



## RESUMEN DE LA TESIS DOCTORAL

### DATOS DEL/ DE LA DOCTORANDO/A:

|  |                        |                              |                                 |
|--|------------------------|------------------------------|---------------------------------|
| Apellidos y nombre: <b>CORTÉS TRIVIÑO, ESPERANZA</b>   | NIF/ <b>[REDACTED]</b> | Pasaporte: <b>[REDACTED]</b> | Nacionalidad: <b>[REDACTED]</b> |
| Dirección a efectos de notificaciones: <b>[REDACTED]</b>   |                        |                              |                                 |
| Teléfono: <b>[REDACTED]</b>  |                        | EMAIL: <b>[REDACTED]</b>     |                                 |
| ORCID: 0000-0002-4880-9613 Compruebe/Obtenga su ORCID a través de la BUH<br>Según formato: 0000-0000-0000-0000 |                        |                              |                                 |

### DATOS DE LA TESIS DOCTORAL:

|   |
|---|
| Título: <b>Desarrollo de nuevos agentes espesantes y/o gelificantes de aceites vegetales a partir de diferentes fracciones lignocelulósicas modificadas químicamente mediante epoxidación</b>   |
| Programa Oficial de Doctorado al que se adscribe: <b>Ciencia y Tecnología Industrial y Ambiental</b>  |
| Departamento: <b>Ingeniería Química, Química Física y Ciencias de los Materiales</b>  |
| Director/es:<br>Dr./Dra.: José María Franco Gómez ORCID: 0000-0002-3165-394X<br>Dr./Dra.: Concepción Valencia Barragán ORCID: 0000-0002-9197-4606   |
| Resumen en <b>castellano</b> que será usado para la base de datos del Ministerio TESEO (máx. 4000 caracteres)   |
| <p>En las últimas décadas, existe una mayor concienciación sobre la contaminación y los efectos negativos que los diferentes productos químicos ejercen sobre el medioambiente, especialmente los que proceden del petróleo. En este sentido, la industria de los lubricantes ha aumentado su sensibilidad sobre el impacto ambiental y está intentando reemplazar el uso de materias primas no renovables por aquellas procedentes de fuentes renovables. El primer objetivo de esta iniciativa fue la sustitución de los aceites minerales por otras bases lubricantes amigables con el medioambiente. Sin embargo, en relación con las grasas lubricantes, éstas contienen espesantes no naturales, como jabones metálicos y poliureas, que implican una reducción de las características biodegradables del producto final. De esta forma, existe un campo abierto hacia la búsqueda de bio-espesantes naturales cuyas características proporcionen propiedades adecuadas al producto final. Así, este trabajo pretende desarrollar dispersiones tipo gel biodegradables constituidas por un aceite vegetal y materiales lignocelulósicos químicamente modificados que actúen como espesantes para su aplicación como grasas lubricantes.</p> <p>De este modo, materiales lignocelulósicos como la lignina, subproducto residual en la fabricación de la pasta de papel y producción de bioetanol; y la pasta de celulosa, materia prima renovable y abundante, han sido seleccionadas como biopolímeros para reemplazar los espesantes basados en jabones metálicos empleados en grasas lubricantes. Con este propósito, se modificaron químicamente estos biopolímeros usando epóxidos (epiclorhidrina y derivados del diglicidil éter), variando tanto la naturaleza del epóxido como la proporción utilizada en la reacción de epoxidación, y después se dispersaron en aceite de ricino obteniendo geles químicos físicamente estables. Con el fin de evaluar el grado de modificación de los biopolímeros, se realizaron ensayos de determinación del índice de epóxido, espectroscopía infrarroja, análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido. Además, se realizó una amplia caracterización reológica y tribológica de los oleogeles obtenidos, estudiando también la microestructura de algunos de ellos.</p> <p>En general, un mayor grado de epoxidación de los materiales lignocelulósicos mejora la compatibilidad con el aceite de ricino y favorece la estabilidad física de los oleogeles resultantes, debido al entrecruzamiento químico producido entre los grupos epóxidos y los grupos hidroxilos del aceite de ricino. Estas interacciones químicas determinan las propiedades finales de estos oleogeles, obteniendo propiedades reológicas más adecuadas para su uso como grasa bio-lubricante cuando el material lignocelulósico posee un alto índice de epóxido. Además, el grado de epoxidación puede controlarse modificando las condiciones de reacción (temperatura, tiempo y proporción de reactivos). Por otra parte, el uso de epóxidos aromáticos como agente modificador proporciona, en general, propiedades reológicas y tribológicas más convenientes comparados con los epóxidos alifáticos, para el mismo grado de epoxidación del material lignocelulósico. De este modo, el comportamiento reológico de una gran parte de los oleogeles fue muy similar al de las grasas lubricantes tradicionales. Por otro lado, las formulaciones espesadas con pasta de celulosa epoxidada muestran una excelente estabilidad térmica, sin cambios significativos en las propiedades reológicas hasta 150 °C. Además, tanto la fricción como el desgaste, evaluados en un contacto tribológico, disminuyeron al introducir los bio-espesantes consistentes en material lignocelulósico epoxidado en las formulaciones, en comparación con el uso de aceite de ricino como único lubricante. Como resultado principal, puede concluirse que todas las formulaciones estudiadas, presentan propiedades adecuadas para ser propuestas como alternativas prometedoras a las grasas lubricantes convencionales.</p> |



During the last decades, the world is really concerned about the pollution and the negative effects that most chemicals and/or end-used products are causing on the environment, especially those derived from petroleum. In this sense, the lubricant industry has become more sensitive to the needs of the environment and it is fostering the replacement of non-renewable raw materials by others coming from natural resources. The first objective of this tendency was the substitution of mineral oils by other more eco-friendly lubricating base oils. However, regarding lubricating grease formulations, these are generally composed of non-natural thickeners, like metallic soaps and poliureas, with the subsequent impact on the biodegradable characteristics of the final product. In this sense, there is an open research field aiming to find new bio-thickeners based on natural resources, whose characteristics provide suitable properties to the final biolubricating grease. With this aim, this work claims to develop biodegradable gel-like dispersions constituted by a vegetable oil and chemically modified lignocellulosic materials able to act as efficient thickeners in these formulations to be applied as lubricating greases.

Lignocellulosic materials such as lignin, which is considered a residual fraction of cellulose pulping and bioethanol production; and cellulose pulp, that is composed of cellulose, hemicellulose and lignin, and constitutes a renewable, abundant and inexpensive raw material for many applications, have been selected as biopolymers to replace the metallic soaps employed as thickeners in lubricating greases. For this purpose, these biopolymers have been chemically modified by using epoxy compounds, such as epichlorohydrin and diglycidyl ether derivatives, by varying both the nature of the epoxide and the proportions used in the epoxidation reaction, and afterwards dispersing them into castor oil, in order to obtain physically stable chemical gels. With the aim of assessing the extent of the biopolymers epoxidation, epoxy index determination, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry tests were carried out. Moreover, oleogels were fully characterized from a rheological and tribological point of view, also studying the microstructure of some of them.

In general, a higher degree of epoxidation of biopolymers studied, improves the compatibility with castor oil and favours the physical stability of the resulting oleogels, as a result of the chemical cross-linking produced between the free epoxy groups and the hydroxyl groups of castor oil. These chemical interactions are also responsible for the final properties of these oleogels. Thus, more suitable rheological properties are obtained for their use as bio-lubricating greases when the lignocellulosic material has a high epoxy index. The degree of epoxidation of these biopolymers can be controlled by modifying the conditions of the epoxidation reaction (temperature, time and proportion of reagents used). On the other hand, the use of aromatic epoxides as modifying agents provides, in general, more convenient rheological and tribological properties compared to aliphatic epoxides, for the same degree of epoxidation of the lignocellulosic material. In this way, the rheological behaviour of most of the oleogels developed was very similar to that found in traditional lubricating greases. On the other hand, the formulations thickened with epoxidized cellulose pulp show excellent thermal stability, without significant changes in rheological properties up to 150 °C. In addition, both friction and wear, evaluated in tribological contact, were reduced by introducing the bio-thickeners consisting of epoxidized lignocellulosic material in the formulations, in comparison to the castor oil as the sole lubricant. Overall, it may be concluded that all formulations synthesized from completely renewable materials, showed suitable properties to be proposed as promising alternatives to conventional lubricating greases.

Palabras claves en **castellano** que deben coincidir con las enviadas a la base de datos TESEO (máx. 5 descriptores o palabras claves, separadas por coma)

Bio-espesantes, epóxidos, materiales lignocelulósicos, grasas bio-lubricantes, reología

Palabras claves en **inglés** que deben coincidir con las enviadas a la base de datos TESEO (máx. 5 descriptores o palabras claves, separadas por coma)

Bio-thickeners, epoxy, lignocellulosic materials, bio-lubricating greases, rheology

Materias UNESCO (seleccione, picando en [+], alguno de los campos, disciplinas o subdisciplinas que aparecen en la siguiente url: <http://rabida.uhu.es/dspace/page/unesco>)

3321.06, 3308.02, 3303.03, 2304.02, 2304.09, 2304.11

**¿TESIS POR COMPENDIO DE PUBLICACIONES?**  SI  NO (tachar lo que no proceda)

Algunas publicaciones, por respeto a los posibles conflictos de propiedad intelectual relativos a su difusión, serán sustituidas por referencia, resumen y DOI o enlace al artículo.

En Huelva, 29/11/18  
Firma del interesado

Fdo. Esperanza Cortés Triviño