

Universidad de Huelva

Departamento de Ingeniería Química, Química Física y
Ciencias de los Materiales



Biolubricantes inteligentes con capacidad electrorreológica a partir de aceites vegetales nanopartículas

**Memoria para optar al grado de doctor
presentada por:**

Samuel David Fernández Silva

Fecha de lectura: 17 de febrero de 2025

Bajo la dirección de los doctores:

Miguel Ángel Delgado Canto

Moisés García Morales

Huelva, 2025



UNIVERSIDAD DE HUELVA

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, QUÍMICA FÍSICA Y
CIENCIA DE LOS MATERIALES**

Escuela de Doctorado

Programa de Doctorado en Ciencia y Tecnología Industrial y Ambiental (CyTIA)



Memoria de Tesis Doctoral

Biolubricantes inteligentes con capacidad electrorreológica a partir de aceites vegetales y nanopartículas

Presentada por:

Samuel David Fernández Silva

Bajo la dirección de los Doctores:

Miguel Ángel Delgado Canto

Moisés García Morales

Huelva, 2025

Agradecimientos

La presente tesis doctoral es fruto del trabajo de investigación desarrollado durante varios años, desde mi incorporación a la Universidad de Huelva en el año 2019. Sin embargo, este trabajo no representa exclusivamente una conquista personal, sino también el resultado de las valiosas aportaciones y el incansable apoyo de aquellas personas que me han acompañado durante este largo camino. Es por ello, que deseo manifestar mi más profundo agradecimiento a quienes, de una forma u otra, han resultado determinantes para la materialización de la presente tesis doctoral.

En primer lugar, deseo expresar mi agradecimiento a mis directores de tesis, el Dr. Miguel Ángel Delgado Canto y el Dr. Moisés García Morales, por su valiosa orientación durante todo este proceso, haciendo especial mención a la paciencia y apoyo constante que de ellos he recibido, así como a su presteza al momento de responder las dudas e incertidumbre que he experimentado durante este recorrido, y, por supuesto, a su ayuda incondicional para dilucidar el camino a seguir durante la investigación. Sus amplios conocimientos y experiencia investigadora han sido fundamentales para el desarrollo de esta tesis.

Deseo agradecer también a mis compañeros de profesión del grupo Pro2TecS de la Universidad de Huelva, con especial mención a Claudia y María, con las que tantas veces he compartido parte de la rutina diaria, así como mañanas y tardes de investigación en el laboratorio, de fructífero trabajo y provechoso diálogo.

Durante el desarrollo de mi tesis doctoral, tuve también la magnífica oportunidad de realizar una estancia en el extranjero. Así pues, agradezco al Fraunhofer Institut für Werkstoffmechanik IWM (Alemania), y, en concreto, a los investigadores Tobias Amann, Felix Gatti y Andreas Kailer, por permitirme realizarla con ellos. Fue una experiencia muy fructífera, en la que adquirí grandes conocimientos sobre tribología, los cuales han resultado enormemente provechosos para la culminación de la presente tesis.

En un aspecto más personal, quiero manifestar mi enorme agradecimiento a mis padres, Manuel y Carmen, y a mi hermana, Gemma, por interesarse por el desarrollo de mi tesis y por apoyarme incansablemente a seguir escribiendo, así como por su inestimable apoyo económico durante los años de carrera que me han permitido llegar hasta aquí. A mi

pareja, Rosario, por su inagotable comprensión, por estar siempre ahí cuando más lo necesitaba, por tener siempre las palabras adecuadas con las que subirme el ánimo y por brindarme su apoyo incondicional. También al resto de mi familia y a mis amigos, que me han escuchado y apoyado cuando lo he necesitado.

Todas las personas de las que he hecho mención han contribuido al desarrollo de esta tesis, mediante cualquiera de los modos posibles, gracias a la comprensión, dedicación y generosidad que por ellas me ha sido dada durante este recorrido, consiguiendo aportarme aquello que necesitaba en el momento adecuado.

Finalmente, agradezco también a las instituciones que me han permitido realizar esta tesis doctoral. En concreto, agradezco a la Consejería de Transformación Económica, Industria, Conocimiento y Universidades de la Junta de Andalucía por la “Convocatoria de Ayudas para la Contratación Predoctoral de Personal Investigador en Formación 2021, Junta de Andalucía” (PREDOC_01696), gracias a la cual he obtenido la financiación para la realización de esta Tesis Doctoral. Esta tesis se encuentra enmarcada dentro de dos proyectos de investigación financiados por el “Programa Operativo FEDER-Andalucía 2014-2020” (UHU-1255843 y UHU-202008). Quiero agradecer también a la Junta de Andalucía por aportar financiación para material y equipamiento técnico, siempre imprescindibles en el campo de la investigación.

Por último, agradezco a la Universidad de Huelva por brindarme esta oportunidad y disponer de los medios y recursos necesarios para llevar a cabo la presente investigación, así como a otros departamentos de la Universidad de Huelva, como la Oficina de Gestión de la Investigación y la Escuela de Doctorado, por la tramitación de documentación, la pronta resolución de dudas, y otros temas burocráticos.

Para finalizar deseo, una vez más, subrayar mi agradecimiento a todos aquellos que han contribuido a la materialización de esta tesis doctoral y sin los que ésta no habría sido posible.

Esta Tesis Doctoral describe los principales resultados obtenidos durante el proceso de investigación para la obtención de biolubricantes inteligentes sostenibles, a partir de nanopartículas y aceites vegetales. Para la comodidad del lector, se han organizado los resultados en capítulos en función de la temática abordada. Dentro de cada capítulo, se describen los principales hallazgos obtenidos, correspondiendo los subapartados de cada capítulo, por una parte, a resultados ya publicados, y, por otra parte, a otros resultados de relevancia obtenidos durante el desarrollo de esta investigación.

En general, se describen todos los resultados y avances obtenidos durante el desarrollo de la Tesis Doctoral en formulaciones biolubricantes basadas en aceites vegetales y nanopartículas. En primer lugar, se presenta el comportamiento reológico y tribológico de estas formulaciones en ausencia de campo eléctrico, modelizado en función de la concentración y de la viscosidad de los aceites vegetales empleados. Posteriormente, se discute el potencial electrorreológico de estas partículas, y se modeliza su comportamiento electrorreológico en función de la concentración y el voltaje aplicado. Una vez modelizado, se describen los avances más importantes de cara al comportamiento tribológico en presencia de campo eléctrico, así como los beneficios que aportan en un contacto tribológico, bien tipo bola sobre tres placas, bien tipo rodamiento de bolas. De forma transversal, se han incorporado a estas formulaciones bases lubricantes provenientes de aceites de fritura usados.

Resumen.....	1
Summary	3
Capítulo 1. Introducción	5
1.1. Contexto actual	5
1.2. Justificación y novedad de la Tesis Doctoral.....	6
Capítulo 2. Marco teórico.....	10
2.1. ¿Qué es un lubricante?.....	10
2.1.1. Propiedades físicas de aceites lubricantes.....	11
2.1.2. Bases lubricantes tradicionales	12
2.1.3. Alternativas vegetales para la formulación de biolubricantes	13
2.1.3.1. Composición química.....	14
2.1.3.2. Influencia de la composición en la formulación de biolubricantes	15
2.1.3.3. Ejemplos de aceites vegetales adecuados para el uso como lubricante.	18
2.1.4. Aditivos.....	20
2.1.4.1. Interacciones y sinergias.	22
2.1.5. Nanomateriales como aditivos	22
2.1.5.1. Preparación.....	23
2.1.5.2. Estabilidad al almacenamiento.....	24
2.1.5.3. Mejora de la estabilidad de nanofluidos	25
2.1.5.4. Aplicaciones.....	26
2.1.5.5. Nanocelulosas	27
2.1.5.6. Nanoarcillas.....	29
2.2. ¿Qué es la Reología?.....	30
2.2.1. Introducción a la Reología. Fluidos newtonianos.	30
2.2.2. Viscosidad.....	31
2.2.3. Fluidos no newtonianos.	32
2.2.4. Viscoelasticidad lineal	34
2.2.5. Ensayos reológicos.....	36
2.2.5.1. Ensayos de flujo en estado estacionario	37
2.2.5.2. Ensayos oscilatorios de baja amplitud.....	37
2.2.6. Electrorreología.....	38
2.2.6.1. Composición de un fluido ER	40
2.2.6.2. Comportamiento de un fluido ER	41
2.2.7. Fluidos electrorreológicos como lubricantes inteligentes	44
2.3. ¿Qué es la Tribología?	45
2.3.1. Fricción	46
2.3.2. Tipos de fricción según el movimiento relativo de las superficies.	46
2.3.3. Mecanismos de fricción sólido-sólido por deslizamiento	47
2.3.3.1. Adhesión	47
2.3.3.2. Deformación plástica y “ <i>ploughing</i> ”	48
2.3.3.3. Histéresis.....	49
2.3.4. Desgaste	49
2.3.4.1. Tipos de desgaste producidos sobre una superficie.....	50
2.3.5. Teoría de contactos lubricados.....	51
2.3.6. Empleo de nanopartículas en lubricación.....	54
2.3.7. Electrotibología	55
2.3.7.1. Efecto del campo eléctrico sobre la fricción, desgaste y espesor de la capa.	57
Capítulo 3. Objetivos.....	60
Capítulo 4. Materiales y metodología	61

4.1. Materiales.....	61
4.1.1. Bases lubricantes a partir de aceites vegetales como medio dispersante.	61
4.1.2. Nanopartículas empleadas como fase dispersa para la formulación de biolubricantes inteligentes.....	63
4.1.3. Preparación de las dispersiones.....	66
4.2. Técnicas empleadas y equipamiento.....	67
4.2.1. Caracterización de propiedades dieléctricas.	67
4.2.2. Técnicas reológicas.....	67
4.2.2.1. Ensayos de flujo viscoso	67
4.2.2.2. SAOS	68
4.2.2.3. Compresión (squeeze flow).....	68
4.2.3. Técnicas tribológicas.	69
4.2.3.1. Electrotribología en celda de bola sobre tres placas.....	69
4.2.3.2. Electrotribología en rodamientos de bolas.	70
4.2.4. Visualización de estructuras al microscopio óptico.	72
Capítulo 5. Del empleo de nanopartículas para la formulación de biolubricantes en ausencia de campo eléctrico. Caracterización previa.	73
5.1. Reología y tribología de biolubricantes basados en aceites vegetales y nanoarcillas. (https://doi.org/10.3390/lubricants9010008).....	73
5.2. Reología y tribología de biolubricantes basados en aceites vegetales y nanocelulosas. (https://doi.org/10.3390/nano11112987)	80
Capítulo 6. Del control electroactivo de la viscosidad.....	86
6.1. Control electroactivo de dispersiones biolubricantes a partir de nanocelulosas y aceite de ricino. (https://doi.org/10.1021/acsami.0c12244)	86
6.2. Estructuración activa de las nanocelulosas en dispersiones de aceite de ricino bajo el efecto del campo eléctrico.	96
6.3. Control electroactivo de dispersiones biolubricantes a partir de nanoarcillas y aceite de ricino. (https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105830)	101
6.4. Otros resultados de interés en la investigación	109
Capítulo 7. Del control electroactivo de la fricción y el desgaste	117
7.1. Control electroactivo de la fricción y el desgaste en biolubricantes electrosensibles basados en nanocelulosas o nanoarcillas, en contacto bola-sobre-tres-placas.....	117
7.2. Control electroactivo de la fricción en biolubricantes electrosensibles basados en nanoarcillas, en rodamientos electrificados prototipos. (https://www.sciopen.com/article/10.26599/FRICT.2025.9441023).....	122
Capítulo 8. Conclusiones.....	133
8.1. Prospectiva.....	135
Conclusions.....	137
Prospects and future works.	139
Bibliografía	141

Índice de figuras

Figura 2.1. Reacción de esterificación de los ácidos grasos y glicerol, para la formación de una molécula de triacilglicérido.....	14
Figura 2.2. Influencia de la composición de los aceites vegetales en sus propiedades físicas como lubricante. Chan y col. ⁴⁵	18
Figura 2.3. Estructura molecular del triglicérido principal del aceite de ricino.....	19
Figura 2.4. Estructura de nanopartículas de celulosa, en forma de nanofibras (CNF) y nanocristales (CNC). Madsen y Svedberg ⁷⁷	28
Figura 2.5. Estructura típica de una montmorillonita. Murray ⁸⁷	29
Figura 2.6. Gradiente de velocidad en un fluido que se encuentra entre dos placas paralelas de área A, con un movimiento relativo, U, de la placa superior respecto a la inferior. Barnes y col. ⁹³	31
Figura 2.7. Comportamiento típico de un líquido no newtoniano. (a) Viscosidad frente a esfuerzo de cizalla; (b) Esfuerzo de cizalla frente a velocidad de cizalla. La línea de puntos representa el comportamiento ideal para un fluido plástico (o de Bingham); (c) Viscosidad frente a velocidad de cizalla. Barnes y col. ⁹³	33
Figura 2.8. Módulo plateau G_e en representación doble logarítmica. Barnes y col. ⁹³	35
Figura 2.9. Representación de las ondas sinusoidales de deformación (γ) frente a la evolución del esfuerzo (τ) en un ensayo oscilatorio. Adaptado de Macosko y col. ⁹⁴	36
Figura 2.10. Geometría de platos paralelos, con el transductor en el plato superior, y el plato rotatorio, en la inferior. Barnes y col. ⁹³	37
Figura 2.11. Ensayo de barrido de deformación (a) para determinar la región de viscoelasticidad lineal (LVE), y ensayo de barrido de frecuencia (b), aplicando una deformación dentro del LVE.....	38
Figura 2.12. Un fluido electrorreológico (a) en presencia de campo eléctrico y (b) en ausencia de campo eléctrico. Nótese como en presencia de campo eléctrico el fluido no cae y se mantiene entre ambos electrodos.	39
Figura 2.13. Comportamiento de una suspensión de partículas de alúmina en aceite de silicona al 2 % en peso, entre electrodos paralelos, (a) en ausencia de campo eléctrico y (b) en presencia de un campo eléctrico de 500 V/mm. Klingenberg ¹⁰⁶	42
Figura 2.14. Efecto del campo eléctrico sobre el esfuerzo de cizalla para una dispersión al 4 % de CNC en aceite de ricino. (a) curva de flujo, esfuerzo frente a la velocidad de cizalla; (b) esfuerzo umbral frente a intensidad del campo eléctrico.	43
Figura 2.15. Fricción por deslizamiento (a) y fricción por rodadura (b). Adaptado de Bhushan ¹¹⁶	47
Figura 2.16. Dos superficies rugosas en contacto adhesivo. Bushan ¹¹⁶	48
Figura 2.17. Contacto entre las asperezas, en el que puede darse deformación plástica (a), y ploughing (b). Bhushan ¹¹⁶	48
Figura 2.18. Representación esquemática del mecanismo de histéresis por el contacto de asperezas. Bhushan ¹¹⁶	49
Figura 2.19. Curva de Stribeck típica, que representa el coeficiente de fricción, en función de la viscosidad del fluido (η), la velocidad (N), y la carga normal (P). En ella se aprecian los diferentes regímenes de lubricación. Bhushan ¹¹⁶	53
Figura 2.20. Representación esquemática de contactos lubricados en movimiento relativo, en función de su régimen de lubricación. Bhushan ¹¹⁶	53
Figura 2.21. Mecanismos de lubricación de las nanopartículas. Lee y col. ⁷²	54
Figura 2.22. Representación esquemática de partículas alineadas bajo la influencia del campo eléctrico en un contacto tribológico, bajo la aplicación de un campo eléctrico E, y una separación H (espesor de película lubricante).....	55
Figura 2.23. Fuerzas de atracción presentes en un condensador de placas paralelas.....	56

Figura 4.1. Representación de las estructuras de celulosa. (ii) y (v) representan la estructura de la CNF y CNC, respectivamente. Börjesson y Westman ¹⁴³ .	64
Figura 4.2. Micro y macroestructura molecular de (a) Cloisite 15A y (b) Pangel B20.	65
Figura 4.3. Dispersiones de CNF (arriba) y Cloisite 15A (abajo).	66
Figura 4.4. Representación esquemática de una celda de electrorreología con configuración de platos paralelos, empleada para la realización de ensayos reológicos en presencia de campo eléctrico.	68
Figura 4.5. Representación esquemática de la celda de tribología electrificada de tipo bola-sobre-3-placas acoplada al reómetro ARES G2 (TA Instruments, USA), y conectada a una fuente de alimentación en corriente continua (DC).	70
Figura 4.6. Representación esquemática del dispositivo para ensayo de electrotribología en rodamiento de bolas axial, acoplado al reómetro MCR 501 (Anton Paar, Austria), y conectada a una fuente de alimentación en corriente continua (DC).	71
Figura 4.7. Rodamientos axiales de bolas estándar DIN 51104, empleados en el dispositivo para ensayos de electrotribología.	71
Figura 4.8. Dispositivo de fabricación propia desarrollado para la observación de estructuras de fluidos ER al microscopio óptico.	72
Figura 5.1. Superficies de respuesta correspondientes al índice de flujo (a), índice de consistencia (b) y viscosidad dinámica a alta cizalla (c), y ecuaciones de ajuste correspondientes a cada superficie para Cloisite 15A (en rojo) y Pangel B20 (en azul).	75
Figura 5.2. Curvas de Stribeck para dispersiones de Cloisite 15A, en función de la concentración (a y c), y en función de la viscosidad del aceite base (b y d), a 10 N (arriba) y a 40 N (abajo).	76
Figura 5.3. Curvas de Stribeck para dispersiones de Pangel B20, en función de la concentración (a y c), y en función de la viscosidad del aceite base (b y d), a 10 N (arriba) y a 40 N (abajo).	77
Figura 5.4. Superficie de respuesta para el desgaste producido, en función de la concentración de nanoarcilla y la viscosidad del aceite base.	78
Figura 5.5. Superficie de respuesta para la viscosidad de las dispersiones de CNF (a) y CNC (b), en función de la viscosidad del aceite base y la concentración, ambas normalizadas.	81
Figura 5.6. Curvas de Stribeck a 25 °C, para dispersiones de CNF, en función de la concentración de nanocelulosa (a, c, e) y de la viscosidad del aceite base (b, d, f) para fuerzas normales de 10, 20 y 40 N.	83
Figura 5.7. Superficie de respuesta para el desgaste causado por las muestras de ecolubricantes de CNF (a) y CNC (b) a velocidad constante de 18 mm/s y carga normal de 40 N.	84
Figura 6.1. Evolución de la conductividad AC con la frecuencia a 25 °C de las dispersiones de CNC (símbolo relleno) y CNF (símbolo abierto) en función de la fracción de peso de nanocelulosa.	87
Figura 6.2. Constante dieléctrica, ϵ' (a), y pérdida dieléctrica, ϵ'' (b), frente a la frecuencia en dispersiones de CNC (símbolo relleno) y CNF (símbolo vacío) en función de la fracción en peso de nanocelulosa.	87
Figura 6.3. Curvas de flujo para CNC (símbolo relleno) y CNF (símbolo vacío), a 25 °C, fracciones en peso que varían desde 0.25 % (a) hasta 6 % (f), e intensidades de campo eléctrico creciente, hasta 4 kV/mm.	89
Figura 6.4. Intensidad (I) de la corriente de fuga respecto a la velocidad de cizalla para dispersiones de CNF en aceite de ricino al 0.5, 1 y 4 % en peso.	91
Figura 6.5. Curvas de flujo, a 25 °C, en presencia de campos eléctricos de hasta 2.4 kV/mm, para dispersiones de CNF al 2 % en peso, empleando aceites de fritura usados como aceites base (a) WM-WCO, (b) FF-WCO, (c) CR-WCO, y (d) FR-WCO.	93
Figura 6.6. Evolución del esfuerzo frente a la velocidad de cizalla, a 25 °C, para dispersiones al 2 % en peso de CNF, empleando como aceites base: (a) FR-WCO, (b) FR-R, y (c) FR-D.	94
Figura 6.7. Disposición estructural, vista al microscopio, de las dispersiones de CNF al 1 y 4 % en peso, tras una precizalla baja (Low PS) o alta (High PS) y en función del campo eléctrico aplicado.	98

Figura 6.8. Disposición estructural, vista al microscopio, de las dispersiones de CNC al 1 y 4 % en peso, tras una precizalla baja (Low PS) o alta (High PS) y en función del campo eléctrico aplicado.	98
Figura 6.9. Módulos viscoelásticos de almacenamiento G' (símbolos rellenos) y de pérdida G'' (símbolos vacíos) obtenidos durante las medidas de SAOS para dispersiones de (a) CNF y (b) CNC, al 1 % en peso (arriba) y al 4 % en peso (abajo).....	99
Figura 6.10. Evolución de la constante dieléctrica y la pérdida dieléctrica con la frecuencia a 25 °C para (a) diferentes dispersiones de nanoarcillas OMT al 2 % en peso y (b) Cloisite 15A en concentraciones del 2 al 6 % en peso (dispersiones de halloysita y aceite de ricino puro incluidos a modo de comparación). ..	102
Figura 6.11. Evolución de la conductividad AC con la frecuencia a 25 °C para las diferentes dispersiones de nanoarcillas OMT al 2 % en peso (dispersión de halloysita al 2 % en peso y aceite de ricino puro incluidos a modo de comparación).	103
Figura 6.12. Evolución de las curvas de flujo en estado estacionario, a 25°C, para dispersiones al 2 % en peso de a) Cloisite 15A, b) Pansil, c) Cloisite 30B, y d) halloysita, en aceite de ricino, en función del campo eléctrico aplicado.....	105
Figura 6.13. Evolución del esfuerzo umbral frente a la intensidad del campo eléctrico para (a) dispersiones de nanoarcillas al 2 % en peso, en aceite de ricino y (b) dispersiones de la nanoarcilla seleccionada Cloisite 15A, en función de la concentración (en comparación con halloysita).	106
Figura 6.14. Diferente estructuración bajo campo eléctrico de diversos biolubricantes al 2 % en peso, según el tipo de nanopartícula dispersada: (a) CNC, (b) Cloisite 15A, (c) Pangel B20.	107
Figura 6.15. Evolución con el tiempo de la fuerza normal en respuesta a la compresión, para dispersiones de CNC en aceite de ricino, en función de la concentración y en ausencia y presencia de un campo eléctrico de 300 V.	110
Figura 6.16. Evolución con el tiempo de la fuerza normal a la compresión para dispersiones de CNC en aceite de ricino, en función de la concentración sin campo eléctrico y con un voltaje de 300 V.	112
Figura 6.17. Relación entre la distancia a la que se detecta una tasa de crecimiento de la fuerza normal de 0.2 N/μm, y la concentración de la dispersión de CNC.	113
Figura 6.18. Evolución de la fuerza opuesta a la compresión respecto al tiempo para dispersiones de Cloisite 15A (a) y Pangel B20 (b), en aceite de ricino.	114
Figura 6.19. Relación entre la distancia entre platos a la que se detecta una tasa de crecimiento de la fuerza normal de 0.15 N/μm, y la concentración de la dispersión de Cloisite 15A (a) y Pangel B20 (b), en aceite de ricino.....	114
Figura 6.20. Fluido contenido entre ambos platos paralelos antes de la compresión (a), y durante la compresión (b).....	115
Figura 6.21. Micrografías ópticas del fluido eyectado durante los tests de compresión de dispersiones biolubricantes de (a, c) CNC y (b, d) Cloisite 15A, en ausencia de campo eléctrico (arriba), y en presencia de campo eléctrico (abajo).....	116
Figura 7.1. Coeficiente de fricción frente a velocidad de deslizamiento (curvas de Stribeck) bajo la influencia del campo eléctrico para una dispersión de CNF al 4 % en peso y 25 °C [el eje de la derecha presenta la intensidad de corriente eléctrica].	119
Figura 7.2. (a) Evolución del coeficiente de fricción durante ensayo de desgaste (10 N, 5 rad/s) para una dispersión de CNF al 4 % en peso. (b) Desgaste producido a 10 V (arriba) y a 0 V (abajo). [el eje de la derecha presenta la intensidad de corriente eléctrica].	120
Figura 7.3. Evolución del coeficiente de fricción frente al tiempo para una dispersión de Cloisite 15A al 2 % en peso en aceite de ricino, a 25 °C, en ausencia y en presencia de campo eléctrico.	121
Figura 7.4. Control electroactivo del coeficiente de fricción en rodamiento de bolas electrificado, en función de la concentración, para dispersiones biolubricantes basadas en CNF, a una fuerza normal de 5 N y una velocidad de rotación de 1000 rpm.	123
Figura 7.5. Control electroactivo del coeficiente de fricción en rodamiento de bola electrificado, en función de la concentración, para dispersiones biolubricantes basadas en las nanoarcillas Cloisite 15A (a) y Pangel B20 (b) en aceite de ricino, a una fuerza normal de 5 N y una velocidad de rotación de 500 rpm.	124

Figura 7.6. Evidencia visual del fenómeno de expulsión de lubricante, a 500 rpm, usando una dispersión del 4 % en peso de Pangel B20 en aceite de ricino: (a) sin campo eléctrico y (b) aplicando un potencial eléctrico de 1000 V.....	125
Figura 7.7. Evolución con el tiempo del coeficiente de fricción para dispersiones al 3.3 % en peso de nanopartículas de CNF, Cloisite 15A y Pangel B20, en aceite de fritura WM-WCO.	127
Figura 7.8. Estructuras columnares observadas entre los electrodos a un valor de campo eléctrico de 2.4 kV/mm, para dispersiones al 2 % en peso de nanoarcillas en aceite de ricino: (a) Cloisite 15A; (b) Pangel B20.	130
Figura 7.9. Evolución de la fuerza axial con la distancia entre bola y plato a 300 V para Cloisite 15A (símbolos vacíos) y Pangel B20 (símbolos rellenos) en aceite de ricino. [Gráfica interior: distancia onset frente a concentración de nanoarcilla]	131

Índice de tablas

Tabla 2.1. Viscosidad de algunos fluidos comunes, a temperatura ambiente. Barnes y col. (1989) ⁹³	32
Tabla 2.2. Principales modelos reológicos para fluidos pseudoplásticos o “ <i>shear-thinning</i> ”. Elaborado a partir de Barnes y col. ⁹³	33
Tabla 4.1. Composición (% en peso) en relación a los ácidos grasos, acidez y compuestos polares de los WCO estudiados. ⁶⁸	62
Tabla 4.2. Descripción de nanoarcillas naturales y modificadas empleadas, y algunas de sus características.	65
Tabla 5.1. Diámetros de huella de desgaste obtenidos empleando una velocidad constante de 16 mm/s, y una carga normal de 40 N, para las formulaciones estudiadas.	78
Tabla 5.2. Valores promedio de viscosidad dinámica, a 25 °C, para las dispersiones de CNF y CNC.	80
Tabla 6.1. Valores de los parámetros de ajuste del esfuerzo umbral, respecto a una ley potencial, para las OMt estudiadas al 2 % en peso, y valores de $\Delta\epsilon'$	106
Tabla 7.1. Prevención del cortocircuito en el contacto tribológico para dispersiones de CNF en aceite de ricino, a un potencial de 10 V.....	118
Tabla 7.2. Incrementos porcentuales (%) del COF con la aplicación de diferencias de potencial eléctrico de 500 y 1000 V, a 500 rpm, en aceite de ricino.	125
Tabla 7.3. Incrementos porcentuales (%) del COF con la aplicación de diferencias de potencial eléctrico de 500 y 1000 V, a 500 rpm, en aceite de fritura usado.	127
Tabla 7.4. Voltajes de ruptura dieléctrica para los distintos lubricantes inteligentes en rodamientos axiales electrificados.	128
Tabla 7.5. Espesores de película mínimos (H_m) de acuerdo con la ecuación de Hamrock-Dowson (ecuación (7.1)), y voltajes de ruptura dieléctrica representados según el color (rojo < 5 V; naranja: 5-10 V; amarillo: 10-20 V; verde > 20 V), para dispersiones de Cloisite 15A en aceite de ricino.	129

Resumen

Los lubricantes son sustancias que reducen la fricción y el desgaste de las piezas móviles en contacto, esenciales para la maquinaria industrial y otras aplicaciones. La investigación actual se centra en la búsqueda de nuevas soluciones lubricantes más sostenibles y respetuosas con el medio ambiente. Una de las soluciones de vanguardia es el empleo de los llamados “lubricantes inteligentes”, que son capaces de controlar activamente la fricción. En este sentido, los lubricantes basados en el efecto electrorreológico (ER) pueden adaptarse a las condiciones de operación, permitiendo un control activo del proceso de lubricación. El comportamiento reológico (viscosidad y módulos viscoelásticos) de estos fluidos varía al aplicar un estímulo eléctrico. Así pues, esta Tesis Doctoral propone el empleo de biolubricantes inteligentes, basados en el efecto ER mediante el uso de nanopartículas polarizables naturales y aceites vegetales, en pos de una lubricación activa y, a la vez, sostenible.

Para ello, inicialmente, se ha explorado la capacidad de polarización de nanoarcillas y nanocelulosas. Tanto las nanoarcillas Cloisite 15A y Pangel B20, como las nanocelulosas cristalina y fibrilada (CNC y CNF, respectivamente) mostraron una buena capacidad de polarización. Posteriormente, se evaluó su comportamiento reológico y tribológico en ausencia y en presencia de campo eléctrico. En ausencia de campo eléctrico, las dispersiones de Pangel B20 mostraron un fuerte carácter pseudoplástico, mientras que Cloisite 15A sólo mostró un comportamiento ligeramente diferente al newtoniano a concentraciones mayores al 1.3 % en peso. También se demostró que ambas nanoarcillas tenían propiedades de reducción de la fricción y el desgaste, así como de soporte de carga, sobre todo en el caso de Pangel B20. Por otro lado, las dispersiones de nanocelulosas mostraron un comportamiento newtoniano para todas las concentraciones estudiadas, así como propiedades antifricción, antidesgaste y de soporte de carga.

En presencia de campo eléctrico, se analizó el comportamiento electrorreológico de estas dispersiones. Las dispersiones de Cloisite 15A y de Pangel B20 mostraron un comportamiento pseudoplástico en presencia de un campo eléctrico de hasta 4 kV/mm, y siguieron un modelo de Bingham, con la existencia de un esfuerzo umbral, que creció hasta en tres órdenes de magnitud para dispersiones de Cloisite 15A y de sólo uno para

dispersiones de Pangel B20. Al analizar el efecto ER de dispersiones de las nanocelulosas CNC y CNF, también se observó un aumento del esfuerzo umbral de hasta tres órdenes de magnitud, así como la existencia de un valor crítico del campo eléctrico a partir del cual la dependencia del esfuerzo umbral con éste resultó menos acusada. Estas dispersiones se ajustaron bien al modelo de Cho-Choi-John y se ha modelizado la estructura formada por las partículas en función de la concentración, la velocidad de cizalla y el campo eléctrico aplicado. En concreto, estas partículas se alinearon formando cadenas simples cuando la concentración fue baja, llegando a formar redes entrelazadas a concentraciones del 4 % en peso.

También se analizó el comportamiento tribológico de estas dispersiones en presencia de campo eléctrico. Éste se evaluó mediante el empleo, por una parte, de un contacto de tipo bola sobre tres placas, en condiciones de deslizamiento puro, y, por otra parte, de un inédito rodamiento de bolas axial modificado para la aplicación de campos eléctricos, en condiciones de rodadura. Se demostró que estas dispersiones, tanto de nanoarcillas como de nanocelulosas, respondían con una modificación del coeficiente de fricción a demanda, en función del campo eléctrico aplicado y la concentración de nanopartícula. Además, se observaron otros efectos positivos, como evitar la eyección de lubricante fuera de la zona de contacto del rodamiento, por la acción de la fuerza centrífuga, así como una reducción del desgaste.

De forma transversal, la incorporación de nanopartículas polarizables a aceites de fritura usados, valorizándolos para formar lubricantes ER sostenibles, también permitió un control electroactivo del comportamiento reológico, así como la modificación activa del coeficiente de fricción.

Summary

Lubricants are substances aimed to reduce friction and wear of moving parts in contact, essential for industrial machinery and other applications. Current investigation focusses on the search for new, more sustainable and environmentally friendly lubricant solutions. One of the cutting-edge solutions is the use of the so-called “*smart lubricants*”, which are capable of actively controlling friction. Within this context, lubricants based on the electrorheological (ER) effect may be adapted to the operating conditions, allowing for an active control of the lubrication process. Rheological behaviour (viscosity and viscoelastic moduli) of these fluids can vary and be controlled upon application of an electrical stimulus. Thus, this PhD Thesis deals with the use of smart biolubricants, based on the ER effect through polarizable nanoparticles and vegetable oils, in the pursuit of active and, at the same time, sustainable lubrication.

To comply with this, initially, the polarization capacity of nanoclays and nanocelluloses has been explored. Both Cloisite 15A and Pangel B20 nanoclays, as well as crystalline and fibrillated nanocelluloses (CNC and CNF, respectively) showed a good polarization capacity. Subsequently, their rheological and tribological performance was evaluated in the absence and presence of an electric field. In the absence of electric field, Pangel B20 dispersions showed a strong pseudoplastic behaviour, while Cloisite 15A only showed a behaviour different from Newtonian at concentrations higher than 1.3 wt.%. Both nanoclays have also showed friction- and wear-reducing properties, as well as enhanced load-carrying capabilities, especially in the case of Pangel B20. On the other hand, nanocellulose dispersions showed a Newtonian behaviour for all the studied concentrations, as well as anti-friction, anti-wear and load-carrying properties.

In the presence of an electric field, the electrorheological behaviour of these dispersions was analysed. Cloisite 15A and Pangel B20 dispersions showed a noticeable pseudoplastic behaviour in the presence of an electric field of up to 4 kV/mm. They followed the Bingham model, with the existence of a yield stress, which was increased up to three orders of magnitude for Cloisite 15A dispersions and only one for Pangel B20 dispersions. As far as the CNC and CNF nanocelluloses are concerned, an increase in the yield stress of up to three orders of magnitude was also found, as well as the existence of

a critical value of electric field upon which the E-dependency of the yield stress was less important. The Cho-Choi-John model fitted their behaviour fairly well, and the structures formed by the particles have been modelled as a function of concentration, shear rate and the applied electric field. Particularly, these particles formed narrow chains when the concentration was low, and fully entangled networks at concentrations of 4 wt.%.

The tribological behaviour of these dispersions in the presence of an external electric field was also analysed. This was evaluated by using, on the one hand, a ball-on-three-plates contact and, on the other hand, an unprecedented axial ball bearing prototype, suitably modified for the application of electric potentials. It was reported that these dispersions, both nanoclays and nanocelluloses, responded to an external electric stimulus with the modification of the friction coefficient on demand, as a function of the applied electric field and concentration. In addition, other effects were observed, such as mitigating the ejection of lubricant out of the bearing contact zone, due to the action of centrifugal forces, as well as a reduction in wear.

In addition, the incorporation of polarizable nanoparticles into waste cooking oils to form added value and sustainable ER lubricants, also allowed for an electroactive control of the rheological behaviour, as well as the friction coefficient.

Capítulo 1.

Introducción

1.1. Contexto actual

La creciente preocupación ambiental por el deterioro que causan los productos derivados del petróleo ha contribuido a promover nuevas leyes y normativas dirigidas a la fabricación de productos cada vez más sostenibles. Gran parte de sus esfuerzos se centran en el aprovechamiento de los recursos naturales y en la reutilización de residuos para desarrollar productos que tradicionalmente son fabricados a partir de compuestos derivados del petróleo u otras materias primas no renovables. Entre las industrias más afectadas por estos cambios de normativas se encuentra la de los lubricantes, cuyos productos suelen incorporar aceites minerales derivados del petróleo, y otros materiales sintéticos. Con una demanda actual de aproximadamente 45 millones de toneladas anuales, se estima que aproximadamente el 50 % de estos lubricantes terminan vertiéndose incontroladamente al medio natural^{1,2}. De hecho, la mayor preocupación surge por la mala gestión de los lubricantes usados, que afecta tanto al propio suelo como al agua. Recientemente, los biolubricantes fabricados con aceites vegetales se han convertido en una alternativa ecológica al uso de lubricantes tradicionales³. Pero su competencia con el uso alimentario y ciertas limitaciones técnicas frenan su desarrollo industrial para multitud de aplicaciones de lubricación⁴. Estos aceites, además de su biodegradabilidad y baja toxicidad para el medio, poseen una menor volatilidad, debida a las grandes moléculas de triglicéridos presentes⁵. Entre las principales desventajas de estos biolubricantes se encuentra el estrecho intervalo de viscosidades disponibles, su baja estabilidad a la oxidación, su pérdida de fluidez a no tan baja temperatura y alto coeficiente de fricción a altas temperaturas^{6,7}, lo que dificulta el correcto y estable funcionamiento de estos biolubricantes bajo condiciones diversas de carga y velocidad. Sin embargo, se pretende encontrar aquellas soluciones lubricantes que no solo mejoren, sino que superen las propiedades de los aceites minerales convencionales.

En cuanto a los aceites vegetales de uso alimentario, éstos pasan a ser residuo no peligroso tras los procesos de fritura. Estos residuos, identificados en el Catálogo Europeo de Residuos con el código CER 20 01 52, suponen un elemento contaminante si no son tratados adecuadamente y dificultan e incrementan los costes en los procesos de depuración de aguas residuales. Según el Ministerio de Agricultura y Pesca y Alimentación del Gobierno de España (MAPA) en nuestro país se consumen anualmente 11.2 kilogramos de aceites vegetales por persona, lo que supone un total anual de 750.000 toneladas de aceites vegetales, siendo el consumo doméstico del 76 % y el resto industrial⁸, mientras que la generación de estos residuos equivale a 3 kilogramos por persona y año, lo que supone alrededor de 150.000 toneladas de aceites vegetales usados. Por otro lado, el precio de un aceite vegetal usado como materia prima es hasta tres veces menor que el de un aceite vegetal virgen⁹, lo que unido a la reducción en los costes de depuración y tratamiento de estos residuos constituyen un aspecto relevante para incentivar la investigación y el desarrollo de tecnologías que rentabilicen la conversión de este residuo en productos de alto valor añadido, en un contexto economía circular.

1.2. Justificación y novedad de la Tesis Doctoral

Los lubricantes son aquellas sustancias que producen una disminución de la fricción y el contacto directo entre dos superficies disminuyendo, en consecuencia, el desgaste¹⁰. Son por tanto esenciales para el funcionamiento de, no sólo maquinaria industrial, sino cualquier tipo de aplicación que implique rozamiento entre dos piezas móviles, tal como, por ejemplo, en una bicicleta. Hoy en día, tanto la alta demanda de energía como los requisitos de nuevas maquinarias e industrias han potenciado la búsqueda de nuevas soluciones lubricantes, que mejoren las propiedades de los actuales¹⁰.

En la actualidad, existe un gran interés por los lubricantes aditivados con nanopartículas. Las nanopartículas muestran unas propiedades mecánicas únicas y se han convertido en uno de los grandes atractivos para cumplir los requisitos de los nuevos lubricantes¹¹. Son numerosas las investigaciones que se realizan sobre la incorporación de nuevas nanopartículas a las bases lubricantes, por la mejora que éstas aportan, disminuyendo tanto la fricción como el desgaste de las maquinarias¹²⁻¹⁷.

Las propiedades de estas formulaciones dependen de varios factores: de la base lubricante empleada, de las características de las nanopartículas empleadas, y del modo de

preparación del lubricante en cuestión. Las características de la nanopartícula incorporada, como la conformación de la propia partícula, su tamaño o su forma de ser dispersada influyen activamente en las propiedades del lubricante¹⁸.

Estos nanofluidos pueden alcanzar una alta conductividad térmica y alta tasa de transferencia de calor, y sus propiedades pueden modificarse en función de la concentración de partículas adicionadas. En general, estas nanopartículas quedan suspendidas coloidalmente en las bases o aceites lubricantes. Prácticamente, la única desventaja de emplearlos es la tendencia de tales nanopartículas a formar agregados, lo que reduce su efectividad y la estabilidad de la dispersión¹⁹. Ésta puede medirse visualmente, por sedimentación.

También existen diversos estudios sobre el uso de nanocelulosas y nanoarcillas en fórmulas lubricantes respetuosas con el medio ambiente. Por ejemplo, Zhang y col.²⁰ emplearon fórmulas lubricantes basadas en aceite de parafina y ésteres de ácidos grasos y nanocelulosas y Martín-Alfonso y col.²¹ estudiaron el comportamiento reológico y tribológico de grasas lubricantes usando nanoarcillas como gelificante. A pesar de los beneficios que han demostrado tener las nanopartículas en estos estudios, aún se presentan limitaciones en el uso de éstas en un entorno tribológico, especialmente en cuanto a funcionamiento óptimo en los diversos regímenes de lubricación posibles, y en la variación de la viscosidad con la temperatura²².

En este sentido, un rendimiento adecuado en un intervalo mayor de temperatura y diferentes regímenes de lubricación puede alcanzarse mediante fórmulas lubricantes cuyas propiedades puedan variar mediante la aplicación de un estímulo externo. Estas fórmulas lubricantes se conocen con el nombre de “*lubricantes inteligentes*”. Por esta razón, en la actualidad, una de las innovaciones tecnológicas más prometedoras en lubricación y que ha despertado recientemente el interés está vinculada al uso de fluidos electrorreológicos (ER) o magnetorreológicos (MR), que permiten controlar de forma instantánea y bajo demanda su comportamiento reológico (viscosidad y comportamiento viscoelástico) y tribológico (fricción y desgaste) mediante la acción de un campo eléctrico o magnético^{23,24}. De esta forma, sería posible adaptar su comportamiento a las condiciones particulares de operación, lo que posibilita un control activo del proceso de lubricación. Incluso, recientemente, la prestigiosa División de Elementos de Máquinas de Universidad Tecnológica de Lulea (Suecia) ha acuñado el término de

“*Tribotrónica*”^{23,25,26}, para dar nombre a la integración de ambos términos Tribología y Electrónica, asociando la programación al control inteligente de la lubricación.

Los materiales con efecto electrorreológico son muy variados e incluyen: polímeros semiconductores como el polipirrol y la polianilina²⁷, partículas inorgánicas como óxidos metálicos de Cu, Ce, Ti, etc.²⁸; microesferas metálicas de indio o aluminio²⁹; materiales inorgánicos porosos del tipo zeolitas³⁰; nanoarcillas; materiales carbonáceos del tipo negro de carbono, fibras de carbono, nanotubos de carbono, grafeno y sus óxidos³¹; derivados de celulosa³². Todos ellos tienen tamaños de partícula a escala micro o nanométrica y morfología variada, incluyendo formas esféricas, fibras, láminas, etc. De entre ellos, las nanocelulosas y las nanoarcillas tienen especial interés, dada su abundancia en la naturaleza, su biodegradabilidad, su inocuidad y su utilidad.

Existen diversos estudios relacionados con el control activo en el uso de fluidos ER en válvulas hidráulicas, frenos, amortiguadores, control de vibraciones, etc.^{27,33,34}. Sin embargo, hasta la fecha, existen pocos (y no concluyentes) estudios experimentales dirigidos a introducir fluidos electrorreológicos en el campo de la lubricación^{35,36}. La mayoría de ellos se han llevado a cabo utilizando cristales líquidos, que es una clase especial de fluidos ER³⁷. En este sentido, Kimura y col.³⁸ fueron los primeros en utilizar el término “control activo” (en contraposición al tradicional “control pasivo”) del coeficiente de fricción, y registraron, en la región límite de lubricación, una disminución de dicho coeficiente, empleando un cristal líquido. Korenaga y col.³⁹ describieron un aumento muy significativo del espesor de la película lubricante al realizar un estudio electrotribológico utilizando, igualmente, un cristal líquido.

A pesar de todo este interés reciente, existen muy pocos estudios en los que se hayan utilizado dispersiones de partículas polarizables como fluido lubricante. Nikolakopoulos y Papadopoulos^{40,41} demostraron que era posible estabilizar rodamientos mediante la acción de un campo eléctrico externo. Barber y col.²² observaron un aumento en el coeficiente de fricción del 30 % al aplicar una diferencia de potencial de 2000 V a un fluido ER, debido al aumento de la viscosidad (el llamado efecto “electroviscoso”)²². Aun así, apenas existen referencias, ninguna relacionada con lubricantes sostenibles, sobre el control activo de la fricción mediante suspensiones ER bajo la influencia de un campo eléctrico.

Por todo ello, en la presente Tesis Doctoral se ha propuesto el desarrollo de biolubricantes inteligentes, a partir de aceites vegetales, vírgenes y usados, y nanopartículas, que puedan adaptarse adecuadamente a un régimen específico de lubricación a través del control de un potencial eléctrico. Se han optimizado la formulación y el proceso de dispersión para conseguir fluidos homogéneos y estables a partir de nanopartículas respetuosas con el medio ambiente, con distinto peso molecular, relación longitud/diámetro, morfología, cristalinidad, densidad de carga y grupos funcionales, y se ha analizado y modelizado su comportamiento electrorreológico y comportamiento tribológico, en ausencia y en presencia de un potencial eléctrico. La mayor parte de estos estudios se han centrado en aceites vegetales vírgenes. Sin embargo, las condiciones de temperatura alcanzadas en los procesos de fritura generan componentes polares y procesos de polimerización que dotan a los aceites vegetales usados de un buen potencial de ruptura dieléctrica, mayor viscosidad y polaridad, que los convierte en una alternativa a los vírgenes, tanto económica como sostenible, para la producción de biolubricantes. Así, también se ha evaluado su potencial como bases para producir fluidos biolubricantes con capacidad electrorreológica.

Capítulo 2.

Marco teórico

2.1. ¿Qué es un lubricante?

Un lubricante es una sustancia que, colocada entre dos superficies, permite reducir el contacto entre las mismas, disminuyendo la fricción, y, por ende, facilitar el movimiento relativo de dos cuerpos. Éstos tienen un papel esencial en el ámbito industrial, ya que reducen la fricción y el desgaste de los elementos y piezas en contacto y la maquinaria. Debido a ello, los lubricantes son uno de los elementos más importantes, y existe una búsqueda constante de la última tecnología. Además, tienen una gran importancia económica y ecológica, ya que permiten reducir el consumo de energía, ahorrar recursos y reducir las emisiones de contaminantes. Minimizar también el desgaste de las piezas ayuda a prolongar la vida útil de las mismas y de la maquinaria en general¹⁰.

El objetivo principal de la lubricación es reducir la fricción, el desgaste y el calor generado en la superficie de contacto de dos materiales en movimiento relativo. Estos efectos se minimizan al introducir un material (el lubricante) entre las dos superficies, permitiendo controlar la fricción y el desgaste, al minimizar el contacto entre las asperezas de las superficies de los materiales y, además, disminuye el calor generado por esta fricción. Otros propósitos de la lubricación, además de reducir la fricción y el desgaste, incluyen¹⁰:

- Prevenir la oxidación y corrosión del material.
- Transferir calor.
- Reducir el consumo de energía y mejorar la eficiencia.
- Actuar como aislante de agentes externos (sellado, aislamiento...)
- Evitar contaminantes en el sistema (arena, suciedad...) evitando la entrada y/o facilitando la salida.
- Incrementar la vida útil de los componentes.

2.1.1. Propiedades físicas de aceites lubricantes

Los aceites lubricantes cuentan con una serie de propiedades físicas caracterizables, que suponen una referencia de su funcionamiento como lubricantes. Según las condiciones de operación, pueden ser deseables unas propiedades u otras. Las más importantes son⁴²:

- Viscosidad

La viscosidad es la medida de la fricción interna del propio fluido, la forma en que las moléculas interactúan para oponerse al movimiento. Es una propiedad vital de un lubricante porque influye en la capacidad de éste para formar la película lubricante o minimizar la fricción⁴². Para aplicaciones tribológicas, la viscosidad del aceite se suele elegir para ofrecer un rendimiento óptimo a la temperatura de operación. Conocer la temperatura a la que se espera que funcione el aceite es fundamental, ya que la viscosidad del aceite depende en gran medida de la temperatura.

- Índice de viscosidad (IV).

El índice de viscosidad es un parámetro que describe la dependencia de la viscosidad respecto a la temperatura. La viscosidad cinemática de la muestra se mide a dos temperaturas diferentes (40 y 100 °C) y se compara con una escala de referencia empírica⁴³. Se trata de una medida inversa de la disminución de la viscosidad del aceite con la temperatura. Así, valores altos indican que el aceite muestra una disminución relativa menor de la viscosidad con la temperatura⁴². El índice de viscosidad de la mayoría de los aceites minerales refinados disponibles en el mercado es de alrededor de 100, mientras que los aceites sintéticos tienen índices de viscosidad más altos, de alrededor de 150. Un índice de viscosidad alto es deseable, ya que esto indica una mayor estabilidad de la viscosidad del lubricante respecto a la variación de temperaturas⁴².

- Propiedades dependientes de la temperatura.

A altas temperaturas, los aceites se descomponen o degradan, mientras que a bajas temperaturas pueden solidificarse o incluso congelarse. Los aceites también pueden degradarse por descomposición térmica y oxidación. Estos efectos son indeseables y han sido objeto de intensa investigación. La degradación del aceite afecta a la lubricación y puede provocar daños en la maquinaria⁴².

- El punto de fluidez de un aceite es la temperatura más baja a la cual el aceite fluirá cuando se enfríe. El punto de turbidez es la temperatura a la cual alguna parte del lubricante comienza a precipitar. Un punto de fluidez y de turbidez bajo son deseables, lo que significa que, aun a bajas temperaturas, el lubricante seguirá rindiendo eficientemente.
- El punto de inflamabilidad del lubricante es la temperatura a la que su vapor se inflamaría en contacto con el aire, aplicando una fuente de calor.
- La volatilidad del lubricante hace referencia a la cantidad de materia o aceite perdido por vaporización.
- Estabilidad oxidativa a altas temperaturas.

Se trata de la resistencia de un lubricante a la descomposición o actividad molecular a temperaturas elevadas. Estos pueden oxidarse cuando se exponen al aire, particularmente a temperaturas elevadas, lo que tiene una gran influencia en la vida útil del aceite⁴².

- Estabilidad térmica a altas temperaturas.

La estabilidad térmica es la resistencia del lubricante a la ruptura molecular o reordenamiento molecular a temperaturas elevadas en ausencia de oxígeno. Una estabilidad térmica alta previene la descomposición del lubricante al alcanzar cierta temperatura⁴².

Otras propiedades importantes son la acidez y alcalinidad, la compresibilidad y estabilidad, ciertas propiedades estructurales (como el punto de anilina) y propiedades intrínsecas como la capacidad de transferencia de calor.

2.1.2. Bases lubricantes tradicionales

Las fórmulas tradicionales de lubricantes son muy diversas, como las grasas lubricantes convencionales, emulsiones, pastas, lubricantes sólidos, etc. En la actualidad, los lubricantes modernos de alto rendimiento están compuestos por una fórmula más compleja, generalmente a partir de una base lubricante (un aceite, por ejemplo), y una serie de aditivos que actúan específicamente mejorando una serie de propiedades concretas. Ciertas formulaciones se centran específicamente en los aditivos y en el estudio de las propiedades de nanopartículas y las interacciones intermoleculares de las mismas dentro del sistema lubricante¹⁰.

La gran mayoría de estas formulaciones son fundamentalmente derivadas del petróleo, y suelen tener cierta problemática cuando se tratan cuestiones medioambientales. En consecuencia, en la actualidad existe la necesidad de buscar nuevas fórmulas lubricantes más efectivas y respetuosas con el medio ambiente.

Las grasas derivadas de origen animal y vegetal solían ser los productos lubricantes habituales hasta finales del siglo XIX, cuando los primeros aceites minerales derivados del petróleo comenzaron a emerger. Desde mediados del siglo XX hasta la actualidad, la tendencia se ha intensificado sobre bases petroquímicas o aceites minerales (como los PAHs o hidrocarburos aromáticos policíclicos), bases de origen sintético (poli- α -olefinas o PAOs), y la adición de aditivos que mejoren el comportamiento del lubricante. Debido a la demanda de productos de mayor rendimiento, y compatibilidad con el medio ambiente, se han desarrollado bases sintéticas menos contaminantes, como las PAOs y ésteres. El uso de bases vegetales también ha experimentado un repunte, debido a su rápida biodegradabilidad¹⁰.

Estas bases lubricantes pueden distinguirse fácilmente por su origen, ya sea de origen mineral (petróleo), sintética, vegetal o animal. Hoy en día, comercialmente, se suelen emplear mezclas de aceites minerales, sintéticos o vegetales, para conseguir unas determinadas propiedades, características, o rangos de funcionamiento, siendo las bases sintéticas las que generalmente consiguen una mayor estabilidad frente a la oxidación, un mejor índice de viscosidad, menor punto de fluidez (hasta -78°C) y alcanzan bajos valores de coeficiente de fricción¹⁰.

2.1.3. Alternativas vegetales para la formulación de biolubricantes

Los aceites y grasas son aquellos materiales precursores de margarinas y otros derivados hidrogenados y el resto de productos fabricados a partir de éstos, que se usan tanto en la industria alimentaria como en otros ámbitos⁴⁴. Éstos se han empleado desde tiempos prehistóricos y fundamentalmente desde hace 10.000 años, cuando los humanos aprendieron a cultivar plantas y domesticar animales evolucionando, según sus necesidades, hasta la actualidad. Se han empleado tanto para cocinar como para otros usos, al ser fácilmente extraíbles, añadiendo sabor y textura a los alimentos, contando un rol principal en la nutrición del ser humano. De hecho, los aceites y las grasas son la fuente de alimentación que más energía aporta, de las tres fuentes de energía elementales

(junto a carbohidratos y proteínas). Actúan también transportando proteínas liposolubles, vitaminas y ácidos grasos esenciales para la vida, no fabricados por el cuerpo humano⁴⁴.

Los aceites y grasas se pueden obtener de forma natural de muchas fuentes, cada una aportando sus características propias. Todos los animales producen grasas y aceites, mientras que cientos de plantas, semillas y frutos contienen aceites y grasas vegetales, aunque solo algunas de estas fuentes son realmente aprovechables.

En general, los aceites y las grasas son insolubles en agua, compuestas fundamentalmente por ésteres de glicerol y ácidos grasos, conocidos como triglicéridos, junto con otras sustancias no-glicéricas presentes en bajas proporciones. Se suele emplear el término grasa para referirnos a aquéllas que a temperatura ambiente son sólidas, mientras que se emplea el término aceite para las de aspecto líquido⁴⁴.

Por otra parte, los aceites y las grasas son un recurso renovable. Los avances de la agricultura y la ganadería han permitido cubrir mayormente la demanda de este recurso durante la evolución del ser humano. En la actualidad, existe toda una base de conocimientos sobre el cultivo de ciertas plantas vegetales para la obtención de aceites. En general, la producción de aceites y grasas varía anualmente, en función de la productividad de la temporada y del tipo de cultivo⁴⁴.

2.1.3.1. Composición química

Las características físicas y químicas de los aceites y las grasas dependen fundamentalmente de su composición. Químicamente, todos los aceites y grasas están compuestos por ésteres de glicerol y ácidos grasos, conocidos como triacilglicéridos o triglicéridos, cuyas características dependerán sobre todo de qué ácidos grasos están presentes y su posición en la molécula de glicerol⁴⁴.

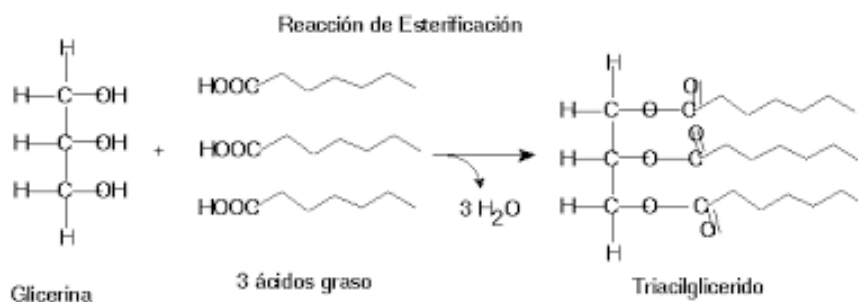


Figura 2.1. Reacción de esterificación de los ácidos grasos y glicerol, para la formación de una molécula de triacilglicérido.

Los ácidos grasos pueden distinguirse en función de su longitud de cadena, del número y la posición de las insaturaciones, sus sustituyentes y la posición que ocupan en la molécula de glicerol. Están compuestos por un grupo ácido carboxílico polar y una cadena apolar de entre 4 y 24 átomos de carbono, con hasta 6 dobles enlaces. Un ejemplo es el ácido oleico, con una longitud de 18 carbonos y un doble enlace en el carbono 9 (omega-9)⁴⁴. Además, los aceites y grasas poseen otra parte de composición menor no-glicérica, que también afecta a sus propiedades físicas y químicas. Esta porción está compuesta por los fosfolípidos, tocoferoles, esteroides, resinas, carbohidratos, proteínas y pigmentos. También se pueden encontrar trazas de contaminantes, como metales y pesticidas. La composición de los ácidos grasos en aceites y grasas puede variar significativamente no sólo dependiendo de la especie, sino también dentro de la misma, en función de las condiciones climáticas, el tipo de suelo, el crecimiento, el estado de salud o las condiciones microbiológicas a las que está sometida la planta⁴⁴.

2.1.3.2. Influencia de la composición en la formulación de biolubricantes

En cuanto a su utilidad como base lubricante, los aceites vegetales tienen propiedades que les hacen interesantes, la más importante su carácter biodegradable. Sin embargo, se oxidan más fácilmente que los aceites minerales y sintéticos, lo que limita su capacidad de uso. Esta oxidación puede provocar un aumento de la viscosidad y del grado de acidez. Al incrementar la acidez surge un problema crucial, que es el aumento de la corrosión de las partes metálicas. Por otro lado, sus propiedades frente a condiciones severas de temperatura o presión son menos favorables, pudiendo provocar turbidez, precipitación y pérdida de sus características de flujo, lo que aumenta el coeficiente de fricción^{10,45}.

Para mejorar las propiedades de estas bases vegetales se recurre frecuentemente a modificaciones químicas de las moléculas que forman el aceite, o a la adición de aditivos. Las propiedades físicas y triboquímicas de las bases de estos biolubricantes dependen en gran medida de la estructura molecular de sus constituyentes. En la mayoría de los aceites base, las moléculas poseen una región polar y otra apolar. La región polar es responsable de la adsorción o adhesión a la superficie de deslizamiento, mientras que la región no polar es la responsable de la fuerza y untuosidad del lubricante. Normalmente, las cadenas de ácidos grasos en los triglicéridos de aceites vegetales tienen una longitud de entre 8 y

24 carbonos, y grado de insaturación variable. Debido a la menor estabilidad del átomo β -hidrógeno del glicerol y los puntos de insaturación de las cadenas de ácidos grasos, las modificaciones químicas en dichos sitios son posibles, con el objetivo de mejorar la estabilidad a la oxidación y estabilidad térmica^{10,45,46}.

El rendimiento relativo de estos aceites vegetales base puede basarse en cuatro criterios generales: el grado de insaturación de la cadena de ácido graso, la longitud de la cadena, los grupos funcionales presentes, y las ramificaciones^{45,46}.

- Grado de insaturación

La estructura molecular de estos compuestos puede contener cero (saturados), uno (monoinsaturados) o múltiples enlaces dobles (poliinsaturados). Cada ácido graso puede tener los enlaces dobles en una posición específica en su estructura, por ejemplo, en las posiciones de los átomos de carbono 6, 9 y 12 (C-18:3). La presencia de enlaces dobles facilita el ataque del oxígeno ambiente a estos enlaces, de forma que la estabilidad oxidativa del ácido graso disminuye a medida que aumenta el número de insaturaciones^{46,47}. También se ha demostrado un aumento del “pour point” (punto de fluidez) a baja temperatura y una tendencia a aumentar la viscosidad y disminuir el índice de viscosidad (IV), al reducir el contenido de ácidos grasos insaturados^{46,47}. Varios estudios han demostrado también que, al aumentar el grado de insaturación de las cadenas de ácidos grasos del aceite vegetal, disminuye el coeficiente de fricción y el desgaste de las superficies^{48,49}.

- Longitud de cadena

La longitud de la cadena de carbono en la región no polar de los ácidos grasos suele ser de 8 a 22 átomos de carbono. La longitud de la cadena y el peso molecular son parámetros que influyen directamente en importantes propiedades fisicoquímicas^{45,46}. El aumento de la longitud de la cadena conduce a estructuras con pesos moleculares más altos, lo que resulta en un punto de inflamabilidad más alto para estas moléculas. Además, la viscosidad cinemática aumenta con el peso molecular y el índice de viscosidad (IV) también aumenta ya que estructuras más densas ayudan a garantizar que la viscosidad no fluctúe significativamente con el aumento de la temperatura^{45,46,50}.

En cuanto a las propiedades tribológicas, se ha encontrado que la fricción y el desgaste disminuyen con el aumento de la longitud de la cadena debido al mejor rendimiento antidesgaste de la película formada por los grupos éster en las superficies de contacto⁴⁵.

Aquellas con longitud de cadena más larga tienden a crear una película lubricante más gruesa, debido a un mayor peso molecular y mayor viscosidad⁵¹. En general, la presencia de cadenas largas en la base lubricante mejora el rendimiento tribológico y aumenta el índice de viscosidad, a costa del punto de fluidez y la estabilidad oxidativa.

- Grupos funcionales

La polaridad de molécula de biolubricante afecta a la interacción intermolecular y a la interacción de éste con las superficies de contacto. Ésta influye tanto en el comportamiento tribológico como en las propiedades físicas del lubricante. La polaridad aumenta la eficacia de la reducción del desgaste al formar una capa protectora adsorbida sobre las superficies metálicas en contacto. Esta película lubricante actúa disminuyendo la fricción tanto a bajas como a altas temperaturas^{46,51}. El grupo funcional más común en biolubricantes es el grupo éster ($-RCOOR'$), capaz de proporcionar suficiente fuerza de adhesión para generar un tribofilm, lo que mejora la capacidad antifricción, e incluso pueden estabilizar la temperatura de funcionamiento a valores más bajos, en comparación con aceites minerales, mejorando así la eficiencia⁵². Sin embargo, no se ha apreciado que estos grupos produzcan una reducción del desgaste en el régimen de lubricación límite⁴⁵. Otro grupo funcional común en moléculas biolubricantes es el grupo hidroxilo ($-OH$)^{45,53}. Éste, debido a las fuerzas intermoleculares y puentes de hidrógeno, incrementa la viscosidad del fluido. Un ejemplo de biolubricante con un grupo hidroxilo es el aceite de ricino y es adecuado para aplicaciones que operan en régimen mixto o elastohidrodinámico (EHD)^{45,51}. Además, la presencia de un grupo hidroxilo favorece la solubilización de partículas microcristalinas, pero compromete las propiedades de flujo a baja temperatura y disminuye la estabilidad a la oxidación, a menos que se recurra a impedimentos estéricos. La presencia de ácidos grasos libres, que contienen el grupo funcional ($-RCOOH$), también ha demostrado reducir la fricción y el desgaste por una mayor adhesión a las superficies metálicas por acción de las fuerzas de Van der Waals y la formación de una capa de tribofilm más efectiva^{54,55}.

- Grado de polimerización

Las ramificaciones alrededor de la región polar de las moléculas del biolubricante ayudan a prevenir las interacciones físicas y ataques químicos debido al impedimento estérico, incrementando la estabilidad oxidativa. Otras ventajas respecto a la presencia de estructuras ramificadas son una mejor estabilidad térmica e hidrolítica⁴⁵. Estructuras

ramificadas tienden a tener un valor del punto de fluencia más bajo, debido a un peor empaquetamiento de las estructuras, por impedimentos estéricos⁴⁶. Sin embargo, un exceso de ramificaciones puede causar una disminución del rendimiento tribológico. Al limitar el empaquetamiento de las moléculas, puede dificultar la formación de la capa de tribofilm⁴⁵.

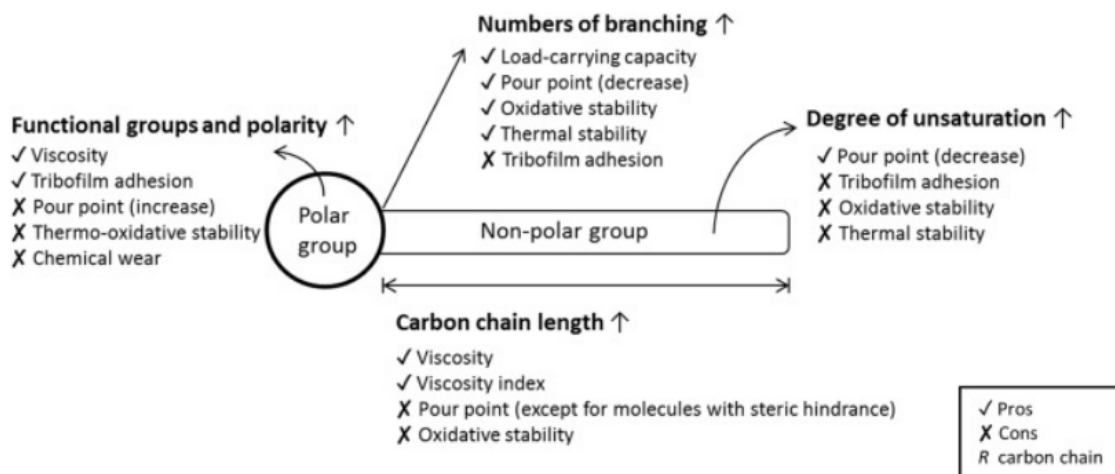


Figura 2.2. Influencia de la composición de los aceites vegetales en sus propiedades físicas como lubricante. Chan y col.⁴⁵.

2.1.3.3. Ejemplos de aceites vegetales adecuados para el uso como lubricante.

Los biolubricantes de origen vegetal más comunes actualmente aceptados por la industria incluyen el aceite de ricino, aceite de soja, aceite de palma, y aceite de colza, entre otros⁵⁶. El aceite de ricino contiene un alto porcentaje en peso de triacilglicérol de ácido ricinoleico (85-95 %), que es un ácido graso C-18. Contiene un doble enlace en C-9 y un grupo hidroxilo en C-12. La naturaleza trifuncional del aceite de ricino proporciona rigidez a la estructura y la larga cadena de ácidos grasos le da flexibilidad. Debido a sus propiedades fisicoquímicas, como un buen índice de viscosidad y una viscosidad extraordinariamente alta relacionada con los puentes de hidrógeno de los triglicéridos monoinsaturados hidroxilados, el aceite de ricino se puede utilizar como una materia prima para una gran variedad de aplicaciones⁵⁷⁻⁵⁹. Actualmente, se utiliza en diversos campos, como pinturas, adhesivos, lubricantes, productos farmacéuticos, cosméticos, papel, caucho y agricultura^{58,60}. Un alto punto de inflamabilidad y la presencia de grupos funcionales polares lo hacen adecuado para su aplicación como lubricante^{60,61}. Quinchia y col.⁶² estudiaron las propiedades tribológicas de biolubricantes con base de aceite de

girasol, soja y ricino y determinaron que el aceite de ricino mostraba las mejores propiedades tribológicas⁶². Además, también se ha empleado como aceite base para la fabricación de grasas y oleogel biodegradables^{63,64}.

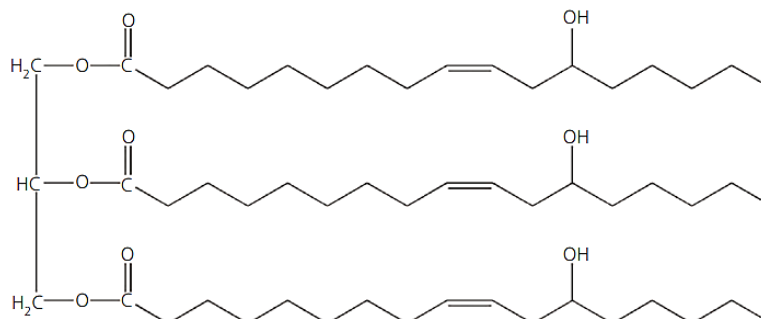


Figura 2.3. Estructura molecular del triglicérido principal del aceite de ricino.

Por otro lado, el aceite de girasol con alto contenido de ácido oleico (high oleic sunflower oil, HOSO) tiene un contenido de ácido oleico mayor al 90 % en peso, un contenido muy bajo de ácido esteárico de 1.0 a 1.5 % en peso, y un menor contenido de insaturaciones respecto al aceite de girasol, por tener un menor contenido en ácido linolénico. Las propiedades físicas y químicas extremadamente buenas del HOSO pueden llevar a que este aceite vegetal se utilice en el sector no alimentario a gran escala. Incluso sin modificar, es adecuado como base para lubricantes biodegradables. Al tener menor cantidad de insaturaciones, cuenta con una estabilidad oxidativa mayor que otros aceites^{57,65}.

Otros aceites vegetales notables, como el aceite de colza, mejoran el rendimiento tribológico de los lubricantes cuando se usa como aditivo. Si bien estos aceites ofrecen buenas propiedades de lubricación, son propensos a la oxidación y la inestabilidad térmica en comparación con los aceites minerales y sintéticos⁵⁶.

El empleo de aceites de fritura usados como potenciales bases lubricantes constituye una alternativa ideal con la que valorizar este residuo. Uno de los mayores problemas a los que se enfrenta esta idea es la amplia gama de composiciones que pueden obtenerse a partir de los procesos de fritura, ya que, debido al propio proceso de fritura, y al tipo de alimento procesado, temperatura, ciclos y periodo total de uso⁶⁶, se producen alteraciones químicas, como consecuencia de reacciones térmicas oxidativas e hidrolíticas, isomerización de dobles enlaces, oligomerización y degradación de triglicéridos⁶⁷.

Ciertas diferencias en la composición, como un alto porcentaje de acidez y la presencia de insaturaciones, así como una destilación molecular de estos aceites, permiten su potencial valorización como bases lubricantes o aditivos⁶⁸.

2.1.4. Aditivos

El empleo de aditivos en lubricación es relativamente reciente. En el mercado actual se pueden encontrar muchos tipos de aditivos. La mayoría se venden según cual sea su función principal dentro del lubricante. Estas funciones incluyen, por ejemplo, los agentes antidesgaste, los antioxidantes o los modificadores de fricción^{17,45,69–71}. Así pues, los aditivos pueden clasificarse según de su función dentro del lubricante:

- Aditivos mejoradores de las propiedades tribológicas^{17,45,69}.

Éstos contribuyen directamente a mejorar el rendimiento y propiedades tribológicas del lubricante. Puede ocurrir que los efectos se acoplen entre sí. Por ejemplo, si existe una reducción de la fricción, ésta generalmente se asocia con una reducción del desgaste hasta cierto punto. De forma similar, un aditivo que reduce el desgaste también suele causar una disminución de la fricción, aunque no siempre.

- Modificadores de fricción. Los ácidos carboxílicos con una cadena lineal de hidrocarburos (llamados ácidos grasos frecuentemente cuando son de origen vegetal) fueron inicialmente reconocidos por mejorar la lubricidad disueltos en aceites minerales. El motivo es que el deslizamiento de las superficies proporciona a la molécula la energía suficiente para causar reacciones químicas superficiales, como la quimisorción. Esta quimisorción reduce el contacto directo entre las asperezas, disminuyendo la fricción. También existen otros mecanismos de acción para reducir la fricción, como la pasivación y endurecimiento de las superficies de contacto, o mejorar la capacidad de formación de la capa de tribofilm.
- Antidesgaste. El desgaste constituye un cambio de forma en las superficies al eliminar una pequeña parte superficial del material en el contacto tribológico. Por ejemplo, éste ocurre en condiciones de lubricación mixta relativamente duras en las que los modificadores de fricción no pueden hacer frente a las condiciones de lubricación. Los fosfatos inorgánicos en superficies de acero son un buen ejemplo de aditivo antidesgaste, al formar una película protectora.

- Aditivos de presión extrema. Son aquellos aditivos que incrementan la capacidad de soportar carga cuando las condiciones tribológicas se endurecen, previniendo la aparición de fallos en el material, así como desgaste, roturas, o soldaduras.
- Aditivos mejoradores de las propiedades reológicas^{45,70}.

Los aditivos responsables de la modificación de la fluidez del aceite base son conocidos como mejoradores de las propiedades reológicas. Contribuyen a mejorar el rendimiento del lubricante modificando las propiedades del fluido, principalmente en condiciones hidrodinámicas.

- Modificadores de la viscosidad. Generalmente conocidos como mejoradores del índice de viscosidad, permiten un rango más amplio de operación del lubricante con la variación de la temperatura.
- Reductores del punto de fluidez (más conocidos como “pour point depressants” o PPD). A medida que disminuye la temperatura, el lubricante, o alguno de sus componentes puede comenzar a congelarse. Esto suele provocar una disminución del rendimiento del lubricante y causar un mayor desgaste de las piezas y la maquinaria. Estos aditivos contribuyen a disminuir la temperatura a la que se altera el flujo del lubricante por congelación.
- Aditivos para preservación y mantenimiento^{45,70}.

Ayudan a mantener tanto el lubricante como la maquinaria en buenas condiciones de operación, previniendo la degradación de los componentes propios del lubricante, o la aparición de óxido. Muchos de estos aditivos pueden ser multifuncionales, es decir, que un mismo aditivo cumpla con varias de las funciones previamente descritas.

- Antioxidantes: previenen la degradación del lubricante por oxidación de sus componentes orgánicos, evitando la formación de radicales libres.
- Detergentes-dispersantes: eliminan las partículas producidas por el uso, por el propio desgaste de las piezas, o suciedad reclusa, que pueden causar daños y alto desgaste.
- Inhibidor de la corrosión: evitan la degradación de los materiales metálicos en contacto.
- Antiespumantes: previenen la formación de espuma por la entrada de aire y la formación de burbujas en el seno del lubricante, que causan una reducción de la viscosidad.

- Antiemulsionantes: previenen la formación de una emulsión en el seno del lubricante, por la entrada de contaminantes acuosos.
- Auxiliares

Se incorporan al lubricante generalmente con una función específica. Ejemplos de aditivos auxiliares son los colorantes o para mejorar la conductividad térmica o eléctrica.

2.1.4.1. Interacciones y sinergias.

Debido a las múltiples naturalezas de los componentes de un lubricante, a veces se produce una interacción entre los propios componentes (entre los propios aditivos o con el aceite base). La interacción puede resultar en un efecto positivo, negativo o neutro en el rendimiento de la lubricación o en la modificación de su vida útil⁴⁵. Cuando el efecto es positivo, puede decirse que existe sinergia entre los componentes, es decir se mejora el rendimiento por combinación, en comparación con un componente solo⁴⁵. Por ejemplo, si tenemos por separado un aditivo que reduce la fricción, y un aditivo que reduce el desgaste. Al emplear una mezcla de ambos, los efectos se potencian, consiguiendo aun mayor reducción de la fricción y del desgaste, que por separado. La creación de nuevas funciones que no son propiamente proporcionadas por cada ingrediente por separado también se denominaría un efecto sinérgico. El caso contrario, un efecto negativo, se denomina efecto antagónico. En el caso neutral, cada ingrediente funciona de forma independiente, aunque pueden interactuar entre sí a nivel molecular.

2.1.5. Nanomateriales como aditivos

Los nanofluidos son una nueva clase de fluidos diseñados a partir de la dispersión de materiales de escala nanométrica y con distintas geometrías, tales como nanofibras, nanotubos, etc., en un fluido base. En otras palabras, son suspensiones coloidales a escala nano, que contienen nanomateriales. En otras palabras, son suspensiones coloidales a escala nano, que contienen nanomateriales. Son sistemas bifásicos con una fase (fase sólida) en otra (fase líquida). Se ha demostrado que estos nanofluidos pueden poseer propiedades termofísicas mejoradas tales como una mejora de la conductividad térmica, difusividad térmica, viscosidad y coeficientes de transferencia de calor por convección en comparación con estas mismas propiedades de los fluidos base empleados, frecuentemente aceite o agua⁷². En los últimos años, los nanofluidos han atraído cada vez más atención. La principal fuerza impulsora de la investigación de nanofluidos reside en una amplia gama de aplicaciones en muchos campos⁷².

Al ser un sistema de dos fases, surgen varios problemas que hay que solventar. Uno de éstos es la estabilidad de las dispersiones de nanofluidos, que sigue siendo el principal inconveniente.

2.1.5.1. Preparación

Existen principalmente dos métodos de preparación de dispersiones de nanofluidos, un método en dos pasos, dispersando directamente las nanopartículas en el fluido, y otro en un paso, que consiste principalmente en la generación de las nanopartículas en el seno del fluido⁷³.

- Método en dos pasos:

El método de dos pasos es el método más utilizado para la preparación de nanodispersiones⁷³. Las nanopartículas, nanotubos u otros nanomateriales se producen primero como polvo seco mediante métodos químicos o físicos. Luego, se dispersa en un fluido con la ayuda de agitación magnética intensiva, agitación ultrasónica, homogeneizador a alta cizalla (tipo “Ultra-Turrax”), molienda de bolas, etc., o una secuencia de varios de estos métodos. Este método es el más económico para producir nanofluidos a gran escala, porque las técnicas de síntesis del polvo seco, generalmente liofilizado, de nanopartículas ya se han ampliado a niveles de producción a escala industrial. Sin embargo, una desventaja de este método es que, debido a la alta superficie específica y alta actividad superficial, las nanopartículas tienen tendencia a agregarse⁷³. Para mejorar la estabilidad de las nanopartículas en los fluidos pueden emplearse tensioactivos, aunque la funcionalidad de los tensioactivos a alta temperatura también genera inconvenientes, especialmente en aplicaciones que precisan altas temperaturas. Debido a la dificultad de preparar nanodispersiones estables mediante el método en dos pasos, se han desarrollado varias técnicas avanzadas para producir nanofluidos in-situ, mediante la producción de las nanopartículas formando parte de la propia dispersión (método en un paso)⁷³.

- Método en un paso:

Para reducir las aglomeraciones de nanopartículas, el proceso en un solo paso consiste en crear y dispersar simultáneamente las nanopartículas en el fluido⁷³. En este método se evitan los procesos de secado, almacenamiento, transporte y dispersión de nanopartículas, por lo que se minimiza la aglomeración de nanopartículas y se aumenta la estabilidad de los fluidos. Los procesos en un solo paso permiten preparar dispersiones estables de

nanopartículas uniformemente dispersas en el fluido base. Sin embargo, también existen algunas desventajas para el método en un solo paso. La más importante es que permanecen restos de reactivos residuales en los nanofluidos debido a una reacción o estabilización incompleta. Es complicado entonces conocer el efecto real de las nanopartículas en el medio, sin eliminar antes los posibles efectos causados por estas impurezas⁷³.

Existen también otros métodos para la producción de nanofluidos más específicos. Siempre hay que tener en cuenta que variar el método de incorporación de las nanopartículas en el fluido puede afectar a la estructura interna del producto final. Es importante remarcar que las propiedades de estos nanofluidos dependen en gran medida de la forma, la disposición y la estructura final del nanomaterial.

2.1.5.2. Estabilidad al almacenamiento.

La aglomeración de nanopartículas da como resultado el asentamiento y depósito de estos aglomerados, además de una posible disminución de la conductividad térmica de estos nanofluidos. Por tanto, la estabilidad también es un factor clave que influye en sus propiedades. El método más simple para analizar la estabilidad es el método de sedimentación. El peso o el volumen del sedimento de nanopartículas en un nanofluido da una indicación de la estabilidad del nanofluido caracterizado. La variación de la concentración o del tamaño de partícula en el sobrenadante con el tiempo de sedimentación también puede obtenerse mediante el empleo de equipo especializado. Se considera que los nanofluidos son estables cuando la concentración o el tamaño de las partículas sobrenadantes se mantiene constante⁷³.

El método habitual para evaluar la estabilidad de un nanofluido es realizar una fotografía del sedimento presente en un tubo de ensayo de nanofluido, mediante una cámara, y observar la evolución de la sedimentación en el tiempo. Otro método para evaluar la estabilidad de las nanodispersiones es el análisis del potencial zeta⁷³. Éste consiste en el potencial eléctrico existente en la doble capa interfacial del plano de corte de la partícula, con un punto del fluido, a una distancia de la superficie de la partícula. Es decir, muestra la diferencia de potencial entre el medio de dispersión y la capa estacionaria de fluido adherida a la partícula dispersada. La importancia del potencial zeta radica en que su valor puede relacionarse con la estabilidad de las dispersiones coloidales. Por lo tanto, los coloides con alto potencial zeta (negativo o positivo) se estabilizan eléctricamente,

mientras que los coloides con bajo potencial zeta tienden a agregarse, flocular, y por tanto, sedimentar. En general, se puede tomar un valor de 25 mV (positivo o negativo) como el valor arbitrario que separa las superficies con poca carga de las superficies con mucha carga. Se cree que los coloides con potencial zeta de 40 a 60 mV poseen una buena estabilidad, y que aquéllos con más de 60 mV tienen una excelente estabilidad.

El análisis del espectro de absorción es otra forma de evaluar la estabilidad de los nanofluidos⁷³. Para concentraciones bajas, existe una relación lineal entre la absorbancia y la concentración de nanopartículas en el fluido (ley de Lambert-Beer). Si las nanopartículas dispersas en el fluido presentan bandas de absorción características en la longitud de onda entre 190-1100 nm, éste resulta un método fácil para evaluar la estabilidad de los nanofluidos, mediante un espectrofotómetro UV-vis. De esta forma, la variación de la concentración de partículas sobrenadantes frente al tiempo de sedimentación se puede obtener mediante la medición de la absorción del nanofluido en cuestión.

2.1.5.3. Mejora de la estabilidad de nanofluidos

Para mejorar la estabilidad de las dispersiones de nanopartículas, se suele recurrir a varios métodos. El primero de ellos consiste en la adición de una sustancia dispersante, comúnmente de un tensioactivo. Los dispersantes se emplean para aumentar el contacto entre dos materiales, lo que a veces se conoce como humectabilidad. En un sistema de dos fases, un dispersante tiende a colocarse en la interfase de ambas fases, donde introduce un mecanismo de continuidad entre las nanopartículas y los fluidos. En general, cuando el fluido base es un disolvente polar, se deben seleccionar tensioactivos solubles en agua; de otro modo, se deben seleccionar tensioactivos solubles en aceite. Para los tensioactivos no iónicos, se puede evaluar la solubilidad del tensioactivo a partir del valor HLB, o equilibrio hidrófilo-lipofílico. Un valor HLB de 0 corresponde a una molécula completamente hidrófoba (lipófila) y un valor de 20 corresponde a una molécula completamente hidrófila (lipófoba). Se considera entonces para un valor menor a 10 a un tensioactivo insoluble en agua (soluble en aceite) y mayor a 10 para un tensioactivo soluble en agua (insoluble en aceite)^{19,73}.

Otro método es la modificación de la superficie de las nanopartículas, en la que no se emplea surfactante. Por ejemplo, la modificación química de la superficie de algunas

nanopartículas, como la de los nanotubos de carbono, se trata de un método común que permite incrementar enormemente la solubilidad en disolventes⁷³.

Por último, también se puede mejorar la estabilidad actuando sobre el mecanismo de sedimentación de las nanopartículas en los nanofluidos. Las partículas en dispersión pueden formar agregados de tamaño creciente que tienden a sedimentar debido a la acción de la gravedad. Que una dispersión sea estable significa que la velocidad a la que las partículas se agregan es baja. Esta tasa de agregación está determinada por la frecuencia de las colisiones y la probabilidad de cohesión durante la colisión. Para nanofluidos estables, las fuerzas repulsivas entre partículas deben ser dominantes. Los mecanismos que afectan la estabilidad coloidal se dividen en dos tipos, uno es la repulsión estérica y otro es la repulsión electrostática. En este sentido, la polivinilpirrolidona (PVP) ha demostrado tener un papel protector, ya que retarda el crecimiento coloidal y la aglomeración de nanopartículas, por efecto estérico⁷³.

2.1.5.4. Aplicaciones

Como se ha mencionado anteriormente, los sistemas nanoparticulados tienen una amplia variedad de aplicaciones en muchos campos^{17,73,74}. Las más importantes son:

- Transferencia, disipación y almacenamiento de calor. Los dispositivos electrónicos avanzados (transistores, procesadores, circuitos, etc.) generan una alta cantidad de calor y, debido a su reducido tamaño, el área de superficie disponible para la eliminación de calor es muy baja. Los nanofluidos con conductividades térmicas más altas tienen coeficientes de transferencia de calor por convección más altos, en comparación con los de los fluidos base de los que están formados. A partir de investigaciones recientes se ha demostrado que los nanofluidos podrían aumentar el coeficiente de transferencia de calor al aumentar la conductividad térmica de un refrigerante. También tienen un gran potencial para mejorar los sistemas de refrigeración de motores, en la industria automovilística, reduciendo el peso y la complejidad; en la refrigeración de maquinaria industrial, aislamientos, etc.
- Transferencia de masa. La adición de nanopartículas ha demostrado mejorar ciertos procesos de absorción y difusión, aunque el mecanismo de acción aún es desconocido y requiere de mayor investigación.
- Aplicaciones mecánicas. Incluye la mejora del coeficiente de fricción y el desgaste, inducido por los mecanismos de actuación de las nanopartículas. Es el caso de los

lubricantes nanoaditivados. Estos mecanismos están descritos más adelante, en el apartado 2.3.6.

- Aplicaciones biomédicas. Algunas nanopartículas poseen actividad antibacteriana, lo que puede ser interesante para el campo de la biomedicina.
- Otras aplicaciones como catalizadores, sistemas de suspensión y frenado para vehículos, propiedades ópticas, etc.

2.1.5.5. Nanocelulosas

Las nanocelulosas (NC), celulosa en forma de nanoestructuras, representan uno de los materiales ecológicos más destacados en la actualidad. Éstas están acaparando un mayor interés en la actualidad, debido a sus atractivas características como su abundancia natural, sus propiedades mecánicas, fisicoquímicas y biológicas, su carácter renovable y su biocompatibilidad⁷⁵⁻⁷⁸.

Dependiendo de la fuente u origen (principalmente plantas, algas y bacterias), las nanocelulosas constan de porciones variables de regiones en su mayoría cristalinas (altamente ordenadas) acompañadas de algunas fracciones amorfas (desordenadas). Al aislar las regiones cristalinas, se obtienen nanocristales de estos polisacáridos, comúnmente en forma de aguja. Se puede obtener a partir de celulosa natural, con un rango de tamaño de unos pocos a decenas de nanómetros, al menos en una dimensión. Los nanocristales de celulosa (CNC), generalmente producidos por hidrólisis ácida, consisten en nanopartículas cilíndricas, alargadas, menos flexibles y en forma de aguja o varilla, con 4 a 70 nm de ancho, 100 a 6000 nm de largo y, normalmente, 54 a 88 % de índice de cristalinidad (éste puede verse afectado según la procedencia). La celulosa nanofibrilada (CNF), comúnmente obtenida por tratamiento mecánico, presenta una estructura de red entrelazada con nanofibras flexibles, más largas y anchas (20-100 nm de ancho y $> 10 \mu\text{m}$ de largo), y con menor porcentaje de cristalinidad respecto a los CNC^{75,76,79}.

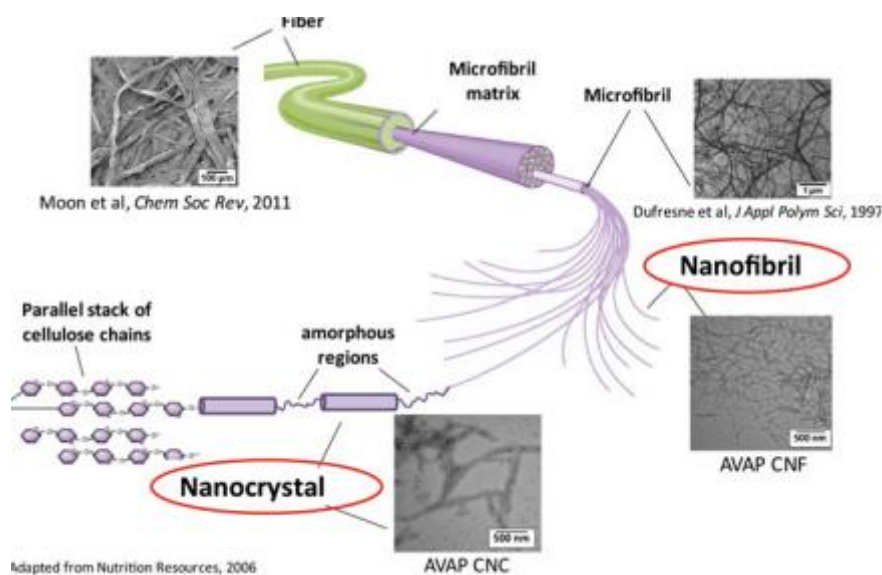


Figura 2.4. Estructura de nanopartículas de celulosa, en forma de nanofibras (CNF) y nanocristales (CNC). Madsen y Svedberg⁷⁷.

Los nanocristales de celulosa (CNC) y las nanofibras de celulosa (CNF) son partículas de celulosa en la escala nanométrica, con diferente forma y tamaño, que han demostrado propiedades de refuerzo en materiales nanoestructurados y formación de nanocompuestos^{75,76,78}. Otros usos de las nanocelulosas incluyen la fabricación de adhesivos, plásticos biodegradables, materiales para adsorción, separación, descontaminación y filtración de aguas, como refuerzo del cemento, biosensores y materiales para el almacenamiento de energía^{75,78}. También están presentes en el ámbito biomédico, con aplicaciones como apósitos para heridas, administración y liberación controlada de medicamentos, bioinjertos, reconstrucción de tejidos, etc⁷⁹.

Con el objetivo de obtener lubricantes al 100 % respetuosos con el medio ambiente, las nanocelulosas resultan de especial interés. Por su carácter no contaminante, renovable, biodegradable y con abundante disponibilidad y amplia gama de relaciones de aspecto ha emergido como una materia prima destacada dentro del campo de los lubricantes^{78,80}. Por ejemplo, Li y col.⁸¹ observaron una buena estabilidad y una reducción del coeficiente de fricción, de hasta un 30 %, al agregar nanocristales de celulosa a un aceite sintético de polialfaolefinas (PAO). El comportamiento de oleogeles y dispersiones a base de nanocelulosa también ha sido ampliamente evaluado⁸²⁻⁸⁴. Roman y col.⁸⁴ demostraron que un oleogel con un 1.4 % en peso de nanofibras de celulosa en aceite de ricino tiene un comportamiento viscoelástico y consistencia NLGI muy similar a una grasa lubricante comercial.

2.1.5.6. Nanoarcillas

Las nanoarcillas son igualmente de especial interés en lubricación debido a sus propiedades antifricción, antidesgaste y de soporte de carga, entre otras^{85,86}. Además, las dispersiones y materiales que emplean nanoarcillas cuentan con otras propiedades adicionales, como resistencia al impacto, carácter ignífugo y disipación del calor⁸⁷. Al igual que las nanocelulosas, son inocuas para el medio ambiente, baratas y de cierta abundancia. Hoy en día no sólo son utilizadas para mejorar las propiedades de un material sino como sustitutas de otros materiales, como el metal, el vidrio y la madera en ciertos campos. Por ejemplo, son utilizadas en los sectores de envasado, la industria automotriz, electrodomésticos, construcción y electricidad^{87,88}.

Un ejemplo de nanoarcilla comercial es la Cloisite 15A. Ésta se trata de una montmorillonita modificada químicamente, donde los iones de sodio han sido reemplazados por sales de amonio cuaternario. Más concretamente, es una montmorillonita formada por capas, con una distancia entre capas de 31.5 Å, formadas por dos láminas tetraédricas de silicio y oxígeno, y una lámina octaédrica de silicio y aluminio entre ellas⁸⁸.

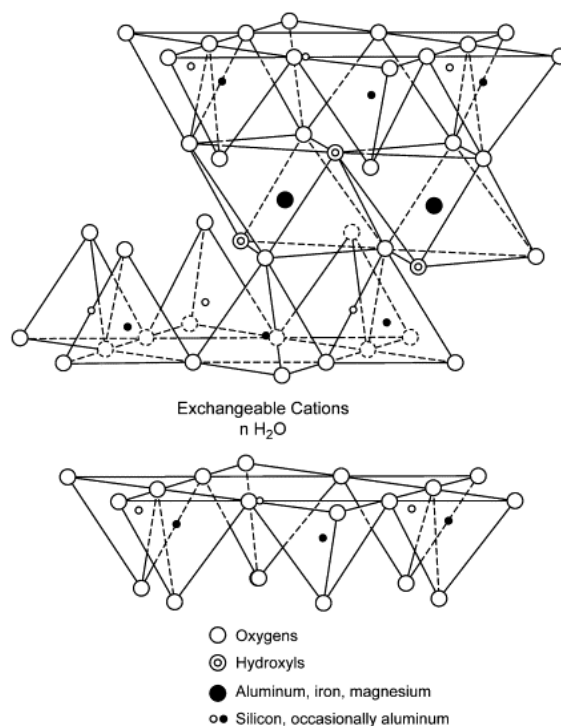


Figura 2.5. Estructura típica de una montmorillonita. Murray⁸⁷.

Las nanoarcillas han recibido recientemente mucha atención, debido no sólo a su capacidad para reducir la fricción y el desgaste, sino también a su amplia gama de formas y tamaños⁸⁹. Dicho esto, Chizhik y col.⁸⁵ y Singh & Bhowmick⁸⁶, quienes realizaron diferentes estudios con nanoarcillas, observaron una disminución significativa tanto en la fricción como en el desgaste. Otros estudios incluyen el uso de nanotubos de halloysita⁹⁰, sepiolitas²¹ o nanofibras de atapulgita⁹¹. Sin embargo, todas estas nanopartículas pueden tener efectos competitivos⁹². Por un lado, pueden reducir el contacto lo que conduce a una reducción del desgaste; por otro lado, pueden generar fricción debido a su propio contacto con las superficies⁹². Además, los efectos provocados por las nanopartículas dependen, entre otros factores, de su concentración, distribución de tamaño, tamaño, forma y dureza⁵, y también del entorno que les rodea, es decir, el lubricante al que se aplican, y la carga⁹².

2.2. ¿Qué es la Reología?

2.2.1. Introducción a la Reología. Fluidos newtonianos.

En 1687, Isaac Newton sentó, en su libro “*Principia Mathematica*”, las primeras bases para el estudio del flujo de líquidos, formulando la siguiente hipótesis⁹³:

“The resistance which arises from the lack of slipperiness of the parts of the liquid, other things being equal, is proportional to the velocity with which the parts of the liquid are separated one another”.

Esta “falta de deslizamiento” <lack of slipperiness> es lo que comúnmente conocemos ahora como viscosidad, como sinónimo de fricción interna del fluido, y medida como resistencia interna al flujo.

La ecuación (2.1) representa la fuerza por unidad de área, F/A (σ), proporcional al gradiente de velocidad del fluido (velocidad de cizalla), U/d ($\dot{\gamma}$), y cuya constante de proporcionalidad se conoce como coeficiente de viscosidad⁹³:

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (2.1)$$

Aunque Newton tuvo una percepción física correcta, no fue hasta el siglo XIX que Navier y Stokes finalmente pudieron describir este concepto de forma matemática

tridimensional, dando nombre a lo que hoy en día se conoce como un líquido viscoso newtoniano^{93,94}. Mientras que fluidos como la glicerina y el agua presentan un comportamiento de fluido newtoniano, poco después se descubrió que muchas suspensiones coloidales y poliméricas no obedecían a esta simple relación lineal. Casi todos estos materiales tenían un comportamiento diferente, en el que la viscosidad disminuía con el aumento del gradiente de velocidad durante la cizalla, mientras que en otras suspensiones aumentaba con la cizalla⁹⁴. Este comportamiento tan inusual llevó a la creación del término “Reología”, definido por primera vez por el Profesor Eugene C. Bingham, del Lafayette College (Easton, PA), como *el estudio de la deformación y el flujo de la materia*, aceptada en 1929 cuando se fundó la American Society of Rheology. Hoy en día, este término comprende el estudio de muy diversos materiales, desde asfaltos, lubricantes o pinturas hasta el procesado y la creación de nuevos materiales en la industria química⁹³.

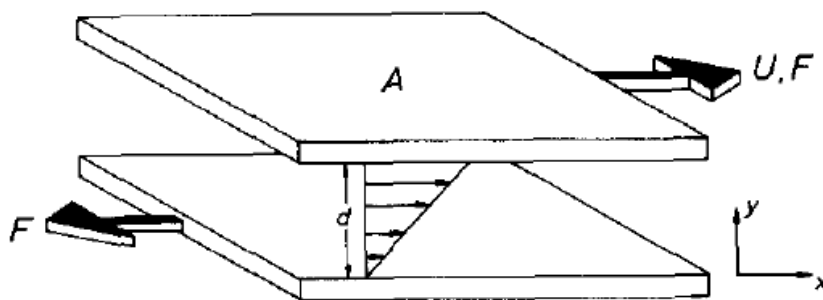


Figura 2.6. Gradiente de velocidad en un fluido que se encuentra entre dos placas paralelas de área A , con un movimiento relativo, U , de la placa superior respecto a la inferior. Barnes y col.⁹³.

2.2.2. Viscosidad.

El concepto de viscosidad se ha introducido mediante la ecuación (2.1) anterior, a partir del esfuerzo de cizalla (σ), y en relación con el gradiente de velocidad o velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$), siendo η la viscosidad. Como resultado, se entiende por viscosidad a la fuerza de oposición que ejerce un fluido ante una deformación, es decir, la resistencia interna de éste a fluir⁹³.

La Tabla 2.1 muestra los valores de viscosidad para algunos fluidos comunes, en condiciones de temperatura y presión ambiente. La mayoría de estos fluidos presentan un comportamiento newtoniano, es decir, el esfuerzo es proporcional al gradiente de

velocidad, y η no es dependiente de la velocidad de cizalla, $\dot{\gamma}$, en el rango de interés. Para el caso de fluidos no newtonianos, η deja de ser un mero coeficiente, pues es función de la velocidad de cizalla.

Tabla 2.1. Viscosidad de algunos fluidos comunes, a temperatura ambiente. Barnes y col.⁹³.

Liquid	Approximate viscosity (Pa.s)
Glass	10^{40}
Molten glass (500 °C)	10^{12}
Bitumen	10^8
Molten polymers	10^3
Golden syrup	10^2
Liquid honey	10^1
Glycerol	10^0
Olive oil	10^{-1}
Bicycle oil	10^{-2}
Water	10^{-3}
Air	10^{-5}

Las unidades en el SI de la viscosidad son Pascales-segundo (Pa·s). Como referencia, el agua tiene una viscosidad de 1 mPa·s, a la temperatura de 20.2°C. Esta viscosidad de los materiales puede estar afectada por una serie de factores, como la velocidad de cizalla, la temperatura y la presión^{93,94}.

2.2.3. Fluidos no newtonianos.

Un material cuyo comportamiento no depende de la cizalla se considera un fluido newtoniano, mientras que, si éste depende de la cizalla, se comporta como no-newtoniano. Según la respuesta de este material frente a la cizalla, se tienen dos comportamientos diferentes:

- Fluidos pseudoplásticos o “*shear thinning*”

Muchos materiales, como dispersiones, emulsiones y suspensiones de polímeros, se alejan del comportamiento newtoniano. En la gran mayoría de los casos, estos materiales presentan una disminución de la viscosidad con respecto al aumento de la velocidad de cizalla. A este comportamiento se le denomina “*shear thinning*” o pseudoplasticidad^{93,94}.

Para los materiales pseudoplásticos, la forma general de la curva que representa la variación de la viscosidad con el esfuerzo de cizalla se muestra en la Figura 2.7a. También se representa la curva del esfuerzo frente a la velocidad de cizalla (Figura 2.7b) y la variación de la viscosidad frente a la velocidad de cizalla (Figura 2.7c). Estas curvas muestran unos límites superior e inferior a los que la viscosidad se mantiene constante

(zonas newtonianas), y se dan a muy baja cizalla (comúnmente denominada “zero-shear viscosity”), o a muy alta cizalla (comúnmente denominada “infinite viscosity”)⁹³.

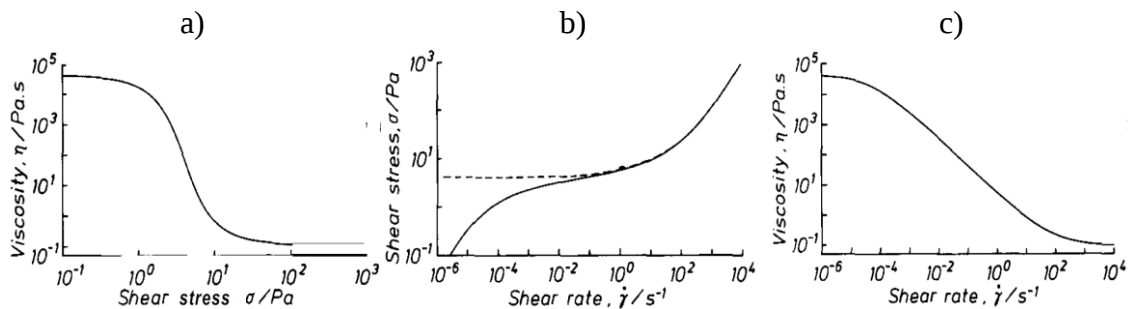


Figura 2.7. Comportamiento típico de un líquido no newtoniano. (a) Viscosidad frente a esfuerzo de cizalla; (b) Esfuerzo de cizalla frente a velocidad de cizalla. La línea de puntos representa el comportamiento ideal para un fluido plástico (o de Bingham); (c) Viscosidad frente a velocidad de cizalla. Barnes y col.⁹³.

En la Figura 2.7b, la línea de puntos representa el comportamiento típico de un fluido no newtoniano que presenta un esfuerzo umbral (“yield stress”). Éstos se conocen como fluidos plásticos o de Bingham y su principal característica es que requieren de un cierto esfuerzo para comenzar a fluir⁹³.

Para representar el comportamiento de estos fluidos pseudoplásticos, se cuenta con modelos experimentales, en base a una serie de parámetros. La Tabla 2.2 muestra los principales modelos para el tratamiento de fluidos pseudoplásticos, empleados según su comportamiento.

Tabla 2.2. Principales modelos reológicos para fluidos pseudoplásticos o “shear-thinning”. Elaborado a partir de Barnes y col.⁹³.

Modelo	Ecuación
Modelo de Cross (1965)	$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{(1 + (K \cdot \dot{\gamma})^m)}$
Modelo de Carreau (1972)	$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{(1 + (K_1 \cdot \dot{\gamma})^2)^{m/2}}$
Modelo de Sisko (1958)	$\eta = \eta_{\infty} + K_2 \cdot \dot{\gamma}^{n-1}$
Modelo de Bingham	$\eta = \eta_{\infty} + K_2 \cdot \dot{\gamma}^{-1}$
Modelo de ley potencial	$\eta = K \cdot \dot{\gamma}^{n-1}$

- Fluidos dilatantes o “*shear thickening*”:

En otros casos (aunque menos frecuentes) en los que la viscosidad aumenta con la velocidad de cizalla, se dice que el fluido es dilatante, o tiene un comportamiento “*shear-thickening*”. Es posible que el propio acto de deformar el material pueda provocar una reorganización interna de su microestructura, de tal manera que la resistencia al flujo aumente con la velocidad de cizalla. En esta región, en la que la viscosidad aumenta con la velocidad de cizalla, el modelo de ley potencial anterior generalmente se puede ajustar a los datos con un valor de n mayor que la unidad^{93,94}.

2.2.4. Viscoelasticidad lineal

Viscoelasticidad implica la existencia simultánea de propiedades viscosas (fluido) y elásticas (sólido) en un material. No es descabellado suponer que, en realidad, todos los materiales son viscoelásticos, con una contribución, en mayor o menor medida, de propiedades viscosas y elásticas. Durante la segunda mitad del siglo XIX, los científicos comenzaron a observar que varios materiales mostraban cierta dependencia temporal en su respuesta elástica. Cuando materiales como la seda, la goma de mascar, la brea e incluso el vidrio se sometían a esfuerzos de cizalla o extensión, una deformación instantánea, como se esperaba para un sólido de Hooke, era seguida por una deformación continua o “*creep*”^{93,94}.

El desarrollo de la teoría matemática de la viscoelasticidad lineal se basa en el principio de superposición, y la respuesta (deformación) en cualquier momento es directamente proporcional al valor de esfuerzo. En la teoría lineal de viscoelasticidad, las ecuaciones diferenciales son lineales, y los coeficientes, constantes. Estas constantes, como el coeficiente de viscosidad y el módulo de rigidez (G^*), son parámetros de los materiales que no cambian respecto a la velocidad de deformación^{93,94}.

Al detener un esfuerzo sobre un fluido elástico, éste recupera parte de la deformación instantáneamente, otra gran parte se recupera con el tiempo y en algunos materiales se produce una deformación permanente. Si un líquido puramente viscoso se somete a la misma deformación, el esfuerzo se relaja instantáneamente hasta llegar a cero tan pronto como la deformación se vuelve constante, mientras que un sólido puramente elástico no mostraría relajación. Esta dependencia lineal de la relajación del esfuerzo, con respecto a la deformación se denomina viscoelasticidad lineal, representada en la ecuación (2.2)^{93,94}:

$$G(t) = \frac{\tau(t)}{\gamma} \quad (2.2)$$

A tiempos cortos, el módulo de relajación $G(t)$, se acerca a un valor constante conocido como módulo plateau G_e .

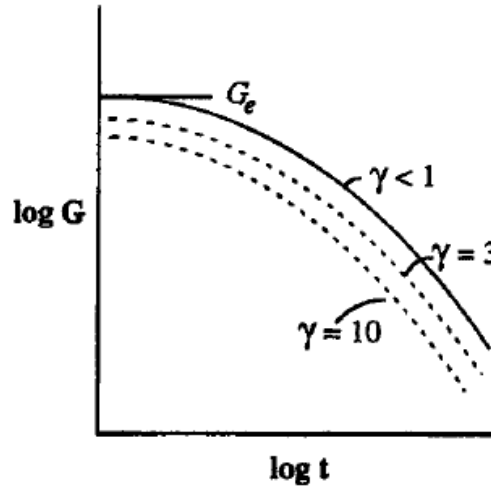


Figura 2.8. Módulo plateau G_e en representación doble logarítmica. Barnes y col.⁹³.

Es importante analizar la respuesta de estos materiales viscoelásticos a una cizalla de tipo oscilatoria de baja amplitud, ya que se trata de uno de los modos de deformación más empleados para investigar el comportamiento viscoelástico lineal. Al aplicar unos pocos ciclos de deformación sinusoidal, el esfuerzo también oscilará sinusoidalmente a la misma frecuencia, pero en general se desplazará en un ángulo de fase δ con respecto a la onda de deformación. La Figura 2.9 representa la deformación, γ , y la respuesta a esta deformación, el esfuerzo, τ . Un material completamente elástico presentará una onda sinusoidal para el esfuerzo en fase con la deformación ($\delta=0^\circ$), mientras que un material completamente viscoso presentará una onda sinusoidal para el esfuerzo fuera de fase con la deformación ($\delta=90^\circ$). Por tanto, un material viscoelástico presentará un estado intermedio entre ambos comportamientos, con una componente elástica y otra viscosa. Matemáticamente, esto puede describirse de la siguiente forma^{93,94}:

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (2.3)$$

$$\tau = \tau_0 \cdot \sin(\omega t + \delta) \quad (2.4)$$

Si se descompone el esfuerzo en dos ondas sinusoidales, una en fase y la otra 90° fuera de fase:

$$\tan \delta = \frac{\tau_0''}{\tau_0'} \quad (2.5)$$

Dando lugar a dos módulos de relajación:

$$G' = \frac{\tau_0'}{\gamma_0}, \text{ conocido como módulo elástico o en fase} \quad (2.6)$$

$$G'' = \frac{\tau_0''}{\gamma_0}, \text{ conocido como módulo viscoso, o fuera de fase} \quad (2.7)$$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (2.8)$$

De todo esto se deduce que el módulo G' representa la componente elástica del fluido, mientras que G'' se relaciona con la componente viscosa del fluido.

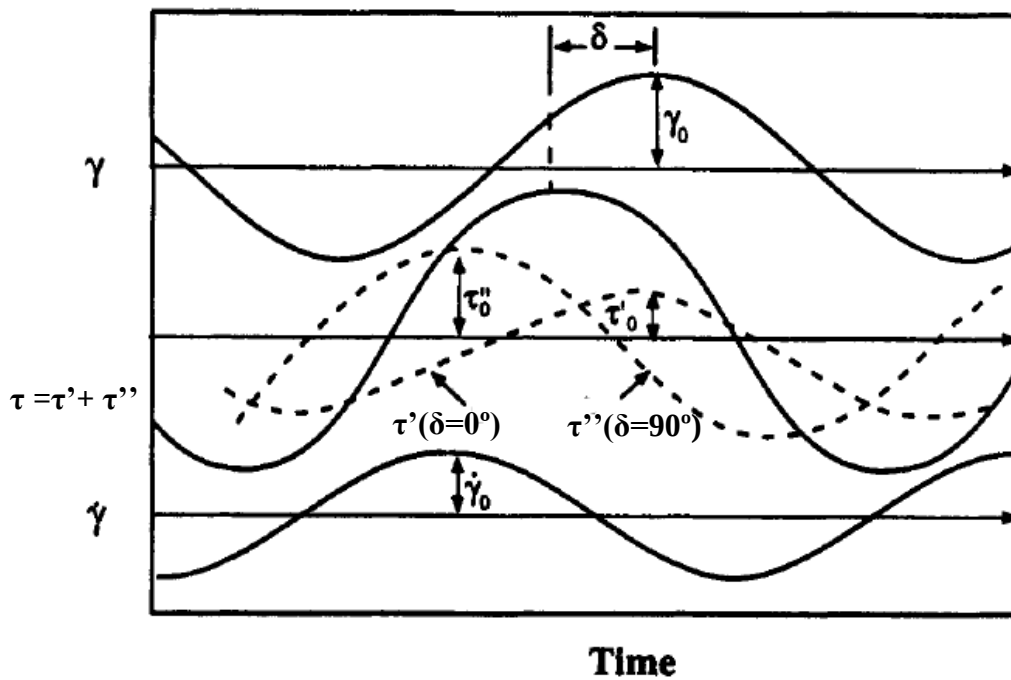


Figura 2.9. Representación de las ondas sinusoidales de deformación (γ) frente a la evolución del esfuerzo (τ) en un ensayo oscilatorio. Adaptado de Macosko y col.⁹⁴.

2.2.5. Ensayos reológicos

Entre los muchos tipos de ensayos reológicos, una de las formas más comunes de medida de la viscosidad consiste en la aplicación de cizalla mediante un movimiento rotatorio a un fluido. Los reómetros son instrumentos que pueden inducir el flujo sobre un elemento y medir el par de fuerzas resultante en este mismo elemento (motor y

transductor en la misma posición), o provocar el movimiento con un elemento y medir el par de fuerzas en el otro (transductor y motor separados). Entre estos sistemas de medida destacan los cilindros concéntricos, la geometría cono-plato y la geometría plato-plato. La geometría plato-plato está compuesta por dos platos paralelos circulares de diámetro conocido.

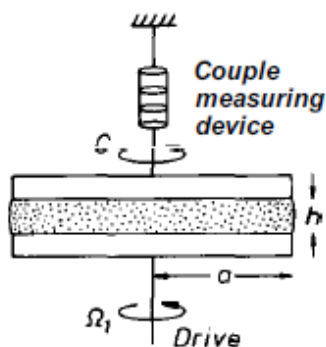


Figura 2.10. Geometría de platos paralelos, con el transductor en el plato superior, y el plato rotatorio, en la inferior. Barnes y col.⁹³.

2.2.5.1. Ensayos de flujo en estado estacionario

Durante estos ensayos se aplica una velocidad de cizalla constante al material durante un tiempo suficiente para que la respuesta del material sea uniforme (estado estacionario). Mediante, por ejemplo, una geometría de platos paralelos de diámetro (d) y distancia entre platos (h) conocidos, en el que uno de los platos rota sobre el otro a una velocidad o esfuerzo de cizalla controlado (según el tipo de reómetro), se obtiene una curva de flujo en estado estacionario, que relaciona los valores del esfuerzo o de la viscosidad frente a la velocidad de cizalla.

2.2.5.2. Ensayos oscilatorios de baja amplitud.

Mediante estos ensayos se analiza la viscoelasticidad lineal de un fluido, en base a lo ya descrito en el apartado 2.2.4. Para ello, se puede emplear una celda reológica (geometría) de platos paralelos, de diámetro (d) y distancia entre platos (h) conocidos en el que una de las placas oscila a frecuencia y amplitud conocidas. Durante estos ensayos, se expone el fluido a una onda sinusoidal continua de deformación controlada o esfuerzo de cizalla controlado, según el tipo de reómetro empleado. Al ser realizados a baja amplitud, se pretende que estos ensayos se realicen dentro del intervalo viscoelástico lineal (LVE). Cuando esto ocurre, la microestructura interna del fluido no se ve alterada ni destruida por las fuerzas aplicadas. Para determinar el intervalo viscoelástico lineal, se somete la

muestra a un barrido de deformación (Figura 2.11a), que progresivamente incrementa la amplitud de la oscilación, a frecuencia constante, para determinar hasta qué valor de deformación no se ha producido una alteración o destrucción estructural. Fuera del LVE, también pueden realizarse estudios, por ejemplo, para analizar la influencia de una deformación que sí modifica la microestructura del fluido, y que hace que éste comience a fluir.

Mediante estos ensayos pueden hallarse las propiedades viscosas y elásticas del fluido, es decir, el módulo viscoso o de pérdida, G'' , y el módulo de almacenamiento o elástico, G' , así como la $\tan \delta$, en función de la frecuencia (Figura 2.11b) que aporta una idea de cuan viscoso o elástico es el material, dentro del intervalo de viscoelasticidad lineal.

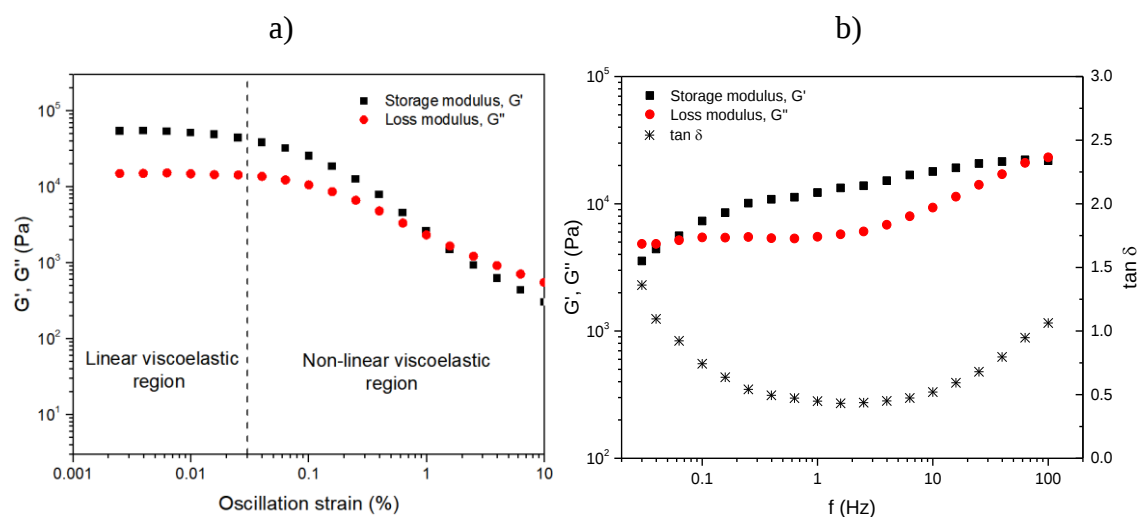


Figura 2.11. Ensayo de barrido de deformación (a) para determinar la región de viscoelasticidad lineal (LVE), y ensayo de barrido de frecuencia (b), aplicando una deformación dentro del LVE.

2.2.6. Electrorreología

Se conoce como efecto electrorreológico al fenómeno por el cual un sistema fluido experimenta un cambio reversible e instantáneo en sus propiedades reológicas (viscosidad, esfuerzo umbral, módulos viscoso y elástico, etc.) cuando es sometido a la acción de un campo eléctrico⁹⁵. Estos fluidos electrorreológicos (ER) están compuestos por partículas polarizables dispersas en un medio no conductor, como un aceite^{95,96}. La polarización interfacial o de Maxwell-Wagner es la principal responsable del mecanismo electrorreológico⁹⁷. Este tipo de polarización provocada por el campo eléctrico se debe a la diferencia en la constante dieléctrica entre las partículas y el medio dispersante⁹⁸. Según

Hao y col.^{95,99}, la constante dieléctrica o permitividad (ϵ') y la pérdida dieléctrica (ϵ'') juegan un importante papel tanto en la polarización como en la alineación de las partículas bajo la acción de un campo eléctrico externo. Además, la constante dieléctrica proporciona información sobre la capacidad de un material para almacenar energía, mientras que la pérdida dieléctrica está relacionada con las propiedades de disipación de energía¹⁰⁰. La tasa de polarización es uno de los factores más importantes para determinar que las partículas presentarán un alto efecto ER. Ésta se cuantifica por la frecuencia a la que ocurre la relajación dieléctrica (pico en la curva de pérdida dieléctrica)¹⁰¹.

La viscosidad aparente puede aumentar en varios órdenes de magnitud empleando campos eléctricos del orden de 1 kV/mm, aplicados de manera perpendicular a la dirección del flujo. Este efecto se produce por la formación inducida de estructuras de partículas alineadas paralelamente al campo eléctrico, de forma rápida y reversible^{95,96,102}. El efecto electrorreológico fue descrito por primera vez por Winslow¹⁰³, y ha sido ampliamente estudiado y revisado.

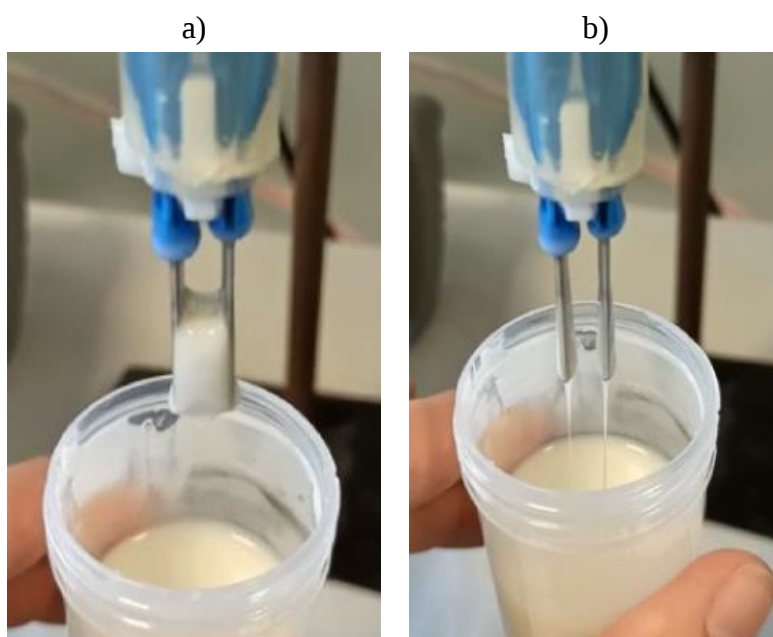


Figura 2.12. Un fluido electrorreológico (a) en presencia de campo eléctrico y (b) en ausencia de campo eléctrico. Nótese como en presencia de campo eléctrico el fluido no cae y se mantiene entre ambos electrodos.

2.2.6.1. Composición de un fluido ER

Los fluidos electrorreológicos se componen de dos ingredientes principalmente: una base líquida no conductora, y partículas polarizables que son dispersadas en ese medio. Para incrementar las propiedades de los fluidos electrorreológicos o mejorar sus estabilidades se pueden añadir aditivos. Las suspensiones pueden ser bifásicas (fase sólida y portador no conductor) o trifásicas (atendiendo a la presencia o no de pequeñas cantidades de aditivos)¹⁰⁴. Existen algunos tipos de fluidos ER que no son suspensiones.

Para formular un fluido ER que tenga las propiedades deseadas, se debe tomar en cuenta el tamaño y la forma de las partículas, las densidades de las partículas y del fluido, las posibles interacciones en la mezcla líquido-partículas, la concentración de partículas, y las condiciones de operación: velocidad de cizalla, campo eléctrico y temperatura. También es necesario controlar posibles parámetros como la estabilidad, la humectabilidad, etc.

- Fase líquida o dispersante:

La fase dispersante está constituida por el líquido base. Comúnmente, ésta se trata de aceite no polar, de baja volatilidad, alta estabilidad, y conductividad eléctrica nula o muy baja. En el caso de su empleo como lubricante, éste debe contar con propiedades iniciales adecuadas para la lubricación. Para limitar la sedimentación, debe además tener densidad alta, o aproximadamente la misma densidad de las partículas suspendidas. Otras propiedades deseables del aceite son: punto de solidificación bajo y de ebullición elevado, viscosidad baja en ausencia de campo eléctrico, baja toxicidad e hidrofobicidad para impedir la absorción de humedad del entorno⁹⁵.

Ejemplos de bases empleadas para la preparación de fluidos electrorreológicos son los aceites minerales, los aceites de silicona, los aceites vegetales, líquidos clorados y queroseno.

- Fase sólida o dispersa:

Las partículas empleadas en los fluidos electrorreológicos tienen un tamaño pequeño de más o menos 10 μm de diámetro o menor. Las partículas demasiado grandes sedimentan rápidamente mientras que, para las partículas demasiado pequeñas, el movimiento browniano se añade a las fuerzas eléctricas. Para generar efecto ER, las partículas deben ser polarizables y tener una conductividad eléctrica más alta que la del líquido. Las

propiedades del fluido electrorreológico dependen en gran medida de las características de las partículas empleadas⁹⁵.

Hay diferentes tipos de fases sólidas, como compuestos orgánicos, inorgánicos o poliméricos. En el grupo de las partículas inorgánicas, hay dos tipos de partículas: los óxidos y los no óxidos. La mayoría de los óxidos necesitan adsorción de agua o líquidos polares para tener un efecto ER, y tienen inconvenientes como una conductividad elevada y una densidad mayor en comparación con la base lo que provoca sedimentación. Además, son partículas duras que pueden resultar abrasivas. Entre los compuestos orgánicos y poliméricos, se pueden emplear polielectrolitos que necesitan agua para funcionar. No son partículas duras, por lo que causan menos abrasión, y también tienen una densidad más baja, limitando la sedimentación. Ejemplos de sólidos empleados son polvos hidratados, sílices, celulosas, zeolitas, arcillas, polímeros, etc^{95,105}.

- Aditivos en fluidos ER:

Los aditivos representan entre el 0.01 y el 5 % en peso. Se puede emplear un amplio rango de aditivos. Por ejemplo, sustancias que permiten aumentar el efecto ER como el agua o líquidos polares (alcohol, dimetilamina...). Por ejemplo, si las partículas son hidrofílicas, se debe añadir un activador polar. Otro ejemplo son los tensioactivos que pueden actuar como activador del efecto ER o permiten mejorar la estabilidad. En general, los aditivos permiten aumentar el efecto ER, obtener un sistema estable y controlar las propiedades reológicas en ausencia de campo eléctrico^{95,105}.

2.2.6.2. Comportamiento de un fluido ER

En las siguientes imágenes se aprecia una suspensión ER formada por partículas de alúmina y aceite de silicona al 2 % en peso en ausencia de campo eléctrico (a) y bajo la acción de un campo eléctrico de 0.5 kV/mm (b). Se observa una reordenación de las partículas formando una estructura más o menos en forma de cadena en la dirección del campo eléctrico aplicado. Esta nueva disposición da lugar a un cambio en la viscosidad y un consiguiente aumento en la resistencia al movimiento.

Se puede distinguir entre efecto electrorreológico positivo y negativo:

- Efecto ER positivo.

La viscosidad del fluido aumenta como consecuencia de la aplicación del campo eléctrico externo. Éste provoca un reordenamiento de la estructura del sistema dando lugar a

cambios significativos en sus propiedades mecánicas: mayor resistencia a la fluencia (aumento de viscosidad), necesidad de aplicar un esfuerzo de cizalla mínimo (esfuerzo umbral) para que el material fluya y aparición de propiedades visco-plásticas a deformaciones de pequeña intensidad y/o frecuencia. La gran mayoría de las dispersiones ER sigue este comportamiento. Generalmente, un buen fluido ER debe tener las siguientes características: a) alto esfuerzo umbral, preferiblemente igual o mayor a 5 kPa bajo un campo eléctrico de 2 kV/mm; b) baja densidad de corriente (“de fuga”) que pase a través del fluido ER; c) fuerte efecto ER dentro de un amplio rango de temperatura de -30 a 120°C; d) tiempo de respuesta corto, generalmente menor a 10^{-3} s; e) alta estabilidad al almacenamiento; f) reversibilidad^{95,102,105}.

- Efecto ER negativo.

La viscosidad del fluido decrece debido al campo eléctrico aplicado. La migración de las partículas hacia uno de los electrodos es el mecanismo responsable. Esto provoca, generalmente, la separación del fluido ER en dos fases, una primera compuesta por una capa de partículas próximas a un electrodo y una segunda capa, en el electrodo de signo opuesto, formada por el líquido portador. De esta forma, cuando se aplica un determinado esfuerzo al fluido ER, la capa de partículas permanece prácticamente inalterada y la cizalla sólo afecta a la capa de líquido puro que posee menor viscosidad que la suspensión homogénea. Este tipo de efecto se da en materiales como el teflón o el hidróxido de magnesio cuando se encuentran dispersos en aceite de silicona^{95,105}.

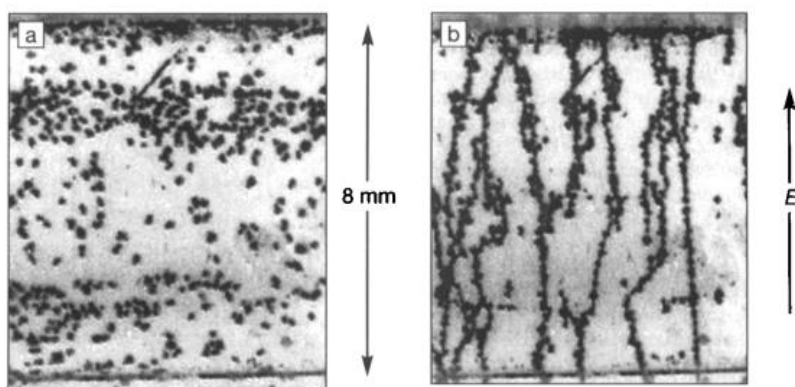


Figura 2.13. Comportamiento de una suspensión de partículas de alúmina en aceite de silicona al 2 % en peso, entre electrodos paralelos, (a) en ausencia de campo eléctrico y (b) en presencia de un campo eléctrico de 500 V/mm. Klingenberg¹⁰⁶.

El tiempo de respuesta representa el tiempo necesario para alcanzar el cambio máximo de viscosidad tras la aplicación de un campo eléctrico. Para determinar el tiempo de

respuesta se debe someter al fluido a una precizalla inicial, para comenzar siempre en condiciones similares. Espín Milla¹⁰⁵ estudió suspensiones de óxido férrico en aceite de silicona bajo campos eléctricos, y concluyó que, cuando se aumenta el campo eléctrico, el tiempo de respuesta disminuye, es decir, se forman estructuras en menor tiempo. También observó que, bajo la misma intensidad de campo eléctrico, la respuesta es más rápida cuando se aumenta la concentración de partículas. Cuantas más partículas hay, menor es la distancia que separa las partículas vecinas, y la estructura se forma más rápidamente¹⁰⁵. Por su parte, Nava y col.¹⁰⁷ determinaron que el tiempo de respuesta de partículas polarizables de sílice dependía de la velocidad de cizalla y la intensidad del campo eléctrico aplicado, la viscosidad del medio dispersante y la constante dieléctrica del fluido.

En cuanto al comportamiento de la curva de flujo, para fluidos ER positivos se produce un incremento de la viscosidad para velocidades de cizalla bajas, y ésta disminuye cuando se aumenta la velocidad de cizalla^{95,102,105}. Sin campo eléctrico, la viscosidad es casi constante y el fluido tiene un comportamiento newtoniano. Esto ocurre así ya que, a velocidades de deformación pequeñas, el campo eléctrico desempeña un papel importante mientras que cuando se aumenta la velocidad de cizalla, ésta tiende a romper la estructura creada, lo que explica la disminución de la viscosidad con la cizalla.

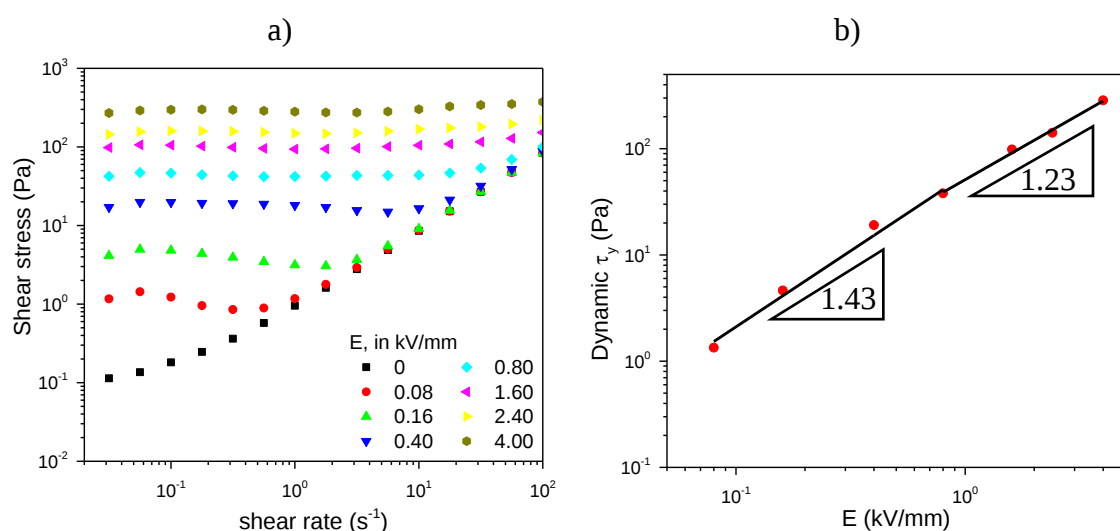


Figura 2.14. Efecto del campo eléctrico sobre el esfuerzo de cizalla para una dispersión al 4 % de CNC en aceite de ricino. (a) curva de flujo, esfuerzo frente a la velocidad de cizalla; (b) esfuerzo umbral frente a intensidad del campo eléctrico.

Los sistemas sometidos a un campo eléctrico tienen generalmente un comportamiento pseudoplástico pronunciado a esfuerzos de cizalla bajos, mientras que el aumento del esfuerzo de cizalla provoca la destrucción de las estructuras creadas gracias al campo, adquiriendo un comportamiento newtoniano a alta cizalla (Figura 2.14a), cuyo comportamiento es similar a la curva obtenida en ausencia de campo eléctrico. La Figura 2.14b pone de relieve la existencia de un valor crítico del campo eléctrico para el esfuerzo umbral. Cuando el esfuerzo de cizalla es mayor que el esfuerzo umbral, el fluido comienza a fluir. El esfuerzo umbral se ve incrementado con la intensidad del campo eléctrico y también con la concentración de partículas.

Para describir el comportamiento de fluidos ER se pueden emplear diferentes modelos. El más sencillo es el modelo de Bingham⁹³:

$$\tau = \tau_0 + \eta_{\infty} \cdot \dot{\gamma} \quad (2.9)$$

donde τ_0 es el esfuerzo umbral y η_{∞} es la viscosidad a elevadas velocidades de cizalla. El esfuerzo umbral aumenta con la intensidad del campo y la concentración de partículas, es decir, cuando el efecto ER es mayor. Aparte de éste, existen otros modelos aplicables al comportamiento ER de una dispersión¹⁰², todos con más de dos parámetros, como el modelo de Herschel-Bulkley¹⁰⁸, el de Cho–Choi–John (CCJ)¹⁰⁹, y los propuestos por Seo y col.^{110,111}.

2.2.7. Fluidos electrorreológicos como lubricantes inteligentes

Desde el punto de vista de la lubricación, la viscosidad y la baja susceptibilidad a las variaciones de temperatura son dos de las propiedades fundamentales de un lubricante¹¹². En este sentido, la innovación tecnológica más novedosa en el sector de la lubricación consiste en el desarrollo de fluidos con propiedades electrorreológicas, que son suspensiones constituidas por partículas de un material polarizable o semiconductor dispersas en un medio continuo no conductor¹¹³, susceptibles de modificar su viscosidad aparente al orientarse las partículas bajo la acción de un campo eléctrico. El reciente auge en el desarrollo de nanopartículas ha permitido alcanzar el desarrollo de dispersiones con un mayor potencial electrorreológico y una mejora sustancial de la estabilidad de estos fluidos. No obstante, estudios como los de Darminesh y col.⁵ manifiestan la dificultad de desarrollar suspensiones estables, debido a la sedimentación o a la formación de aglomerados, y la necesidad de añadir agentes dispersantes o surfactantes. La gran

mayoría de las investigaciones relacionadas con el uso de nanopartículas en lubricantes ha establecido que su comportamiento tribológico depende del grado de cristalinidad, la forma, el tamaño y la concentración de los nanoaditivos^{72,114}. En la actualidad son pocos los ejemplos que hay del uso de lubricantes inteligentes basados en el efecto ER.

2.3. ¿Qué es la Tribología?

La palabra tribología fue mencionada por primera vez por Jost (1966)¹¹⁵. Deriva del griego “tribos”, que significa “roce”, por lo que una traducción literal sería “la ciencia del roce”. En la actualidad, el término ‘tribología’ puede definirse como:

“The science and technology of interacting surfaces in relative motion and of related subjects and practices” Bhushan (2013).¹¹⁶

Pese a que se trata de un término relativamente nuevo, el interés por las superficies en movimiento ya se daba desde la antigüedad. Por ejemplo, los taladros fabricados durante el Paleolítico para perforar agujeros o producir fuego estaban equipados con cojinetes hechos de astas o huesos, y las ruedas de alfarero o las piedras para moler cereales, claramente requerían algún tipo de rodamientos. En el lago Nemi, cerca de Roma, se encontró un cojinete de bolas que data de alrededor del año 40 d.C., mientras que el uso de la rueda data del año 3500 a.C. Durante los siglos XVIII-XIX, la Revolución Industrial supuso el período más productivo en cuanto al desarrollo de maquinaria, y desde inicios del siglo XX, el enorme crecimiento industrial ha demandado el uso de mejores sistemas tribológicos¹¹⁶.

Aunque las leyes básicas del flujo viscoso fueron postuladas por Newton en 1668, la comprensión científica de los materiales lubricados no se produjo hasta finales del siglo XIX, comenzando con los estudios sobre lubricación hidrodinámica de Beauchamp Tower (1884), las interpretaciones teóricas de Osborne Reynolds (1886) y el trabajo relacionado de N.P. Petroff (1883). El estudio del desgaste es mucho más reciente que la fricción y se inició principalmente con estudios empíricos. No fue hasta mediados del siglo XX cuando Holm (1946) hizo las primeras contribuciones sustanciales al estudio del desgaste¹¹⁶.

2.3.1. Fricción

La fricción es la resistencia al movimiento durante el deslizamiento o rodadura, que se experimenta cuando un cuerpo sólido se mueve tangencialmente sobre otro con el que está en contacto. No es una propiedad del material, sino una respuesta del sistema. La fuerza tangencial resistente, que actúa en una dirección opuesta a la dirección del movimiento, se llama fuerza de fricción. Existen dos tipos principales de fricción, la fricción seca y la fricción fluida. Como su nombre lo sugiere, la fricción seca, describe la componente tangencial de la fuerza de contacto que existe cuando dos superficies secas se mueven una con respecto a la otra. La fricción fluida describe la componente tangencial de la fuerza de contacto que existe entre dos superficies en contacto que se mueven a diferentes velocidades entre sí, y este contacto está mediado por un fluido¹¹⁶.

Existen dos reglas básicas respecto a la fricción, lo que se conoce generalmente como las ecuaciones de Amontons (1669)^{116 117}. La primera de estas reglas es que la fuerza de fricción (F) resulta directamente proporcional a la carga normal (W). Esto es:

$$F = \mu W \quad (2.10)$$

donde μ es una constante de proporcionalidad conocida como coeficiente de fricción, que es independiente de la carga normal. El coeficiente de fricción puede ser estático o dinámico, según si las superficies en contacto se encuentran en reposo, o en movimiento relativo, respectivamente. La segunda regla establece que el coeficiente de fricción es independiente del área aparente de contacto entre dos cuerpos. Una tercera regla posterior, añadida por Coulomb (1785) establece que el coeficiente de fricción dinámico es independiente de la velocidad de deslizamiento, una vez el movimiento ha comenzado¹¹⁶.

2.3.2. Tipos de fricción según el movimiento relativo de las superficies.

La fricción se clasifica generalmente en dos categorías: fricción estática y fricción dinámica. En el caso de que dos objetos no se deslicen entre sí, se denomina fricción estática. El valor de la fuerza tangencial que se requiere para iniciar el movimiento es la fuerza de fricción estática^{116,117}. Por otro lado, cuando ambos objetos en contacto se deslizan uno con respecto al otro, se denomina fricción dinámica. Se pueden distinguir esencialmente dos tipos de fricción dinámica^{116,117}:

- Fricción por deslizamiento: resistencia al movimiento cuando una de las partes del sistema se desplaza con un movimiento relativo en una dirección o magnitud diferente a la otra.
- Fricción de rodadura: resistencia al movimiento que se produce cuando al menos una de las partes del sistema realiza un movimiento rotatorio sobre la superficie del otro.

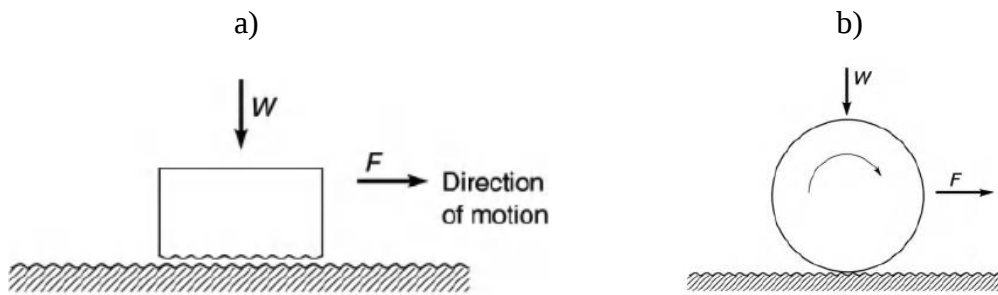


Figura 2.15. Fricción por deslizamiento (a) y fricción por rodadura (b). Adaptado de Bhushan¹¹⁶.

2.3.3. Mecanismos de fricción sólido-sólido por deslizamiento

2.3.3.1. Adhesión

Cuando dos superficies planas se ponen en contacto bajo la acción de una fuerza normal o carga, el contacto directo se produce en las puntas de las asperezas de ambos materiales, siendo la carga soportada por la deformación de las asperezas en contacto, formando puntos de contacto discretos (Figura 2.15). La proximidad de las asperezas da lugar a contactos adhesivos e interacción física o química. Cuando estas dos superficies se mueven relativamente una a la otra, se requiere una fuerza capaz de superar los enlaces adhesivos formados en la interfase de los puntos de contacto. La ruptura de estas asperezas puede producirse en las regiones más débiles, ya sea en la interfase o en uno de los puntos donde las asperezas han penetrado. Después de la ruptura de estas asperezas pueden formarse nuevos puntos de contacto¹¹⁶.

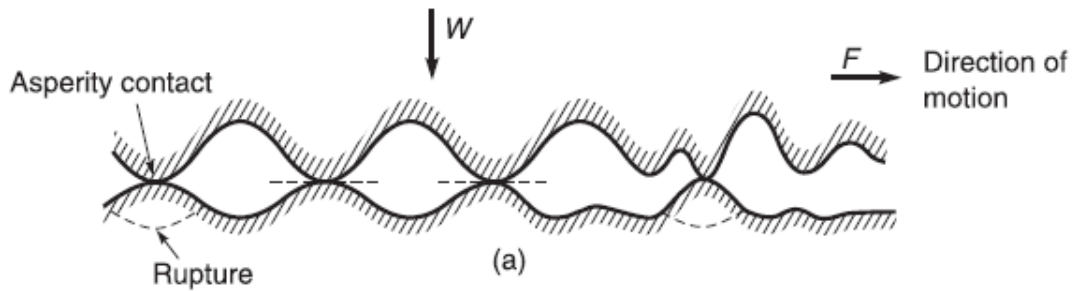


Figura 2.16. Dos superficies rugosas en contacto adhesivo. Bhushan¹¹⁶.

2.3.3.2. Deformación plástica y “*ploughing*”

Durante el deslizamiento de dos superficies entre sí pueden producirse dos tipos de interacciones: la interacción microscópica, en la que se produce principalmente una deformación plástica y desplazamiento de las asperezas de las superficies entrelazadas, y la interacción macroscópica, en la que las asperezas del material más duro abren surcos en la superficie del más blando, a través de deformación plástica, o mediante fracturas, desgarro o fragmentación, lo que se denomina “*ploughing*”¹¹⁶. Durante cualquier movimiento relativo, siempre hay una contribución de la adhesión y la deformación. La contribución de la deformación plástica y el “*ploughing*” depende de las rugosidades de la superficie y de las durezas relativas de los materiales en contacto, así como del tamaño, la forma y la dureza de los restos producidos por el desgaste, atrapados entre las superficies en contacto¹¹⁶.

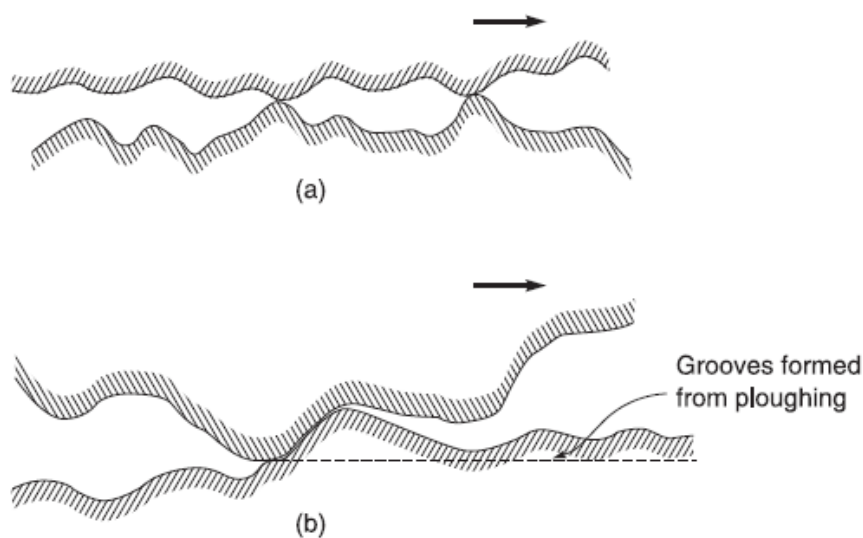


Figura 2.17. Contacto entre las asperezas, en el que puede darse deformación plástica (a), y *ploughing* (b). Bhushan¹¹⁶.

2.3.3.3. Histéresis

Una deformación (histéresis) puede tener lugar en materiales viscoelásticos (como los polímeros) en el llamado límite elástico, debido a las pérdidas por histéresis elástica¹¹⁶. Durante el deslizamiento, el material se somete a un esfuerzo, que lo deforma, y luego la tensión se libera a medida que continúa el deslizamiento y el punto de contacto se mueve (Figura 2.18). La mayor parte de la energía se libera posteriormente a medida que se elimina la tensión del elemento del cuerpo, pero una pequeña parte se pierde (en forma de calor).

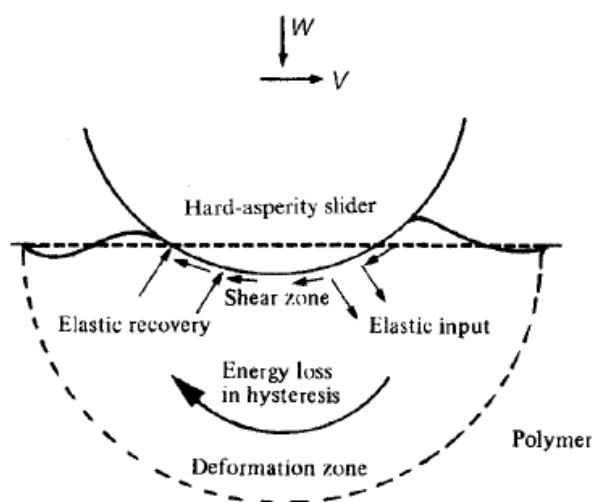


Figura 2.18. Representación esquemática del mecanismo de histéresis por el contacto de asperezas.
Bhushan¹¹⁶.

2.3.4. Desgaste

El desgaste es el daño superficial por la eliminación de material de una o ambas superficies sólidas durante un movimiento relativo de deslizamiento, rodadura o por impactos¹¹⁶. En la mayoría de los casos, el desgaste se produce a través de interacciones superficiales entre las asperezas. Durante el movimiento relativo, el material en la superficie en contacto puede deformarse, transferirse de una superficie a otra, o eliminarse de una superficie y desprenderse como partículas de desgaste. En el caso de la transferencia de una superficie a otra, la pérdida neta de volumen o masa es cero, aunque una de las superficies queda desgastada (con pérdida neta de volumen o masa). La definición de desgaste se basa generalmente en la pérdida de material, pero debe enfatizarse que el daño debido al desplazamiento de material en un cuerpo, aun sin cambio de volumen, también constituye desgaste¹¹⁶. Al igual que la fricción, éste no es una propiedad del material, sino una respuesta del sistema. Las condiciones de operación,

como carga normal, velocidad, rugosidad, dureza, etc., afectan al desgaste de los materiales en contacto.

2.3.4.1. Tipos de desgaste producidos sobre una superficie

- Desgaste adhesivo.

Se produce entre los contactos de las asperezas en la interfase. Estos contactos están sometidos al deslizamiento, y puede producirse la fragmentación y desprendimiento del material. A medida que continua el deslizamiento, los fragmentos pueden ser transferidos entre las superficies, o formar partículas de desgaste sueltas. Algunas asperezas se fracturan por un proceso de fatiga durante la acción repetida del contacto entre ellas¹¹⁶.

- Desgaste por abrasión.

El desgaste abrasivo se produce cuando las asperezas de una superficie dura se deslizan sobre una superficie más blanda y ésta se daña por deformación plástica o fractura. En la mayoría de situaciones en las que se produce un desgaste abrasivo, se observa la aparición de surcos, paralelos a la dirección del movimiento de deslizamiento, por ejemplo, durante el contacto de dos superficies metálicas, siendo una de un metal de mayor dureza que la otra¹¹⁶.

- Desgaste por fatiga mecánica del material.

El desgaste por fatiga mecánica se da fundamentalmente en las superficies interna y externa durante los ciclos de rodadura y deslizamiento, respectivamente. Estos repetidos ciclos de carga y descarga a los que están expuestos los materiales pueden producir grietas en las superficies de los materiales, lo que, eventualmente, resulta en el colapso y rotura de la superficie del material, produciendo grandes partículas de desgaste¹¹⁶.

- Desgaste por impacto

Incluye dos tipos generales de fenómenos de desgaste: el desgaste por erosión y el desgaste por percusión. La erosión puede producirse por propulsión e impacto de partículas sólidas, líquidos o implosión de burbujas formadas en el fluido. La percusión se produce por impactos repetitivos de cuerpos sólidos. Los impactos repetidos dan lugar a una pérdida progresiva de material sólido¹¹⁶.

- Desgaste por corrosión

El desgaste químico o por corrosión se produce cuando las superficies en contacto están sometidas a un ambiente corrosivo. El caso más común, es la presencia de aire, que

contiene oxígeno, y puede oxidar las superficies. Por sí sola, la corrosión de la capa más externa podría prevenir la oxidación de las capas interiores, pero la acción combinada de corrosión y movimiento retira las partículas más superficiales, y así continúa la corrosión de la superficie. En otros casos, la corrosión viene dada por la presencia de otros agentes contaminantes externos que causan corrosión en el material. Este tipo de desgaste es muy característico de industrias como la minera o la química, donde se pueden producir partículas corrosivas mediante el contacto con las superficies¹¹⁶.

- Desgaste por arco eléctrico

Cuando existe un potencial eléctrico sobre una fina capa de aire en un proceso de deslizamiento, se puede producir una ruptura dieléctrica, que conduce a la formación de un arco eléctrico. Este fenómeno suele darse, por ejemplo, en rodamientos que forman parte de una maquinaria eléctrica, como coches eléctricos. Los arcos eléctricos pueden causar grandes cráteres sobre el material, y el posterior deslizamiento o rodadura puede generar abrasión, corrosión, fractura o fretting, que pueden causar fallos importantes en el funcionamiento de la maquinaria¹¹⁶.

- Fretting

El fretting se produce durante un movimiento oscilatorio de baja amplitud (es decir, movimientos del tipo vibraciones) en la dirección tangencial (desde unas pocas decenas de nanómetros hasta micras) entre superficies en contacto, que normalmente están en reposo. Las vibraciones son bastante comunes, ya que la mayoría de las máquinas están sujetas a vibraciones, cuando están en funcionamiento, o por acción de otra maquinaria. Básicamente, el fretting es una forma de desgaste adhesivo o abrasivo, donde se produce ruptura de las asperezas, generando partículas de desgaste, por el efecto de estas vibraciones¹¹⁶.

2.3.5. Teoría de contactos lubricados.

La existencia de una fina capa de material en la interfase del contacto entre dos superficies sólidas, como un lubricante, permite reducir la fricción y el desgaste, en comparación con un contacto sólido-sólido. La presencia del lubricante puede evitar el contacto entre las asperezas del material en el contacto sólido-sólido.

El mecanismo de acción de un lubricante puede ser bastante diverso. Es muy importante además conocer para qué condiciones de operación se va a actuar, ya que, según esas

condiciones, se requerirán unas características u otras en la formulación. En función de esas condiciones de operación, se distinguen varios regímenes de lubricación (Figuras 2.19 y 2.20)^{45,116,118}:

- Régimen de lubricación límite (“*boundary lubrication*”).

La lubricación límite (BL) ocurre cuando alguno de los factores que permiten la formación de una capa fluida entre las dos superficies no se cumple, es decir, que la viscosidad del lubricante es insuficiente, la velocidad es demasiado baja, o la carga es demasiado alta. Cuando esta capa fluida no se desarrolla en su totalidad, el espesor de la capa lubricante es muy reducido y permite el contacto directo entre las asperezas de ambas superficies sólidas, dando lugar a mecanismos de fricción sólida por adhesión y deformación principalmente.

- Régimen de lubricación mixto (“*mixed lubrication*”).

A medida que aumenta la velocidad o disminuye la carga, aumenta el espesor de la capa lubricante, con lo que se reduce el contacto entre las asperezas de las superficies. En este régimen, la carga es soportada parcialmente por la película lubricante (fricción líquida) y parcialmente por las asperezas en contacto (fricción sólida). Esta situación, en la que el espesor de la capa lubricante aún no es suficiente para que no haya contacto entre las asperezas, se conoce como lubricación mixta.

- Régimen de lubricación hidrodinámico (“*hydrodynamic lubrication*”).

Cuando el espesor de la capa es lo suficientemente grande como para que no exista contacto entre las asperezas, el sistema se encuentra en régimen de lubricación hidrodinámica (HD). Durante este régimen, una fina capa de fluido entra en el contacto, debido al arrastre, y luego se comprime entre las superficies, lo que crea una presión (hidrodinámica) suficiente para soportar la carga, lo que se denomina fricción fluida. Es en este régimen de lubricación donde se minimizan la fricción y el desgaste entre los sólidos. En este caso, el coeficiente de fricción no se debe al contacto entre las superficies, sino a resistencia interna propia de la capa lubricante, que se opone al movimiento, es decir, se debe a la viscosidad del lubricante. Por ello, es necesario conocer el régimen en el que funcionará una determinada maquinaria, para formular un lubricante que optimice esas condiciones de operación.

- Régimen de lubricación elastohidrodinámico (“*elastohydrodynamic lubrication*”).

La lubricación elastohidrodinámica (EHD) es un subconjunto de la lubricación HD en la que la deformación elástica de los sólidos en contacto desempeña un papel importante en el proceso de lubricación HD. El espesor de la película en la lubricación EHD es más delgado que en la lubricación HD y la carga sigue siendo soportada principalmente por la película EHD.

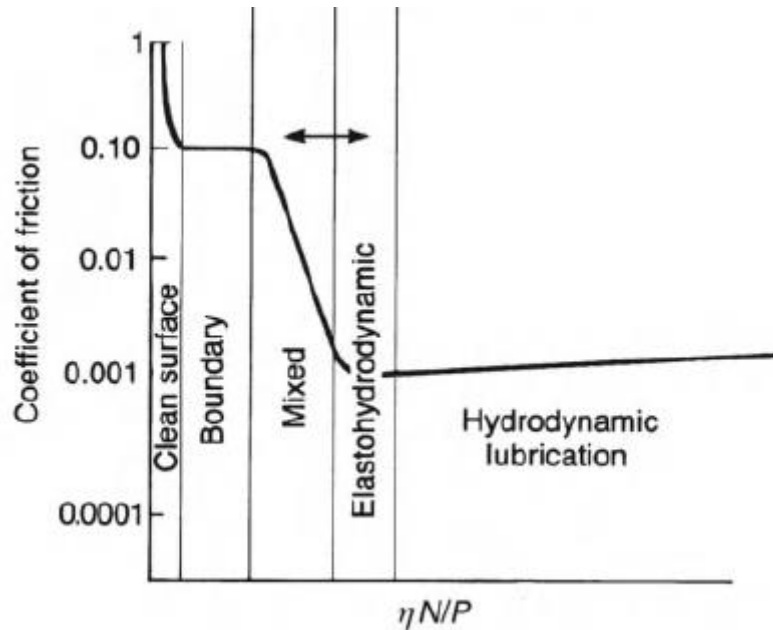


Figura 2.19. Curva de Stribeck típica, que representa el coeficiente de fricción, en función de la viscosidad del fluido (η), la velocidad (N), y la carga normal (P). En ella se aprecian los diferentes regímenes de lubricación. Bhushan¹¹⁶.

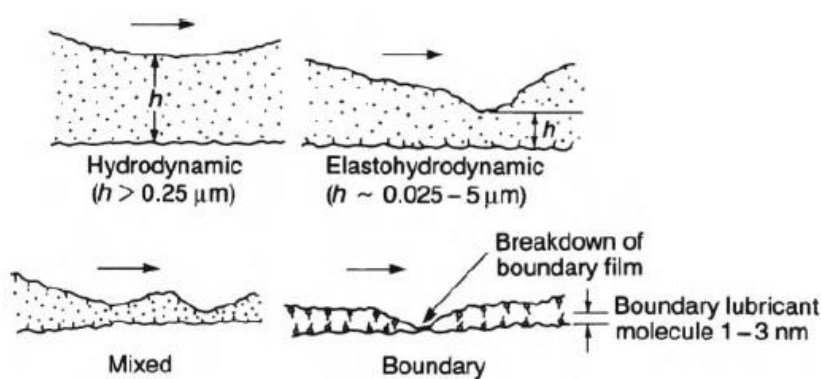


Figura 2.20. Representación esquemática de contactos lubricados en movimiento relativo, en función de su régimen de lubricación. Bhushan¹¹⁶.

2.3.6. Empleo de nanopartículas en lubricación

El empleo de nanopartículas en un aceite lubricante reduce significativamente el coeficiente de fricción y aumenta la capacidad de carga de las piezas en fricción en los sistemas mecánicos. Se han propuesto diversos mecanismos para explicar la mejora de las propiedades lubricantes de los nanofluidos. En la Figura 2.21a, la disminución del coeficiente de fricción se debe al efecto de rodamiento que proporcionan las nanopartículas, disminuyendo así el contacto entre las asperezas. Otros mecanismos de acción incluyen el efecto reparador, al depositarse en la superficie de fricción y compensar la pérdida de masa (Figura 2.21b); la formación de una película protectora que recubre las superficies rugosas de fricción (Figura 2.21c); y el pulido de las superficies (Figura 2.21d), que reduce las rugosidades mediante una abrasión controlada^{72,92}.

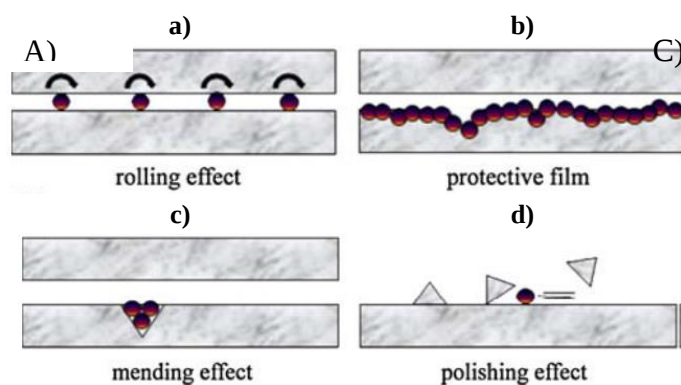


Figura 2.21. Mecanismos de lubricación de las nanopartículas. Lee y col.⁷².

Muchos estudios han destacado su capacidad para reducir la fricción y sus propiedades antidesgaste^{18,45}. Se han empleado numerosos tipos de nanopartículas en los lubricantes, con el objetivo de mejorar sus propiedades de extrema presión, antifricción y antidesgaste¹⁸. Entre ellas, las más destacadas han sido las nanopartículas de metales, como Fe, Cu y Co¹¹⁹, y de óxidos metálicos, como CuO, ZnO, TiO₂ o Al₂O₃^{15,120,121}. Las propiedades tribológicas de aceites vegetales y parafínicos también mejoraron significativamente con la adición de nanoóxidos híbridos como CeO₂ y nanopartículas de politetrafluoroetileno^{122,123}. Li y col.¹²⁴ demostraron que pequeñas cantidades de aditivos de grafeno podrían disminuir la fricción y el desgaste en contactos acero/acero¹²⁵. Zhao y col.¹²⁵ combinan láminas de nanografeno y un óxido metálico, para reducir la fricción y el desgaste. Las nanoarcillas también han recibido mucha atención debido a su capacidad para reducir la fricción y el desgaste, así como por su amplia variedad de morfologías⁸⁹.

2.3.7. Electrotribología

Los estudios tribológicos someten los lubricantes a condiciones límite, en las que, al haber muy poca separación entre las superficies de contacto, el lubricante está sometido a una alta cizalla. En un estudio tribológico hay una serie de variables que afectan al comportamiento. Es decir, la fricción que ejerce la superficie de contacto móvil sobre la otra o el desgaste de las piezas van a estar influenciados por las propiedades del lubricante. En el caso normal, en el que no hay presencia de campo, influyen variables como la velocidad de cizalla a la que se someten las superficies de contacto, la fuerza normal (presión aplicada), las características de la superficie de contacto (rugosidad, dureza, etc.) y las características propias del lubricante (viscosidad del lubricante, presencia de nanopartículas, etc.). Si le añadimos la presencia de campo eléctrico, tendrá una nueva variable influyente en su comportamiento, además de todo lo anterior, lo que hace que el estudio de estos sistemas tribológicos sea complicado. La presencia de un campo eléctrico externo, como se ha expuesto anteriormente, actúa modificando la disposición de las partículas, alineándolas en el seno de la película de lubricante.

En la Figura 2.22 puede apreciarse el comportamiento de un sistema bola-placa, típico de un estudio tribológico donde se representa una película lubricante influenciada por la presencia de un campo eléctrico, produciendo la teórica alineación de las partículas en el seno de la película lubricante.

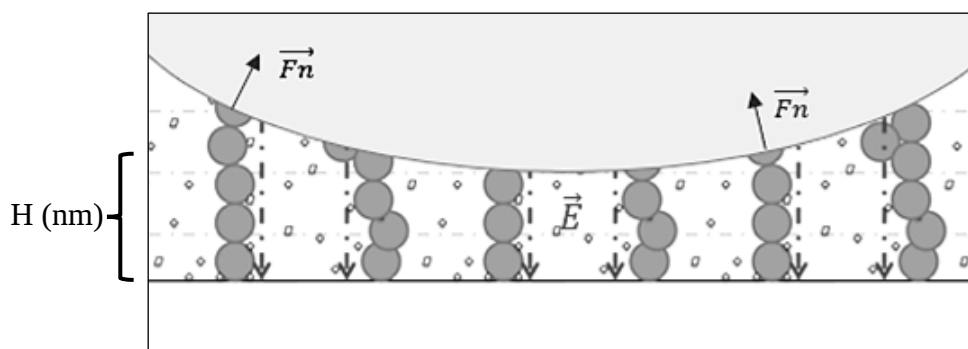


Figura 2.22. Representación esquemática de partículas alineadas bajo la influencia del campo eléctrico en un contacto tribológico, bajo la aplicación de un campo eléctrico E , y una separación H (espesor de película lubricante).

Por otra parte, el reordenamiento de las partículas en la superficie de contacto puede ejercer una fuerza opuesta a las superficies en contacto (esfuerzo normal generado por comportamiento no newtoniano del fluido), es decir, la presencia y estructuración de estas

partículas puede contribuir a soportar la carga ejercida sobre la película lubricante. Al estructurarse, las partículas podrían causar, además, un aumento de la película lubricante.

Una desventaja de aplicar un campo eléctrico, entre ambos contactos, es que las superficies de contacto actúan como un condensador de placas paralelas. Al ser el lubricante un aislante y crear una diferencia de potencial, existe una presencia mayoritaria de cargas de signo contrario en cada superficie de contacto. Éstas provocan una fuerza de atracción, que reduce el espesor de la película lubricante. Este efecto es visible en Arakawa y col.¹²⁶, donde se experimenta un aumento de la fuerza electrostática entre las dos placas, que aumenta la presión (fuerza normal) y, por ende, aumenta la fricción.

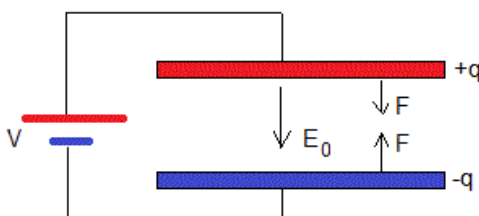


Figura 2.23. Fuerzas de atracción presentes en un condensador de placas paralelas.

Ambos efectos, esfuerzos normales y atracción eléctrica de las placas se contrarrestarán, y el espesor resultante de la capa de lubricante será función del voltaje aplicado. Fuerzas de atracción electrostática muy grandes causan la rotura de la película lubricante. En Nowinski y col.¹²⁷ puede observarse que, a partir de 1.1 V, la resistencia cae repentinamente, y aumenta la fricción, lo que indicaría la rotura de la capa lubricante.

En general, los estudios teóricos sobre sistemas electrotribológicos emplean sistemas tipo “rolling” o “sliding”, pero tienen en común que cada parte metálica del sistema está conectada a una fuente de alimentación, formando un circuito cerrado. Según el sistema empleado, se observan diferencias entre las condiciones de operación, entre unos y otros sistemas. En el caso de los estudios con rodamientos (tipo “rolling”), estos suelen usar altos campos eléctricos (0-1750 V) y muy altas velocidades de cizalla ($>10000 \text{ s}^{-1}$)^{40,41,128}. A pesar de usar un campo eléctrico mayor, al existir una mayor separación entre las piezas en contacto, la ratio V/mm tiende a ser el mismo (la excentricidad a altas velocidades disminuye, y la pieza se encuentra más centrada en el rodamiento). Se emplea también una alta carga.

En el caso de los sistemas tipo “sliding”, como bola-placa o pin-on-disk, se suelen emplear campos eléctricos más bajos, desde 0 hasta 50 V, incluso algunos estudios experimentan efecto a un campo eléctrico entre 0 y 1 V¹²⁷. La velocidad de cizalla también es relativamente baja, dentro del régimen de lubricación límite o mixta. La fuerza normal que se emplea suele ser baja, de unos pocos newtons.

2.3.7.1. Efecto del campo eléctrico sobre la fricción, desgaste y espesor de la capa.

El control in situ de la fricción es un reto importante para la industria de la lubricación en la actualidad¹²⁹, y varios autores están activamente involucrados en investigaciones para permitir un control de la lubricación de forma activa o programada. Por ejemplo, se han estudiado diferentes tipos de líquidos iónicos (ILs) debido a la capacidad de sus fracciones iónicas de interaccionar con superficies cargadas, y por tanto de modificar la fricción^{38,130,131}. Otros tipos de estrategias, basadas en ensamblajes monocapa¹³² o recubrimientos de polielectrolitos¹³³, se están utilizando con el mismo propósito. El estudio de todas estas modificaciones superficiales por la acción de un campo eléctrico se conoce con términos como “*Triboelectrochemistry*”²⁶ o “*Potential Controlled Friction*”¹³⁴. Además, a la integración de la electrónica en el control activo de todos estos procesos de lubricación se le ha denominado “*Tribotronics*”^{25,26} y los fluidos involucrados se denominan frecuentemente lubricantes inteligentes o “*smart lubricants*”²⁵. En este sentido, los fluidos electrorreológicos (ER) y magnetorreológicos (MR) se han erigido como posibles lubricantes inteligentes para controlar el comportamiento tribológico. Estos fluidos están diseñados para responder a una determinada fuerza motriz externa, campo eléctrico o magnético, respectivamente, de tal manera que sus propiedades reológicas cambian sustancialmente^{23,25}. Los fluidos MR han sido ampliamente estudiados y han mostrado algunos resultados prometedores con posibilidades de controlar la fricción y reducir el desgaste²³. En el caso de los fluidos ER, se ha hecho especial énfasis en los cristales líquidos^{38,130,131}, que han demostrado poder controlar activamente el coeficiente de fricción.

Con respecto a las suspensiones ER de nanopartículas en un medio dispersante, existen artículos publicados que tratan sobre simulaciones numéricas en rodamientos deslizantes simples utilizando un lubricante que se modela como un fluido Bingham^{41,128,135}. En las dos últimas décadas se ha presentado el uso novedoso de los fluidos electrorreológicos en

aplicaciones tribológicas reales. Cuando el campo eléctrico está presente, las partículas se alinean paralelamente a éste, lo que influye en el comportamiento tribológico.

Teóricamente, las partículas alineadas en el seno del lubricante pueden aumentar el espesor de la capa, y evitar el rozamiento entre las asperezas de las superficies de contacto en la región de lubricación límite o mixta. En la región de lubricación EHD, la presencia de las partículas alineándose podría causar una resistencia al flujo (incremento de viscosidad) y hacer que aumente la fricción. Por ejemplo, Yamamoto y col.¹³⁶, fueron capaces de mejorar la lubricación límite y mixta, pero ésta empeoró durante la EHD, y Nowinski y col.¹²⁷ observaron una disminución del coeficiente de fricción durante un incremento secuencial del campo eléctrico aplicado.

En Meng y col.¹³⁷, se observó un gran aumento del coeficiente de fricción, durante el tiempo que estuvo aplicado el campo eléctrico. Se observó, además, que un mayor campo eléctrico también causa un aumento más rápido del coeficiente de fricción. Esto podría explicarse igualmente debido a un aumento considerable de la viscosidad del fluido, que opone mucha resistencia al flujo.

Otros estudios en este campo han demostrado que es posible lograr una reducción de la fricción y el desgaste entre dos superficies en contacto entre las que se introduce un fluido de lubricación con propiedades electrorreológicas²². Mediante manipulación del potencial eléctrico, estos lubricantes “inteligentes” permiten acomodar rápidamente su viscosidad a los diferentes regímenes locales de lubricación²², y la viscosidad del fluido puede adaptarse en respuesta a los cambios de temperatura originados por la fricción, de tal forma que su grado de fluidez sea suficiente como para permitirle permanecer en la ubicación deseada sin ser despedido por el movimiento.

En cuanto al desgaste, y retomando el estudio de Yamamoto y col.¹³⁶, éste observó oxidación o reducción de una de las superficies de contacto, lo que causó un endurecimiento y una disminución del desgaste en las zonas de lubricación límite y mixta. Sin embargo, en la zona EHD, se experimentó un aumento considerable del desgaste. Esto concuerda con la teoría de lubricación. En la zona EHD, a medida que se va desgastando la capa superficial oxidada, se forma una nueva capa de óxido, perdiendo cada ciclo más cantidad de material por desgaste.

En cuanto al espesor de la capa lubricante, Nowinski y col.¹²⁷ concluye que el espesor de la capa aumenta conforme se introducen voltajes mayores, pero cuando la diferencia de potencial se encuentra a un valor constante, ocurre una disminución del espesor de la capa. El aumento vendría dado por el reordenamiento de las partículas en el seno del lubricante, mientras que la disminución podría ser causada por la fuerza de atracción entre ambas superficies, otros mecanismos de reordenación de las partículas o una rotura de la capa dieléctrica.

En definitiva, y a modo de conclusión, son múltiples los estudios que muestran la influencia del campo eléctrico sobre las propiedades del lubricante durante su caracterización tribológica. Cabe destacar que una amplia mayoría de ellos afirman que es posible controlar el coeficiente de fricción, lo que permite desarrollar aplicaciones inteligentes para estos lubricantes.

Capítulo 3.

Objetivos

El hilo conductor de esta Tesis Doctoral es el desarrollo de conocimiento científico-tecnológico necesario para obtener biolubricantes que, mediante la aplicación de un potencial eléctrico, adopten un comportamiento electrorreológico adecuado para los diversos regímenes de lubricación que los haga competitivos frente a los lubricantes tradicionales.

Para conseguir este objetivo general, se abordaron los siguientes objetivos específicos:

- ✚ Obtener fluidos de lubricación sostenibles, inocuos, homogéneos y estables a partir de nanocelulosas o nanoarcillas en aceites vegetales.
- ✚ Evaluar la reutilización de aceites de fritura usados como base de los biolubricantes objeto de estudio, con el propósito de potenciar los valores de sostenibilidad y economía circular.
- ✚ Estudiar la capacidad de polarización y el comportamiento electrorreológico de las dispersiones anteriores.
- ✚ Analizar el control electroactivo de la fricción y/o el desgaste en contactos tribológicos electrificados, tipo bola-sobre-tres-placas o rodamiento de bolas axiales.

Capítulo 4.

Materiales y metodología

4.1. Materiales

Durante toda la investigación se han empleado biolubricantes sostenibles a partir de bases vegetales vírgenes, como el aceite de ricino o el de girasol, o aceites usados procedentes de fritura. En general, los aceites vegetales cuentan con una serie de desventajas frente a los aceites tradicionales derivados del petróleo en cuanto a sus propiedades y desempeño. Por ejemplo, éstos se oxidan más fácilmente que los aceites minerales y sintéticos, limitando su capacidad de uso. Esta oxidación puede provocar un aumento del grado de acidez, y, por tanto, de la corrosión de las partes metálicas en contacto. Por otro lado, su baja estabilidad frente a condiciones variables de temperatura (índice de viscosidad alto) o presión son menos favorables, pudiendo provocar turbidez, precipitación o pérdida de sus características de flujo a bajas temperaturas, lo que puede afectar a la fricción y al desgaste. Sin embargo, han demostrado ser una alternativa viable en ciertas situaciones, en las que son capaces de funcionar adecuadamente^{138,139}.

4.1.1. Bases lubricantes a partir de aceites vegetales como medio dispersante.

Como aceites base para formulaciones biolubricantes se han empleado fundamentalmente tres tipos de aceite: aceite de ricino, aceite de girasol alto oleico y aceites usados procedentes de procesos de fritura.

El aceite de ricino (CO) empleado tiene una viscosidad dinámica y cinemática de 570 mPa·s y 600 cSt, respectivamente, a 25 °C (230 mPa·s y 242 cSt a 40 °C). Fue suministrado por Guinama S.L.U. (Valencia, España). Existe una amplia bibliografía sobre el aceite de ricino empleado como materia prima en general^{3,57,58,65} y como base lubricante en particular^{57,59–61,65,122}. Se trata de un buen candidato como base lubricante debido a sus buenas propiedades de reducción de la fricción, elevada viscosidad y estabilidad a la oxidación, en comparación con otros aceites vegetales⁵⁹. Además, la

presencia del grupo hidroxilo (-OH) en el ácido ricinoleico, principal ácido graso que compone el aceite de ricino, puede contribuir a estabilizar las partículas en suspensión, mediante interacciones de tipo Van der Waals^{54,140} y a mejorar las características de fricción⁶¹.

El aceite de girasol alto oleico (HOSO), con 85 % en peso de ácido oleico, tiene una viscosidad dinámica y una viscosidad cinemática de 67 mPa·s y 72 cSt a 25 °C, respectivamente (36 mPa·s y 39 cSt a 40 °C). Fue suministrado por el “Instituto de la Grasa”, CSIC (Sevilla, España). Este aceite cuenta con una menor viscosidad que el aceite de ricino, pero con una estabilidad oxidativa mejorada, debida fundamentalmente a la reducción del porcentaje de ácidos grasos poliinsaturados presente. En concreto, del ácido linolénico (C18:2), que presenta una doble insaturación en su cadena^{44,57}.

En cuanto a la valorización de aceites usados, se han estudiado aceites de fritura procedentes de diferentes establecimientos de restauración de la ciudad de Huelva (España): restaurante común (CR-WCO), restaurante de comida rápida (FF-WCO), freiduría (FR-WCO), churrería (CH-WCO) y, por último, una mezcla de aceites de cocina usados de orígenes diversos o no identificados (WM-WCO). Todos ellos fueron gentilmente suministrados por el gestor autorizado de residuos BIOLIA (Huelva, España).

Tabla 4.1. Composición (% en peso) en relación a los ácidos grasos, acidez y compuestos polares de los WCO estudiados.⁶⁸

	Aceite de girasol ^a	Sin segregar (WM)	Rest. comida rápida (FF-WCO)	Freiduría (FR-WCO)	Rest. común (CR-WCO)	Churrería (CH-WCO)
Palmítico (C16:0)	6.18	7.26	5.53	6.95	7.18	6.65
Estearico (C18:0)	3.41	3.45	3.54	3.46	3.47	3.7
Oleico (C18:1)	25.6	31.37	58.7	40.29	31.79	47.23
Linoleico (C18:2)	63.8	54.15	29.07	45.63	54.08	37.05
Linolénico (C18:3)	0.08	0.08	0.09	0.05	0.06	0.03
Otros	0.93	3.69	3.07	3.62	3.42	5.34
Acidez (% en peso)	0.81	1.27	6.78	7.51	0.52	0.78
Compuestos polares totales (% ac. oleico)		19	33.5	37.18	9.83	27.25
Olig ^b +dimeros		5.53	9.13	12.34	3.45	15.51
oxTG ^b		6.82	4.32	3.37	2.6	7.64
DG ^b		5.07	12.77	15.23	2.82	3.39
MG ^b		0.44	0.61	1.21	0.7	0.08
Ácidos grasos libres		1.09	6.67	5.03	0.26	0.63
Polímeros (% en peso)		7.08	6.05	13.62	3.29	17.39

^a Datos extraídos de Quinchia y col.¹⁴¹ y Konuskan y col.¹⁴²

^b Olig: triglicéridos; oxTG: triglicéridos oxidados; DG: diglicéridos; MG: monoglicéridos

Estos aceites de cocina usados pueden haber estado sometidos a condiciones muy diferentes en cuanto a temperatura y ciclos de fritura, y alimentos procesados. Así, su composición (Tabla 4.1) puede diferir sensiblemente en relación al aceite que presumiblemente constituye la base de su procedencia, es decir, el aceite de girasol. Es por ello que tres de estos aceites, en concreto FF-WCO, FR-WCO y WM-WCO, se fraccionaron mediante destilación molecular para obtener una fracción más ligera, enriquecida con ácidos grasos libres, y una fracción más pesada, que incluye los glicéridos y la mayoría de los compuestos polares. La destilación molecular fue realizada en el Instituto de la Grasa, CSIC (Sevilla, España)⁶⁸.

4.1.2. Nanopartículas empleadas como fase dispersa para la formulación de biolubricantes inteligentes.

En cuanto a las nanopartículas empleadas como fase dispersa, se usaron fundamentalmente de dos naturalezas diferentes: nanocelulosas, de origen lignocelulósico, y nanoarcillas, procedentes de rocas sedimentarias o minerales.

Las nanocelulosas cristalinas (CNC) y fibriladas (CNF) comerciales fueron suministradas por Nanografi Co. Ltd. (Jena, Alemania). Según la información facilitada por Nanografi Co. Ltd., la CNF se obtuvo mecánicamente a partir de pulpa de celulosa de algodón y deshidratada mediante un proceso de liofilización. Previamente, la pulpa había sido modificada por carboximetilación (contenido de COOH de 2.5 mmol/g). La CNC se obtuvo por hidrólisis ácida mediante empleo de ácido sulfúrico y secada igualmente por liofilización. Estas nanopartículas difieren básicamente en su cristalinidad y tamaño. La CNC tiene un diámetro de 10 a 20 nm, una longitud de 0.3 a 0.9 μm y un 100 % de cristalinidad (por difracción de rayos X, XRD), mientras que la CNF tiene el mismo diámetro, longitud de 2 a 3 μm y un 92 % de cristalinidad por XRD.

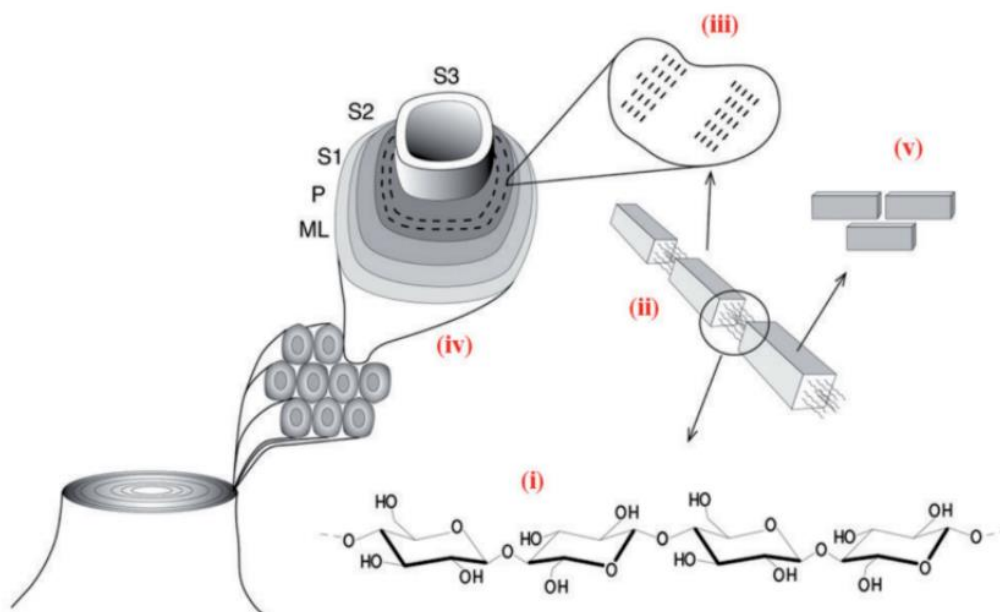


Figura 4.1. Representación de las estructuras de celulosa. (ii) y (v) representan la estructura de la CNF y CNC, respectivamente. Börjesson y Westman¹⁴³.

En cuanto a las nanoarcillas, se empleó Cloisite 15A (Figura 4.2a), una montmorillonita organomodificada con cloruro de amonio cuaternario y proporcionada por Southern Clay Products (Southern Clay Products, Austin, TX, EE. UU.). La parte orgánica del sustituyente es 2Me2HT (Me: metilo y HT: sebo hidrogenado ($\approx 65\%$ en peso C_{18} ; $\approx 30\%$ en peso C_{16} ; $\approx 5\%$ en peso C_{14})). Es una montmorillonita laminada con una distancia entre capas de $31.5 \text{ \AA}$, formada por dos láminas tetraédricas de silicio y oxígeno, y una lámina octaédrica de silicio y aluminio en el medio¹⁴⁴. También se empleó otra nanoarcilla, Pangel B20 (Figura 4.2b), una sepiolita natural de estructura alargada de tipo fibrilar. Cada unidad está compuesta por una estructura tipo sándwich de láminas tetraédricas 2:1 de silicio y oxígeno (sílice) y una lámina octaédrica intercalada de hidróxido-óxido de magnesio. Los átomos de oxígeno en las láminas octaédricas están coordinados con cationes de magnesio y agua para formar láminas. Estas unidades se agrupan para formar una estructura similar a una fibra con canales abiertos de dimensiones $3.7 \text{ \AA} \times 10.6 \text{ \AA}$. Debido a la estructura abierta, los grupos Si-OH permanecen en los bordes de la sílice, coordinándose con moléculas de agua¹⁴⁵. Esta nanoarcilla fue proporcionada por Tolsa (Madrid, España). Ambas nanoarcillas, junto a otras nanoarcillas testadas en un análisis de estabilidad preliminar se muestran en la Tabla 4.2. Aquéllas menos estables y con peor rendimiento ER fueron descartadas seleccionando Cloisite 15A y Pangel B20 para continuar el resto de estudios tribológicos.

Tabla 4.2. Descripción de nanoarcillas naturales y modificadas empleadas, y algunas de sus características.

Tipo	Nombre comercial	Modificador orgánico	Distancia entre capas, d001	Suministrador
Montmorillonitas (laminares)				
Natural	Cloisite Na ⁺	Ninguno (140 meq/100 g clay)	11.7 Å	Southern Clay Products (USA)
	Cloisite 15A	2Me2HT (125 meq/100 g clay)	31.5 Å	Southern Clay Products (USA)
	Cloisite 20A	2Me2HT (95 meq/100 g clay)	24.2 Å	Southern Clay Products (USA)
Organo (OMt)	Nanofil 15	2Me2HT (93 meq/100 g clay)	28 Å	Sud Chemie (Alemania)
	Nanofil SE3010	2MeBzHT (125 meq/100 g clay)	36 Å	Sud Chemie (Alemania)
	Cloisite 30B	MeT2(EtOH) (90 meq/100 g clay)	18.5 Å	Southern Clay Products (USA)
Bentonitas (laminares)				
Natural	VoncanPlus	Ninguno	13.2 Å	Sepiolsa (España)
	VolcanGel	Ninguno	No disponible	Sepiolsa (España)
Halloysita (nanotubos)				
Natural	Halloysita	Ninguno	No disponible	Sigma Aldrich
Sepiolitas (tipo fibra)				
	Pansil	Ninguno	No disponible	Tolsa (España)
Natural	Pangel S9	Ninguno	No disponible	Tolsa (España)
	Pangel B20	Ninguno	No disponible	Tolsa (España)

Bz: benzyl; EtOH: hydroxy-ethyl; HT: hydrogenated tallow (~ 65 wt% C₁₈; ~ 30 wt% C₁₆; ~ 5 wt% C₁₄); Me: methyl; T: tallow (~ 65 wt% C₁₈; ~ 30 wt% C₁₆; ~ 5 wt% C₁₄).

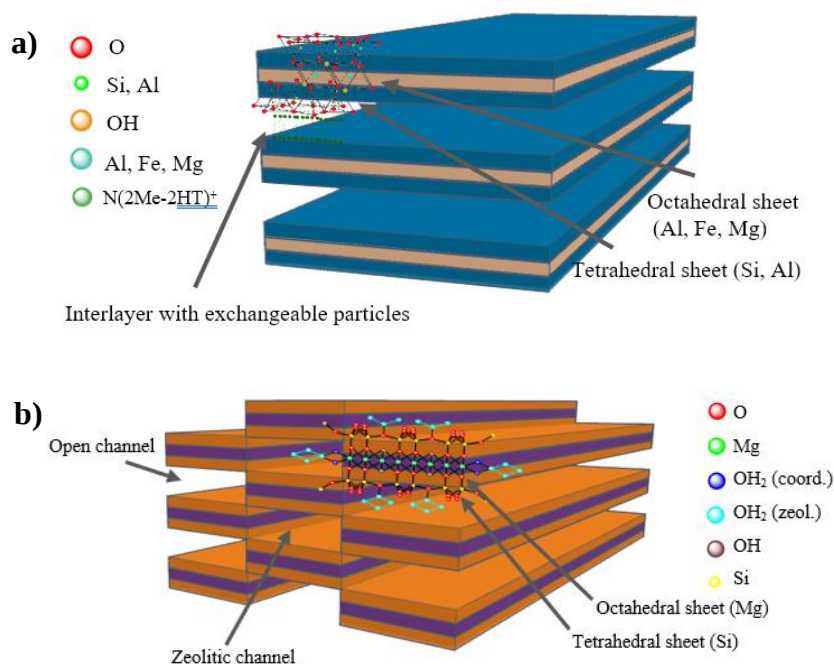


Figura 4.2. Micro y macroestructura molecular de (a) Cloisite 15A y (b) Pangel B20.

4.1.3. Preparación de las dispersiones.

Las dispersiones fueron preparadas siguiendo una metodología de dos pasos. Inicialmente, las partículas se dispersaron mediante agitación magnética durante 30 minutos a una temperatura de 50 °C. Posteriormente, se logró una dispersión homogénea empleando un baño de ultrasonido durante dos etapas de 25 minutos, entre las cuales se substituyó el agua ya caliente por agua fresca. Para mejorar la calidad y estabilidad de las dispersiones se substituyó posteriormente la etapa de dispersión fina en baño de ultrasonido por una etapa de homogeneización utilizando un homogeneizador ultrasónico UP400St (Hielscher, Alemania). El aporte total de energía fue de 7 Wh para 40 g de dispersión, y la temperatura se mantuvo siempre por debajo de los 80 °C colocando el recipiente en un baño de hielo. Las muestras se sometieron a un baño de ultrasonido durante 5 minutos antes de realizar cada ensayo, para garantizar dispersiones completamente homogéneas. Se emplearon dispersiones entre 0.25 % en peso y 6 % en peso.

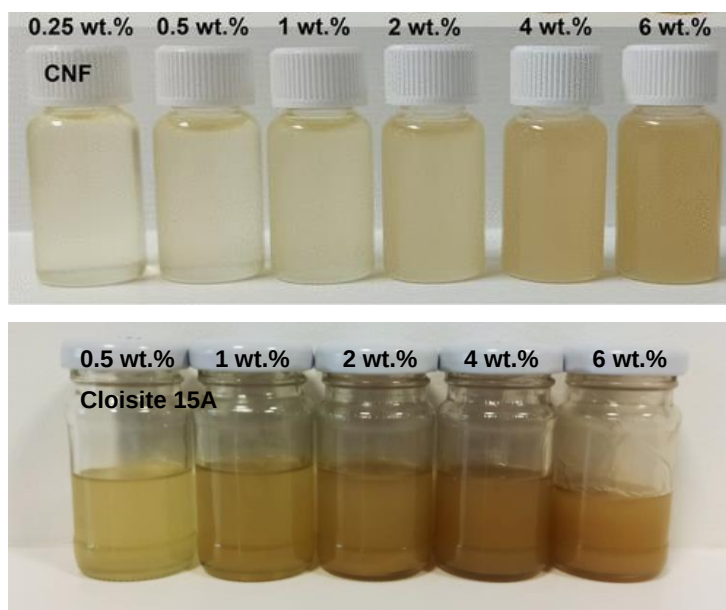


Figura 4.3. Dispersiones de CNF (arriba) y Cloisite 15A (abajo).

Para el caso de las nanocelulosas, las dispersiones fueron estables al almacenamiento durante, al menos, 24 horas, mientras que, en el caso de las nanoarcillas, las dispersiones de Cloisite 15A y Pangel B20 fueron estables durante, al menos, 7 días.

4.2. Técnicas empleadas y equipamiento

Se contó con diverso equipamiento para la realización del análisis electrorreológico y electrotribológico de las dispersiones biolubricantes, así como una impresora 3D para el diseño y fabricación propia de dispositivos de medida. Entre todo el equipamiento disponible se destaca:

4.2.1. Caracterización de propiedades dieléctricas.

Las medidas de espectroscopía dieléctrica se realizaron en un espectrómetro dieléctrico de banda ancha (Novocontrol Alpha-A High Performance Frequency Analyzer), empleando 1 V y una frecuencia AC entre 1 Hz y 200 kHz. Éste pertenece a la Facultad de Ingeniería Eléctrica de la Universidad Técnica “Gheorghe Asachi” (Iasi, Rumanía). Las medidas se realizaron en una celda especial para líquidos, de 20 mm de diámetro, con un espaciador de teflón de 0.5 mm, y a temperatura ambiente.

4.2.2. Técnicas reológicas.

Para el estudio del comportamiento reológico de las dispersiones se ha contado con reómetros de esfuerzo controlado Physica MCR-501 y MCR-301 (Anton Paar, Austria), y un reómetro de deformación controlada ARESG2 (TA Instruments, USA), equipados con horno de convección forzada y dispositivos Peltier. Al reómetro ARES G2 (TA Instruments, USA) se encuentra acoplada una celda de electrorreología, un generador de campo eléctrico Keysight 33210A (Agilent) y un amplificador de potencia de alto voltaje Trek 609E-6.

4.2.2.1. Ensayos de flujo viscoso

Se han realizado ensayos de flujo viscoso, en estado estacionario, utilizando los reómetros de esfuerzo controlado o de deformación controlada anteriormente descritos, para evaluar el esfuerzo frente a la velocidad de deformación, en presencia y ausencia de un campo eléctrico de hasta 4 kV/mm. Los ensayos fueron realizados, fundamentalmente, con geometría plato-plato de 25 ó 50 mm de diámetro y 0.5 mm de distancia entre platos (Figura 4.4). Generalmente, se ha evaluado el esfuerzo frente a velocidades de deformación entre 0.01 y 1000 s⁻¹, a temperatura ambiente. Para poder evaluar la viscosidad cinemática, se ha medido la densidad en un densímetro modelo DMA-5000 (Anton Paar, Austria), basado en el método de la U oscilante.

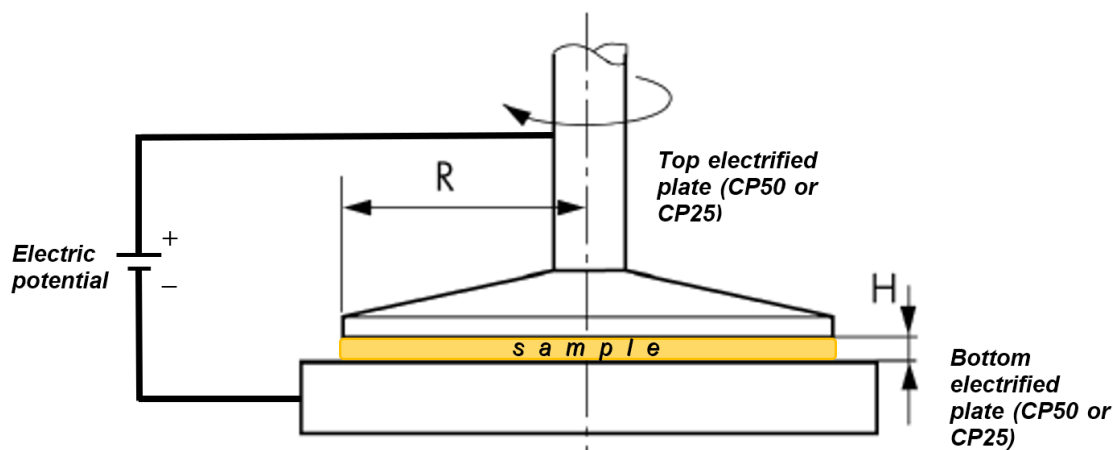


Figura 4.4. Representación esquemática de una celda de electrorreología con configuración de platos paralelos, empleada para la realización de ensayos reológicos en presencia de campo eléctrico.

4.2.2.2. SAOS

También se han realizado ensayos oscilatorios de baja amplitud (SAOS) para evaluar la estructura de las dispersiones (apartado 6.2). Estas medidas se realizaron en el reómetro de deformación controlada ARES G2 (TA Instruments, USA) dentro de un intervalo de frecuencia de 10^{-2} a 10^2 rad/s. Anteriormente, el rango viscoelástico lineal (LVE) se determinó mediante un barrido de deformación a 6.28 rad/s. Se utilizó una geometría plato-plato lisa de 25 mm de diámetro y 0.5 mm de distancia entre platos a una temperatura de 25°C (Figura 4.4). Antes de realizar las pruebas SAOS, los fluidos se sometieron a una precizalla de 0.1 ó 30 s^{-1} durante 5 minutos. Estos ensayos se realizaron bajo campos eléctricos seleccionados de 0.16, 0.8, 2.4 y 4 kV/mm.

Mientras tanto, un microscopio óptico portátil permitió la observación *in-situ* de la conformación estructural electroinducida de las nanopartículas surgida entre los platos paralelos.

4.2.2.3. Compresión (squeeze flow)

Mediante un ensayo de compresión se evaluó la resistencia que ejerce el fluido oponiéndose a la compresión entre los dos platos paralelos de 25 mm (Figura 4.4), en presencia y en ausencia de corriente eléctrica (apartado 6.4). La velocidad de compresión aplicada entre los dos platos paralelos, partiendo de una distancia inicial de 0.3 mm (0.5 mm para dispersiones de CNC), fue de $0.5\text{ }\mu\text{m/s}$, hasta llegar a una fuerza axial límite de 20 N. Se aplicó un potencial eléctrico de hasta 300 V. Se ha realizado este mismo ensayo también en configuración bola-plato (apartado 7.2).

4.2.3. Técnicas tribológicas.

4.2.3.1. Electrotribología en celda de bola sobre tres placas.

Se han realizado ensayos de fricción (curva de Stribeck) y desgaste utilizando una celda tribológica comercial de bola sobre tres placas acoplada al reómetro Physica MCR-501 (Anton Paar, Austria), en ausencia de campo eléctrico. Para ensayos en presencia de campo eléctrico, se ha empleado una celda de tribología comercial de bola sobre tres placas especialmente adaptada para evaluar la fricción bajo influencia de un campo eléctrico (Figura 4.5), acoplada al reómetro ARES G2 (TA Instruments, USA). Para la generación del campo eléctrico se contó con el equipo descrito en el apartado 4.2.2. Dichas geometrías tribológicas consisten en tres placas de acero inoxidable (generalmente de acero 1.4301 AISI 304) inclinadas 45° sobre las que gira una bola de rodamiento de acero cromado (generalmente de acero 1.4401 AISI 316) y diámetro 12.7 mm.

Para los ensayos de curva de Stribeck se han empleado velocidades de rotación de hasta 2000 rpm y bajo fuerzas normales de hasta 40 N. Los ensayos de desgaste fueron realizados en régimen de lubricación mixta, empleando velocidades de 40 rpm y durante al menos 1800 s. El desgaste causado se evaluó mediante análisis de la huella, haciendo uso de un microscopio óptico, modelo Olympus BX52 (Tokio, Japón), equipado con una cámara Olympus C5050Z (Tokio, Japón) y un objetivo de 4x, o mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

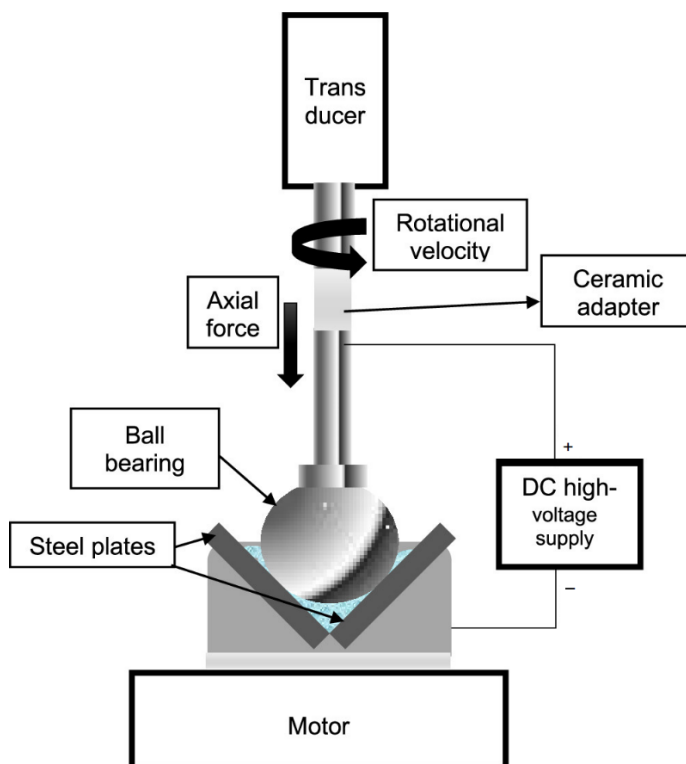


Figura 4.5. Representación esquemática de la celda de tribología electrificada de tipo bola-sobre-3-placas acoplada al reómetro ARES G2 (TA Instruments, USA), y conectada a una fuente de alimentación en corriente continua (DC).

4.2.3.2. Electrotribología en rodamientos de bolas.

Para ensayos de electrotribología con rodamientos de bolas axiales se ha contado con una celda especialmente adaptada para la aplicación de un campo eléctrico (Figura 4.6) en un reómetro Physica MCR-501 (Anton Paar, Austria). Ésta pertenece al Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik IWM (Friburgo de Brisgovia, Alemania). Se han empleado rodamientos estándar DIN 51104 (Figura 4.7), velocidades de rotación de hasta 2000 rpm, y fuerzas axiales de hasta 10 N, bajo la influencia de un potencial eléctrico de hasta 1000 V. Para poder realizar el control electroactivo de la fricción, y aplicar campos eléctricos altos, se han empleado bolas no conductoras de Si_3N_4 . Para realizar ensayos de ruptura dieléctrica, se ha sustituido una de las bolas de Si_3N_4 por una bola de acero 100Cr6.

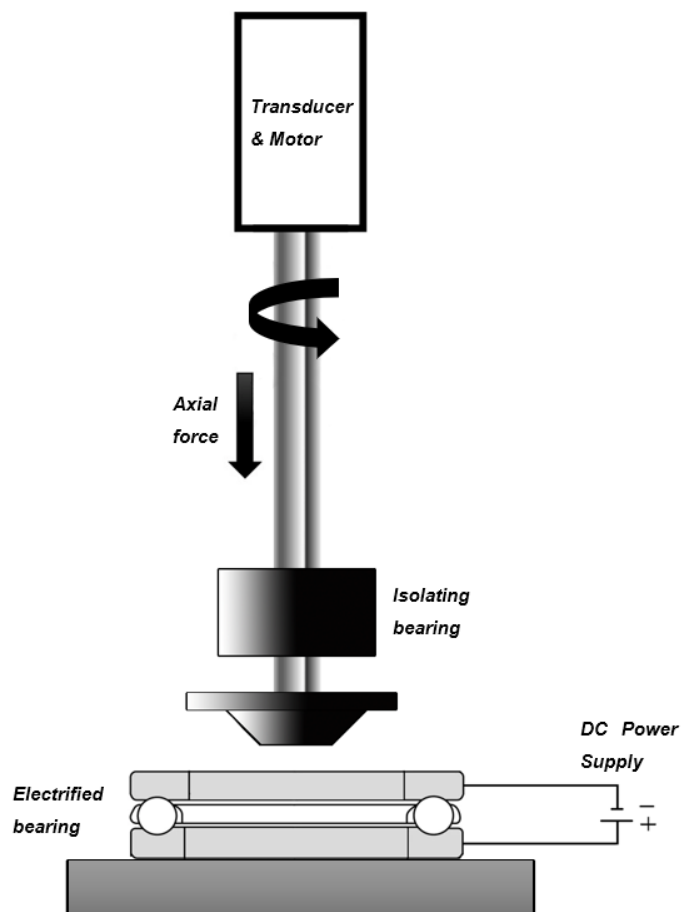


Figura 4.6. Representación esquemática del dispositivo para ensayo de electrotribología en rodamiento de bolas axial, acoplado al reómetro MCR 501 (Anton Paar, Austria), y conectada a una fuente de alimentación en corriente continua (DC).



Figura 4.7. Rodamientos axiales de bolas estándar DIN 51104, empleados en el dispositivo para ensayos de electrotribología.

4.2.4. Visualización de estructuras al microscopio óptico.

Mediante el empleo de un microscopio óptico Olympus BX52 (Tokio, Japón), equipado con una cámara Olympus C5050Z (Tokio, Japón), se visualizaron las microestructuras formadas por estos biolubricantes bajo la influencia del campo eléctrico. El dispositivo empleado, de fabricación propia, consistió en dos electrodos metálicos paralelos separados a una distancia de aproximadamente 1 mm, conectados al generador/amplificador de voltaje anteriormente descrito. Se aplicaron diferencias de potencial entre 80 y 2000 V/mm, con el polo positivo a la derecha de la imagen, y el negativo a la izquierda de la imagen (Figura 4.8).

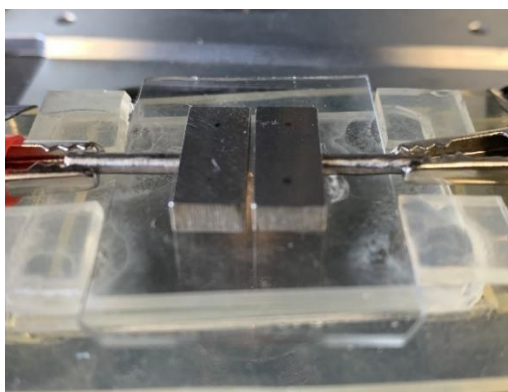


Figura 4.8. Dispositivo de fabricación propia desarrollado para la observación de estructuras de fluidos ER al microscopio óptico.

Capítulo 5.

Del empleo de nanopartículas para la formulación de biolubricantes en ausencia de campo eléctrico.

Caracterización previa.

En primer lugar, se han analizado las propiedades reológicas y tribológicas de estos biolubricantes sostenibles en ausencia de campo eléctrico. Además, se ha realizado una modelización en base a la concentración de la nanopartícula en cuestión, y a la viscosidad del aceite base, con el fin de conseguir el mejor desempeño tribológico. Esto permite tener una idea inicial clara de cuáles son las bases vegetales y nanopartículas más adecuadas para la posterior formulación de una dispersión estable y homogénea que pueda funcionar como biolubricante inteligente.

5.1. Reología y tribología de biolubricantes basados en aceites vegetales y nanoarcillas. (<https://doi.org/10.3390/lubricants9010008>).

Este apartado describe el estudio reológico y tribológico realizado sobre formulaciones biolubricantes basadas en aceites vegetales y nanoarcillas. La fricción y el efecto antidesgaste de estas nanopartículas se analizaron de acuerdo con un diseño experimental compuesto central, variando la concentración de nanoarcilla y la viscosidad del aceite base. El estudio ha demostrado el efecto positivo de estas nanoarcillas a la hora de reducir la fricción y el desgaste en determinadas condiciones de lubricación.

Dos nanoarcillas diferentes se usaron como fase dispersa: la montmorillonita Cloisite 15A y la sepiolita Pangel B20, que se han descrito previamente. Se emplearon concentraciones que varían entre el 0.5 % y el 6 % en peso. Como fase continua, se emplearon dos aceites vegetales, aceite de ricino (CO, 242.5 cSt a 40 °C), y aceite de girasol alto oleico (HOSO,

38.5 cSt a 40 °C), así como sus mezclas. La viscosidad del aceite base se determinó en función de la regla de mezcla descrita en Quinchia y col.¹⁴¹. En ambos casos, estos valores (concentración y viscosidad del aceite base) estaban determinados por el modelo compuesto central. Las dispersiones se prepararon siguiendo la metodología de dos pasos.

El comportamiento reológico se evaluó en un reómetro Physica MCR-301 (Anton Paar, Austria) a 25 °C, utilizando una geometría plato-plato rugosos (25 mm de diámetro, 1 mm de distancia entre platos). Para evaluar el comportamiento tribológico, se utilizó otro reómetro Physica MCR-501 (Anton Paar, Austria) acoplado a una celda de tribología de bola sobre tres placas (apartado 4.2.3). En función de las condiciones de trabajo empleadas, se obtuvieron datos de fricción en función de la velocidad de rotación, así como del desgaste ocasionado sobre las superficies en contacto. Tanto la morfología como el diámetro de las huellas de desgaste en las placas se examinaron mediante un microscopio óptico.

En cuanto al comportamiento reológico, la mayoría de las dispersiones estudiadas se comportaron como fluidos pseudoplásticos, es decir, la viscosidad disminuyó al aumentar la velocidad de deformación. Solamente las muestras preparadas con Cloisite 15A en concentraciones iguales o inferiores a 1.3 % en peso mantuvieron su comportamiento newtoniano dentro de todo el intervalo de velocidad de cizalla estudiado, sin importar la viscosidad del aceite utilizado. Por el contrario, aquellas formulaciones con concentraciones de Cloisite 15A iguales o superiores a 3.3 % en peso se comportaron como no-newtonianas. En el caso de Pangel B20, todas las formulaciones estudiadas presentaron un comportamiento pseudoplástico. El carácter pseudoplástico mostrado por las dispersiones basadas en Pangel B20 fue más notable que las de Cloisite 15A desviándose notablemente del comportamiento newtoniano.

El comportamiento reológico de estas dispersiones se ajustó bien al modelo de Sisko (ecuación (5.1)), con valores de R^2 por encima de 0.99:

$$\mu = \mu_{\infty} + K \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (5.1)$$

siendo μ_{∞} la viscosidad límite a alta cizalla (Pa·s), K el índice de consistencia (Pa·sⁿ) y n el índice de flujo.

La Figura 5.1 muestra las superficies de respuesta elaboradas a partir de una regresión múltiple empleando los datos de ajuste al modelo de Sisko (n, K y μ_{∞}), en función de la

concentración de nanoarcilla y la viscosidad del aceite base. Como se puede observar, el índice de flujo de las dispersiones basadas en Cloisite 15A presenta una dependencia inversamente proporcional a la concentración y directamente proporcional a la viscosidad del aceite base. Por contra, la viscosidad del aceite base no tuvo ningún efecto sobre el índice de flujo de las muestras basadas en Pangel B20, dependiendo éste únicamente de la concentración (dependencia cuadrática) de nanoarcilla presente en la dispersión.

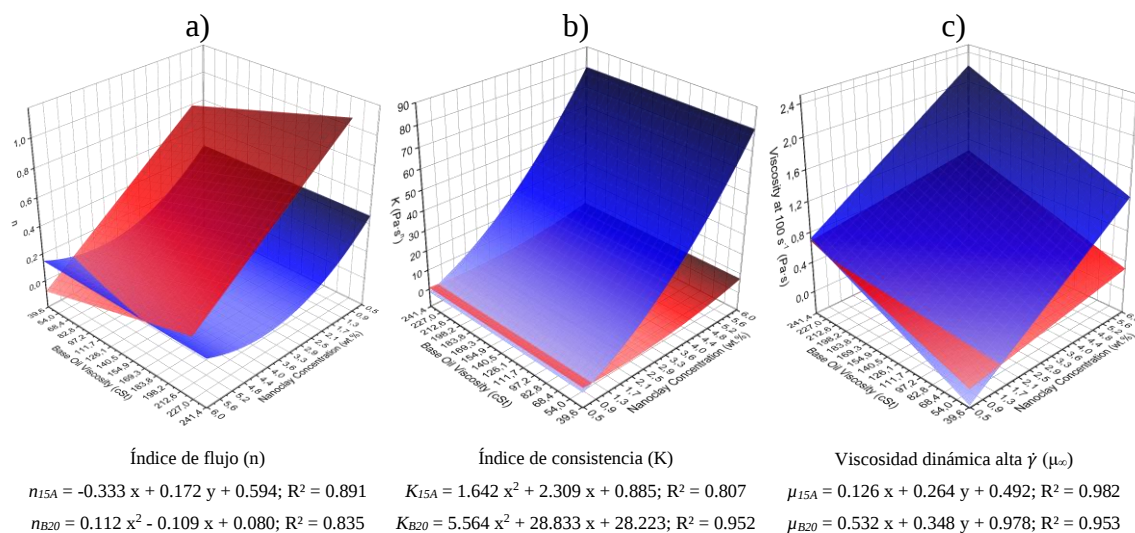


Figura 5.1. Superficies de respuesta correspondientes al índice de flujo (a), índice de consistencia (b) y viscosidad dinámica a alta cizalla (c), y ecuaciones de ajuste correspondientes a cada superficie para Cloisite 15A (en rojo) y Pangel B20 (en azul).

En cuanto al índice de consistencia, se obtuvo que éste sólo depende de la concentración de nanopartículas para ambas nanoarcillas, siendo mucho mayor esta dependencia en el caso de Pangel B20 que de Cloisite 15A. Finalmente, en cuanto a la viscosidad dinámica a alta cizalla, se encontró que ambas dependían linealmente de la concentración y de la viscosidad del aceite base. En el caso de aquellas dispersiones que contenían Cloisite 15A, el efecto del aceite base es mayor que el de la concentración, mientras que para aquéllas preparadas con Pangel B20, la influencia de la concentración es mayor que la del aceite base.

De igual forma, el comportamiento tribológico de estas dispersiones fue analizado en función de la concentración de nanoarcillas y de la viscosidad del aceite base. Como se observa en las Figuras 5.2 y 5.3, todas las dispersiones mostraron valores del coeficiente de fricción similares en el régimen de lubricación límite independientemente de la concentración de nanoarcilla, a 10 N. A lo largo del régimen de lubricación mixta/HD, las concentraciones más bajas de nanoarcilla produjeron valores más bajos del coeficiente

de fricción a medida que aumentaba la velocidad de deslizamiento. A una concentración del 0.5 % en peso, el coeficiente de fricción en condiciones de lubricación mixta es comparable al de los aceites vegetales puros. Sin embargo, a 40 N, las dispersiones con concentraciones inferiores al 3.3 % en peso presentaron un peor comportamiento de fricción a lo largo del régimen de lubricación mixta/HD. Una concentración más alta (del 6.0 % en peso) fue capaz de soportar con éxito esta carga normal, dentro de todo el rango de velocidad de deslizamiento estudiado, disminuyendo el coeficiente de fricción a 40 N, para ambas nanoarcillas. Por lo tanto, puede concluirse que estas nanoarcillas, al 6.0 % en peso, pueden actuar como aditivos antifricción bajo cargas normales elevadas y podrían evitar un contacto excesivo entre asperezas, reduciendo así el desgaste.

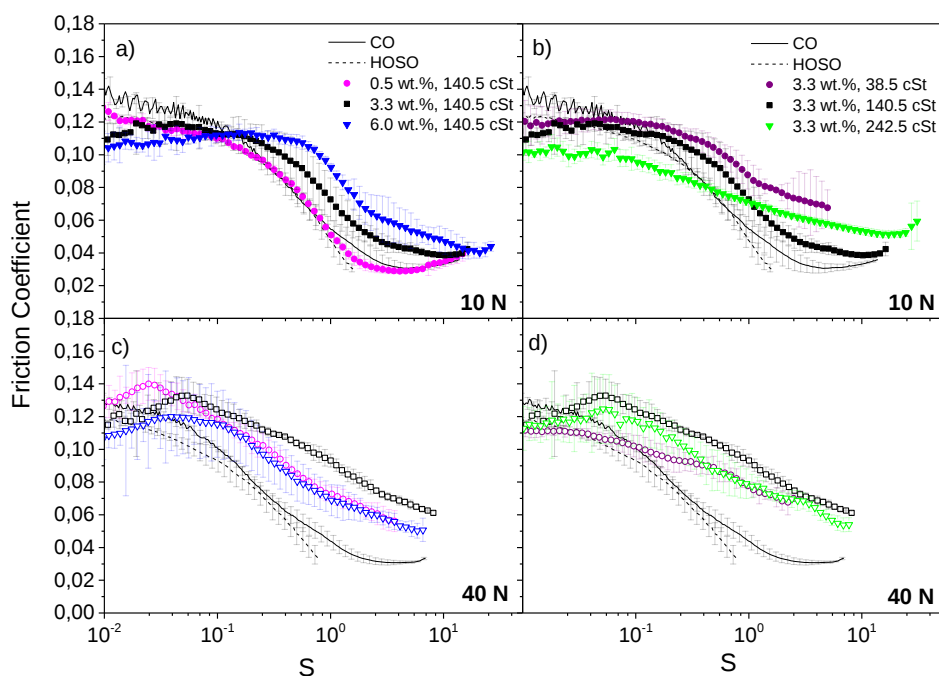


Figura 5.2. Curvas de Stribeck para dispersiones de Cloisite 15A, en función de la concentración (a y c), y en función de la viscosidad del aceite base (b y d), a 10 N (arriba) y a 40 N (abajo).

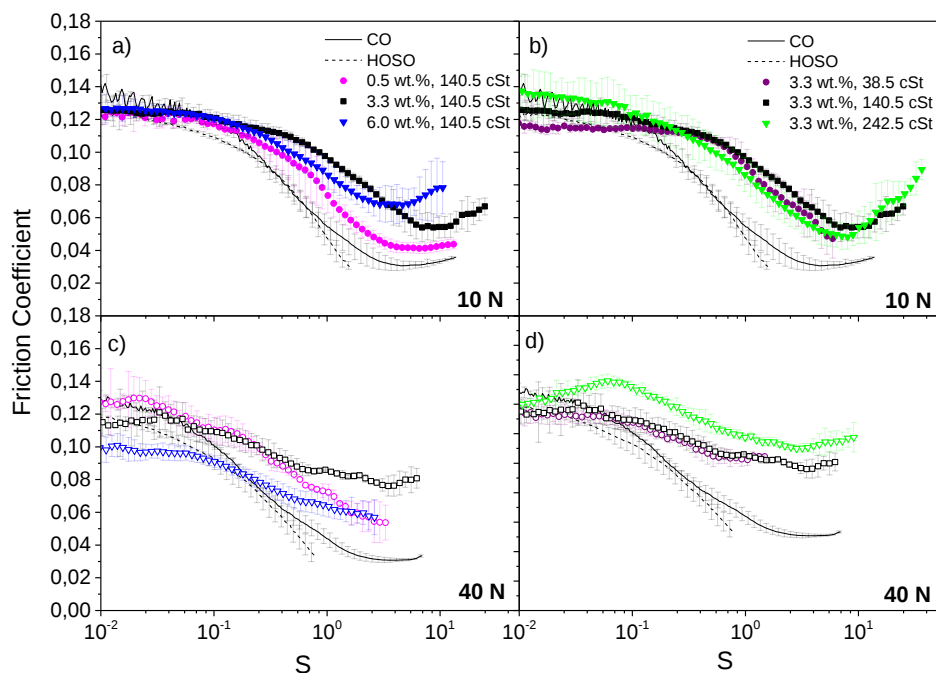


Figura 5.3. Curvas de Stribeck para dispersiones de Pangel B20, en función de la concentración (a y c), y en función de la viscosidad del aceite base (b y d), a 10 N (arriba) y a 40 N (abajo).

El desgaste producido, evaluado a alta carga normal (40 N), puede observarse en la Tabla 5.1. El coeficiente de fricción se redujo significativamente a 40 N por el efecto de la viscosidad del aceite y la alta concentración de nanoarcilla dentro de la región de lubricación mixta. Para Cloisite 15A, la combinación de 3.3 % en peso de arcilla con una viscosidad de aceite de 242.5 cSt (sólo aceite de ricino) permitió lograr una importante reducción en el coeficiente de fricción, seguida de la dispersión con concentración al 6.0 % en peso y viscosidad del aceite base de 140.5 cSt, que también presentó un diámetro más reducido de la huella de desgaste. Se obtuvieron diámetros de huella de desgaste de 347 ± 55 y 642 ± 37 μm , respectivamente. El primero mostró una reducción de hasta un 66 % en relación con la huella obtenida únicamente con aceite de ricino, en las mismas condiciones. Para el caso de la Pangel B20, se observaron reducciones significativamente mayores en los diámetros de la huella de desgaste, en función de la concentración de nanoarcilla, incluso empleando aceites base con baja viscosidad. Así, se logró una disminución significativa de 893 ± 51 a 285 ± 10 μm cuando se aumentó la concentración del 0.5 al 6.0 % en peso, mientras se mantenía constante la viscosidad del aceite base en 140.5 cSt (Tabla 5.1).

Tabla 5.1. Diámetros de huella de desgaste obtenidos empleando una velocidad constante de 16 mm/s, y una carga normal de 40 N, para las formulaciones estudiadas.

Conc. nanoarcillas (% en peso)	Viscosidad aceite base (cSt)	Cloisite 15A D (μm)	Pangel B20 D (μm)
3.3	140.5	790 $\pm$ 60	505 $\pm$ 25
3.3	140.5	857 $\pm$ 28	669 $\pm$ 26
6.0	140.5	642 $\pm$ 37	285 $\pm$ 10
0.5	140.5	1024 $\pm$ 57	893 $\pm$ 51
3.3	242.5	347 $\pm$ 55	315 $\pm$ 19
3.3	38.5	839 $\pm$ 43	378 $\pm$ 18
5.2	212.6	953 $\pm$ 66	338 $\pm$ 50
5.2	68.4	893 $\pm$ 72	298 $\pm$ 10
1.3	212.6	747 $\pm$ 64	607 $\pm$ 66
1.3	68.4	848 $\pm$ 86	445 $\pm$ 19

Estos resultados mostraron que la sepiolita Pangel B20 produjo una reducción importante en el diámetro de la huella de desgaste, revelando así su potencial como aditivo antidesgaste, en formulaciones ecolubricantes, mientras que Cloisite 15A demostró tener propiedades que mejoran la fricción (Figura 5.4), sobre todo, en combinación con el aceite de ricino. Se estimó que estas propiedades antidesgaste y mejoradoras de la fricción estaban influenciadas tanto por la concentración de nanoarcilla como por la viscosidad del aceite.

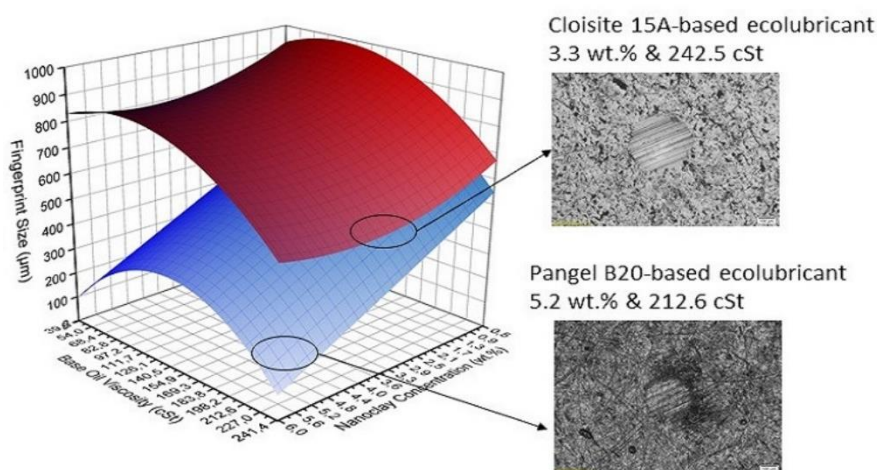


Figura 5.4. Superficie de respuesta para el desgaste producido, en función de la concentración de nanoarcilla y la viscosidad del aceite base.

Este estudio se encuentra completo en la siguiente publicación:

Título de la publicación / Contribution title:

“Influence of the Nanoclay Concentration and Oil Viscosity on the Rheological and Tribological Properties of Nanoclay-Based Ecolubricants”

Samuel D. Fernández-Silva¹, Moisés García-Morales¹, Charlène Ruffel², Miguel A. Delgado-Canto¹

¹Centro de Investigación en Tecnología de Productos y Procesos Químicos (Pro2TecS), Departamento de Ingeniería Química, Campus de “El Carmen”, Universidad de Huelva, 21071 Huelva, España.

²Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques (ENSIC), Université de Lorraine, 54000 Nancy, France

Published in: Lubricants

Publisher name: Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI AG)

Editors: Dr. Nicholas John Morris and Dr. Patricia Johns-Rahnejat

Volume 9, Issue 1, Article number 8.

January 2021

DOI: 10.3390/lubricants9010008

E-ISSN: 2075-4442

Journal Impact Factor (2021): 3.584



lubricants

JCR Category rank:

ENGINEERING, MECHANICAL

Year	Rank	Quartile	Percentile
2021	45/137	Q2	67.52

Article

Influence of the Nanoclay Concentration and Oil Viscosity on the Rheological and Tribological Properties of Nanoclay-Based Ecolubricants

Samuel D. Fernández-Silva ¹ , Moisés García-Morales ¹ , Charlene Ruffel ² and Miguel A. Delgado ^{1,*} 

¹ Centro de Investigación en Tecnología de Productos y Procesos Químicos (Pro2TecS), Departamento de Ingeniería Química, Campus de “El Carmen”, Universidad de Huelva, 21071 Huelva, Spain; samuel.fernandez@diq.uhu.es (S.D.F.-S.); moises.garcia@diq.uhu.es (M.G.-M.)

² Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques (ENSIC), Université de Lorraine, 54000 Nancy, France; ruffel.charlene@gmail.com

* Correspondence: miguel.delgado@diq.uhu.es

Abstract: This manuscript describes a rheological and tribological study carried out on eco-friendly lubricants. These ecolubricants were made up of nanoclays as dispersed phase (a layered nanosilicate (montmorillonite Cloisite 15A) and a fiber-like nanoclay (sepiolite Pangel B20)) and vegetable-based oil as continuous phase (castor oil (CO), high oleic sunflower oil (HOSO) and their mixtures). A series of nanoclay-based ecolubricants were prepared by varying both nanoclay concentration and base oil, and thus, its viscosity. Friction and wear behaviors were assessed by using a ball-on-three plates tribometer cell. The results showed that the fiber-like sepiolite Pangel B20 yielded an important reduction in the wear scar diameter, thus revealing its potential as anti-wear and load-carrying additive in ecolubricant formulations, while Cloisite 15A proved to have friction improving properties. These anti-wear and friction reducing properties were found to be influenced by both nanoclay concentration and oil viscosity.

Keywords: ecolubricants; friction coefficient; wear; nanoclays; sepiolite; castor oil



Citation: Fernández-Silva, S.D.; García-Morales, M.; Ruffel, C.; Delgado, M.A. Influence of the Nanoclay Concentration and Oil Viscosity on the Rheological and Tribological Properties of Nanoclay-Based Ecolubricants. *Lubricants* **2021**, *9*, 8. <https://doi.org/10.3390/lubricants9010008>

Received: 6 November 2020

Accepted: 4 January 2021

Published: 8 January 2021

Publisher’s Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Lubricants are extended and important industrial products composed of 70–93% base stocks (mineral, synthetic, or vegetable oil) and 7–30% additives which are intended to improve some of the base oil’s properties or add new properties [1]. Lubricants are used in a great deal of fields and types of machinery in order to reduce friction and wear, facilitate the dissipation of heat released in the contact surfaces, and protect mating surfaces from the surrounding environment (contaminants, humidity, etc.). The worldwide demand for lubricants is very high, around 45.4 million metric tons in 2019, with annual growth of 2% since 2012 [2].

In the twentieth century, many improvements and developments took place in the lubricants field, such as improvements in the refining process of mineral oils, development of additives, and generation of synthetic lubricants, among others. However, the extended use of lubricants has provoked serious consequences to the environment because they pollute waterways, soils, and air [3]. In fact, half of the used lubricants are piled up in the environment [1]. Thus, the global concern over the environmental pollution issue has led to a growing interest in the use of renewable resources in the fields of lubricants. Moreover, stricter environmental regulations, such as the European standards Ecolabel, REACH, etc., have emerged with the aim to promote production of more environmentally friendly lubricants. Even though the ecological lubricants market increases by 10% every year, it does still represent only 1% of the global lubricant market [1].

Most ecological lubricants are made from vegetable oils. The availability and relatively low cost of vegetable oils makes them one of the most essential sustainable resources for

ecolubricants [4]. Apart from being biodegradable and nontoxic, vegetable oils have excellent lubricity, high viscosity index, high flash point, and very low volatility. Despite that, vegetable oils oxidize easily, have a limited range of viscosity, and poor properties at low temperatures [4,5]. Castor oil and high oleic sunflower oil are potentially applicable as lubricant base oils. Castor oil is a non-edible crop, showing good performance at low temperatures, low volatility, high kinematic viscosity, and excellent lubrication properties, thanks to Van der Waals interactions and hydrogen bonds among the ricinoleic fatty acid molecules [6,7]. High-oleic sunflower oil has low volatility and suitable thermal resistance at high temperatures in comparison with other vegetable oils, such as soybean, sunflower, rapeseed, etc. [8].

The use of nanoparticles in lubricants have been shown to result in great improvements. As Lee et al. and Ghaednia and Jackson pointed out, nanoparticles may play different roles on the lubrication process. Thus, they can produce a protective film in contact surfaces and have rolling, mending, and polishing effects [9,10]. Many studies have highlighted their capacity to reduce friction and their anti-wear properties, with demonstrated friction reduction of around 70% and wear volume reduction up to 75% [11]. Several kinds of nanoparticles were added to lubricants to improve their extreme pressure, anti-wear, and friction properties, to name a few. Prominent among these have been the friction reduction and anti-wear properties of metals, such as Fe, Cu, and Co [12,13], and metallic oxide nanoparticles, such as CuO, ZnO, TiO₂, SiO₂, or Al₂O₃ [14–17]. In addition, the anti-wear, antifriction, and load carrying properties of castor oil were significantly improved with the addition of hybrid nano oxides like CeO₂ and polytetrafluoroethylene nanoparticles [18–20]. Li et al. demonstrated that small quantities of graphene additives could diminish friction and wear scars in steel/steel metal contacts [21]. Zhao et al. combined the best of both, nanographene sheets and a metal oxide, to reduce friction and wear [22]. Nanoclays have recently received much attention due not only to their capacity to reduce friction and wear, but also to their wide range of shapes and sizes [23]. With that said, Chizhik et al. and Singh & Bhowmick, who performed different studies with nanoclays, such as bentonite and muscovite, observed a significant decrease in both friction and wear [24,25]. However, all these nanoparticles may have competitive effects [10]. On the one hand, they can reduce contact area which leads to a reduction of wear; on the other hand, they may generate friction due to their own contact with surfaces [10]. Moreover, the effects provoked by nanoparticles depend, among other factors, on their concentration, size distribution, size, shape, and hardness [3], and also on the environment, that is, the lubricant to which they are applied, and the load [10].

A great variety of nanoclays can be found as commercial materials. Phyllosilicates (layered nanosilicates) are the main category and include, among many others, montmorillonite, bentonite, and halloysite clay minerals. In contrast, sepiolites, showing fiber-like structures, are not really layered nanosilicates since their blocks are not sheets but ribbons forming an open channel similar to that of zeolites [26].

This study looks into the effects provoked by the addition of two types of nanoclays, a layered nanosilicate (Cloisite 15A) and a fiber-like sepiolite (Pangel B20), on the rheological and tribological properties of vegetable-based ecolubricants. Friction reduction properties and anti-wear effect of these nanoparticles were analyzed according to a central composite rotatable experimental design, based on both nanoclay concentrations and oil viscosity. The study has demonstrated the positive effect of these nanoclays on reducing friction and wear under certain lubrication conditions.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

The commercial nanoclays, Cloisite 15A and Pangel B20, were selected for this study. Cloisite 15A is an organically modified nanoclay, in which the sodium ions (in the inter-layer gallery) are replaced with quaternary ammonium salt ions in order to improve its dispersibility in organophilic media. The organic part of the modifier was 2Me2HT (Me: methyl and HT: hydrogenated tallow (≈ 65 wt.% c18; ≈ 30 wt.% c16; ≈ 5 wt.% c14)). It is

a layered montmorillonite with an interlayer distance of 31.5 Å, formed by two tetrahedral sheets of silicon and oxygen, and one octahedral sheet of silicon and aluminum in between [27]. Cloisite 15 A was supplied by Southern Clay Products (USA). Pangel B20 is a natural fiber-like sepiolite. Every fiber unit is composed of a sandwich-like structure of 2:1 tetrahedral sheets of silicon and oxygen (silica) and an interlayered octahedral sheet of magnesium oxide hydroxide. Oxygen atoms in the octahedral sheets are coordinated with magnesium cations and water to form ribbons. These units bundle to form a fiber-like structure with open channels of $3.7 \text{ Å} \times 10.6 \text{ Å}$. Due to the open structure, Si-OH groups remain in the borders of the silica, thus coordinating with water groups [26,28,29]. Pangel B20 was provided by Tolsa (Madrid, Spain).

Castor oil (CO), with dynamic viscosity at 25 °C of 0.59 Pa·s, was purchased from Guinama (Spain); and high oleic sunflower oil (HOSO) with 85 wt.% oleic acid and dynamic viscosity at 25 °C of 0.068 Pa·s, was kindly donated by “Instituto de la Grasa”, CSIC (Spain). The respective viscosities of the oils were 242.5 cSt for CO and 38.5 cSt for HOSO at 40 °C. Basic properties and compositional details of castor oil and HOSO can be found elsewhere [6,7].

2.2. Experimental Design for the Nanoclay-Based Ecolubricants Formulation

The formulations of the ecolubricants used in this study were carried out according to a central composite rotatable experimental design (also called Box–Wilson design), with two factors at five levels based on the response surface methodology (RSM), where the value of α was ± 1.414 [30]. Ten dispersions were prepared, with nanoclays concentrations ranging from 0.5 to 6 wt.% and dispersing medium kinematic viscosities ranging from 38.5 to 242.5 cSt at 40 °C, by preparing mixtures of both base oils, CO and HOSO. These mixtures were prepared according to the mixing rule described in Quinchia et al. [7]. Figure 1 shows the normalized values of both independent variables.

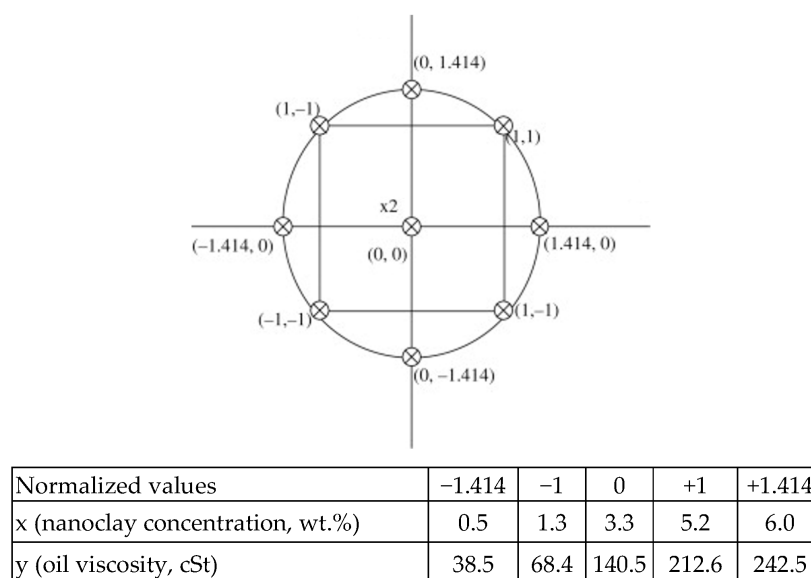


Figure 1. Central composite design with two variables (nanoclay concentration and oil viscosity) and the correspondence between experimental and normalized values of the variables studied (response surface methodology (RSM) analysis).

2.3. Nanoclay-Based Ecolubricants Preparation

“As-received” nanoclays were used in the preparation of the dispersions studied, according to a two-step protocol as reported by Maheswaran and Sunil [31]. The corresponding amount of nanoclay was dispersed in around 30 g of oil by using a small magnetic stirrer at 45 °C for 45 min. Afterwards, the samples were sonicated for 45 min in a Power Sonic 405 sonication bath at its maximum power, taking care not to surpass 50 °C. Finally,

samples were cooled down to room temperature. In all cases, visual inspection allowed the conclusion that the dispersion quality was very good.

2.4. Nanoclay-Based Ecolubricants Characterization

The viscous flow behavior of the nanoclay-based ecolubricants was performed in a Physica MCR 301 (Anton Paar, Ostfildern-Schornhausen, Germany) rheometer at 25 °C, using a serrated plate–plate geometry (25 mm diameter, 1 mm gap) in order to avoid the so-called “wall-slip” phenomenon. The dynamic viscosity of these dispersions was measured within a shear rate range of 0.01–100 s^{−1}. At least two replicates of each test were done on fresh samples.

A Physica MCR 501 rheometer coupled to a ball-on-three plates tribology cell was used in order to determine the friction coefficient, defined as the ratio between the friction force measured by the rotational rheometer and the applied normal force. This tribological device was composed of a lower part with three 45° pitched steel plates (C45E-1.1191, hardness 25–30 HRC) and an upper part which sustains a fixed 12.7 mm 100Cr6 bearing ball [32]. The ball bearing was fixed in order to avoid rolling, thus allowing the tests to be performed under pure sliding friction conditions. The evolution of the friction coefficient was monitored every 3 s under a rotational speed sweep (1–500 rpm) at 10–40 N normal force (0.81–1.29 GPa Hertzian pressure), for 300 s and at room temperature. At least four replicates were carried out on fresh samples, and data shown have statistically significant values. Each test was run on new plates and ball bearings.

Wear was evaluated at a normal load of 40 N and a constant rotational speed of 40 rpm (sliding velocity of 16 mm/s) for 1800 s at room temperature. The friction coefficient was registered every 9 s. At least three replicates were carried out on fresh samples, and data shown have statistically significant values. All steel plates were properly cleaned with ethanol and dried at ambient conditions before performing the test. Both morphology and diameter of wear scars in the plates were examined by using an optical microscope, model Olympus BX52 (Tokyo, Japan), equipped with an Olympus C5050Z camera (Tokyo, Japan) and an objective of 4x. All optical measurements were carried out in duplicate.

3. Results and Discussion

3.1. Viscous Flow Behaviour of Nanoclay-Based Ecolubricants

Steady-state viscous flow tests revealed that most of the nanoclay-based dispersions studied behaved as shear-thinning fluids, i.e., viscosity decreases with increasing shear rate. Only the samples prepared with the organically modified nanoclay (Cloisite 15A) at concentrations equal to or lower than 1.3 wt.%, specifically the (−1, +1), (−1.414, 0), and (−1, −1) samples, maintained their Newtonian behavior within the entire shear rate range studied, no matter the oil viscosity used. Conversely, Cloisite 15A concentrations equal to or higher than 3.3 wt.% always turned the Newtonian viscous flow behavior of the vegetable oils studied, both pure and their mixtures, into Non-Newtonian. In the case of Pangel B20, all the formulations studied presented a shear-thinning behavior.

The pseudoplastic character shown by the Pangel B20-based dispersions was more remarkable than that for Cloisite 15A and deviated noticeably from the Newtonian behavior. As it was previously pointed out by Martín-Alfonso et al., the values of the flow index of gel-like dispersions based on sepiolite and castor oil were quite close to zero [33]. This is a typical viscous flow behavior that characterizes fiber-like nanoclays due to their capacity to form percolated networks, as reported in Kuznetsov et al. [34]. In fact, all samples prepared with the natural fiber-like sepiolite (Pangel B20) within the whole concentration range studied behaved as semisolid fluids at very low shear rates, similar to the yielding flow behavior observed for traditional lubricating greases [35], showing a shear-thinning response in the low and moderate shear rate region. In the high shear rate region, a tendency to reach a limiting viscosity was observed. At low shear rates, the nanoparticles form structures that offer resistance to flow. Thus, the dispersions viscosity is greatly affected by the nanoclay concentration [28,33]. Superior thickening properties may be

attributed to Pangel B20 due to the structural skeleton and entanglements formed by the sepiolite fibers [36]. At high shear rates, the nanoparticles tend to line up in the flow direction and the nanoclays behave as noninteracting dispersed medium into the vegetable oil [37]. Thus, the viscous flow behavior of the pseudoplastic dispersions were fairly well fitted by the Sisko model (Equation (1)) with R^2 values above 0.99:

$$\eta = \mu_{\infty} + K \cdot \dot{\gamma}^{n-1}, \quad (1)$$

with μ_{∞} being the high shear rate limiting viscosity (Pa·s), K being the consistency index (Pa·sⁿ), and n being the flow index. Values of these parameters can be seen in Table 1. For the sake of including the three above formulations showing Newtonian behavior into the experimental design, a value of 1 was assigned to n, while K is, in actuality, the Newtonian viscosity (it does not exist as μ_{∞}).

Table 1. Rheological behavior at 25 °C for the Cloisite 15A and Pangel B20-based dispersions studied, and their Sisko model fitting parameter values.

Sample	Nanoclay Concentration (wt.%)	Base Oil Viscosity (cSt)	Cloisite 15A			Pangel B20			RB *	μ_{∞} (Pa·s)
			RB *	K (Pa·s ⁿ)	n	RB *	K (Pa·s ⁿ)	n		
0, 0A	3.3	140.5	P	1.287	0.428	0.346	P	33.572	0.111	0.529
0, 0B	3.3	140.5	P	1.215	0.516	0.299	P	29.523	0.095	0.650
+1.414, 0	6.0	140.5	P	9.548	0.115	0.559	P	88.232	0.124	0.224
−1.414, 0	0.5	140.5	N	0.314	1	−	P	0.171	0.560	0.280
0, +1.414	3.3	242.5	P	0.756	0.727	0.656	P	31.252	0.136	0.772
0, −1.414	3.3	38.5	P	1.361	0.206	0.106	P	28.246	0.054	0.126
+1, +1	5.2	212.6	P	2.049	0.418	0.745	P	63.299	0.124	0.853
+1, −1	5.2	68.4	P	4.187	0.166	0.217	P	47.638	0.056	0.295
−1, +1	1.3	212.6	N	0.638	1	−	P	1.976	0.212	0.602
−1, −1	1.3	68.4	N	0.186	1	−	P	2.834	0.222	0.146

* RB: Rheological behavior; P: Pseudoplastic; N: Newtonian.

As Delgado et al. reported, the values of the flow index, n, provide information about the viscous flow behavior dependence on shear, due to the induced orientation of the nanoclays particles in the continuous medium [38]. In this sense, it is noteworthy that all Pangel B20-based dispersions showed very low flow index (n) values, which is an unequivocal sign of their shear-thinning behavior. Figure 2 shows the response surface of the flow index and the statistical model obtained from multiple regression, as a function of nanoclay concentration and oil viscosity. As can be observed, the response surface methodology has revealed that the flow index of the Cloisite 15A-based dispersions presents an indirect dependence on nanoclay concentration and a direct dependence on oil viscosity. In contrast, the oil viscosity did not have any effect on the flow index of the Pangel B20-based samples. In this sense, it is noteworthy that such an effect could have been hampered by the structural skeleton formed by the fiber-like sepiolites as compared to the layered nanosilicates (Cloisite 15A). In fact, the Pangel B20 enhanced capacity to form percolated networks, involving both lower flow index values and their higher dependence on nanoclay concentration. In addition, the steric interactions among fiber-like sepiolite nanoparticles led, as compared to Cloisite 15A-based dispersions, to much higher viscosities within the shear rate studied.

The consistency index, which is the value of the dynamic viscosity at a shear rate of 1 s^{-1} , only depends directly on nanoclay concentration for both nanoclays (Figure 3). These results are in agreement with other semi-solid lubricants, such as those previously reported for lithium lubricating greases by Delgado et al. [38]. Moreover, the stronger physical entanglements among Pangel B20 nanofibers yielded much higher values of consistency index (Table 1), up to 25 times higher than those obtained with Cloisite 15A.

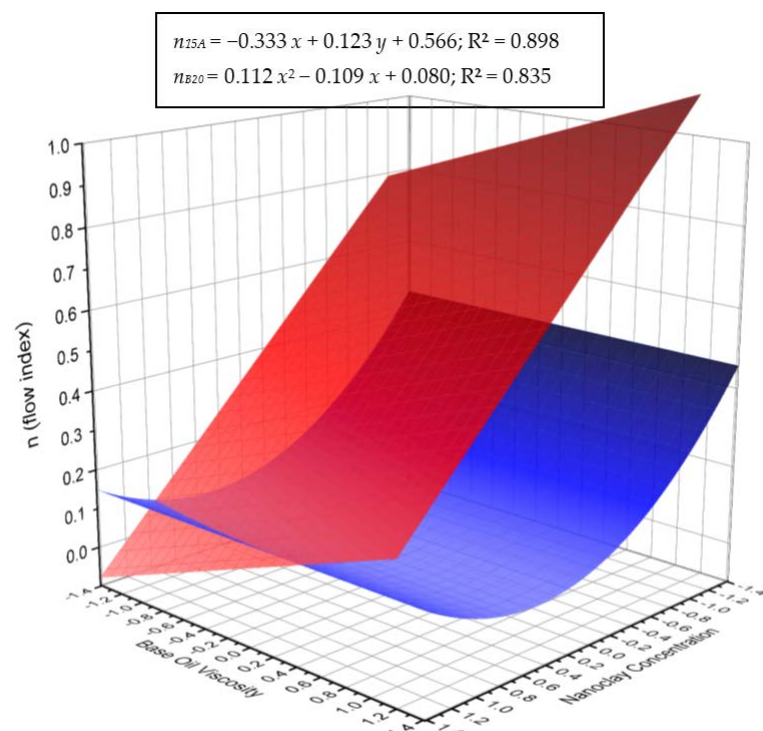


Figure 2. Response surface of the flow index (n) for Cloisite 15A (red) and Pangel B20 (blue) based dispersions as a function of normalized nanoclay concentration (x) and base oil viscosity (y).

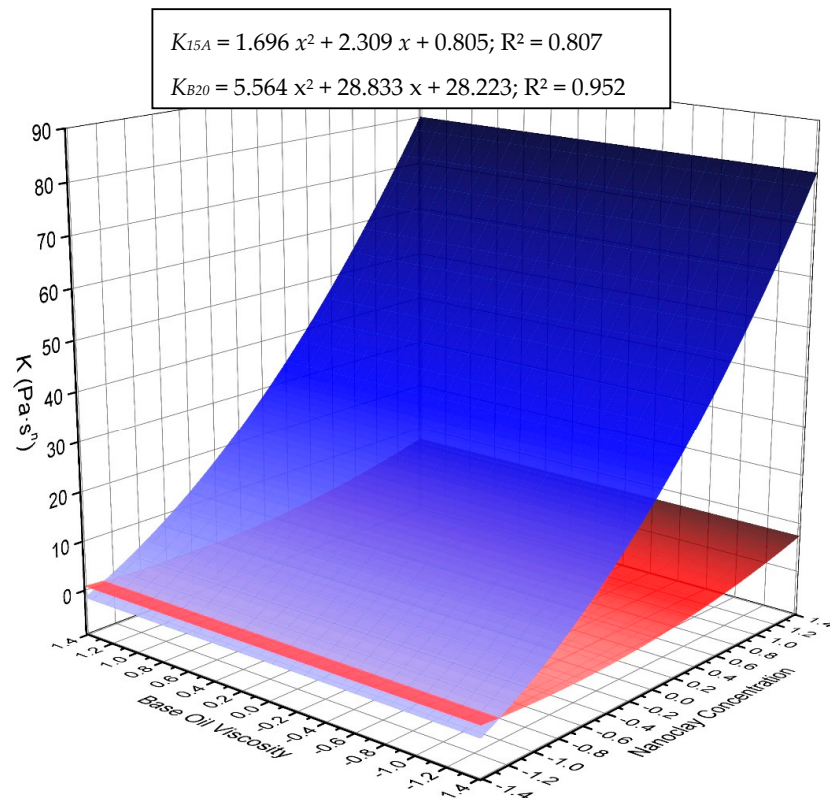


Figure 3. Response surface of the consistency index (K) for Cloisite 15A (red) and Pangel B20 (blue) based dispersions as a function of normalized nanoclay concentration (x) and base oil viscosity (y).

Finally, special attention was paid to the high shear rate-limiting viscosity. As Delgado et al. highlighted, the values of some rheological parameters extrapolated at high shear rates could be used to link rheological and tribological parameters, such as the friction coefficient under mixed lubrication conditions [39]. Thus, Figure 4 shows the linear statistical models obtained from multiple regression and their corresponding response surface for the dynamic viscosity at 100 s^{-1} (representative of the high shear rate-limiting viscosity) as a function of both nanoclay concentration and base oil viscosity. For both variables, a direct relationship was found. The major contribution of concentration on the dynamic viscosity at 100 s^{-1} of Pangel B20 was noteworthy. On the contrary, the oil viscosity is the variable which mainly affects the high shear rate-limiting viscosity in the case of Cloisite 15A. Despite the microstructure collapse, which is expected at a high shear rate [38,39], the Pangel B20 sepiolite may have retained a part of the physical interactions among its fibers, thereby enhancing the high shear rate-limiting viscosity in comparison with the layered montmorillonite (Cloisite 15A). In consequence, the Cloisite 15A nanoclay yielded a lower dependence of the high shear rate-limiting viscosity on concentration, as corroborated by a lower value of the coefficient associated to the x-variable in the linear regression model (0.126) as compared to Pangel B20 (0.532).

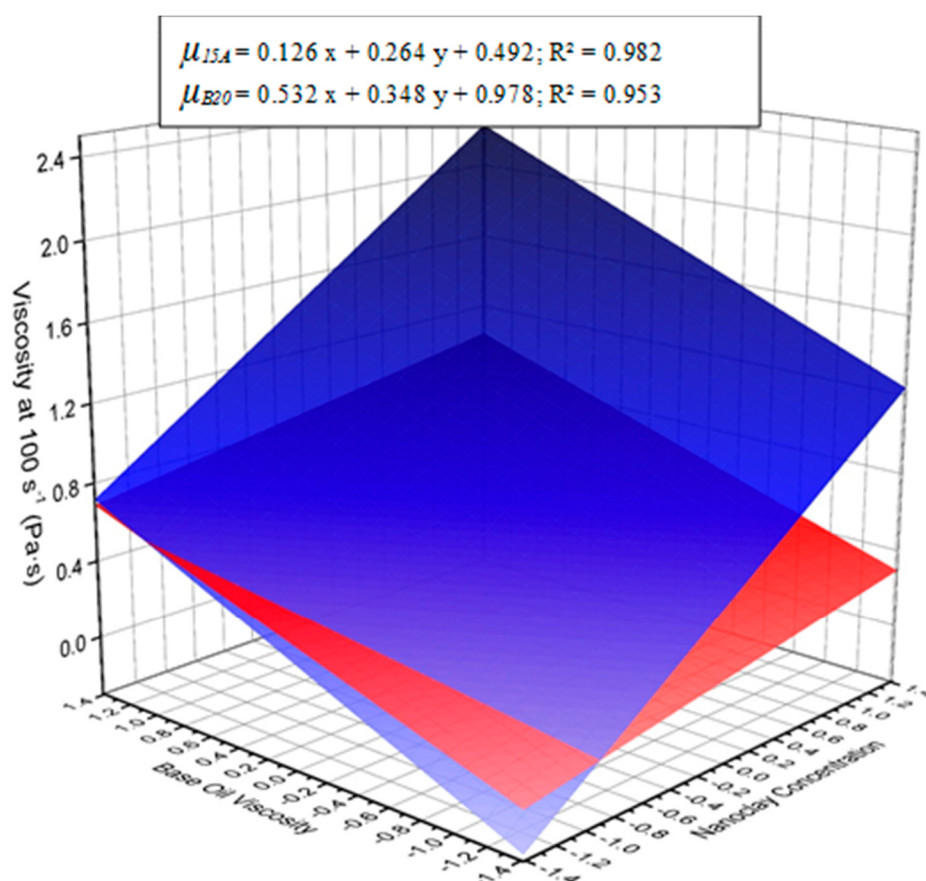


Figure 4. Response surface of the dynamic viscosity at 100 s^{-1} for Cloisite 15 A (red) Pangel B20 (blue) based dispersions as a function of the normalized nanoclay concentration (x) and base oil viscosity (y).

3.2. Friction Analysis of Nanoclay-Based Ecolubricants

In this section, the lubrication performance of the nanoclay-based ecolubricants studied were analyzed. Figures 5 and 6 depict, for Pangel B20 and Cloisite 15A, respectively, the variation of the friction coefficient with the Stribeck parameter ($S = u \cdot \mu_{\infty} / F_N$, where u is the sliding velocity (mm/s); μ_{∞} is the high shear rate-limiting viscosity from the Sisko model (Pa·s); and F_N is the axial force (N)) as a function of both nanoclay concentration and oil viscosity. The friction analysis was done under axial forces of 10 and 40 N, which

mean Hertzian pressures on each plate of 0.57 and 0.91 GPa, respectively, within a wide range of sliding velocity. According to Gonçalves et al. [40], the dimensionless Stribeck parameter, S , “normalizes” the abscissa of the curves, thus enabling direct comparison of the coefficients of friction of different lubricants when tested with the same surface’s geometry, roughness, and material, while taking into account the operating conditions (u ; F_N) and the nanoclay-based lubricant properties at the average operating temperature of the test. In general, the evolution of the friction coefficient with the S parameter fitted a Stribeck-like curve, with a well-defined transition from a boundary to hydrodynamic lubrication regime. Significant differences between the friction curves were appreciated, both throughout the sliding velocity range tested and at the two normal loads applied.

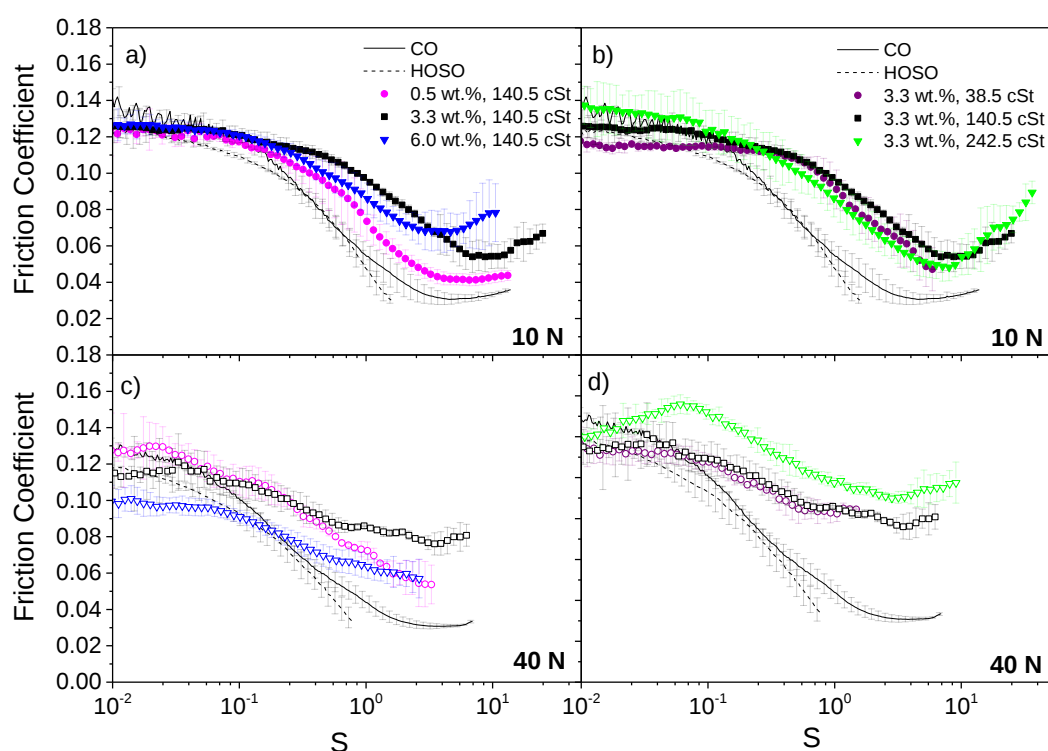


Figure 5. Evolution of the friction coefficient with the sliding velocity for Pangel B20-based dispersions at 25 °C as a function of nanoclay concentration (a,c) and oil viscosity (b,d), at 10 N ((a,b) solid symbols) and 40 N ((c,d) empty symbols). Both neat vegetable oils curves were introduced as reference.

Figures 5a,c and 6a,c shows the variation of the friction coefficient with sliding velocity within the normal load range studied for nanoclay-based ecolubricants made up of an oil mixture with a viscosity of 140.5 cSt and nanoclay concentrations of 0.5, 3.3, and 6.0 wt.%. Figures 5 and 6 refer to the Pangel B20 and Cloisite-based ecolubricants, respectively. At 10 N, all these dispersions showed values of the friction coefficient on the boundary friction regime around 0.13 for Pangel B20, and 0.11 for Cloisite 15A, regardless of the nanoclay concentration. When the fluid friction became increasingly important, i.e., along the mixed/EHD lubrication regime, lower nanoclay concentrations yielded a more significant reduction in the friction coefficient values as the sliding velocity was increased, despite its lower high shear rate-limiting viscosity. Therefore, a concentration as low as 0.5 wt.% of these nanoclays resulted in improved mixed and fluid friction at 10 N, comparable to the neat vegetable oils. On the other hand, the application of 40 N led to significant worsening of the friction behavior along the mixed/EHD lubrication regime, becoming more important with decreasing nanoclay concentration, i.e., for nanoclay concentrations equal to and lower than 3.3 wt.%. It is worth pointing out that a higher concentration was able to successfully withstand the highest normal load applied, within the entire sliding

velocity range studied. In this sense, the highest concentration used of these nanoclays, 6.0 wt.%, mitigated the adverse effect provoked by the application of the highest normal load on the friction coefficient, thus yielding more similar friction curves at 10 and 40 N, and the lowest friction coefficient in the boundary friction region. Thus, Pangel B20 provoked a reduction of 25% of the friction coefficient at the boundary region. We therefore conclude that these nanoclays, at 6.0 wt.%, may act as friction improvers at high normal load and might prevent the mating surfaces from excessive contact between asperities, thereby reducing wear [25,27,41], as it is shown below.

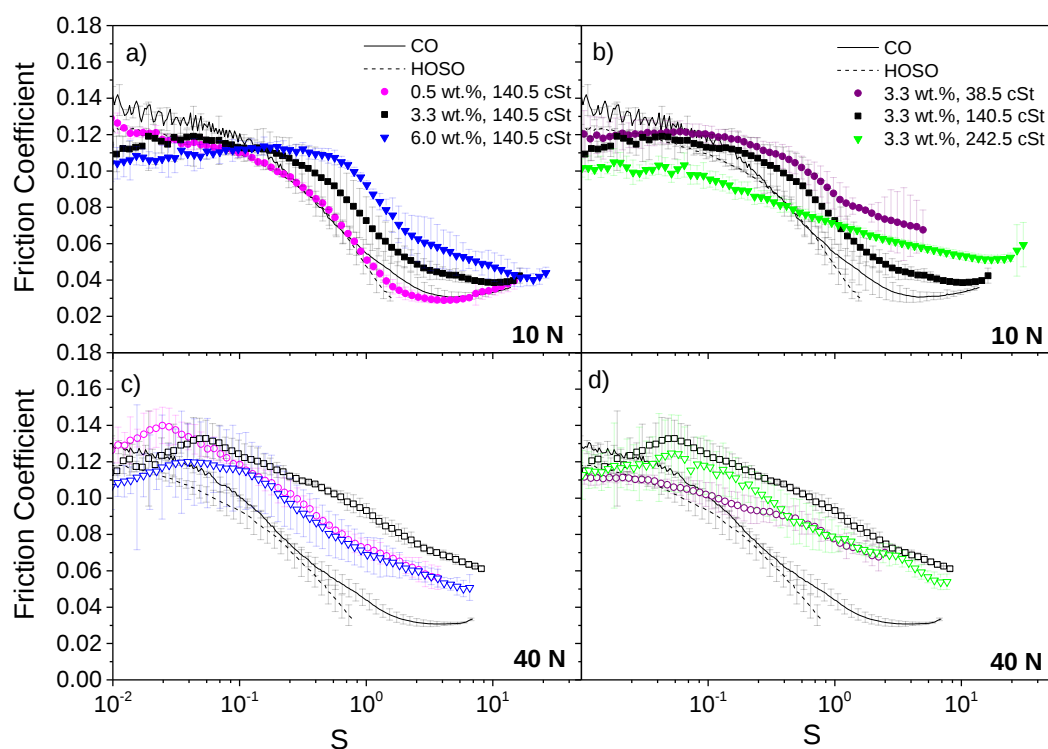


Figure 6. Evolution of the friction coefficient with the sliding velocity for Cloisite 15A-based dispersions at 25 °C as a function of nanoclay concentration (a,c) and oil viscosity (b,d), at 10 N ((a,b) solid symbols) and 40 N ((c,d) empty symbols). Both neat vegetable oils curves were introduced as reference.

Different mechanisms have been proposed in the literature in order to describe the acting of these nanoclays on the friction process. Regarding the Cloisite 15A, due to their weakly bound layered structure, the nanoclay platelets will easily shear and enhance the frictional response once in contact [25]. In this sense, lower friction coefficients were obtained with Cloisite 15A under mixed and fluid friction conditions. In addition, the interacting forces between layers can be broken under both the high load and the friction heat, which is known as exfoliation [24]. This action releases numerous smaller particles that can be adsorbed onto the metal surface, reducing its effective roughness but increasing the real contact area [41,42]. Consequently, much higher friction coefficients were observed for Cloisite 15A at 40 N than at 10 N. In contrast, the sepiolite Pangel B20 may act like other fiber-like nanoparticles, yielding a more viscous lubricant film as discussed above, and thus create a protecting tribofilm that effectively lowers metal–metal contact. In addition, they may provide a “rolling bearing” effect due to their tubular shape [43,44]. In general, it is worth emphasizing the good load-carrying capability demonstrated by these 6.0 wt.% nanoclay-based ecolubricants.

With respect to oil viscosity effect, Figures 5b,d and 6b,d show the variation of the friction coefficient with sliding velocity, within the normal load range studied, for nanoclay-based ecolubricants with 3.3 wt.% of nanoclay and oil viscosities of 38.5, 140.5, and 242.5 cSt. At 10 N, the 3.3 wt.% dispersions showed an improvement in the friction behavior

along the mixed/EHD lubrication regime for oil viscosities equal to and higher than 140.5 Pa·s. As expected, a higher oil viscosity enabled a thicker tribofilm, which contributed to separate the mating surfaces and to reduce the contact between asperities. This effect was drastically reduced at 40 N, for which no significant differences in the friction coefficient were found within the oil viscosity range studied.

3.3. Wear Analysis of Nanoclays-Based Ecolubricants

The wear scar analysis was performed under stationary friction tests, with a duration of 1800 s, within the mixed lubrication region (40 N, 16 mm/s). Mixed lubrication is known to be strongly influenced by the base oil and additive used, and also by the characteristics of the metal surface [45]. Therefore, the anti-wear properties of these nanoclays were examined as a combined effect of both nanoclay concentration and oil viscosity (following the above explained experimental design). For the sake of comparison, both wear scar diameter and friction coefficient of the two neat vegetable oils used were displayed in Figure 7. Wear scar diameters of $520.1 \pm 13 \mu\text{m}$ and $689 \pm 29 \mu\text{m}$ were found for CO and HOSO, respectively.

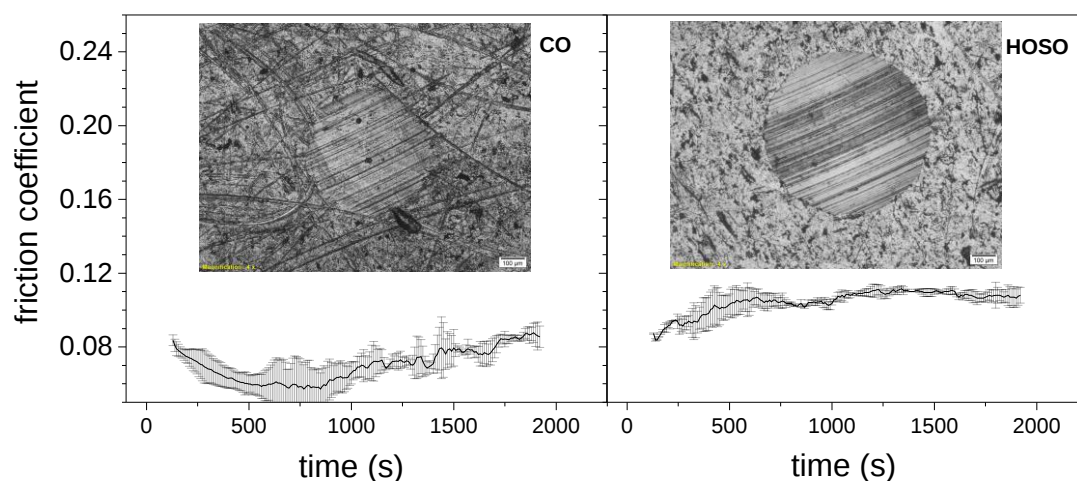


Figure 7. Wear scars and variation of friction coefficient during wear tests at constant sliding velocity of 16 mm/s and normal load of 40 N for castor and high oleic sunflowers oils. Friction coefficient dispersion along the test is displayed with the error bars.

Figures 8 and 9 show the variation of the friction coefficient and the wear scar obtained upon completion of the wear test. In general, the optical micrographs of wear scars on the steel plates revealed differences in the extent of wear, i.e., scar diameters, depending on both nanoclay concentration and oil viscosity. Moreover, the morphology of the mating surfaces suggested that the predominant wear mechanism was abrasion on the metal surface, with high-density furrows in the whole width of the diameter, in accordance with the existing literature [25,27,41]. In relation with friction behavior, in general, the friction coefficient at the very early stage of each experiment performed was seen to increase for the dispersions with the lowest oil viscosity but decreased for the others. Although the friction coefficients reached steady-state values in most of the cases, some nanoclay-based ecolubricants showed a monotonic increase in the friction coefficient with the time. In addition, the friction coefficients of 0.5 wt.% Pangel B20-based dispersions showed undesirable fluctuations along the test, probably due to failure in the stability or load-carrying capability of the lubricating film. In this sense, the largest wear scar diameters were appreciated for the nanoclay-based ecolubricants with the lowest concentration studied, 0.5 wt.%, for which wear scar diameters of $1024 \pm 57 \mu\text{m}$ and $893 \pm 51 \mu\text{m}$ were found for Cloisite 15A and Pangel B20, respectively (Figures 8 and 9 and Table 2). Both samples showed higher wear scar diameters than the neat vegetable oils studied.

Table 2. Wear scar diameters obtained from wear tests at constant sliding velocity of 16 mm/s and normal load of 40 N for all nanoclay-based dispersions studied.

Sample	Nanoclay Concentration (wt.%)	Oil Viscosity (cSt)	Cloisite 15A D (μm)	Pangel B20 D (μm)
0, 0A	3.3	140.5	790 ± 60	505 ± 25
0, 0B	3.3	140.5	857 ± 28	669 ± 26
+1.414, 0	6.0	140.5	642 ± 37	285 ± 10
−1.414, 0	0.5	140.5	1024 ± 57	893 ± 51
0, +1.414	3.3	242.5	347 ± 55	315 ± 19
0, −1.414	3.3	38.5	839 ± 43	378 ± 18
+1, +1	5.2	212.6	953 ± 66	338 ± 50
+1, −1	5.2	68.4	893 ± 72	298 ± 10
−1, +1	1.3	212.6	747 ± 64	607 ± 66
−1, −1	1.3	68.4	848 ± 86	445 ± 19

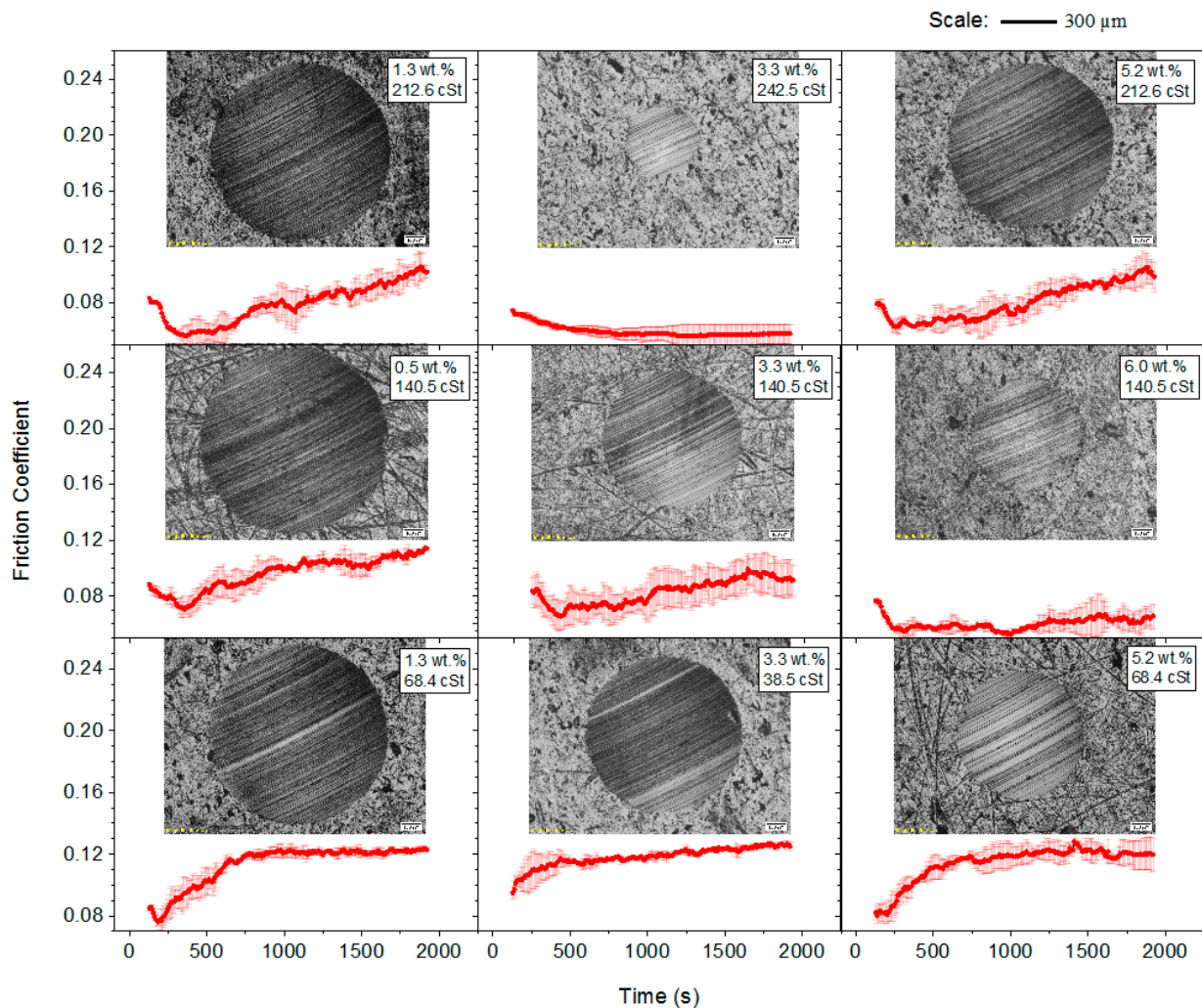


Figure 8. Wear scars and variation of friction coefficient during wear tests at constant sliding velocity of 16 mm/s and normal load of 40 N for Cloisite 15A. Friction coefficient dispersion along the tests are displayed with the error bars.

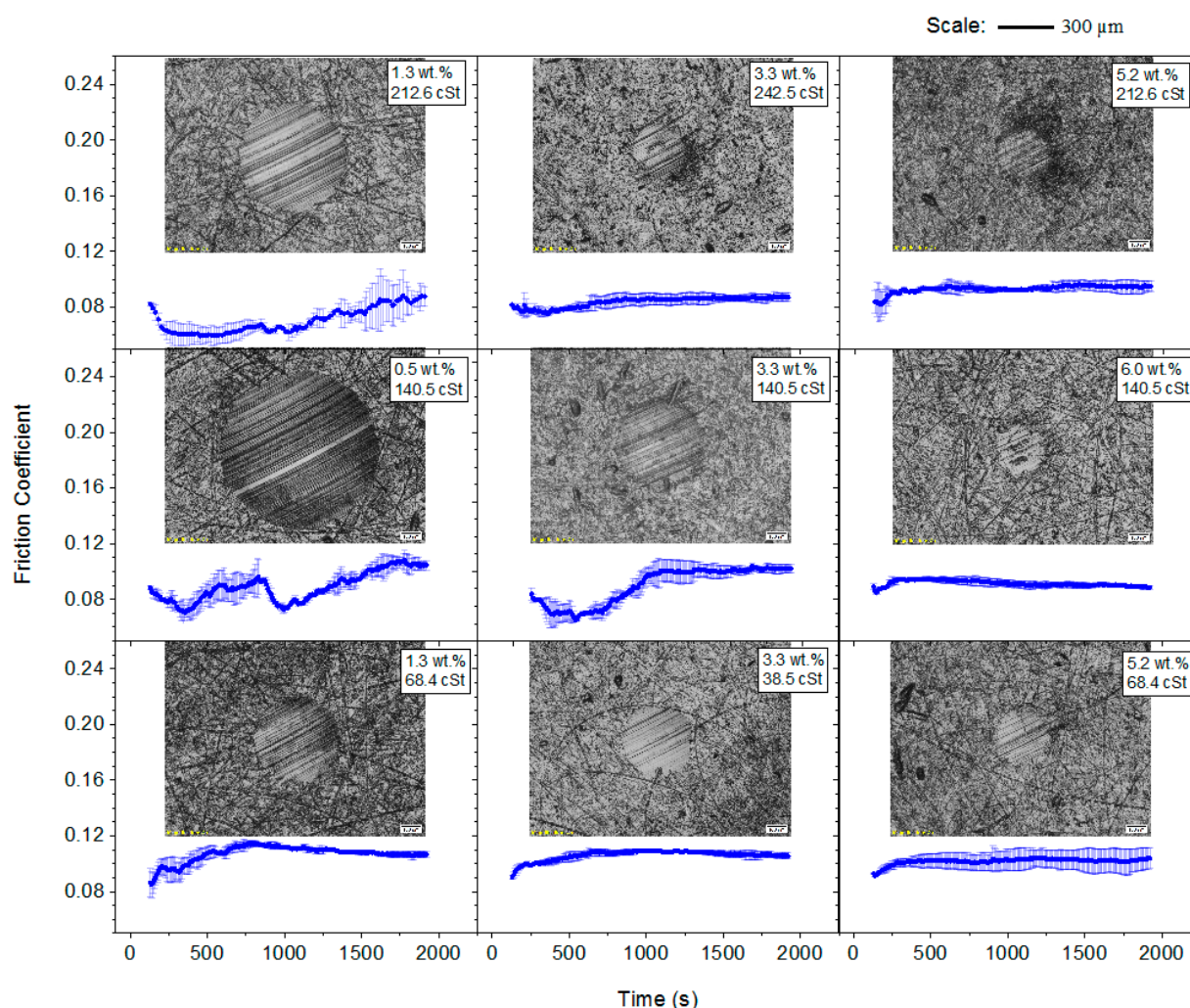


Figure 9. Wear scars and variation of friction coefficient during wear tests at constant sliding velocity of 16 mm/s and normal load of 40 N for Pangel B20. Friction coefficient dispersion along the tests is displayed with the error bars.

As expected from the previous Stribeck-like curves discussed above (Figures 5 and 6), the friction coefficients were significantly reduced at 40 N by the effect of the oil viscosity and nanoclay concentration within the mixed lubrication region. As can be appreciated in Figure 8, an increase in the Cloisite 15A concentration brought about a reduction in the friction coefficient at a comparable oil viscosity of 140.5 cSt (middle row). The combination of 6.0 wt.% Cloisite 15A with an oil viscosity of 140.5 cSt allowed achievement of an important reduction in the friction coefficient in the same order as 3.3 wt.% with an oil viscosity of 242.5 cSt. Thus, wear scar diameters of 642 ± 37 and 347 ± 55 μm were obtained, respectively. The last showed a reduction up to 66% relative to the one obtained with castor oil. It is worth pointing out that the dispersion with 3.3 wt.% and 242.5 cSt (0, +1.414) enabled a smoother evolution of the friction coefficient with time and the lowest amongst the wear scar diameters measured. However, the combination of a higher concentration of 5.2 wt.% with a similar oil viscosity of 212.6 cSt yielded much larger values of wear scar diameter and friction coefficient than expected (Figure 8). Unfortunately, further study is still required before we can provide an explanation to this issue. These results seem to point out that the easy shearing of this layered montmorillonite (Cloisite 15A) may be the reason behind the enhanced frictional response and milder wear regime observed. Such a mechanism could be responsible for both the good load-carrying capability and the enhanced anti-wear performance of this Cloisite 15A-based ecolubricant.

As for Pangel B20-based ecolubricants (Figure 9 and Table 2), significantly higher reductions of wear scar diameters with nanoclay concentration were observed, even with low oil viscosities. Even so, the reduction in the friction coefficient was not so evident (Figure 9). Thus, a significant decrease from 893 ± 51 down to 285 ± 10 μm was achieved when the concentration was increased from 0.5 up to 6 wt.%, whilst keeping the oil viscosity of 140.5 cSt constant (Table 2). It is worth noting that the formulations, 6.0 wt.%, 140.5 cSt; 5.2 wt.%, 212.6 cSt; and 3.3 wt.%, 242.5 cSt, led to similar wear scar diameters of 285 ± 10 , 338 ± 50 , and 315 ± 19 μm , respectively. They were much smaller than both neat vegetable oils, despite the larger friction coefficient in the Stribeck curve. However, these wear scars show distinctive abrasive grooves in the central area, which may indicate much more localized and tighter the contacts were during sliding. This local surface damage could be a consequence of agglomeration of nanofibers during the friction process, causing slightly higher friction coefficient as compared to the layered montmorillonite (Cloisite 15A). Even so, the use of the fiber-like sepiolite (Pangel B20) reduced the wear scar diameters significantly, due to a better tribofilm forming capacity and its “rolling bearing” effect.

4. Conclusions

The dispersions studied, only based on nanoclay and vegetable oil, have shown interesting rheological and tribological behavior such as viscosity improving, friction reducing, load-carrying, and anti-wear properties.

With respect to their rheological behavior, Pangel B20-based dispersions showed higher values of dynamic viscosity than Cloisite 15A within the whole shear rate range studied. In fact, the physical entanglements among fibers in Pangel B20-based ecolubricants involved values of consistency index up to 25 times higher than those with Cloisite 15A. Moreover, all dispersions prepared with this natural fiber-like sepiolite (Pangel B20) showed a pseudoplastic behavior, which was well-fitted by the Sisko model. For layered montmorillonite (Cloisite 15A) based ecolubricants, the shear rate had no effect on the viscosity when the concentration was equal to or lower than 1.3 wt.%. It is noteworthy that the pseudoplastic behavior depended mainly on the nanoclay concentration and only slightly on the oil viscosity for Cloisite 15A-based dispersions. In addition, the strong physical entanglements within the Pangel B20 network involved lower flow index values and, consequently, higher flow behavior dependence on concentration.

In relation with their tribological properties, a significant reduction in the friction coefficient along the mixed/EHD lubrication regime was obtained for nanoclay concentrations lower than 3.3 wt.% at 10 N. At 40 N, Pangel B20-based ecolubricants showed promising results at the highest concentration studied, 6.0 wt.%, with a significant reduction in the friction coefficient within the boundary lubrication regime. Moreover, lower wear scar diameters were attained with Pangel B20-based dispersions at concentrations higher than 3.3 wt.%, regardless of oil viscosity used. In contrast, only the combination of 3.3 wt.% Cloisite 15A with an oil viscosity of 242.5 cSt yielded a comparable small diameter, although with a more uniform wear scar. Even though both nanoclays possess good load-carrying capability and anti-wear properties, the fiber-like sepiolite (Pangel B20) revealed better potential.

Author Contributions: Conceptualization, M.A.D. and M.G.-M.; methodology, M.A.D. and C.R.; software, S.D.F.-S.; validation, C.R. and S.D.F.-S.; formal analysis, S.D.F.-S.; investigation, C.R. and S.D.F.-S.; resources, C.R.; data curation, C.R. and S.D.F.-S.; writing—original draft preparation, M.A.D. and S.D.F.-S.; writing—review and editing, M.G.-M.; visualization, M.A.D. and M.G.-M.; supervision, M.A.D.; project administration, M.A.D. and M.G.-M.; funding acquisition, M.A.D. and M.G.-M. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: Programa Operativo FEDER-Andalucía 2014-2020 (UHU-1255843) and the Consejería de Economía y Conocimiento de la Junta de Andalucía: UHU-1255843.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Not applicable.

Acknowledgments: This work is part of a Research Project sponsored by “Programa Operativo FEDER-Andalucía 2014–2020” (UHU-1255843) and the “Consejería de Economía y Conocimiento de la Junta de Andalucía”. The authors gratefully acknowledge the financial support. S. Fernández-Silva also acknowledges the program “Ayudas para la promoción de empleo joven e implantación de la Garantía Juvenil en I+D+i en el Subprograma Estatal de Incorporación, del Programa Estatal de Promoción del Talento y su Empleabilidad en I+D+i” (PEJ2018-003949-A) for funding his research contract.

Conflicts of Interest: The authors declare no potential conflicts of interest with respect to the research, authorship, and/or publication of this article.

References

- Chan, C.H.; Tang, S.W.; Mohd, N.K.; Lim, W.H.; Yeong, S.K.; Idris, Z. Tribological behavior of biolubricant base stocks and additives. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *93*, 145–157. [\[CrossRef\]](#)
- Singh, Y.; Sharma, A.; Singla, A. Non-edible vegetable oil-based feedstocks capable of bio-lubricant production for automotive sector applications—A review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2019**, *26*, 14867–14882. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Darminesh, S.P.; Sidik, N.A.C.; Najafi, G.; Mamat, R.; Ken, T.L.; Asako, Y. Recent development on biodegradable nanolubricant: A review. *Int. Commun. Heat Mass Transf.* **2017**, *86*, 159–165. [\[CrossRef\]](#)
- Rudnick, L.R. *Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants: Chemistry and Technology*, 3rd ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2005; ISBN 9781420027181.
- Erhan, S.Z.; Asadauskas, S. Lubricant basestocks from vegetable oils. *Ind. Crops Prod.* **2000**, *11*, 277–282. [\[CrossRef\]](#)
- Ogunniyi, D.S. Castor oil: A vital industrial raw material. *Bioresour. Technol.* **2006**, *97*, 1086–1091. [\[CrossRef\]](#)
- 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. Crops Prod.* **2010**, *32*, 607–612. [\[CrossRef\]](#)
- 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**, *59*, 12917–12924. [\[CrossRef\]](#)
- Lee, K.; Hwang, Y.; Cheong, S.; Choi, Y.; Kwon, L.; Lee, J.; Kim, S.H. Understanding the role of nanoparticles in nano-oil lubrication. *Tribol. Lett.* **2009**, *35*, 127–131. [\[CrossRef\]](#)
- Ghaednia, H.; Jackson, R.L. Fellowship research: The role of nanoparticles in lubricants; Performing lubricated and dry friction tests. *Tribol. Lubr. Technol.* **2015**, *71*, 20–24.
- Chen, Y.; Renner, P.; Liang, H. Dispersion of nanoparticles in lubricating oil: A critical review. *Lubricants* **2019**, *7*, 7. [\[CrossRef\]](#)
- Tarasov, S.; Kolubaev, A.; Belyaev, S.; Lerner, M.; Tepper, F. Study of friction reduction by nanocopper additives to motor oil. *Wear* **2002**, *252*, 63–69. [\[CrossRef\]](#)
- Padgurskas, J.; Rukuiza, R.; Prosyčevs, I.; Kreivaitis, R. Tribological properties of lubricant additives of Fe, Cu and Co nanoparticles. *Tribol. Int.* **2013**, *60*, 224–232. [\[CrossRef\]](#)
- Hernandez Battez, A.; Fernandez Rico, J.E.; Navas Arias, A.; Viesca Rodriguez, J.L.; Chou Rodriguez, R.; Diaz Fernandez, J.M. The tribological behaviour of ZnO nanoparticles as an additive to PAO6. *Wear* **2006**, *261*, 256–263. [\[CrossRef\]](#)
- Hernández Battez, A.; González, R.; Viesca, J.L.; Fernández, J.E.; Díaz Fernández, J.M.; Machado, A.; Chou, R.; Riba, J. CuO, ZrO₂ and ZnO nanoparticles as antiwear additive in oil lubricants. *Wear* **2008**, *265*, 422–428. [\[CrossRef\]](#)
- Luo, T.; Wei, X.; Huang, X.; Huang, L.; Yang, F. Tribological properties of Al₂O₃ nanoparticles as lubricating oil additives. *Ceram. Int.* **2014**, *40*, 7143–7149. [\[CrossRef\]](#)
- Shahnazar, S.; Bagheri, S.; Abd Hamid, S.B. Enhancing lubricant properties by nanoparticle additives. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 3153–3170. [\[CrossRef\]](#)
- Jiao, D.; Zheng, S.; Wang, Y.; Guan, R.; Cao, B. The tribology properties of alumina/silica composite nanoparticles as lubricant additives. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 5720–5725. [\[CrossRef\]](#)
- Gupta, R.N.; Harsha, A.P. Antiwear and extreme pressure performance of castor oil with nano-additives. *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J J. Eng. Tribol.* **2018**, *232*, 1055–1067. [\[CrossRef\]](#)
- Gupta, R.N.; Harsha, A.P. Tribological evaluation of calcium-copper-titanate/cerium oxide-based nanolubricants in sliding contact. *Lubr. Sci.* **2018**, *30*, 175–187. [\[CrossRef\]](#)
- Li, Z.; Xu, C.; Xiao, G.; Zhang, J.; Chen, Z.; Yi, M. Lubrication performance of graphene as lubricant additive in 4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl Liquid Crystal (5CB) for Steel/Steel contacts. *Materials* **2018**, *11*, 2110. [\[CrossRef\]](#)
- Zhao, J.; Li, Y.; He, Y.; Luo, J. In Situ Green Synthesis of the New Sandwichlike Nanostructure of Mn₃O₄/Graphene as Lubricant Additives. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 36931–36938. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Del Ramos-Tejada, M.M.; Rodríguez, J.M.; Delgado, Á.V. Electrorheology of clay particle suspensions. Effects of shape and surface treatment. *Rheol. Acta* **2018**, *57*, 405–413. [\[CrossRef\]](#)
- Chizhik, P.; Dietzel, D.; Bill, S.; Schirmeisen, A. Tribological properties of a phyllosilicate based microparticle oil additive. *Wear* **2019**, *426–427*, 835–844. [\[CrossRef\]](#)
- Singh, H.; Bhowmick, H. Influence of nanoclay on the thermophysical properties and lubricity characteristics of mineral oil. In *Materials Today, Proceedings of the International Conference on Nanotechnology: Ideas, Innovations & Initiatives-2017 (ICN:3i-2017)*, Roorkee, India, 6–8 December 2017; Elsevier BV: Amsterdam, The Netherlands, 2019; Volume 18, pp. 1058–1066.

26. García-López, D.; Fernández, J.F.; Merino, J.C.; Santarén, J.; Pastor, J.M. Effect of organic modification of sepiolite for PA 6 polymer/organoclay nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* **2010**, *70*, 1429–1436. [\[CrossRef\]](#)
27. Cao, Z.; Xia, Y.; Xi, X. Nano-montmorillonite-doped lubricating grease exhibiting excellent insulating and tribological properties. *Friction* **2017**, *5*, 219–230. [\[CrossRef\]](#)
28. Zhuang, G.; Zhang, Z.; Yang, H.; Tan, J. Structures and rheological properties of organo-sepiolite in oil-based drilling fluids. *Appl. Clay Sci.* **2018**, *154*, 43–51. [\[CrossRef\]](#)
29. Liu, P.; Du, M.; Clode, P.; Li, H.; Liu, J.; Leong, Y.K. Surface Chemistry, Microstructure, and Rheology of Thixotropic 1-D Sepiolite Gels. *Clays Clay Miner.* **2020**, *68*, 9–22. [\[CrossRef\]](#)
30. Montgomery, D. *Diseño Y Análisis De Experimentos*; Limusa Wiley: Mexico City, Mexico, 2004; ISBN 9687270608.
31. Maheswaran, R.; Sunil, J. Effect of nano sized garnet particles dispersion on the viscous behavior of extreme pressure lubricant oil. *J. Mol. Liq.* **2016**, *223*, 643–651. [\[CrossRef\]](#)
32. Heyer, P.; Läuger, J. Correlation between friction and flow of lubricating greases in a new tribometer device. *Lubr. Sci.* **2009**, *21*, 253–268. [\[CrossRef\]](#)
33. Martín-Alfonso, J.E.; Martín-Alfonso, M.J.; Franco, J.M. Tunable rheological-tribological performance of “green” gel-like dispersions based on sepiolite and castor oil for lubricant applications. *Appl. Clay Sci.* **2020**, *192*. [\[CrossRef\]](#)
34. Kuznetsov, N.M.; Stolyarova, D.Y.; Belousov, S.I.; Kamyshinsky, R.A.; Orekhov, A.S.; Vasiliev, A.L.; Chvalun, S.N. Halloysite nanotubes: Prospects in electrorheology. *Express Polym. Lett.* **2018**, *12*, 958–965. [\[CrossRef\]](#)
35. Balan, C.; Franco, J.M. Influence of the geometry on the transient and steady flow of lubricating greases. *Tribol. Trans.* **2001**, *44*, 53–58. [\[CrossRef\]](#)
36. Hou, K.; Ouyang, J.; Zheng, C.; Zhang, J.; Yang, H. Surface-modified sepiolite fibers for reinforcing resin brake composites. *Mater. Express* **2017**, *7*, 104–112. [\[CrossRef\]](#)
37. Papenhuijzen, J.M.P. The role of particle interactions in the rheology of dispersed systems. *Rheol. Acta* **1972**, *11*, 73–88. [\[CrossRef\]](#)
38. Delgado, M.A.; Valencia, C.; Sánchez, M.C.; Franco, J.M.; Gallegos, C. Influence of soap concentration and oil viscosity on the rheology and microstructure of lubricating greases. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 1902–1910. [\[CrossRef\]](#)
39. Delgado, M.A.; Franco, J.M.; Valencia, C.; Kuhn, E.; Gallegos, C. Transient shear flow of model lithium lubricating greases. *Mech. Time-Depend. Mater.* **2009**, *13*, 63–80. [\[CrossRef\]](#)
40. Gonçalves, D.; Graça, B.; Campos, A.V.; Seabra, J. On the friction behaviour of polymer greases. *Tribol. Int.* **2016**, *93*, 399–410. [\[CrossRef\]](#)
41. Yu, H.L.; Xu, Y.; Shi, P.J.; Wang, H.M.; Zhao, Y.; Xu, B.S.; Bai, Z.M. Tribological behaviors of surface-coated serpentine ultrafine powders as lubricant additive. *Tribol. Int.* **2010**, *43*, 667–675. [\[CrossRef\]](#)
42. García-Morales, M.; Fernández-Silva, S.D.; Roman, C.; Delgado, M.A. Electro-active control of the viscous flow and tribological performance of ecolubricants based on phyllosilicate clay minerals and castor oil. *Appl. Clay Sci.* **2020**, *198*, 1058302. [\[CrossRef\]](#)
43. Peña-Parás, L.; Maldonado-Cortés, D.; García, P.; Irigoyen, M.; Taha-Tijerina, J.; Guerra, J. Tribological performance of halloysite clay nanotubes as green lubricant additives. *Wear* **2017**, *376–377*, 885–892. [\[CrossRef\]](#)
44. Kalin, M.; Kogovšek, J.; Remškar, M. Mechanisms and improvements in the friction and wear behavior using MoS₂ nanotubes as potential oil additives. *Wear* **2012**, *280–281*, 36–45. [\[CrossRef\]](#)
45. Günsel, S.; Smeeth, M.; Spikes, H. Friction and wear reduction by boundary film-forming viscosity index improvers. *SAE Tech. Pap. Ser.* **1996**. [\[CrossRef\]](#)

5.2. Reología y tribología de biolubricantes basados en aceites vegetales y nanocelulosas. (<https://doi.org/10.3390/nano11112987>)

Al igual que en el caso de las nanoarcillas, se analizó el comportamiento de dispersiones de nanocelulosas y aceites lubricantes de base vegetal, para formar dispersiones biolubricantes sostenibles. De igual forma, en base a un diseño de experimento compuesto central, se prepararon dispersiones a partir de mezclas de aceites vegetales de diferente viscosidad, con partículas de nanocelulosa fibrilada o cristalina (CNF o CNC, respectivamente), siguiendo de nuevo la metodología de superficie de respuesta (RSM). Se emplearon concentraciones que variaron entre el 0.5 y el 6 % en peso, y dos aceites vegetales, aceite de ricino (CO, 242 cSt a 40 °C), y aceite de girasol alto oleico (HOSO, 38.5 cSt a 40 °C), aplicando la correspondiente regla de mezclas¹⁴¹. Para el análisis reológico y tribológico, se empleó la misma metodología de medida y equipamiento que para el caso anterior (apartado 5.1).

En cuanto al comportamiento reológico, todas las formulaciones estudiadas mostraron un comportamiento de flujo viscoso newtoniano, es decir, un valor aproximadamente constante de la viscosidad dinámica durante todo el rango de velocidad de deformación estudiado. La Tabla 5.2 muestra los valores de concentración y viscosidad cinemática del aceite base según el modelo compuesto central aplicado, y el valor promedio ($\pm$ desviación estándar) de las viscosidades dinámicas de las dispersiones, a 25 °C.

Tabla 5.2. Valores promedio de viscosidad dinámica, a 25 °C, para las dispersiones de CNF y CNC.

Conc. nanocelulosas (% peso)	Viscosidad aceite base (cSt) [% peso CO]	CNF μ (Pa·s)	CNC μ (Pa·s)
3.3	140.5 [70]	0.338 $\pm$ 0.006	0.347 $\pm$ 0.007
3.3	140.5 [70]	0.353 $\pm$ 0.005	0.346 $\pm$ 0.005
6.0	140.5 [70]	0.398 $\pm$ 0.007	0.400 $\pm$ 0.014
0.5	140.5 [70]	0.312 $\pm$ 0.002	0.313 $\pm$ 0.004
3.3	242.5 [100]	0.783 $\pm$ 0.020	0.767 $\pm$ 0.010
3.3	38.5 [0]	0.082 $\pm$ 0.006	0.085 $\pm$ 0.009
5.2	212.6 [93]	0.696 $\pm$ 0.012	0.696 $\pm$ 0.012
5.2	68.4 [31]	0.148 $\pm$ 0.002	0.145 $\pm$ 0.001
1.3	212.6 [93]	0.597 $\pm$ 0.014	0.589 $\pm$ 0.006
1.3	68.4 [31]	0.129 $\pm$ 0.005	0.132 $\pm$ 0.007

Tanto aquellas dispersiones con CNF como con CNC mostraron un comportamiento reológico muy similar cuando se dispersaron en mezclas de CO/HOSO. Como se puede apreciar en la Tabla 5.2, a 25 °C solo se observaron pequeñas diferencias en la viscosidad dinámica. En ambos casos, se demostró que la viscosidad aumentaba ligeramente con la concentración de nanocelulosas, empleando el mismo aceite base, mientras que ésta se modificaba en mayor medida en función de la viscosidad del aceite base. Por ejemplo, para una misma viscosidad (140.5 cSt), al comparar la dispersión al 0.5 % en peso, con la dispersión al 6.0 % en peso, se observó un aumento de la viscosidad de sólo el 28 %, mientras que esta diferencia es mucho mayor al comparar aquéllas que emplean la misma concentración de nanocelulosa y diferentes aceites base. Al elaborar el modelo de superficie de respuesta (Figura 5.5), los resultados fueron bastante similares para ambas partículas, y el comportamiento reológico exhibió una fuerte dependencia de la viscosidad del aceite base. En concreto, la viscosidad dinámica tenía una dependencia cuadrática de la viscosidad del aceite base y una ligera dependencia lineal de la concentración de nanocelulosa. En una breve comparación con las nanoarcillas (apartado 5.1), se determinó que en el caso de Cloisite 15A y Pangel B20, la concentración de nanopartículas tenía mayor influencia sobre la viscosidad final de la dispersión, mientras que en el caso de las nanocelulosas, la influencia del aceite base es mucho mayor, comparativamente, a la concentración de nanopartículas.

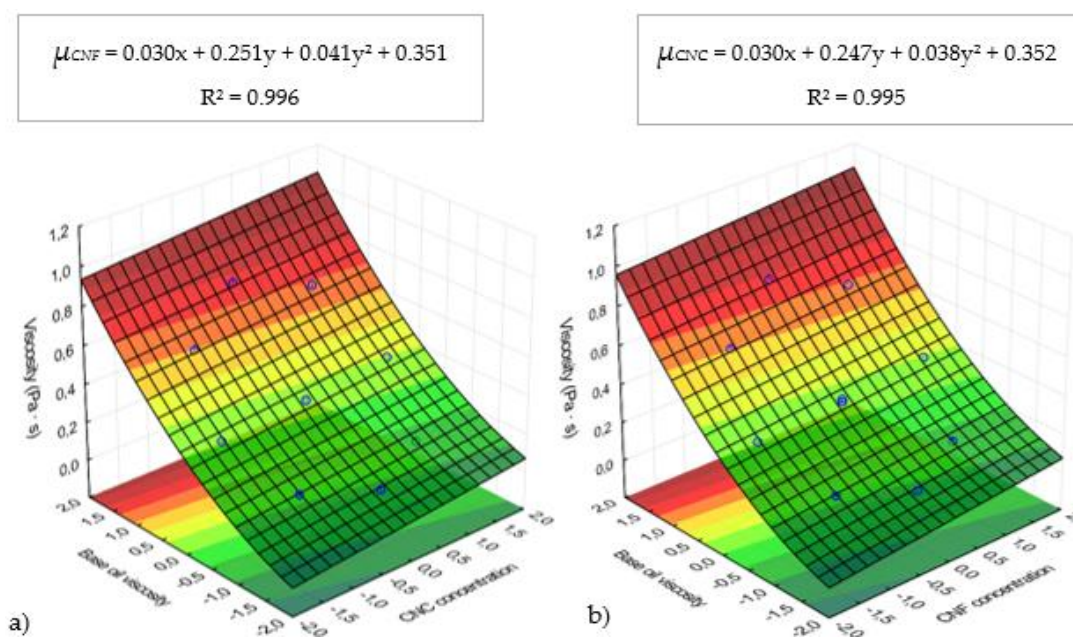


Figura 5.5. Superficie de respuesta para la viscosidad de las dispersiones de CNF (a) y CNC (b), en función de la viscosidad del aceite base y la concentración, ambas normalizadas.

En cuanto al comportamiento tribológico de fricción, éste fue similar tanto para las dispersiones basadas en CNF como en CNC. Las Figuras 5.6a, c y e (columna izquierda) corresponden a dispersiones de concentración de 0.5, 3.3 y 6.0 % en peso, respectivamente, de CNF y un aceite base con viscosidad cinemática de 140.5 cSt. Puede observarse que aquellas formulaciones con concentraciones iguales o superiores al 3.3 % en peso experimentaron, en general, una reducción del coeficiente de fricción en la región de lubricación límite, en comparación con los aceites puros CO y HOSO, y principalmente a fuerzas normales iguales o superiores a 20 N. Sin embargo, las diferencias entre estas curvas se hicieron más pequeñas cuando la fuerza normal aplicada se elevó a 40 N. En todos los casos, la concentración más baja de CNF estudiada, 0.5 % en peso, dio lugar a valores similares o ligeramente mayores del coeficiente de fricción a lo largo de todo el régimen de lubricación límite hasta parte del régimen de lubricación mixta. Por otro lado, se observó un cambio de tendencia cuando empezó a predominar la fricción fluida (al final del régimen de lubricación mixta), y se apreció un menor coeficiente de fricción para las dispersiones al 0.5 % en peso en la región hidrodinámica. En cuanto a la dependencia de la viscosidad del aceite, las Figuras 5.6b, d y f (columna derecha) corresponden a valores de viscosidad del aceite base de 38.5, 140.5 y 242.5 cSt, respectivamente, y una concentración fija de CNF de 3.3 % en peso. Se observó una reducción significativa en el coeficiente de fricción dentro del régimen de lubricación límite (fricción sólida) con la adición de 3.3 % en peso de CNF, en comparación con los aceites vegetales puros. Este fenómeno fue más evidente a las dos fuerzas normales más altas evaluadas, 20 y 40 N. Por el contrario, la buena compatibilidad (mayor afinidad) entre la nanocelulosa y el aceite de ricino, produjo un incremento de la viscosidad del aceite que originó un aumento del coeficiente de fricción a lo largo del régimen hidrodinámico.

En cuanto a las dispersiones basadas en CNC, éstas experimentaron un comportamiento muy similar a las de CNF, exceptuando que tuvieron un peor comportamiento de fricción para aquellos casos donde la carga fue elevada (20 y 40 N) y a la más baja concentración (0.5 %), requiriendo de una mayor concentración que CNF para hacer frente a cargas elevadas.

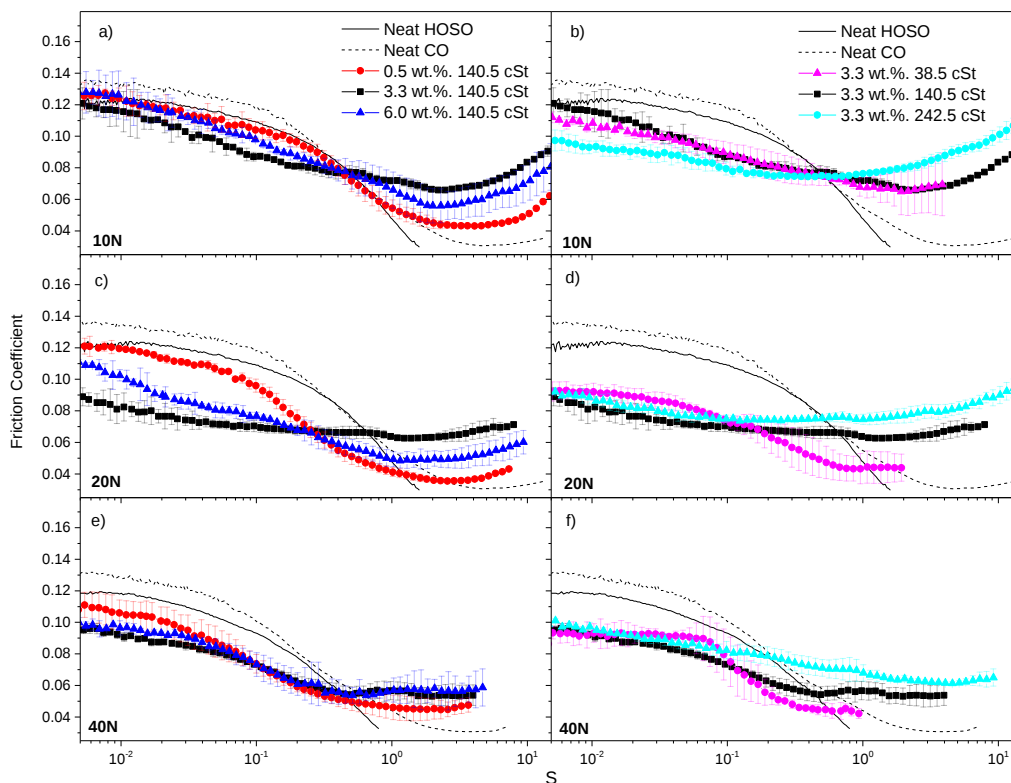


Figura 5.6. Curvas de Stribeck a 25 °C, para dispersiones de CNF, en función de la concentración de nanocelulosa (a, c, e) y de la viscosidad del aceite base (b, d, f) para fuerzas normales de 10, 20 y 40 N.

Finalmente, se evaluó el comportamiento tribológico con respecto al desgaste, en función de la evolución temporal del coeficiente de fricción y del diámetro de la huella de desgaste. Ambos comportamientos fueron altamente dependientes de la viscosidad del aceite base empleado, mientras que se encontró una menor dependencia de la concentración de nanocelulosa. Además, cuanto mayor era el porcentaje en peso de CO con respecto a HOSO en la mezcla de aceite, menores eran tanto el coeficiente de fricción como el diámetro de la huella de desgaste. La existencia de enlaces de hidrógeno entre las nanopartículas de celulosa y el ácido ricinoleico probablemente contribuyó a que se formasen formulaciones lubricantes más compatibles y viscosas, y a su vez, se redujera el coeficiente de fricción dentro del régimen de lubricación límite y mixto, cuando la fricción sólida desempeña un rol más importante. De esta forma, aquellas formulaciones que contenían un 3.3 % en peso de CNF y CNC, en aceite de ricino exclusivamente, presentaron una reducción del tamaño de huella en un 40 % y 36.7 %, respectivamente, con respecto a la producida sólo por el aceite, en las mismas condiciones. Sin embargo, al aumentar el porcentaje en peso de HOSO en la mezcla de aceite, aumentó el coeficiente de fricción y el tamaño de la huella de desgaste. Estos resultados se pueden explicar en

base al estudio de Guangteng y Spikes⁵⁴ que estudiaron el fraccionamiento de mezclas binarias en la proximidad de la superficie del metal. Los aductos de nanocelulosa-ácido ricinoleico formados por los enlaces de H son mucho más polares que el HOSO, así que podrían ser atraídos con mayor fuerza a la superficie del metal, mediante acoplamiento por fuerzas de Van der Waals, lo que contribuiría a una reducción del desgaste producido en esa superficie. Dentro del intervalo de concentración de nanocelulosa estudiado, la adición de HOSO en la mezcla de aceite podría estar restringiendo la formación efectiva de la película lubricante sobre la superficie metálica, dando lugar a una peor lubricación.

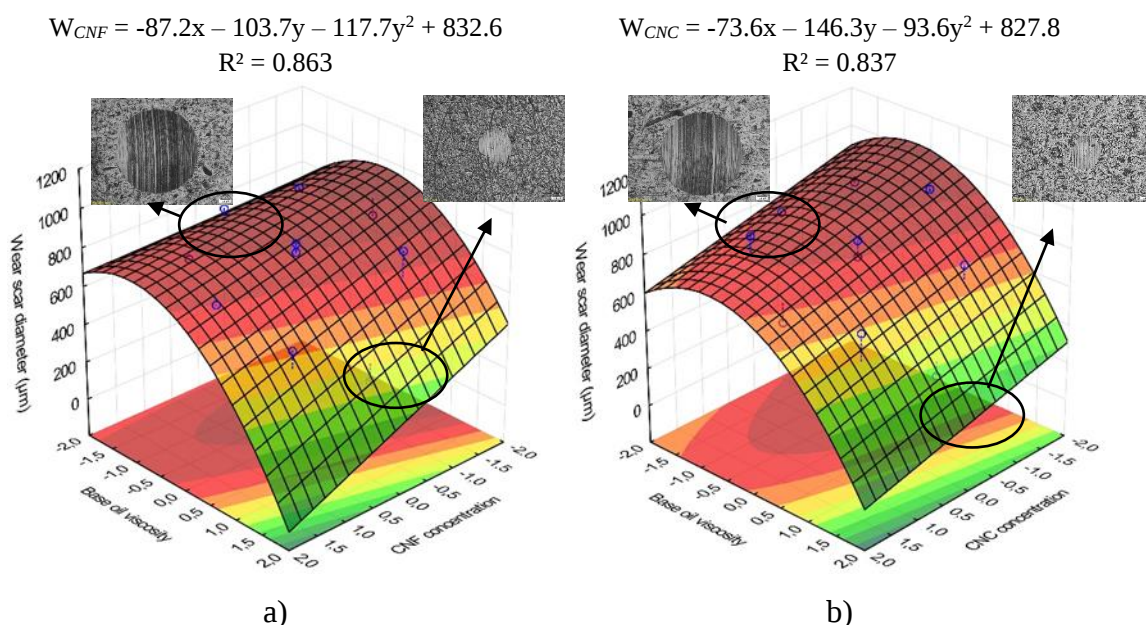


Figura 5.7. Superficie de respuesta para el desgaste causado por las muestras de ecolubricantes de CNF (a) y CNC (b) a velocidad constante de 18 mm/s y carga normal de 40 N.

En definitiva, la Figura 5.7 representa la superficie de respuesta elaborada a partir de los datos de desgaste de cada una de las muestras del diseño compuesto central. Por tanto, las nanocelulosas mostraron una buena capacidad para soportar la carga aplicada y evitar el desgaste de las superficies en contacto cuando se dispersaron en aceite de ricino puro o en una mezcla de aceites con alto contenido de ácido ricinoleico, de al menos un 93 % en peso de la mezcla. En una breve comparativa con las nanoarcillas, el comportamiento de desgaste de las nanocelulosas dependió mucho más de la viscosidad del aceite base que de la concentración de nanopartículas, como es el caso de las nanoarcillas, sobre todo de Pangel B20, que mostró mayores propiedades de reducción del desgaste con respecto a la concentración.

Estos resultados se encuentran completamente desarrollados en la siguiente publicación:

Título de la publicación / Contribution title:

“Rheological and Tribological Properties of Nanocellulose-Based Ecolubricants”

Samuel D. Fernández-Silva¹, Miguel A. Delgado-Canto¹, Moisés García-Morales¹,
Claudia Roman¹

¹Centro de Investigación en Tecnología de Productos y Procesos Químicos (Pro2TecS), Departamento de Ingeniería Química, Campus de “El Carmen”, Universidad de Huelva, 21071 Huelva, España.

Published in: Nanomaterials

Publisher name: Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI AG)



nanomaterials

Editors: Prof. Dr. Pierfrancesco Morganti and Dr. Maria Beatrice Coltelli

Volume 11, Issue 11.

November 2021

DOI: 10.3390/nano11112987

E-ISSN: 2079-4991

Journal Impact Factor (2021): 5.719

JCR Category rank:

PHYSICS, APPLIED

Year	Rank	Quartile	Percentile
2021	37/161	Q1	77.33

NANOSCIENCE & NANOTECHNOLOGY

Year	Rank	Quartile	Percentile
2021	53/109	Q2	51.83



Article

Rheological and Tribological Properties of Nanocellulose-Based Ecolubricants

Samuel D. Fernández-Silva , Miguel A. Delgado * , Claudia Roman and Moisés García-Morales

Departamento de Ingeniería Química, Centro de Investigación en Tecnología de Productos y Procesos Químicos (Pro2TecS), Campus de “El Carmen”, Universidad de Huelva, 21071 Huelva, Spain; samuel.fernandez@diq.uhu.es (S.D.F.-S.); claudia.roman@diq.uhu.es (C.R.); moises.garcia@diq.uhu.es (M.G.-M.)

* Correspondence: miguel.delgado@diq.uhu.es

Abstract: Based on the response surface methodology, a rheological and tribological study carried out on eco-friendly lubricants is described. Such ecolubricants consisted of fibrillated or crystalline nanocellulose in vegetable oil (castor oil, high oleic sunflower oil or their mixtures). Cellulose nanoparticles showed noticeable friction-reducing and anti-wear properties within the boundary and mixed lubrication regimes, which were found to be dependent on nanocellulose concentration, base oil composition and applied normal force. In general, both types of nanocellulose performed equally well. An excellent tribological performance, with large wear scar diameter reductions, was achieved with 3.3 wt.% (or higher) nanocellulose dispersions in castor oil-rich mixtures. The observed behavior was explained on the basis of enhanced viscosity of castor oil-rich suspensions and the preferential action of the most polar components, nanocellulose and ricinoleic acid, in the vicinity of the contact surfaces.



Citation: Fernández-Silva, S.D.; Delgado, M.A.; Roman, C.; García-Morales, M. Rheological and Tribological Properties of Nanocellulose-Based Ecolubricants. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 2987. <https://doi.org/10.3390/nano11112987>

Academic Editors:
Pierfrancesco Morganti and Maria Beatrice Coltelli

Received: 24 September 2021
Accepted: 3 November 2021
Published: 6 November 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Keywords: sustainability; lubrication; friction coefficient; wear; nanocellulose; vegetable oil

1. Introduction

Lubricants are substances that help to reduce friction and wear between two surfaces in contact with a relative motion. They are essential for industrial and non-industrial machinery, including every application with moving parts [1]. Liquid lubricants are mainly composed of either mineral-based or synthetic oil. Additives are also used to impart specific properties to the oil. On these grounds, the inclusion of nanoparticles in lubricant formulations is of especial interest. Dispersions of nanoparticles in a base oil are referred to as nanolubricants. Nanoparticles' action mechanisms in lubricity, which very much depend on their morphology, have resulted in great improvements as far as friction-improving and wear-reducing properties are concerned [2–6]. Particularly, these mechanisms include physical protection by forming tribofilms in contact surfaces, as well as rolling, mending and polishing effects [7–9]. Various types of nanoparticles used as lubricant additives to improve friction, wear and extreme pressure properties have been reported. Among these, metals, such as Cu, Fe and Co [10,11], and metal oxide nanoparticles, such as CuO, ZnO, TiO₂, SiO₂ and Al₂O₃ [6,12–15], have shown anti-friction and anti-wear properties. However, the use of mineral and synthetic oils and hazardous nanoparticles may entail serious damage to both human health and the environment.

Hence, the current concern about the leakage and/or disposal of lubricants to the environment [16] has intensified the search for sustainable formulations, mainly based on vegetable oils and non-toxic additives. Vegetable oils have a lower volatility and are less toxic for the environment than mineral and synthetic oils. Some vegetable oils, such as castor oil (CO) and high oleic sunflower oil (HOSO), may have potential to be used as bases for lubricant formulations. Castor oil is a vegetable oil with unusually high viscosity and other intrinsic properties very suited for lubricant application. It shows good performance at low temperatures, low volatility, high kinematic viscosity and excellent lubrication

properties due to H-bonding among the pending hydroxyl groups present in the ricinoleic fatty acid molecules, its main component [17,18]. High oleic sunflower oil, in turn, has low volatility and better thermal resistance than other vegetable oils, thus being a priori another suitable candidate as feedstock for lubricant formulations [19].

Studies bound to improve the tribological performance of vegetable oils by the addition of lignocellulosic materials have led to fully sustainable lubricant formulations. Thus, the performance of cellulose derivative-based oleogels and gel-like dispersions of industrial cellulose pulps was evaluated by Sánchez et al. [20] and Núñez et al. [21], respectively. In addition, Gallego et al. [22] and Borrero-López et al. [23] reported the preparation of oleogels using isocyanate-functionalized lignocellulosic materials for the same use. Moreover, Triviño et al. [24] and Delgado et al. [25] carried out the epoxidation of alkali lignin from cellulose pulp, which they then dispersed in castor oil resulting in gel-like systems with lubricant properties. All these previous studies demonstrated, in general, the potential of lignocellulosic materials, with or without chemical treatment, in the manufacture of lubricating greases with enhanced tribological properties. However, their application in liquid lubricants is constrained by their poor dispersibility, which has been reported to provoke viscous flow instabilities [26].

Nanocellulose may be more appropriate in liquid lubricant formulations. In that sense, an attempt was made to enhance the tribological behavior and thermal properties of an SAE 40 engine oil by adding a hybrid of cellulose nanocrystal (CNC) and copper (II) oxide (CuO) [27]. Frictional force and wear rate were reduced, whilst thermal conductivity and specific heat capacity were increased. Amirruddin [28] pointed out that hybrids of CNC and aluminum oxide (Al_2O_3) can produce a reduction in the friction coefficient of up to 16% and in the wear rate of up to 71% when added to a 10 W-40 engine oil. The lubricant was also seen to extend the life of the engine mechanical components. Moreover, Awang et al. [29] showed that the addition of CNC to SAE 40 engine oil significantly reduced the friction and wear rate under all lubrication conditions. Even so, there is still scarce evidence on the use of cellulose nanoparticles in the manufacture of fully sustainable liquid lubricant formulations, where their dispersibility in vegetable oil plays a role in the expected tribological performance [30].

In the present research work, we explored the use of cellulose nanoparticles as a green additive in the formulation of fully biodegradable vegetable-based lubricating oils. Particular emphasis was placed on the role of base oil composition in terms of its contribution to both the friction coefficient and wear scar reductions within the mixed friction regime. Based on that, a set of vegetable oil mixtures loaded with either fibrillated or crystalline nanocelluloses (CNF or CNC, respectively) was prepared and examined, according to the so-called response surface methodology (RSM).

2. Materials and Methods

2.1. Materials

Crystalline nanocellulose (CNC) and fibrillated nanocellulose (CNF), both supplied by Nanografi Co. Ltd. (Jena, Germany), were used as the particulate phase. CNC, produced by sulfuric acid hydrolysis, has a diameter of 10 to 20 nm and a length of 0.3 to 0.9 μm . In turn, CNF was produced by high-shear mechanical treatment and presents a similar diameter to CNC but larger lengths of 2 to 3 μm . The nanocelluloses were used in their “as-received” form, i.e., dry powder (ca. 4 wt.% moisture).

Castor oil (CO), high oleic sunflower oil (HOSO) and their mixtures were used as dispersing medium. CO, with a kinematic viscosity of 242.5 cSt at 40 °C, was purchased from Guinama (Valencia, Spain). HOSO, with 85 wt.% oleic acid and a kinematic viscosity of 38.5 cSt at 40 °C, was kindly supplied by “Instituto de la Grasa”, CSIC (Seville, Spain). The properties and compositional data for both oils can be found in the literature [17,18]. Vegetable oil mixtures were prepared according to the mixing rule described in [18].

2.2. Experimental Design

The research reported in this study followed a data analysis strategy based on the so-called response surface methodology (RSM) experimental design (Figure 1). Sample formulation was carried out following a Box–Wilson Central Composite design with two factors ($k = 2$). The method contains an imbedded factorial design with center points and a group of axial points [31]. Thus, for $k = 2$, the number of factorials resulted in being $k^2 = 4$ (black square). The axial points (red cross), which resulted in being $2 \cdot k = 4$, were at some value of α and $-\alpha$ on each axis. As the design was based on a circumscribed central rotatable matrix, α resulted in being $k^{0.5} = 1.414$ in such a way that the eight points were at the same distance from the center point. The number of central points was chosen to be 2 (two replicates of the same $(0, 0)$ sample). Hence, a total of nine different samples were prepared. Nanocellulose concentration, ranging from 0.5 to 6 wt.%, and oil mixture kinematic viscosities at 40 °C, ranging from 38.5 cSt (pure HOSO) to 242.5 cSt (pure CO), were set as factors (i.e., study variables). As observed in Figure 1, for each factor, the upper and lower bounds are assigned normalized values of α and $-\alpha$, respectively, thereby resulting in five levels ($-1.414, -1, 0, 1, 1.414$).

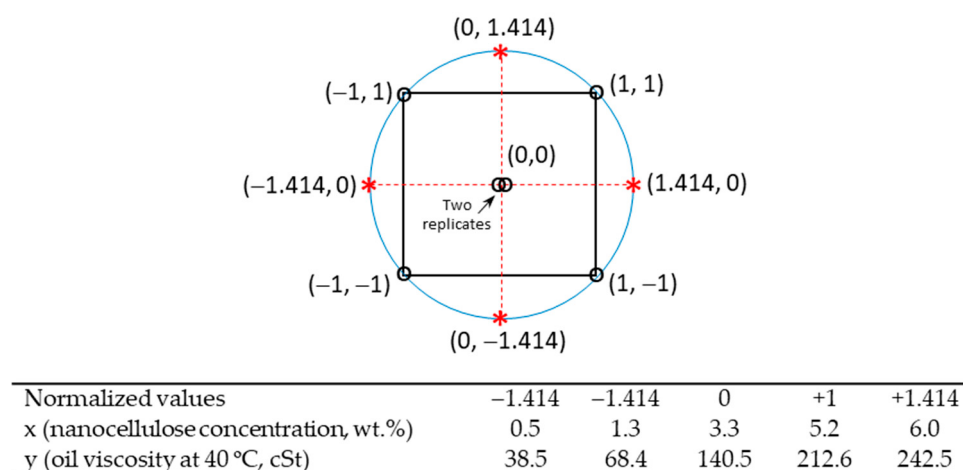


Figure 1. Box–Wilson Central Composite design based on a circumscribed central rotatable matrix, showing the correspondence between normalized values (levels) and actual values for the two variables (factors) of interest (nanocellulose concentration, x , and oil viscosity, y).

2.3. Preparation of Nanocellulose-Based Ecolubricants

Dispersions were prepared on a basis of 30 g vegetable oil and by following a two-step protocol as reported in [32,33]. The dispersing procedure started by mixing oil and nanocellulose with a magnetic stirrer for 45 min at 50 °C. Subsequently, sonication was applied for 40 min in a Power Sonic 405 sonication bath, for the sake of improving the quality of dispersion. A visual inspection confirmed the homogeneous dispersion of nanocelluloses in the base oils. Samples were manually stirred and then sonicated for 5 min prior to any test to ensure the characterization of fully homogeneous fluids and, thus, trustable results.

2.4. Rheological and Tribological Characterization of Nanocellulose-Based Ecolubricants

The viscous flow analysis of the samples was performed in a Physica MCR 301 (Anton Paar, Graz, Austria) controlled stress rheometer. Steady-state viscous flow tests were performed at 25 °C and using a smooth plate–plate geometry (50 mm diameter, 1 mm gap). The shear rate interval ranged between 0.01 and 100 s^{-1} . At least two replicates were carried out for every sample.

In relation to the tribological characterization, both friction coefficient and wear scar analyses were carried out. A ball-on-three plates tribology cell coupled to a Physica MCR 501 (Anton Paar, Graz, Austria) controlled stress rheometer was used. The tribology cell

was composed of a lower part with three 45° pitched steel plates (C45E-1.1191, hardness 25–30 HRC) and an upper part that holds a fixed 12.7 mm chrome steel 100Cr6 bearing ball [34]. The plates and ball were fixed on their corresponding geometries to avoid undesired vibrations and rolling, thus allowing the tests to be performed under pure sliding friction conditions. The friction coefficient was calculated as the ratio of the measured friction force to the applied normal force on the plates. At least three replicates for every operating condition and sample were carried out in order to ensure that the average values were statistically significant at the 95 % confidence level.

Friction coefficient evolution was monitored at 3 s intervals within the rotational speed range studied, from 1 to 1000 rpm (corresponding to sliding velocities in the range of 0.5–470 mm/s) at 10, 20 and 40 N (0.81– 1.29 GPa maximum Hertzian pressure) and at 25 °C. In order to conduct a more comprehensive tribological characterization, wear tests were performed at a normal load of 40 N and a fixed sliding speed of 18.8 mm/s for 1800 s and at 25 °C. Friction coefficient was registered every 9 s. Upon completion of the tests, the plates were properly cleaned with ethanol. Wear scars were then examined and recorded using an Olympus SC50 camera attached to an optical microscope, Olympus BX51 (Olympus, Tokyo, Japan).

3. Results and Discussion

3.1. Viscous Flow Behavior of Nanocellulose-Based Ecolubricants

In the shear rate interval between 1 and 100 s^{−1}, all formulations studied showed Newtonian viscous flow behavior, i.e., a constant value of dynamic viscosity. Table 1 shows the average value ($\pm$ standard deviation) of the samples' dynamic viscosities, at 25 °C.

Table 1. Average dynamic viscosity values, at 25 °C, for the CNF- and CNC-based dispersions.

Sample Code	Nanocellulose Concentration (wt.%)	Base Oil Viscosity (cSt) [] *	CNF	CNC
			μ (Pa·s)	μ (Pa·s)
0, 0A	3.3	140.5 [70]	0.338 $\pm$ 0.006	0.347 $\pm$ 0.007
0, 0B	3.3	140.5 [70]	0.353 $\pm$ 0.005	0.346 $\pm$ 0.005
+1.414, 0	6.0	140.5 [70]	0.398 $\pm$ 0.007	0.400 $\pm$ 0.014
−1.414, 0	0.5	140.5 [70]	0.312 $\pm$ 0.002	0.313 $\pm$ 0.004
0, +1.414	3.3	242.5 [100]	0.783 $\pm$ 0.020	0.767 $\pm$ 0.010
0, −1.414	3.3	38.5 [0]	0.082 $\pm$ 0.006	0.085 $\pm$ 0.009
+1, +1	5.2	212.6 [93]	0.696 $\pm$ 0.012	0.696 $\pm$ 0.012
+1, −1	5.2	68.4 [31]	0.148 $\pm$ 0.002	0.145 $\pm$ 0.001
−1, +1	1.3	212.6 [93]	0.597 $\pm$ 0.014	0.589 $\pm$ 0.006
−1, −1	1.3	68.4 [31]	0.129 $\pm$ 0.005	0.132 $\pm$ 0.007

* CO wt.% in the vegetable oil CO/HOSO mixtures.

The dispersions of either CNF or CNC in CO/HOSO mixtures showed very similar viscosities. As seen in Table 1, minor differences were observed in the dynamic viscosity at 25 °C between ecolubricants containing fibrillated nanoparticles and those containing crystalline ones. In both cases, viscosity was shown to moderately increase with nanocellulose concentration for the same base oil viscosity. For example, for the same 140.5 cSt base oil (mixture with 70 wt.% CO), a viscosity increase of ca. 28% was observed when comparing the sample containing 0.5 wt.% nanocellulose (−1.414, 0) with that containing 6.0 wt.% nanocellulose (+1.414, 0). In contrast, the base oil viscosity yielded much larger changes in the lubricant viscosity for the same nanocellulose concentration. Thus, for example, for 3.3 wt.% nanocellulose, viscosity increases of more than 800% were found when comparing the sample containing neat HOSO (0, −1.414) with that containing neat CO (0, +1.414).

It is worth pointing out that the similar viscosity improvement reached with both nanocelluloses could be attributed to their similar molecular structure. Essentially, they only differ in aspect ratio, which does not seem to affect the viscous flow behavior too much. Consequently, the remarkable increase in viscosity when castor oil was used as

the base oil may most probably be attributed to intermolecular H-bonding between the –OH groups present in the nanocellulose particles and those pending from the C12 at the ricinoleic fatty acid of castor oil [35,36]. Figure 2 shows the response surface of dynamic viscosity, at 25 °C, for both nanocelluloses studied as a function of normalized values of nanocellulose concentration (x) and base oil viscosity (y). Regardless of the nanocellulose type, similar fitting functions were observed. A fairly good regression of the experimental data was obtained. Dynamic viscosity was found to have a quadratic dependency on base oil viscosity (y) and a slight linear dependency on nanocellulose concentration (x).

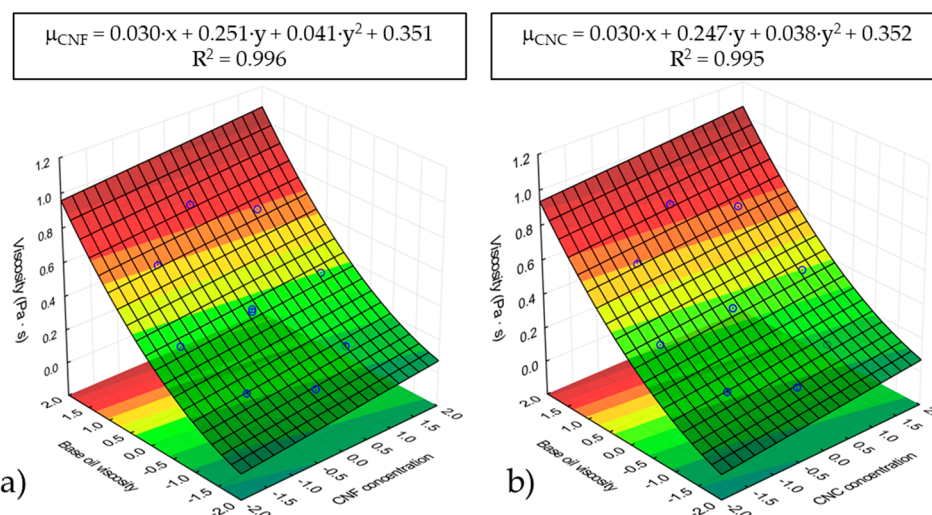


Figure 2. RSM analysis of viscosity values at 25 °C for (a) CNF-based ecolubricants and (b) CNC-based ecolubricants.

3.2. Friction Behavior of Nanocellulose-Based Ecolubricants

An in-depth analysis of the tribological behavior is presented in this section. Figures 3 and 4 depict the variation of the friction coefficient corresponding to CNF- and CNC-based ecolubricants, respectively, within the sliding velocity range studied. The data were acquired under normal forces of 10, 20 and 40 N (equivalent to mean Hertzian forces between 0.81 and 1.29 GPa) and sliding velocities ranging from 0.5 to 500 mm/s. In order to enable a direct comparison of the friction coefficient across formulations with different viscosities, abscissa values were normalized to the so-called Hersey dimensionless parameter [37]. This parameter takes into account both operation conditions (u , F_N) and fluid viscosity (μ) in accordance with Equation (1):

$$S = \frac{u \cdot \mu}{F_N} \quad (1)$$

Figure 3 shows the Stribeck curves of CNF-based dispersions in terms of their CNF concentration dependency (Figure 3a,c,e) and oil viscosity dependency (Figure 3b,d,f). Regarding the CNF concentration dependency, Figure 3a,c,e (left column) correspond to concentration values of 0.5, 3.3 and 6.0 wt.%, respectively, and a fixed base oil viscosity of 140.5 cSt (mixture with 70 wt.% CO). Concentrations equal to or higher than 3.3 wt.% brought about, in general, a reduction in the friction coefficient along the solid friction-prevailing region (boundary regime) as compared to the neat oils, mainly at normal forces equal to or higher than 20 N. Nevertheless, the differences among the curves became smaller as the applied normal force was raised to 40 N. In all cases, the lowest CNF concentration studied, 0.5 wt.%, gave rise to the highest friction coefficient values along the boundary to mixed lubrication regions. Therefore, it is noteworthy that the addition of CNF concentrations equal to or higher than 3.3 wt.% enhanced the lubricant friction-reducing properties under solid friction conditions. On the other hand, as expected, a marked decrease in the friction coefficient was appreciated when the 0.5 wt.% CNF

dispersion approached the hydrodynamic regime. As for the oil viscosity dependency, Figure 3b,d,f (right column) correspond to base oil viscosity values of 38.5, 140.5 and 242.5 cSt, respectively, and a fixed CNF concentration of 3.3 wt.%. A significant reduction in the friction coefficient within the boundary lubrication (pure solid friction) regime was noticed with the addition of 3.3 wt.% CNF as compared to the neat vegetable oils tested. This outcome reveals the friction-reducing functional properties of cellulose nanoparticles. This phenomenon was more evident at the two highest normal forces evaluated, i.e., 20 and 40 N. All along the solid friction-based lubrication region and within the base oil viscosity range studied (38.5–242.5 cSt), the friction coefficient curves remained, in general, very steady and close to each other regardless of the base oil used at a fixed CNF concentration of 3.3 wt.%. However, a noticeable decay in the friction coefficient within the mixed friction regime was observed for the ecolubricant formulated with neat HOSO (38.5 cSt), mainly at 40 N. Finally, the high viscosity of castor oil and its large affinity with nanocellulose, as explained above, yielded dispersions with much higher viscosities (Table 1), which led to an evident increase in the friction coefficient along the hydrodynamic (HD) regime, where the fluid viscosity plays a major role.

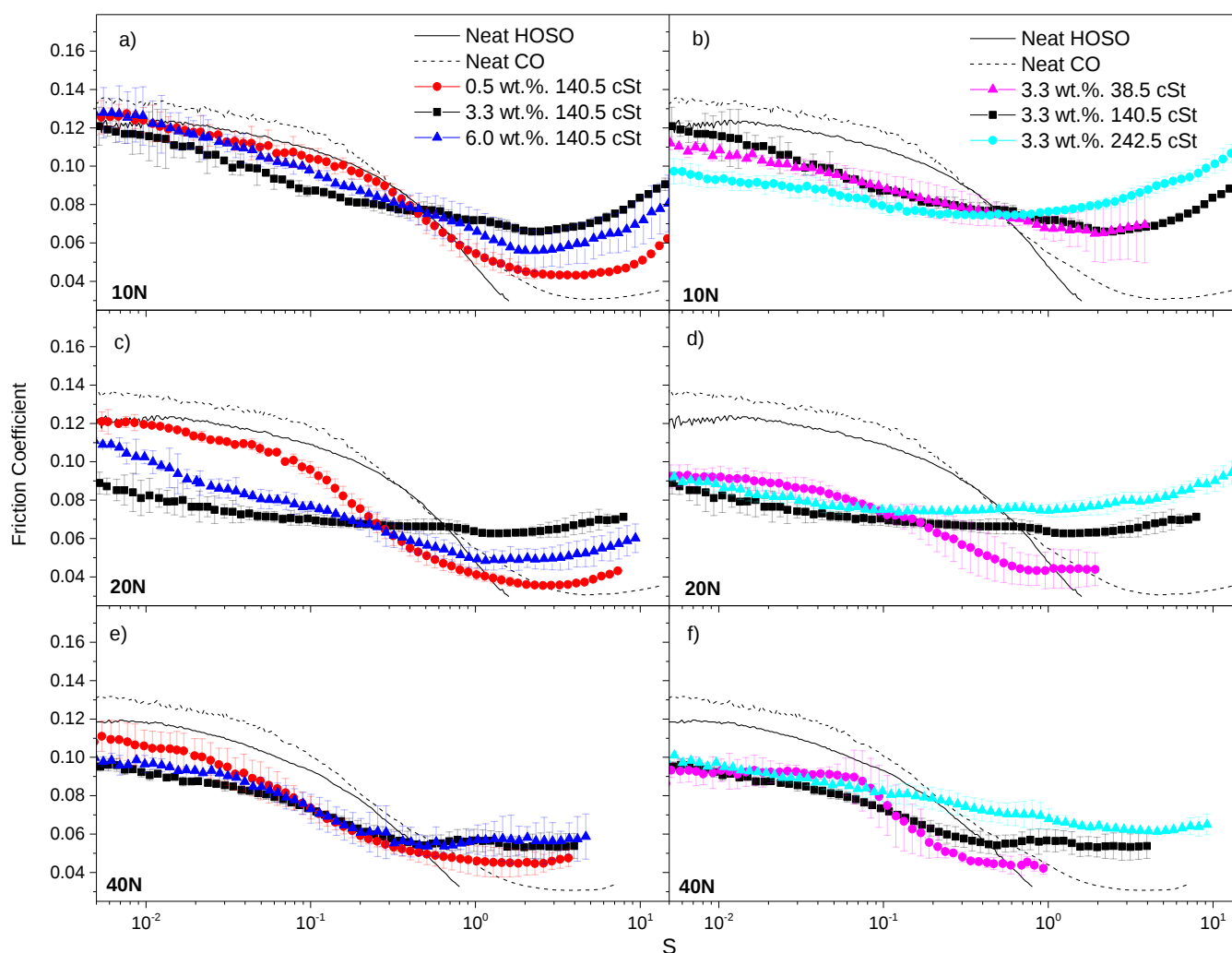


Figure 3. Stribeck curves for CNF-based dispersions, at 25 °C, as a function of nanocellulose concentration (a,c,e) and base oil viscosity (b,d,f) at 10, 20 and 40 N (first, second and third rows, respectively). Neat base oils are included for the sake of comparison.

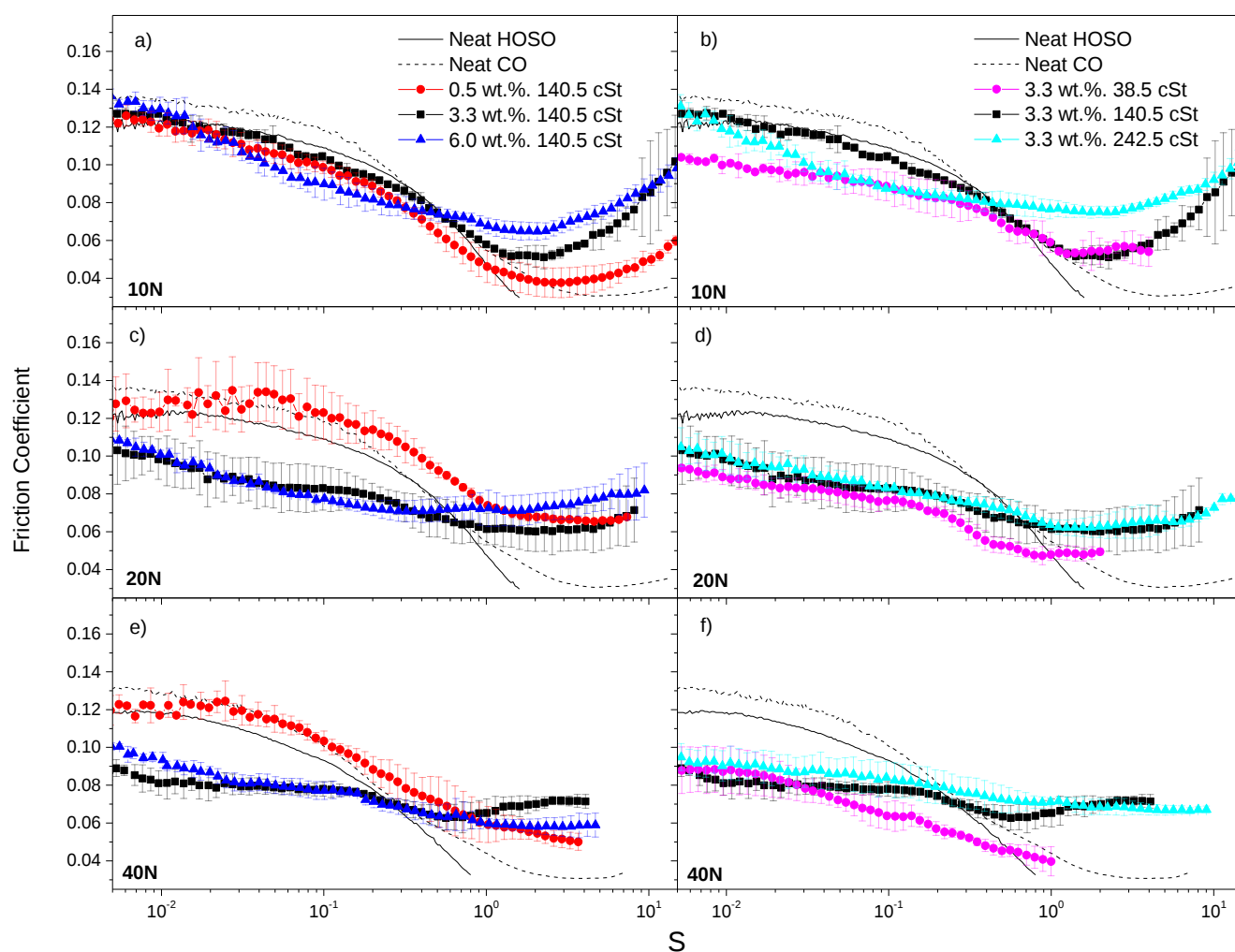


Figure 4. Stribeck curves for CNC-based dispersions, at 25 °C, as a function of nanocellulose concentration (a,c,e) and base oil viscosity (b,d,f) at 10, 20 and 40 N (first, second and third rows, respectively). Neat base oils are included for the sake of comparison.

For those formulations prepared with CNC, the related Stribeck curves are shown in Figure 4. Figure 4a,c,e correspond to tests conducted under normal forces of 10, 20 and 40 N, respectively, on mixtures of 0.5, 3.3 and 6.0 wt.% CNC in a base oil with a fixed intermediate viscosity of 140.5 cSt. Again, CNC concentrations equal to or higher than 3.3 wt.% led to an outstanding friction reduction along the solid friction-prevailing regions (boundary to mixed friction regimes) at normal forces of 20 and 40 N. At 10 N, in turn, only minor differences in the friction coefficient within the CNC concentration range studied were observed as compared with both neat vegetable oils. Such a result also demonstrates the friction-reducing capacity associated with CNC under predominant solid friction conditions. Regarding the effect of base oil viscosity (Figure 4b,d,f), the behavior observed was very similar to that for CNF-based dispersions. Thus, 3.3 wt.% CNC-based ecolubricants displayed remarkable friction-reducing properties at both 20 and 40 N within both boundary and mixed lubrication regions, whatever the oil viscosity was. Under hydrodynamic lubrication conditions, the behavior was also as previously described for CNF. Hence, larger friction coefficients correlate with higher viscosities.

In general, both nanocelluloses studied showed friction-reducing capacity and, under the working conditions used in Figures 3 and 4, both of them seemed to perform equally well. They might accumulate within the solid asperities, thereby efficiently reducing the actual contact area between the solid bodies [7]. Moreover, there seems to be a thresh-

old nanocellulose concentration of around 3.3 wt.%, from which the lubricant exhibited noticeably enhanced friction-reducing performance under solid friction conditions.

Figure 5 illustrates the Stribeck curves corresponding to the two-level factorial part of the Box–Wilson Central Composite design, i.e., the black square in Figure 1, which represents the four possible combinations of the +1 and −1 levels of the two factors studied: 5.2 and 1.3 wt.% nanocellulose concentrations, respectively, and 212.6 and 68.4 cSt base oil viscosities, respectively. This enabled an easier evaluation of the combined effect of the study variables (factors). Thus, for high concentration and high kinematic viscosity (5.2 wt.% and 212.6 cSt, respectively, in Figure 5a) the friction reduction effectiveness significantly improved with increasing the applied normal force, along the solid friction-prevailing regions (boundary and mixed regions), as compared with the mixture containing 1.3 wt.% nanocellulose and the same base oil (Figure 5c). On the other hand, CNC failed (too high friction coefficient) to support a load of 40 N at a low concentration (1.3 wt.%), no matter the base oil used. Therefore, it can be pointed out that, if a low concentration lubricant is demanded, CNF seems to be a better choice than CNC, as its friction-reducing properties are further enhanced as the applied load is raised up to 40 N.

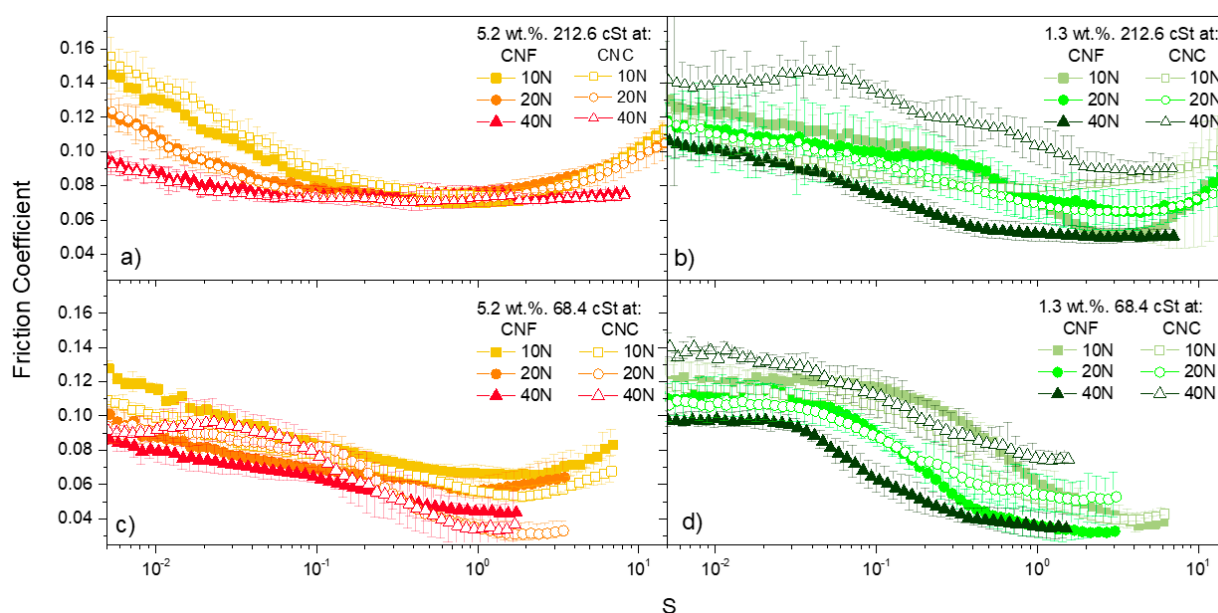


Figure 5. Comparison of the friction coefficient as a function of applied normal force for CNF-based (filled symbol) and CNC-based (empty symbol) ecolubricants, at 25 °C, at selected combinations of base oil viscosity and nanocellulose concentration: (a) 5.2 wt.% and 212.6 cSt; (b) 1.3 wt.% and 212.6 cSt; (c) 5.2 wt.% and 68.4 cSt; (d) 1.3 wt.% and 68.4 cSt.

3.3. Wear Analysis of Nanocellulose-Based Ecolubricants

As reported above, the best friction behavior of nanocellulose particles studied was observed at high normal forces. Based on that, and in order to conduct a more comprehensive tribological characterization, an analysis of both the wear scar and the evolution with time of the friction coefficient was conducted under a normal load of 40 N and a sliding velocity of 18.8 mm/s for 1800 s and at 25 °C (room temperature). These operation conditions correspond to the mixed lubrication region (or elastohydrodynamic regime), as corroborated by previous Stribeck-like curves. Mixed lubrication is well known to be strongly influenced not only by the base oil (viscosity and composition) and additives used but also by the characteristics of the metal surface [38,39]. Therefore, the tribological properties of these nanocellulose-based ecolubricants were also examined according to the above-explained experimental design.

Figure 6 shows the evolution of the friction coefficient with time and the wear scars under mixed friction conditions. For the sake of clarity, the results are provided in the

form of a 3×3 matrix, following the RSM described in Figure 1. As expected, the friction curves departed from the static friction coefficient value and suddenly started to decrease down to a minimum value, the so-called dynamic friction coefficient. Under the severe conditions imposed, in most cases, the friction coefficient increased with time until the test ended. Only those ecolubricants with nanocellulose concentrations equal to or higher than 3.3 wt.% and base oil viscosities equal to or higher than 212.6 cSt (mixture with 93 wt.% CO) showed a nearly constant friction coefficient all along the test. It is worth pointing out that the increase in the friction coefficient detected in the ecolubricants with the lowest oil viscosities and nanocellulose concentrations might be a sign of failure in their load-carrying capacity. In such cases, much larger wear scars were observed (Figure 6 and Table 2).

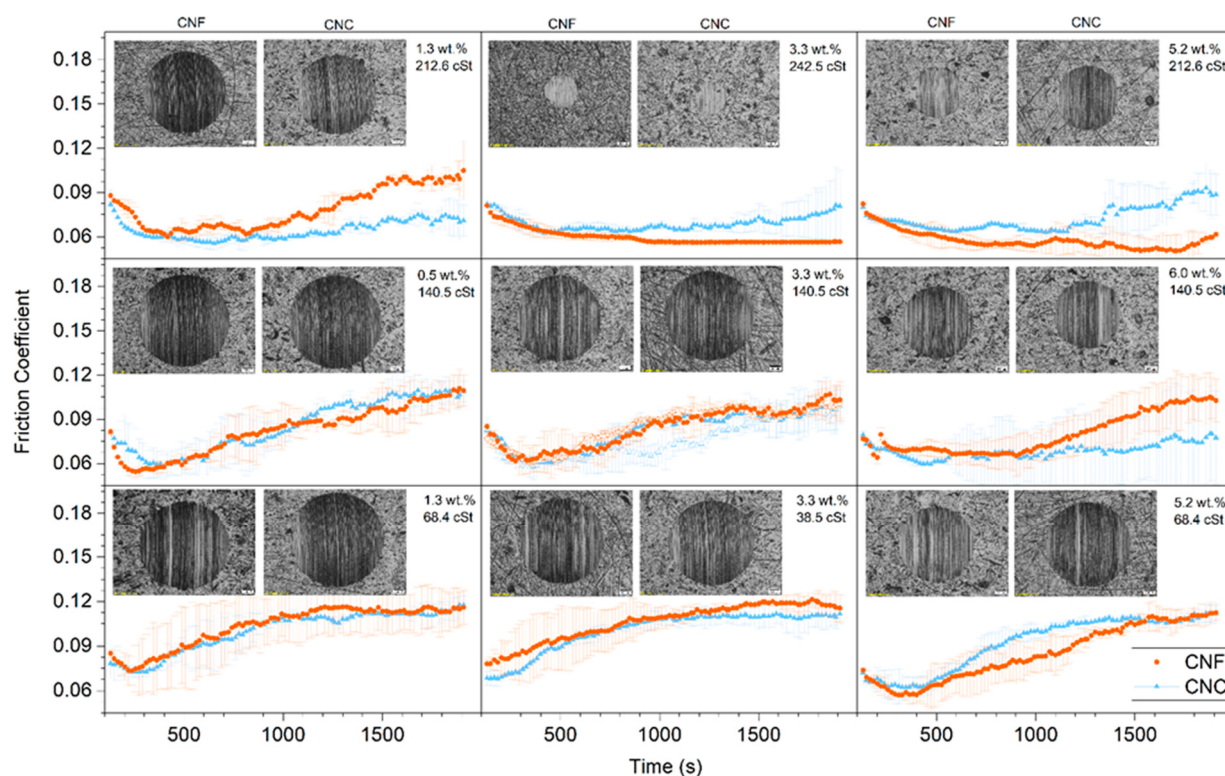


Figure 6. Evolution of friction coefficient with time and wear scars during wear tests at constant sliding velocity of 18.8 mm/s and normal load of 40 N for CNF-based (red curves) and CNC-based (blue curves) ecolubricants.

Table 2. Wear scar diameters obtained from wear tests at constant sliding velocity of 18.8 mm/s and normal load of 40 N for both nanocellulose dispersions studied.

Sample	Nanoparticle Concentration (wt.%)	Base Oil Viscosity (cSt)	CNF Diameter (μm)	CNC Diameter (μm)
Castor oil	0	242.5	520 ± 13 *	520 ± 13 *
HOSO	0	38.5	689 ± 29 *	689 ± 29 *
0, 0A	3.3	140.5	843 ± 23	858 ± 54
0, 0B	3.3	140.5	812 ± 34	773 ± 51
+1.414, 0	6.0	140.5	711 ± 24	619 ± 81
−1.414, 0	0.5	140.5	925 ± 14	948 ± 65
0, +1.414	3.3	242.5	312 ± 32	329 ± 9
0, −1.414	3.3	38.5	843 ± 13	821 ± 31
+1, +1	5.2	212.6	543 ± 47	634 ± 45
−1, +1	1.3	212.6	806 ± 10	722 ± 44
+1, −1	5.2	68.4	727 ± 30	886 ± 38
−1, −1	1.3	68.4	860 ± 29	922 ± 35

* Neat vegetable oil without CNF or CNC nanoparticles.

RSM analysis was performed on both the wear scar diameter and the average friction coefficient, and the results are shown in Figures 7 and 8, respectively. In addition, the wear scars diameters are presented in Table 2, where the two neat vegetable oils used were added for the sake of comparison. As can be appreciated in Figures 7 and 8, both the friction coefficient and the wear scar diameter are strongly dependent on the base oil viscosity, i.e., the base oil composition. However, a lower dependency on nanocellulose concentration was found. Thus, the higher the base oil viscosity (i.e., the higher the castor oil wt.%) was, the lower both the friction coefficient and the wear scar diameter. The friction coefficient results in Figure 8 match the base oil viscosity and the nanocellulose concentration dependencies of the dynamic viscosity corresponding to the ecolubricants studied (Figure 2). According to the theory by Hamrock and Dowson [40], higher viscosities contribute to thicker lubricant films, which significantly reduce the friction coefficient within the mixed friction regime. Hence, the existence of H-bonds between the three –OH groups present in the glucose unit of cellulose and the pending –OH at the C12 in the ricinoleic acid may have contributed to form thicker lubricant films with improved tribological performance. This outcome highlights the important contribution of the lubricant chemistry, placing special emphasis on the role of H-bonding as a compatibilizer of nanocelluloses in castor oil-rich ecolubricants. Therefore, it can be concluded that the friction coefficient reduction was enhanced by using those nanocellulose-based ecolubricants with the highest castor oil percentages.

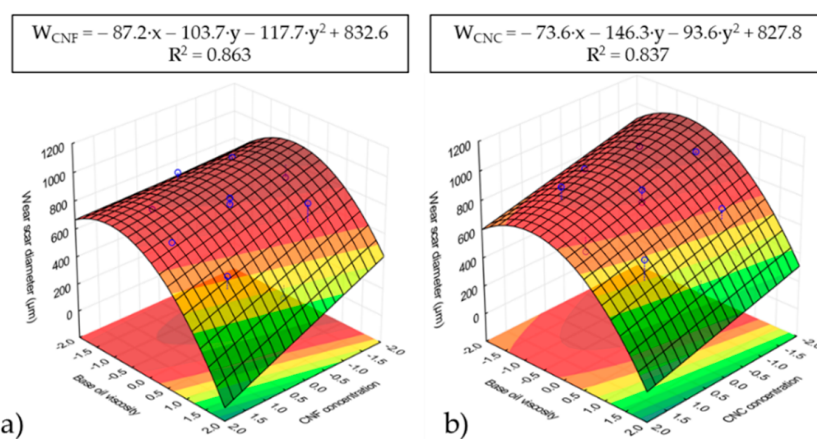


Figure 7. Response surface analysis (RSM) based on wear scar diameters for CNF (a) and CNC (b) ecolubricants.

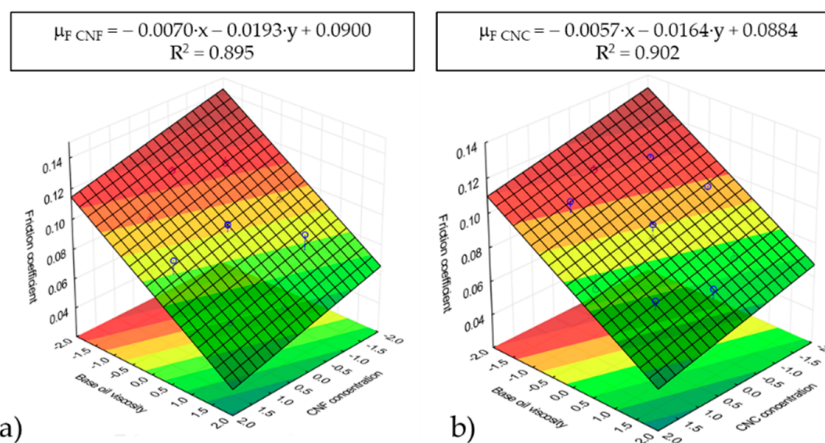


Figure 8. Response surface analysis (RSM) based on friction coefficients for CNF (a) and CNC (b) ecolubricants.

The wear scar on the metal surface upon completion of the wear tests was also analyzed. In all cases, the presence of furrows suggests that the main wear mechanism is abrasion, in accordance with [11,41,42]. The average wear scar diameters for the different samples studied are listed in Table 2. If compared to neat castor oil (a wear scar diameter of $520 \pm 13 \mu\text{m}$), almost all ecolubricants tested showed an increase in the wear scar diameter at 40 N. Only those formulations containing 3.3 wt.% nanocellulose and a base oil viscosity of 242.5 cSt resulted in a reduction of ca. 40% and 36.7% for CNF-based ($312 \pm 32 \mu\text{m}$) and CNC-based ($329 \pm 9 \mu\text{m}$) ecolubricants, respectively, with respect to their base oil (neat CO). The ecolubricant with a 212.6 cSt base oil (mixture with 93 wt.% CO) resulted in a wear scar diameter of $543 \pm 47 \mu\text{m}$, very similar to that of neat CO, when the nanocellulose concentration was as high as 5.2 wt.%. Otherwise, the wear scar diameter was much higher. So, the lower the CO/HOSO ratio was, the higher the nanocellulose concentration for the lubricant to maintain its successful performance. Thus, the nanocelluloses only showed good load-carrying capacity when they were dispersed in neat castor oil or an oil mixture with high ricinoleic acid content. CO wt.% lower than 93 yielded much larger wear scar diameters. These results can be explained based on a previous study by Gao and Spikes [43], which reported the fractionation of binary mixtures, including components with different polarities in the vicinity of the metal surface. Nanocellulose-ricinoleic acid adducts formed by H-bonding are much more polar than HOSO. Hence, they might be more strongly attracted to the mating surface by van der Waals forces, contributing to wear reduction. Within the nanocellulose concentration interval studied, the addition of HOSO in the oil mixture might have constrained the effective film formation, thereby yielding a failure in the lubricant load-carrying capability.

Figure 9 provides concluding results on this issue. An optical microscopy visualization of wear scars on steel plates are shown for neat CO, neat HOSO and their corresponding 3.3 wt.% nanocellulose lubricants. As can be appreciated, CO-based formulations performed better in terms of load-carrying capability than HOSO-based formulations. However, further research is still required to elucidate the exact wear mechanism and tribofilm formation in these nanocellulose-based ecolubricants.

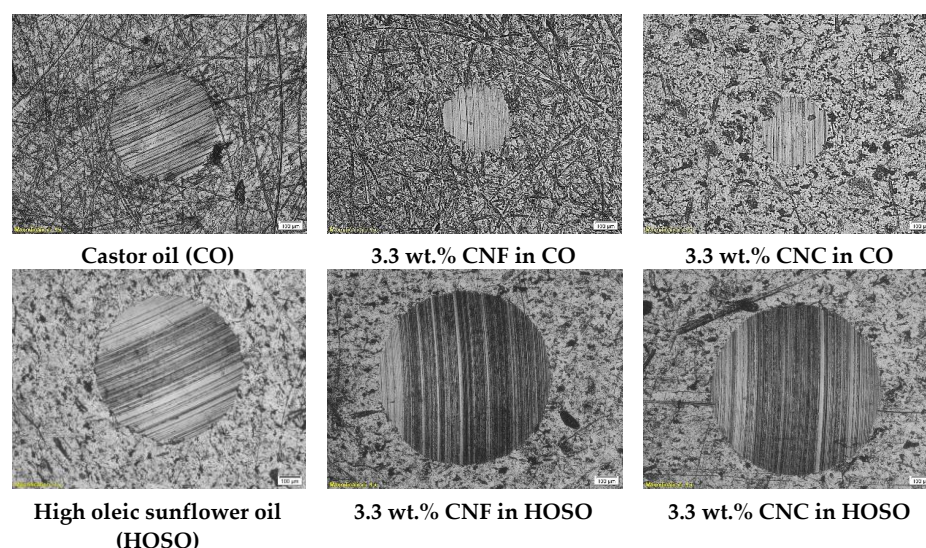


Figure 9. Comparative evaluation, as a function of base oil used (neat CO or neat HOSO), of wear scar diameter from wear tests performed on neat oil (left column), 3.3 wt.% CNF (middle column) and 3.3 wt.% CNC (right column).

4. Conclusions

Both fibrillated and crystalline nanocelluloses dispersed in a highly viscous base oil, such as castor oil, were proven successful in reducing the friction coefficient. Thus, a very noticeable friction coefficient reduction within the boundary and mixed friction regions was

appreciated using a formulation containing a high nanocellulose concentration (equal to or higher than 3.3 wt.%), mainly at normal forces equal to or higher than 20 N. In addition, as the applied normal force was increased, a higher nanocellulose concentration was required for the lubricant to maintain its effectiveness. Thus, ecolubricants with nanocellulose concentrations lower than 3.3 wt.% and a base oil viscosity lower than 212.6 cSt (less than 93 wt.% CO) did show evidence of failure in their load-carrying capacity at 40 N.

On the other hand, a marked decay in the friction coefficient at the onset of the fluid friction (HD) regime was appreciated when ecolubricants with the lowest nanocellulose concentrations were used. Nanocelluloses in castor oil-rich base mixtures yielded ecolubricants with too high viscosities so as to be used within the fluid friction regime. Thus, the lowest CNF and CNC concentrations studied proved to be more suitable under such working conditions. Moreover, it can be pointed out that CNF showed better friction-reducing properties than those of CNC at a low concentration and at 40 N.

Finally, the ecolubricants' tribological behavior (evaluated by both the friction coefficient time evolution and the wear scar diameter under mixed lubrication conditions) was highly dependent on the base oil, while a lower dependency on nanocellulose concentration was found. Thus, the higher the CO wt.% in the oil mixture was, the lower both the friction coefficient and the wear scar diameter. The existence of H-bonds between the cellulose nanoparticles and the ricinoleic acid contributed to highly viscous formulations, which promoted friction coefficient reduction within the mixed friction regime. Moreover, wear scar reduction was explained on the basis of fractionation of the lubricant in the vicinity of the mating surface and van der Waals attraction of the most polar components, ricinoleic and nanocellulose. Wear scar diameter reductions of around 40% and 36.7% were achieved with 3.3 wt.% CNF and CNC, respectively, in castor oil. However, a weakened load-carrying capability was found with increasing the HOSO wt.% in the oil mixture.

Even so, more tests will be needed in the future with a view to exploring the exact wear mechanism and tribofilm formation in these nanocellulose-based ecolubricants.

Author Contributions: Conceptualization, M.A.D., M.G.-M. and S.D.F.-S.; methodology, M.A.D., C.R. and S.D.F.-S.; software, M.A.D., C.R., M.G.-M. and S.D.F.-S.; validation, M.A.D., M.G.-M., S.D.F.-S. and C.R.; formal analysis, M.A.D. and M.G.-M.; investigation, S.D.F.-S., C.R., M.A.D. and M.G.-M.; resources, M.G.-M. and C.R.; data curation, M.A.D. and M.G.-M.; writing—original draft preparation, S.D.F.-S. and M.A.D.; writing—review and editing, M.G.-M., M.A.D., C.R. and S.D.F.-S.; visualization, M.A.D., M.G.-M. and C.R.; supervision, M.A.D. and M.G.-M.; project administration, M.A.D. and M.G.-M.; funding acquisition, M.A.D., M.G.-M. and S.D.F.-S. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This work is part of a Research Project sponsored by “Programa Operativo FEDER-Andalucía 2014–2020” (UHU-1255843) and “Consejería de Economía y Conocimiento de la Junta de Andalucía”. The authors gratefully acknowledge their financial support. S.D. Fernández-Silva also acknowledges the program “Ayudas para la promoción de empleo joven e implantación de la Garantía Juvenil en I + D + i en el Subprograma Estatal de Incorporación, del Programa Estatal de Promoción del Talento y su Empleabilidad en I + D + i” (PEJ2018-003949-A) for funding his research contract.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The data presented in this study are available on request from the corresponding author.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Bart, J.; Gucciardi, E.; Cavallaro, S. *Biolubricants: Science and Technology*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2012.
2. Xiao, H.; Liu, S. 2D nanomaterials as lubricant additive: A review. *Mater. Des.* **2017**, *135*, 319–332. [[CrossRef](#)]
3. Beheshti, A.; Huang, Y.; Ohno, K.; Blakey, I.; Stokes, J.R. Improving tribological properties of oil-based lubricants using hybrid colloidal additives. *Tribol. Int.* **2020**, *144*, 106130. [[CrossRef](#)]

4. Ali, M.A.M.; Azmi, A.I.; Murad, M.N.; Zain, M.Z.M.; Khalil, A.N.M.; Shuaib, N.A. Roles of new bio-based nanolubricants towards eco-friendly and improved machinability of Inconel 718 alloys. *Tribol. Int.* **2020**, *144*, 106106. [\[CrossRef\]](#)
5. Kotia, A.; Ghosh, G.K.; Srivastava, I.; Deval, P.; Ghosh, S.K. Mechanism for improvement of friction/wear by using Al₂O₃ and SiO₂/Gear oil nanolubricants. *J. Alloys Compd.* **2019**, *782*, 592–599. [\[CrossRef\]](#)
6. Hernández Battez, A.; González, R.; Viesca, J.L.; Fernández, J.E.; Díaz Fernández, J.M.; Machado, A.; Chou, R.; Riba, J. CuO, ZrO₂ and ZnO nanoparticles as antiwear additive in oil lubricants. *Wear* **2008**, *265*, 422–428. [\[CrossRef\]](#)
7. Lee, K.; Hwang, Y.; Cheong, S.; Choi, Y.; Kwon, L.; Lee, J.; Kim, S.H. Understanding the role of nanoparticles in nano-oil lubrication. *Tribol. Lett.* **2009**, *35*, 127–131. [\[CrossRef\]](#)
8. Ghaednia, H.; Jackson, R.L. Fellowship research: The role of nanoparticles in lubricants; Performing lubricated and dry friction tests. *Tribol. Lubr. Technol.* **2015**, *71*, 20–24.
9. Jason, Y.J.J.; How, H.G.; Teoh, Y.H.; Chuah, H.G. A study on the tribological performance of nanolubricants. *Processes* **2020**, *8*, 1372. [\[CrossRef\]](#)
10. Padgurskas, J.; Rukuiza, R.; Prosyčevs, I.; Kreivaitis, R. Tribological properties of lubricant additives of Fe, Cu and Co nanoparticles. *Tribol. Int.* **2013**, *60*, 224–232. [\[CrossRef\]](#)
11. Yu, H.L.; Xu, Y.; Shi, P.J.; Xu, B.S.; Wang, X.L.; Liu, Q. Tribological properties and lubricating mechanisms of Cu nanoparticles in lubricant. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2008**, *18*, 636–641. [\[CrossRef\]](#)
12. Hernandez Battez, A.; Fernandez Rico, J.E.; Navas Arias, A.; Viesca Rodriguez, J.L.; Chou Rodriguez, R.; Diaz Fernandez, J.M. The tribological behaviour of ZnO nanoparticles as an additive to PAO6. *Wear* **2006**, *261*, 256–263. [\[CrossRef\]](#)
13. Luo, T.; Wei, X.; Huang, X.; Huang, L.; Yang, F. Tribological properties of Al₂O₃ nanoparticles as lubricating oil additives. *Ceram. Int.* **2014**, *40*, 7143–7149. [\[CrossRef\]](#)
14. Shahnazar, S.; Bagheri, S.; Abd Hamid, S.B. Enhancing lubricant properties by nanoparticle additives. *Int. J. Hydrog. Energy* **2016**, *41*, 3153–3170. [\[CrossRef\]](#)
15. Zulkifli, N.W.M.; Kalam, M.A.; Masjuki, H.H.; Yunus, R. Experimental analysis of tribological properties of biolubricant with nanoparticle additive. *Procedia Eng.* **2013**, *68*, 152–157. [\[CrossRef\]](#)
16. Darminesh, S.P.; Sidik, N.A.C.; Najafi, G.; Mamat, R.; Ken, T.L.; Asako, Y. Recent development on biodegradable nanolubricant: A review. *Int. Commun. Heat Mass Transf.* **2017**, *86*, 159–165. [\[CrossRef\]](#)
17. Ogunniyi, D.S. Castor oil: A vital industrial raw material. *Bioresour. Technol.* **2006**, *97*, 1086–1091. [\[CrossRef\]](#)
18. 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. Crops Prod.* **2010**, *32*, 607–612. [\[CrossRef\]](#)
19. 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**, *59*, 12917–12924. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
20. Sánchez, R.; Franco, J.M.; Delgado, M.A.; Valencia, C.; Gallegos, C. Development of new green lubricating grease formulations based on cellulosic derivatives and castor oil. *Green Chem.* **2009**, *11*, 686–693. [\[CrossRef\]](#)
21. Núñez, N.; Martín-Alfonso, J.E.; Valencia, C.; Sánchez, M.C.; Franco, J.M. Rheology of new green lubricating grease formulations containing cellulose pulp and its methylated derivative as thickener agents. *Ind. Crops Prod.* **2012**, *37*, 500–507. [\[CrossRef\]](#)
22. Gallego, R.; Arteaga, J.F.; Valencia, C.; Díaz, M.J.; Franco, J.M. Gel-like dispersions of HMDI-cross-linked lignocellulosic materials in castor oil: Toward completely renewable lubricating grease formulations. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2015**, *3*, 2130–2141. [\[CrossRef\]](#)
23. Borrero-López, A.M.; Valencia, C.; Franco, J.M. Rheology of lignin-based chemical oleogels prepared using diisocyanate crosslinkers: Effect of the diisocyanate and curing kinetics. *Eur. Polym. J.* **2017**, *89*, 311–323. [\[CrossRef\]](#)
24. Cortés-Triviño, E.; Valencia, C.; Delgado, M.A.; Franco, J.M. Modification of alkali lignin with poly(ethylene glycol) diglycidyl ether to be used as a thickener in bio-lubricant formulations. *Polymers* **2018**, *10*, 670. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
25. Delgado, M.A.; Cortés-Triviño, E.; Valencia, C.; Franco, J.M. Tribological study of epoxide-functionalized alkali lignin-based gel-like biogreases. *Tribol. Int.* **2020**, *146*, 106231. [\[CrossRef\]](#)
26. Choi, K.; Do Nam, J.; Kwon, S.H.; Choi, H.J.; Islam, M.S.; Kao, N. Microfibrillated cellulose suspension and its electrorheology. *Polymers* **2019**, *11*, 2119. [\[CrossRef\]](#)
27. Hisham, S.M.; Kadirgama, K.; Ramasamy, D.; Rahman, S. Enhancement of Tribological behaviour and thermal properties of hybrid nanocellulose/copper (II) Oxide nanolubricant. *J. Adv. Res. Fluid Mech. Therm. Sci.* **2020**, *72*, 47–54. [\[CrossRef\]](#)
28. Amiruddin, A.K. Tribological Performance Analysis of Nanocellulose-AL₂O₃-Engine Oil. Ph.D. Thesis, Universiti Malaysia Pahang, Pahang, Malaysia, 2019.
29. Awang, N.W.; Ramasamy, D.; Kadirgama, K.; Najafi, G.; Che Sidik, N.A. Study on friction and wear of Cellulose Nanocrystal (CNC) nanoparticle as lubricating additive in engine oil. *Int. J. Heat Mass Transf.* **2019**, *131*, 1196–1204. [\[CrossRef\]](#)
30. Chen, Y.; Renner, P.; Liang, H. Dispersion of nanoparticles in lubricating oil: A critical review. *Lubricants* **2019**, *7*, 7. [\[CrossRef\]](#)
31. Montgomery, D. *Design and Analysis of Experiments*, 9th ed.; Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2019; ISBN 9781119638421.
32. Yu, W.; Xie, H. A review on nanofluids: Preparation, stability mechanisms, and applications. *J. Nanomater.* **2012**, *2012*, 435873. [\[CrossRef\]](#)
33. Maheswaran, R.; Sunil, J. Effect of nano sized garnet particles dispersion on the viscous behavior of extreme pressure lubricant oil. *J. Mol. Liq.* **2016**, *223*, 643–651. [\[CrossRef\]](#)

-
34. Heyer, P.; Lauser, J. Correlation between friction and flow of lubricating greases in a new tribometer device. *Lubr. Sci.* **2009**, *21*, 253–268. [[CrossRef](#)]
 35. Sanchez, R.; Franco, J.M.; Delgado, M.A.; Valencia, C.; Gallegos, C. Thermal and mechanical characterization of cellulosic derivatives-based oleogels potentially applicable as bio-lubricating greases: Influence of ethyl cellulose molecular weight. *Carbohydr. Polym.* **2011**, *83*, 151–158. [[CrossRef](#)]
 36. Delgado, M.A.; Quinchia, L.A.; Spikes, H.A.; Gallegos, C. Suitability of ethyl cellulose as multifunctional additive for blends of vegetable oil-based lubricants. *J. Clean. Prod.* **2017**, *151*, 1–9. [[CrossRef](#)]
 37. Gonçalves, D.; Graa, B.; Campos, A.V.; Seabra, J. On the friction behaviour of polymer greases. *Tribol. Int.* **2016**, *93*, 399–410. [[CrossRef](#)]
 38. Gunsel, S.; Smeeth, M.; Spikes, H. Friction and wear reduction by boundary film-forming viscosity index improvers. *J. Fuels Lubr.* **1996**, *105*, 1831–1855.
 39. Biresaw, G.; Bantchev, G. Effect of chemical structure on film-forming properties of seed oils. *J. Synth. Lubr.* **2008**, *25*, 159–183. [[CrossRef](#)]
 40. Hamrock, B.J.; Dowson, D. *Ball Bearing Lubrication. The Elastohydrodynamics of Elliptical Contacts*; Wiley: Hoboken, NJ, USA, 1981; ISBN 047103553X.
 41. Singh, H.; Bhowmick, H. Influence of nanoclay on the thermophysical properties and lubricity characteristics of mineral oil. *Mater. Today Proc.* **2019**, *18*, 1058–1066. [[CrossRef](#)]
 42. Cao, Z.; Xia, Y.; Xi, X. Nano-montmorillonite-doped lubricating grease exhibiting excellent insulating and tribological properties. *Friction* **2017**, *5*, 219–230. [[CrossRef](#)]
 43. Guangteng, G.; Spikes, H. Fractionation of liquid lubricants at solid surfaces. *Wear* **1996**, *200*, 336–345. [[CrossRef](#)]

Capítulo 6.

Del control electroactivo de la viscosidad

Una vez modelizado el comportamiento reológico y tribológico de estas dispersiones en ausencia de campo eléctrico, se planteó evaluar el comportamiento de estos biolubricantes en presencia de campo eléctrico. Para ello, se evaluó exhaustivamente el comportamiento electrorreológico (ER) de estas dispersiones aplicando campos eléctricos de hasta 4 kV/mm, observando incrementos aparentes de la viscosidad de incluso 3 órdenes de magnitud. Modelizar el comportamiento electrorreológico de estas dispersiones permitirá posteriormente relacionarlo con su comportamiento electrotribológico.

6.1. Control electroactivo de dispersiones biolubricantes a partir de nanocelulosas y aceite de ricino. (<https://doi.org/10.1021/acsami.0c12244>)

Se estudiaron dispersiones de CNC y CNF en concentraciones de hasta el 6 % en peso, en aceite de ricino. Estas dispersiones tuvieron una estabilidad al almacenamiento moderada. Sin embargo, recientemente, se ha demostrado que la estabilidad de estas dispersiones puede mejorar mediante un proceso de intercambio de disolvente¹⁴⁶. En este caso, para asegurar la homogeneidad de las dispersiones, se ha procedido a realizar, previamente a cada ensayo, una etapa de homogenización por ultrasonido durante 5 minutos.

Para entender mejor el comportamiento electrorreológico (ER) de estas dispersiones se estudiaron sus propiedades dieléctricas y conductividad AC en el intervalo entre 1 Hz y 200 kHz. Dentro del rango de concentración estudiado, ni las nanopartículas de CNC ni las de CNF modificaron la conductividad AC del aceite de ricino (Figura 6.1). Sin embargo, se observó una variación notable tanto en la constante dieléctrica, ϵ' , como en

la pérdida dieléctrica, ε'' , dentro del intervalo de frecuencia estudiado. El efecto se hizo mayor con el aumento de la fracción en peso de nanocelulosa (Figura 6.2).

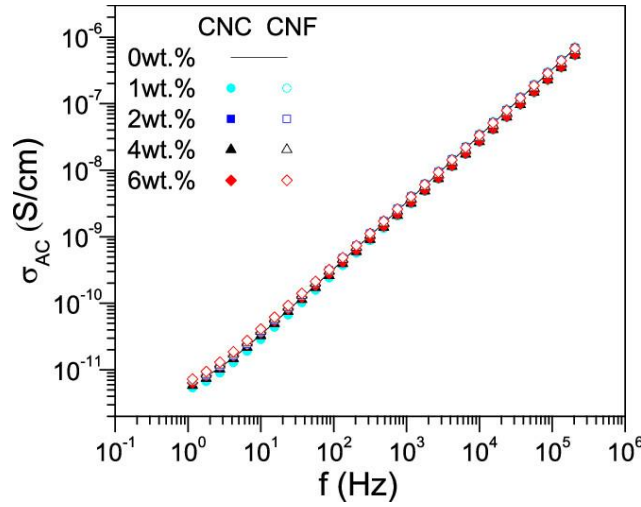


Figura 6.1. Evolución de la conductividad AC con la frecuencia a 25 °C de las dispersiones de CNC (símbolo relleno) y CNF (símbolo abierto) en función de la fracción de peso de nanocelulosa.

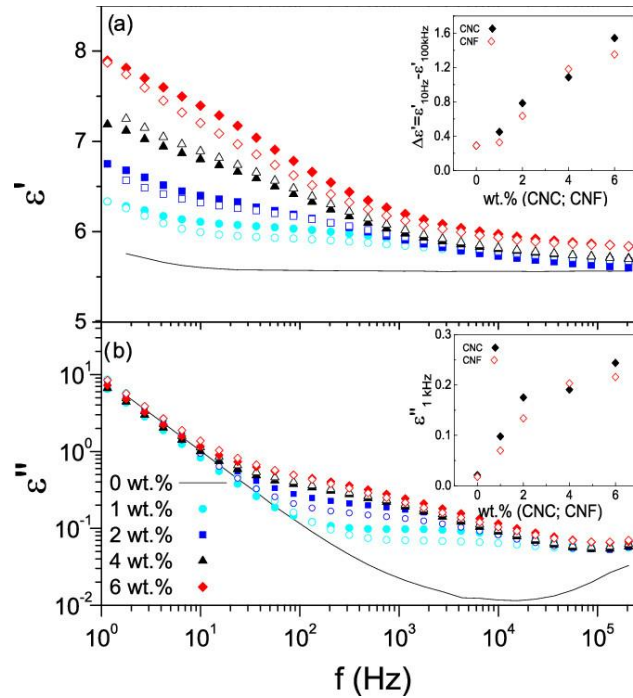


Figura 6.2. Constante dieléctrica, ε' (a), y pérdida dieléctrica, ε'' (b), frente a la frecuencia en dispersiones de CNC (símbolo relleno) y CNF (símbolo vacío) en función de la fracción en peso de nanocelulosa.

Además, la relajación dieléctrica (“shoulder peak” en la curva ε'') produjo una diferencia entre los valores de ε' en ambos extremos del intervalo de frecuencia, es decir, $\Delta\varepsilon' = \varepsilon'_0 - \varepsilon'_\infty$, que es indicativa del potencial ER de estas dispersiones. Por lo tanto, bajo

frecuencias de relajación (valor de f en el “shoulder peak”) comparables, cuanto mayor sea $\Delta\epsilon'$, más fuerte será el efecto ER²⁷. La magnitud de la variación en $\Delta\epsilon'$ ($= \epsilon'_{10\text{Hz}} - \epsilon'_{100\text{kHz}}$), observada en la Figura 6.2a, sugiere una fuerte capacidad de polarización de las dispersiones estudiadas, correspondiente a la polarización interfacial o de Maxwell–Wagner¹⁰¹.

En cuanto al comportamiento electrorreológico de estas dispersiones, se han analizado, por un lado, las curvas de flujo viscoso en estado estacionario según lo descrito en el apartado 4.2.2.1. Los ensayos se han realizado en una celda de electrorreología de platos paralelos de 25 mm (Figura 4.4), una distancia entre platos de 0.5 mm y bajo la acción de un campo eléctrico externo, determinando el esfuerzo umbral. Por otro lado, se ha cuantificado la intensidad de la corriente entre ambos platos paralelos (denominada corriente de fuga).

La Figura 6.3 muestra las curvas de flujo viscoso, a 25 °C, con intensidades de campo eléctrico creciente, de hasta 4 kV/mm y concentraciones de CNF (símbolos vacíos) y CNC (símbolos rellenos) de 0.25 % (a) al 6 % (f) en peso. En ausencia de campo eléctrico (símbolos en negro), se observa el comportamiento newtoniano de las dispersiones, es decir, una línea recta con una pendiente de valor 1, al representar el esfuerzo frente a la velocidad de cizalla en escala doble logarítmica. Tras la aplicación de un campo eléctrico externo, se observó un aumento muy notable en el esfuerzo de cizalla, porque las partículas polarizadas se alinearon a lo largo de la dirección del campo eléctrico externo y perpendiculares a la dirección del flujo, produciendo así estructuras en forma de cadena entre los dos electrodos. El comportamiento de las dispersiones pasó a ser no newtoniano, caracterizado por la existencia de un esfuerzo umbral a la velocidad de cizalla más baja, y alcanzando un valor de viscosidad newtoniana límite a alta cizalla, coincidiendo con el valor de la viscosidad en ausencia de campo eléctrico. Se observó que el comportamiento ER depende en gran medida tanto de la concentración de nanocelulosa, como del valor del campo eléctrico y sólo ligeramente del tipo de nanocelulosa empleada.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos y la polarizabilidad anisotrópica de las partículas¹⁴⁷, y según lo observado a bajas concentraciones, al aplicar un campo eléctrico de 0.8 kV/mm se consigue una alineación rápida aleatoria de las partículas de CNF y CNC polarizadas vecinas en la dirección del campo eléctrico para formar estructuras en forma de cadena. A medida que aumenta la velocidad de cizalla, las fuerzas

hidrodinámicas comienzan a ejercer un efecto de orientación sobre estas cadenas de partículas polarizadas en la dirección del flujo. Estas fuerzas hidrodinámicas no son lo suficientemente fuertes como para implicar la destrucción de las cadenas a velocidad de cizalla bajas. Así, se observa un aumento en los esfuerzos cortantes debido al aumento del trabajo requerido para superar las interacciones entre los dipolos, dispuestos en forma de cadena. Una vez que la magnitud de la velocidad de deformación supera esas fuerzas de atracción, es decir, superan el esfuerzo umbral aparente, las fuerzas hidrodinámicas causan la rotación de las nanopartículas y una reorganización de las estructuras formadas en la dirección del campo eléctrico. En este punto, se produce una nueva reordenación de las partículas, para formar estructuras columnares en la que las partículas se alinean de forma paralela y orientadas en la dirección del flujo (representado en la parte superior de la Figura 6.3).

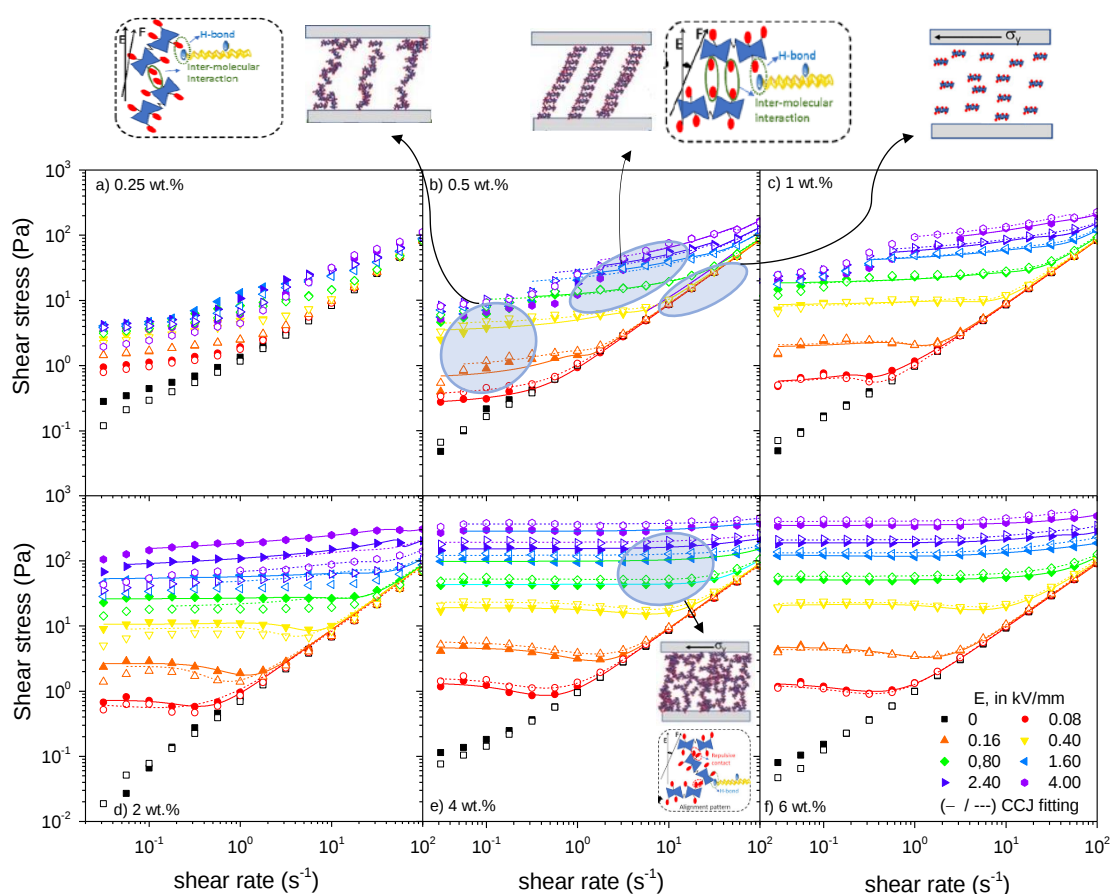


Figura 6.3. Curvas de flujo para CNC (símbolo relleno) y CNF (símbolo vacío), a 25 °C, fracciones en peso que varían desde 0.25 % (a) hasta 6 % (f), e intensidades de campo eléctrico creciente, hasta 4 kV/mm.

Nuevamente, a partir de cierta velocidad de cizalla, se rompen las interacciones entre los dipolos que conforman estas estructuras en forma de columna y las partículas de nanocelulosa se orientan paralelamente a la dirección del flujo, sin acoplarse formando estructuras, pasando a tener un comportamiento newtoniano.

A concentraciones superiores al 2 % en peso, el movimiento de las partículas de nanocelulosa se vio restringido debido a un fuerte impedimento estérico que provocó que las partículas fueran empujadas para entrar en contacto con partículas cercanas y se empaquetaran en una configuración más aleatoria (o formando una malla). Por lo tanto, para dispersiones de mayor concentración, la estructura descrita soporta mejor los esfuerzos de cizalla y dificulta la orientación de las partículas provocada por las fuerzas hidrodinámicas, incluso a intensidades de campo eléctrico moderadas^{96,148}. Tanto es así que, para concentraciones superiores al 2 % en peso, se observó una tendencia asintótica con la concentración, es decir, aproximadamente la misma curva de flujo a 4 % y a 6 % en peso de nanocelulosa.

El potencial ER de las nanopartículas de celulosa en el aceite de ricino se aprecia no sólo por un aumento notable, de más de tres órdenes de magnitud, en el esfuerzo de cizalla con la aplicación de campo eléctrico, sino también por el hecho de que el esfuerzo umbral se extendió hasta valores de velocidad de cizalla de 100 s^{-1} cuando el campo eléctrico aplicado era igual o superior a 1.60 kV/mm . El comportamiento del esfuerzo de cizalla observado para estas dispersiones mostró una región plateau (esfuerzo umbral) a baja velocidad de cizalla, y la existencia de un mínimo en el esfuerzo de cizalla antes de que la dispersión se comportase como un fluido newtoniano¹⁰⁹. Este mínimo se desplaza como consecuencia de la competencia entre el mecanismo de orientación inducido por las fuerzas dielectroforéticas e hidrodinámicas, y las fuerzas electrostáticas (de atracción entre los dipolos) de las nanopartículas polarizadas cercanas como consecuencia del campo eléctrico. El comportamiento reológico de estas dispersiones se puede describir utilizando el modelo de Cho-Choi-John (CCJ)¹⁰⁹, en base a la fórmula empírica:

$$\tau = \frac{\tau_y}{1 + (t_1 \cdot \dot{\gamma})^a} + \eta_\infty \left(1 + \frac{1}{(t_2 \cdot \dot{\gamma})^\beta} \right) \times \dot{\gamma} \quad (6.1)$$

donde τ es el esfuerzo de cizalla, τ_y es el esfuerzo umbral, η_∞ es la viscosidad newtoniana a alta velocidad de cizalla, que puede suponerse como el valor de la viscosidad en ausencia de un campo eléctrico, $\dot{\gamma}$ es la velocidad de cizalla, t_1 y t_2 son constantes de

tiempo, y los exponentes α y β están relacionados con la disminución del esfuerzo de cizalla (mínimo en la curva de flujo). β está en un rango $0 < \beta \leq 1$, ya que $d\tau / d\dot{\gamma} \geq 0$. En la Figura 6.3 se ha incluido el ajuste de las curvas de flujo al modelo.

Al representar el esfuerzo umbral, obtenido del modelo CCJ, frente al campo eléctrico se observó una dependencia de τ_y respecto de E que parece adecuarse a una ley potencial, como se expresa en la ecuación (6.2):

$$\tau_y(E) = A \times E^B \quad (6.2)$$

En esta ecuación, A corresponde al valor del esfuerzo umbral a una intensidad de campo eléctrico de 1 unidad (en este caso 1 kV/mm) y B es un parámetro que debería tener un valor aproximado de $3/2$, según el modelo de conducción clásico de Davis y Ginder¹⁴⁹. Cabe destacar que la variación del esfuerzo umbral con la intensidad del campo eléctrico en escala doble logarítmica presentó dos comportamientos lineales diferentes, observándose una intensidad de campo eléctrico crítica (E_c)^{150,151}, lo que sugiere un modelo de conducción no lineal para estos fluidos ER¹⁵². Esta intensidad de campo eléctrico crítica tiene valores en entre 0.8 y 1.6 kV/mm, dependiendo de la concentración de nanocelulosa.

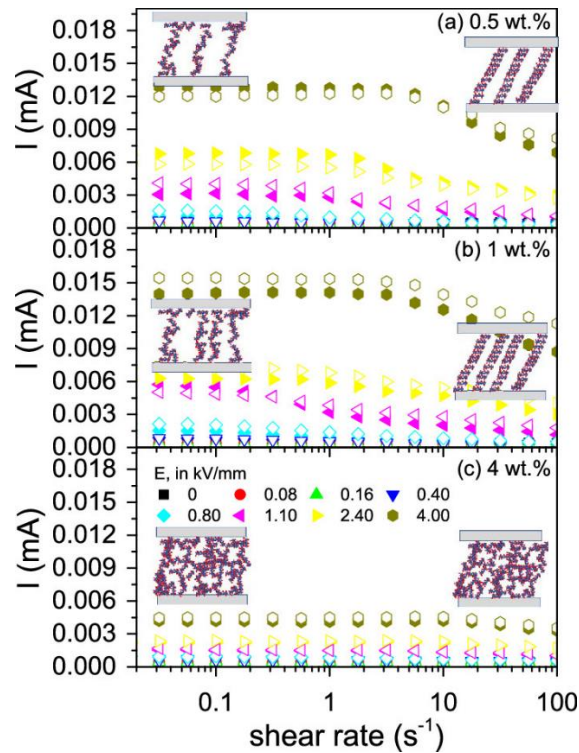


Figura 6.4. Intensidad (I) de la corriente de fuga respecto a la velocidad de cizalla para dispersiones de CNF en aceite de ricino al 0.5, 1 y 4 % en peso.

Por otro lado, la intensidad (I) de la corriente de fuga (Figura 6.4) proporciona información sobre la formación de estructuras en la dirección del campo eléctrico y permite discriminar entre la formación de cadena y de columna¹⁴⁸. Así pues, se observó una notable disminución de la corriente eléctrica al aumentar la velocidad de cizalla, para concentraciones de nanocelulosa de hasta 1 % en peso y para intensidades de campo eléctrico moderadas a altas. Este hecho sugiere, una vez más, diferencias en las estructuras formadas por las nanocelulosas en función de la velocidad de cizalla¹⁴⁸.

Mediante el empleo de nanocelulosa fibrilada (CNF), también se formularon biolubricantes inteligentes a partir de aceites de fritura usado, de diferentes orígenes. Se prepararon dispersiones al 0.5, 2 y 4 % en peso, en aceite WM-WCO (origen mixto, sin segregar), aceite CR-WCO (origen: restaurante común), aceite FR-WCO (origen: freiduría) y aceite FF-WCO (origen: restaurante de comida rápida). Para estas dispersiones se evaluó el comportamiento electrorreológico mediante ensayos de flujo viscoso en estado estacionario, bajo la influencia de un campo eléctrico de hasta 4 kV/mm.

La Figura 6.5 representa la evolución del esfuerzo frente a la velocidad de deformación para dispersiones de CNF al 2 % en peso, en los aceites usados previamente mencionados. En ausencia de campo eléctrico, las dispersiones de CNF presentan un comportamiento newtoniano, es decir, el esfuerzo crece linealmente con la velocidad de deformación (la viscosidad se mantiene constante y no depende de la velocidad de cizalla aplicada). Al aplicar un determinado campo eléctrico, las dispersiones adquieren un marcado carácter pseudoplástico, tal como ocurría con las dispersiones preparadas en aceite de ricino. El efecto electrorreológico de estas dispersiones fue mayor a medida que se incrementaba la concentración de CNF. Además, se observaron diferencias en el comportamiento electrorreológico en función del aceite usado. En el caso de las dispersiones a partir de FF-WCO y FR-WCO, se observaron mayores valores del esfuerzo para los potenciales más altos, de 0.8 a 2.4 kV/mm, en comparación con las dispersiones basadas en WM-WCO y CR-WCO, y, sobre todo, a velocidades de cizalla por debajo de 10 s^{-1} . La principal diferencia que hay entre ambos tipos de aceite es su contenido en ácidos grasos libres, por lo que es razonable atribuir a estas moléculas la capacidad de dotar al fluido de un mayor potencial ER a velocidades de cizalla baja. Además, a velocidades de cizalla menores a 10 s^{-1} , se observó una tendencia asintótica del esfuerzo con el potencial

eléctrico, encontrándose un máximo a 0.8 kV/mm para WM-WCO y CR-WCO y a 1.6 kV/mm para FF-WCO y FR-WCO. A velocidades de cizalla más altas, el comportamiento tiende a igualarse para todos los aceites base.

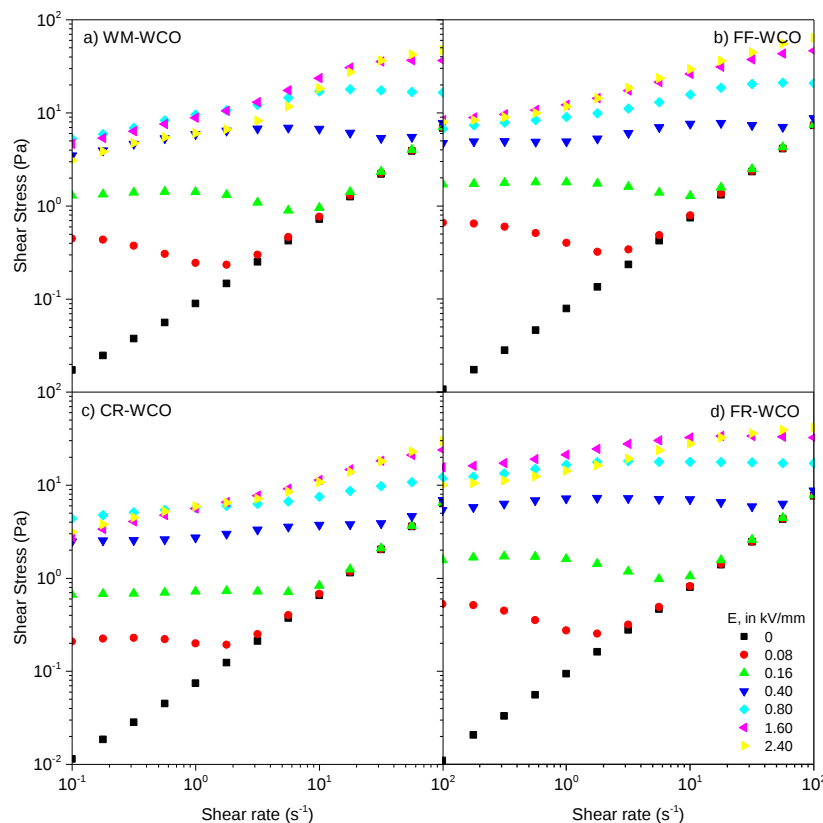


Figura 6.5. Curvas de flujo, a 25 °C, en presencia de campos eléctricos de hasta 2.4 kV/mm, para dispersiones de CNF al 2 % en peso, empleando aceites de fritura usados como aceites base (a) WM-WCO, (b) FF-WCO, (c) CR-WCO, y (d) FR-WCO.

De igual forma, se ha analizado el comportamiento de estas dispersiones, empleando como aceite base la fracción pesada (residuo) y la fracción ligera (destilado) de los aceites FR-WCO y FF-WCO. En la Figura 6.6 se ha comparado la evolución del esfuerzo frente a la velocidad de cizalla, a temperatura ambiente, para la dispersión al 2 % en peso de CNF en FR-WCO con relación a las de sus correspondientes dispersiones preparadas con las fracciones pesada (FR-R) y ligera (FR-D) obtenidas mediante destilación molecular. Se observa que FR-WCO y FR-R tienen un comportamiento similar a bajos voltajes. A partir de 0.4 kV/mm se observa un efecto ER mayor en el aceite FR-WCO para velocidades de deformación inferiores a 10 s⁻¹.

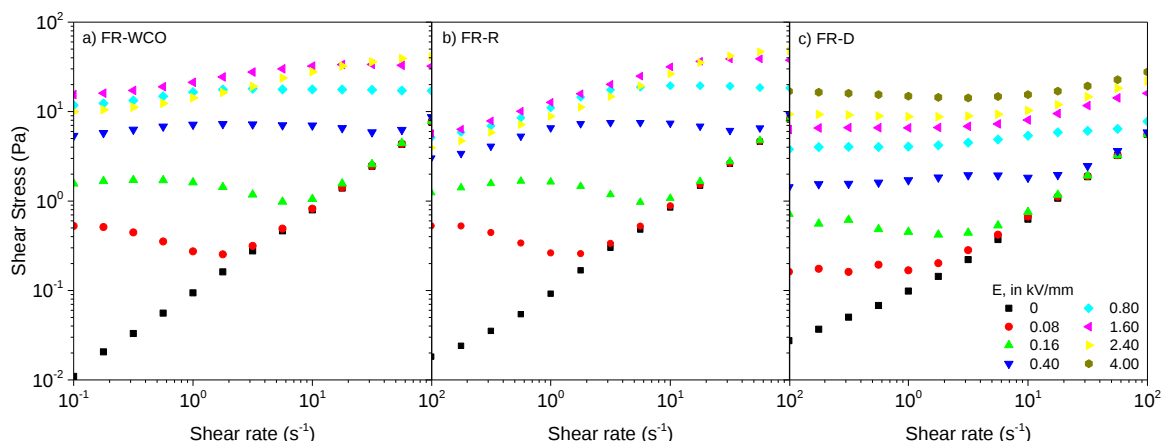


Figura 6.6. Evolución del esfuerzo frente a la velocidad de cizalla, a 25 °C, para dispersiones al 2 % en peso de CNF, empleando como aceites base: (a) FR-WCO, (b) FR-R, y (c) FR-D.

En cuanto a la dispersión a base de FR-D, a valores del campo eléctrico por debajo de 1.6 kV/mm, ésta tiene un menor potencial ER que aquéllas en las que se usaron el aceite base sin destilar o la fase pesada de la destilación. Sin embargo, a partir de 2.4 kV/mm, el efecto ER a velocidades de cizalla inferiores a 10 s^{-1} originado por la CNF en la fase ligera es mayor que los otros dos fluidos. Otro aspecto importante es que mientras en las dispersiones basadas en FR-WCO o FR-R no fue posible aplicar campos eléctricos de 4 kV/mm, en las basadas en FR-D no se experimentó tal limitación. A este valor de campo eléctrico, el efecto ER supera al de las dispersiones preparadas en FR-WCO o FR-R. Esto sugiere que las interacciones moleculares entre las nanopartículas y el aceite, ya mencionadas en el apartado 6.1, y su posible capacidad de estructuración en un fluido con menor resistencia (menor viscosidad) a la creación de nuevas conformaciones estructurales bajo campo eléctrico, pueden ser diferentes y decisivas¹⁰⁰.

Estos resultados se encuentran completamente desarrollados en la siguiente publicación:

Título de la publicación / Contribution title:

**“On the Electro-Active Control of Nanocellulose-Based
Functional Biolubricants”**

Miguel A. Delgado-Canto¹, Samuel D. Fernández-Silva¹, Claudia Roman¹, Moisés
García-Morales¹

¹Centro de Investigación en Tecnología de Productos y Procesos Químicos (Pro2TecS), Departamento de
Ingeniería Química, Campus de “El Carmen”, Universidad de Huelva, 21071 Huelva, España.

Published in: ACS Applied Materials &
Interfaces

Publisher name: American Chemical Society
(ACS)

Editor-in-chief: Xing Yi Ling

Volume 12, Issue 41.

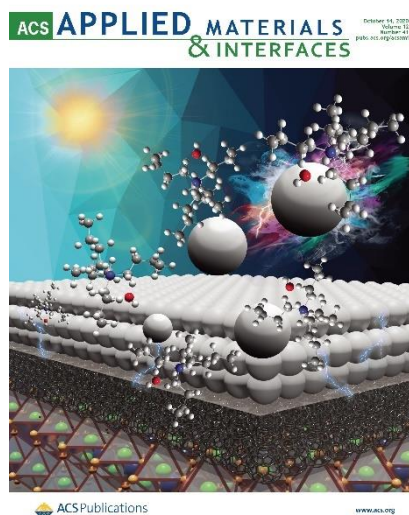
September 2020

DOI: 10.1021/acsami.0c12244

ISSN: 1944-8244

E-ISSN: 1944-8252

Journal Impact Factor (2020): 9.229



JCR Category rank:

NANOSCIENCE & NANOTECHNOLOGY

Year	Rank	Quartile	Percentile
2020	21/106	Q1	80.66

MATERIALS SCIENCE, MULTIDISCIPLINARY

Year	Rank	Quartile	Percentile
2020	44/334	Q1	86.98

CAPÍTULO 6

Debido a restricciones relativas a derechos de autor, el artículo “On the Electro-Active Control of Nanocellulose-Based Functional Biolubricants” ha sido retirado de la tesis. En sustitución del mismo ofrecemos la siguiente información: referencia bibliográfica, enlace a la revista y resumen.

- Delgado-Canto, M. A., Fernández-Silva, S. D., Roman, C., & García-Morales, M. (2020). On the Electro-Active Control of Nanocellulose-Based Functional Biolubricants. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(41), 46490–46500. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c12244>

Enlace al texto completo: <https://doi.org/10.1021/acsami.0c12244>

RESUMEN:

This research work aims to explore the development of functional nanocellulose-based biolubricants, which allow for an electro-active control of the friction behavior. With this purpose, the influence of both nanocellulose concentration and electric field strength on the lubricant's electrorheological behavior was analyzed. Electric field strengths up to 4 kV/mm were imposed and two different kinds of nanocellulose were studied as the polarizable particulate phase: cellulose nanofibers (CNFs) and cellulose nanocrystals (CNCs). Nanocellulose particles were added to castor oil at weight fractions ranging from 0 to 6 wt %. All dispersions exhibited a noticeable variation in their dielectric constant, but not in their conductivity, within a wide frequency range between 1 Hz and 200 kHz, and their dielectric behavior was significantly affected by the particle weight fraction. Noteworthy, it was found that the critical value of nanocellulose concentration, 4 wt %, at which the electro-viscous effect displayed by these dispersions was constrained, yielding a limiting electrorheological (ER) behavior. In addition, the dynamic yield stress dependence on the electric field strength showed a critical value within the interval of 0.8–1.2 kV/mm, suggesting a nonlinear conduction model for these nanocellulose-based ER dispersions. Finally, a maximum leak current intensity for 1 wt % CNF or CNC dispersions and an asymptotic decay at higher concentrations were observed. We conclude that both CNC and CNF nanoparticles have demonstrated that they can endow castor oil with significant ER properties, which remarkably reduced the friction coefficient within the boundary and mixed lubrication regions at electric field strengths lower than 40 V.

6.2. Estructuración activa de las nanocelulosas en dispersiones de aceite de ricino bajo el efecto del campo eléctrico.

En el apartado 6.1 se ha descrito un modelo teórico que describe la competencia entre las fuerzas hidrodinámicas (cizalla) y dielectroforéticas (campo eléctrico), que definen la forma en que la nanocelulosa se estructura en las dispersiones de aceite de ricino, en base a estudios electrorreológicos. En el presente apartado se presentan evidencias visuales, obtenidas mediante microscopía óptica, que corroboran la validez de dicho modelo, definido desde el límite descrito por la aplicación de un campo eléctrico en condiciones de reposo, hasta el extremo opuesto en el que se produce un flujo en ausencia de campo eléctrico. En el primer caso, las nanofibras de celulosa se polarizarían y se alinearían paralelamente a la dirección del campo eléctrico (es decir, perpendiculares a las placas de medición), formando estructuras en forma de cadenas bajo una cierta diferencia de potencial. En el segundo caso, las nanopartículas de celulosa individuales sometidas a la cizalla se orientarían en la dirección del flujo (es decir, paralelas a la superficie de las placas). Además, las fuerzas electrostáticas entre nanopartículas de celulosa polarizadas mejorarían su resistencia a la cizalla, aumentando así el esfuerzo umbral y sus módulos viscoelásticos (elástico o de almacenamiento, G' , y viscoso o de pérdida, G'') con el incremento del campo eléctrico aplicado¹⁵³.

Así, para contrastar experimentalmente su capacidad estructural bajo la acción de un campo eléctrico, se prepararon dispersiones de nanocelulosa fibrilar (CNF) y cristalina (CNC) en aceite de ricino, en concentraciones seleccionadas de 1 y 4 % en peso, utilizando la metodología descrita en el Capítulo 4. Éstas se sometieron a ensayos oscilatorios de baja amplitud (SAOS), a 25 °C. Antes de realizar las pruebas SAOS, los fluidos se sometieron a una precizalla (PS) de 0.1 (Low PS) o 30 s⁻¹ (High PS) durante 5 minutos, también bajo campo eléctrico, para influenciar dicha capacidad estructural con la cizalla. Las Figuras 6.7 y 6.8 presentan micrografías ópticas representativas de la estructura formada por las partículas de CNF y CNC polarizadas, respectivamente.

A una concentración del 1 % en peso, como se observa en las Figuras 6.7 y 6.8, a una velocidad de cizalla de 0.1 s⁻¹, las estructuras en forma de cadena formadas tras la aplicación del campo eléctrico fueron lo suficientemente fuertes como para resistir el

efecto de la precizalla. En un sentido más técnico, las fuerzas dielectroforéticas resultantes del campo eléctrico aplicado fueron suficientes para mantener la estructura en forma de cadena de las partículas de nanocelulosa, frente a las fuerzas hidrodinámicas, causadas por la cizalla. Este resultado también revela la alta capacidad de polarización interfacial de la celulosa^{154,155}. Aun así, se observó una ligera inclinación en la dirección del flujo a valores de campo eléctrico inferiores a 2.4 y 0.8 kV/mm para dispersiones basadas en CNF y CNC, respectivamente. A la precizalla de 0.1 s⁻¹, esta inclinación disminuyó a medida que se incrementó el valor de campo eléctrico, con respecto a una cadena perfectamente vertical (90°). Por el contrario, una precizalla alta, de 30 s⁻¹, impidió que se formaran inicialmente las estructuras en forma de cadena inducidas por las fuerzas dielectroforéticas. Se observó que las partículas de CNF y CNC se orientaban paralelas a la dirección del flujo durante esta etapa. Al cesar la precizalla, las partículas polarizadas de CNF y CNC se alinearon repentinamente por la acción del campo eléctrico, formando en la mayoría de los casos estructuras similares a cadenas completamente verticales, aunque más gruesas.

En el caso de la dispersión más concentrada, del 4 % en peso, las estructuras formadas se acercaron progresivamente a una apariencia de red entrelazada, a medida que se incrementa el campo eléctrico a alta precizalla. A baja precizalla, 0.1 s⁻¹, y un campo eléctrico de 0.16 kV/mm, las estructuras en forma de cadena son bastante visibles en la dirección del campo eléctrico, apareciendo ciertas ramificaciones entre ellas. Además, la inclinación de estas partículas fue mayor que para el 1 % en peso (menor ángulo, siendo 90° una cadena completamente vertical). Esto se debe a los mayores esfuerzos cortantes inducidos por las fuerzas hidrodinámicas. En este caso, a alta concentración, existe un impedimento estérico entre las partículas. Éstas encontraron más dificultades para alinearse, empujándose las unas a las otras. A voltajes de 0.8 kV/mm y superiores, las partículas polarizadas de CNF y CNC comenzaron a entrelazarse en mayor medida formando ramificaciones. Al aplicar una precizalla alta, de 30 s⁻¹, las partículas se orientaron paralelas a la dirección del flujo mientras ésta estuvo activa. Al detener la precizalla, a 0.16 kV/mm, el fuerte impedimento estérico dificultó su alineación a lo largo de las líneas del campo eléctrico (4 % en peso, High PS, Figuras 6.7 y 6.8). Curiosamente, al aplicar campos eléctricos más altos estas estructuras se dispusieron formando una red completamente entrelazada. Estos hallazgos coinciden con el modelo propuesto en el apartado 6.1, donde se observaron diferencias notables en el comportamiento del flujo

viscoso en presencia de un campo eléctrico. El análisis óptico in-situ ha confirmado la hipótesis sobre un patrón de estructuración similar a una red entrelazada, en concentraciones superiores al 2 % en peso de nanocelulosa, propuesto anteriormente (apartado 6.1).

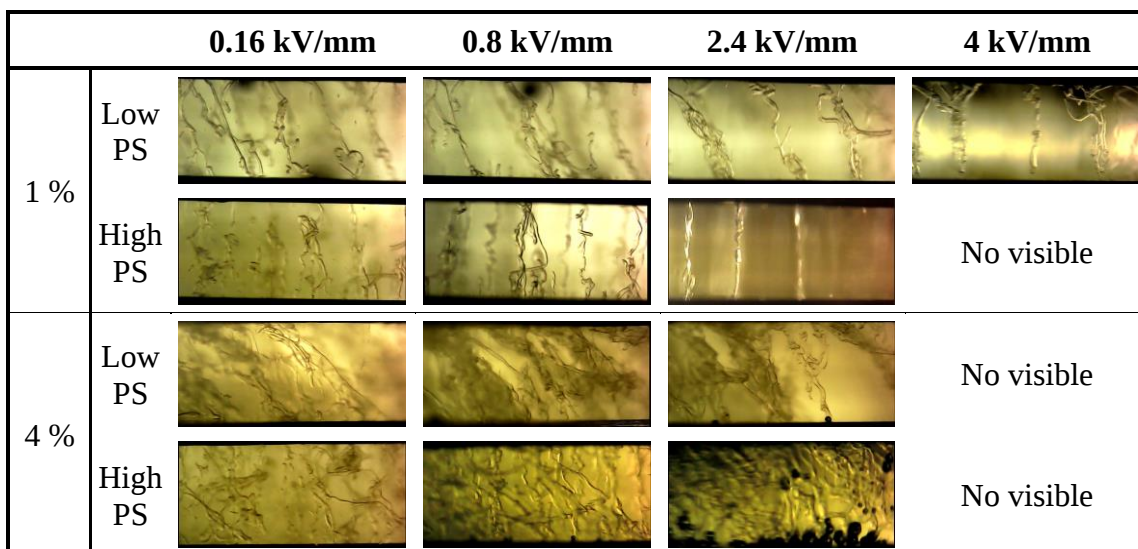


Figura 6.7. Disposición estructural, vista al microscopio, de las dispersiones de CNF al 1 y 4 % en peso, tras una precizalla baja (Low PS) o alta (High PS) y en función del campo eléctrico aplicado.

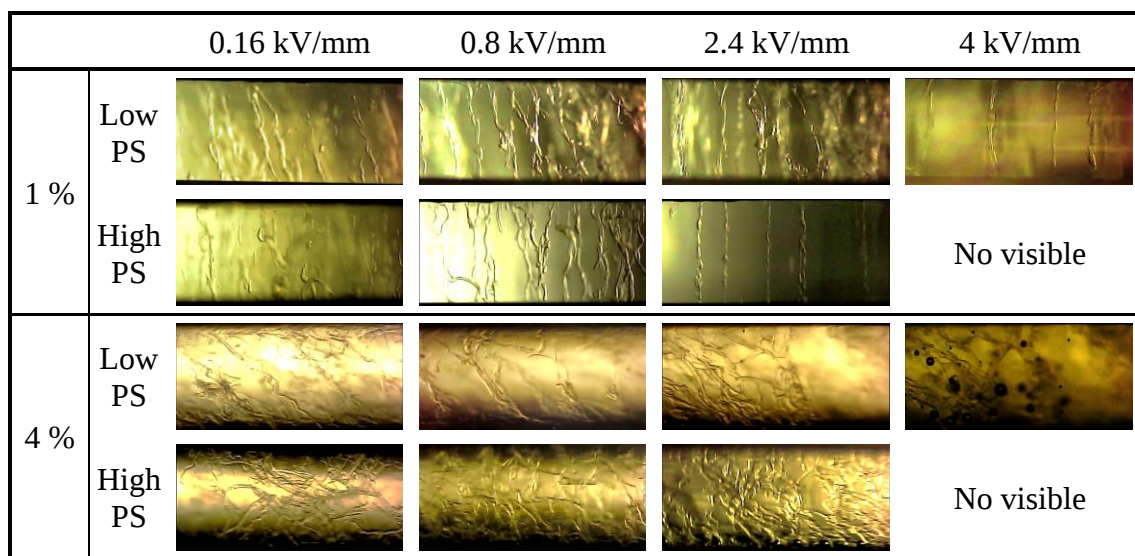


Figura 6.8. Disposición estructural, vista al microscopio, de las dispersiones de CNC al 1 y 4 % en peso, tras una precizalla baja (Low PS) o alta (High PS) y en función del campo eléctrico aplicado.

Para comprender mejor cómo el efecto combinado de las fuerzas hidrodinámicas (cizalla) y las fuerzas dielectroforéticas (campo eléctrico) puede afectar su comportamiento ER, las dispersiones se sometieron a ensayos SAOS dentro del intervalo viscoelástico lineal

(LVE). Como se puede observar en la Figura 6.9, las dispersiones basadas en CNF y CNC mostraron un comportamiento comparativamente similar dentro del intervalo LVE.

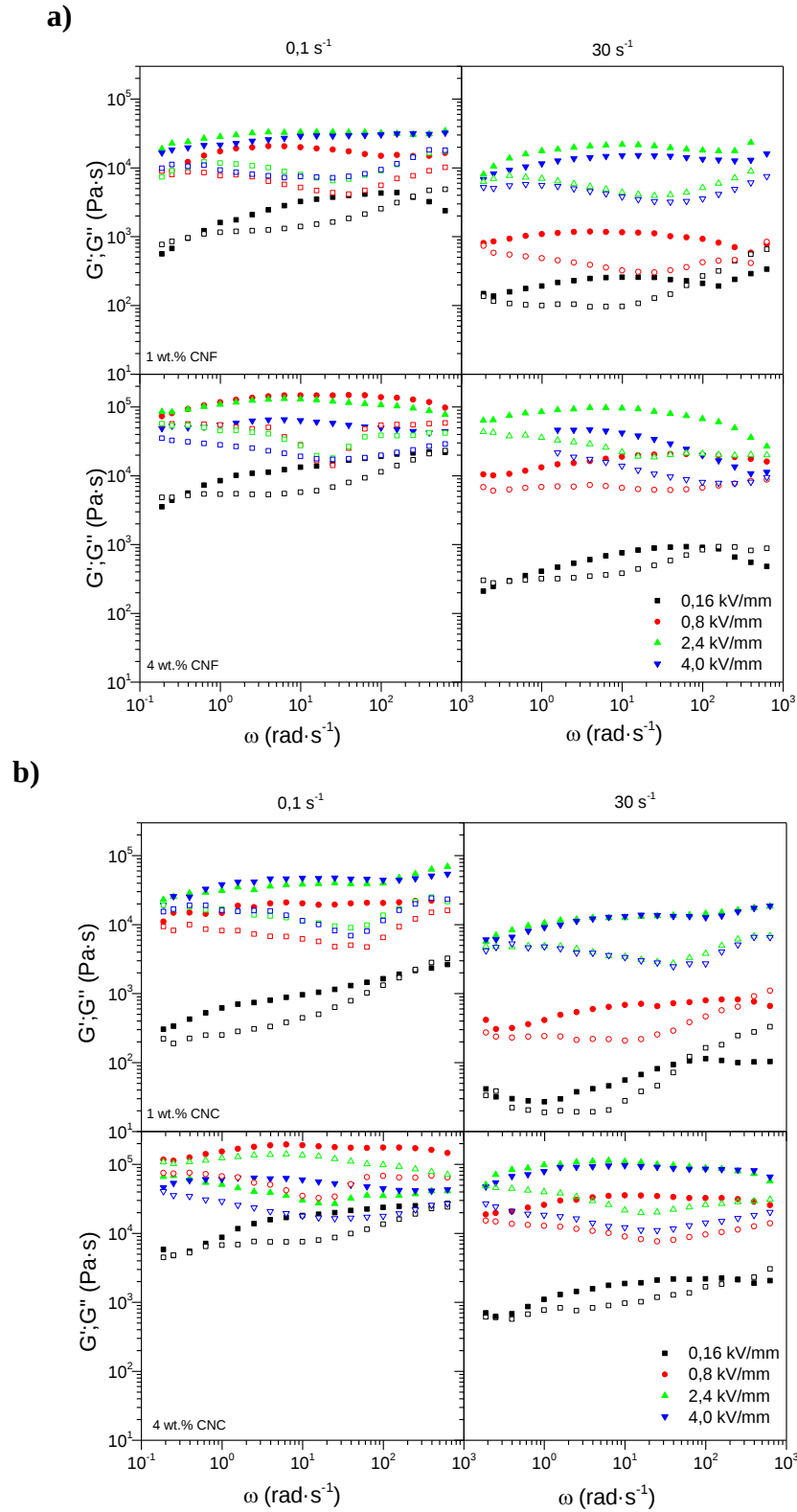


Figura 6.9. Módulos viscoelásticos de almacenamiento G' (símbolos rellenos) y de pérdida G'' (símbolos vacíos) obtenidos durante las medidas de SAOS para dispersiones de (a) CNF y (b) CNC, al 1 % en peso (arriba) y al 4 % en peso (abajo).

Se observaron variaciones en el comportamiento con el campo eléctrico. A la intensidad de campo eléctrico más baja, los límites de la región plateau (puntos de cruce entre ambos módulos G' y G'') se encuentran, en general, en el rango de frecuencia evaluado, independientemente de la concentración y la precizalla previa. Cuando se incrementó el campo eléctrico, la región plateau se extendió progresivamente y sus límites quedaron fuera del intervalo de frecuencia estudiado. Respecto al efecto de la concentración, la región plateau también se extendió a medida que ésta aumentaba. Estos efectos se deben a la rigidez de las conformaciones estructurales de la nanocelulosa que aumentaron tanto con el voltaje como con la concentración.

En términos generales, tanto el módulo de almacenamiento como el de pérdida aumentaron con el voltaje. Esto indica que las estructuras formadas por las nanocelulosas ganaron consistencia y se volvieron más fuertes progresivamente con el campo eléctrico. Esta mayor consistencia refleja nuevamente la influencia de las fuerzas electrostáticas entre las partículas polarizadas a medida que se incrementa el voltaje, pero también la concentración y la precizalla aplicada previamente influyeron en el comportamiento viscoelástico de estas dispersiones ER. Al 1 % en peso se observó una tendencia asintótica con el campo eléctrico. Cuando se aplicó una precizalla de 0.1 s^{-1} , el límite asintótico casi se alcanzó con un valor de campo eléctrico bajo, de 0.8 kV/mm . Sin embargo, cuando la precizalla se incrementó a 30 s^{-1} , dicho límite se encontró a un valor de campo eléctrico más alto, de 2.4 kV/mm , coincidiendo estos valores con los observados previamente en el análisis óptico (Figuras 6.7 y 6.8). Además, una precizalla de 30 s^{-1} generaba un desorden estructural tal que, a baja intensidad de campo eléctrico, los valores de los módulos viscoelásticos fueron muy inferiores a los registrados con 0.1 s^{-1} . Este comportamiento se percibe muy bien en la Figura 6.9, para las curvas negra y roja a 30 s^{-1} y en las Figuras 6.7 y 6.8, al campo eléctrico más bajo y alta precizalla.

Al 4 % en peso, los módulos de almacenamiento y pérdida aumentaron al aumentar el campo eléctrico hasta 2.4 kV/mm , y luego disminuyeron a 4 kV/mm . Como se observa en la Figura 6.8, a un campo eléctrico de 4 kV/mm , se produce un burbujeo severo, mucho más notable al 4 % en peso que al 1 % en peso. Por lo tanto, este burbujeo podría ser la razón detrás de la reducción en los módulos de almacenamiento y pérdida al 4 % en peso, que se observa en la Figura 6.9, al aplicar un potencial eléctrico alto.

Estos resultados pueden tener ciertas implicaciones prácticas. En lo que respecta a la fricción y el desgaste en contactos lubricados, estos hallazgos podrían hacer que, empleando un potencial eléctrico adecuado, se pueda adaptar el desempeño de estos biolubricantes a unas condiciones de trabajo cambiantes. En cuanto a otros ámbitos, y de manera más transversal, el conocimiento adquirido en el presente estudio puede proporcionar información sobre el control de la orientación y estructuración in situ de nanopartículas de celulosa, como alternativa a otras técnicas mecánicas para conseguir materiales compuestos de alta resistencia, reforzados con materiales nanoestructurados.

Un vídeo explicativo sobre el desarrollo de este estudio durante la precizalla y el test SAOS en presencia de campo eléctrico está disponible en el repositorio multimedia de la Universidad de Huelva [[enlace](#)].

6.3. Control electroactivo de dispersiones biolubricantes a partir de nanoarcillas y aceite de ricino. (<https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105830>)

En primer lugar, se examinó la estabilidad al almacenamiento de nanofluidos formados por nanoarcillas y aceite de ricino, para descartar posibles dispersiones inestables de los análisis electrorreológicos y electrotribológicos posteriores. En general, las montmorillonitas organomodificadas (OMt) (p.e. Cloisite 15A) presentaron una estabilidad muy buena en aceite de ricino hasta incluso después de 7 días, mucho mejor que las dispersiones de CNF y CNC. Respecto a las arcillas naturales, se observó un gran contraste en términos de estabilidad entre los filosilicatos y las sepiolitas. Las dispersiones de nanotubos de halloysita, la montmorillonita natural Cloisite Na⁺ y las bentonitas Volcanplus y Voncangel experimentaron una separación de fases severa después de 24 h, mientras que las sepiolitas Pansil, Pangel B20 y Pangel S9 mostraron una muy buena estabilidad a más largo plazo incluso que Cloisite 15A.

Para analizar el potencial como fluidos ER de estas nanopartículas, se llevaron a cabo mediciones de espectroscopia dieléctrica de banda ancha (BDS) en dispersiones de nanoarcillas seleccionadas al 2 % en peso. La Figura 6.10 presenta la evolución de la constante dieléctrica (permitividad), ϵ' , y la pérdida dieléctrica, ϵ'' , con la frecuencia AC

en el intervalo de 1 Hz a 200 kHz. Al igual que en el caso de las nanocelulosas, la relajación dieléctrica produce una diferencia entre los valores de ϵ' en ambos lados de la frecuencia en la que aparece el pico de relajación, es decir, $\Delta\epsilon' = \epsilon'_0 - \epsilon'_\infty$; tal que la magnitud de la variación en $\Delta\epsilon'$ observada sugiere de nuevo una polarización interfacial. Por lo tanto, bajo frecuencias de relajación comparables, cuanto mayor sea $\Delta\epsilon'$, más fuerte será el efecto ER²⁷. Los valores medidos de $\Delta\epsilon'$, entre 10 Hz y 200 kHz, se muestran en la Tabla 6.1 para todo el conjunto de dispersiones OMT estudiadas, al 2 % de concentración. Se observó que las montmorillonitas organomodificadas muestran comportamientos diferentes debido a que el agente modificador introducido altera sus propiedades dieléctricas. Se puede observar un claro pico de relajación ubicado a aproximadamente 10 kHz para Cloisite 30B mientras que las restantes montmorillonitas modificadas solo presentan un hombro (“shoulder peak”) a aproximadamente 5 kHz. En la Figura 6.10b se muestra la variación de ϵ' y ϵ'' con la concentración, para la OMT seleccionada Cloisite 15A (en comparación con los nanotubos de halloysita, que muestran una capacidad de polarización pobre).

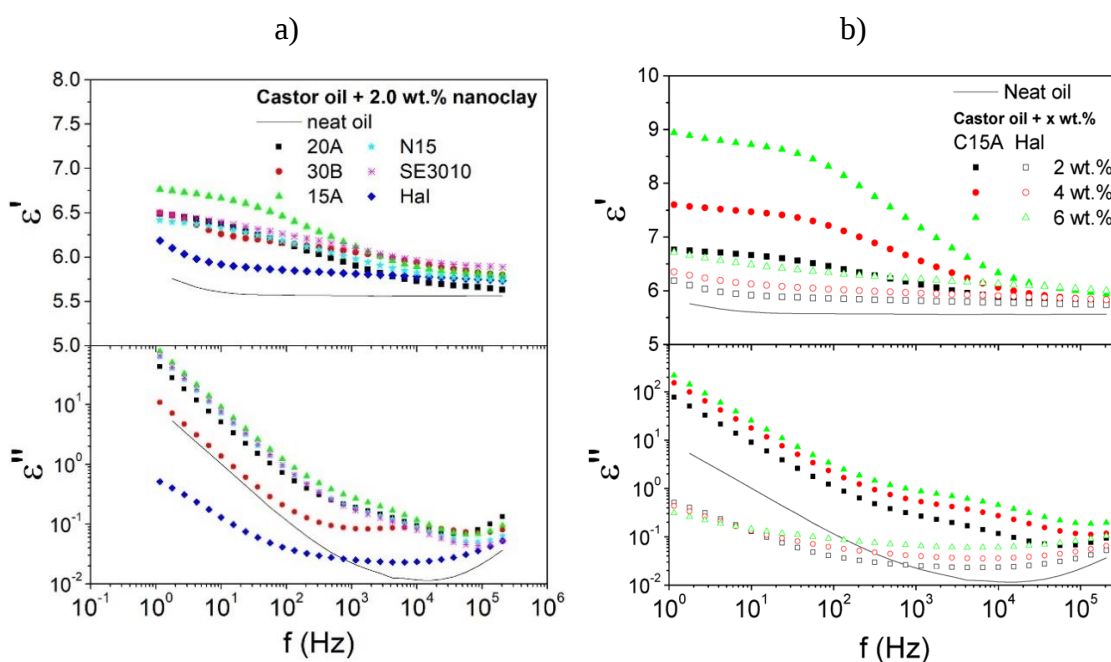


Figura 6.10. Evolución de la constante dieléctrica y la pérdida dieléctrica con la frecuencia a 25 °C para (a) diferentes dispersiones de nanoarcillas OMT al 2 % en peso y (b) Cloisite 15A en concentraciones del 2 al 6 % en peso (dispersiones de halloysita y aceite de ricino puro incluidos a modo de comparación).

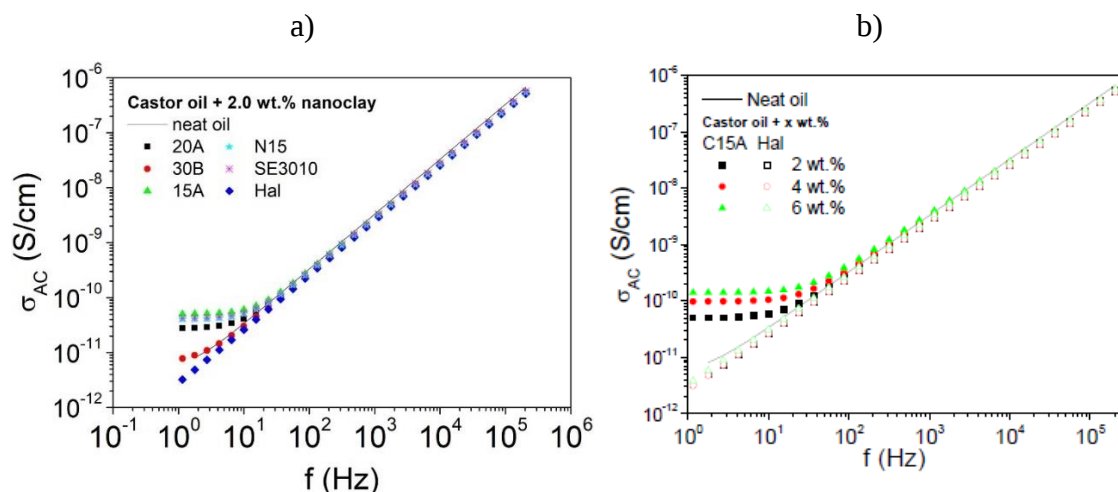


Figura 6.11. Evolución de la conductividad AC con la frecuencia a 25 °C para las diferentes dispersiones de nanoarcillas OMT al 2 % en peso (dispersión de halloysita al 2 % en peso y aceite de ricino puro incluidos a modo de comparación).

Además, como muestra la Figura 6.11, se observó que la conductividad AC de Cloisite 15A, Nanofil 15, Nanofil SE3010 y Cloisite 20A fue más alta que la de Cloisite 30B. Estos nanofluidos exhibieron una zona plateau a bajas frecuencias, lo que denota su facilidad para formar estructuras percoladas incluso a potenciales bajos¹⁵⁶. Esto supone un incremento de la conductividad AC de más de media década, en comparación con la Cloisite 30B y el aceite de ricino.

En una comparativa con las nanocelulosas (Figura 6.1), ni las nanopartículas de CNC ni las de CNF modificaron la conductividad AC del aceite de ricino, mientras que, en el caso de las OMT, como Cloisite 15A, se observa un valor constante de la conductividad a valores bajos de frecuencia (es la conductividad DC), que aumenta con la concentración de Cloisite 15 (Figura 6.11b) lo que sugiere la formación de estructuras conductoras entre los electrodos.

Respecto al potencial electrorreológico, la Figura 6.12 muestra las curvas de flujo en estado estacionario, a 25 °C, a campos eléctricos crecientes de hasta 4 kV/mm para dispersiones al 2 % en peso de Cloisite 15A (a), Pansil (b), Cloisite 30B (c) y halloysita (d). Como se deduce de la figura, estos fluidos electrorreológicos se comportaron como fluidos de tipo “Bingham” o “plásticos”, y su comportamiento de flujo se caracterizó por un valor del esfuerzo umbral dependiente del campo eléctrico a las velocidades de cizalla más bajas, seguido de un comportamiento newtoniano del esfuerzo frente a la deformación a velocidades de cizalla altas, de acuerdo con la ecuación (6.3):

$$\tau(\dot{\gamma}, E) = \tau_y(E) + \eta_{\infty} \cdot \dot{\gamma} \quad (6.3)$$

donde $\tau_y(E)$ corresponde al esfuerzo umbral dependiente del campo eléctrico (E) y η_{∞} a la viscosidad newtoniana límite a alta velocidad de cizalla⁹⁸. Se observó que la magnitud del esfuerzo umbral aumentó con la intensidad del campo eléctrico. Existe pues, un equilibrio entre la fuerza impulsora originada por el campo eléctrico, que organiza las partículas de arcilla polarizadas en estructuras alineadas, y la velocidad de cizalla, que destruye estas estructuras. Por lo tanto, cuanto mayor era la intensidad del campo eléctrico, mayor era la velocidad de cizalla crítica a la que el comportamiento pasaba a ser newtoniano. Cloisite 15A y 30B mostraron un comportamiento electrorreológico muy alto, y a 4 kV/mm, sus valores de esfuerzo umbral fueron de aproximadamente 100 Pa. Además, a campos eléctricos iguales o superiores a 1.60 kV/mm su valor de velocidad de cizalla crítica para la transición al comportamiento newtoniano era superior a la mayor velocidad de cizalla estudiada, 100 s⁻¹. En este sentido, cabe destacar que Cloisite 15A fue mucho menos sensible a un E más bajo que las nanocelulosas. De hecho, sólo se logró un incremento de τ_y efectivo cuando se aplicó un campo eléctrico mayor de 0.40 kV/mm.

En el caso de Pansil, su respuesta reológica en ausencia del campo eléctrico fue mayor que la de las nanoarcillas OMt estudiadas, y se desvía ligeramente del comportamiento newtoniano. Éste es un comportamiento típico para las arcillas de tipo fibrilar debido a su capacidad para formar redes percoladas¹⁵⁷. Aun así, su esfuerzo umbral se acercó a un valor de aproximadamente 20 Pa al aumentar la intensidad del campo eléctrico hasta 4 kV/mm, algo menor en comparación con las nanoarcillas OMt estudiadas. Por el contrario, los nanotubos de halloysita, tal como se predijo al analizar su capacidad de polarización, mostraron un comportamiento ER pobre, en comparación con el resto de las nanoarcillas estudiadas.

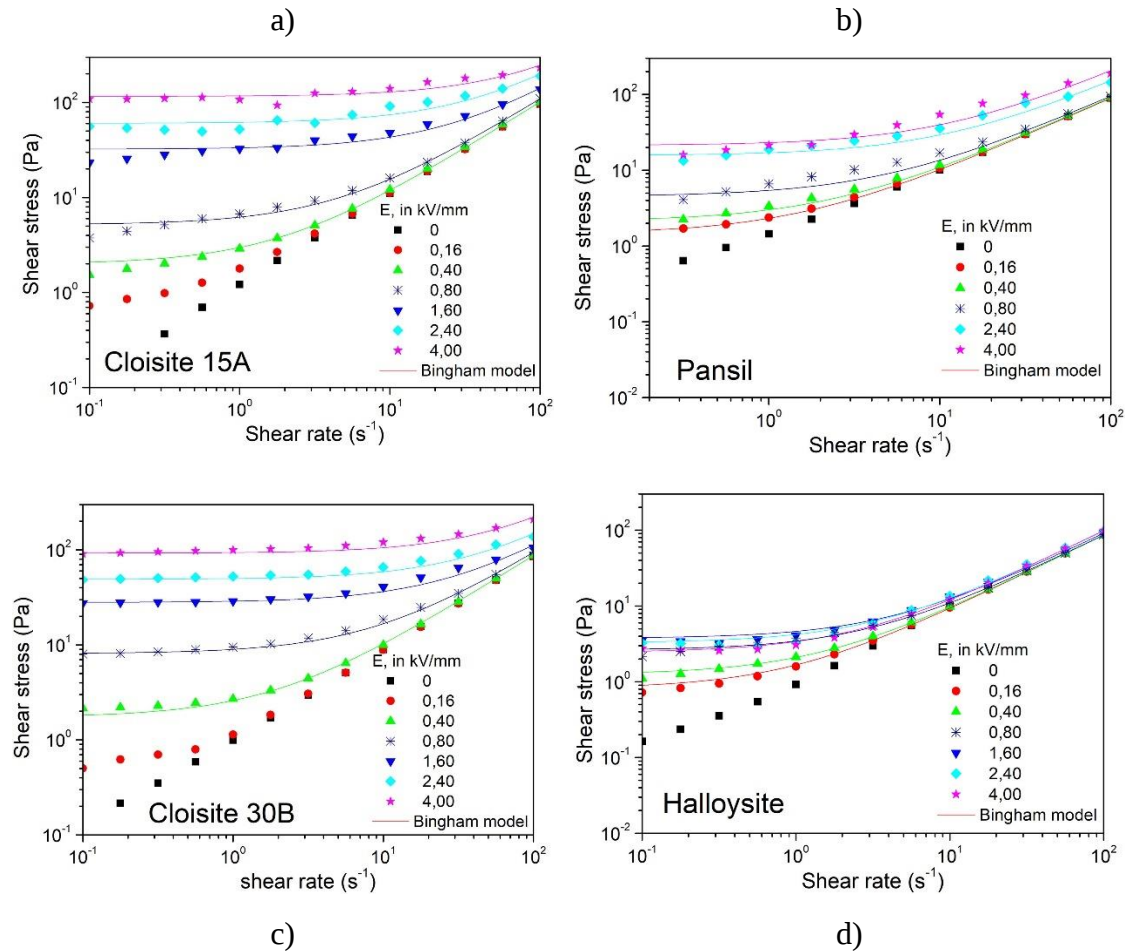


Figura 6.12. Evolución de las curvas de flujo en estado estacionario, a 25°C, para dispersiones al 2 % en peso de a) Cloisite 15A, b) Pansil, c) Cloisite 30B, y d) halloysita, en aceite de ricino, en función del campo eléctrico aplicado.

La evolución del esfuerzo umbral, τ_y , obtenido a partir del ajuste de los datos experimentales a la ecuación (6.3), respecto al campo eléctrico, se ajusta bien a una ley potencial (Figura 6.13a), en el rango de 0.4 a 4 kV/mm, como se expresa en la ecuación (6.2). Los parámetros A y B, obtenidos a partir del mejor ajuste lineal en escala doble logarítmica, para dispersiones de concentración al 2 % en peso, se recogen en la Tabla 6.1. Como se aprecia en la tabla, a excepción de la montmorillonita Cloisite 30B, que mostró un rendimiento superior al esperado en virtud de su valor $\Delta\epsilon'$ correspondiente, se encontró una dependencia lineal bastante buena entre el parámetro A en la ecuación (6.2) y $\Delta\epsilon'$. Para el caso de la nanoarcilla seleccionada Cloisite 15A, se observa un incremento del esfuerzo umbral respecto a la concentración, al representarla frente a la intensidad de campo eléctrico (Figura 6.13b).

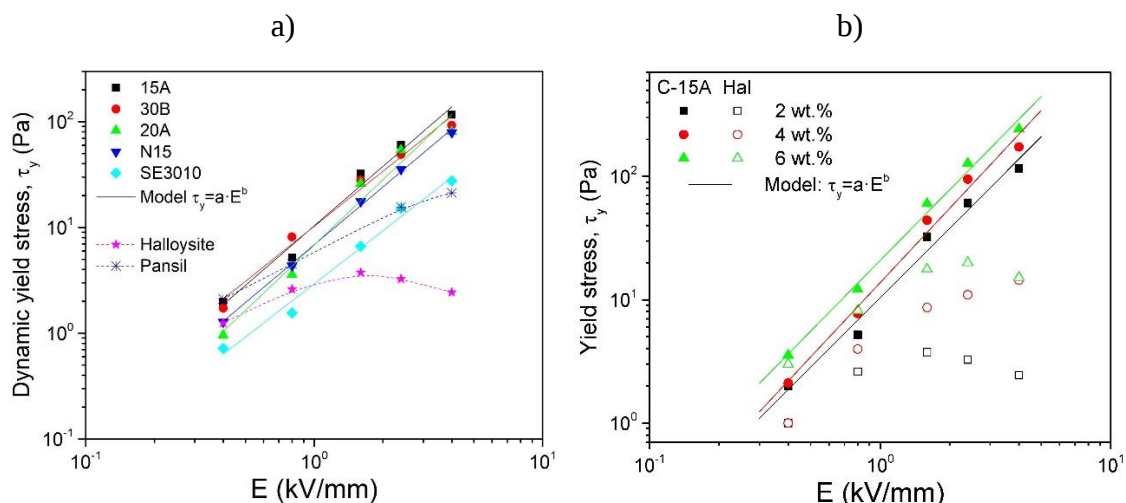


Figura 6.13. Evolución del esfuerzo umbral frente a la intensidad del campo eléctrico para (a) dispersiones de nanoarcillas al 2 % en peso, en aceite de ricino y (b) dispersiones de la nanoarcilla seleccionada Cloisite 15A, en función de la concentración (en comparación con halloysita).

También cabe destacar la importancia de la corriente de fuga en aplicaciones prácticas de los fluidos ER como biolubricantes inteligentes. Estas dispersiones de nanoarcillas OMT han demostrado valores de conductividad que no implican grandes consumos de energía¹⁵⁸, aunque fueron ligeramente más altos que en el caso de las nanocelulosas. No obstante, dados los beneficios e implicaciones que pueden surgir de su morfología y naturaleza, las dispersiones de OMT también merecen ser evaluadas como potenciales biolubricantes inteligentes.

Tabla 6.1. Valores de los parámetros de ajuste del esfuerzo umbral, respecto a una ley potencial, para las OMT estudiadas al 2 % en peso, y valores de $\Delta\epsilon'$.

Nombre comercial	B [sin unidades]	A [$\text{Pa} \cdot (\text{kV/mm})^{-B}$]	$\Delta\epsilon'$
Cloisite 15A	1.87	10.33	0.9
Cloisite 20A	2.01	6.82	0.7
Nanofil 15	1.82	6.86	0.59
Nanofil SE3010	1.67	2.93	0.51
Cloisite 30B	1.73	10.26	0.44

En la Figura 6.14, puede apreciarse la diferente estructuración de dispersiones de nanocelulosa y nanoarcillas bajo la aplicación de un campo eléctrico de 800 V/mm, al microscopio óptico, empleando el dispositivo de fabricación propia mostrado en la Figura 4.8. Es muy destacable que aquellas dispersiones basadas en Cloisite 15A tienden a la acumulación en el electrodo negativo. Este hecho es además reversible al invertir la

polaridad, siempre que se aplique el campo eléctrico durante un periodo de tiempo suficiente para que las partículas se desplacen hacia el electrodo opuesto. Para Pangel B20, se observó este fenómeno únicamente a potenciales muy altos.

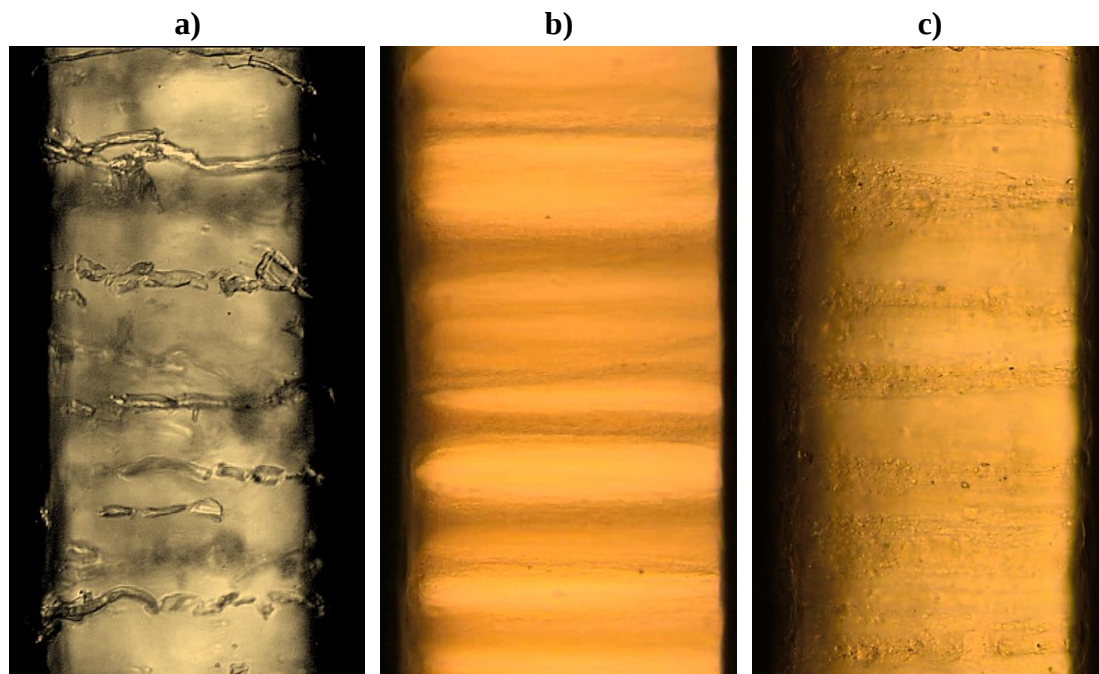


Figura 6.14. Diferente estructuración bajo campo eléctrico de diversos biolubricantes al 2 % en peso, según el tipo de nanopartícula dispersada: (a) CNC, (b) Cloisite 15A, (c) Pangel B20.

Un vídeo comparativo sobre la estructuración de las nanoarcillas en presencia de campo eléctrico está disponible en el repositorio multimedia de la Universidad de Huelva [[enlace](#)].

Estos resultados se encuentran completamente desarrollados en la siguiente publicación:

Título de la publicación / Contribution title:

“Electro-active control of the viscous flow and tribological performance of ecolubricants based on phyllosilicate clay minerals and castor oil”

Moisés García-Morales¹, Samuel D. Fernández-Silva¹, Claudia Roman¹, Miguel A. Delgado-Canto¹

¹Centro de Investigación en Tecnología de Productos y Procesos Químicos (Pro2TecS), Departamento de Ingeniería Química, Campus de “El Carmen”, Universidad de Huelva, 21071 Huelva, España.

Published in: Applied Clay Science

Publisher name: Elsevier

Editors-in-chief: Dr. Yuan Peng and Dra. Maria Victoria Villar

Volume 198.

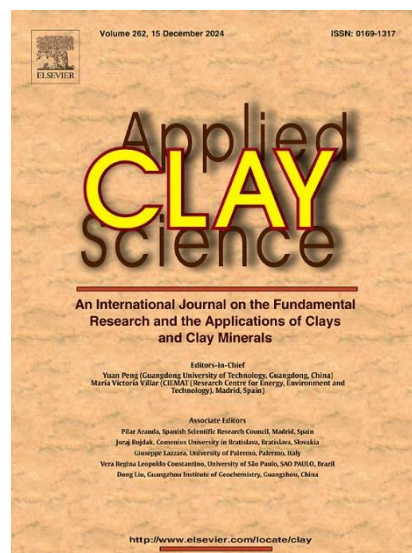
November 2020

DOI: 10.1016/j.clay.2020.105830

ISSN: 0169-1317

E-ISSN: 1872-9053

Journal Impact Factor (2020): 5.467



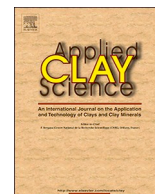
JCR Category rank:

MINERALOGY

Year	Rank	Quartile	Percentile
2020	1/30	Q1	98.33

MATERIALS SCIENCE, MULTIDISCIPLINARY

Year	Rank	Quartile	Percentile
2020	94/334	Q2	72.01



Research Paper

Electro-active control of the viscous flow and tribological performance of ecolubricants based on phyllosilicate clay minerals and castor oil

Moisés García-Morales*, Samuel D. Fernández-Silva, Claudia Roman, Miguel A. Delgado

Departamento de Ingeniería Química, Centro de Investigación en Tecnología de Productos y Procesos Químicos (Pro2TecS), Campus de "El Carmen", Universidad de Huelva, 21071 Huelva, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Smart fluids
Lubrication
Electro-rheology
Electro-tribology
Clay minerals
Sustainability

ABSTRACT

Lubricating fluids with highly improved tribological performance very often entail the use of environmentally disrespectful formulations. Based on organoclay dispersions in castor oil, the present research explores the development of simple and sustainable lubricants that enable an "active control" of the tribological behavior under the action of electric fields. Storage stable formulations with high electro-rheological (ER) performance were obtained with 2 wt% organo-modified montmorillonites (OMt) dispersions in castor oil. Their strong ER potential was assessed through the dynamic yield stress values obtained from steady flow curves at 25 °C under electric fields up to 4 kV/mm. Broadband dielectric spectroscopy measurements demonstrated a local maximum (or shoulder) in the dielectric loss, ϵ'' , in the frequency range 5–10 kHz which is related to interfacial polarization. It was found that the OMt clays had a much greater ER potential than other types of clay mineral (e.g. halloysite nanotubes) that did not exhibit any polarization relaxation in ϵ'' . Moreover, in general, a fairly good correlation of the yield stress values with the drop in the permittivity, $\Delta\epsilon' = \epsilon'_0 - \epsilon'_\infty$, was found for the OMt clays. Preliminary electro-tribological tests were carried out using a ball-on-three plates setup, with an optimal formulation prototype consisting of 2 wt% Cloisite 15A dispersion in castor oil. The results demonstrated a reduction of up to 9% of the friction coefficient in the mixed lubrication regime. This outcome, based on organo-modified layered nanosilicates dispersions in castor oil, revealed the feasibility of producing a "new generation" of lubricants which, with no need for hazardous chemicals, may assist in the development of a novel concept of lubrication through electric potentials.

1. Introduction

The continuous development of better lubricating oils has enabled to prolong their useful life and to protect the machines they are used in. Over the latest years, there has been extensive research on the preparation of lubricating fluids with an improved tribological performance which has been shown to reduce friction and wear, among other properties. However, these fluids have often entailed complex formulations and, more importantly, the use of hazardous chemicals. About 50% of waste lubricants worldwide is estimated to end up in the environment (Madanhire and Mbohwa, 2016). Thus, there exists a big concern for the development of advanced but also environmentally friendly lubrication fluids. In this line, the most promising innovation might be linked to simple and environmentally respectful formulations of fluids with electro-rheological (ER) properties. These "smart" fluids may enable an instant and tailored control of the tribological

performance of the lubricant film (Barber et al., 2005).

"Smart" or "functional" fluids are structured fluids which may undergo a dramatic change in some of their properties under the action of external stimuli, most often electric or magnetic fields. In consequence, they are especially interesting in applications where they act as electro-mechanical interfaces (Seo et al., 2011, 2012). The first studies on the electro-rheological phenomenon were published by Winslow (1947). In general, most of the electro-rheological fluids consist of dispersions of polarizable particles in a non-conducting carrier (Roman et al., 2018). The particles are susceptible to orientate under an electric potential, forming structures that align perpendicular to the flow direction. Thus, the fluid rheological behavior instantly switches from Newtonian or slightly pseudoplastic to "Bingham fluid", this latter characterized by a yield stress which accounts for its electro-rheological potential. According to Ikazaki et al. (1998), the so-called "interfacial" polarization (interface between particle and dispersing medium), also referred to as

* Corresponding author.

E-mail addresses: moises.garcia@diq.uhu.es (M. García-Morales), samuel.fernandez@diq.uhu.es (S.D. Fernández-Silva), claudia.roman@diq.uhu.es (C. Roman), miguel.delgado@diq.uhu.es (M.A. Delgado).<https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105830>

Received 16 June 2020; Received in revised form 31 August 2020; Accepted 2 September 2020

Available online 10 September 2020

0169-1317/ © 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

Table 1
Some characteristics of the natural and organo-modified clay minerals studied.

Montmorillonite (layered)				
Type	Commercial name	Organic modifier (cat. exch. cap.)	Interlayer distance, d_{001}	Supplier
Natural	Cloisite Na ⁺	None (140 meq/100 g clay)	11.7 Å	Southern Clay Products (USA)
Organo (OMt)	Cloisite 15A	2Me2HT (125 meq/100 g clay)	31.5 Å	Southern Clay Products (USA)
	Cloisite 20A	2Me2HT (95 meq/100 g clay)	24.2 Å	Southern Clay Products (USA)
	Nanofil 15	2Me2HT (93 meq/100 g clay)	28 Å	Sud Chemie (Germany)
	Nanofil SE3010	2MeBzHT (125 meq/100 g clay)	36 Å	Sud Chemie (Germany)
	Cloisite 30B	MeT2(EtOH) (90 meq/100 g clay)	18.5 Å	Southern Clay Products (USA)
Bentonite (layered)				
Natural	VoncanPlus	None	13.2 Å	Sepiolsa (Spain)
	VolcanGel	None	Unavailable	Sepiolsa (Spain)
Halloysite (nanotubes)				
Natural	Halloysite	None	Unavailable	Sigma Aldrich
Sepiolite (fiber-like)				
Natural	Pansil	None	Unavailable	Tolsa (Spain)
	Pangel S9	None	Unavailable	Tolsa (Spain)
	Pangel B20	None	Unavailable	Tolsa (Spain)

Bz: benzyl; EtOH: hydroxy-ethyl; HT: hydrogenated tallow (~ 65 wt% c₁₈; ~ 30 wt% c₁₆; ~ 5 wt% c₁₄); Me: methyl; T: tallow (~ 65 wt% c₁₈; ~ 30 wt% c₁₆; ~ 5 wt% c₁₄).

“Maxwell-Wagner” polarization, is one of the key factors behind such an extraordinary phenomenon.

Up to date, very few studies have reported the use of electro-rheological fluids in the field of lubrication (Peng and Zhu, 2005). The first studies (Kollias and Dimarogonas, 1994; Nikolakopoulos and Papadopoulos, 1996, 1998) demonstrated that it was possible to control high-speed journal bearings with an electro-rheological fluid. Kimura et al. (1994) observed a reduction in the friction coefficient, in the boundary regime, due to the electro-viscous effect of a liquid crystal used as a lubricant, whilst Korenaga et al. (1999) reported an increase in the lubricant film thickness in the hydrodynamic regime. More recently, Barber et al. (2005) conducted a study aimed to reduce friction and wear with an electro-rheological fluid based on cornstarch and mineral oil. Even though all these studies admitted a great lack of knowledge, they somehow opened the door to “a new concept of lubrication”.

The electro-rheological fluids can be categorized into two groups: the main group is constituted by dispersions of polarizable particles in a carrier, typically an oil; liquid crystals are a second group. However, the liquid crystals with interest for tribological applications entail complex formulations including chemicals which are potentially harmful to the environment (Kimura et al., 1994; Korenaga et al., 1999). Regarding the first group, lubrication may involve extreme pressure and temperature which limits the particle selection. Hence, among the many polarizable nanoparticles available (Liu and Choi, 2012), organoclays and clay minerals show a great potential for tribological applications, not only for adapting to the lubrication conditions but also for their wide range of shapes and sizes (Ramos-Tejada et al., 2018). Phyllosilicates (layered nanosilicates) are the main category and include, among many others, montmorillonite, bentonite, and halloysite clay minerals. Montmorillonites and bentonites are constituted by two tetrahedral sheets of silica sandwiching a central octahedral sheet of alumina (platelets). Negative charges at the interlayer galleries are counterbalanced by positive ions (Na⁺ mainly) which bind the platelets together. In modified montmorillonite and bentonite nanoclays, the sodium ions are replaced with quaternary ammonium salt ions in order to improve their dispersibility in organophilic media. Halloysite is a phyllosilicate that naturally occurs in the form of nanotubes (Polanský et al., 2017). Finally, sepiolites, showing fiber-like structures, are not really layered nanosilicates since their blocks are not sheets but ribbons forming an open channel similar to that of zeolites (García-Lopez et al., 2010).

A state-of-the-art review has revealed the dire need to carry out systematic investigations in order to advance the frontier of knowledge

within the field of electro-functional lubricating fluids. In that sense, and based on the line of the currently promoted circular economy strategies, the present research has opted for clay mineral nanoparticles (natural and completely harmless) in castor oil (vegetable oil with good lubricity and high viscosity), so as to yield 100% environmentally respectful formulations. In general, the tribology of lubricants containing different types of clay minerals has been the subject matter of a list of published works. Thus, attempts on the use of these materials in the development of “greener” lubricants can be found, involving: montmorillonite clay (Chizhik et al., 2019; Gorbacheva et al., 2020; Peña-Parás et al., 2018; Peña-Parás et al., 2019); halloysite nanotubes (Peña-Parás et al., 2017); sepiolite nanofibers (Martín-Alfonso et al., 2020); attapulgite nanofibers (Wang et al., 2011; Yu et al., 2021), combined layered-phosphate and layered-silicate (Chen et al., 2011); SiO₂ nanoparticles (Taha-Tijerina et al., 2019), among others. However, to the best of our knowledge, there is no evidence of a previous approach of this type in the field of lubrication under electric potentials. Hence, we report preliminary results on the development of sustainable lubricating fluids for the active control of the lubrication process by application of electric fields. The effect of the electric potential on the friction coefficient was quantified by using a setup consisting of a ball-on-three plates electro-tribocell coupled to a strain-controlled rheometer. A reduction in the friction coefficient of up to 9% at 50 V was observed in the mixed lubrication regime at 25 °C with a 2 wt% Cloisite 15A dispersion in castor oil.

2. Materials and methods

2.1. Materials

A wide spectrum of clay minerals (hereinafter, clays), both natural and organically modified and with different morphologies, was considered. Table 1 lists the whole set of 12 clay minerals studied, including category, commercial name, interlayer distance (by XRD), supplier, cation exchange capacity, and whether or not the naturally present Na⁺ has been replaced with an alkyl organocation. Castor oil was purchased from Guinama (Spain). Physicochemical properties of this vegetable oil can be found elsewhere (Quinchia et al., 2010).

As will be later discussed, those clays that presented poor storage stability in castor oil after 24 h were discarded from further analysis.

“As-received” clays were used in the preparation of the nanofluids, according to a two-step protocol as reported by Maheswaran and Sunil (2016). A fixed concentration of 2 wt% clay was chosen for this preliminary study. First, the corresponding quantity of clay was pre-

dispersed in approx. 25 g Castor oil in small glass vessels by using a small magnetic stirrer, at 50 °C and for 45 min. Subsequently, the samples were sonicated in a Power Sonic 405 sonication bath at its maximum power, also at 50 °C and for 45 min. In all cases, visual inspection allowed concluding that the dispersion quality was good.

Storage stability was used as a first criterion to carry out screening on the potential use of the nanofluids. Thus, these were stirred and subsequently poured into test tubes and let evolve for 24 h. The storage stability was qualitatively assessed by visual inspection of the interface between the settling dispersion and the sediment, according to Kang et al. (2019). The most stable nanofluids passed onto the subsequent electro-rheological (ER) and electro-tribological (ET) characterization. Only selected unstable nanofluids were also studied for the sake of comparison.

2.2. Nanofluids characterization

Steady viscous flow curves at 25 °C were performed at increasing values of the DC electric field up to 4 kV/mm, in a shear rate interval from 0.1 to 100 s⁻¹. The strain-controlled ARES G2 rheometer (TA Instruments), equipped with a special electro-rheocell, a Keysight 33210A (Agilent) electric field generator and a Trek 609E-6 high-voltage power amplifier, was used. A plate-plate geometry with 25 mm diameter and 0.5 mm measuring gap was selected. In such a way, it was possible to evaluate the electro-rheological performance of the nanofluids based on the yield stress values arisen, at the lowest shear rates imposed, under the action of electric potentials. It was also possible to measure the current intensities through the fluid and so to calculate the corresponding leak current densities.

The polarizability of the clays in castor oil was assessed by Broadband Dielectric Spectroscopy (BDS) measurements carried out with a Novocontrol Broadband Dielectric Spectrometer (Alpha-A High Performance Frequency Analyzer), at 1 V, in an AC frequency window between 1 Hz and 200 kHz. The liquid was confined in a special cell consisting of two brass electrodes with a 0.5 mm thick Teflon spacer in between. These tests allowed having a further insight into the electro-rheological potential of the fluids on a fast-track basis.

Moreover, an electro-tribocell consisting of a stainless steel ball (1.4401 grade 100) with 6.35 mm radius resting on three 45° pitched stainless steel plates (1.4301 AISI 304), coupled to the previously described ARES-G2 rheometer enabled to explore the friction performance under controlled electric fields. The friction coefficient was determined by applying transient tests (5 min of duration) at a fixed force of 5 N perpendicular to the plates' surface, and measuring the friction force at a sliding velocity of 22.45 mm/s (mixed lubrication regime), at increasing voltages up to 50 V.

All these tests were carried out, at least, three times for every sample.

3. Results and discussion

3.1. Study on the storage stability of the nanoclay dispersions

The nanofluids' storage stability was examined in order to discard unstable clay/castor oil dispersions from further electro-rheological and electro-tribological analysis, thus reducing the number of samples to be studied. As previously explained, samples at 2 wt% clay were poured into test tubes and let evolve for 24 h. Visual inspection allowed perceiving the effective dispersion of the freshly prepared fluids ($t = 0$ h, in Fig. 1). For the sake of a fast preliminary screening, the stability was qualitatively assessed by a simple analysis of the solids settled at the bottom of the tube. Fig. 1a reveals that, in general, the organo-modified montmorillonites present quite good stability in castor oil after 24 h. Among them, those including dimethyl dihydrogenated-tallow quaternary ammonium, i.e. Cloisite 15A (15A), Cloisite 20A (20A) and Nanofil 15 (N15) or dimethyl benzyl hydrogenated-tallow quaternary

ammonium, i.e. Nanofil SE3010 (SE3010), are more stable than that containing methyl tallow bis-2-hydroxyethyl quaternary ammonium, i.e. Cloisite 30B (30B), for which a slightly darker color can be observed at the tube bottom after 24 h. At first instance, the type of alkyl chains present in the organo-cation used in the first group of nanoclays seems to be contributing to better stabilization of the platelets as compared to Cloisite 30B. A larger interlayer d_{001} distance (Table 1), due to more voluminous alkyl chains, in the first group of nanoclays may have enabled the oil molecules to enter the galleries more easily, thus improving their dispersion (Di Maio et al., 2015). Regarding the natural clays, a big contrast in terms of stability was observed between the phyllosilicates and the sepiolites. The halloysite nanotubes (Hal), the natural montmorillonite Cloisite Na⁺ (C-Na⁺) and the bentonites Volcanplus (VPlus) and Vongcel (Vgel) dispersions underwent severe phase separation after 24 h (Fig. 1b), whilst the sepiolites Pansil, Pangel B20 (B20) and Pangel S9 (S9) showed very good stability (Fig. 1c). In this case, the different stability is due to the effect of a much lower apparent density of the needle-like sepiolites (in fact, even much lower than the dispersing medium) as compared to the layered nanosilicates or nanotubes.

3.2. Electro-rheological flow behavior of the clay dispersions

Only those nanofluids showing the best storage stability were electro-rheologically characterized. The electro-rheological potential was studied by means of flow curves in steady state at 25 °C. Selected clay dispersions are presented in Figs. 2 and 3. As deduced from the figures, these electro-rheological fluids correspond to the so-called "Bingham" or "plastic" fluids, and their flow behavior was characterized by an electric field-dependent yield stress value at the lowest shear rates, followed by a Newtonian evolution of the shear stress (τ) with the shear rate ($\dot{\gamma}$), according to Eq. (1):

$$\tau(\dot{\gamma}, E) = \tau_y(E) + \eta_{\infty} \cdot \dot{\gamma} \quad (1)$$

where $\tau_y(E)$ is the dynamic yield stress, η_{∞} is the high-shear limiting Newtonian viscosity, and E is the strength of the electric field applied (Chotpattananont et al., 2004). The off-field test, included for reference, reveals the Newtonian behavior of the dispersions in the absence of electric potential, i.e. a straight line with a slope of 1 in a double-log plot of shear stress versus shear rate. The application of an electric potential originates a yield stress that has to be overcome before the material starts flowing. The yield stress magnitude increases with the electric field strength. There exists a balance between the electric force, which arranges the polarized clay particles into aligned structures, and the shear force, which destroys them. Thus, the higher the field intensity, the higher the critical shear rate at which the material behavior becomes Newtonian. Fig. 2 shows flow curves, at 25 °C, at increasing electric fields up to 4 kV/mm for 2 wt% dispersions of Cloisite 15A (a) and Cloisite 30B (b), two representatives of the OMT clays studied. Despite their different organo-cation and different storage stability (Fig. 1a), they both showed very high electro-rheological performance. At 4 kV/mm, their dynamic yield stress values were of about 100 Pa. Moreover, at 1.60 kV/mm and higher intensities, their critical shear rates values for the transition to the Newtonian behavior was beyond the upper limit of shear rates studied, 100 s⁻¹.

The fiber-like sepiolite dispersions were also very stable after 24 h of storage. An example of this type of clay is depicted in Fig. 3a for the case of a 2 wt% Pansil dispersion. Its rheological response in the absence of the electric field was higher than that for the OMT clays studied, and slightly deviates from the Newtonian behavior. This is a typical viscous flow behavior that characterizes fiber/needle-like clays due to their capacity to form percolated networks, as reported in Kuznetsov et al. (2018a). Even so, it approached a limiting yield stress value of about 20 Pa with increasing the electric field intensity up to 4 kV/mm. So, the ER performance of this clay was lower as compared to the OMT clays studied.

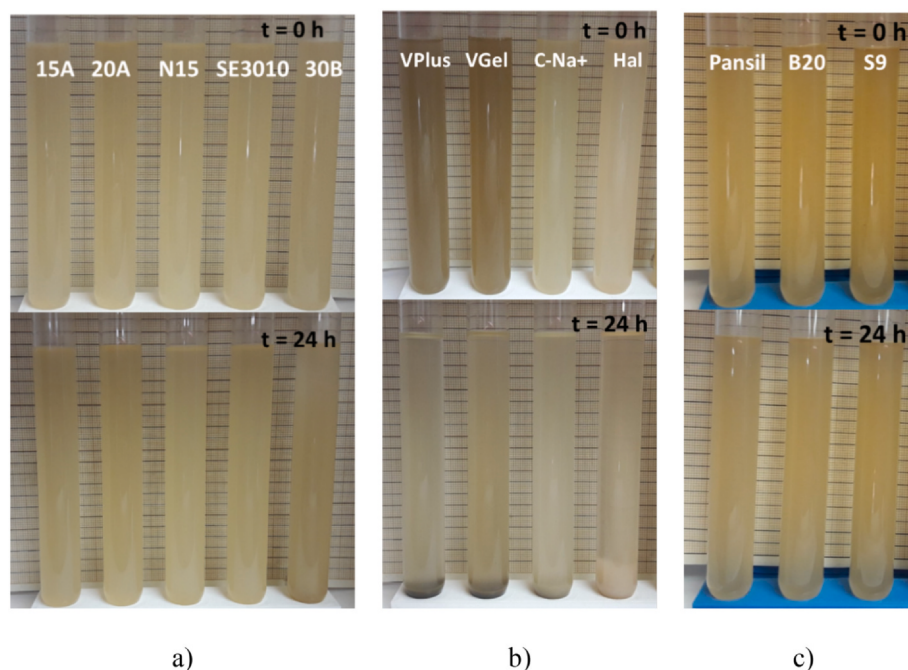


Fig. 1. Preliminary storage stability tests (freshly prepared dispersions and after 24 h) for a) OMT clays, b) natural layered silicate clays and c) sepiolites.

The halloysite nanotubes did not yield a stable dispersion. Even so, its ER behavior is shown in Fig. 3b for the sake of comparison. The yield stress values observed were even lower than in the sepiolites, at comparable concentrations and electric field intensities. A maximum yield stress value of 4 Pa at 1.6 kV/mm was found, after which the yield stress slightly decreased. Moreover, even at the highest electric field intensities was the Newtonian behavior clearly achieved at the upper decade of shear rates tested.

Rozynek et al. (2013) reported kaolinite (layered silicate) dispersion to have an improved ER response relative to a halloysite dispersion. The observed behavior was attributed to the way in which the two types of clays form “chain/column” structures. By using the WAXS technique on clay-paraffin wax blends that were previously suggested to an electric field, these authors demonstrated that the layered silicate particles preferentially arranged with their basal planes being parallel to the electric field direction, thus presenting a strong anisotropy. On the contrary, Halloysite/paraffin wax blends did not show any anisotropy at all, probably because their different and irregular shapes did not enable ordered structures. Moreover, microscopy observations allowed Ramos-Tejada et al. (2018) to conclude that the sepiolite needles arrange into shorter and weaker chains than the montmorillonites when subjected to an electric potential. Finally, Kuznetsov et al. (2018a) explained that interacting plates yield more strong chain-like structures than interacting tubes, due to a larger overlapping area in the former case. Based on the physical evidence provided by these previous studies, and aimed to help the readers to better interpret the ER results in Figs. 2 and 3 above, we propose a schematic representation of the structures formed upon application of electric potentials, in Fig. 4.

In terms of stability, it can be concluded that the Pansil dispersion in castor oil has proved to be as good as the OMT clays dispersions. However, its ER potential is not too high if compared to the above organo-modified layered silicates. Thus, the OMT clays seem to be a better candidate with a view to being used with electro-tribological purposes.

The dynamic yield stress values, τ_y , as obtained from the best fit of experimental data to Eq. (1), were plotted against the imposed electric field intensity in Fig. 5. There does not seem to be much difference between the different OMT clays studied, with the exception of Nanofil SE3010, which demonstrated a lower ER capacity than the remaining

components of this group, although with a similar trend. For the OMT clays, the evolution of τ_y with E , in the electric field range from 0.4 to 4 kV/mm, seems to obey a power-law scaling, as expressed by Eq. (2):

$$\tau_y(E) = a \cdot E^b \quad (2)$$

In Eq. (2), a corresponds, in fact, to the dynamic yield stress value at an electric field intensity of 1 unit (in this case 1 kV/mm), and b is a parameter which according to the classic polarization model, for an idealized ER fluid constituted by hard dielectric spheres treated as point dipole suspended in a Newtonian fluid, should have a value of 2. However, very often the value of b can deviate from the ideal value due to a list of possible causes which is a matter of debate (Liu and Choi, 2012; Seo et al., 2012). The a and b parameters, as obtained from the best linear fit in double-log plots (Fig. 5), are gathered in Table 2.

Regarding the halloysite and the Pansil clays, they present a clear different behavior due to their lower ER potential. Their dynamic yield stress dependence with the electric field does not follow the Eq. (2). The halloysite nanotubes show a maximum value of yield stress of 4 Pa at 1.60 kV/mm, after which the yield stress mildly decreases. Kuznetsov et al. (2018a) reported a similar evolution for concentrations of the “as received” halloysite of 1 and 2 wt% in silicone oil, with the maximum value being shifted to higher E values. As for the Pansil fiber-like sepiolite, the evolution of the yield stress with E seems to approach asymptotically a limiting value. In both cases, it might be that if the particles achieve their maximum polarization state, no further improvement in the chains structuring level is expected to occur. As later discussed, dielectric measurements may shed some light on this issue. Moreover, the halloysite nanotubes, with different and irregular shapes, are known to randomly orientate and agglomerate when forming chains under the influence of electric fields (Rozynek et al., 2013). If the ER response is rather due to the formation of thick columns consisting of more or less random aggregates, the field-induced mechanical strength will be weakened (Ramos-Tejada et al., 2018). With time and stronger electric field strengths, a slight depletion may arise in this weak structure thus yielding some reduction in the yield stress.

3.3. Dielectric characterization of the nanofluids

It is well known that the so-called “interfacial” or “Maxwell-

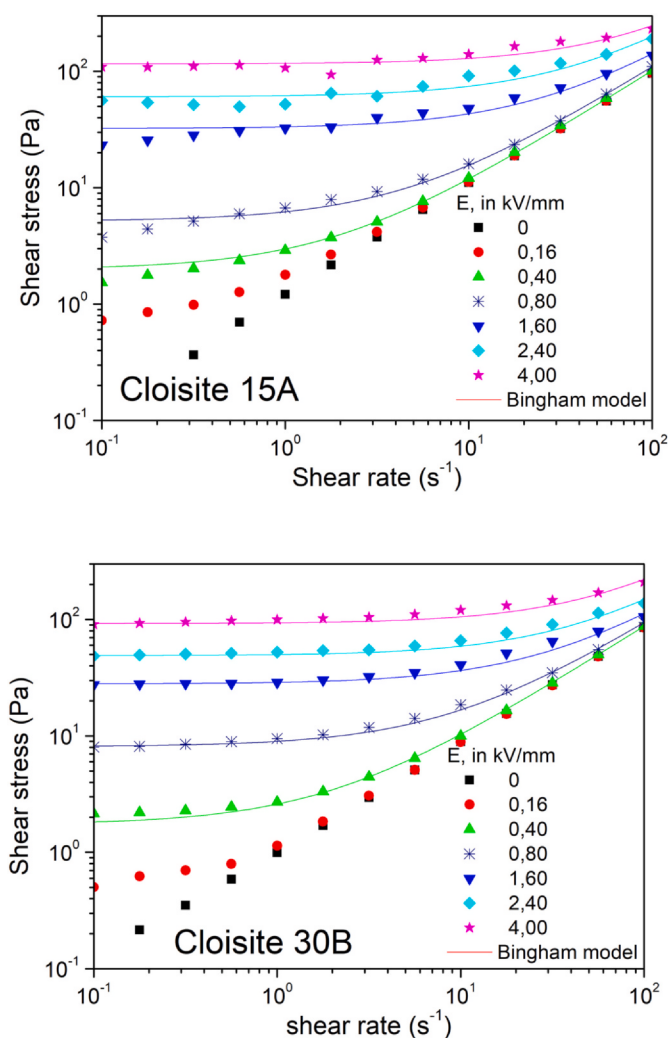


Fig. 2. Steady state flow curves at 25 °C for 2 wt% dispersions of a) Cloisite 15A and b) Cloisite 30B clays in castor oil, as a function of electric field intensity.

Wagner” polarization is the main responsible for the electro-rheological mechanism (Lee et al., 2016). This type of polarization provoked by the electric field is due to the mismatch in dielectric constant between the particles and the dispersing medium (Chotpattananont et al., 2004). So, broadband dielectric spectroscopy (BDS) measurements were carried out on selected (optimal in terms of stability and ER potential) 2 wt% clay dispersions. The halloysite clay did not yield a stable dispersion. Even so, it has been included for the sake of comparison, given its poor ER behavior. Moreover, the neat castor oil has also been included as a reference. Fig. 6 presents the evolution of the dielectric constant (permittivity), ϵ' , and dielectric loss, ϵ'' , with AC frequency in the interval from 1 Hz to 200 kHz. The polarization rate is known to be one of the most important factors in generating a high ER effect. It is quantified by the frequency at which the dielectric relaxation (peak in the dielectric loss) occurs. According to Ikazaki et al. (1998) only relaxation frequencies within 100 Hz and 100 kHz produce a significant ER effect. Moreover, the dielectric relaxation produces a difference between the ϵ' values at both sides of the frequency at which the relaxation peak appears, i.e. $\Delta\epsilon' = \epsilon_0' - \epsilon_\infty'$. Thus, under comparable relaxation frequencies, the higher the $\Delta\epsilon'$, the stronger the ER effect will be (Liu and Choi, 2012).

Regarding the OMT clays, Fig. 6 demonstrates different behaviors because the modifying agent introduced into the clay gallery alters its dielectric properties. It can be observed a clear relaxation peak located at ca. 10 kHz for Cloisite 30B (containing methyl tallow bis-2-

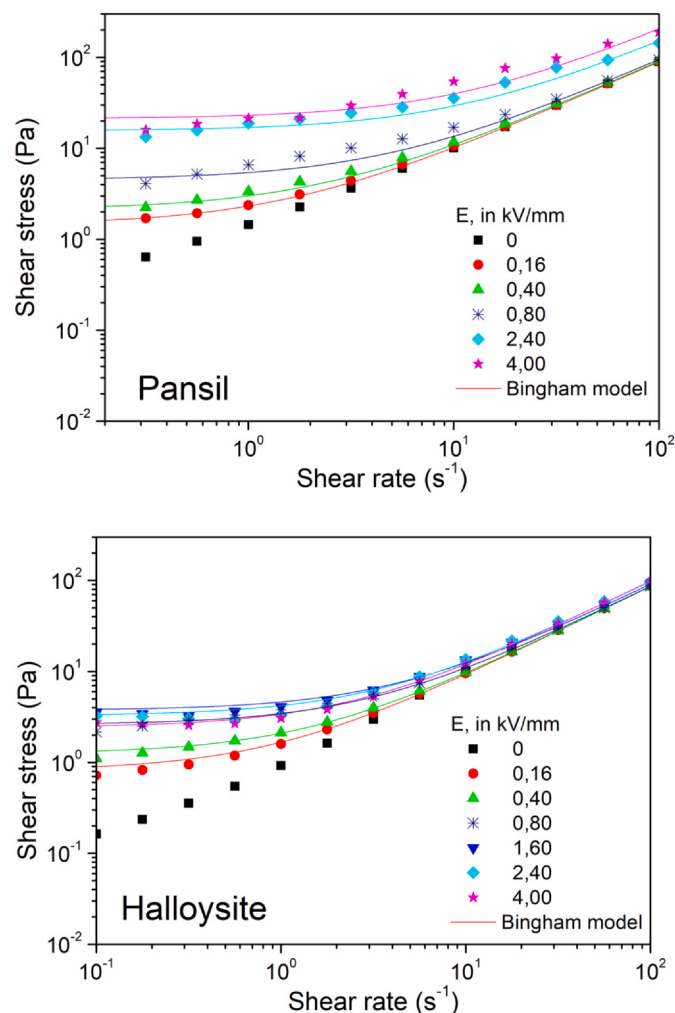


Fig. 3. Steady state flow curves at 25 °C for 2 wt% dispersions of a) Pansil and b) halloysite nanotubes in castor oil, as a function of electric field intensity.

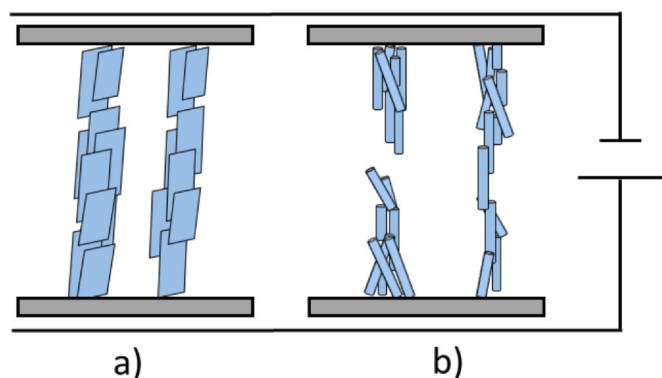


Fig. 4. Schematic representation of the structures formed upon application of the electric field, for: a) layered silicate clays; b) tube-like/fiber-like clays.

hydroxyethyl quaternary ammonium ion), whilst the remaining modified montmorillonites (including dimethyl dihydrogenated-tallow or dimethyl benzyl hydrogenated-tallow quaternary ammonium ions) only exhibit a shoulder at ca. 5 kHz.

Kuznetsov et al. (2018b) reported the use of a linear combination of the Havriliak–Negami equation with conductivity to approximate experimental data of Cloisite 30B and Nanofil SE3010 in polydimethylsiloxane. The model successfully described the dependence of the dielectric loss on frequency as a result of the contribution of

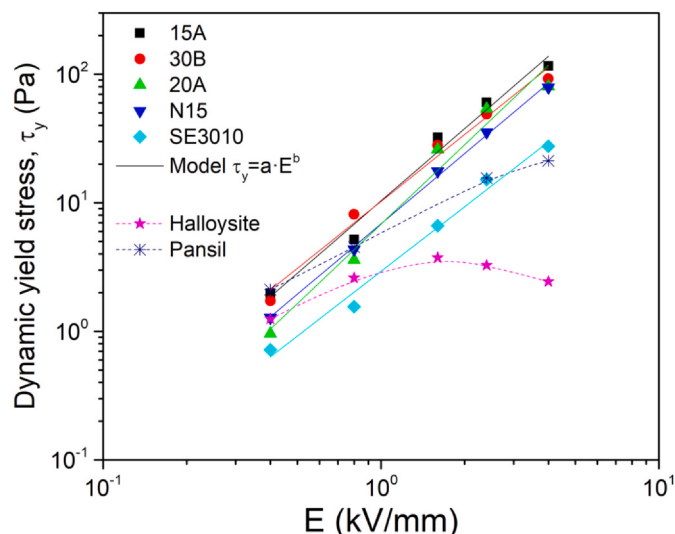


Fig. 5. Evolution of the dynamic yield stress with the electric field intensity for selected 2 wt% clay dispersions in castor oil.

Table 2

Fitting parameters of Eq. (2) and measured values of $\Delta\epsilon'$ and $\sigma_{AC,1Hz}$ for the different 2 wt% OMT clays dispersions in castor oil (please, note that b in the units of the a parameter is meant to be the b parameter of Eq. (2)).

Commercial name	b in Eq. (2) [unitless]	a in Eq. (2) [Pa·(kV/mm) ^{-b}]	$\Delta\epsilon'$ [unitless]	$\sigma_{AC,1Hz}$ [S/cm]
Cloisite 15A	1.87	10.33	0.90	$5.0 \cdot 10^{-11}$
Cloisite 20A	2.01	6.82	0.70	$2.8 \cdot 10^{-11}$
Nanofil 15	1.82	6.86	0.59	$4.0 \cdot 10^{-11}$
Nanofil SE3010	1.67	2.93	0.51	$4.3 \cdot 10^{-11}$
Cloisite 30B	1.73	10.26	0.44	$8.9 \cdot 10^{-12}$

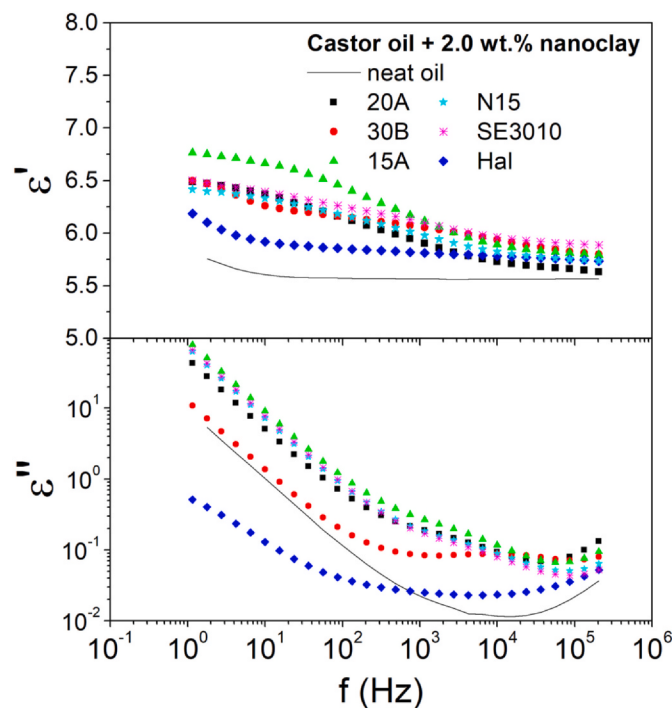


Fig. 6. Evolution of dielectric constant and dielectric loss with frequency at 25 °C for the different 2 wt% OMT clays dispersions (2 wt% halloysite dispersion and neat castor oil included for the sake of comparison).

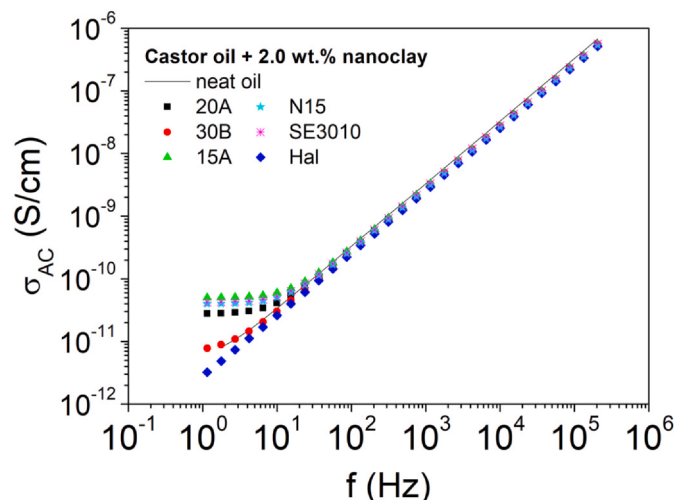


Fig. 7. Evolution of AC conductivity with frequency at 25 °C for the different 2 wt% OMT clays dispersions (2 wt% halloysite dispersion and neat castor oil included for the sake of comparison).

different relaxation mechanisms associated with the “capacitors” formed by the various structures which may be present in the dispersion (tactoids, intercalated and/or exfoliated particles). It is noteworthy that only those structures which produce a relaxation within the measurable frequency range are of interest. According to that model, and given the frequency values at which the relaxation peaks in Fig. 6 appear (5 to 10 kHz), these would be mainly a consequence of what the authors referred to as “capacitors” of the first type (capacitors formed by the presence of oil between tactoids in the dispersion) and the second type (capacitors due to the charges located between the platelets inside the stacks). However, the relaxation peak in Cloisite 30B is more notorious than in the remaining OMT clays. This result is a consequence of a relaxation peak which is not masked by the contribution of high conductivity (Kuznetsov et al., 2018b), as occurs with the other OMT clays. In fact, lower ϵ'' values at low frequencies denote lower conductivity. Moreover, Fig. 7 probes the higher AC conductivity of Cloisite 15A, Nanofil 15, Nanofil SE3010 and Cloisite 20A as compared to Cloisite 30B. These fluids exhibited a low frequency AC conductivity plateau (i.e., in actuality the DC conductivity) that demonstrated their facility to form percolated conductive networks even at very low potentials (Roman et al., 2020). This represents an increase in AC conductivity, in some cases, of more than half a decade as compared to Cloisite 30B and to castor oil. The σ_{AC} values at 25 °C and 1 Hz are collected in Table 2.

Furthermore, the magnitude of the polarization can be evaluated by comparing the measured values of $\Delta\epsilon' = \epsilon'_0 - \epsilon'_\infty$, with 10 Hz and 200 kHz being chosen as representative frequencies at the left (f_0) and right (f_∞) sides, respectively, of the relaxation peak. These values are shown in Table 2 for the whole set of OMT clays studied.

In some cases, a good linear correlation of the yield stress τ_y (and also the critical $\dot{\gamma}$ upon which the Newtonian behavior starts) with the particle polarizability, equally well represented by both the particle dipole coefficient, β , and the drop in permittivity, $\Delta\epsilon'$, has been reported (Ikazaki et al., 1998; Lengalova et al., 2003). In that sense, the a parameter in Eq. (2), i.e. the interpolated dynamic yield stress at 1 kV/mm from linear regression in double-log scale, was plotted versus the polarization capacity of the suspended particles, $\Delta\epsilon'$, as illustrated in Fig. 8. With the exception of the Cloisite 30B montmorillonite, which showed a higher performance than expected from its corresponding $\Delta\epsilon'$ value, a fairly good linear dependency was found. The presence of two hydroxyethyl chains in the quaternary ammonium of Cloisite 30B, which are expected to promote some chemical affinity with the -OH groups located on the ricinoleic chains of the castor oil, might be affecting the measured value of $\Delta\epsilon'$.

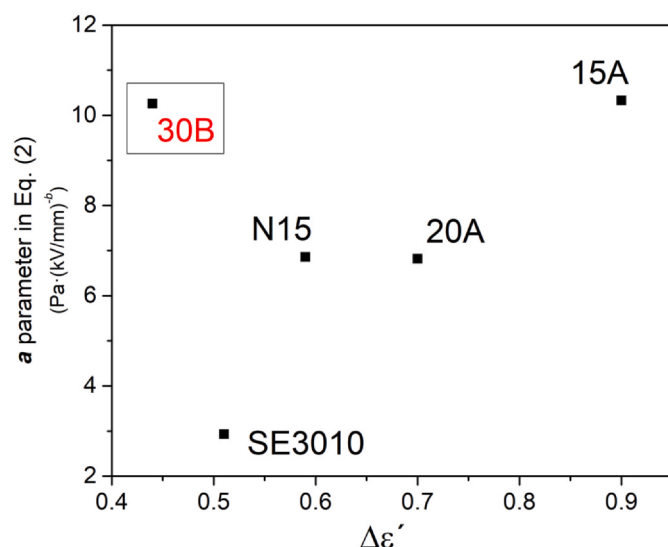


Fig. 8. Relationship between the a parameter in Eq. (2) and the permittivity drop $\Delta\epsilon'$ for the different 2 wt% OMT clays dispersions in castor oil (please, note that b in the units of the a parameter is meant to be the b parameter of Eq. (2)).

Regarding the b parameter in Eq. (2), all the values in Table 2 were between the “theoretical” limits, established by the polarization ($b = 2$) and conduction ($b = 1.5$) models (Zhang et al., 2020; Han et al., 2017). However, we were unable to establish any type of relationship since there must probably be several coupled factors affecting the results like conductivity, volume fraction, particle shape, or the way the particles interact to form chains (Chotpattananont et al., 2004; Ramos-Tejada et al., 2018).

For halloysite dispersions in polydimethylsiloxane, Kuznetsov et al. (2020) found a relaxation peak, which was attributed to a list of possible origins: charge transfer inside the tubes, particle interaction, and the formation of a percolation network at high concentrations. In our case, no transition in ϵ'' was detected for 2 wt% halloysite dispersions in castor oil in the frequency range of interest (Fig. 6). In fact, not even for a concentration as high as 6 wt% halloysite was the relaxation in ϵ'' noticed (results not shown here). However, the evolution of ϵ' with frequency in Fig. 6 matches that reported in Kuznetsov et al. (2020), with a not too noticeable drop in the permittivity, $\Delta\epsilon'$. If the polarizability of this type of particle is small, the electrical torque tending to orientate them in the E -field direction will be also small, hence yielding a less organized chaining process. Regarding the AC conductivity of the 2 wt% halloysite dispersion in castor oil in Fig. 7, no evidence of electrical percolation (low frequency AC conductivity plateau) was observed, as also shown in Kuznetsov et al. (2020). In conclusion, the low value of $\sigma_{AC, 1Hz}$ supports a low number of columnar structures formed under the action of an electric field. Furthermore, the low value of $\Delta\epsilon'$ and the specific morphological characteristics of the filler (Kuznetsov et al., 2018a) bring about less organized structures. Hence, these must be the reasons behind the poor ER performance of halloysite nanotubes observed in Fig. 5, as compared to the OMT clays.

It is worth noting the importance of the leakage current in practical applications of ER fluids as smart materials. On the one hand, minimizing the unwanted large power consumption is always a serious concern in an ER application. However, on the other hand, too low conductivity values may be a sign of poor chain formation, thus poor ER effects. Trying to shed some light on the issue, the electric field intensity dependence of the leak current density, $J(E)$, is presented in Fig. 9 for selected samples. The group of clays constituted by Cloisite 15A, Cloisite 20A, Nanofil 15 and Nanofil SE3010, for which an AC conductivity plateau was depicted in Fig. 7, presents a fairly good linear dependency, thus obeying the Ohm's law $V=IR$, in the E -field range considered. Even though the AC conductivity value of Cloisite 30B was similar to

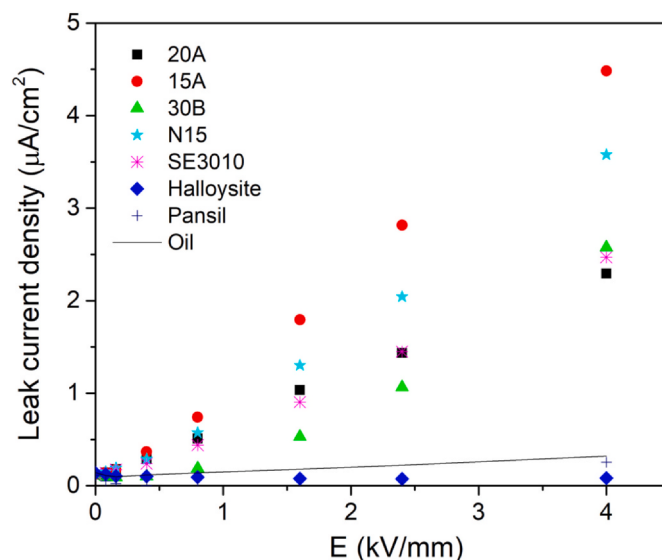


Fig. 9. Electric field intensity dependence of the leak current density for selected 2 wt% clay dispersions in castor oil (neat castor oil included for the sake of comparison).

that of the oil (Fig. 7), the results in Fig. 9 support that, if subjected to large enough electric field intensities, this clay can also arrange into structures which enable leak current. Thus, Cloisite 30B exhibits a power-law relationship that can be represented by the general eq. $J \sim E^n$ (Rozynek et al., 2010). In any case, our OMT clays dispersions have demonstrated $J(E)$ values which do not entail large energy consumptions (Goswami et al., 2014). The halloysite nanotubes presented a constant and extremely low value of J within the entire E -field range studied, even slightly lower to that for neat castor oil, a result which corroborates the AC conductivity behavior in Fig. 7. A similar result was found for the Pansil needle-like particles. Rozynek et al. (2010) reported that leak current density increases when chain bridges spanning two electrodes are being formed. It might be that most of the chains are not long enough so as to span the two measuring plates (Ramos-Tejada et al., 2018). In that sense, both the upper and lower plates would be coated by a number of structures which neither promote continuity (Fig. 4b), thus yielding low conductivity, nor endow the fluid with a great ER effect.

3.4. On the active control of the friction coefficient through electric potentials

From the previous study, it seems fair to conclude on the higher potential of the OMT clays, relative to the other clays studied, so as to constitute the particulate phase of electro-sensitive lubricants based on castor oil. Moreover, among the whole set of OMT clays characterized, the Cloisite 15A stands out because of its optimal balance of good storage stability, adequate dielectric properties, and strong ER performance. For this reason, preliminary electro-tribological tests at 25 °C were conducted on an optimal formulation prototype consisting in 2 wt % Cloisite 15A dispersion in castor oil, up to 50 V, under 5 N load and 22.45 mm/s. This sliding velocity corresponds to a lubrication region on which fluid friction and deformation of asperities (solid friction) are most probably involved.

In general, the entrance of nanoparticles into the contact point has been reported to have, to some extent, various possible effects: a) causing a protective effect by coating the rough friction surfaces, b) producing a polishing effect that reduces the roughness, or c) even compensating for the loss of mass, which is known as mending effect (Lee et al., 2009). More specifically, regarding the phyllosilicate clays, three possible mechanisms have been reported (Chizhik et al., 2019): i)

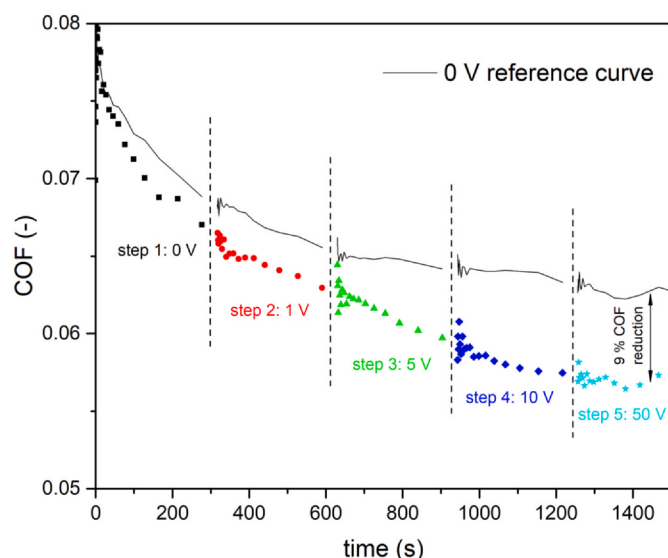


Fig. 10. Evolution of the coefficient of friction with time in a sequence of 5 consecutive steps with increasing electric potentials up to 50 V, using a 2 wt% Cloisite 15A dispersion in castor oil (test at 0 V included as reference).

due to their weakly bound layered structure, the clay platelets will easily shear and thus lubricate, once entering the contact; ii) the shearing process may release oxygen atoms that can passivate the metal surface, thereby reducing friction and wear; iii) adsorption at the surface that reduces the effective surface roughness. As for the nanotubes, the improvement in tribological properties has been related to exfoliation that yields a protecting tribofilm that effectively lowers metal-metal contact and provides a “rolling bearing” effect due to the tubular shape of the nanoparticles (Peña-Parás et al., 2017).

Fig. 10 illustrates the evolution of the coefficient of friction (COF) with time, for a sequence of 5 consecutive steps (5 min. Duration each) at increasing ΔV values from 0 up to 50 V. A reference curve at 0 V is also displayed for the sake of reference. The curve was obtained as the result of 5 consecutive steps set at 0 V, thereby yielding a final curve that is not continuous.

As expected, even in the absence of electric potential (reference curve, solid line), a time-dependent decrease in the COF value was observed as a consequence of an initial roughness reduction due to the relative motion of the contact surfaces, until the final steady behavior was achieved. The application of a program with 5 increasing ΔV steps up to 50 V yielded a faster decay rate of the COF, over the 5 to 10 V steps, which resulted in an effective reduction of ca. 9%. Under the very small distances in the lubrication zone, even moderate electric potentials may produce an intense polarization effect on the clay particles. In that sense, particle polarization and the effect of the electric potential may contribute to attract the particulate phase into the contact point, thus increasing and maintaining the concentration of layered silicate nanoparticles (that migrate from the outer part of the bearing) at the location where they may effectively perform their lubrication role according to the mechanisms previously detailed (Chizhik et al., 2019). Moreover, exfoliated layers of the clay mineral will orientate under the electric field, thus yielding the formation of structures that, consequently, may cause an important viscosity enhancement, as shown in Fig. 2. Under the above lubrication regime, the two surfaces are not fully separated by the fluid film, thereby a higher-viscosity lubricant is expected to improve the friction behavior (Barber et al., 2005). Even so, further research is still needed before we can conclude on the specific origin of the observed behavior (purely electro-viscous/electro-physical, bulk/interfacial mechanisms, affected by other electro-chemical considerations, etc.) and whether these smart lubricants may also yield an improved wear behavior of the steel surfaces.

Kimura et al. (1994) reported a more substantial decrease in the COF when an electric field was applied across a liquid crystal film (biphenyls and esters) working in the boundary regime. A reduction in the COF of about 25% was observed and attributed to ordered nematic phase structures in the liquid crystal upon application of 30 V. However, to the best of our knowledge, our present work is the first to report results on the active control of the tribological performance of the lubricant film under electric potentials using a 100% environmentally friendly fluid (only made of castor oil and OMT clay).

4. Conclusions

Preliminary results on the development of 100% ecofriendly electro-sensitive lubricating fluids, based on clay minerals and castor oil, have been reported. In general, the organo-modified montmorillonites and the sepiolites presented quite good stability in castor oil after 24 h. Regarding the electro-rheological behavior, all the 2 wt% dispersions studied demonstrated Newtonian (or nearly) behavior in the absence of electric potential. Under the action of the electric field, their behavior turned into the so-called “Bingham” fluid. In general, the OMT clays showed very high electro-rheological performance (dynamic yield stress values in the vicinity of 100 Pa at 4 kV/mm). Inversely, the Pansil sepiolite approached a limiting yield stress value of about 20 Pa with increasing the electric field intensity up to 4 kV/mm, whilst the halloysite nanotubes exhibited a maximum yield stress value of 4 Pa at 1.6 kV/mm. The observed behaviors were attributed to the formation of stronger chain-like structures from interacted plates rather than tubes or fibers. As for the dielectric properties, it was found a clear relaxation peak in ϵ'' located at ca. 10 kHz for Cloisite 30B and a shoulder at ca. 5 kHz for the remaining OMT clays, in both cases related to interfacial polarization. For the OMT clays, in general, it was possible to correlate the dynamic yield stress values at 1 kV/mm with the drop in the permittivity, $\Delta\epsilon'$. With relation to the halloysite clay, no transition in ϵ'' was identified in the frequency range of interest. Finally, a reduction of the COF of ca. 9% was obtained with the application of electric potentials up to 50 V using an optimal formulation prototype consisting of 2 wt% Cloisite 15A dispersion in castor oil.

It seems fair to conclude that, in terms of storage stability, dielectric properties and ER/ET performance, our OMT clay dispersions in castor oil meet the requirements so as to be good candidates for a further and more comprehensive electro-tribological analysis. Further research is still needed before we can conclude on the specific origin of the observed behavior and whether these smart lubricants may also yield an improved wear behavior of the steel surfaces.

Credit author statement

All authors have read and agreed.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

This work is part of a Research Project sponsored by “Programa Operativo FEDER-Andalucía 2014–2020” (UHU-1255843). The authors gratefully acknowledge its financial support. S.D. Fernández-Silva acknowledges the program “Ayudas para la promoción de empleo joven e implantación de la Garantía Juvenil en I+D+i en el Subprograma Estatal de Incorporación, del Programa Estatal de Promoción del Talento y su Empleabilidad en I+D+i” (PEJ2018-003949-A) for funding his research contract. M. García-Morales and C. Roman also

acknowledge Vicerrectorado de Investigación y Transferencia (Universidad de Huelva) for funding their research period at the Faculty of Electrical Engineering of “Gheorghe Asachi” Technical University of Iasi (Romania).

References

- Barber, G.C., Jiang, Q.Y., Zou, Q., Carlson, W., 2005. Development of a laboratory test device for electrorheological fluids in hydrostatic lubrication. *Tribotest J.* 11–3, 185–191.
- Chen, Z., Zhang, X., Xu, H.X., Li, J., Dong, J., 2011. Tribological characteristics of combined layered phosphate and silicate additives in mineral oil. *Tribol. Lett.* 43, 197–203.
- Chizhik, P., Dietzel, D., Bill, S., Schirmeisen, A., 2019. Tribological properties of a phyllosilicate based microparticle oil additive. *Wear* 426–427, 835–844.
- Chotpattananont, D., Sirivat, A., Jamieson, A.M., 2004. Scaling of yield stress of polythiophene suspensions under electric field. *Macromol. Mater. Eng.* 289, 434–441.
- Di Maio, L., Garofalo, E., Scarfato, P., Incarnato, L., 2015. Effect of polymer/organoclay composition on morphology and rheological properties of polylactide nanocomposites. *Polym. Compos.* 36, 1135–1144.
- García-López, D., Fernandez, J.F., Merino, J.C., Santaren, J., Pastor, J.M., 2010. Effect of organic modification of sepiolite for PA 6 polymer/organoclay nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* 70, 1429–1436.
- Gorbacheva, S.N., Yarmush, Y.M., Ilyin, S.O., 2020. Rheology and tribology of ester-based greases with microcrystalline cellulose and organomodified montmorillonite. *Tribol. Int.* 148, 106318 (13 pp).
- Goswami, S., Brehm, T., Filonovich, S., Cidade, M.T., 2014. Electrorheological properties of polyaniline-vanadium oxide nanostructures suspended in silicone oil. *Smart Mater. Struct.* 23, 105012 (10 pp).
- Han, W.J., Piao, S.H., Choi, H.J., 2017. Synthesis and electrorheological characteristics of polyaniline@attapulgite nanoparticles via Pickering emulsion polymerization. *Mater. Lett.* 204, 42–44.
- Ikazaki, F., Kawai, A., Uchida, K., Kawakami, T., Edamura, K., Sakurai, K., Anzaik, H., Asako, Y., 1998. Mechanisms of electrorheology: the effect of the dielectric property. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 31, 336–347.
- Kang, X., Xia, Z., Chen, R., Sun, H., Yang, W., 2019. Effects of inorganic ions, organic polymers, and fly ashes on the sedimentation characteristics of kaolinite suspensions. *Appl. Clay Sci.* 181, 105220 (12 pp).
- Kimura, Y., Nakano, K., Kato, T., 1994. *Wear* 175, 143–149.
- Kollias, A., Dimarogonas, A.D., 1994. Electro-rheological fluid flow in partial journal bearings. In: ASME Winter Annual Meeting. Electro-Rheological Flows, Chicago.
- Korenaga, A., Yoshioka, T., Mizutani, H., Kikuchi, K., 1999. Elastohydrodynamic lubrication characteristics of electrorheological fluids. In: V. B., Dowson, D. (Eds.), *Lubrication at the Frontier*. Elsevier Science, pp. 517–522.
- Kuznetsov, N.M., Stolyarova, D.Y., Belousov, S.I., Kamyshinsky, R.A., Orekhov, A.S., Vasiliev, A.L., Chvalun, S.N., 2018a. Halloysite nanotubes: prospects in electrorheology. *Express Polym Lett* 12 (11), 958–965.
- Kuznetsov, N.M., Shevchenko, V.G., Stolyarova, D.Y., Ozerin, S.A., Belousov, S.I., Chvalun, S.N., 2018b. Dielectric properties of modified montmorillonites suspensions in polydimethylsiloxane. *J. Appl. Polym. Sci.* 46614 (9 pp).
- Kuznetsov, N.M., Shevchenko, V.G., Belousov, S.I., Chvalun, S.N., 2020. Dielectric properties of halloysite nanotube suspensions in polydimethylsiloxane. *Rus. J. Phys. Chem. A* 94 (2), 376–381.
- Lee, K., Hwang, Y., Cheong, S., Choi, Y., Kwon, L., Lee, J., Kim, S.H., 2009. Understanding the role of nanoparticles in nano-oil lubrication. *Tribol. Lett.* 35, 127–131.
- Lee, S., Kim, Y.K., Hong, J.-Y., Jang, J., 2016. Electro-response of MoS₂ nanosheets-based smart fluid with tailorable electrical conductivity. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 24221–24229.
- Lengalova, A., Pavlikek, V., Saha, P., Stejskal, J., Kitano, T., Quadrat, O., 2003. The effect of dielectric properties on the electrorheology of suspensions of silica particles coated with polyaniline. *Phys. A* 321, 411–424.
- Liu, Y.D., Choi, H.J., 2012. Electrorheological fluids: smart soft matter and characteristics. *Soft Matter* 8, 11961–11978.
- Madanhire, I., Mbhwah, C., 2016. Chapter 2: lubricant additive impacts on human health and the environment. In: *Mitigating Environmental Impact of Petroleum Lubricants*. Springer International Publishing, Switzerland.
- Maheswaran, R., Sunil, J., 2016. Effect of nano sized garnet particles dispersion on the viscous behavior of extreme pressure lubricant oil. *J. Mol. Liq.* 223, 643–651.
- Martin-Alfonso, J.E., Martin-Alfonso, M.J., Franco, J.M., 2020. Tunable rheological-tribological performance of “green” gel-like dispersions based on sepiolite and castor oil for lubricant applications. *Appl. Clay Sci.* 192, 105632 (9 pp).
- Nikolakopoulos, P.G., Papadopoulos, C.A., 1996. High speed journal bearings lubricated with electrorheological fluids: an experimental investigation. *Int. J. Modern Phys. B* 10 (23&24), 3045–3055.
- Nikolakopoulos, P.G., Papadopoulos, C.A., 1998. Controllable high speed journal bearings, lubricated with electrorheological fluids: an analytical and experimental approach. *Tribol. Int.* 31 (5), 225–234.
- Peña-Parás, L., Maldonado-Cortés, D., García, P., Irigoyen, M., Taha-Tijerina, J., Guerra, J., 2017. Tribological performance of halloysite clay nanotubes as green lubricant additives. *Wear* 376–377, 885–892.
- Peña-Parás, L., Maldonado-Cortés, D., Castillo, F., Leal, J., Garza, S., 2018. Application of nanoclay lubricants for lowering wear of tools for steel meshing – a case study. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 400, 072004 (8 pp.).
- Peña-Parás, L., Maldonado-Cortés, D., Rodríguez-Villalobos, M., Romero-Cantú, A.G., Montemayor, O.E., Herrera, M., Trousselle, G., González, J., Hugler, W., 2019. Optimization of milling parameters of 1018 steel and nanoparticle additive concentration in cutting fluids for enhancing multi-response characteristics. *Wear* 426–427, 877–886.
- Peng, J., Zhu, K.Q., 2005. Hydrodynamic characteristics of ER journal bearings with external electric field imposed on the contractive part. *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 16, 493–499.
- Polanský, R., Kadlec, P., Kolská, Z., Švorčík, V., 2017. Influence of dehydration on the dielectric and structural properties of organically modified montmorillonite and halloysite nanotubes. *Appl. Clay Sci.* 147, 19–27.
- Quinchia, L.A., Delgado, M.A., Valencia, C., Franco, J.M., Gallegos, C., 2010. Viscosity modification of different vegetable oils with EVA copolymer for lubricant applications. *Ind. Crop. Prod.* 32, 607–612.
- Ramos-Tejada, M.M., Rodríguez, J.M., Delgado, A.V., 2018. Electrorheology of clay particle suspensions. Effects of shape and surface treatment. *Rheol. Acta* 57, 405–413.
- Roman, C., García-Morales, M., Goswami, S., Marques, A.C., Cidade, M.T., 2018. The electrorheological performance of polyaniline-based hybrid particles suspensions in silicone oil: influence of the dispersing medium viscosity. *Smart Mater. Struct.* 27, 075001 (13 pp).
- Roman, C., García-Morales, M., Olariu, M.A., McNally, T., 2020. Effect of selective distribution of MWCNTs on the solid-state rheological and dielectric properties of blends of PMMA and LDPE. *J. Mater. Sci.* 55, 8526–8540.
- Rozynek, Z., Knudsen, K.D., Fossum, J.O., Meheust, Y., Wang, B., Zhou, M., 2010. Electric field induced structuring in clay-oil suspensions: new insights from WAXS, SEM, leak current, dielectric permittivity, and rheometry. *J. Phys. Condens. Matter* 22, 324104 (8 pp).
- Rozynek, Z., Zacher, T., Janek, M., Čaplovičová, M., Fossum, J.O., 2013. Electric-field-induced structuring and rheological properties of kaolinite and halloysite. *Appl. Clay Sci.* 77–78, 1–9.
- Seo, Y.P., Choi, H.J., Seo, Y., 2011. Analysis of the flow behavior of electrorheological fluids with the aligned structure reformation. *Polymer* 52, 5695–5698.
- Seo, Y.P., Choi, H.J., Seo, Y., 2012. A simplified model for analyzing the flow behavior of electrorheological fluids containing silica nanoparticle-decorated polyaniline nanofibers. *Soft Matter* 8, 4659–4663.
- Taha-Tijerina, J., Aviña, K., Diabb, J.M., 2019. Tribological and thermal transport performance of SiO₂-based natural lubricants. *Lubricants* 7, 71 (11 pp.).
- Wang, Z., Xia, Y., Liu, Z., 2011. Study the sensitivity of solid lubricating additives to attapulgite clay base grease. *Tribol. Lett.* 42, 141–148.
- Winslow, W.M., 1947. Method and Means for Translating Electrical Impulses into Mechanical Force. U.S. Patent No. 2,417,850.
- Yu, H.L., Wang, H.M., Yin, Y.L., Song, Z.Y., Zhou, X.Y., Ji, X.C., Wei, M., Shi, P.J., Bai, Z.M., Zhang, W., 2021. Tribological behaviors of natural attapulgite nanofibers as an additive for mineral oil investigated by orthogonal test method. *Tribol. Int.* 153, 106562 (11 pp.).
- Zhang, K., Gao, C.Y., Choi, H.J., Yin, J., Zhao, X., 2020. Rheological analysis of titanium dioxide nano-whisker based electrorheological fluids. *J. Ind. Eng. Chem.* 83, 285–288.

6.4. Otros resultados de interés en la investigación

La conformación de estas estructuras inducidas por el campo eléctrico lleva a hipotetizar que la película de estos biolubricante electroactivos podría tener cierta capacidad para soportar cargas. Con el fin de evaluar tal efecto, se realizaron ensayos para evaluar la resistencia que opone el fluido al ser comprimido entre dos platos paralelos. En términos reológicos, este ensayo se denomina “Squeeze Flow”. Para ello, se emplearon dispersiones de CNC, Cloisite 15A y Pangel B20 en aceite de ricino, en concentraciones del 0.5 al 10 % en peso y se aplicaron voltajes entre 0 y 300 V. La velocidad de compresión aplicada entre los dos platos paralelos, partiendo de una distancia inicial de 0.3 mm (0.5 mm para CNC), es de 0.5 $\mu\text{m/s}$, hasta llegar a un valor límite de fuerza axial de 20 N. En estos ensayos, el fluido va cayendo por el borde del plato inferior durante la compresión.

La Figura 6.15 muestra la evolución de la fuerza axial necesaria para mantener la velocidad de aproximación de los platos a 0.5 $\mu\text{m/s}$ para las dispersiones de CNC en aceite de ricino, en escala lineal. Puede apreciarse un incremento en la distancia entre platos a la que se detecta la fuerza axial máxima respecto a los ensayos sin campo eléctrico. Además, se observa que esta fuerza normal también se alcanza antes al aumentar la concentración de la dispersión. Esto demuestra que la activación de la película del biolubricante electroactivo permitiría soportar más eficazmente (mayor espesor de película) una misma carga externa, y tanto mejor cuanto mayor es la concentración de nanocelulosa.

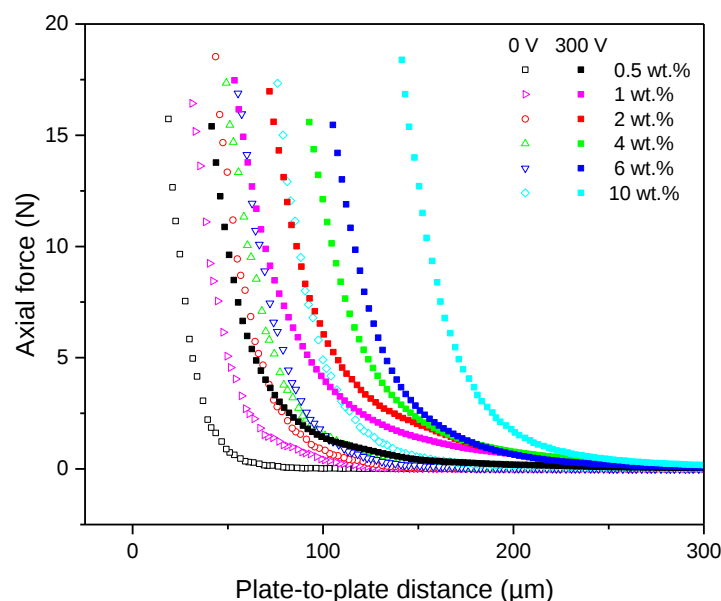


Figura 6.15. Evolución con el tiempo de la fuerza normal en respuesta a la compresión, para dispersiones de CNC en aceite de ricino, en función de la concentración y en ausencia y presencia de un campo eléctrico de 300 V.

El primer estudio sobre el flujo de fluidos en compresión fue realizado por Stefan en 1874¹⁵⁹, lo que condujo a una expresión que relaciona la fuerza normal con el espacio de compresión (distancia entre platos), conocida como ecuación de Stefan. Para el flujo de fluidos newtonianos en compresión entre superficies sólidas, la fuerza normal opuesta a la compresión, en función del espacio de compresión, está determinada por la ecuación de Stefan (6.4)^{159–161}:

$$N = \frac{3\pi\mu\nu R^4}{2d^3} \quad (6.4)$$

donde N es la fuerza normal que actúa sobre la superficie superior en la dirección z (positiva), μ es la viscosidad del fluido, ν es la velocidad de compresión en la dirección z (negativa), R es el radio de la superficie circular y d es el espacio de compresión (distancia entre ambos platos paralelos).

Al representar la fuerza normal en respuesta a la compresión (N) frente a la distancia entre los platos (d), en escala doble logarítmica se obtiene la Figura 6.16. A modo comparativo, se incluye el resultado teórico para el aceite de ricino, el aceite base de estos biolubricantes, que es un fluido newtoniano, a partir de la ecuación de Stefan (ecuación (6.4)). Para este fluido, la evolución de la fuerza normal con la distancia entre platos sigue una tendencia lineal en escala doble logarítmica, con pendiente igual a -3. En cambio,

para nuestros biolubricantes se observa que las curvas se desplazan diagonalmente y/o modifican su pendiente. Estos cambios son consecuencia del efecto de la concentración (flecha azul) y del campo eléctrico (flecha naranja) sobre la viscosidad. En consecuencia, el comportamiento en ausencia de campo eléctrico de las dispersiones se aproxima al del aceite de ricino cuanto menor es la concentración de la dispersión de CNC. Éste es el caso de la concentración de 0.5 % en peso, que se asemeja claramente al comportamiento del aceite de ricino base. A medida que aumenta la concentración, este comportamiento se aleja más del teórico para el aceite de ricino. Igualmente, se desvía más del aceite de ricino cuanto menor es la separación entre las placas (elipse roja), quizás por la fuerza normal que ejerce el fluido al ser confinadas las partículas en un espacio más pequeño, cada vez más cercano al tamaño de éstas. De igual forma, la fuerza normal opuesta a la compresión crece enormemente cuando se aplica un potencial eléctrico, en comparación con los ensayos en ausencia de campo eléctrico. De hecho, incluso a grandes distancias, ya se observa un comportamiento muy diferente al que se percibe en ausencia de campo eléctrico. En cuanto al cambio experimentado por el incremento de voltaje, desde 0 hasta 300 V, únicamente se observa, a cada concentración, el desplazamiento diagonal ascendente de la curva de forma gradual, en virtud del voltaje aplicado, al igual que en McIntyre¹⁶².

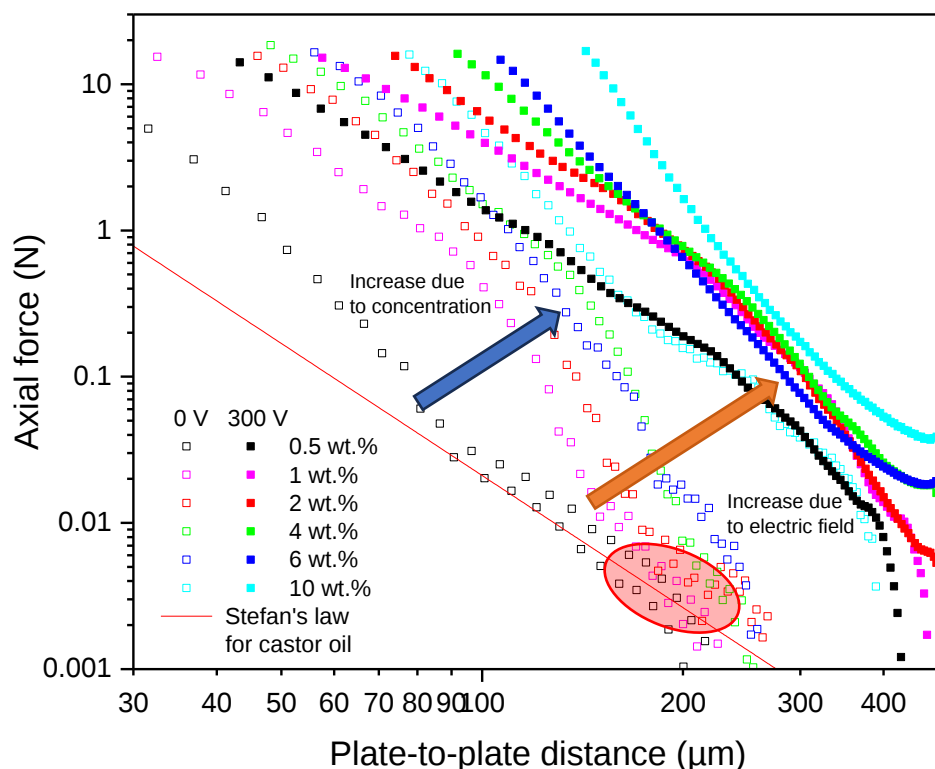


Figura 6.16. Evolución con el tiempo de la fuerza normal a la compresión para dispersiones de CNC en aceite de ricino, en función de la concentración sin campo eléctrico y con un voltaje de 300 V.

También se ha analizado el punto en el que la fuerza normal alcanza un valor apreciable. Para ello se ha determinado la tasa de crecimiento de la fuerza normal durante el ensayo, y se ha tomado arbitrariamente como referencia una tasa de crecimiento de $0.2 \text{ N}/\mu\text{m}$. A dicha tasa de crecimiento se ha representado, en la Figura 6.17, el valor de la distancia entre los platos paralelos a la que ésta ocurría (denominada “onset distance”). En esta figura puede observarse que existen dos tendencias claras en cuanto al comportamiento de las dispersiones frente a la compresión, en función de la concentración. El valor “onset distance” puede ajustarse a dos ecuaciones lineales diferentes, siendo el 2 % la concentración crítica donde cambia el comportamiento. Esto puede estar relacionado con la diferente disposición que adopta el fluido en función de la concentración, tal como se ha determinado en el apartado 6.2.

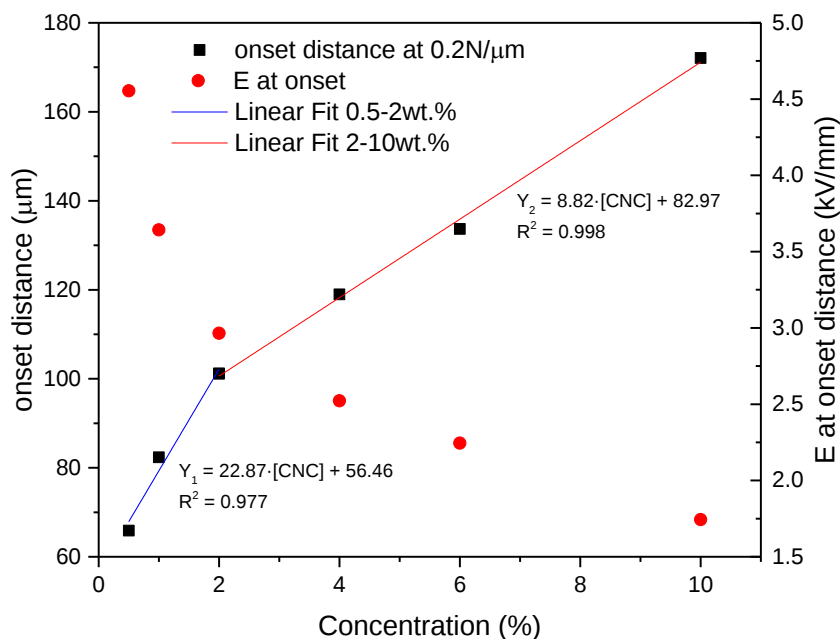


Figura 6.17. Relación entre la distancia a la que se detecta una tasa de crecimiento de la fuerza normal de 0.2 N/μm, y la concentración de la dispersión de CNC.

De igual forma, se ha evaluado el comportamiento frente a la compresión para dispersiones basadas en Cloisite 15A y Pangel B20, en aceite de ricino (Figura 6.18). Al igual que en el caso de aquellas basadas en CNC, se observa un aumento de la fuerza normal a la compresión cuando la dispersión se encuentra bajo la influencia de un campo eléctrico de 300 V, en comparación con las dispersiones equivalentes en ausencia de campo eléctrico. A 0 V todas las dispersiones presentaron un comportamiento similar, por lo que únicamente está representada la del 0.5 % en peso. Para las dispersiones basadas en B20 y para Cloisite 15A al 10 % en peso, se observa la existencia de un pico inicial en la gráfica, al comenzar el ensayo, a una distancia aproximada de 290 μm. Este pico está relacionado con el alto valor de esfuerzo umbral de estas dispersiones, sobre todo las de la sepiolita Pangel B20, que tienen un comportamiento plástico (Bingham) similar al de una grasa lubricante tradicional.

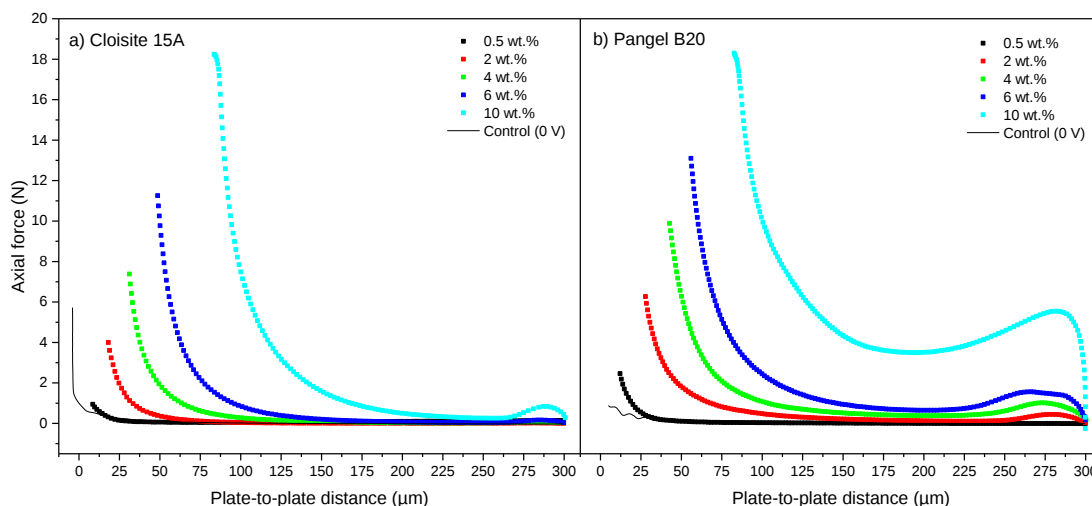


Figura 6.18. Evolución de la fuerza opuesta a la compresión respecto al tiempo para dispersiones de Cloisite 15A (a) y Pangel B20 (b), en aceite de ricino.

En la Figura 6.19, al representar los valores de distancia entre platos a los que aparece una tasa de crecimiento de fuerza normal (“onset distance”), establecida arbitrariamente para estas muestras a $0.15 \text{ N}/\mu\text{m}$, se obtienen relaciones lineales en ambos casos, Cloisite 15A y Pangel B20. Se ha seleccionado una tasa de crecimiento más baja que para CNC, ya que el tamaño de estas partículas es menor, y la fuerza normal se detecta más tarde, y a distancias más pequeñas. En el caso de Pangel B20, sólo la dispersión a 0.5 % en peso se desvía de este comportamiento, lo que puede estar relacionado con una consistencia muy diferente con respecto al resto de concentraciones estudiadas.

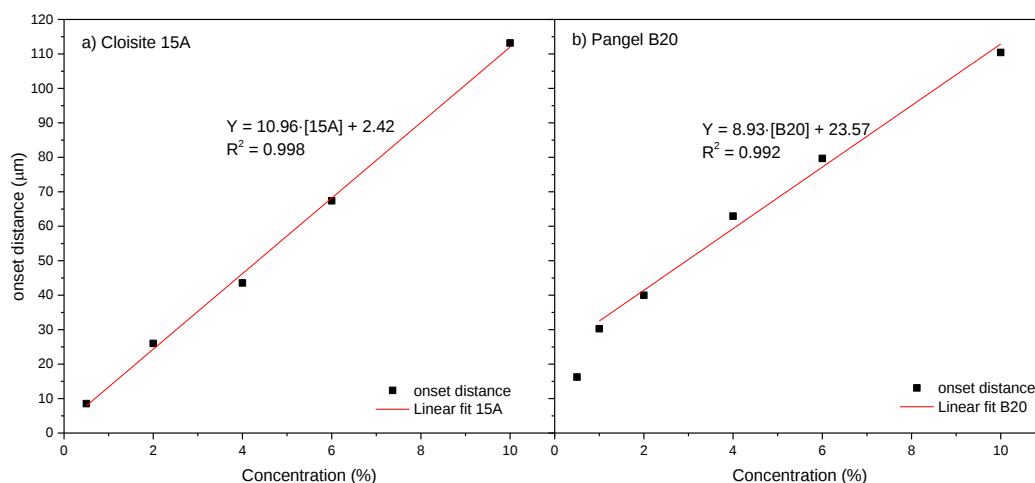


Figura 6.19. Relación entre la distancia entre platos a la que se detecta una tasa de crecimiento de la fuerza normal de $0.15 \text{ N}/\mu\text{m}$, y la concentración de la dispersión de Cloisite 15A (a) y Pangel B20 (b), en aceite de ricino.

Además, durante los ensayos de compresión bajo la influencia del campo eléctrico se ha observado una cierta atracción de las partículas polarizadas hacia la zona de mayor intensidad de campo eléctrico. Por dicho motivo, se ha estudiado el fluido que es expulsado del espacio entre los platos paralelos al aproximarse el uno hacia el otro. Se ha extraído y analizado al microscopio óptico una pequeña alícuota de tal fluido cuando es comprimido, tanto en ausencia como en presencia de campo eléctrico. En la Figura 6.20, se observa el borde de ambos platos con la dispersión contenida, antes de la compresión (Figura 6.20a), y cómo ésta fluye cuando es comprimida (Figura 6.20b).

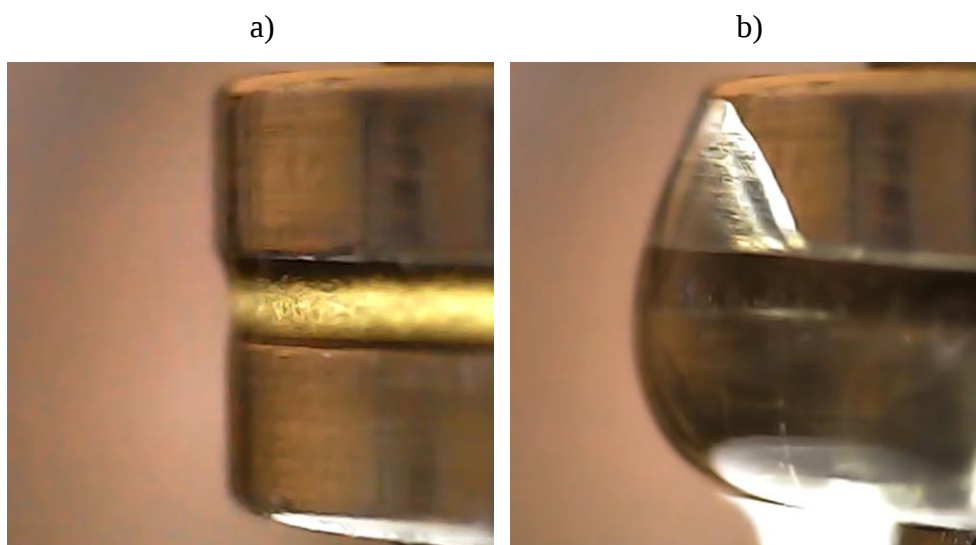


Figura 6.20. Fluido contenido entre ambos platos paralelos antes de la compresión (a), y durante la compresión (b).

En la Figura 6.21 pueden apreciarse las imágenes del microscopio óptico, en función de la dispersión analizada (Cloisite 15A y CNC) y la presencia o no de campo eléctrico durante la compresión. En las Figuras 6.21a y b, se observa la presencia abundante de partículas en el seno del fluido que es expulsado durante la compresión en ausencia de campo eléctrico. Por otro lado, en las Figuras 6.21c y d, se aprecia que, bajo la acción del campo eléctrico, la cantidad de partículas expulsadas durante la compresión fue muy pequeña (Cloisite 15A) o nula (CNC). Esto viene a demostrar que, durante la compresión en presencia de campo eléctrico, las partículas polarizadas son retenidas entre los platos paralelos que actúan como electrodos. De esta forma, el incremento de la fuerza normal no sólo es causado por el voltaje aplicado, que modifica la estructura interna del lubricante, sino también por la gran acumulación de partículas (mayor concentración efectiva) que no son expulsadas del sistema, al disminuir el volumen de muestra. Esto

puede tener grandes ventajas en cuanto al comportamiento tribológico, pues la acumulación de partículas en la zona de contacto puede contribuir a la mejora de la respuesta tribológica de estos biolubricantes, dados los mecanismos de lubricación de nanopartículas vistos anteriormente.

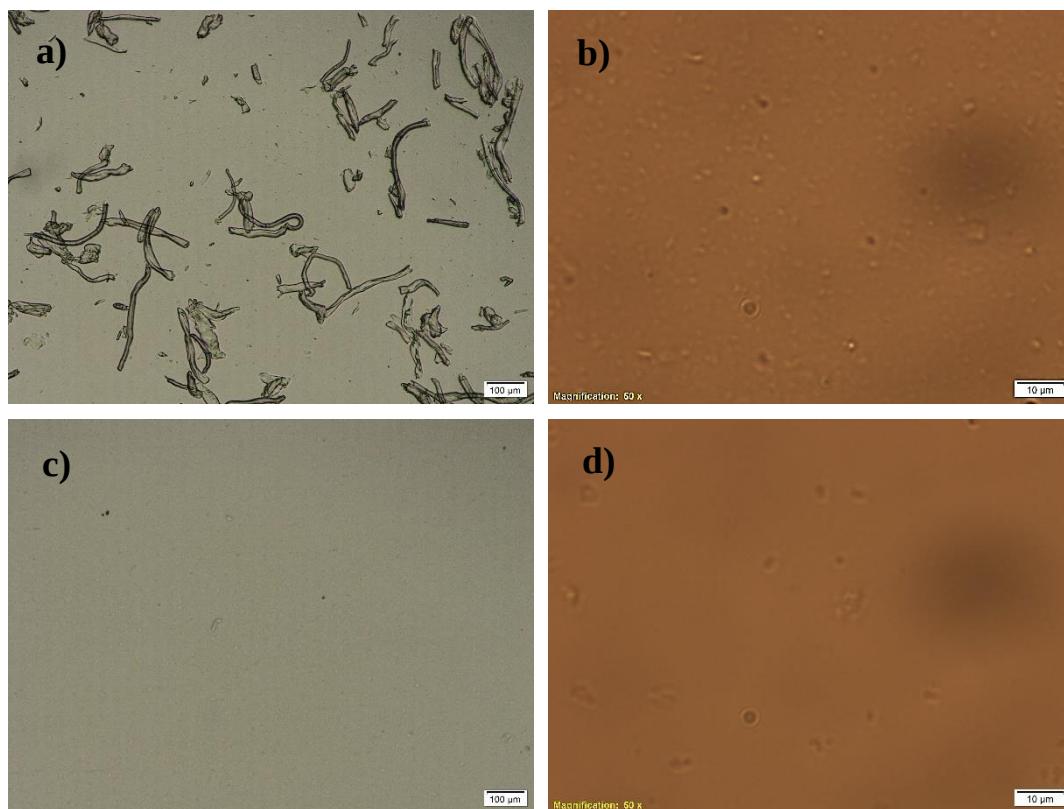


Figura 6.21. Micrografías ópticas del fluido eyectado durante los tests de compresión de dispersiones biolubricantes de (a, c) CNC y (b, d) Cloisite 15A, en ausencia de campo eléctrico (arriba), y en presencia de campo eléctrico (abajo).

Un descriptivo vídeo sobre la compresión de estos fluidos está disponible en el repositorio multimedia de la Universidad de Huelva [[enlace](#)].

Capítulo 7.

Del control electroactivo de la fricción y el desgaste

El objetivo principal de estos biolubricantes electrorreológicos basados en nanopartículas es lograr un control electroactivo del comportamiento de fricción en cualquiera de los regímenes de lubricación, de tal manera que, al aplicarse una intensidad de campo eléctrico específica, en función de las variables tribológicas que afecten al sistema (carga, velocidad y temperatura, fundamentalmente), sea posible modificar su comportamiento a demanda. En este sentido, y una vez evaluado y modelizado el comportamiento electrorreológico de las dispersiones estudiadas, el siguiente paso consistió en la aplicación de un potencial eléctrico al contacto tribológico y evaluar el potencial de estas dispersiones como lubricantes electrosensibles con propiedades ER. Se pretende, además, evitar la aparición de corrientes eléctricas que dañen las superficies metálicas en contacto, ya sea trabajando por debajo del límite de ruptura dieléctrica en contactos electrificados del tipo bola sobre tres placas, o interponiendo un elemento aislante entre ambos electrodos (rodamientos con bolas de material aislante entre anillos electrificados).

7.1. Control electroactivo de la fricción y el desgaste en biolubricantes electrosensibles basados en nanocelulosas o nanoarcillas, en contacto bola-sobre-tres-placas.

En este apartado se presenta un análisis de la fricción y el desgaste en un contacto tribológico electrificado sometido a deslizamiento puro. Para ello se ha seleccionado una geometría electrificada de bola sobre tres placas (Figura 4.5). En primer lugar, puesto que se ha comprobado que la presencia de corriente eléctrica daña las superficies en contacto, es necesario realizar estos ensayos en ausencia de paso de corriente. Es decir, bajo la acción de una diferencia de potencial eléctrico, la película lubricante debe actuar como

capa aislante y prevenir la aparición de arcos eléctricos, y, en consecuencia, cortocircuitos.

Para las dispersiones de CNF en aceite de ricino de hasta el 4 % en peso, la Tabla 7.1 presenta aquellas situaciones en las que éstas son capaces de evitar la aparición de cortocircuitos, en función de la concentración de la dispersión, y la fuerza normal aplicada, a un voltaje de 10 V.

Tabla 7.1. Prevención del cortocircuito en el contacto tribológico para dispersiones de CNF en aceite de ricino, a un potencial de 10 V.

	0.5 % (p/p)	1 % (p/p)	2 % (p/p)	4 % (p/p)
1 N	Cortocircuito	Cortocircuito	Sin corto	Sin corto
10 N	Cortocircuito	Cortocircuito	Cortocircuito	Sin corto
14 N	Cortocircuito	Cortocircuito	Cortocircuito	Sin corto

Como puede apreciarse, la aparición de arco eléctrico puede evitarse a concentraciones mayores al 4 % en peso, hasta fuerzas axiales de 14 N (carga normal de 20 N). Para concentraciones menores, todas las dispersiones dieron cortocircuito, excepto al 2 % en peso y muy baja carga normal. Debido a esto, es razonable pensar que un biolubricante basado en dispersiones de CNF de al menos una concentración al 4 % en peso, en aceite de ricino, que muestra una estructuración en forma de red percolada, es capaz de soportar la carga aplicada y favorece la no aparición de cortocircuitos en un sistema tribológico de bola sobre tres placas. Teniendo en cuenta esta consideración, se ha seleccionado la concentración superior, del 4 % en peso, para determinar el comportamiento electrotribológico de estas dispersiones.

La Figura 7.1 muestra la evolución del coeficiente de fricción con la velocidad de deslizamiento, cuando el sistema tribológico es lubricado con la dispersión al 4 % en peso de CNF bajo la influencia de un campo eléctrico externo de hasta 40 V. Dada la distancia extremadamente pequeña entre las superficies en contacto (del orden de nanómetros), la intensidad del campo eléctrico resultante es suficientemente alta como para observar diferencias notables en el comportamiento de fricción del lubricante. En la figura se observa un incremento del coeficiente de fricción a las velocidades de rotación más bajas (dentro de la región límite), para voltajes de 10 y 40 V, y una disminución a 1 V. Sí se observa una disminución del coeficiente de fricción durante el régimen de lubricación

mixto, para todos los campos eléctricos aplicados. En concreto, para 10 y 40 V se observa este cambio en la tendencia para velocidades de deslizamiento superiores a 0.02 y 0.08 mm/s (en región mixta), respectivamente. En el régimen de lubricación hidrodinámica, es la fricción interna en el seno del propio fluido la que ejerce una contribución más significativa sobre el coeficiente de fricción y el campo eléctrico ya no mejora el rendimiento del lubricante. Como se puso en evidencia anteriormente, el efecto ER desaparece a altas velocidades de cizalla pasando a obtener un comportamiento de flujo newtoniano. Los mayores coeficientes de fricción en esta región se deben al aumento de la viscosidad producido por la concentración de CNF, lo que genera una mayor resistencia interna al flujo.

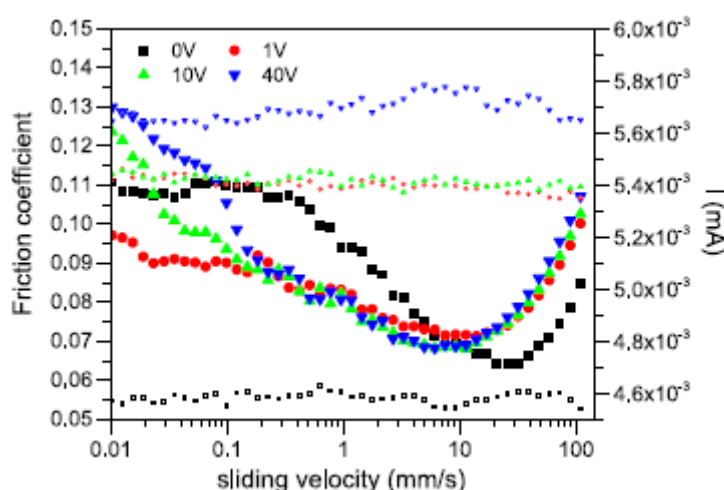


Figura 7.1. Coeficiente de fricción frente a velocidad de deslizamiento (curvas de Stribeck) bajo la influencia del campo eléctrico para una dispersión de CNF al 4 % en peso y 25 °C [el eje de la derecha presenta la intensidad de corriente eléctrica].

Por otro lado, se ha analizado el desgaste del contacto tribológico con la misma geometría de bola sobre tres placas, empleando una velocidad constante de 5 rad/s (22.45 mm/s) y una fuerza axial de 10 N, durante 30 min. En la Figura 7.2a, se observa que, al aplicar voltaje, el coeficiente de fricción es ligeramente mayor para el ensayo a 10 V que a 0 V; comportamiento similar al observado en la Figura 7.1. Sin embargo, a pesar de este aumento de fricción al aplicar voltaje, el desgaste se redujo enormemente, hasta el punto de no observar huella de desgaste alguna después de 30 minutos de ensayo (Figura 7.2b) en el ensayo a 10 V, mientras que a 0 V se observó una huella de 230 μm . Este hecho estaría relacionado con el efecto electroviscoso generado por la aplicación del campo eléctrico y por la concentración de nanopartículas polarizadas en la zona de contacto, lo

que produciría un incremento de la fuerza de fricción, a la vez que protegería a la superficie en contacto del desgaste por abrasión.

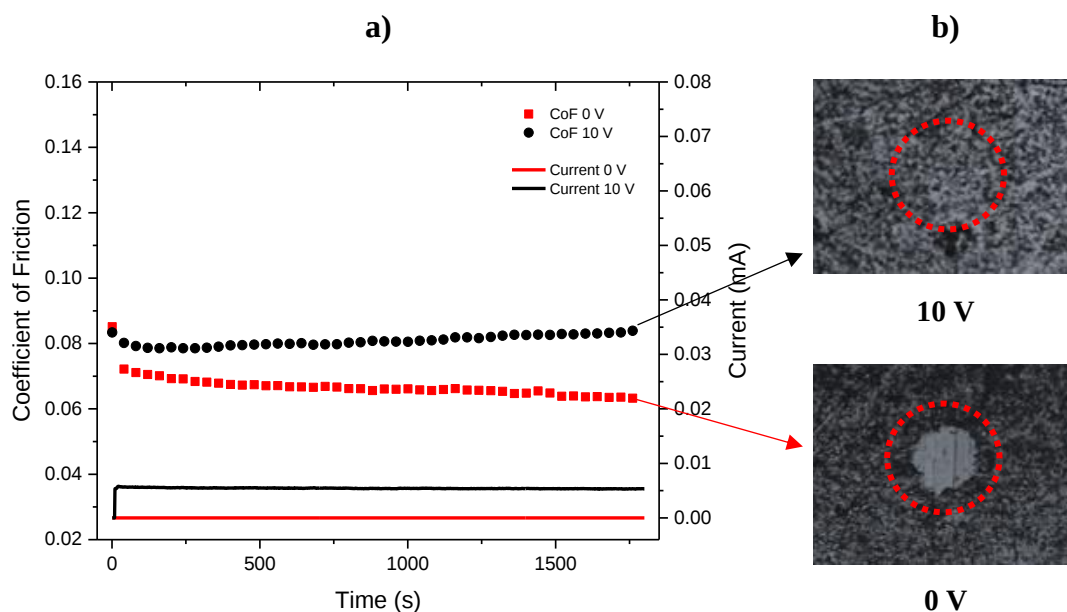


Figura 7.2. (a) Evolución del coeficiente de fricción durante ensayo de desgaste (10 N, 5 rad/s) para una dispersión de CNF al 4 % en peso. (b) Desgaste producido a 10 V (arriba) y a 0 V (abajo). [el eje de la derecha presenta la intensidad de corriente eléctrica].

Con relación a las nanoarcillas, de entre todo el conjunto de nanoarcillas OMt caracterizadas, la Closite 15A destacó por su equilibrio óptimo de buena estabilidad al almacenamiento, propiedades dieléctricas adecuadas y un gran efecto ER. Para analizar su potencial electrotribológico, se realizaron unos ensayos preliminares, a 25 °C, empleando una dispersión al 2 % en peso en aceite de ricino. Los ensayos se realizaron, igualmente, en una celda de tribología de bola sobre tres placas, empleando un potencial eléctrico de hasta 50 V, carga normal de 5 N y velocidad de deslizamiento de 22.45 mm/s (régimen de lubricación mixto). En este caso se ha aplicado una fuerza normal de 5 N debido a que estos sistemas, como se ha comprobado en los ensayos de “squeeze flow” presentan una menor capacidad de soportar cargas. Estos ensayos se realizaron de forma secuencial, incrementando el voltaje cada 300 s.

Como se esperaba, incluso en ausencia de potencial eléctrico (curva de referencia, línea sólida), se observó una disminución del coeficiente de fricción (COF) en función del tiempo, por la eliminación progresiva de las asperezas en contacto. La aplicación de un programa de 5 pasos con ΔV crecientes (hasta 50 V) produjo una reducción más rápida del COF, de aproximadamente un 9 % al final del tiempo estudiado (Figura 7.3). Se ha

comprobado entonces que incluso potenciales eléctricos bajos pueden producir un efecto de polarización intenso en las nanopartículas de arcilla, ya que la distancia entre las superficies en contacto es muy pequeña (del orden de los nanómetros). En ese sentido, la polarización de las partículas y el efecto del potencial eléctrico pueden contribuir a atraer las partículas al punto de contacto, aumentando en este punto la concentración de nanopartículas donde pueden realizar efectivamente su función de acuerdo con los mecanismos de lubricación de estas partículas⁸⁵.

Se demuestra con esto que tanto las nanocelulosas estudiadas como estas nanopartículas de arcilla modificada dispersas en aceite de ricino presentan un alto potencial como biolubricantes inteligentes. Producen una mejora significativa en la fricción y el desgaste dentro de la región de lubricación límite y mixta utilizando intensidades de campo eléctrico inferiores a 40 V. Por tanto, en este punto puede adelantarse que el empleo de un biolubricantes con propiedades ER puede permitir un control electroactivo preciso del comportamiento de fricción para una “nueva generación” de aplicaciones de lubricantes inteligentes.

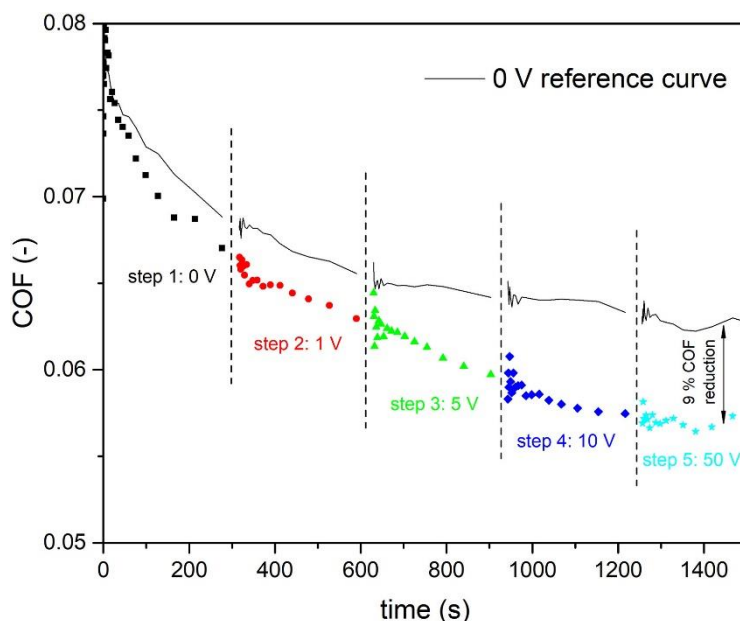


Figura 7.3. Evolución del coeficiente de fricción frente al tiempo para una dispersión de Cloisite 15A al 2 % en peso en aceite de ricino, a 25 °C, en ausencia y en presencia de campo eléctrico.

7.2. Control electroactivo de la fricción en biolubricantes electrosensibles basados en nanoarcillas, en rodamientos electrificados prototipos. (<https://www.sciopen.com/article/10.26599/FRICT.2025.9441023>)

En los ensayos tribológicos en rodamientos, aunque se han realizado algunos ensayos con CNF, se ha apostado por las formulaciones basadas en nanoarcillas, por tener estas partículas un menor tamaño, lo que le facilitaría la entrada continua a la zona de contacto. Además, como se ha comentado anteriormente, estas nanoarcillas tienden a depositarse sobre una de las superficies electrificadas, lo que podría ayudar a protegerla del desgaste producido por la fricción sólida metal-metal.

En este apartado se analiza el comportamiento electrotribológico de dispersiones biolubricantes basadas en CNF y nanoarcillas (Cloisite 15A y Pangel B20), en aceite de ricino, a concentraciones del 0.5, 2 y 4 % en peso, empleando un rodamiento de bolas electrificado. Cabe mencionar que el análisis electrorreológico de estas dispersiones, que complementa las medidas electrotribológicas que aquí se presentan, fue descrito en el Capítulo 6.

Las Figuras 7.4 y 7.5 muestran el coeficiente de fricción respecto al tiempo para dispersiones, en aceite de ricino, de CNF y ambos tipos de nanoarcilla (Cloisite 15A y Pangel B20), respectivamente, en función de la concentración. Los ensayos con CNF se realizaron a una fuerza normal de 5 N y velocidad de rotación de 1000 rpm. Se aplicaron dos voltajes diferentes de 500 y 1000 V en dos períodos de 400 s, con un intervalo intermedio de 300 s sin campo eléctrico. En la Figura 7.4 se aprecia a 0 V un aumento del coeficiente de fricción (COF) con la concentración. Además, como era de esperar, el coeficiente de fricción aumenta al aplicar un voltaje de 500 y 1000 V. Este aumento es mayor conforme aumenta la concentración de la dispersión. La distancia entre los anillos superior e inferior del rodamiento (que hacen de electrodos) fue de 5 mm, con lo que resultaron valores de campo eléctrico de 100 y 200 V/mm para los dos voltajes anteriores.

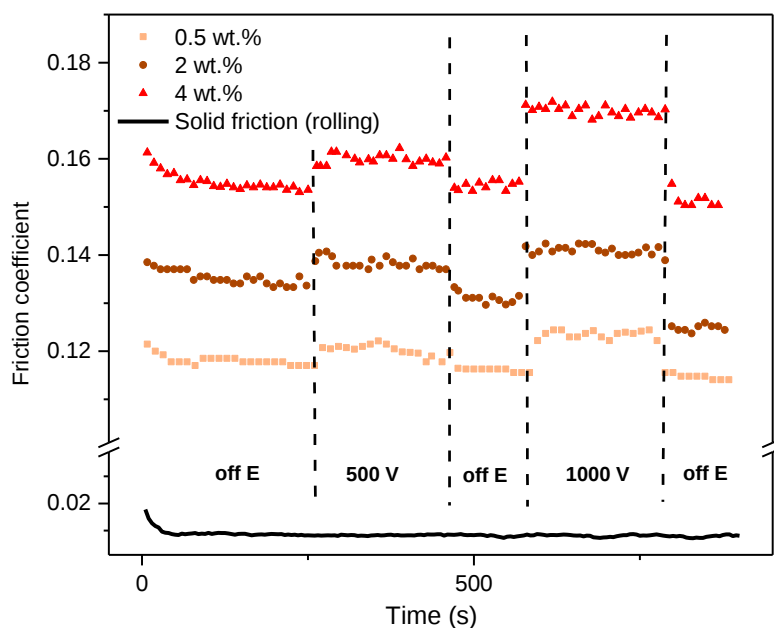


Figura 7.4. Control electroactivo del coeficiente de fricción en rodamiento de bolas electrificado, en función de la concentración, para dispersiones biolubricantes basadas en CNF, a una fuerza normal de 5 N y una velocidad de rotación de 1000 rpm.

Para las nanoarcillas, que se presentan en la Figura 7.5, a 0 V existe un aumento del coeficiente de fricción (COF) con la concentración para las dispersiones de Cloisite 15A. Esto es consecuencia del efecto que ejerce en el régimen de lubricación hidrodinámico un aumento de la viscosidad del lubricante con la concentración. Para Pangel B20, a 0 V y entre 0.5 y 2 % en peso, sólo se observaron diferencias menores al 2 % en COF. Esto es debido a que, a alta velocidad de cizalla, estas dispersiones presentaron valores de viscosidad límite muy similares. Cabe destacar que debido a la alta capacidad espesante de este tipo de sepiolita, la dispersión al 4 % en peso se comportó como un fluido semisólido de consistencia comparable a una grasa lubricante, que impidió que la lubricación se realizará en condiciones “fully flooded”. Como consecuencia de ello, parte del lubricante, no suficientemente acomodado en la zona de contacto, fue expulsado de la región periférica en la fase inicial (aún sin campo eléctrico) de la prueba debido a la elevada fuerza centrífuga experimentada por el rodamiento. Como resultado, se obtuvo una evolución anómala en el COF para esta dispersión al 4 %. También es importante mencionar la aparición de vibraciones y un aumento del ruido de carrera en el rodamiento de bolas a dicha concentración. En este sentido, hay que destacar que en ausencia total de lubricante (fricción seca), el COF se sitúa en valores muy bajos, produciendo claras vibraciones y mayor ruido de carrera.

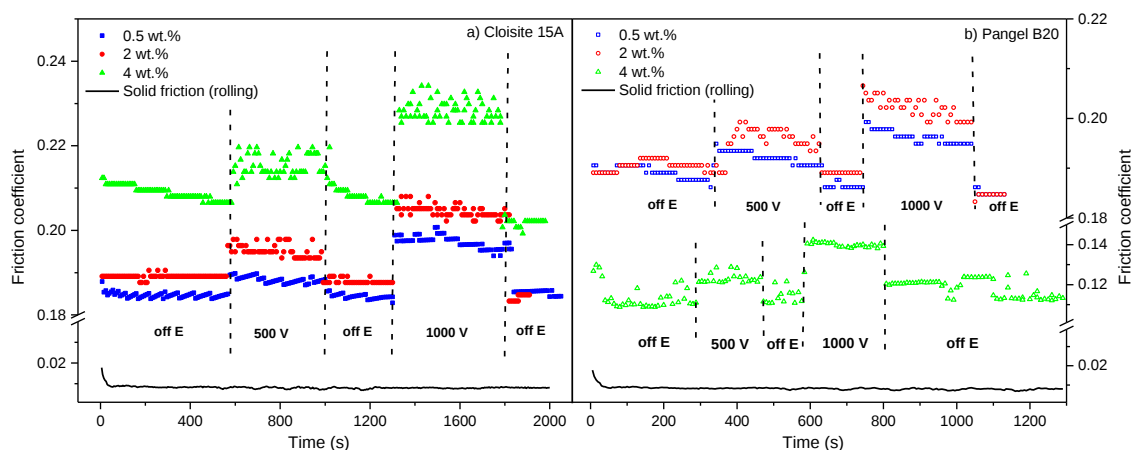


Figura 7.5. Control electroactivo del coeficiente de fricción en rodamiento de bola electrificado, en función de la concentración, para dispersiones biolubricantes basadas en las nanoarcillas Cloisite 15A (a) y Pangel B20 (b) en aceite de ricino, a una fuerza normal de 5 N y una velocidad de rotación de 500 rpm.

Por otro lado, se observa en la Figura 7.5 que la aplicación de una diferencia de potencial eléctrico, de 500 o 1000 V, permitió un control electroactivo y reversible del coeficiente de fricción. En condiciones comparables de “fully flooded”, es decir, concentraciones del 0.5 y 2 % en peso, las dispersiones de Cloisite 15A y Pangel B20 produjeron similares variaciones porcentuales del COF a 500 V (100 V/mm) (ver Tabla 7.2). A 1000 V, la Cloisite 15A en concentraciones de hasta 2 % en peso provocó un mayor aumento porcentual (con respecto a 0 V a la misma concentración) en el COF que la sepiolita Pangel B20. Por otro lado, en los periodos intermedios en los que se desactivó el campo eléctrico, el COF volvió a su valor inicial, demostrando la reversibilidad inmediata de este control electroactivo, de forma similar a la reversibilidad que presentan estas dispersiones en el caso del control electrorreológico.

Con relación al 4 % en peso, Pangel B20 provocó un inesperado aumento porcentual del COF. Sin embargo, el resultado (remarcado en color rojo) debe tomarse con precaución, habida cuenta de la ya mencionada lubricación defectuosa en tales condiciones. En cuanto a la diferencia de comportamiento con respecto al ensayo preliminar presentado en la Figura 7.3 para el 2 % en peso de Cloisite 15A en aceite de ricino, donde el COF disminuye con la aplicación de un potencial eléctrico, cabe mencionar que dicho ensayo se realizó en condiciones de lubricación mixta y un sistema de tipo “sliding”, donde el efecto de la viscosidad del lubricante es menos significativo, y no en un sistema de tipo “rolling”, en condiciones “fully flooded”, que funciona en el régimen hidrodinámico. Por tanto, ambas situaciones no son comparables, ya que en el primer caso la reducción del

COF es producido probablemente por el efecto de una película protectora formada por nanoarcilla electrodepositada en el contacto.

Tabla 7.2. Incrementos porcentuales (%) del COF con la aplicación de diferencias de potencial eléctrico de 500 y 1000 V, a 500 rpm, en aceite de ricino.

	Conc. (% peso)	0 a 500 V	0 a 1000 V
Cloisite 15A	0.5	3.1	8.6
	2	3.7	9.8
	4	4.0	10.7
Pangel B20	0.5	3.1	5.5
	2	3.8	8.5
	4	10.5	25.4

En este sentido, la Figura 7.6 muestra la eyección de lubricante hacia el exterior del rodamiento axial, por acción de la fuerza centrífuga, en ausencia de campo eléctrico. Hasta los 500 rpm, este fenómeno se revirtió cuando se aplicó una diferencia de potencial de 1000 V. A velocidades de rotación superiores a 500 rpm, la expulsión del lubricante volvió a ocurrir, lo que indica que probablemente se requiere un voltaje más alto para mantener el lubricante en la zona de contacto. Para mayor claridad, se proporciona un vídeo como material complementario [disponible en el repositorio multimedia de la universidad de Huelva: [enlace](#)].

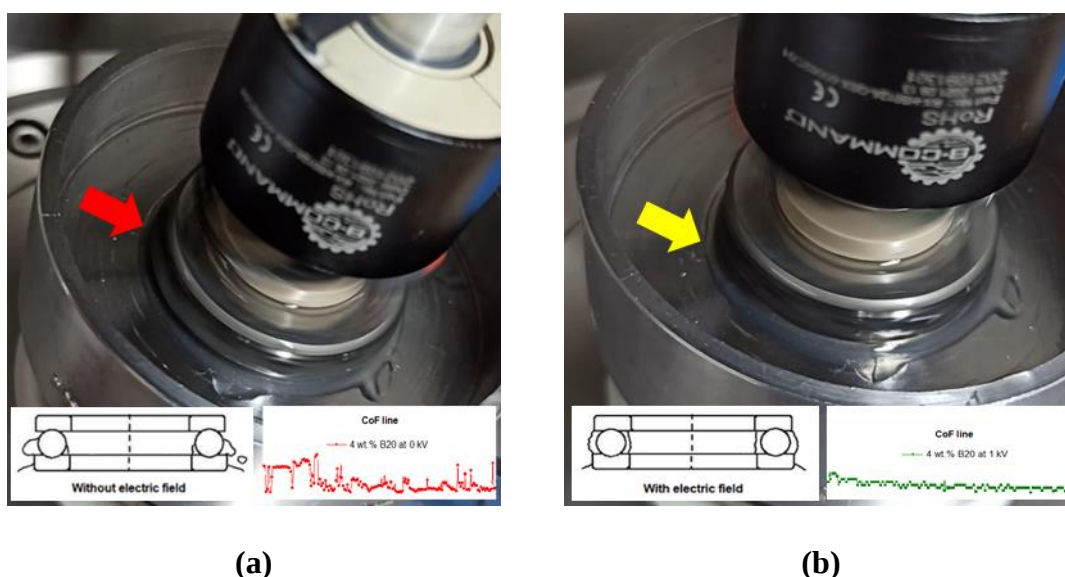


Figura 7.6. Evidencia visual del fenómeno de expulsión de lubricante, a 500 rpm, usando una dispersión del 4 % en peso de Pangel B20 en aceite de ricino: (a) sin campo eléctrico y (b) aplicando un potencial eléctrico de 1000 V.

Además, tal como se observa en los recuadros en la esquina inferior derecha de la Figura 7.6, a 500 rpm y 0 V, el COF permaneció inestable durante todo el período transcurrido, percibiéndose vibraciones y ruido de carrera. Sin embargo, cuando se realizó la misma prueba bajo un potencial eléctrico de 1000 V desde el comienzo del ensayo, el COF se estabilizó rápidamente y permaneció estable, desapareciendo el ruido de carrera. Parece que la aplicación de un potencial eléctrico induce la concentración y estructuración de las nanopartículas electrosensibles de Pangel B20 en las inmediaciones de las zonas de contacto entre la bola y los anillos superior e inferior del rodamiento. La presencia de estas estructuras evita la eyección del lubricante a 500 rpm, mejorando así la lubricación. Cuando se desactivó el campo eléctrico, el lubricante pareció permanecer por un tiempo en la zona de contacto, probablemente por un estado de polarización transitorio de las nanopartículas¹⁰⁰, hasta que finalmente fue expulsado por fuerzas centrífugas, tal como ocurrió inicialmente en ausencia de campo eléctrico o a 1000 rpm. Por lo tanto, podemos concluir, no solo que el campo eléctrico ayuda a mantener el lubricante en la zona de contacto, evitando la eyección a alta velocidad, sino también que la cantidad de biolubricante necesaria para mantener estable la fricción podría reducirse mediante esta estrategia de lubricación inteligente, es decir, mediante el empleo de biolubricantes electrosensibles sometidos a la acción de un campo eléctrico.

En cuanto al uso del aceite usado, la Figura 7.7 muestra la evolución del coeficiente de fricción con el tiempo para dispersiones al 3.3 % en peso de CNF, Cloisite 15A y Pangel B20, en aceite WM-WCO. Estos ensayos se han realizado a una fuerza normal de 5 N y velocidad de rotación de 500 rpm, y en condiciones “*fully flooded*”. Al igual que en los casos anteriores, durante cierto periodo de tiempo se ha aplicado un voltaje de 500 y 1000 V al sistema, con período de descanso entre ellos, produciéndose un incremento del coeficiente de fricción en función del voltaje aplicado. A mayor voltaje, mayor es el incremento del coeficiente de fricción. Se observa, nuevamente, que dicho incremento en el coeficiente de fricción depende de la partícula empleada. Así pues, pueden apreciarse mayores valores del COF en el caso de las nanocelulosas que en el de las nanoarcillas. Como se aprecia en la Tabla 7.3, el aumento porcentual del COF (con respecto a 0 V) con la aplicación de las diferencias de potencial de 500 y 1000 V también fue muy superior para la dispersión de CNF (80.9 % frente a 12.7 % y 33.0 % para Cloisite 15A y Pangel B20, respectivamente, a 1000 V). En el caso de las nanoarcillas, queda patente que el efecto fue mayor para las dispersiones de Pangel B20 que para las de Cloisite 15A. El

hecho de que, en términos electrorreológicos, Cloisite 15A tenga un efecto ER mayor que Pangel B20 no se correlaciona con el aumento del coeficiente de fricción de forma lineal. Esto sugiere que existen otros procesos subyacentes que modifican el comportamiento tribológico, como electrodeposición de partículas u otros efectos, además de la modificación de la viscosidad aparente del biolubricante, por acción del campo eléctrico.

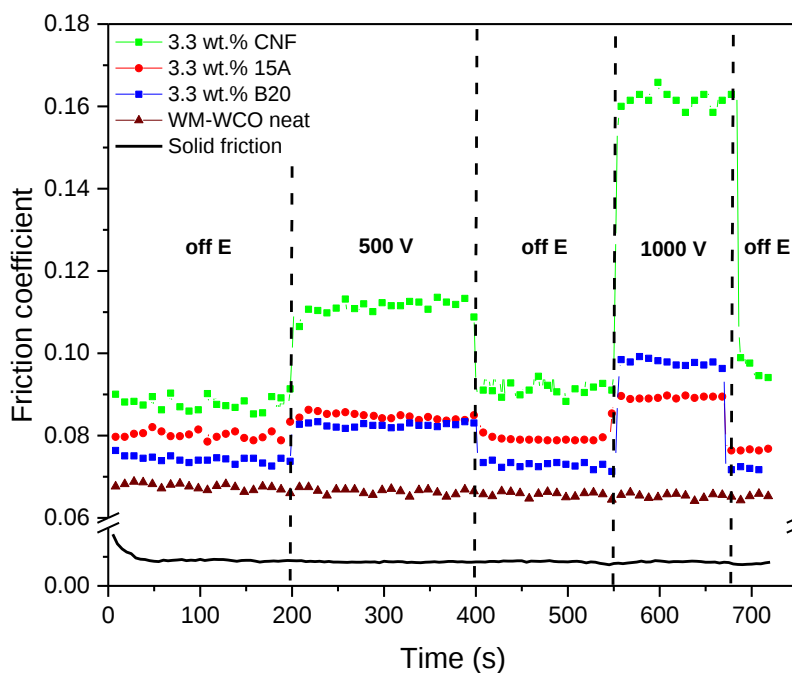


Figura 7.7. Evolución con el tiempo del coeficiente de fricción para dispersiones al 3.3 % en peso de nanopartículas de CNF, Cloisite 15A y Pangel B20, en aceite de fritura WM-WCO.

Al analizar la evolución de la intensidad de la corriente con el tiempo para las pruebas descritas anteriormente, el flujo de corriente aumentó tanto con el aumento del potencial eléctrico como con la concentración. Como se esperaba en virtud de los bajos valores de conductividad presentados anteriormente en el Capítulo 6, se encontraron valores pequeños de flujo de corriente eléctrica, del orden de cientos de μA , incluso a 1000 V. Vale la pena señalar la importancia de una baja corriente de fuga en aplicaciones prácticas de fluidos ER como materiales inteligentes.

Tabla 7.3. Incrementos porcentuales (%) del COF con la aplicación de diferencias de potencial eléctrico de 500 y 1000 V, a 500 rpm, en aceite de fritura usado.

	Conc. (% en peso)	0 a 500 V	0 a 1000 V
CNF	3.3	24.4	80.9
15A	3.3	6.8	12.7
B20	3.3	12.4	33.0

También se analizó la capacidad aislante de la película de lubricante en las formulaciones a base de aceite de ricino. Para ello, se substituyó una de las bolas cerámicas de Si_3N_4 (aislantes) por una bola metálica (conductora), y se aplicó un potencial eléctrico bajo (el límite del generador de voltaje usado fue de 20 V). La Tabla 7.4 muestra los voltajes de ruptura dieléctrica para las dispersiones de Cloisite 15A y Pangel B20 a valores de fuerza normal de 5 N y 10 N. Para el aceite de ricino, bajo la condición más desfavorable de carga de 10 N, se midió un potencial de ruptura dieléctrica de tan solo 1.4 V. Es destacable que la adición de 0.5 % en peso de Cloisite 15A al aceite de ricino retrasó la aparición de cortocircuito hasta los 7.4 V, mientras que una concentración del 2 % en peso hizo lo propio hasta valores más allá de 20 V. En cambio, para las dispersiones de Pangel B20, aun exhibiendo un comportamiento similar al de una grasa lubricante tradicional, su capacidad de respuesta ante el campo eléctrico no fue lo suficientemente fuerte como para evitar el cortocircuito, de modo que al 4 % en peso sólo evito la aparición de un cortocircuito eléctrico hasta aproximadamente 2 V.

Tabla 7.4. Voltajes de ruptura dieléctrica para los distintos lubricantes inteligentes en rodamientos axiales electrificados.

Concentración (% en peso)	5 N		10 N	
	15A	B20	15A	B20
0 (sólo aceite)	19.4	19.4	1.4	1.4
0.5	> 20	> 20	7.4	1.5
2	> 20	> 20	> 20	1.8
4	> 20	> 20	> 20	2.1

Para intentar dilucidar los resultados anteriores, se ha relacionado el espesor mínimo de la película lubricante de Cloisite 15A, con los voltajes de ruptura obtenidos. El espacio mínimo teórico dentro del contacto lubricado en el régimen hidrodinámico (es decir, espesor mínimo de película, H_m) se calculó utilizando el modelo Hamrock-Dowson (ecuación (7.1))^{163–165}:

$$H_m/R_x = 3.63 \cdot G^{0.49} \cdot U^{0.68} \cdot W^{-0.073} (1 - e^{-0.68k}) \quad (7.1)$$

La Tabla 7.5 muestra los espesores mínimos de película calculados según la ecuación (7.1) para las tres dispersiones de Cloisite 15A estudiadas y aceite de ricino. Como se puede observar, el aceite sin nanoarcilla no logró evitar la aparición de cortocircuito a ninguna de las velocidades estudiadas. Sin embargo, al añadir y aumentar la

concentración de Cloisite 15A, el inicio de cada intervalo de voltaje de ruptura se alcanzó a velocidades más bajas.

Tabla 7.5. Espesores de película mínimos (H_m) de acuerdo con la ecuación de Hamrock-Dowson (ecuación (7.1)), y voltajes de ruptura dieléctrica representados según el color (rojo < 5 V; naranja: 5-10 V; amarillo: 10-20 V; verde > 20 V), para dispersiones de Cloisite 15A en aceite de ricino.

	Neat oil	0.5 wt. %	2 wt. %	4 wt. %
Entrainment speed (m/s)	H_m (nm)			
0.50	316	360	395	423
0.75	417	474	521	557
1.00	507	577	633	678
1.25	590	671	737	789
1.50	667	760	835	893
1.75	741	844	927	991
2.00	812	924	1015	1086
2.25	879	1001	1100	1176
2.50	945	1075	1181	1264
2.75	1008	1147	1260	1348

Además de una mejor formación de la película lubricante gracias a la nanoarcilla Cloisite 15A, y puesto que las montmorillonitas organomodificadas con surfactantes catiónicos pueden exhibir un potencial zeta positivo¹⁶⁶, ésta tendía a depositarse cerca de la superficie cargada negativamente. Como se aprecia en la Figura 7.8, se visualizaron al microscopio óptico las estructuras de ambas nanoarcillas bajo un campo eléctrico de 2.4 kV/mm en una celda óptica de diseño propio (apartado 4.2.4). Se ha demostrado que, para dispersiones de Cloisite 15A, además de la formación de estructuras en forma de columnas, la placa metálica que actúa como electrodo negativo atrae las nanopartículas de esta arcilla organomodificada, formando una capa protectora sobre este electrodo (Figura 7.8a). Estos resultados respaldan la capacidad de formación de una película mayor de Cloisite 15A, en comparación con Pangel B20.

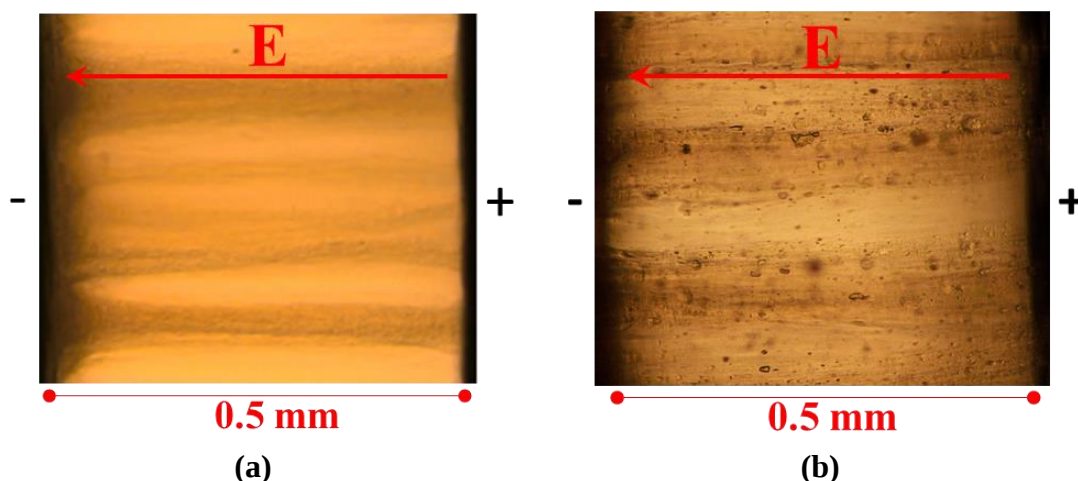


Figura 7.8. Estructuras columnares observadas entre los electrodos a un valor de campo eléctrico de 2.4 kV/mm, para dispersiones al 2 % en peso de nanoarcillas en aceite de ricino: (a) Cloisite 15A; (b) Pangel B20.

Por último, se analizó la capacidad de soporte de carga de Cloisite 15A y Pangel B20 en aceite de ricino mediante un ensayo de compresión de bola sobre placa. La película lubricante se comprimió mientras una bola se acercaba a una placa inferior a una velocidad de $0.5 \mu\text{m/s}$, desde una altura inicial de $300 \mu\text{m}$. La Figura 7.9 muestra la evolución de la fuerza axial monitoreada por el reómetro durante la compresión, en ausencia y en presencia de un campo eléctrico externo de 300 V. Tanto las dispersiones de Cloisite 15A como Pangel B20 fueron evaluadas en las tres concentraciones estudiadas, 0.5, 2 y 4 % en peso. No se detectó ninguna fuerza opuesta a la compresión cuando la bola se acercó a la placa en ausencia de campo eléctrico. En contraposición, sí se detectó ésta a medida que se comprimía la película lubricante bajo la acción un potencial eléctrico de 300 V. Esto demuestra que la estructuración del lubricante y la acumulación de partículas en la zona de contacto, bajo la acción de un estímulo eléctrico externo, son capaces de oponerse a la compresión en un contacto tribológico, mejorando la capacidad de soporte de carga del lubricante.

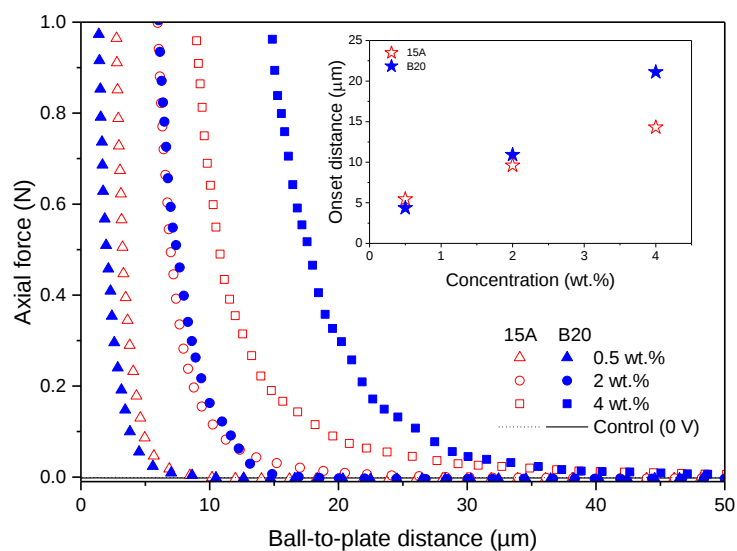


Figura 7.9. Evolución de la fuerza axial con la distancia entre bola y plato a 300 V para Cloisite 15A (símbolos vacíos) y Pangel B20 (símbolos rellenos) en aceite de ricino. [Gráfica interior: distancia onset frente a concentración de nanoarcilla]

Estos resultados se encuentran completamente desarrollados en la siguiente publicación:

Título de la publicación / Contribution title:

“Active control of friction in electrified ball bearing prototypes using electro-sensitive clay mineral-based lubricating fluids”

Samuel D. Fernández-Silva¹, Miguel A. Delgado-Canto¹, Claudia Roman¹, Tobias Amann^{2,3}, Felix Gatti^{2,3}, Andreas Kailer², Moisés García-Morales¹

¹Centro de Investigación en Tecnología de Productos y Procesos Químicos (Pro2TecS), Departamento de Ingeniería Química, Campus de “El Carmen”, Universidad de Huelva, 21071 Huelva, España.

²Fraunhofer Institute for Mechanics of Materials IWM, MicroTribology Center μ TC, Woehlerstraße 11, 79108 Freiburg, Germany

³Fraunhofer Cluster of Excellence Programmable Materials CPM, Woehlerstraße 11, 79108, Freiburg, Germany

Accepted and pre-published in: Friction

Publisher name: Tsinghua University Press & Springer

Editors-in-chief: Jianbin Luo

Volume 13.

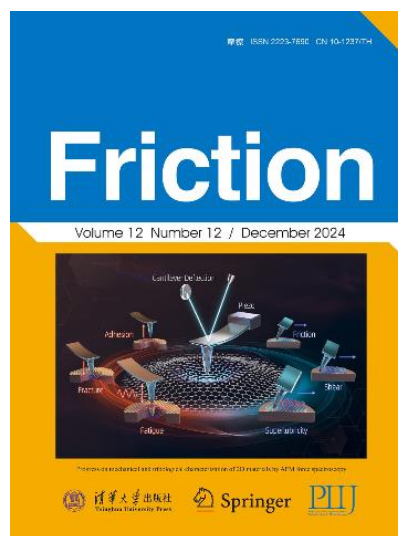
Year 2025

DOI: 10.26599/FRICT.2025.9441023

ISSN: 2223-7690

E-ISSN: 2223-7704

Journal Impact Factor (2023): 6.3



JCR Category rank:

ENGINEERING, MECHANICAL

Year	Rank	Quartile	Percentile
2023	9/183	Q1	95.4

Active control of friction in electrified ball bearing prototypes using electro-sensitive clay mineral-based lubricating fluids

Samuel David Fernández-Silva ^a, Miguel Ángel Delgado ^a, Claudia Roman ^a, Tobias Amann ^{b,c}, Felix Gatti ^{b,c}, Andreas Kailer ^b, Moisés García-Morales ^{a,*}

^a *Departamento de Ingeniería Química, Centro de Investigación en Tecnología de Productos y Procesos Químicos (Pro2TecS), Campus de “El Carmen”, Universidad de Huelva, 21071, Huelva, Spain*

^b *Fraunhofer Institute for Mechanics of Materials IWM, MicroTribology Center μ TC, Woehlerstraße 11, 79108 Freiburg, Germany*

^c *Fraunhofer Cluster of Excellence Programmable Materials CPM, Woehlerstraße 11, 79108, Freiburg, Germany*

* Corresponding author:

Moisés García-Morales: moises.garcia@diq.uhu.es (ORCID: 0000-0003-4153-487X)

Received: September 19, 2023; Revised: February 9, 2024; Accepted: October 14, 2024

© The Author(s) 2025.

Abstract

The aim of this research is to present the use and advantages of electro-active eco-fluids as smart biolubricants. Polarizable clay mineral nanoparticles, such as the layered nanosilicate montmorillonite Cloisite 15A and the fiber-like sepiolite Pangel B20, were dispersed in a sustainable fluid, castor oil, at concentrations of 0.5, 2 and 4 wt.%. These dispersions exhibit electro-viscous behavior, which was characterized by higher yield stress values with increasing electric field strength. Based on this, the influence of electric potentials was investigated in an electrified axial ball bearing device. The coefficient of friction was changed as needed and reversibly when different electric fields of 100 and 200 V/mm were applied. A 10.7 % increase in the coefficient of friction was observed with a 4 wt.% Cloisite 15A in castor oil at 200 V/mm. In the case of Pangel B20, the application of an electric field of 200 V/mm successfully prevented the lubricant from being displaced from the contact zone at 500 rpm. In addition, the dielectric breakdown resistance of these clays was analyzed. Cloisite 15A yielded better results than Pangel B20, probably due to its greater electro-responsive and thus film-forming potential. Finally, the load-carrying capacity was also evaluated. Under the action of an electric field, an opposite vertical force was observed when a ball was pressed onto a plate with a lubricating film in between. Consequently, the study allows conclusions to be drawn about a new lubrication concept based on electro-active control of friction in electrified tribological contacts by fully sustainable ER lubricating fluids.

Keywords: smart lubricant; sustainability; ball bearing; active control of friction; nanoclay mineral

1. Introduction

Energy consumption due to human activity is increasing daily. Energy and resources savings and reducing pollution have emerged as some of the most important global challenges, as reported in the “The Global Sustainable Development Report (GSDR) 2023” of the United Nations Organization. Considering that around 23 % of the current energy consumption was related to friction [1], reducing contact friction can increase efficiency in engines and other friction-involved applications [2], which may contribute to reduce fuel consumption and pollution emission to the environment. On the other hand, wear, the other important aspect in tribological contacts, affects the durability of the mechanical elements involved. Upon failure, they need replacing to continue to operate. Production of metal parts is commonly associated to CO₂ emissions. Therefore, a joint reduction of friction and wear would greatly help to reduce global warming [3].

The search for new materials sources is also a key factor in addressing the environmental issues mentioned above. Usage of sustainable oils is currently gaining popularity. Among them, vegetable oils stand out for their good lubricating properties. One of them, castor oil, has been widely studied due to its uniquely high viscosity, and has been proposed as a potential lubricant base stock [4, 5]. Vegetable oils are also known to be an excellent alternative to mineral oils in preventing the harmful voltage breakdowns [6]. Although they are good candidates, they have not yet replaced mineral/synthetic oils in lubrication due to critical chemical factors such as oxidation and low range of viscosities available, which limit the maximum operating temperature [7, 8].

Achieving in situ control of friction is an important challenge for the lubrication industry nowadays [9]. Some authors are currently engaged in investigations that aim to enable an active or programmed lubrication control. Different types of ionic liquids (ILs) have been widely studied due to the capacity of their ionic moieties to be approached and molecularly layered by charged surfaces, and hence to modify friction [10–13]. For instance, Gatti et al. [11] used a mixture of two ILs, (Trihexyltetradecylphosphonium-bis(trifluoromethylsulfonyl)-imide [P66614][BTA] and Trihexyltetradecylphosphonium-bis(2-ethylhexyl)-phosphate [P66614][DEHP]), in different

proportions to program friction values throughout time with the application of anodic and cathodic polarization. Other types of strategies, based on self-assembled monolayer (SAM) assemblies [14] or polyelectrolyte coatings [15], are being used with the same purpose. The study of all these surface modifications by the action of an electric field is referred to by the terms “triboelectrochemistry” [16] and “potential controlled friction” (PCF) [17]. Moreover, the integration of electronics in the active control of all these lubrication processes has been coined “Tribotronics” [16, 18], and the fluids involved are frequently called “smart” lubricants [18]. In this sense, electro-rheological (ER) and magneto-rheological (MR) fluids have been proposed as possible smart lubricants to control the tribological behavior. These fluids are designed to respond to a determined external driving force, electric or magnetic field, respectively, in such a way that their rheological properties change substantially [18, 19]. MR fluids have been widely tested and showed some promising results with possibilities to control friction and reduce wear [19]. In the case of ER fluids, especial emphasis has been placed on liquid crystals, which have been shown to yield noticeable decrease in the friction coefficient in boundary regimes [20]. Regarding particle-in-oil ER suspensions, there are published articles dealing with numerical simulations in simple journal bearings using a lubricant which is modelled as a Bingham fluid [21, 22]. However, only scarce literature, none of them involving sustainable fluids, exists on the active control of friction through real ER suspensions under an electric field.

Despite all these relevant advances in the control of friction, ER lubricants require an electric field to function. Another important aspect of smart lubricants is the prevention of unwanted or uncontrolled current flow through contact surfaces exposed to an external electric field. Liquids that are too conductive lead to electrical short circuits. In addition, if the input voltage is too high, a sudden electrical discharge can occur between the electrified elements. This phenomenon, which is known as dielectric breakdown, depends on both the lubricant intrinsic properties [23] and the film thickness. Dielectric breakdown may yield severe damage on the bearing cage and balls due to electrical pitting [24], which may eventually cause vibrations and noise.

In a previous paper, we carried out an electro-rheological characterization on 2 wt.% nanoclay mineral particles in castor oil [25]. The organo-modified montmorillonite Cloisite 15A and the sepiolite Pangel B20 were found to yield storage stable formulations in castor oil. Cloisite 15A suspensions showed higher electro-rheological (ER) performance, assessed by their yield stress values at 25 °C. This was related to a local maximum in the dielectric loss curve, ϵ'' , in the frequency range 5–10 kHz, which was attributed to interfacial polarization. Hence, the mentioned research focused on exploring the development of simple and sustainable lubricants, based on nanoclay mineral particles in vegetable oil, which might enable an “active control” of their tribological behavior. However, such approach lacked an experimental study on the use of the obtained formulations in specialized tribological applications such as ball bearings, and the potential drawbacks which might arise.

In line with the above comments, the present study aims to look into the potential use of such ER fluids, based on completely natural and innocuous compounds, as smart lubricants capable of actively modifying friction, preventing unwanted discharges, and supporting heavier loads in electrified ball bearing contacts. Our strategy ensures environmental protection, which is an important aspect in various fields in which the machinery may be in direct contact with the natural medium, i.e., marine propulsion, wind turbines, etc. [2, 26]. We hypothesize that it is feasible to improve the performance of ball bearings, in terms of better stability at high speeds, by electro-active control of lubrication with sustainable ER fluids.

2. Materials and methodology

2.1. Materials

Oil-based dispersions of two commercially available nanoclays, Cloisite 15A and Pangel B20, were evaluated in this study. Cloisite 15A is a layered organomodified montmorillonite (OMMt) formed by two tetrahedral sheets of silicon and oxygen, and one octahedral sheet of Al/Mg(OH) in between [27] (**Figure 1a**). The distance between the layers is 31.5 Å. Interlayered sodium ions were replaced with quaternary ammonium salt cations to improve their dispersibility in oil. The organic part of the

modifier is 2Me2HT (Me: methyl and HT: hydrogenated tallow (≈ 65 wt.% C18; ≈ 30 wt.% C16; ≈ 5 wt.% C14)). Cloisite 15A was supplied by Southern Clay Products (USA).

Pangel B20 is a fiber-like sepiolite composed of a sandwich-like structure of two tetrahedral sheets of silicon and oxygen (silica) and an interlayered octahedral sheet of magnesium oxide hydroxide. Silica layers are covalently bonded by oxygen atoms to form ribbons (**Figure 1b**). These units bundle to form a fiber-like structure with zeolitic channels of $3.7 \text{ \AA}$ to $10.6 \text{ \AA}$. Due to their open structure, silanol groups remain in the borders of the silica, thus coordinating with water molecules [28–30]. Pangel B20 was supplied by Tolsa (Spain).

Castor oil (CO), with dynamic viscosity at $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ of 0.69 Pa s , was employed as base oil for the preparation of the dispersions. CO was purchased from Guinama (Spain).

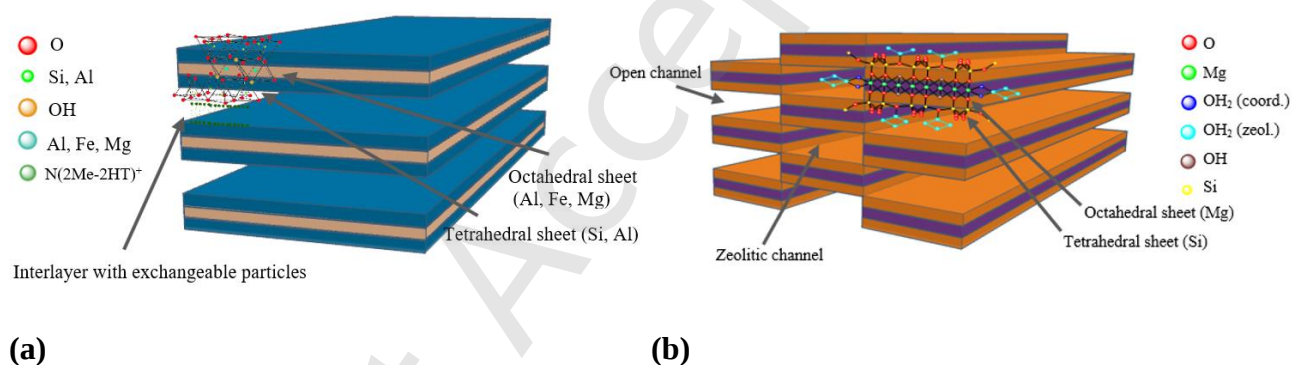


Figure 1. Structures of montmorillonite Cloisite 15A (a) and sepiolite Pangel B20 (b)

2.2. Preparation of sustainable lubricating dispersions

The nanoclays were firstly pre-dispersed in castor oil by mechanical stirring at room temperature. Subsequently, the dispersions were treated with an ultrasonic homogenizer UP400St (Hielscher, Germany), supplying a total energy input of 7 Wh each. Temperature was always kept below $75 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Concentrations of 0.5, 2 and 4 wt.% were studied. By following this method, very homogeneous dispersions were achieved. Their storage stability was analyzed by sedimentation tests (in test tubes) in a previous paper [25]. The results obtained allowed concluding that the dispersions remained storage-stable after, at least, 7 days.

2.3. *Electro-rheological characterization of sustainable lubricating dispersions*

Steady viscous flow curves at 25 °C were performed at increasing values of the DC electric field up to 2.4 kV/mm, in a shear rate interval from 0.1 to 100 s⁻¹. An ARES G2 controlled rate rheometer (TA Instruments, USA), equipped with a special electro-rheocell, a Keysight 33210A electric field generator (Agilent, USA) and a Trek 609E-6 high-voltage power amplifier (Trek Inc., USA), was used. A plate-plate geometry with 25 mm diameter and 0.5 mm measuring gap was selected. Additionally, such a set-up was also used to evaluate the electrical conductivity of the fluids by applying, under quiescent conditions, a voltage ramp up to 100 V whilst the electric current intensity was measured. The electrical conductivity values, at 25 °C, corresponding to the above Cloisite 15A and Pangel B20 dispersions, at concentrations between 0.5 and 4 wt.%, fall within the intervals $4.20 \cdot 10^{-11}$ - $1.69 \cdot 10^{-10}$ S/cm and $3.05 \cdot 10^{-11}$ - $2.37 \cdot 10^{-10}$ S/cm, respectively.

2.4. *Electro-tribological analysis of sustainable lubricating dispersions in electrified ball bearings*

A Physica MCR-501 controlled stress rheometer (Anton Paar, Austria) equipped with a customized ball bearing arrangement (**Figure 2a**) was used for friction and breakdown resistance measurements. A BK Precision 9183B voltage generator (BK Precision Corp, USA), and a Parstat 4000A potentiostat-galvanostat (Ametek, USA) were coupled to the rheometer for precise control of voltage up to 10 and 20 V, respectively. For higher voltages, up to 1000 V, a FUG 12500 generator (FUG, Germany) was preferred. A Picoscope 3000 series oscilloscope (Pico Technology, UK) was used to record voltage and current.

An ARES-G2 controlled rate rheometer (TA Instruments, USA) was used for film strength measurements, where a Keysight 33210A current generator (Agilent, USA) connected to a Trek 609E-6 voltage amplifier (Trek Inc, USA) allowed for the application of the electric fields required. The structuring of Cloisite 15A and Pangel B20 into strings under the influence of electric field was analyzed using a home-made visualization device coupled to an Olympus BX51 optical microscope.

The visualization device was based on two electrodes, between which the lubricant is located, connected to the aforementioned electric field generator and placed under the lens of the microscope.

2.4.1. Analysis of the active control of the friction coefficient

The tests were performed with an electrified ball bearing assembly like one of the prototypes described in US 2010/0247012 A1 [31]. An axial ball-bearing (DIN 51104) with ball radius of 5.55 mm (7/32 inch), was arranged with 13 Si₃N₄ ceramic balls (**Figure 2a**), resulting in a hybrid bearing. The ceramic balls isolated the two electrified cages, thus enabling the application of high voltages without the risk of shortage. Tests were conducted at voltages up to 1000 V, rotating speeds up to 1000 rpm and constant normal load of 5 N.

2.4.2. Evaluation of the dielectric breakdown resistance of the lubricant

Breakdown occurs when the fluid no longer maintains its dielectric properties, thus current starts passing through the lubricant film (the oscilloscope registers both a sharp decrease in the voltage and a peak in the electric current intensity). In this test, one of the isolating ceramic balls in **Figure 2a** was replaced with a conductive steel ball. Tests were conducted at 1000 rpm and 5 N. Stabilization of the friction coefficient was carried out during the first 5 to 10 minutes, with no application of electric voltage. Once stabilized, electric voltage was increased in steps of 0.1 V from 0 to 20 V until electric arc detection.

2.4.3. Study of the load-carrying capacity of the lubricant film under electric field

A steel ball (1.4401 grade 100) with a radius of 6.35 mm approached a steel plate (1.4301 AISI 304), at a speed of 0.5 $\mu\text{m/s}$ from an initial distance of 0.3 mm down to 0 mm (or minimum achievable distance). Both ball and plate were electrified (**Figure 2b**). The purpose of this experiment was to determine whether upward forces are generated in the lubricating film under the influence of the external electric field, which oppose the moving plate.

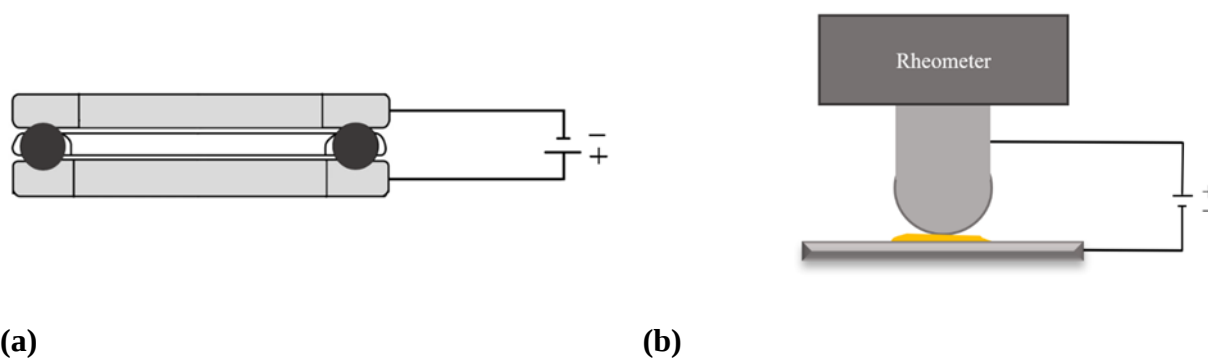


Figure 2. Schematic illustrations: Ball bearing assembly consisting of two electrified cages and insulating ceramic balls (a); ball-on-plate configuration (b)

3. Results and discussion

3.1. *Electro-active control of the friction coefficient*

Figure 3 shows the electro-rheological behavior, at 25 °C, for 2 wt.% nanoclay in castor oil, as a function of electric field strength. The electroviscous effect observed is based on the so-called interfacial (or Maxwell-Wagner) polarization upon application of a potential difference. Such type of polarization refers to the phenomenon of charge separation at the interfaces of two media (in this case, nanoclay and oil) having different dielectric constant. As a result, chain-like structure are formed bridging both electrodes along which the electric field is applied, thereby yielding a very noticeable increase in the shear stress value that is needed before the material starts flowing. With increasing the electric field strength the polarization state of the nanoparticles increases, thereby yielding stronger linkages between the units that constitute the string-like structure. As a proof of it, a video showing the string-like structure formation of Cloisite 15A and Pangel B20 in castor oil is provided as supplementary material [available from https://video.uhu.es/media/t/1_8gkjbs0c]. As can be appreciated, despite its Newtonian behavior at 0 V, Cloisite 15A dispersion exhibits a larger electro-rheological potential than Pangel B20 dispersion. An increase in viscosity at 0.1 s^{-1} by two and a half decades was observed for Cloisite 15A when 2.4 kV/mm was imposed. In contrast, for Pangel B20, which exhibits a strong pseudoplastic character at 0 V, the viscosity at low shear rate (0.1 s^{-1}) could be increased by only one decade by the electric field. These results demonstrate the greater electroviscous potential of the layered nanosilicate Cloisite 15A. For example, 2 wt.% Cloisite 15A in castor

oil displayed a low shear rate viscosity of $6 \cdot 10^2$ Pa s at 2.40 kV/mm, as compared to 2 wt.% Pangel B20 in castor oil with a low shear rate viscosity of only 10^2 Pa s (limiting value). The results also prove the extraordinary intrinsic thickening capacity of the sepiolite Pangel B20.

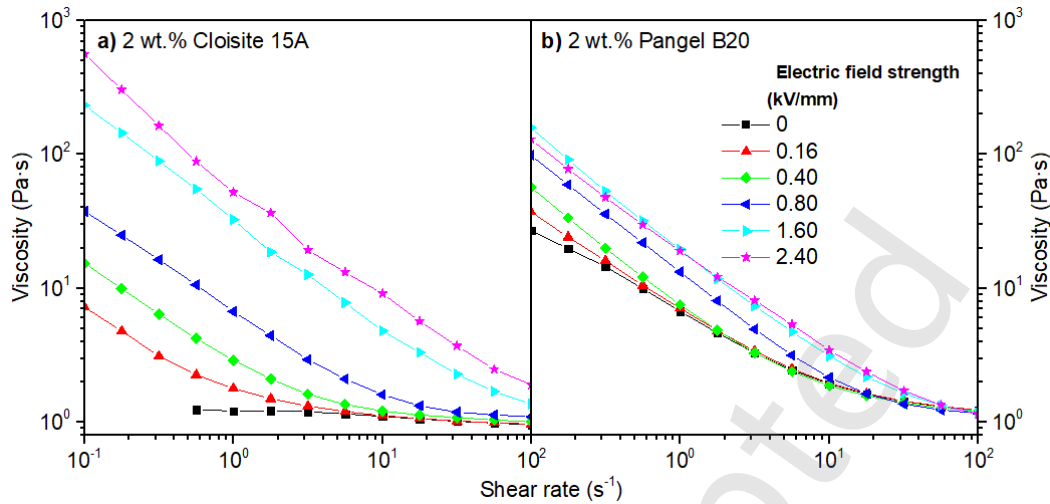


Figure 3. Steady state viscosity curves, at 25 °C, for 2 wt.% nanoclay in castor oil as a function of external electric field: Cloisite 15A (a); Pangel B20 (b)

The electrorheological potential of such dispersions opens the possibility of electro-active control of friction in electrified tribological contacts by fully sustainable ER lubricating fluids. Based on this, electrical voltages up to 1000 V were applied to the electrified ball bearing set-up shown in **Figure 2a**. Friction coefficient versus time is represented in **Figure 4** for dispersions of both types of nanoclay, as a function of concentration (0.5, 2 and 4 wt.%). Testing conditions included a normal force of 5 N and rotating speed of 500 rpm. Two different voltages of 500 and 1000 V were applied in two periods of 400 s, with an intermediate interval of 300 s with no electric field. With a distance between the bearing rings (electrodes) of 5 mm, electric fields of 100 and 200 V/mm were obtained. Before analyzing the electro-active control of the friction process, the effect of nanoparticle concentration on the coefficient of friction (COF) should be discussed. The ball bearing tests were carried out in the hydrodynamic lubrication regime. Such a lubrication regime is characterized by contact surfaces being fully separated by a relatively thick film of lubricant. Hence, the COF increases as the lubricant viscosity is increased. Cloisite 15A in castor oil exhibited Newtonian behavior, with viscosity at 25 °C gradually increasing from 0.69 Pa s (pure castor oil) to 1.07 Pa.s upon addition of

4 wt.% Cloisite 15A. Therefore, in the absence of electric voltage, the observed increase in COF with concentration is attributed to the increase in the biolubricant dynamic viscosity. For Pangel B20, only minor differences of less than 2 % in COF were observed between 0.5 and 2 wt.% at 0 V. Despite the differences observed in their shear-thinning behaviors with concentration, such dispersions showed a similar limiting viscosity at very high shear rates. This agrees with the result in Fernandez-Silva et al. [32]. In addition, it is noteworthy that due to the high thickening capacity of this type of sepiolite, the 4 wt.% dispersion behaved like a very consistent semisolid liquid (comparable to a conventional lubricating grease with NLGI 2 or 3). As a consequence, part of the lubricant was already ejected in the initial phase of the test due to the high centrifugal forces in the ball bearing. This caused lack of lubricant in the contact surface. Under hydrodynamic regime conditions, at which the tests were conducted, lubricant viscosity is the main factor governing the frictional behavior, given that the solid surfaces are sufficiently apart such that solid friction does not occur. In consequence, starved lubrication is expected to yield a lower COF value than fully flooded lubrication. As a result, an anomalous reduction in the hydrodynamic COF was obtained (**Figure 4b**), which can be attributed to starved lubrication. For the sake of reference, it is noteworthy that the corresponding “dry” lubrication curve (total absence of lubricant) yielded a COF value of ca. 0.01. On the other hand, it is also important to note the appearance of vibrations and noise in the ball bearing at such concentration.

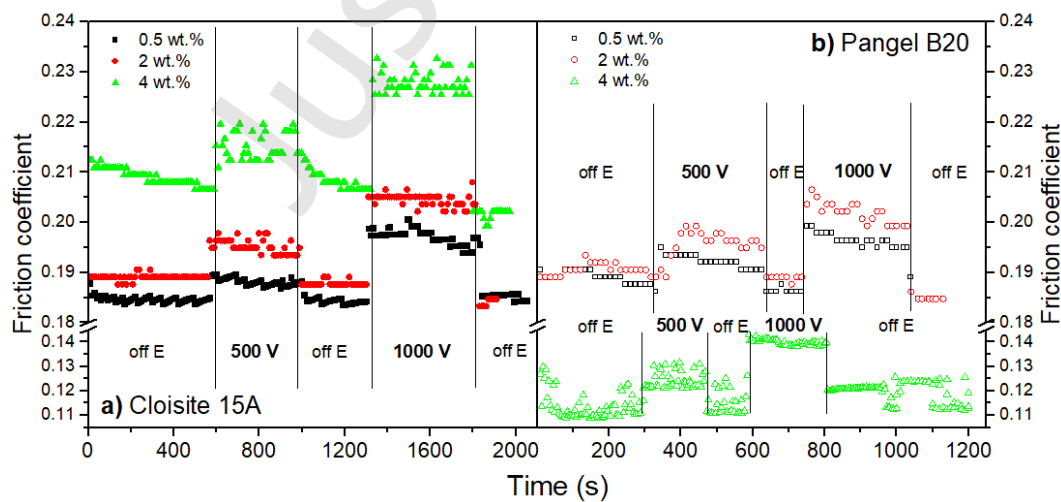


Figure 4. Electro-active control of the friction coefficient using Cloisite 15A (a) and Pangel B20 (b) nanoclays, at normal force of 5 N and rotating speed of 500 rpm

The application of an external electric field enabled the COF to be actively adjusted on demand. With the exception of the 4 wt.% Pangel B20 dispersion, which resulted in starved lubrication, all tests were conducted under fully flooded conditions. Under comparable fully flooded lubrication conditions, i.e., at 0.5 and 2 wt.%, Cloisite 15A and Pangel B20 yielded similar COF variations at 500 V (100 V/mm), while Cloisite 15A gave only slightly larger COF variations at 1000 V (200 V/mm). Thus, the COF behavior does not seem to strictly follow the electro-rheological pattern depicted in **Figure 3**. Mechanisms other than the pure electro-viscous effect appear to be involved in lubrication performance. Consequently, the results from electro-rheological measurements cannot be directly extrapolated to the electro-tribology issue. Moreover, the COF returned to its initial value after the electric field was turned off, demonstrating the immediate reversibility of this electro-active control of the viscosity of the biolubricant.

Moreover, **Figure 5** displays the evolution of current intensity with time for the above described electro-active control tests in an electrified ball bearing prototype, at two selected nanoclay concentrations (0.5 and 2 wt.%). Current flow increased with both electric potential and concentration. As expected from the low conductivity values above reported, small current flow values, in the order of hundreds of μA , were found even at the largest value of applied voltage, 1000 V. As previously mentioned, it is worth noting the importance of low leakage current in practical applications of ER fluids as smart materials. Low conductive fluids prevent short circuit and help minimize the unwanted large power consumption. Current intensity values were not significantly different between nanoclays, and were found to remain constant with time. However, at 1000 V, the signal was notoriously affected by noise, mainly that corresponding to Pangel B20. This fact might be related to the stability of the lubricant film.

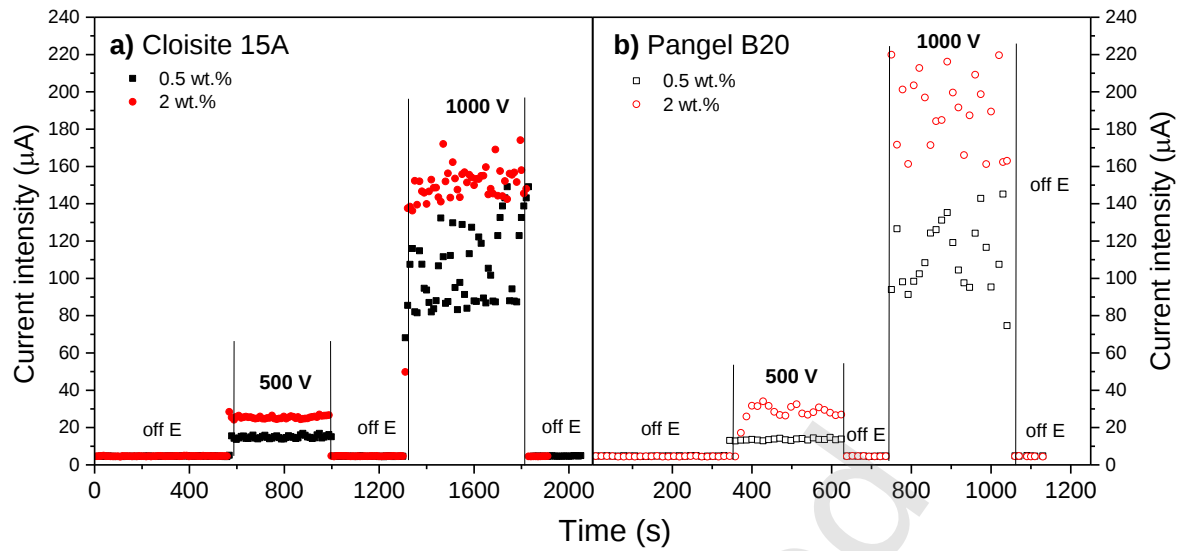


Figure 5. Evolution of current intensity with time using Cloisite 15A (a) and Pangel B20 (b) nanoclays, in the electrified ball bearing used for the electro-active control study

Table 1 lists the percent increase in COF as a function of applied voltage and concentration. In general, COF increased with concentration. At 1000 V, the use of Cloisite 15A at concentrations up to 2 wt.% caused a greater increase in COF than with Pangel B20. At 4 wt.%, Pangel B20 caused an increase in COF, which is probably due to the starved lubrication mentioned above.

Table 1. Percentage increase (%) in COF with the application of electric fields of 500 V and 1000 V

	Conc. (wt.%)	0 to 500 V	0 to 1000 V
15A	0.5	3.1	8.6
	2	3.7	9.8
	4	4.0	10.7
B20	0.5	3.1	5.5
	2	3.8	8.5
	4	5.5	25.4

With hydrodynamic lubrication, almost no wear occurs as long as the contacts are sufficiently lubricated. Under such circumstances and for smart lubricant applications, the lubricant viscosity should be reduced to optimal values, as reported by Barber et al. [33]. Nevertheless, such electro-

active control offers the unique opportunity to adjust the lubricant viscosity by means of electrical voltages in such a way that it can optimally adapt to different load conditions. This enables the lubricity of the same biolubricant to be adapted to changing working conditions, reducing the need for often very hazardous additives to improve lubricity, friction and viscosity index. In a further development, the electro-sensitive potential of these biolubricants could help mitigate other negative effects caused by high speeds, for example.

Figure 6a shows the fluid leakage from the axial ball bearing when it was lubricated with 4 wt.% Pangel B20 in castor oil without electric field. The high viscosity of the dispersion leads to poor wetting of the contact zone, resulting in starved lubrication when the biolubricant is partially expelled at 500 rpm without external electric field. This undesirable phenomenon was reversed when a potential difference of 1000 V was applied from the start of the test so that the lubricant could no longer be expelled (**Figure 6b**). At higher rotating speeds than 500 rpm, lubricant expulsion continued to occur, indicating that a higher voltage is probably required to keep the lubricant in the contact zone. For the sake of clarity, a video is provided as supplementary material [available from https://video.uhu.es/media/filmora%20articulo%20v2.mp4/1_lpm4z48j].

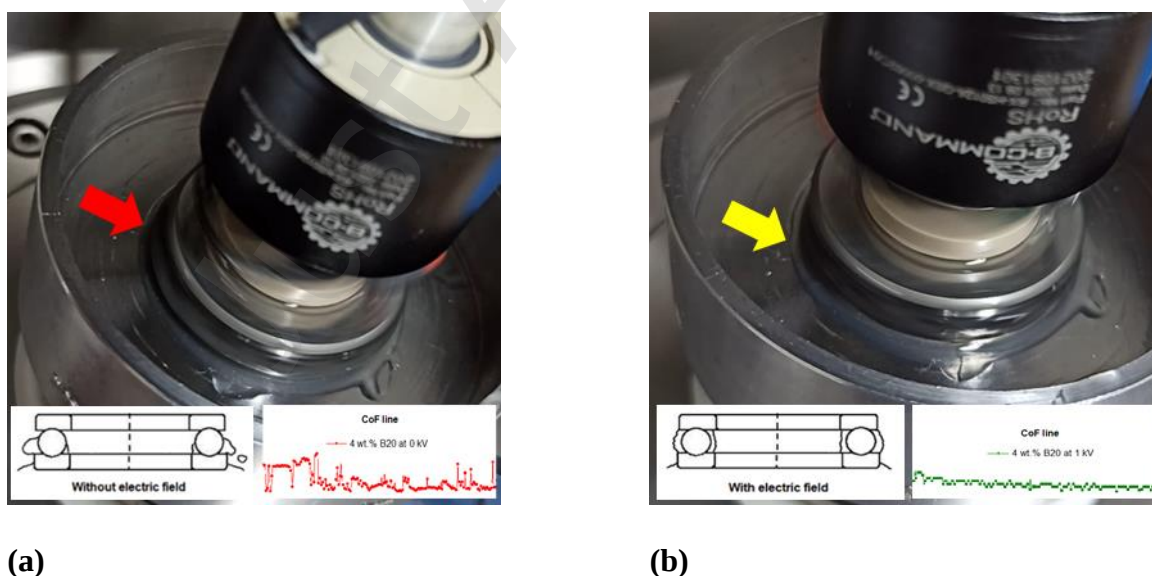


Figure 6. Visual evidence of the lubricant expulsion phenomenon using 4 wt.% Pangel B20 in castor oil: without electric field (a); and applying an external voltage of 1000 V (b)

In addition, the insets in the lower right corner of **Figure 6** show the COF stabilization process for the 4 wt.% Pangel B20 in castor oil at a rotation speed of 500 rpm. At 0 V, COF remained unstable within the whole period elapsed. A deep resonating noise was perceived during the entire test period. However, when the same test was performed under 1000 V, the COF leveled off noticeably fast and remained stable. Moreover, the noise disappeared. It seems that the electric field forces the surrounding oil-wetted electro-sensitive Pangel B20 nanoparticles to concentrate in and around the region where the electric field strength is highest, i.e., at the contact point between the sphere and the ring. The nanoparticles shield the oil from leaking and thus improve lubrication. This is in contrast to reports of oils that do not contain ER particles [34]. After the electric field was turned off, the lubricant seemed to remain for a while in the contact zone (transient polarization state of the nanoparticles) [35], until it was finally ejected by centrifugal forces. Therefore, we can conclude that the amount of biolubricant needed to keep the friction stable could be reduced through the proposed strategy of smart electro-responsive lubrication.

3.2. *Dielectric breakdown analysis in an electrified ball bearing*

The ball bearing configuration described in 2.4.2, with 12 isolating ceramic balls and one conductive steel ball, was used for the analysis of lubricant breakdown resistance, in accordance with the technique described in Jablonka et al. [36] and later improved by Shetty et al. [37] for evaluating this phenomenon in rolling bearings. Tests were conducted under normal forces of 5 or 10 N and a rotating speed of 1000 rpm (approximate entrainment speed of 1.25 m/s). The purpose of this test was to investigate how the electro-active control of the lubricant film may affect the dielectric breakdown when ER fluids are used in ball bearings.

Table 2 shows the dielectric breakdown voltages for both Cloisite 15A and Pangel B20 dispersions at the three concentrations studied. Note that displayed values were measured under the real working conditions specified in 2.4.2 (different from ASTM D877 and ASTM D1816). Technical limitations of the measuring device (maximum measurable voltage of the oscilloscope was 20 V) prevented the breakdown from being detected when the tests were performed under a normal force of 5 N. As a

result, it was not possible to perform a comparative analysis between the nanoclay types under these force values. Tests were then performed under less favorable loading conditions, i.e., 10 N. With addition of 0.5 wt.% Cloisite 15A, the breakdown resistance of the base castor oil was enhanced, yielding an increase from 1.4 to 7.4 V. Concentrations of 2 wt.% or more could delay breakthrough beyond 20 V. It seems that the Cloisite 15A nanoclay improve the lubricating film formation, probably due to its very high electro-responsive capacity, as shown in **Figure 3**. This had a positive effect on the load carrying capacity of the biolubricant under an external electric potential (section 3.3). Although the Pangel B20 dispersions exhibited distinctly grease-like behavior, the electro-responsive capacity of Pangel B20 was not large enough for this nanoclay to remain at the contact point at the low voltages used in this test. Thus, even at 4 wt.%, the lubricant was not able to significantly improve the film formation of neat castor oil, so that an electrical shorting (current leakage) occurred at about 2 V.

Table 2. Dielectric breakdown voltages (in volts) measured as described in the Experimental section, for Cloisite 15A and Pangel B20 in castor oil

	5 N		10 N	
Conc. (wt.%)	15A	B20	15A	B20
0 (neat oil)	19.4	19.4	1.4	1.4
0.5	>20	>20	7.4	1.5
2	>20	>20	>20	1.8
4	>20	>20	>20	2.1

Based on the above considerations, the theoretical minimum gap within the lubricated contact in the hydrodynamic regime (i.e., minimum film thickness, H_m) was calculated using the Hamrock-Dowson model (see equation 1) [38–40]:

$$H_m/R_x = 3.63 \cdot G^{0.49} \cdot U^{0.68} \cdot W^{-0.073} (1 - e^{-0.68k}) \quad (1)$$

where:

$k = 1$ for a ball on plain surface

G , U and W are dimensionless parameters of the Hamrock-Dowson equation:

$$G = \alpha_p \cdot E'$$

$$U = \frac{\eta \cdot u}{E' \cdot R_x}$$

$$W = \frac{F}{E' \cdot R_x^2}$$

α_p : pressure-viscosity coefficient, in Pa^{-1} (14.2 GPa^{-1} [41, 42])

E' : equivalent elastic constant, in Pa, from 100Cr6 steel elasticity modulus (210 GPa)

η : viscosity, in Pa s (measured values at 0.5, 2 and 4 wt.% were 0.84, 0.96 and 1.07 Pa s, respectively)

u : entrainment speed, in m/s.

F : load, in N.

R_x : curvature radius, in m (ball radius).

Table 3 shows the minimum film thicknesses calculated according to equation (1) for the three Cloisite 15A dispersions investigated. Neat castor oil was included as control sample. For a comparative analysis, the experimentally measured breakdown voltages were color-coded in **Table 3** (potential intervals are marked with different colors). As can be observed, neat oil failed to prevent breakdown even at the largest entrainment speed studied, i.e., 2.75 m/s. However, with increasing Cloisite 15A concentration, the onset of each specific breakdown voltage interval was reached at smaller entrainment speeds.

Table 3. Minimum film thicknesses calculated according to Hamrock-Dowson, Equation (1), and breakdown voltages colormap (red < 5 V; orange: 5-10 V; yellow: 10-20 V; green > 20 V) for Cloisite 15A in castor oil at different concentrations

Neat oil 0.5 wt.% 2 wt.% 4 wt.%

Entrainment speed (m/s)	H_m (nm)
-------------------------	------------

0.50	316	360	395	423
0.75	417	474	521	557
1.00	507	577	633	678
1.25	590	671	737	789
1.50	667	760	835	893
1.75	741	844	927	991
2.00	812	924	1015	1086
2.25	879	1001	1100	1176
2.50	945	1075	1181	1264
2.75	1008	1147	1260	1348

Thus, the speed at which the orange voltage interval (breakdown voltage between 5 and 10 V) started was reduced from 1.25 to 0.75 m/s as Cloisite 15A concentration was raised from 0.5 to 4 wt.%. At 2 and 4 wt.% Cloisite 15A, the lubricant film thickness bounding the red, orange and green breakdown voltage intervals decreased with increasing concentration. It is expected that future work on this topic will yield a relationship between the concentration, velocity, and thickness of the film that will efficiently predict the occurrence of electrical breakdown.

To further investigate the fundamentals of the lubrication mechanism, a 2 wt.% Cloisite 15A in castor oil formulation was visualized under an electric field of 2.4 kV/mm in the optical cell. It has been shown that despite the electronegative character usually attributed to clay minerals, the metal plate acting as a negative electrode attracts the nanoparticles, forming a protective layer (**Figure 7a**). Montmorillonite nanoplatelets organomodified with cationic surfactants have been shown to exhibit positive zeta potential [43]. Accordingly, a possible explanation to the observed phenomenon is that the quaternary ammonium cations (2Me-2HT-N⁺) remained on the platelets after exfoliation of the tactoids. This would provide localized positive charges that induce their electrophoretic deposition on the negative plate.

Figure 7 provides an analysis of both types of nanoclay under comparable concentration and field strength conditions in terms of their ability to form columnar structures bridging the electrodes, i.e., the origin of the so-called "electro-viscous" effect. The microscopic images show the higher electro-responsive potential of Cloisite 15A, as previously demonstrated by viscous flow tests in **Figure 3**. These results support and confirm the film forming ability of Cloisite 15A as described above.

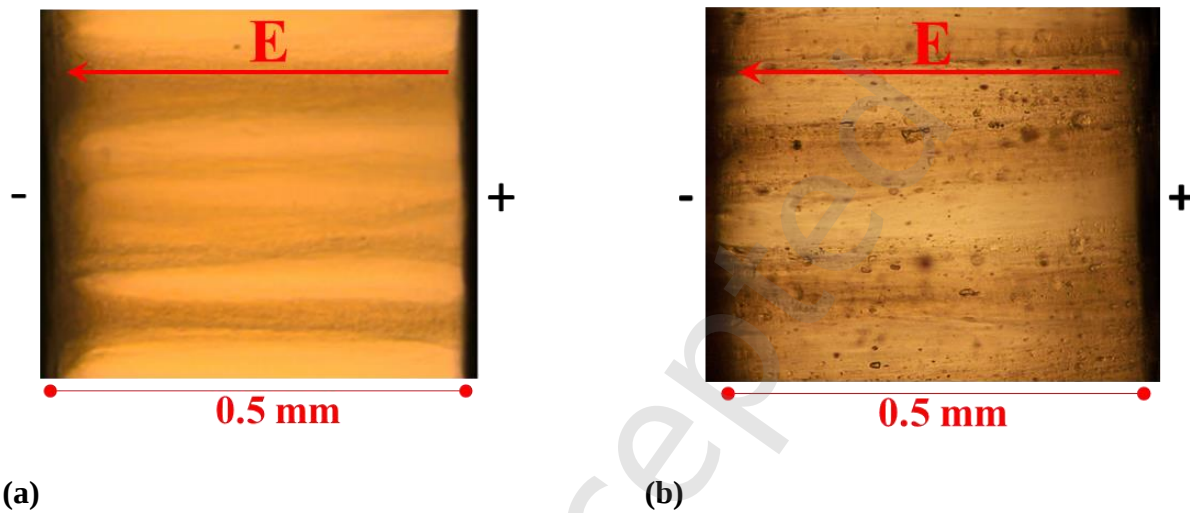


Figure 7. Columnar structuring between electrodes under 2.4 kV/mm, in 2 wt.% nanoclay in castor oil: Cloisite 15A (a); Pangel B20 (b)

3.3. *Load-carrying capacity of the lubricant film under external electric field*

Load-carrying capacity of both Cloisite 15A and Pangel B20 in castor oil was tested by a compression test in the ball-plate configuration shown in **Figure 2b**. The lubricating film was compressed while an upper ball (held at the bottom of a vertical shaft) approached a lower plate at a speed of 0.5 $\mu\text{m/s}$, from an initial height of 300 μm to the minimum achievable distance. **Figure 8** shows the evolution of the axial force monitored by the rheometer transducer when the lubricant film between ball and plate was submitted to compression in an electrified tribosystem. Both Cloisite 15A and Pangel B20 dispersions were evaluated at the three concentrations studied, 0.5, 2 and 4 wt.%, and an external electric voltage of 300 V. For comparison, the same tests were performed at 0 V. As can be appreciated in **Figure 8**, regardless of concentration, no counterforce was detected as the ball approached the plate when no voltage was set. On the contrary, when the voltage was set to 300 V, an increasing normal force started to act on the lowering ball as the lubricant film was compressed.

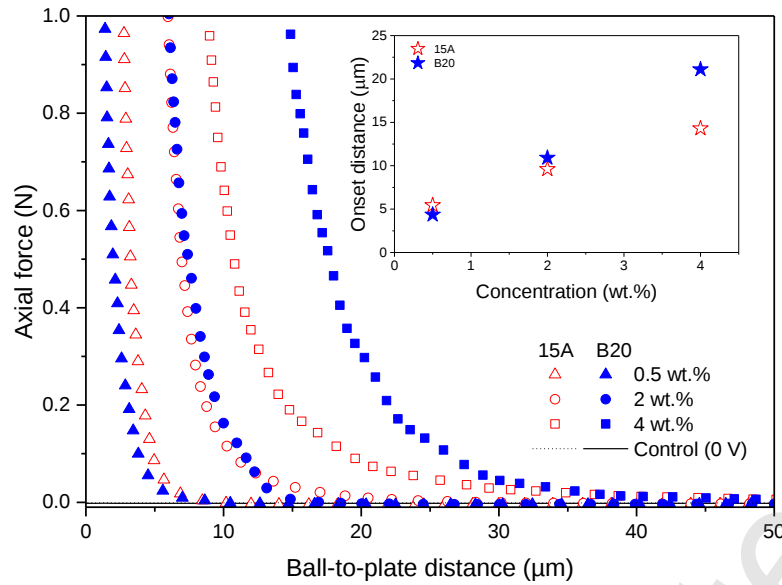


Figure 8. Evolution of the axial force with the distance between ball and plate at 300 V for Cloisite 15A (empty symbols) and Pangel B20 (filled symbols) in castor oil. Control tests at 0 V, for reference (square symbols). [Inset: Onset distance vs. nanoclay concentration]

This result demonstrates that the structuring of the internal morphology of the lubricant film, which consists in interfacial polarization of nanoclay particles [25], the accumulation at the contact point (**Figure 9**) and subsequent arrangement into columnar structures (**Figure 7**), is triggered by an external electrical stimulus. This is consistent with the fact that the electric field strength increases as the distance between electrodes (ball and plate) decreases, enhancing the electrically active structural network in the liquid. As a supplementary material, a video is provided [available from https://video.uhu.es/media/Squeezing%20test/1_zj5bzu6b] showing the film behavior of the Cloisite 15A-based lubricant in an electrified tribological contact during a squeezing test at 1000 V. The enhanced load-carrying capacity of the lubricant film (string-like structures) upon being triggered by an electrical potential is notorious (please, note how the clay mineral nanoparticles are retained by the electric field, in contrast to the nanoparticles being dragged by the oil as it flows out of the gap, in the absence of electric field). A similar conclusion was drawn by Gracia-Fernandez et al. [44], using a fluid consisting of 10 wt.% corn starch in silicone oil. In addition, onset distances were determined as the ball-to-plate distance at a certain value of load-change rate (first derivative of

curves in **Figure 8**). Such a rate was arbitrarily chosen to be $0.05 \text{ N}/\mu\text{m}$. Calculated values were plotted against nanoclay concentration (inset in **Figure 8**). Those values directly depend on nanoclay concentration. This result is indicative of how the load carrying capacity of the lubricant improves with increasing concentration in the presence of an electric field. B20 showed stronger dependency. In both cases, Cloisite 15A and Pangel B20, linear relationships were found within the concentration interval studied, i.e., 0.5 to 4 wt.%.

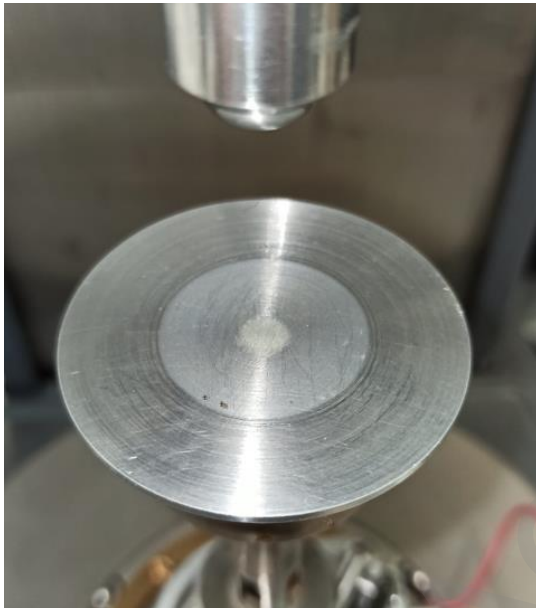


Figure 9. Visual inspection of Cloisite 15A accumulation at the contact point between ball and plate, the point of greatest electric field strength, during compression testing

4. Conclusions

The electro-active control of friction in an electrified ball bearing prototype through fully sustainable ER lubricating fluids was analyzed. By applying an electrical voltage, the coefficient of friction could be actively adjusted as needed. Although Cloisite 15A and Pangel B20 in castor oil exhibited very different ER behavior, their ability to change the coefficient of friction was similar. In addition, it was found that the ejection of 4 wt.% Pangel B20 in castor oil from the contact zone at 500 rpm was prevented when a potential difference of 1000 V was applied. Polarized nanoparticles affected by the electric field are forced to concentrate at and around the contact point of the ball ring, preventing the oil from leaking and improving lubrication. The electric field prevented deficient lubrication and noise generation. In addition, a more stable development of the coefficient of friction over time was

achieved. Cloisite 15A showed better ability than Pangel B20 to retard dielectric breakdown in castor oil. This capability is related to the electro-responsive potential, which improves film formation even at high rotation speeds. It was additionally found that the electrical potential led to structuring of the nanoclay in the lubricant so that when it was trapped between the electrified plate and the ball, it could counteract the pressure resistance. This result may have important implications for the development of fully sustainable lubricating fluids whose load-carrying capacity can be increased, if necessary, by applying an electrical voltage. Such a load-carrying capacity would allow the lubricant to operate efficiently under increasing loads without the risk of wear damage. It is not yet clear why Pangel B20 shows higher counterforce in compression test than Cloisite 15A, despite smaller viscosity change in the E-field. It was seen that the friction coefficient change is not only due to the electro-viscous effect. These promising results open up the realization of a new lubrication concept for technical applications.

5. Statements & Declarations

Ethics approval and consent to participate

This study does not contain any studies with human or animal subjects performed by any of the authors.

Consent for publication

Not applicable

Availability of data and materials

Data and materials will be made available on request from the corresponding author (moises.garcia@diq.uhu.es)

Electronic Supplementary Material

Supplementary material (video showing the lubricant expulsion phenomenon) is available in the online version of this article

Competing Interests

The authors declare no potential conflicts of interest with respect to the research, authorship, and/or publication of this article

Funding and Acknowledgements

This work is part of two Research Projects sponsored by “Programa Operativo FEDER-Andalucía 2014-2020” (UHU-1255843 and UHU-202008). The authors gratefully acknowledge their financial support. S.D. Fernández-Silva acknowledges “Ayudas para la Contratación Predoctoral de Personal Investigador en Formación 2021, Junta de Andalucía” (PREDOC_01696), for funding his PhD Thesis. In addition, it was in part also supported by Fraunhofer Cluster of Excellence Programmable Materials.

Authors' Contributions

M. García-Morales: Conceptualization, Methodology, Writing - Review & Editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition; M.A. Delgado: Conceptualization, Methodology, Resources, Writing - Review & Editing, Project administration, Funding acquisition; S.D. Fernández-

Silva: Methodology, Validation, Investigation, Writing - Original Draft, Visualization; C. Roman: Validation, Investigation; F. Gatti: Methodology, Validation, Investigation; T. Amann: Writing - Review & Editing, Project administration, Funding acquisition; A. Kailer: Writing - Review & Editing, Project administration, Funding acquisition. All authors read and approved the final manuscript.

Authors' Biographies

First author:

S.D. FERNÁNDEZ-SILVA holds a BSci degree in Chemistry (2017) and a MEng degree in Chemical Engineering (2021), both of them awarded by the University of Huelva, Spain. Since then, he is taking Doctoral studies, also at the University of Huelva. His PhD Thesis is devoted to explore the development of functional nanocellulose-based and nanoclay mineral-based biolubricants, with a view to the electro-active control of the friction behavior, both in simple ball-on-three plates setups and more specialized tribological contacts such as ball bearings.

Corresponding author:

M. GARCÍA-MORALES received his MEng (2001) and PhD (2005) degrees in Chemical Engineering from the University of Huelva, Spain. Currently, he is a Full Professor at the Department of Chemical Engineering, at the same institution. His research interests mainly include the use of nanotechnology as a sustainable approach for assuring the environment preservation. In that sense, he is involved in several projects which deal with the active control of lubrication through electro-active and sustainable nanofluids, as well as the development of ecofriendly lubricating oleogels based on nanocellulose and vegetable oils.

6. References

[1] Holmberg K, Erdemir A. Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions. *Friction* 5:263–284 (2017).

- [2] Prashad H. Diagnosis of rolling-element bearings failure by localized electrical current between track surfaces of races and rolling-elements. *J Tribol.* <https://doi.org/10.1115/1.1467638> (2002).
- [3] Shah R, Chen R, Woydt M. The effects of energy efficiency and resource consumption on environmental sustainability. *Lubricants.* <https://doi.org/10.3390/lubricants9120117> (2021).
- [4] Asadauskas S, Perez JM, Duda JL. Lubrication properties of castor oil - Potential basestock for biodegradable lubricants©. *Lubrication Engineering* 53:35–40 (1997).
- [5] Ogunniyi DS. Castor oil: A vital industrial raw material. *Bioresour Technol.* <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.03.028> (2006).
- [6] Beroual A, Khaled U, Noah PSM, Sitorus H. Comparative study of breakdown voltage of mineral, synthetic and natural oils and based mineral oil mixtures under AC and DC voltages. *Energies (Basel).* <https://doi.org/10.3390/en10040511> (2017).
- [7] Erhan SZ, Asadauskas S. Lubricant basestocks from vegetable oils. *Ind Crops Prod.* [https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(99\)00061-8](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(99)00061-8) (2000).
- [8] Panchal TM, Patel A, Chauhan DD, Thomas M, Patel J V. A methodological review on bio-lubricants from vegetable oil based resources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 70:65–70 (2017).
- [9] Tysoe W, Spencer N. Rapid testing of tribotronic materials. *Tribology & Lubrication Technology* 77:76–77 (2021).
- [10] Takata M, Yamaguchi T, Doi M. Friction Control of a Gel by Electric Field in Ionic Surfactant Solution. *J Physical Soc Japan.* <https://doi.org/10.1143/jpsj.79.063602> (2010).
- [11] Gatti F, Amann T, Kailer A, Baltes N, Rütke J, Gumbsch P. Towards programmable friction: control of lubrication with ionic liquid mixtures by automated electrical regulation. *Sci Rep.* <https://doi.org/10.1038/s41598-020-74709-2> (2020).
- [12] Kimura Y, Nakano K, Kato T, Morishita S. Control of friction coefficient by applying electric fields across liquid crystal boundary films. *Wear.* [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(94\)90177-5](https://doi.org/10.1016/0043-1648(94)90177-5) (1994).

- [13] He Y, Li H, Qu C, Cao W, Ma M. Recent understanding of solid-liquid friction in ionic liquids. *Green Chemical Engineering* 2:145–157 (2021).
- [14] Karuppiyah KSK, Zhou Y, Woo LK, Sundararajan S. Nanoscale friction switches: Friction modulation of monomolecular assemblies using external electric fields. *Langmuir*. <https://doi.org/10.1021/la901221g> (2009).
- [15] Drummond C. Electric-field-induced friction reduction and control. *Phys Rev Lett*. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.154302> (2012).
- [16] Spikes HA. Triboelectrochemistry: Influence of Applied Electrical Potentials on Friction and Wear of Lubricated Contacts. *Tribol Lett* 68 (2020).
- [17] He S, Meng Y, Tian Y, Zuo Y. Response characteristics of the potential-controlled friction of ZrO₂/stainless steel tribopairs in sodium dodecyl sulfate aqueous solutions. *Tribol Lett*. <https://doi.org/10.1007/s11249-010-9587-3> (2010).
- [18] Glavatskih S, Höglund E. Tribotronics-Towards active tribology. *Tribol Int*. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2007.03.001> (2008).
- [19] Krim J. Controlling Friction With External Electric or Magnetic Fields: 25 Examples. *Front Mech Eng*. <https://doi.org/10.3389/fmech.2019.00022> (2019).
- [20] Gao Y, Xue B, Ma L, Luo J. Effect of liquid crystal molecular orientation controlled by an electric field on friction. *Tribol Int*. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.06.021> (2017).
- [21] Zhang Z, Zhu KQ. Characteristics of electrorheological fluid flow in journal bearings. *Chinese Physics Letters*. <https://doi.org/10.1088/0256-307X/19/2/341> (2002).
- [22] Nikolakopoulos PG, Papadopoulos CA. Controllable high speed journal bearings, lubricated with electro-rheological fluids. An analytical and experimental approach. *Tribol Int*. [https://doi.org/10.1016/s0301-679x\(98\)00025-5](https://doi.org/10.1016/s0301-679x(98)00025-5) (1998).
- [23] Gonda A, Capan R, Bechev D, Sauer B. The influence of lubricant conductivity on bearing currents in the case of rolling bearing greases. *Lubricants*. <https://doi.org/10.3390/LUBRICANTS7120108> (2019).

- [24] Sunahara K, Ishida Y, Yamashita S, Yamamoto M, Nishikawa H, Matsuda K, Kaneta M. Preliminary measurements of electrical micropitting in grease-lubricated point contacts. *Tribology Transactions*. <https://doi.org/10.1080/10402004.2011.597543> (2011).
- [25] Garc ía-Morales M, Fern ández-Silva SD, Roman C, Delgado MA. Electro-active control of the viscous flow and tribological performance of ecolubricants based on phyllosilicate clay minerals and castor oil. *Appl Clay Sci*. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105830> (2020).
- [26] Xie G, Guo D, Luo J. Lubrication under charged conditions. *Tribol Int*. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2014.11.018> (2015).
- [27] Cao Z, Xia Y, Xi X. Nano-montmorillonite-doped lubricating grease exhibiting excellent insulating and tribological properties. *Friction*. <https://doi.org/10.1007/s40544-017-0152-z> (2017).
- [28] Garc ía-L ópez D, Fern ández JF, Merino JC, Santar én J, Pastor JM. Effect of organic modification of sepiolite for PA 6 polymer/organoclay nanocomposites. *Compos Sci Technol* 70:1429–1436 (2010).
- [29] Zhuang G, Zhang Z, Yang H, Tan J. Structures and rheological properties of organo-sepiolite in oil-based drilling fluids. *Appl Clay Sci*. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.048> (2018).
- [30] Liu P, Du M, Clode P, Li H, Liu J, Leong YK. Surface Chemistry, Microstructure, and Rheology of Thixotropic 1-D Sepiolite Gels. *Clays Clay Miner*. <https://doi.org/10.1007/s42860-019-00050-z> (2020).
- [31] Reitz, Ronald; Plagentis G. US20100247012A1 - Bearing Apparatus Featuring Electrorheological Fluid Lubrication (2010).
- [32] Fern ández-Silva SD, Garc ía-Morales M, Ruffel C, Delgado MA. Influence of the nanoclay concentration and oil viscosity on the rheological and tribological properties of nanoclay-based ecolubricants. *Lubricants*. <https://doi.org/10.3390/lubricants9010008> (2021).
- [33] Barber GC, Jiang QY, Zou Q, Carlson W. Development of a laboratory test device for electrorheological fluids in hydrostatic lubrication. *TriboTest*. <https://doi.org/10.1002/tt.3020110302> (2005).

- [34] Xie G, Cui Z, Si L, Guo D. Destabilization of lubrication oil micropool under charged conditions. *Industrial Lubrication and Tribology*. <https://doi.org/10.1108/ILT-11-2015-0184> (2017).
- [35] Roman C, Garc ía-Morales M, Goswami S, Marques AC, Cidade MT. The electrorheological performance of polyaniline-based hybrid particles suspensions in silicone oil: Influence of the dispersing medium viscosity. *Smart Mater Struct*. <https://doi.org/10.1088/1361-665X/aac245> (2018).
- [36] Jablonka K, Glovnea R, Bongaerts J. Quantitative measurements of film thickness in a radially loaded deep-groove ball bearing. *Tribol Int*. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.11.001> (2018).
- [37] Shetty P, Meijer RJ, Osara JA, Lugt PM. Measuring Film Thickness in Starved Grease-Lubricated Ball Bearings: An Improved Electrical Capacitance Method. *Tribology Transactions*. <https://doi.org/10.1080/10402004.2022.2091067> (2022).
- [38] Hamrock B, Dowson D. Isothermal elastohydrodynamic lubrication of point contacts: Part 1—Theoretical formulation. *American Society of Mechanical Engineers (Paper)* 223–228 (1977).
- [39] Hamrock BJ, Dowson D. Isothermal elastohydrodynamic lubrication of point contacts: Part 3 - Fully flooded results. In: *American Society of Mechanical Engineers (Paper)*. pp 264–275 (1976).
- [40] Hamrock BJ, Dowson D. *Ball bearing lubrication. The elastohydrodynamics of elliptical contacts*. Wiley, New York (1981).
- [41] Ohno N, Zhang B, Mia S, Mori H, Mawatari T, Ono B. Prediction of Pressure-Viscosity Coefficient of Environmentally Friendly Vegetable Oils from Adiabatic Bulk Modulus Based on Sound Velocity under (2014).
- [42] Biresaw G, Bantchev GB. Pressure viscosity coefficient of vegetable oils. *Tribol Lett*. <https://doi.org/10.1007/s11249-012-0091-9> (2013).
- [43] Liang J-J, Wei J-C, Lee Y-L, Hsu S, Lin J-J, Lin Y-L. Surfactant-Modified Nanoclay Exhibits an Antiviral Activity with High Potency and Broad Spectrum. *J Virol*. <https://doi.org/10.1128/jvi.03256-13> (2014).

[44] Gracia-Fernández C, Gómez-Barreiro S, Álvarez-García A, López-Beceiro J, Artiaga R. Electrorheological behaviour of a starch-oil system. Rheol Acta. <https://doi.org/10.1007/s00397-014-0786-y> (2014).



Samuel David FERNÁNDEZ-SILVA owns a BSci degree in Chemistry (2017) and a MEng degree in Chemical Engineering (2021), both awarded by the University of Huelva, Spain. Since then, he is taking Doctoral studies, also at the University of Huelva. His PhD Thesis is devoted to exploring the development of functional nanocellulose-based and nanoclay mineral-based biolubricants, with a view to the electro-active control of the friction behavior, both in simple ball-on-three plates setups and more specialized tribological contacts such as ball bearings.



Moisés GARCÍA-MORALES received his MEng (2001) and PhD (2005) degrees in Chemical Engineering from the University of Huelva, Spain. Currently, he is a Full Professor at the Department of Chemical Engineering, at the same institution. His research interests mainly include the use of nanotechnology as a sustainable approach for assuring the environment preservation. In that sense, he is involved in several projects which deal with the active control of lubrication through electro-active and sustainable nanofluids, as well as the development of ecofriendly lubricating oleogels based on nanocellulose and vegetable oils.

Capítulo 8.

Conclusiones

En la presente Tesis Doctoral se ha analizado el comportamiento de biolubricantes inteligentes basados en nanopartículas con capacidad de polarización interfacial, con diferentes orígenes (nanocelulosas y nanoarcillas), dispersas en aceites vegetales seleccionados, incluyendo aceites usados procedentes de procesos de fritura. Fundamentalmente, estas dispersiones se han caracterizado por presentar el llamado efecto electrorreológico o electroviscoso, es decir, experimentan una variación de sus propiedades reológicas (viscosidad y módulos viscoelásticos) mediante la aplicación de un campo eléctrico. A partir del mecanismo de estructuración de estas partículas polarizables, se ha analizado y modelizado satisfactoriamente su comportamiento ER, y posteriormente, se ha evaluado su capacidad de respuesta a los estímulos eléctricos en dos contactos tribológicos específicos, bola-sobre-tres-placas y rodamiento de bolas. Se han extraído las siguientes conclusiones principales:

- Las dispersiones de Cloisite 15A pasaron de un comportamiento de flujo viscoso newtoniano o ligeramente pseudoplástico a 0 V, a un comportamiento tipo Bingham con incrementos de la viscosidad aparente de hasta tres órdenes de magnitud por la acción de un campo eléctrico de hasta 4 kV/mm. Las dispersiones de Pangel B20, que mostraban a 0 V valores más altos de viscosidad dinámica que las de Cloisite 15A y un comportamiento pseudoplástico, aumentaron su viscosidad solo en una década con la aplicación de este campo eléctrico.
- El comportamiento ER de las dispersiones de nanocelulosa responde a un modelo de conducción no lineal y se ajustó satisfactoriamente a la ecuación de Cho-Choi-John. Estas dispersiones experimentaron incrementos de la viscosidad aparente de hasta tres órdenes de magnitud por la acción de un campo eléctrico de hasta 4 kV/mm. Además, la dependencia del esfuerzo umbral con el campo eléctrico ha mostrado un valor crítico, entre 0.8 y 1.6 kV/mm, dependiendo de la concentración de nanocelulosa.

- El efecto de la competencia entre las fuerzas dielectroforéticas e hidrodinámicas, es decir, las provocadas por campo eléctrico y por la cizalla aplicada, respectivamente, sobre la estructuración de las CNC y CNF en el seno del aceite depende de la concentración. Al 1 % en peso, las nanocelulosas se organizaron en forma de cadenas, mientras que al 4 % en peso éstas llegaron a formar redes completamente entrelazadas. Se ha propuesto y demostrado un modelo teórico para la estructuración de las celulosas.
- La aplicación de una precizalla bajo la acción de un campo eléctrico puede modificar las conformaciones estructurales obtenidas, afectando a los módulos viscoelásticos lineales de las dispersiones de CNC y CNF.
- La resistencia a la compresión que ofrecen estos biolubricantes inteligentes aumentó con la concentración de la dispersión y con la aplicación de un campo eléctrico. Esta mejor resistencia mecánica no sólo estaba influenciada por la propia estructuración de las partículas en la dirección del campo eléctrico, sino también por el atrapamiento de las nanopartículas polarizadas en la zona de compresión, evitando así su expulsión.
- Las CNC y CNF desarrollan un mejor comportamiento tribológico en aceite de ricino que las nanoarcillas, Cloisite 15A y Pangel B20, lográndose reducciones del diámetro de la huella de desgaste del 40 % y 36.7 % con 3.3 % en peso de CNF y CNC, respectivamente. Este comportamiento empeora al aumentar el porcentaje de aceite de girasol alto oleico en la mezcla de aceites.
- Las dispersiones de nanoarcillas, Cloisite 15A y Pangel B20, mostraron de partida buenas propiedades antifricción y antidesgaste soportando una carga de hasta 10 N. La dispersión del 2 % en peso de Cloisite 15A logró una reducción de hasta un 9 % en el coeficiente de fricción en un régimen mixto, con campos eléctricos menores a 50 V.
- Las dispersiones de CNC y CNF han mostrado una reducción notable del coeficiente de fricción en las regiones de lubricación límite y mixta en ausencia de campo eléctrico. En presencia de campo eléctrico, éstas demostraron una mayor reducción del coeficiente de fricción en estas regiones, a potenciales menores de 40 V. Además, fue posible la eliminación del desgaste producido en la región mixta, a 5 rad/s (22.45 mm/s) y 10 N, aplicando tan solo 10 V.

- La aparición de corriente de fuga entre electrodos resultó perjudicial para el comportamiento tribológico, incrementando la fricción y el desgaste. En este sentido, resulta muy beneficioso que las dispersiones de CNC y CNF en aceite de ricino, en concentraciones superiores al 4 % en peso, fueran capaces de impedir el paso de corriente.
- Se ha conseguido una modificación electroactiva del coeficiente de fricción tanto en condiciones de deslizamiento puro (bola-sobre-tres-placas) como en un sistema tribológico real en condiciones de rodadura (rodamiento de bolas axial). En este último sistema tribológico, se han experimentado otros beneficios de aplicar campo eléctrico, como la capacidad de mantener el lubricante en la zona de contacto, evitando su expulsión. Aun así, es necesario realizar una investigación más exhaustiva sobre estos efectos.
- Al incorporarse nanopartículas polarizables a aceites de fritura usados, éstos también pueden emplearse como fluidos ER, ya que permiten igualmente el control activo de su viscosidad con la aplicación de campo eléctrico. Además, permitieron la modificación a demanda del coeficiente de fricción en el rodamiento de bolas axial electrificado.

En definitiva, estos biolubricantes inteligentes, basados en el efecto electrorreológico, han demostrado, satisfactoriamente, la modificación a demanda de las propiedades reológicas, así como del comportamiento electrotribológico.

8.1. Prospectiva

En la presente Tesis Doctoral ha quedado demostrado el efecto electrorreológico como una alternativa posible para la formulación de biolubricantes inteligentes con capacidad de modificación activa del comportamiento reológico y tribológico.

Uno de los principales problemas en la aplicación de este campo eléctrico para el control tribológico activo ha sido la aparición de cortocircuitos entre ambos electrodos. La distancia entre ambos es muy pequeña, del orden de nanómetros, hasta unas pocas micras. Por ello, es necesario indagar sobre las posibilidades y capacidades de estos biolubricantes para prevenir el cortocircuito, así como de introducir elementos aislantes para posibilitar la aplicación del campo eléctrico.

Por otro, el potencial de estos fluidos como biolubricantes en un entorno industrial real aún debe evaluarse. Como se ha visto, el desempeño electrotribológico tampoco está completamente asociado al mecanismo electrorreológico, por lo que deben de existir otros mecanismos subyacentes que influyen activamente en la fricción al aplicar campo eléctrico. En general, se hace necesario indagar más en este sentido pues la presente Tesis Doctoral ha dejado patente el extraordinario potencial de estos biolubricantes para controlar activamente la fricción y el desgaste.

Conclusions

In the present PhD Thesis, the behaviour of smart biolubricants based on selected nanoparticles in vegetable oils, including waste cooking oils, has been analysed. The nanoparticles used, nanocellulose and nanoclay, present interfacial polarization capacity, thereby endowing their in-oil dispersions with the so-called electrorheological or electroviscous performance. In brief, this phenomenon refers to the variation in the rheological properties (viscosity and viscoelastic modules) through the application of an electric field. Based on the structuring mechanism of these polarizable particles, their ER behaviour has been satisfactorily analysed and modelled, and subsequently, their response to electrical stimuli has been evaluated in two specific tribological contacts, ball-on-three-plates and axial ball bearing. The most relevant conclusions of this study are:

- Cloisite 15A dispersions changed their viscous flow behaviour from a Newtonian or slightly pseudoplastic at 0 V, to a Bingham-type behaviour with an increase of apparent viscosity of up to three orders of magnitude, at the concentrations studied, by the action of an electric field of up to 4 kV/mm. In the case of Pangel B20, which at 0 V showed higher values of the dynamic viscosity than Cloisite 15A and a marked pseudoplastic behaviour, this increase in apparent viscosity with the application of this electric field was smaller, of around a decade.
- The ER behaviour of the nanocellulose dispersions was satisfactorily fitted to the Cho-Choi-John model. These also experienced an increase in apparent viscosity of up to three orders of magnitude, for the concentrations studied, due to the action of an electric field of up to 4 kV/mm. In addition, the existence of a critical value of the electric field has been determined with respect to the E-dependence of the yield stress. Such a critical value ranged from 0.8 to 1.6 kV/mm, depending on the nanocellulose concentration.
- The effect of the competition between dielectrophoretic and hydrodynamic forces, that is, those provoked by the electric field and the shear stress, respectively, on the CNF and CNC structures was found to depend on concentration. At 1 wt.%, the nanocelluloses were organized in the form of chains, whilst at 4 wt.% they formed

crosslinked networks. A theoretical model was proposed and demonstrated for the structuration of nanocelluloses.

- The application of a pre-shear under an electric field can modify the structural conformations obtained, affecting the linear viscoelastic moduli of the CNC and CNF dispersions.
- The response of these ER fluids under compression tests, that is, the normal force recorded when approaching both measuring surfaces, increased with the concentration of the dispersion and with the application of an electric field. It was also observed that this force increased not only due to the structuring of the particles by the action of the electric field, but also due to the accumulation of these particles between both electrodes (measuring surfaces), and that they were not expelled along with the oil.
- In the absence of an electric field, CNF and CNC dispersions showed a better tribological behaviour in castor oil than Cloisite 15A and Pangel B20. Thus, wear scars diameter reductions of 40 % and 36.7 % were achieved with 3.3 wt.% CNF and CNC, respectively, in castor oil. This behaviour worsened with an increase of the high oleic sunflower oil percentage in the blends.
- Nanoclay dispersions showed anti-friction and anti-wear properties in the absence of an electric field, being able to carry loads of up to 10 N. In the case of Cloisite 15A, a reduction in the friction coefficient of up to 9 % was observed in the mixed regime, using electric field intensities lower than 50 V in both cases, and a concentration of only 2 wt.%.
- For CNC and CNF dispersions, in the absence of electric field, a very noticeable reduction in the friction coefficient was observed within the boundary and mixed lubrication regimes. In the presence of an electric field, the CNC and CNF dispersions demonstrated a reduction in the friction coefficient in the boundary and mixed lubrication regions, at potentials lower than 40 V. Furthermore, they were able to prevent wear in the mixed lubrication region, at 5 rad/s (22.45 mm/s) and a load 10 N, by applying an electric potential of only 10 V.
- The leakage current between electrodes was detrimental to tribological behaviour, increasing friction and wear. Thus, it was positive to find out that the dispersions of

CNC and CNF in castor oil, in concentrations greater than 4 wt.%, could prevent the flow of current.

- An active modification of the friction coefficient, either in pure sliding contact (ball on three plates tribology cell) or in a real tribological contact in rolling conditions (consisting of an axial ball bearing), was achieved. Other benefits of applying an electric field have been observed, such as the ability to keep the lubricant in the contact zone, preventing its expulsion. Even so, more extensive research is still needed on these effects.
- By incorporating polarizable nanoparticles into used frying oils, they can also be used as ER fluids, since they also allow for the active control of their viscosity with the application of an electric field. In addition, they allowed for the on-demand modification of the friction coefficient in the electrified axial ball bearing.

In short, the herein reported smart biolubricants, based on the electrorheological effect, have satisfactorily demonstrated the on-demand modification of rheological properties, as well as electrotribological behaviour.

Prospects and future works.

In the present Doctoral Thesis, the electroviscous effect has been demonstrated to be instrumental to the formulation of smart biolubricants with the capacity of actively modifying the rheological and tribological behaviour.

One of the main problems in the application of this electric field for the active tribological control was the appearance of short circuits between both electrodes. The distance between them is very small, on the order of a few nanometers, up to a few microns (the lubricant film thickness). Therefore, it is necessary to investigate the possibilities and capabilities of these biolubricants to prevent short circuit, as well as to introduce insulating elements to enable the application of the electric field.

On the other hand, the potential of these fluids as biolubricants in a real industrial environment has yet to be evaluated. As it was shown, electrotribological performance is not completely associated with the electrorheological behaviour, so there must be other underlying mechanisms that actively influence friction when applying electric field. In

general, it becomes necessary to deepen in this matter, as the present Doctoral Thesis has presented the potential of these biolubricants to actively control friction and wear.

Bibliografía

- (1) Rudnick, L. R. *Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants*, 3rd Ed.; CRC Press: Boca Raton, 2020. <https://doi.org/10.1201/9781315158150>.
- (2) Madanhire, I.; Mbohwa, C. *Mitigating Environmental Impact of Petroleum Lubricants*; Springer International Publishing, 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-31358-0>.
- (3) Erhan, S. Z.; Adhvaryu, A. Vegetable Oil-Based Base Stocks. In *Biobased Industrial Fluids and Lubricants*; Erhan, S. Z., Pérez, J. M., Eds.; The American Oil Chemists Society, 2002; pp 1–19.
- (4) Sharma, B. K.; Adhvaryu, A.; Liu, Z.; Erhan, S. Z. Chemical Modification of Vegetable Oils for Lubricant Applications. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society* **2006**, 83 (2), 129–136. <https://doi.org/10.1007/s11746-006-1185-z>.
- (5) Darminesh, S. P.; Sidik, N. A. C.; Najafi, G.; Mamat, R.; Ken, T. L.; Asako, Y. Recent Development on Biodegradable Nanolubricant: A Review. *International Communications in Heat and Mass Transfer*. Elsevier Ltd August 1, 2017, pp 159–165. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2017.05.022>.
- (6) Adhvaryu, A.; Erhan, S. Z.; Perez, J. M. Tribological Studies of Thermally and Chemically Modified Vegetable Oils for Use as Environmentally Friendly Lubricants. *Wear* **2004**, 257 (3–4), 359–367. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2004.01.005>.
- (7) Akademia Baru, P.; Kumar, B. S.; Padmanabhan, G.; Krishna, P. V. *Performance Assessment of Vegetable Oil Based Cutting Fluids with Extreme Pressure Additive in Machining*; 2016; Vol. 19. https://www.akademiabaru.com/doc/ARMSV19_N1_P1_13.pdf (accessed 2024-10-27).
- (8) Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación del Gobierno de España (MAPA). *Informe Del Consumo de Alimentación En España 2016*; 2017. <https://www.mapa.gob.es/es/alimentacion/temas/consumo->

- tendencias/informe_del_consumo_de_alimentos_en_espana_2016_webvf_tcm30-380865.pdf (accessed 2024-10-28).
- (9) Phan, A. N.; Phan, T. M. Biodiesel Production from Waste Cooking Oils. *Fuel* **2008**, *87* (17–18), 3490–3496. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.07.008>.
- (10) Bart, J.; Gucciardi, E.; Cavallaro, S. *Biolubricants: Science and Technology*; Woodhead Publishing, 2013.
- (11) Guo, D.; Xie, G.; Luo, J. Mechanical Properties of Nanoparticles: Basics and Applications. *J Phys D Appl Phys* **2014**, *47* (1). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/1/013001>.
- (12) Xiao, H.; Liu, S. 2D Nanomaterials as Lubricant Additive: A Review. *Mater Des* **2017**, *135*, 319–332. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.09.029>.
- (13) Ali, M. A. M.; Azmi, A. I.; Murad, M. N.; Zain, M. Z. M.; Khalil, A. N. M.; Shuaib, N. A. Roles of New Bio-Based Nanolubricants towards Eco-Friendly and Improved Machinability of Inconel 718 Alloys. *Tribol Int* **2020**, *144* (December 2019), 106106. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2019.106106>.
- (14) Kotia, A.; Ghosh, G. K.; Srivastava, I.; Deval, P.; Ghosh, S. K. Mechanism for Improvement of Friction/Wear by Using Al₂O₃ and SiO₂/Gear Oil Nanolubricants. *J Alloys Compd* **2019**, *782*, 592–599. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.215>.
- (15) Hernández Battez, A.; González, R.; Viesca, J. L.; Fernández, J. E.; Díaz Fernández, J. M.; Machado, A.; Chou, R.; Riba, J. CuO, ZrO₂ and ZnO Nanoparticles as Antiwear Additive in Oil Lubricants. *Wear* **2008**, *265* (3–4), 422–428. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2007.11.013>.
- (16) Jason, Y. J. J.; How, H. G.; Teoh, Y. H.; Chuah, H. G. A Study on the Tribological Performance of Nanolubricants. *Processes* **2020**, *8* (11), 1–33. <https://doi.org/10.3390/pr8111372>.
- (17) Beheshti, A.; Huang, Y.; Ohno, K.; Blakey, I.; Stokes, J. R. Improving Tribological Properties of Oil-Based Lubricants Using Hybrid Colloidal Additives. *Tribol Int* **2020**, *144* (December 2019), 106130. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2019.106130>.

-
- (18) Chen, Y.; Renner, P.; Liang, H. Dispersion of Nanoparticles in Lubricating Oil: A Critical Review. *Lubricants* **2019**, *7* (1). <https://doi.org/10.3390/lubricants7010007>.
- (19) Abdullah, M.; Malik, S. R.; Iqbal, M. H.; Sajid, M. M.; Shad, N. A.; Hussain, S. Z.; Razzaq, W.; Javed, Y. Sedimentation and Stabilization of Nano-Fluids with Dispersant. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* **2018**, *554*, 86–92. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.06.030>.
- (20) Zhang, Y.; Wei, L.; Hu, H.; Zhao, Z.; Huang, Z.; Huang, A.; Shen, F.; Liang, J.; Qin, Y. Tribological Properties of Nano Cellulose Fatty Acid Esters as Ecofriendly and Effective Lubricant Additives. *Cellulose* **2018**, *25* (5), 3091–3103. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1780-9>.
- (21) Martín-Alfonso, J. E.; Martín-Alfonso, M. J.; Franco, J. M. Tunable Rheological-Tribological Performance of “Green” Gel-like Dispersions Based on Sepiolite and Castor Oil for Lubricant Applications. *Appl Clay Sci* **2020**, *192*. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105632>.
- (22) Barber, G. C.; Jiang, Q. Y.; Zou, Q.; Carlson, W. Development of a Laboratory Test Device for Electrorheological Fluids in Hydrostatic Lubrication. *Tribotest* **2005**, *11* (3), 185–191. <https://doi.org/10.1002/tt.3020110302>.
- (23) Krim, J. Controlling Friction With External Electric or Magnetic Fields: 25 Examples. *Frontiers in Mechanical Engineering*. Frontiers Media S.A. May 21, 2019. <https://doi.org/10.3389/fmech.2019.00022>.
- (24) Michalec, M.; Svoboda, P.; Krupka, I.; Hartl, M. Tribological Behaviour of Smart Fluids Influenced by Magnetic and Electric Field – A Review. *Tribology in Industry*. 2018, pp 515–528. <https://doi.org/10.24874/ti.2018.40.04.01>.
- (25) Glavatskih, S.; Höglund, E. Tribotronics-Towards Active Tribology. *Tribol Int* **2008**, *41* (9–10), 934–939. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2007.03.001>.
- (26) Spikes, H. A. Triboelectrochemistry: Influence of Applied Electrical Potentials on Friction and Wear of Lubricated Contacts. *Tribology Letters*. Springer September 1, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11249-020-01328-3>.

-
- (27) Liu, Y. D.; Choi, H. J. Electrorheological Fluids: Smart Soft Matter and Characteristics. *Soft Matter*. The Royal Society of Chemistry November 21, 2012, pp 11961–11978. <https://doi.org/10.1039/c2sm26179k>.
- (28) Agafonov, A. V.; Kraev, A. S.; Gerasimova, T. V.; Evdokimova, O. L.; Shekunova, T. O.; Baranchikov, A. E.; Borilo, L. P.; Ivanova, O. S.; Kozik, V. V.; Ivanov, V. K. Properties of Electrorheological Fluids Based on Nanocrystalline Cerium Dioxide. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **2017**, 62 (5), 625–632. <https://doi.org/10.1134/S0036023617050023>.
- (29) Wen, W.; Lu, K. A New Net-like Structure Formed by a Metal/Oil Electrorheological Fluid. *Physics of Fluids* **1996**, 8 (11), 2789–2791. <https://doi.org/10.1063/1.869096>.
- (30) Duan, X.; Luo, W.; Chen, H.; He, Y. Effect of Particle Shape on Water-Free Mica ER Fluids. *J Intell Mater Syst Struct* **2000**, 11 (1), 43–46. <https://doi.org/10.1106/H3VP-2Q3N-CCQ1-50W9>.
- (31) Zhang, W. L.; Liu, J.; Choi, H. J. Graphene and Graphene Oxide Composites and Their Electrorheological Applications. *Journal of Nanomaterials*. Hindawi Limited 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/574637>.
- (32) Choi, K.; Gao, C. Y.; Nam, J. Do; Choi, H. J. Cellulose-Based Smart Fluids under Applied Electric Fields. *Materials*. 2017. <https://doi.org/10.3390/ma10091060>.
- (33) Coulter, J. P.; Weiss, K. D.; Carlson, J. D. Engineering Applications of Electrorheological Materials. *J Intell Mater Syst Struct* **1993**, 4 (2), 248–259. <https://doi.org/10.1177/1045389X9300400215>.
- (34) Papadopoulos, C. A. Brakes and Clutches Using ER Fluids. *Mechatronics* **1998**, 8 (7), 719–726. [https://doi.org/10.1016/S0957-4158\(98\)00026-9](https://doi.org/10.1016/S0957-4158(98)00026-9).
- (35) Peng, J.; Zhu, K. E. Q. Hydrodynamic Characteristics of ER Journal Bearings with External Electric Field Imposed on the Contractive Part. *J Intell Mater Syst Struct* **2005**, 16 (6), 493–499. <https://doi.org/10.1177/1045389X05052312>.
- (36) Xie, G.; Guo, D.; Luo, J. Lubrication under Charged Conditions. *Tribol Int* **2015**, 84, 22–35. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2014.11.018>.

-
- (37) Negita, K. Electrorheological Effect in the Nematic and the Smectic a Phases of Low Molecular Weight Liquid Crystal. *Int J Mod Phys B* **1999**, *13* (14–16), 2005–2010. <https://doi.org/10.1142/s0217979299002071>.
- (38) Kimura, Y.; Nakano, K.; Kato, T.; Morishita, S. Control of Friction Coefficient by Applying Electric Fields across Liquid Crystal Boundary Films. *Wear* **1994**, *175* (1–2), 143–149. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(94\)90177-5](https://doi.org/10.1016/0043-1648(94)90177-5).
- (39) Korenaga, A.; Yoshioka, T.; Mizutani, H.; Kikuchi, H. Elastohydrodynamic Lubrication Characteristics of Electrorheological Fluids. *Tribology Series* **1999**, *36*, 517–522. [https://doi.org/10.1016/s0167-8922\(99\)80072-8](https://doi.org/10.1016/s0167-8922(99)80072-8).
- (40) Nikolakopoulos, P. G.; Papadopoulos, C. A. High Speed Journal Bearings Lubricated with Electro-Rheological Fluids. An Experimental Investigation. *Int J Mod Phys B* **1996**, *10* (23–24), 3045–3055. <https://doi.org/10.1142/s0217979296001495>.
- (41) Nikolakopoulos, P. G.; Papadopoulos, C. A. Controllable High Speed Journal Bearings, Lubricated with Electro-Rheological Fluids. An Analytical and Experimental Approach. *Tribol Int* **1998**, *31* (5), 225–234. [https://doi.org/10.1016/s0301-679x\(98\)00025-5](https://doi.org/10.1016/s0301-679x(98)00025-5).
- (42) Stachowiak, G. W.; Batchelor, A. W. Physical Properties of Lubricants. In *Engineering Tribology*; Butterworth-Heinemann, 2014; pp 11–50. [https://doi.org/10.1016/S0167-8922\(08\)70576-5](https://doi.org/10.1016/S0167-8922(08)70576-5).
- (43) Ahmed, N. S.; Nassar, A. M.; Ahmed, N. S.; Nassar, A. M. Lubrication and Lubricants. In *Tribology - Fundamentals and Advancements*; Gegner, J., Ed.; IntechOpen, 2013; pp 55–76. <https://doi.org/10.5772/56043>.
- (44) O'Brien, R. D. *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications*; 2004.
- (45) Chan, C. H.; Tang, S. W.; Mohd, N. K.; Lim, W. H.; Yeong, S. K.; Idris, Z. Tribological Behavior of Biolubricant Base Stocks and Additives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Pergamon October 1, 2018, pp 145–157. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.05.024>.
- (46) Sanjurjo, C.; Rodríguez, E.; Viesca, J. L.; Battez, A. H. Influence of Molecular Structure on the Physicochemical and Tribological Properties of Biolubricants: A

-
- Review. *Lubricants* **2023**, *11* (9), 380.
<https://doi.org/10.3390/lubricants11090380>.
- (47) Lee, C. T.; Lee, M. B.; Mong, G. R.; Chong, W. W. F. A Bibliometric Analysis on the Tribological and Physicochemical Properties of Vegetable Oil–Based Bio-Lubricants (2010–2021). *Environmental Science and Pollution Research* **2022**, *29* (37), 56215–56248. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-19746-2>.
- (48) De Barros Bouchet, M. I.; Martin, J. M.; Forest, C.; Le Mogne, T.; Mazarin, M.; Avila, J.; Asensio, M. C.; Fisher, G. L. Tribochemistry of Unsaturated Fatty Acids as Friction Modifiers in (Bio)Diesel Fuel. *RSC Adv* **2017**, *7* (53), 33120–33131. <https://doi.org/10.1039/c7ra02926h>.
- (49) Martin, J. M.; Matta, C.; Bouchet, M. I. D. B.; Forest, C.; Le Mogne, T.; Dubois, T.; Mazarin, M. Mechanism of Friction Reduction of Unsaturated Fatty Acids as Additives in Diesel Fuels. *Friction* **2013**, *1* (3), 252–258. <https://doi.org/10.1007/s40544-013-0022-2>.
- (50) Al-Arafi, N.; Salih, N.; Salimon, J. Synthesis, Characterization, Tribological and Rheological Properties of Oleyl Oleate Based Biolubricant. *Egypt J Chem* **2022**, *65* (5), 419–433. <https://doi.org/10.21608/ejchem.2021.77715.3797>.
- (51) Salih, N.; Salimon, J.; Abdullah, B. M.; Yousif, E. Thermo-Oxidation, Friction-Reducing and Physicochemical Properties of Ricinoleic Acid Based-Diester Biolubricants. *Arabian Journal of Chemistry* **2017**, *10*, S2273–S2280. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.08.002>.
- (52) Martins, R. C.; Cardoso, N. F. R.; Bock, H.; Igartua, A.; Seabra, J. H. O. Power Loss Performance of High Pressure Nitrided Steel Gears. *Tribol Int* **2009**, *42* (11–12), 1807–1815. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2009.03.006>.
- (53) Ho, C. K.; McAuley, K. B.; Peppley, B. A. Biolubricants through Renewable Hydrocarbons: A Perspective for New Opportunities. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd October 1, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109261>.

-
- (54) Guangteng, G.; Spikes, H. A. The Control of Friction by Molecular Fractionation of Base Fluid Mixtures at Metal Surfaces. *Tribology Transactions* **1997**, *40* (3), 461–469. <https://doi.org/10.1080/10402009708983681>.
- (55) Padgurskas, J.; Kreivaitis, R.; Kupėinskas, A.; Žunda, A. Modification of Rapeseed Oil with Free Fatty Acids. *Mechanika* **2011**, *17* (2), 203–207. <https://doi.org/10.5755/j01.mech.17.2.341>.
- (56) Berman, D. Plant-Based Oils for Sustainable Lubrication Solutions—Review. *Lubricants* **2024**, *12* (9), 300. <https://doi.org/10.3390/lubricants12090300>.
- (57) Erhan, S. Z.; Asadauskas, S. Lubricant Basestocks from Vegetable Oils. *Ind Crops Prod* **2000**, *11* (2–3), 277–282. [https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(99\)00061-8](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(99)00061-8).
- (58) Ogunniyi, D. S. Castor Oil: A Vital Industrial Raw Material. *Bioresour Technol* **2006**, *97* (9), 1086–1091. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.03.028>.
- (59) Asadauskas, S.; Perez, J. M.; Duda, J. L. Lubrication Properties of Castor Oil - Potential Basestock for Biodegradable Lubricants©. *Lubrication Engineering* **1997**, *53* (12), 35–40.
- (60) Ghosh, P.; Hoque, M.; Karmakar, G. Castor Oil as Potential Multifunctional Additive in the Formulation of Eco-Friendly Lubricant. *Polymer Bulletin* **2018**, *75* (2), 501–514. <https://doi.org/10.1007/s00289-017-2047-6>.
- (61) Zeng, Q. The Lubrication Performance and Viscosity Behavior of Castor Oil under High Temperature. *Green Mater* **2021**, *10* (2), 51–58. <https://doi.org/10.1680/jgrma.20.00068>.
- (62) Quinchia, L. A.; Delgado, M. A.; Reddyhoff, T.; Gallegos, C.; Spikes, H. A. Tribological Studies of Potential Vegetable Oil-Based Lubricants Containing Environmentally Friendly Viscosity Modifiers. *Tribol Int* **2014**, *69*, 110–117. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2013.08.016>.
- (63) Roman, C.; Delgado, M. A.; Fernández-Silva, S. D.; García-Morales, M. Exploring the Effect of the Pulp Bleaching on the Thermo-Rheological Behavior of Sustainable Cellulose Nanofiber-Based Oleogels. *J Environ Chem Eng* **2022**, *10* (6), 108617. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108617>.

-
- (64) Roman, C.; Delgado, M. A.; Fernández-Silva, S. D.; García-Morales, M. Green Oleogels Based on Elm Pulp Cellulose Nanofibers: Effect of the Nanofibrillation Pre-Treatment on Their Thermo-Rheological Behavior. *Cellulose* **2024**, *31* (1), 321–333. <https://doi.org/10.1007/s10570-023-05664-0>.
- (65) Srivastava, A.; Sahai, P. Vegetable Oils as Lube Basestocks: A Review. *Afr J Biotechnol* **2013**, *12* (9), 880–891. <https://doi.org/10.5897/AJB12.2823>.
- (66) Hassanien, M. F. R.; Sharoba, A. M. Rheological Characteristics of Vegetable Oils as Affected by Deep Frying of French Fries. *Journal of Food Measurement and Characterization* **2014**, *8* (3), 171–179. <https://doi.org/10.1007/s11694-014-9178-3>.
- (67) Dobarganes, M. C.; Márquez-Ruiz, G. Regulation of Used Frying Fats and Validity of Quick Tests for Discarding the Fats. *Grasas y Aceites* **1998**, *49* (4–5), 331–335.
- (68) Fernández-Silva, S. D.; Delgado, M. A.; Ruiz-Méndez, M. V.; Giráldez, I.; García-Morales, M. Potential Valorization of Waste Cooking Oils into Sustainable Bio-Lubricants. *Ind Crops Prod* **2022**, *185*, 115109. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115109>.
- (69) Maleque, M. A.; Masjuki, H. H.; Sapuan, S. M. Vegetable-Based Biodegradable Lubricating Oil Additives. *Industrial Lubrication and Tribology*. Emerald Group Publishing Ltd. 2003, pp 137–143. <https://doi.org/10.1108/00368790310470976>.
- (70) Minami, I. Molecular Science of Lubricant Additives, 2017, Vol. 7. <https://doi.org/10.3390/app7050445>.
- (71) Shahnazar, S.; Bagheri, S.; Abd Hamid, S. B. Enhancing Lubricant Properties by Nanoparticle Additives. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016, pp 3153–3170. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.040>.
- (72) Lee, K.; Hwang, Y.; Cheong, S.; Choi, Y.; Kwon, L.; Lee, J.; Kim, S. H. Understanding the Role of Nanoparticles in Nano-Oil Lubrication. *Tribol Lett* **2009**, *35* (2), 127–131. <https://doi.org/10.1007/s11249-009-9441-7>.
- (73) Yu, W.; Xie, H. A Review on Nanofluids: Preparation, Stability Mechanisms, and Applications. *J Nanomater* **2012**, *2012* (1), 435873. <https://doi.org/10.1155/2012/435873>.

-
- (74) Kalin, M.; Kogovšek, J.; Remškar, M. Mechanisms and Improvements in the Friction and Wear Behavior Using MoS₂ Nanotubes as Potential Oil Additives. *Wear* **2012**, *280–281*, 36–45. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2012.01.011>.
- (75) Moon, R. J.; Martini, A.; Nairn, J.; Simonsen, J.; Youngblood, J. Cellulose Nanomaterials Review: Structure, Properties and Nanocomposites. *Chem Soc Rev* **2011**, *40* (7), 3941–3994. <https://doi.org/10.1039/c0cs00108b>.
- (76) Poulouse, A.; Parameswaranpillai, J.; George, J. J.; Gopi, J. A.; Krishnasamy, S.; Dominic C. D, M.; Hameed, N.; Salim, N. V.; Radoor, S.; Sienkiewicz, N. Nanocellulose: A Fundamental Material for Science and Technology Applications. *Molecules*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute November 19, 2022, p 8032. <https://doi.org/10.3390/molecules27228032>.
- (77) Madsen, Lynnette D.; Svedberg, E. B. *Materials Research for Manufacturing An Industrial Perspective of Turning Materials into New Products*; 2016; Vol. 224.
- (78) Trache, D.; Tarchoun, A. F.; Derradji, M.; Hamidon, T. S.; Masruchin, N.; Brosse, N.; Hussin, M. H. Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Applications. *Frontiers in Chemistry*. Frontiers Media S.A. May 6, 2020, p 535734. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00392>.
- (79) Nasir, M.; Hashim, R.; Sulaiman, O.; Asim, M. Nanocellulose: Preparation Methods and Applications. In *Cellulose-Reinforced Nanofibre Composites: Production, Properties and Applications*; Woodhead Publishing, 2017; pp 261–276. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100957-4.00011-5>.
- (80) Dufresne, A. *Nanocellulose: From Nature to High Performance Tailored Materials*; De Gruyter Mouton, 2012; Vol. 67. <https://doi.org/10.1515/hf-2013-0027>.
- (81) Li, K.; Zhang, X.; Du, C.; Yang, J.; Wu, B.; Guo, Z.; Dong, C.; Lin, N.; Yuan, C. Friction Reduction and Viscosity Modification of Cellulose Nanocrystals as Biolubricant Additives in Polyalphaolefin Oil. *Carbohydr Polym* **2019**, *220*, 228–235. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.05.072>.
- (82) Sánchez, R.; Franco, J. M.; Delgado, M. A.; Valencia, C.; Gallegos, C. Development of New Green Lubricating Grease Formulations Based on Cellulosic

- Derivatives and Castor Oil. *Green Chemistry* **2009**, *11* (5), 686–69. <https://doi.org/10.1039/b820547g>.
- (83) Núñez, N.; Martín-Alfonso, J. E.; Valencia, C.; Sánchez, M. C.; Franco, J. M. Rheology of New Green Lubricating Grease Formulations Containing Cellulose Pulp and Its Methylated Derivative as Thickener Agents. *Ind Crops Prod* **2012**, *37* (1), 500–507. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.07.027>.
- (84) Roman, C.; García-Morales, M.; Eugenio, M. E.; Ibarra, D.; Martín-Sampedro, R.; Delgado, M. A. A Sustainable Methanol-Based Solvent Exchange Method to Produce Nanocellulose-Based Ecofriendly Lubricants. *J Clean Prod* **2021**, *319*, 128673. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128673>.
- (85) Chizhik, P.; Dietzel, D.; Bill, S.; Schirmeisen, A. Tribological Properties of a Phyllosilicate Based Microparticle Oil Additive. *Wear* **2019**, *426–427*, 835–844. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.01.118>.
- (86) Singh, H.; Bhowmick, H. Influence of Nanoclay on the Thermophysical Properties and Lubricity Characteristics of Mineral Oil. In *Materials Today: Proceedings*; 2019; Vol. 18, pp 1058–1066. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.564>.
- (87) Murray, H. H. Chapter 2 Structure and Composition of the Clay Minerals and Their Physical and Chemical Properties. In *Developments in Clay Science*; Elsevier, 2006; Vol. 2, pp 7–31. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(06\)02002-2](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(06)02002-2).
- (88) García-Morales, M.; Fernández-Silva, S. D.; Roman, C.; Olariu, M. A.; Cidade, M. T.; Delgado, M. A. Preliminary Insights into Electro-Sensitive Ecolubricants: A Comparative Analysis Based on Nanocelluloses and Nanosilicates in Castor Oil. *Processes* **2020**, *8* (9), 1060. <https://doi.org/10.3390/pr8091060>.
- (89) Ramos-Tejada, M. del M.; Rodríguez, J. M.; Delgado, Á. V. Electrorheology of Clay Particle Suspensions. Effects of Shape and Surface Treatment. *Rheol Acta* **2018**, *57* (5), 405–413. <https://doi.org/10.1007/s00397-018-1086-8>.
- (90) Peña-Parás, L.; Maldonado-Cortés, D.; García, P.; Irigoyen, M.; Taha-Tijerina, J.; Guerra, J. Tribological Performance of Halloysite Clay Nanotubes as Green Lubricant Additives. *Wear* **2017**, *376–377*, 885–892. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.01.044>.

-
- (91) Yu, H. L.; Wang, H. M.; Yin, Y. L.; Song, Z. Y.; Zhou, X. Y.; Ji, X. C.; Wei, M.; Shi, P. J.; Bai, Z. M.; Zhang, W. Tribological Behaviors of Natural Attapulgite Nanofibers as an Additive for Mineral Oil Investigated by Orthogonal Test Method. *Tribol Int* **2021**, *153*, 106562. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106562>.
- (92) Ghaednia, H.; Jackson, R. L. Fellowship Research: The Role of Nanoparticles in Lubricants; Performing Lubricated and Dry Friction Tests. *Tribology and Lubrication Technology* **2015**, *71* (7), 20–24.
- (93) Barnes, H. A.; Hutton, J. F.; Walters, K. *An Introduction to Rheology*, 1st Ed.; Elsevier B.V., 1989.
- (94) Macosko, C. W. *Rheology - Principles, Measurements and Applications*, 1st Ed.; Wiley-VCH, 1994.
- (95) Hao, T. Electrorheological Fluids. *Advanced Materials*. 2001, pp 1847–1857. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200112\)13:24<1847::AID-ADMA1847>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200112)13:24<1847::AID-ADMA1847>3.0.CO;2-A).
- (96) Parthasarathy, M.; Klingenberg, D. J. Electrorheology: Mechanisms and Models. *Materials Science and Engineering R: Reports*. Elsevier October 15, 1996, pp 57–103. [https://doi.org/10.1016/0927-796X\(96\)00191-X](https://doi.org/10.1016/0927-796X(96)00191-X).
- (97) Lee, S.; Kim, Y. K.; Hong, J. Y.; Jang, J. Electro-Response of MoS₂ Nanosheets-Based Smart Fluid with Tailorable Electrical Conductivity. *ACS Appl Mater Interfaces* **2016**, *8* (36), 24221–24229. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b07887>.
- (98) Chotpattananont, D.; Sirivat, A.; Jamieson, A. M. Scaling of Yield Stress of Polythiophene Suspensions under Electric Field. *Macromol Mater Eng* **2004**, *289* (5), 434–441. <https://doi.org/10.1002/mame.200300287>.
- (99) Hao, T.; Kawai, A.; Ikazaki, F. Mechanism of the Electrorheological Effect: Evidence from the Conductive, Dielectric, and Surface Characteristics of Water-Free Electrorheological Fluids. *Langmuir* **1998**, *14* (5), 1256–1262. <https://doi.org/10.1021/la971062e>.
- (100) Roman, C.; García-Morales, M.; Goswami, S.; Marques, A. C.; Cidade, M. T. The Electrorheological Performance of Polyaniline-Based Hybrid Particles

- Suspensions in Silicone Oil: Influence of the Dispersing Medium Viscosity. *Smart Mater Struct* **2018**, 27 (7). <https://doi.org/10.1088/1361-665X/aac245>.
- (101) Ikazaki, F.; Kawai, A.; Uchida, K.; Kawakami, T.; Edamura, K.; Sakurai, K.; Anzai, H.; Asako, Y. Mechanisms of Electrorheology: The Effect of the Dielectric Property. *J Phys D Appl Phys* **1998**, 31 (3), 336–347. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/31/3/014>.
- (102) Kuznetsov, N. M.; Kovaleva, V. V.; Belousov, S. I.; Chvalun, S. N. Electrorheological Fluids: From Historical Retrospective to Recent Trends. *Mater Today Chem* **2022**, 26, 101066. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.101066>.
- (103) Winslow, W. M. Induced Fibration of Suspensions. *J Appl Phys* **1949**, 20 (12), 1137–1140. <https://doi.org/10.1063/1.1698285>.
- (104) Lingard, S.; Bullough, W. A.; Shek, W. M. Tribological Performance of an Electro-Rheological Fluid. *J Phys D Appl Phys* **1989**, 22 (11), 1639–1645. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/22/11/012>.
- (105) Espín-Milla, M. Propiedades Reológicas y Dieléctricas de Fluidos Electrorreológicos, Universidad de Granada, 2005.
- (106) Klingenberg, D. J. Particle Polarization and Nonlinear Effects in Electrorheological Suspensions. *MRS Bull* **1998**, 23 (8), 30–34. <https://doi.org/10.1557/S0883769400030797>.
- (107) Nava, R.; Ponce, M. A.; Rejón, L.; Víquez, S.; Castaño, V. M. Response Time and Viscosity of Electrorheological Fluids. *Smart Mater Struct* **1997**, 6 (1), 67–75. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/6/1/009>.
- (108) Huang, X.; García, M. H. A Herschel-Bulkley Model for Mud Flow down a Slope. *J Fluid Mech* **1998**, 374, 305–333. <https://doi.org/10.1017/S0022112098002845>.
- (109) Cho, M. S.; Choi, H. J.; Jhon, M. S. Shear Stress Analysis of a Semiconducting Polymer Based Electrorheological Fluid System. *Polymer (Guildf)* **2005**, 46 (25), 11484–11488. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.10.029>.

-
- (110) Seo, Y. P.; Seo, Y. Modeling and Analysis of Electrorheological Suspensions in Shear Flow. *Langmuir* **2012**, *28* (6), 3077–3084. <https://doi.org/10.1021/la204515q>.
- (111) Seo, Y. P.; Seo, Y. Analysis of Giant Electrorheological Fluids. *J Colloid Interface Sci* **2013**, *402*, 90–93. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.03.046>.
- (112) Delgado, M. A.; Quinchia, L. A.; Spikes, H. A.; Gallegos, C. Suitability of Ethyl Cellulose as Multifunctional Additive for Blends of Vegetable Oil-Based Lubricants. *J Clean Prod* **2017**, *151*, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.023>.
- (113) Seo, Y. P.; Choi, H. J.; Seo, Y. Analysis of the Flow Behavior of Electrorheological Fluids with the Aligned Structure Reformation. *Polymer (Guildf)* **2011**, *52* (25), 5695–5698. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.10.033>.
- (114) Akbulut, M. Nanoparticle-Based Lubrication Systems. *Journal of Powder Metallurgy and Mining* **2012**, *01* (01). <https://doi.org/10.4172/2168-9806.1000e101>.
- (115) Jost, P. Lubrication (Tribology)—A Report on the Present Position and Industry's Needs. *London: HM Stationary Office* **1966**.
- (116) Bhushan, B. *Introduction to Tribology*, 2nd Ed.; John Wiley & Sons, Ltd., 2013.
- (117) Jeyaprakash, N.; Yang, C.-H. Friction, Lubrication, and Wear. In *Tribology in Materials and Manufacturing*; Patnaik, A., Singh, T., Kukshal, V., Eds.; IntechOpen, 2020; pp 1–7. <https://doi.org/10.5772/intechopen.93796>.
- (118) Gohar, R.; Rahnejat, H. *Fundamentals of Tribology*, 3rd Ed.; World Scientific Publishing Europe Ltd., 2018. <https://doi.org/10.1142/q0152>.
- (119) Padgurskas, J.; Rukuiza, R.; Prosyčėvas, I.; Kreivaitis, R. Tribological Properties of Lubricant Additives of Fe, Cu and Co Nanoparticles. *Tribol Int* **2013**, *60*, 224–232. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2012.10.024>.
- (120) Hernandez Battez, A.; Fernandez Rico, J. E.; Navas Arias, A.; Viesca Rodriguez, J. L.; Chou Rodriguez, R.; Diaz Fernandez, J. M. The Tribological Behaviour of

- ZnO Nanoparticles as an Additive to PAO6. *Wear* **2006**, 261 (3–4), 256–263. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.10.001>.
- (121) Luo, T.; Wei, X.; Huang, X.; Huang, L.; Yang, F. Tribological Properties of Al₂O₃ Nanoparticles as Lubricating Oil Additives. *Ceram Int* **2014**, 40 (5), 7143–7149. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.12.050>.
- (122) Gupta, R. N.; Harsha, A. P. Antiwear and Extreme Pressure Performance of Castor Oil with Nano-Additives. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology* **2018**, 232 (9), 1055–1067. <https://doi.org/10.1177/1350650117739159>.
- (123) Gupta, R. N.; Harsha, A. P. Tribological Evaluation of Calcium-Copper-Titanate/Cerium Oxide-Based Nanolubricants in Sliding Contact. *Lubrication Science* **2018**, 30 (4), 175–187. <https://doi.org/10.1002/ls.1415>.
- (124) Li, Z.; Xu, C.; Xiao, G.; Zhang, J.; Chen, Z.; Yi, M. Lubrication Performance of Graphene as Lubricant Additive in 4-n-Pentyl-4'-Cyanobiphenyl Liquid Crystal (5CB) for Steel/Steel Contacts. *Materials* **2018**, 11 (11). <https://doi.org/10.3390/ma11112110>.
- (125) Zhao, J.; Li, Y.; He, Y.; Luo, J. In Situ Green Synthesis of the New Sandwichlike Nanostructure of Mn₃O₄/Graphene as Lubricant Additives. *ACS Appl Mater Interfaces* **2019**, 11 (40), 36931–36938. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b08993>.
- (126) Arakawa, M.; Petrenko, V. F.; Chen, C. Effect of Direct- and Alternating-Current Electric Fields on Friction between Ice and Metals. *Can J Phys* **2003**, 81 (1–2), 209–216. <https://doi.org/10.1139/p03-020>.
- (127) Nowiński, E.; Krawczyk, K. Changes of Friction Conditions during Dc Voltage. Influence on Friction Pair. In *1st International Conference on Tribology*; Turkey, 2015.
- (128) Dimarogonas, A. D.; Kollias, A. Electrorheological Fluid-Controlled “Smart” Journal Bearings. *Tribology Transactions* **1992**, 35 (4), 611–618. <https://doi.org/10.1080/10402009208982163>.
- (129) Tysoe, W. T.; Spencer, N. D. Rapid Testing of Tribotronic Materials. *Tribology and Lubrication Technology* **2021**, 77 (10), 76–77.

-
- (130) Takata, M.; Yamaguchi, T.; Doi, M. Friction Control of a Gel by Electric Field in Ionic Surfactant Solution. *J Physical Soc Japan* **2010**, 79 (6), 063602. <https://doi.org/10.1143/jpsj.79.063602>.
- (131) Gatti, F.; Amann, T.; Kailer, A.; Baltes, N.; R  he, J.; Gumbsch, P. Towards Programmable Friction: Control of Lubrication with Ionic Liquid Mixtures by Automated Electrical Regulation. *Sci Rep* **2020**, 10 (1). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-74709-2>.
- (132) Karuppiyah, K. S. K.; Zhou, Y.; Woo, L. K.; Sundararajan, S. Nanoscale Friction Switches: Friction Modulation of Monomolecular Assemblies Using External Electric Fields. *Langmuir* **2009**, 25 (20), 12114–12119. <https://doi.org/10.1021/la901221g>.
- (133) Drummond, C. Electric-Field-Induced Friction Reduction and Control. *Phys Rev Lett* **2012**, 109 (15). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.154302>.
- (134) He, S.; Meng, Y.; Tian, Y.; Zuo, Y. Response Characteristics of the Potential-Controlled Friction of ZrO₂/Stainless Steel Tribopairs in Sodium Dodecyl Sulfate Aqueous Solutions. *Tribol Lett* **2010**, 38 (2), 169–178. <https://doi.org/10.1007/s11249-010-9587-3>.
- (135) Zhang, Z.; Zhu, K. Q. Characteristics of Electrorheological Fluid Flow in Journal Bearings. *Chinese Physics Letters* **2002**, 19 (2), 273–275. <https://doi.org/10.1088/0256-307X/19/2/341>.
- (136) Yamamoto, Y.; Ono, B.; Ura, A. Effect of Applied Voltage on Friction and Wear Characteristics in Mixed Lubrication. *Lubrication Science* **1996**, 8 (2), 199–207. <https://doi.org/10.1002/ls.3010080207>.
- (137) Meng, Y.; Jiang, H.; Chang, Q.; Wong, P. L. Modeling of the Voltage-Controlled Friction Effect. *Sci China Ser A Math Phys Astron* **2002**, 45 (9), 1219–1224. <https://doi.org/10.1360/02ys9133>.
- (138) Cecilia, J. A.; Plata, D. B.; Saboya, R. M. A.; de Luna, F. M. T.; Cavalcante, C. L.; Rodríguez-Castellón, E. An Overview of the Biolubricant Production Process: Challenges and Future Perspectives. *Processes* **2020**, 8 (3), 257. <https://doi.org/10.3390/pr8030257>.

- (139) Sarma, R. N.; Vinu, R. Current Status and Future Prospects of Biolubricants: Properties and Applications. *Lubricants* **2022**, *10* (4), 70. <https://doi.org/10.3390/lubricants10040070>.
- (140) Gyergyek, S.; Makovec, D.; Drofenik, M. Colloidal Stability of Oleic- and Ricinoleic-Acid-Coated Magnetic Nanoparticles in Organic Solvents. *J Colloid Interface Sci* **2011**, *354* (2), 498–505. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.11.043>.
- (141) 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 Crops Prod* **2010**, *32* (3), 607–612. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.07.011>.
- (142) Konuskan, D. B.; Arslan, M.; Oksuz, A. Physicochemical Properties of Cold Pressed Sunflower, Peanut, Rapeseed, Mustard and Olive Oils Grown in the Eastern Mediterranean Region. *Saudi J Biol Sci* **2019**, *26* (2), 340–344. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2018.04.005>.
- (143) Börjesson, M.; Westman, G. Crystalline Nanocellulose—Preparation, Modification, and Properties. In *Cellulose-fundamental aspects*; Poletto, M., Ornaghi, H. L., Eds.; 2015. <https://doi.org/10.5772/61899>.
- (144) Cao, Z.; Xia, Y.; Xi, X. Nano-Montmorillonite-Doped Lubricating Grease Exhibiting Excellent Insulating and Tribological Properties. *Friction* **2017**, *5* (2), 219–230. <https://doi.org/10.1007/s40544-017-0152-z>.
- (145) Liu, P.; Du, M.; Clode, P.; Li, H.; Liu, J.; Leong, Y. K. Surface Chemistry, Microstructure, and Rheology of Thixotropic 1-D Sepiolite Gels. *Clays Clay Miner* **2020**, *68* (1), 9–22. <https://doi.org/10.1007/s42860-019-00050-z>.
- (146) García-Pérez, M.; Roman, C.; Fernández-Silva, S. D.; Delgado, M. A.; García-Morales, M. Optimization of a Solvent Exchange Method Enabling the Use of Dehydrated Cellulose Nanofibers as the Thickener in Lubricating Oleogels. *Gels* **2024**, *10* (11), 690. <https://doi.org/10.3390/GELS10110690>.
- (147) Kadimi, A.; Benhamou, K.; Ounaies, Z.; Magnin, A.; Dufresne, A.; Kaddami, H.; Raihane, M. Electric Field Alignment of Nanofibrillated Cellulose (NFC) in

- Silicone Oil: Impact on Electrical Properties. *ACS Appl Mater Interfaces* **2014**, 6 (12), 9418–9425. <https://doi.org/10.1021/am501808h>.
- (148) Rozynek, Z.; Knudsen, K. D.; Fossum, J. O.; Méheust, Y.; Wang, B.; Zhou, M. Electric Field Induced Structuring in Clay-Oil Suspensions: New Insights from WAXS, SEM, Leak Current, Dielectric Permittivity, and Rheometry. *Journal of Physics Condensed Matter* **2010**, 22 (32). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/32/324104>.
- (149) Davis, L. C.; Ginder, J. M. Electrostatic Forces in Electrorheological Fluids. In *Progress in Electrorheology*; Springer, Boston, MA, 1995; pp 107–114. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1036-3_7.
- (150) Lu, Q.; Han, W. J.; Choi, H. J. Smart and Functional Conducting Polymers: Application to Electrorheological Fluids. *Molecules* **2018**, 23 (11). <https://doi.org/10.3390/molecules23112854>.
- (151) Seo, Y. A New Yield Stress Scaling Function for Electrorheological Fluids. *J Nonnewton Fluid Mech* **2011**, 166 (3–4), 241–243. <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2010.11.010>.
- (152) Davis, L. C. Time-Dependent and Nonlinear Effects in Electrorheological Fluids. *J Appl Phys* **1997**, 81 (4), 1985–1991. <https://doi.org/10.1063/1.364231>.
- (153) Kim, S. G.; Choi, H. J.; Jhon, M. S. Preparation and Characterization of Phosphate Cellulose-Based Electrorheological Fluids. *Macromol Chem Phys* **2001**, 202 (4), 521–526. [https://doi.org/10.1002/1521-3935\(20010201\)202:4<521::AID-MACP521>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/1521-3935(20010201)202:4<521::AID-MACP521>3.0.CO;2-Q).
- (154) Le Bras, D.; Strømme, M.; Mihranyan, A. Characterization of Dielectric Properties of Nanocellulose from Wood and Algae for Electrical Insulator Applications. *Journal of Physical Chemistry B* **2015**, 119 (18), 5911–5917. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.5b00715>.
- (155) Luo, Q.; Shen, H.; Zhou, G.; Xu, X. A Mini-Review on the Dielectric Properties of Cellulose and Nanocellulose-Based Materials as Electronic Components. *Carbohydrate Polymers*. Elsevier March 1, 2023, p 120449. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.120449>.

-
- (156) Roman, C.; García-Morales, M.; Olariu, M. A.; McNally, T. Effect of Selective Distribution of MWCNTs on the Solid-State Rheological and Dielectric Properties of Blends of PMMA and LDPE. *J Mater Sci* **2020**, *55* (20), 8526–8540. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04622-6>.
- (157) Kuznetsov, N. M.; Stolyarova, D. Y.; Belousov, S. I.; Kamyshinsky, R. A.; Orekhov, A. S.; Vasiliev, A. L.; Chvalun, S. N. Halloysite Nanotubes: Prospects in Electrorheology. *Express Polym Lett* **2018**, *12* (11), 958–965. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2018.82>.
- (158) Goswami, S.; Brehm, T.; Filonovich, S.; Teresa Cidade, M. Electrorheological Properties of Polyaniline-Vanadium Oxide Nanostructures Suspended in Silicone Oil. *Smart Mater Struct* **2014**, *23* (10). <https://doi.org/10.1088/0964-1726/23/10/105012>.
- (159) Bird, R. B.; Armstrong, R. C.; Hassager, O. *Dynamics of Polymeric Liquids. Volume 1. Fluid Mechanics.*; Wiley, 1987.
- (160) Laun, H. M.; Rady, M.; Hassager, O. Analytical Solutions for Squeeze Flow with Partial Wall Slip. *J Nonnewton Fluid Mech* **1999**, *81* (1–2), 1–15. [https://doi.org/10.1016/S0377-0257\(98\)00083-4](https://doi.org/10.1016/S0377-0257(98)00083-4).
- (161) Majhi, A.; Pardhi, T. K.; Deshpande, A. P. Analysis of Squeeze Flow of Fluids between Solid and Porous Surfaces. *International Journal of Multiphase Flow* **2015**, *68*, 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.ijmultiphaseflow.2014.10.007>.
- (162) McIntyre, E. Compression of Smart Materials: Squeeze Flow of Electrorheological and Magnetorheological Fluids, University of Michigan, 2008.
- (163) Hamrock, B. J.; Dowson, D. Isothermal Elastohydrodynamic Lubrication of Point Contacts: Part 3 - Fully Flooded Results. In *American Society of Mechanical Engineers (Paper)*; 1976; pp 264–275.
- (164) Hamrock, B.; Dowson, D. Isothermal Elastohydrodynamic Lubrication of Point Contacts: Part 1—Theoretical Formulation. *American Society of Mechanical Engineers (Paper)* **1977**, 223–228.

- (165) Hamrock, B. J.; Dowson, D. *Ball Bearing Lubrication. The Elastohydrodynamics of Elliptical Contacts.*; Wiley: New York, 1981. <https://doi.org/10.1115/1.3253193>.
- (166) Liang, J.-J.; Wei, J.-C.; Lee, Y.-L.; Hsu, S.; Lin, J.-J.; Lin, Y.-L. Surfactant-Modified Nanoclay Exhibits an Antiviral Activity with High Potency and Broad Spectrum. *J Virol* **2014**, *88* (8), 4218–4228. <https://doi.org/10.1128/jvi.03256-13>.