabla 5.12. Coeficiente universal de viscosidad-presión, α_{film} , de los lubricantes analizados con el viscosímetro VisLPT2.

	η_0 */ mPa·s	α_{film} / GPa ⁻¹		
		313.15 K	343.15 K	363.15 K
RH32	26.06	19.77	16.31	13.91
RH46	41.53	21.21	17.28	14.27
BIO32	27.65	13.77	11.73	10.17
BIO46	37.35	14.17	12.15	10.80
RE180	160.58	28.08	23.18	19.93
RE320	283.40	25.61	20.79	18.20
BIO180	136.40	18.79	16.07	14.41
BIO320a	203.68	17.05	15.33	13.91
BIO320b	226.49	19.43	16.55	14.72
SIN320	236.79	21.71	18.34	15.85

* Viscosidad dinámica a 0.1 MPa y 313.15 K

desarrollados proporcionarían un espesor mayor de la capa de aceite que el aceite mineral RE320. Esto es debido a la combinación de dos factores, por una parte el mayor VI de los líquidos desarrollados provoca que a 343.15 K, el valor de la viscosidad a presión atmosférica sea superior al del aceite de referencia y por otro lado, las diferencias relativas en el valor de α_{film} se reducen a medida que aumenta la temperatura, dando lugar finalmente a la mencionada inversión a temperaturas altas.

Diferentes autores [14-16] han mostrado que para fluidos con valor mayor de α (e igual valor de η_0) se observa una mejor protección a presiones extremas. Sin embargo, para minimizar el desgaste, no basta con que la capa de lubricante sea lo suficientemente gruesa como para prevenir el contacto entre las asperezas de las superficies, sino que los picos de presión no deben ser elevados para evitar grandes esfuerzos sub-superficiales que acaban dando lugar a la aparición de picaduras (pitting) [17-19]. La fricción también debe ser lo menor posible para obtener una alta eficiencia. Esto es lo que se puede ver en la curva de Stribeck (Figura 1.1) que hemos mostrado en el capítulo 1.

Los lubricantes con coeficientes de viscosidad-presión bajos, son mejores para disminuir la fricción, los esfuerzos sub-superficiales y los picos de presión [17, 18]. El otro factor relacionado con el lubricante del que también depende el espesor de la capa de lubricante es la viscosidad a presión atmosférica, resulta evidente (ecuación 5.8) que

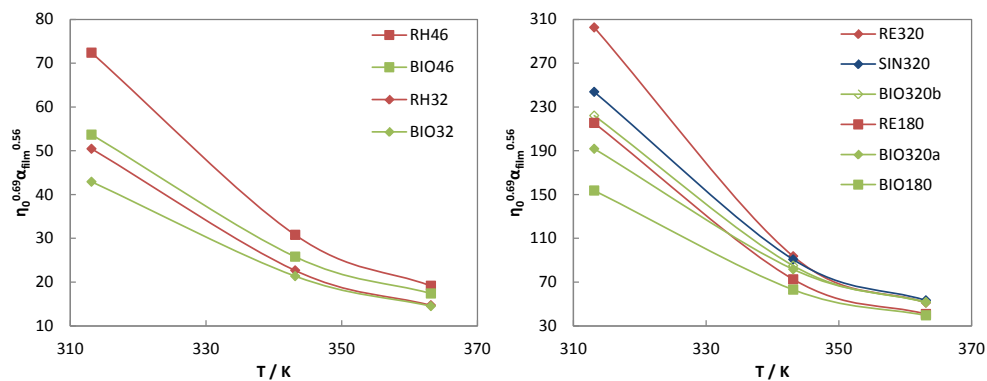


Figura 5.15. $\eta_0^{0.69} \cdot \alpha_{film}^{0.56}$ para los lubricantes hidráulicos y de engranajes analizados en el marco de esta Tesis Doctoral.

cuanto mayor sea su valor, mayor será el espesor alcanzado, no obstante, un valor elevado de este parámetro también resulta en una mayor fricción interna. Es difícil pues, definir un determinado valor como adecuado para ambos parámetros. La elección definitiva de un lubricante puede variar en función de si el material de las piezas que se van a lubricar, ha sido tratado para soportar mejor la fricción, es más resistente a los picos de presión o tiene un buen acabado superficial (poca rugosidad), por ejemplo. Hasta el momento, el acuerdo general establece que es mejor tener una capa de lubricante suficientemente espesa, es decir, un producto $\eta_0^{0.69} \cdot \alpha_{film}^{0.56}$ alto, dentro de unos límites y, en el caso de maquinaria cuya temperatura de trabajo no es constante, que este producto varíe lo menos posible con la misma. En la Figura 5.15 se puede observar cómo este último requisito lo cumplen mejor los aceites desarrollados que los minerales de referencia. En cuanto al espesor de la capa protectora, los resultados obtenidos indican que los lubricantes minerales originan una mayor película de lubricante hasta aproximadamente los 350 K, momento en el que las diferencias se hacen muy pequeñas. En este sentido, debemos señalar que los resultados a corto plazo junto a las pruebas de fatiga realizadas en la empresa Verkol y en la Fundación Tekniker, parecen indicar que el espesor de la capa protectora que ofrecen los aceites desarrollados es suficiente como para proteger adecuadamente los contactos. Esto parece apuntar a que los aceites minerales podrían estar originando una película más gruesa de la necesaria y por tanto restando eficiencia energética a la maquinaria en la que se usan. En los sistemas hidráulicos esto resulta particularmente significativo, puesto que a menor viscosidad menos energía es necesaria para mover el líquido por los conductos hidráulicos. También es de destacar el hecho de que la temperatura de trabajo del RE320 (y por tanto de su sustituto) es del orden de 345 K, temperatura a la que el espesor de la capa generada por los aceites desarrollados es prácticamente idéntico al ofrecido por el mineral.

En el marco del proyecto de investigación BIOVESIN, tras los preceptivos ensayos en laboratorios y bancos de pruebas, los aceites desarrollados están siendo sometidos a pruebas de campo directamente en la maquinaria en que las empresas Gamesa y Agria

utilizan los aceites minerales de referencia. Así, se ha analizado el rendimiento del aceite BIO32 en el grupo hidráulico de tres aerogeneradores instalados en los parques eólicos de Pumar y Curiscao (Asturias). Por su parte, el BIO46 se está probando en los circuitos hidráulicos de dirección, elevación y servicios auxiliares de un pequeño tractor agrícola y también en una carretilla todo terreno, sin mayores incidencias hasta la fecha. El BIO180 se está chequeando en el mismo tractor en el que está siendo probado el aceite hidráulico, concretamente en su transmisión, compuesta por una caja delantera y otra caja trasera. Mientras que el aceite sustituto del RE320 se está probando en la multiplicadora de dos aerogeneradores eólicos instalados en el parque de Sotavento (A Coruña). Hasta la fecha, los controles realizados han mostrado la adecuación a las condiciones de trabajo de los aceites sustitutivos desarrollados.

5.6. ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO VISCOSO DE LUBRICANTES MOLECULARES Y LÍQUIDOS IÓNICOS

En este apartado vamos a comparar el comportamiento viscoso de los lubricantes objeto de esta Tesis Doctoral y de los líquidos iónicos para los cuales hay datos publicados de viscosidad en amplios rangos de presión [20, 21]. Hemos incluido también en esta comparación cuatro pentaeritritol esteres estudiados anteriormente en nuestro laboratorio por Pensado et al. [7, 22, 23] Las propiedades que vamos a comparar son la viscosidad cinemática, ν a 313.15 K y 0.1 MPa, el índice de viscosidad, VI, el coeficiente viscosidad-presión universal, α_{film} y el producto $\eta_0^{0.69} \cdot \alpha_{film}^{0.56}$. La viscosidad cinemática y el VI, son propiedades que aparecen siempre en la hoja de especificaciones de los lubricantes. Sin embargo, no aparece ningún parámetro que informe sobre la dependencia de la viscosidad con la presión, lo que es necesario, como ya hemos señalado, para estimar la capacidad de lubricación en régimen EHL de los aceites y para saber si están en este régimen. El producto $\eta_0^{0.69} \cdot \alpha_{film}^{0.56}$ permite comparar los espesores que proporcionan los diferentes lubricantes.

La Figura 5.16 representa la viscosidad cinemática para 34 lubricantes (11 de ellos líquidos iónicos), y refleja que la viscosidad es una propiedad que varía muy fuertemente

con la estructura molecular, si la comparamos por ejemplo con la densidad. El más viscoso de los lubricantes estudiados es un lubricante tipo éster, dipentaeritritol hexaisonanoato y el menos viscoso otro éster, el di (2-etilhexil) sebacato. Esto pone de manifiesto que los aceites tipo éster tienen un rango de grados de viscosidad muy amplio y por este motivo se utilizan en variadas aplicaciones. Los aceites minerales y los PAGs también pueden formularse en amplios rangos de viscosidad. Los aceites minerales incluidos en la gráfica tienen grados de viscosidad de 32, 46 y hasta 320 que son los adecuados para las aplicaciones estudiadas. En cuanto a los PAGs estudiados aquí son bastante viscosos ya que para los sistemas de aire acondicionado y bombas de calor con dióxido de carbono se necesitan viscosidades más altas que con otros refrigerantes debido a la alta solubilidad del CO₂ en estos aceites. En cuanto a las bases vegetales, debido a su naturaleza, están disponibles en muy pocos grados de viscosidad, (viscosidades cinemáticas entre 31 y 41 para los aceites de girasol, oliva, soja, colza, maíz y cacahuete y de 315 para el ricino). Para formular aceites desarrollados a partir de base vegetal (excepto ricino) la opción medioambientalmente más aceptable es mezclarlo con esteres complejos que tienen viscosidades de hasta 10000 mm²/s a 315 K [24]. La Figura 5.16 también muestra como la viscosidad de los Lis varía fuertemente con la estructura de los aniones. Sus grados de viscosidad van desde 15 hasta 220. Su viscosidad se incrementa en función de la simetría de los aniones, siguiendo la secuencia NTf₂⁻ < FAP⁻ < BETI⁻ < CF₃SO₃⁻ < BF₄⁻ < PF₆⁻ < C₂SO₄⁻ < C₁SO₄⁻ < C₆SO₄⁻ < CH₃COO⁻ < Cl⁻ < Br⁻ [20, 25, 26], para Lis con el mismo catión. En cuanto a los cationes, la viscosidad aumenta con las longitudes de las cadenas alquilo, lo que también puede apreciarse en la figura.

En la Figura 5.17 se representa el índice de viscosidad para una buena parte de los líquidos estudiados en este trabajo junto al de siete líquidos iónicos. El VI de los lubricantes comúnmente usados varía entre 20 a 240. El índice de viscosidad de los aceites de la Figura 5.17 varía entre 80 para el pentaeritritol tetra-2-etilhexanoato (PEB8) y 220 para el PAG2. Destacan por su alto VI los PAGs y los aceites vegetales. Los índices de viscosidad de los lubricantes tipo éster disminuyen drásticamente con el grado de

ramificación de las cadenas alquílicas así, el PEB8 y el DiPEiC9 son los que presentan menor VI. En cambio se observa no sólo para los esteres sino también con los LIs y los PAGs que el VI aumenta con la longitud de la cadenas alquílicas. En la figura también puede verse que los cuatro lubricantes de base mineral tienen bajo VI, así como sucede con el escualano que es un compuesto que se considera lubricante modelo para los aceites minerales.

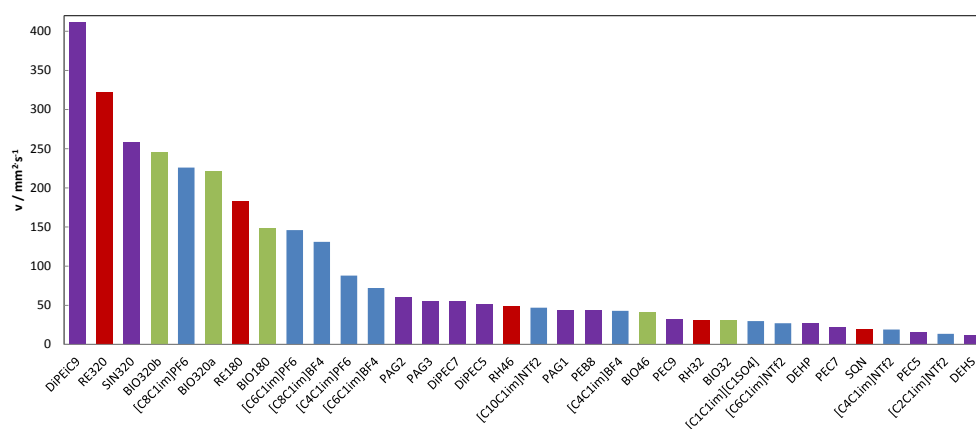


Figura 5.16. Viscosidad cinemática a 313.15 K. Bases sintéticas (púrpura), minerales (rojo), vegetales (verde) y líquidos iónicos (azul). LIs [20] y PEs [7, 22].

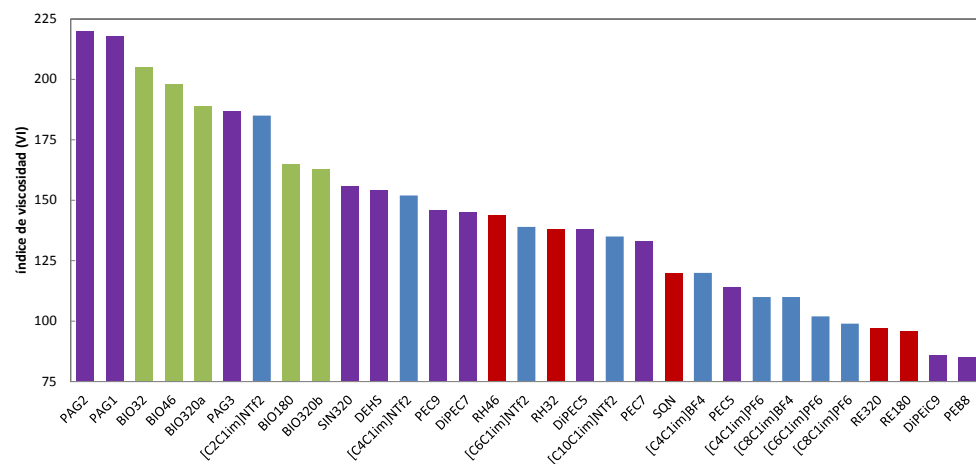


Figura 5.17. Índice de viscosidad. LIs [20] y PEs [7, 22].

Los LIs indicados tienen VIs que varían en 99 y 185. Estudios realizados en nuestro laboratorio y por otros investigadores [20, 25, 26] indican que el índice de viscosidad para los LIs varía entre 50 y 230, siendo los LIs que presentan mayores VI los que contienen aniones NTF_2^- , y cationes $[\text{C}_1\text{OC}_2\text{C}_1\text{Pyrr}]^+$, $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}]^+$ y $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Pyrr}]^+$.

En las figuras 5.18 y 5.19 se representa el coeficiente de viscosidad-presión universal α_{film} , a 313.15 y 353.15 K respectivamente para 31 y 29 fluidos. Los LIs exhiben valores inferiores a los de las otras bases estudiadas, mientras que los minerales tienden a mostrar coeficientes más elevados. A 313.15 K, el valor de α_{film} para los LIs varía entre 8.8 y 12.4 GPa^{-1} , para los fluidos sintéticos la variación es más amplia, entre 12.8 y 21.7 GPa^{-1} , mientras que para los minerales varía entre 18.2 y 28.1 GPa^{-1} . Entre los LIs, los que muestran mayor valor de α_{film} son los que contienen aniones PF_6^- , exhibiendo mínimas diferencias con la variación en la longitud de las cadenas alquilo. También se observa como disminuye el valor de α_{film} al aumentar la temperatura, para todos los líquidos, como se había indicado previamente [20, 21]. Además, se perciben intercambios de posiciones al variar la temperatura, lo que indica que la variación de la temperatura afecta de distinta forma al comportamiento de la viscosidad con la presión a cada líquido. En general, la variación relativa de α_{film} con la temperatura, es menor para los pentaeritroles y los dipentaeritroles, así como para los aceites de base vegetal, y mayor para los LIs.

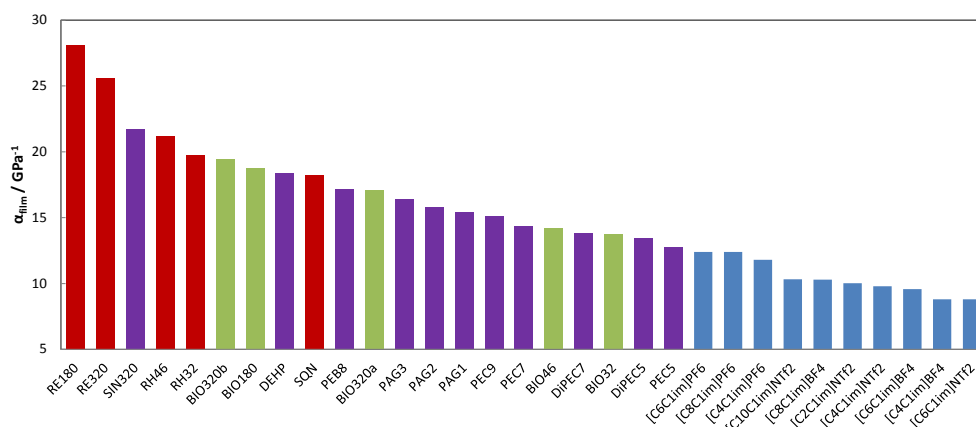


Figura 5.18. Coeficiente de viscosidad-presión universal a 313.15 K. LIs [20] y PEs [7, 22].

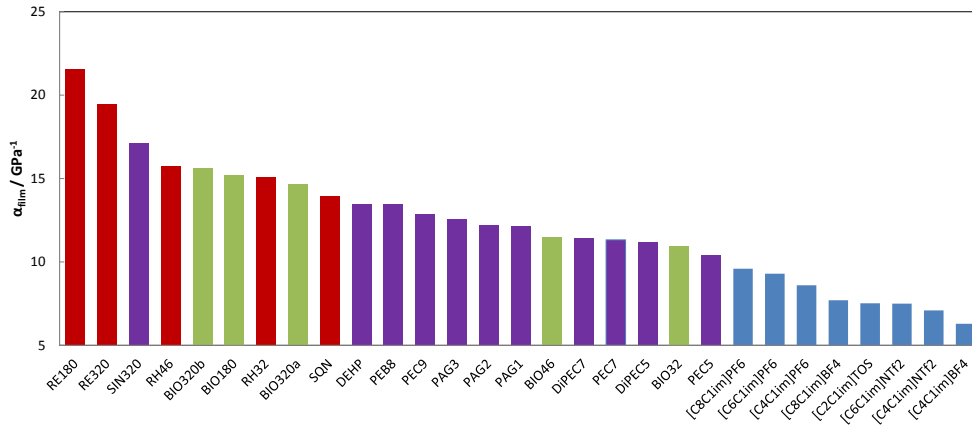


Figura 5.19. Coeficiente de viscosidad-presión universal a 353.15 K. LIs [20] y PEs [7, 22].

En las figuras 5.20 y 5.21 se muestra el producto $\eta_0^{0.69} \cdot \alpha_{film}^{0.56}$ que determina el espesor de la película de lubricante según la ecuación de 5.8, ya que los otros términos de la ecuación dependen del material y geometría del engranaje y de la velocidad del mismo. Al ser por lo tanto el producto $\eta_0^{0.69} \cdot \alpha_{film}^{0.56}$ una combinación de la viscosidad dinámica a presión atmosférica y el coeficiente de viscosidad-presión universal, la evolución del mismo con la temperatura, como ya hemos visto, está fuertemente marcada por el índice de viscosidad del lubricante. El valor más alto (411.8) que se muestra en las figuras se obtiene con el líquido iónico $[\text{C}_8\text{C}_1\text{im}]\text{PF}_6$ a 298.15 K, mientras que el más bajo (5.1) se obtiene con el $[\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]\text{C}_1\text{SO}_4$ a 423.15 K. Los resultados encontrados para el aceite mineral hidráulico de grado 46 del proyecto BIOVESIN son cercanos a los de DiPEs y PAGs, tal y como es de esperar a partir del análisis de las figuras 5.16 y 5.17. En este sentido, es importante recordar para el caso de los líquidos iónicos que en el producto $\eta_0^{0.69} \cdot \alpha_{film}^{0.56}$ aparece la viscosidad dinámica y no la cinemática. Así, revisando las figuras 5.16 y 5.18, comprobamos como el $[\text{C}_8\text{C}_1\text{im}]\text{PF}_6$ y el BIO320a, exhiben prácticamente la misma viscosidad cinemática pero no obstante, se obtiene un valor más alto de α_{film} para el BIO320a. Sin embargo en la Figura 5.20 del espesor observamos cómo el $[\text{C}_8\text{C}_1\text{im}]\text{PF}_6$ produce una capa de lubricante más espesa a 313.15 K, esto es debido a que la densidad del líquido iónico es mucho mayor que la del BIO320a, lo que da lugar a que si bien tienen

una viscosidad cinemática muy similar, tienen una viscosidad dinámica diferente. De este modo el BIO320a tiene a 313.15 K, una viscosidad de 204.2 mPa·s, mientras que la del [C₈C₁im] PF₆ es de 276.1 mPa·s. Es muy frecuente que la densidad de los líquidos iónicos sea muy elevada en comparación con los lubricantes comerciales actuales y es un factor que debe ser tenido en cuenta.

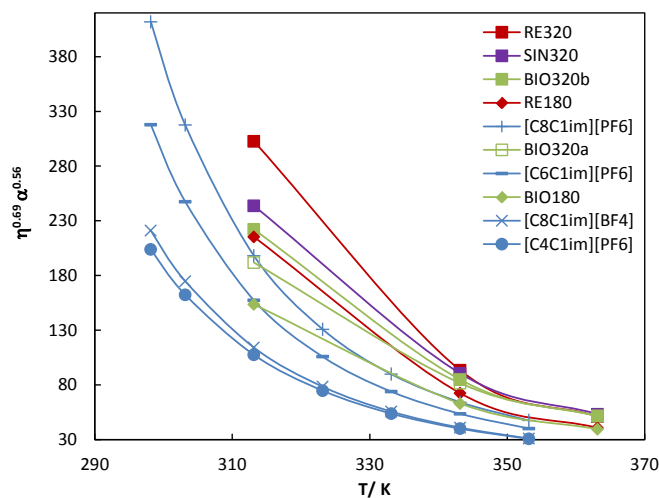


Figura 5.20. Espesor de la capa lubricante para los líquidos más viscosos

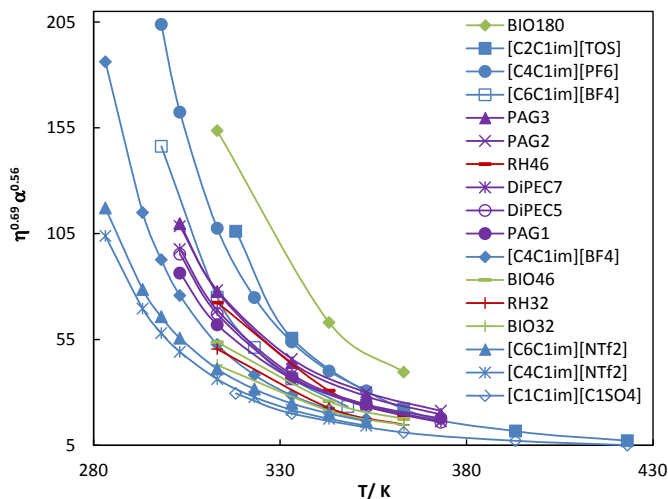


Figura 5.21. Espesor de la capa lubricante para los líquidos menos viscosos

5.7. BIBLIOGRAFÍA

1. Dlubek, G.; Kilburn, D.; Alam, M. A., Temperature and pressure dependence of α -relaxation and free volume in poly(vinyl acetate). *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, 206, 818-826.
2. Quinchia, L. A.; Delgado, M. A.; Valencia, C.; Franco, J. M.; Gallegos, C., Viscosity modification of high-oleic sunflower oil with polymeric additives for the design of new biolubricant formulations. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, 43, 2060-2065.
3. Quinchia, L. A.; Delgado, M. A.; Valencia, C.; Franco, J. M.; Gallegos, C., Viscosity modification of different vegetable oils with eva copolymer for lubricant applications. *Ind. Crop. Prod.* **2010**, 32, 607-612.
4. García-Zapateiro, L. A.; Delgado, M. A.; Franco, J. M.; Valencia, C.; Ruiz-Méndez, M. V.; Garcés, R.; Gallegos, C., Oleins as a source of estolides for biolubricant applications. *Grasas y Aceites* **2010**, 61, 171-174.
5. Regueira, T.; Lugo, L.; Fandino, O.; Lopez, E. R.; Fernández, J., Compressibilities and viscosities of reference and vegetable oils for their use as hydraulic fluids and lubricants. *Green Chem.* **2011**, 13, 1293-1302.
6. Regueira, T. Comportamiento viscoso y volumétrico de biolubricantes a altas presiones Universidade de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, 2013.
7. Pensado, A. S.; Comuñas, M. J. P.; Lugo, L.; Fernández, J., High-pressure characterization of dynamic viscosity and derived properties for squalane and two pentaerythritol ester lubricants: Pentaerythritol tetra-2-ethylhexanoate and pentaerythritol tetranonanoate. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 2394-2404.
8. Harris, K. R., Temperature and pressure dependence of the viscosities of 2-ethylhexyl benzoate, bis(2-ethylhexyl) phthalate, 2,6,10,15,19,23-hexamethyltetracosane (squalane), and diisodecyl phthalate. *J. Chem. Eng. Data* **2009**, 54, 2729-2738.
9. Harris, K. R.; Bair, S., Temperature and pressure dependence of the viscosity of diisodecyl phthalate at temperatures between (0 and 100) °C and at pressures to 1 GPa. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, 52, 272-278.
10. Harris, K. R.; Kanakubo, M.; Woolf, L. A., Temperature and pressure dependence of the viscosity of the ionic liquids 1-methyl-3-octylimidazolium hexafluorophosphate and 1-methyl-3-octylimidazolium tetrafluoroborate. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, 51, 1161-1167.
11. Ducoulombier, D.; Zhou, H.; Boned, C.; Peyrelasse, J.; Saint-Guirons, H.; Xans, P., Pressure (1-1000 bars) and temperature (20-100 °C) dependence of the viscosity of liquid hydrocarbons. *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 1692-1700.
12. Roland, C. M.; Bair, S.; Casalini, R., Thermodynamic scaling of the viscosity of van der waals, H-bonded, and ionic liquids. *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 124508/1-124508/8.
13. Pensado, A. S.; Pádua, A. A. H.; Comuñas, M. J. P.; Fernández, J., Relationship between viscosity coefficients and volumetric properties using a scaling concept for molecular and ionic liquids. *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 5563-5574.
14. Errichello, R., Selecting oils with high pressure-viscosity coefficients increase bearing life by more than four times. *Mach. Lubr.* **2004**, 200403.

15. Spikes, H. A., A thermodynamic approach to viscosity. *Tribol. Trans.* **1990**, *33*, 140-148.
16. Perry, R.; Quinn, C.; Traver, F.; Murthy, K., Silicones. En *Synthetics, mineral oils, and bio-based lubricants*, CRC Press, 2006.
17. Höglund, E., Influence of lubricant properties on elastohydrodynamic lubrication. *Wear* **1999**, *232*, 176-184.
18. Larsson, R.; Kassfeldt, E.; Byheden, Å.; Norrby, T., Base fluid parameters for elastohydrodynamic lubrication and friction calculations and their influence on lubrication capability. *J. Synth. Lubr.* **2001**, *18*, 183-198.
19. Cardoso, N. F. R.; Martins, R. C.; Seabra, J. H. O.; Igartua, A.; Rodríguez, J. C.; Luther, R., Micropitting performance of nitrided steel gears lubricated with mineral and ester oils. *Trib. Int.* **2009**, *42*, 77-87.
20. Pensado, A.; Comuñas, M.; Fernández, J., The pressure–viscosity coefficient of several ionic liquids. *Trib. Lett.* **2008**, *31*, 107-118.
21. Paredes, X.; Fandiño, O.; Pensado, A.; Comuñas, M.; Fernández, J., Pressure–viscosity coefficients for polyalkylene glycol oils and other ester or ionic lubricants. *Trib. Lett.* **2012**, *45*, 89-100.
22. Pensado, A. S.; Comuñas, M. J. P.; Fernández, J., Relationship between viscosity coefficients and volumetric properties: Measurements and modeling for pentaerythritol esters. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 9171-9183.
23. Pensado, A. S. Propiedades termofísicas a alta presión de lubricantes biodegradables y sus mezclas con CO₂. Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, 2007.
24. Wallfahrer, U.; Bowen, L., Polymer esters. En *Synthetics, mineral oils, and bio-based lubricants*, CRC Press, 2005.
25. Gaciño, F. M.; Regueira, T.; Lugo, L.; Comuñas, M. J. P.; Fernández, J., Influence of molecular structure on densities and viscosities of several ionic liquids. *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56*, 4984-4999.
26. Uerdingen, M., Ionic liquids as lubricants. En *Handbook of Green Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.

6. CONCLUSIONES

Esta Tesis Doctoral ha sido desarrollada en el Laboratorio de Propiedades Termofísicas en el marco de cuatro proyectos de investigación cuyo fin era el estudio de la idoneidad de nuevos lubricantes sintéticos o de origen vegetal, como sustitutos de aceites empleados en la actualidad en los sectores de refrigeración, energía eólica y maquinaria agrícola. Las tareas realizadas y las conclusiones a las que se han llegado son:

- Se ha mejorado una técnica experimental de viscosimetría de bola rodante a altas presiones, instalando nuevas resistencias en una disposición más homogénea, varias sondas de temperatura y nuevo material aislante. Se ha mejorado así la estabilidad térmica del equipo original.
- Se ha propuesto un nuevo método de calibración de este equipo de bola rodante, basándonos en la hipótesis de que su constante de calibración sólo depende de la temperatura. Esto permite realizar la calibración únicamente a partir de datos de viscosidad a presión atmosférica. Esta hipótesis se ha validado con escualano, encontrando desviaciones medias con la bibliografía de entre 0.8 y 3.2%. Estimamos una incertidumbre experimental para las viscosidades determinadas por este procedimiento del 4%.
- Se han aportado nuevos datos de viscosidad dinámica a presión del diisodecilftalato (DIDP) y del di (2-etilhexil) sebacato (DEHS). Asimismo, se ha proporcionado una correlación global para la viscosidad del DEHS en un amplio rango de presión y temperatura que reproduce los datos existentes

en la bibliografía con una desviación media de 4.3%. Estos fluidos han sido investigados dentro de un proyecto de la International Association for Transport Properties con objeto de seleccionar materiales de referencia para la calibración de viscosímetros a presión.

- Se ha caracterizado el comportamiento de la viscosidad a presión de dos dipentaeritrolésteres (DiPEs) y tres polialguilenglicoles (PAGs), que se han propuesto como bases de lubricantes para equipos de refrigeración con dióxido de carbono. Se han determinado sus coeficientes viscosidad-presión y viscosidad-temperatura, así como su índice de viscosidad y se les ha aplicado el escalado termodinámico. Para el VI hemos obtenido la siguiente secuencia: PAG2 > PAG1 > PAG3 > DiPEC7 > DiPEC5. Para el coeficiente de viscosidad-presión universal α_{film} , hemos llegado a la misma secuencia salvo a 373.15 K donde el PAG1 y el PAG2 intercambian posiciones. Para el coeficiente de escalado termodinámico hemos obtenido: PAG2 > PAG1 > DEHS > PAG3 > DiPEC5 > DiPEC7.
- Se ha puesto en marcha una nueva técnica viscosimétrica de caída de cuerpo que permite realizar ensayos del comportamiento viscoso de fluidos entre 293 y 363 K y hasta 280 MPa. El viscosímetro ha sido calibrado para fluidos con grados de viscosidad entre 15 y 68, con DIDP y DEHP con una incertidumbre estimada del 5%. Para aceites con viscosidades (a 313 K y 0.1 MPa) comprendidas entre 200 y 400 mPa·s, la calibración se ha realizado con DiPEiC9 con una incertidumbre del 8%. Hemos verificado el correcto funcionamiento del equipo comparando las viscosidades del escualano con valores publicados previamente en la bibliografía, obteniendo una desviación media de 1.5%.
- Se han estudiado y evaluado las propiedades reológicas a presión de aceites de referencia y sus correspondientes sustitutos de base vegetal para dos aplicaciones hidráulicas. Hemos observado la siguiente secuencia para los

índices de viscosidad: BIO32 > BIO46 > RH46 > RH32 y una dependencia de la viscosidad con la presión menos acusada para los aceites de origen vegetal.

- Se han determinado las propiedades viscosimétricas a presión de dos aceites de referencia y cuatro aceites desarrollados para dos aplicaciones de engranajes. Los aceites desarrollados han mostrado mejor comportamiento con la temperatura. La secuencia obtenida para el VI es: BIO320a > BIO180 > BIO320b > SIN320 > RE320 > RE180. A través del estudio del coeficiente de viscosidad-presión universal α_{film} y del cálculo de los espesores de la capa lubricante, hemos concluido que los aceites sustitutos son adecuados para la tarea para la que han sido diseñados, aportando además una mayor eficiencia energética.
- Se ha aplicado también el escalado termodinámico a los aceites tanto de referencia como desarrollados, comprobando como el coeficiente γ disminuye con las fuerzas de interacción. Hemos obtenido el valor más bajo de este coeficiente con el aceite sintético SIN320, seguido de los aceites vegetales en función de su contenido en éster. En cuanto a los aceites de referencia, el más viscoso presenta el menor valor γ .