

UNIVERSIDAD DE COSTA RICA
SISTEMA DE ESTUDIOS DE POSGRADO

ELABORACIÓN DE UN LUBRICANTE POTENCIALMENTE BIODEGRADABLE DE
USO INDUSTRIAL A PARTIR DE QUITOSANO, ACEITE DE RICINO Y ADITIVOS
ANTIOXIDANTES DE ORIGEN NATURAL

Trabajo final de investigación aplicada sometido a la consideración de la Comisión del
Programa de Posgrado en Química para optar al grado y título de Maestría Profesional en
Química Industrial

MARCO ANTONIO CALVO DURÁN

Ciudad Universitaria Rodrigo Facio, Costa Rica

2023

DEDICATORIA

Dedico el presente trabajo a todas aquellas personas que contribuyeron de alguna manera con el mismo. Comenzando por mi tutor Francesco Pignani Boncinelli, que con sus cursos de teoría recibidos en la Maestría Profesional en Química Industrial me incentivaron a realizar este proyecto. A mis asesores Oscar Mario Rojas Carrillo y Jorge Chinchilla Cortés, muchísimas gracias por sus consejos y recomendaciones, a los 3, de corazón, ¡GRACIAS! por su paciencia, conmigo y con este TFIA.

A mi querido padre Marco Antonio Calvo Pineda, sin él, prácticamente hubiese sido imposible lograr la culminación de este proyecto, muchas gracias papi, ¡te amo!

AGRADECIMIENTO

Agradecer a mi madre Norma Durán Azofeifa y mi hermana Melissa Calvo Durán, por siempre aconsejarme y cuidarme.

A mi esposa Wendy Ortiz, por el apoyo y por no dejarme bajar los brazos en los momentos donde más complicado fue este proceso. Siempre me apoyaste. Te quiero mucho.

También quiero agradecer a todos aquellos profesores que conocí durante mi estancia en la UCR, de todos aprendí mucho. Gracias, Giselle Tamayo, Javier Carvajal, Antonio Monge y Max Chavarría (actual director del programa del posgrado).

Agradecimiento especial a Jonathan Víquez Chacón (Encargado Administrativo del Programa de Posgrado) por todo el apoyo brindado, gracias por su paciencia y amabilidad para guiarme en todo este proceso.

A todos los colaboradores de POLIUNA y LANAMME, piezas claves en este proyecto, muchísimas gracias para ambos laboratorios.

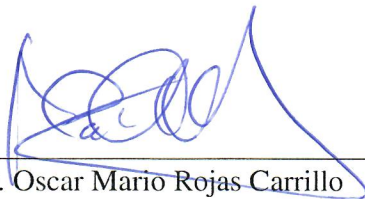
Este trabajo final de investigación aplicada fue aceptado por la Comisión del Programa de Posgrado en Química de la Universidad de Costa Rica, como requisito parcial para optar al grado y título de Maestría Profesional en Química Industrial



Dr. Julio Mata Segreda
**Representante de la Decana
Sistema de Estudios de Posgrado**



MBA. Francesco Pignani Boncinelli
Profesor Guía



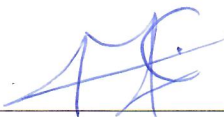
Dr. Oscar Mario Rojas Carrillo
Lector



MBA. Jorge Chinchilla Cortés
Lector



Dr. Max Chavarría Vargas
**Director
Programa de Posgrado en Química**



Marco Antonio Calvo Durán
Sustentante

TABLA DE CONTENIDO

DEDICATORIA	ii
AGRADECIMIENTO	iii
HOJA DE APROBACIÓN.....	iv
TABLA DE CONTENIDO	v
RESUMEN	viii
LISTA DE TABLAS	ix
LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE GRÁFICOS	xi
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xii
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Lubricantes	1
1.2. Elección de lubricante	2
1.3. Variables importantes de un lubricante industrial	3
1.3.1. Viscosidad	3
1.3.2. Coeficiente de fricción	5
1.4. Tipos de lubricantes	5
1.5. Funciones industriales de lubricantes	6
1.6. Aditivos	8
1.7. Industria de lubricantes industriales	11
1.7.1. Demanda mundial	11
1.7.2. Ventas de lubricantes por región	11
1.7.3. Principales usos de lubricantes industriales en el mundo	12
1.7.4. Empresas productoras de lubricantes	13

1.8. Industria nacional de lubricantes	14
1.9. Proceso de producción de lubricantes industriales	15
1.9.1. Uso de nuevos compuestos	16
1.9.2. Uso de polímeros como espesantes	17
1.10. Lubricantes biodegradables en la industria	17
1.11. Economía circular	19
1.12. Aprovechamiento de residuos	23
1.13. Quitina / quitosano	25
Capítulo II. MATERIALES Y MÉTODOS	28
2.1. Metodología aplicada para el cumplimiento del objetivo I	28
2.2. Metodología aplicada para el cumplimiento del objetivo II	28
2.2.1. Producción, modificación y caracterización del quitosano.	28
2.2.2. Formulación de la grasa lubricante prototipo	29
2.3. Metodología aplicada para el cumplimiento del objetivo III	30
2.4. Metodología aplicada para el cumplimiento del objetivo IV	30
Capítulo III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
3.1. Análisis de mercado	31
3.1.1. Análisis de oferta	31
3.1.2 Análisis de demanda	32
3.2. Formulación de la grasa lubricante prototipo	35
3.2.1. Producción de quitosano	35
3.2.2. Acilación del quitosano	37
3.2.3. Formulación de la grasa lubricante prototipo	39
3.3. Análisis reológico	40
3.4. Factibilidad técnica y viabilidad económica	42

3.4.1. Análisis de costos	42
Capítulo IV. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	45
ANEXOS	47
Anexo 1. Muestra de encuesta realizada en Ferretería EPA para análisis de mercado	47
Anexo 2. Pruebas de solubilidad del quitosano sin acilar con aceite de ricino	48
Anexo 3. Costos de la elaboración del cloruro de estearoilo, acilación de quitosano y formulación de la grasa lubricante como alternativa de proceso.....	48
REFERENCIAS.....	50

RESUMEN

En la actualidad, la tecnología de los lubricantes se enfoca hacia la protección del medio ambiente. Sin embargo, la mayoría de los actuales lubricantes de uso industrial están conformados por aceites minerales como matriz líquida y jabones metálicos como espesantes, que no resultan biodegradables y contaminan el medio ambiente si no se les da un debido tratamiento. Por ello, las actuales investigaciones se enfocan en producir formulaciones destinadas a maquinaria industrial que utilicen compuestos potencialmente biodegradables. Este proyecto propone una mezcla de aceite de ricino y macromoléculas de quitosano, procedente de los desechos del exoesqueleto de crustáceos, principalmente camarón, buscando una modificación química selectiva para que el lubricante sea biodegradable, estable en el tiempo y cumpla con las especificaciones industriales de viscosidad.

Los lubricantes biodegradables no han tenido un buen recibimiento en la industria porque la mezcla sufre deterioro de sus propiedades reológicas por oxidación espontánea, este ha sido el principal obstáculo para su implementación. El proyecto propone usar aditivos naturales que darán la estabilidad necesaria al lubricante para su uso industrial. Para ello, se propone hacer pruebas con el fin de demostrar su eficacia, comparando con lubricantes sintéticos comerciales, parámetros como: análisis de viscosidad y de estabilidad en la consistencia del lubricante a lo largo de un tiempo determinado. Se obtuvieron valores de viscosidad menores a la grasa comercial pero una estabilidad aceptable. Se realizó un análisis de mercado comprobando la poca oferta de este tipo de grasas lubricantes y la posibilidad de competir. Además, se realizó un perfil exploratorio, sobre las bases de la factibilidad técnica y la viabilidad económica.

Para lograr un efecto espesante del quitosano en el aceite de ricino, se decidió acilar la molécula. El análisis espectroscópico (IR y DSC) confirmaron haber cumplido esta modificación molecular.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de los lubricantes por sus diferencias constitutivas y procedencia....	1
Tabla 2. Viscosidades típicas de fluidos a 70 °F	3
Tabla 3. Funciones de los lubricantes y su descripción	7
Tabla 4. Porcentaje de pérdida de masa en el procesamiento industrial del camarón según la FEDEACUA	20
Tabla 5. Costos de materias primas para la síntesis	21
Tabla 6. Composición química proximal en porcentaje (m/m) en base seca del exoesqueleto de los crustáceos	24
Tabla 7. Oferta de grasas lubricantes en tres comercios diferentes en San José, Costa Rica	31
Tabla 8. Viscosidades obtenidas en el análisis reológico a diferentes SR de la grasa comercial y de la grasa prototipo.....	41
Tabla 9. Costos de producción para 10 kg de quitina	42
Tabla 10. Costos de producción para 10 kg de quitosano.....	43
Tabla 11. Costos de materiales necesarios para obtener 80 g de quitosano acilado	43
Tabla 12. Costos de materiales necesarios para obtener 400 g de grasa lubricante prototipo	44

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Viscosidad absoluta en ips de una variedad de fluidos utilizados para lubricación con su variación con la temperatura.....	4
Figura 2. Influencia de la velocidad en el coeficiente de fricción.....	5
Figura 3. Clasificación de aditivos para lubricantes industriales.....	9
Figura 4. Usos industriales de los tipos de lubricantes.....	12
Figura 5. Conversión de quitina en quitosano en medio alcalino a altas temperaturas.....	21
Figura 6. Estructura química de la quitina.....	25
Figura 7. Estructura química del quitosano.....	25
Figura 8. Reactor de POLIUNA utilizado en la conversión de quitina en quitosano.....	35
Figura 9. Lavados, neutralización y filtración del quitosano obtenidos.....	36
Figura 10. Proceso de secado en la estufa a 70 °C por un lapso de 24 horas.....	36
Figura 11. Representación de la reacción de acilación del quitosano en una mezcla de trietilamina y acetona.....	37
Figura 12. Sistema de acilación para el quitosano en el laboratorio.....	37
Figura 13. Comparación de espectros infrarrojos para quitosano y quitosanos acilados.....	38
Figura 14. Termogramas DSC para los tres quitosanos acilados.....	39
Figura 15. Sistema utilizado para la formulación de la grasa a base de quitosano acilado y aceite de ricino.....	40
Figura 16. Apariencia de la grasa prototipo en mes después de haber sido formulada y la apariencia de la grasa comercial fuera del recipiente.....	42

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Demanda de lubricantes a nivel mundial desde el año 2000 al 2017 en millones de toneladas métricas.....	11
Gráfico 2. Venta de lubricantes en millones de \$ por región para el 2016.....	12
Gráfico 3. Importaciones de lubricantes por región en miles de \$ en Costa Rica para los años 2016 al 2022.....	14
Gráfico 4. Exportaciones de lubricantes por región en miles de \$ en Costa Rica para los años 2015 al 2022.....	15
Gráfico 5. Importaciones de Aceite de Ricino por región en miles de \$ para Costa Rica de los años 2015 y 2021.....	16
Gráfico 6. Exportaciones de Aceite de Ricino y sus fracciones por región en miles de \$ para Costa Rica de los años 2015 y 2023.....	16
Gráfico 7. Género de consumidores de grasas lubricantes comerciales en EPA.....	32
Gráfico 8. Principal función de una grasa lubricante para consumidores encuestados.....	33
Gráfico 9. Conocimiento sobre componentes de una grasa lubricante comercial.....	33
Gráfico 10. Opinión sobre la principal propiedad a mantener de una grasa lubricante durante su uso.....	34
Gráfico 11. Principal criterio de elección para la compra de una grasa lubricante.....	34
Gráfico 12. Opinión de encuestados sobre la posibilidad de comprar una grasa lubricante elaborada con componentes biodegradables.....	35
Gráfico 13. Viscosidades obtenidas a diferentes SR para la grasa comercial y la grasa prototipo.....	41

LISTA DE ABREVIATURAS

DSC: *Diferencial Calorimétrico de Barrido*

TGA: *Análisis termogravimétrico*

SR: *Shear Rate*, velocidad de corte

PM: *peso molecular* (g/mol)

FTIR: *Espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier*

TM: *Toneladas métricas*

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

1.1. Lubricantes

El propósito de la lubricación consiste en reducir la fricción, el desgaste y el calentamiento de elementos de máquinas que se mueven uno con respecto al otro. Se define un lubricante como cualquier sustancia que, cuando se inserta entre las superficies móviles, logra estos propósitos (Budynas & Keith Nisbeth, 2008). La clasificación de los lubricantes resulta verdaderamente compleja, no solo porque cada día la gama de estos es mayor y más extensa, sino porque pueden agruparse según distintos sistemas. En la siguiente tabla se describe cada clasificación.

Tabla 1. Clasificación de los Lubricantes por sus diferencias constitutivas y procedencia

Diferencias constitutivas	Origen	Natural
		Sintético
	Estado físico	Gaseoso
		Líquido
		Pastoso o plástico
		Sólidos
	Composición química	Orgánicos
		Inorgánicos
	Componentes	Compuestos químicos
		Mezclas homogéneas
		Mezclas heterogéneas
	Consistencia	Viscosos
No viscosos		
Procedencia	Origen Animal	Sólidos
		Líquidos
		Pastosos
	Origen Vegetal	Sólidos
		Líquidos (<i>aceite ricino</i>)
		Pastosos
	Origen Mineral	Sólidos
		Líquidos
		Pastosos

Fuente: Crespo (2013).

1.2. Elección de lubricante

Desde el punto de vista económico, los gastos relativos a la lubricación no se limitan solo al costo del lubricante, si no que comprenden factores como:

1. Valor de los lubricantes (frecuencia de cambio).
2. Valor de los recambios o piezas a reponer, en función de la periodicidad de reemplazamiento o inutilización, que puede ser debida al desgaste, a la corrosión o a una combinación de ambos fenómenos.
3. Valor de las pérdidas de energía debidas a resistencias pasivas.
4. Valor de la mano de obra necesaria para los desmontajes y montajes de las piezas a reponer (indicadas en el segundo punto).
5. Valor de las pérdidas de producción como consecuencia de las paradas o detenciones de las máquinas, imputables a defectos de su lubricación (Crespo, 2013).

En una aplicación con instrumentos delicados, el control de la fricción es primordial. En otros casos, como para el corte de metales, el control de la temperatura puede ser lo más importante. Los lubricantes varían con respecto a su capacidad para realizar las diversas funciones que se les atribuyen. Los estudios se centran en los líquidos, aunque muchos gases y sólidos cumplen un papel muy importante en la lubricación industrial (O'Connor & Boyd, 1968).

Basándose en los siguientes principios relacionados con los requisitos de fricción, se puede seleccionar con mayor seguridad el lubricante ideal para determinado proceso:

1. La viscosidad y sus propiedades adhesivas permiten que un aceite se mantenga estable entre dos superficies en movimiento.
2. La viscosidad baja según la temperatura aumenta y viceversa.
3. Con una película de lubricante continua y de un grosor constante, la fricción fluida aumenta según aumenta la velocidad relativa de las superficies.

Con un aceite pesado no habrá contacto metálico y el aceite permanecerá limpio, ya que no habrá partículas metálicas que lo contaminen; sin embargo, la temperatura aumentará debido a la fricción interna de las partículas del lubricante y este aumento de temperatura puede ser considerable, tanto así que representa una pérdida de potencia. El calor a su vez

bajará la viscosidad del lubricante, la pérdida en potencia será menor (baja la fricción interna del aceite). Es posible llegar a un punto ideal de equilibrio en el que potencia, temperatura y viscosidad se mantengan constantes. Por ello, se podría concluir equivocadamente que el lubricante más pesado sería el deseado, pero este tendría una fricción interna muy alta y no cumpliría con el requisito de una fricción mínima para evitar pérdida de potencia. Con esto, el lubricante ideal será el más liviano con suficiente viscosidad para llevar la carga, pero no demasiada para evitar fricción interna o agarre (Petroleum, 1990).

1.3. Variables importantes de un lubricante industrial

1.3.1. Viscosidad

La viscosidad es una constante de proporcionalidad, se trata de un parámetro importante en la lubricación, mide la resistencia de fricción interna del fluido. En la gran mayoría de fluidos de lubricación, la razón de corte es una constante. Los fluidos que exhiben esta característica se conocen como *fluidos newtonianos*. La unidad de la viscosidad en el sistema inglés es libra-fuerza-segundo por pulgada cuadrada; esto es equivalente al esfuerzo o presión multiplicada por el tiempo. La unidad ips (inch-pound-second) se conoce como *reyn*, en honor a Sir Osborne Reynolds. La viscosidad absoluta se mide en pascal-segundo (Pa · s) en el sistema SI, que equivale a newton-segundo por metro cuadrado. Otra medida utilizada para viscosidad son Centipoises (centímetro-gramo-segundo) (Budynas & Keith Nisbeth, 2008).

Tabla 2. Viscosidades típicas de fluidos a 70 °F

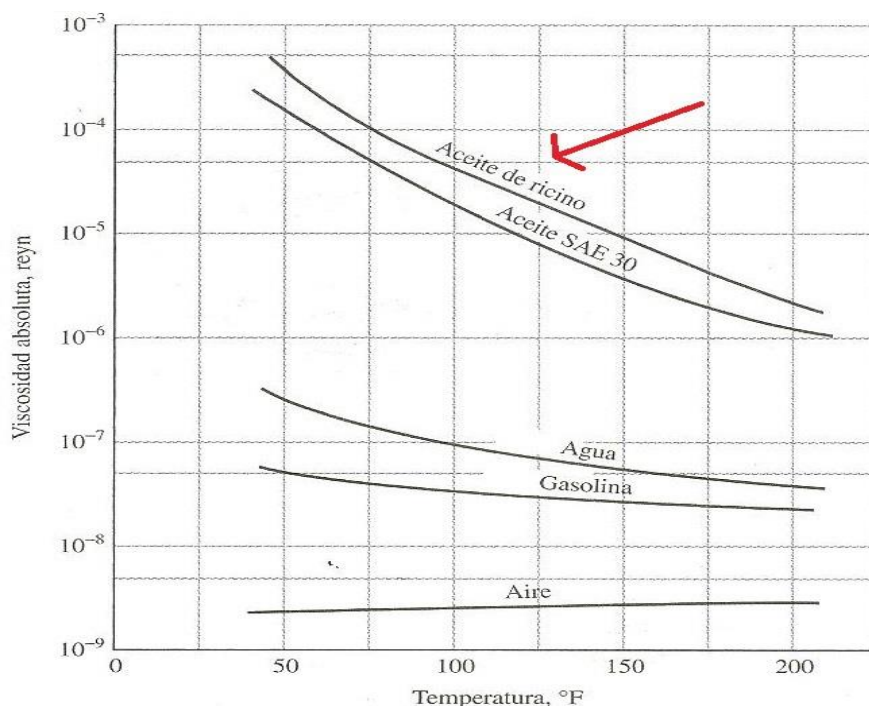
Fluido	Centipoises
Miel	1500
Aceite mineral SAE 50	800
Glicerina	500
Aceite mineral SAE 30	300
Aceite de oliva	100
Aceite mineral SAE 10	70
Agua	1
Aire	0.018

Fuente: O'connor & Boyd (1968).

La temperatura es un factor que influye directamente en la viscosidad de un lubricante. Asimismo, la viscosidad es proporcional a la raíz cuadrada de su temperatura absoluta. Este fenómeno se da solamente en los lubricantes gaseosos y líquidos (ver Figura 1). Los gases aumentan su viscosidad con la temperatura. Esto se debe principalmente a que se aumenta la agitación o movimiento de las moléculas y, además, los toques o roces con actividad y fuerza a las demás moléculas contenidas en dicho gas, por lo tanto, es mayor la unidad de contactos en una unidad de tiempo determinado.

En líquidos, la viscosidad disminuye con el aumento de su temperatura, ya que tendrán mayor tendencia al flujo y, en consecuencia, tienen índices o coeficientes de viscosidad bajos o que tienden a disminuir, además disminuye su densidad. En gases y líquidos, el aumento de presión hace que aumente la viscosidad (ver Tabla 2) (Mott, 2006).

Figura 1. Viscosidad absoluta en ips de una variedad de fluidos utilizados para lubricación, con su variación con la temperatura



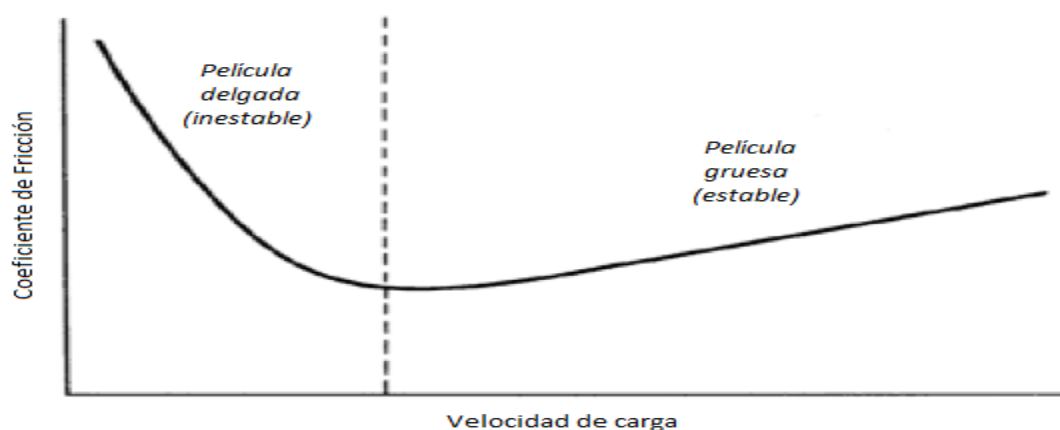
Fuente: Budynas y Keith Nisbeth (2008).

En la figura 1, se observa cómo el aceite de ricino disminuye su viscosidad absoluta con el aumento de temperatura.

1.3.2. Coeficiente de fricción

También llamado *pérdida mínima de potencia parásita* (Budynas & Keith Nisbeth, 2008), vincula la oposición al deslizamiento que ofrecen las superficies de dos cuerpos en contacto según la intensidad del apoyo mutuo que experimentan. Es un coeficiente adimensional que, usualmente, se representa con la letra griega μ . El coeficiente de fricción es característico de cada par de materiales en contacto; no es una propiedad intrínseca de un material aislado. Depende de factores como la temperatura, el acabado de las superficies, la velocidad relativa entre las superficies, entre otros. La naturaleza de este tipo de fuerza está ligada a las interacciones de las partículas microscópicas de las dos superficies implicadas (Mott, 2006).

Figura 2. Influencia de la velocidad en el coeficiente de fricción



Fuente: Petroleum (1990).

1.4. Tipos de lubricantes

Otra forma de clasificar los lubricantes es según las condiciones en que se van a aplicar.

- 1.4.1. *Hidrodinámica*: también llamada *película completa* o *fluida*, se presenta cuando las superficies de soporte de carga de la máquina se encuentran separadas por una película de lubricante relativamente gruesa, para prevenir el contacto de metal con metal y que la estabilidad que se obtiene de esta manera pueda explicarse mediante las leyes de la mecánica de fluidos (Budynas & Keith Nisbeth, 2008).

- 1.4.2. Hidroestática: se obtiene al introducir el lubricante, ya sea de aire o agua, en el área de soporte de carga a una presión suficientemente alta para separar las superficies con una película de lubricante relativamente gruesa (Budynas & Keith Nisbeth, 2008).
- 1.4.3. Elastohidrodinámica: es el fenómeno que ocurre cuando se introduce un lubricante entre las superficies en contacto rodante (Budynas & Keith Nisbeth, 2008).
- 1.4.4. Límite: cuando hay un área de contacto insuficiente, una caída de la velocidad de la superficie móvil, una reducción de la cantidad de lubricante que se suministra al cojinete o un incremento de la temperatura del lubricante, provocan una disminución de la viscosidad y evitan la acumulación de una película suficientemente gruesa para la lubricación de una película completa (Budynas & Keith Nisbeth, 2008).
- 1.4.5. De película sólida: cuando los cojinetes necesitan trabajar a temperaturas extremas, se deben usar lubricantes sólidos, como grafito o bisulfuro de molibdeno, ya que los aceites minerales ordinarios no resultan adecuados (Budynas & Keith Nisbeth, 2008).

1.5. Funciones industriales de lubricantes

El principal propósito de los lubricantes es reducir la fricción y minimizar el desgaste. La mayoría de los lubricantes están basados en aceites y aditivos que se utilizan para mejorar las propiedades. En la Tabla 3 se citan las diferentes funciones de los lubricantes.

Tabla 3. Funciones de los lubricantes y su descripción.

Función	Descripción
Control de fricción	Controlar la fricción en condiciones de película fluida a través del efecto de su viscosidad en el espesor de la película y las pérdidas de energía. A medida que aumenta el número de contactos metal con metal, la viscosidad y la naturaleza química se vuelve menos importante.
Control de desgaste	El desgaste abrasivo es causado por partículas sólidas que entran en el área entre las superficies lubricadas y erosionan físicamente la superficie. Para causar desgaste, la partícula debe ser más grande que el espesor de la película de aceite y más dura que las superficies.
Control de temperatura	La temperatura de lubricación es directamente proporcional al trabajo realizado para mover las partes entre sí y a la temperatura ambiente.
Controlar la corrosión	El papel de un lubricante en el control de la corrosión es doble. Cuando la maquinaria está activa o cuando está inactiva.
Aislar (eléctrico)	En aplicaciones especializadas, puede actuar como un aislante eléctrico en transformadores y equipos de computación. El aceite aislante eléctrico ideal es el no viscoso con un punto de inflamación mayor de 149 °C.
Transmisión de potencia	Se utiliza lubricación hidráulica para transmitir fuerza y movimiento. El fluido utilizado debe: a) potenciar la transmisión con pérdida mínima, b) lubricar las piezas móviles y c) proteger metales contra la corrosión.
Amortiguar el choque	La más familiar es la transferencia de energía mecánica en los amortiguadores de automóviles. La vibración u oscilación de la carrocería del automóvil hace que un pistón se mueva hacia arriba y hacia abajo en un cilindro cerrado de fluido.
Eliminar los contaminantes	En motores se emplean aditivos detergentes-dispersantes para suspender la contaminación y transportarla desde el cárter hasta un filtro diseñado para eliminar las partículas más grandes que provocan desgaste.
Formar un sello (grasa)	Se emplean cuando la retención es un problema y el autosellado es importante. Esto ayuda a mantener los contaminantes fuera.

Fuente: O'connor & Boyd (1968).

Cuando se va a escoger un lubricante con base en su función específica, se deben analizar las propiedades generales de las diferentes opciones, clasificando cada propiedad como mala, mediana, buena o excelente, una vez realizado este análisis se escoge el lubricante “ideal” para la tarea específica. Las propiedades son:

1. Volatilidad.
2. Viscosidad-temperatura.
3. Resistencia a la oxidación.
4. Estabilidad térmica.
5. Resistencia a hidrolisis.
6. Resistencia al fuego.
7. Efectos de solventes.
8. Solubilidad en productos sintéticos.
9. Compatibilidad con agregar aditivos.

Es casi imposible que un solo lubricante cumpla con todas las prioridades, pero el de mejor calificación en estos rubros deberá ser el escogido (Crespo, 2013). Una vez que el lubricante cumplió su función se puede reciclar para generar energía. En Taiwán, reciclan rutinariamente: madera, aceite de cocina, plástico, lubricantes y caucho como combustibles auxiliares en las plantas eléctricas. Estos hallazgos pueden ser extrapolados para su uso en otros países (Chen, 2018).

Cabe destacar que existen tipos de lubricantes para fármacos, principalmente para sistemas hidrófilos. Los lubricantes pueden ejercer cuatro funciones: a) reducir la fricción entre partículas durante la compresión y compactación, b) reducir la fricción con el troquel, c) evitar la adherencia al troquel y d) mejorar el avance de la formulación por la máquina y por la troqueladora (Aulton, 2004).

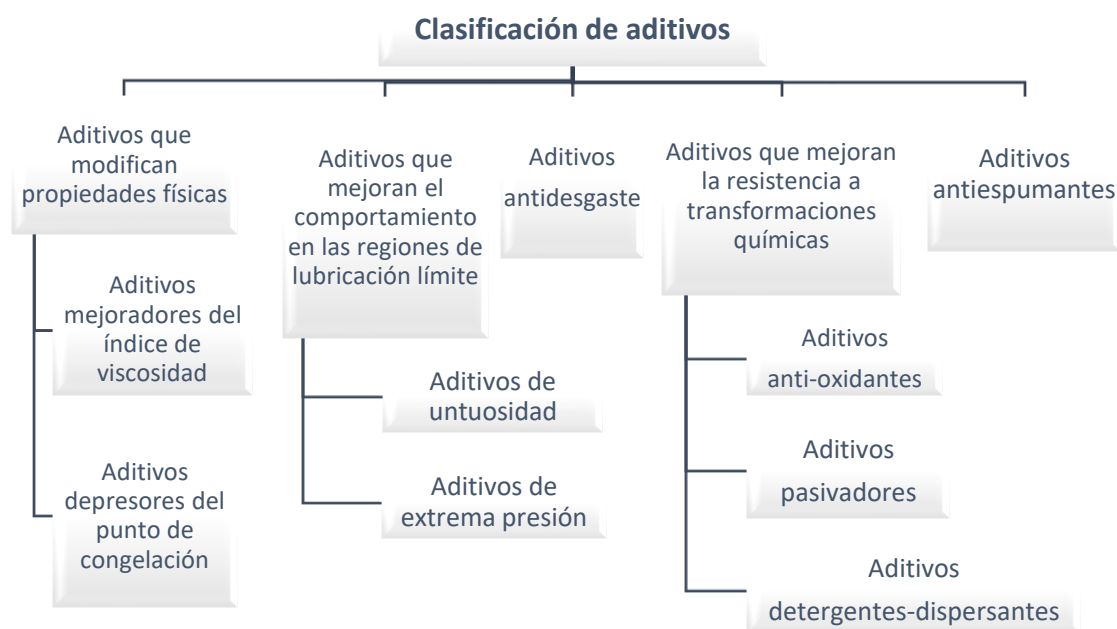
1.6. Aditivos

Las condiciones de servicio de un sistema mecánico pueden ser lo suficientemente moderadas como para que un lubricante de origen mineral (aceite de petróleo) bien refinado sea capaz de ejercer su función durante períodos de tiempo razonablemente elevados, sin temor a deterioros anormales del material. Sin embargo, los rápidos desarrollos experimentados en el campo de motores de explosión y en el diseño de la maquinaria industrial, con su continua tendencia a transmitir potencias cada vez mayores por medio de mecanismos cada vez más pequeños han ido imponiendo crecientes cargas a los lubricantes.

Las elevadas temperaturas, presiones y velocidades a que suelen estar sometidos provocan que, rara vez, estos aceites logren soportar las exigencias que se les demandan, por lo que se hace necesario incorporar productos capaces de modificar ciertas características al lubricante que le permitan cumplir su función por más tiempo. Dichos productos químicos, que se agregan generalmente en pequeñas cantidades, para mejorar el comportamiento de un aceite, en relación con una determinada aplicación, se llaman: *aditivos* (Crespo, 2013, p. 97).

Los aditivos, por tanto, mejoran los parámetros de rendimiento del lubricante, potencian las propiedades existentes suprimiendo las que no sean válidas o introduciendo nuevas propiedades que optimizan la eficacia del lubricante o aceite. Asimismo, evitan la oxidación del aceite, ralentizan los efectos negativos como el desgaste o el bloqueo de filtros y mejoran la fluidez del aceite. En un lubricante, la proporción de aditivos suele estar en el 15-30% del volumen del aceite formulado. Estos compuestos pueden ser orgánicos o inorgánicos y estar disueltos o sólidos en el aceite (Dakolub, 2018).

Figura 3. Clasificación de aditivos para lubricantes industriales



Fuente: Crespo (2013).

En la industria de lubricantes, los aditivos son muy importantes. Con respecto a los productos biodegradables, los más utilizados son los antioxidantes. En el campo de los productos naturales, un antioxidante puede definirse como cualquier compuesto capaz de

prevenir o retardar la oxidación de un sustrato o molécula biológica iniciado por cualquier compuesto reactivo, ya sea radicales libres u otras especies que sean capaces de iniciar o inducir la oxidación de cualquier sustrato (Galeno, Álvarez Diduk, Ramírez Silva, Alarcón Ángeles & Rojas Hernández, 2009). Desde un punto de vista más amplio, son las moléculas capaces de reducir los fenómenos de oxidación, pueden actuar a través de diferentes mecanismos y clasificarse como:

- Antioxidantes primarios o eliminadores de radicales que rompen cadenas.
- Antioxidantes secundarios o secuestradores de oxígeno y descomponedores de peróxido.
- Antioxidantes terciarios o que actúan a través de una combinación de las funcionalidades de ambos.

En resumen, cualquier sustancia capaz de prevenir o humedecer la oxidación independientemente del mecanismo de acción se considera un potencial antioxidante. El uso de antioxidante como aditivo en proporciones catalíticas puede ayudar a prevenir los procesos oxidativos a los que suelen estar sujetos los lubricantes. Se han realizado numerosos intentos para mejorar la estabilidad oxidativa de los aceites vegetales con fines industriales mediante el uso de aditivos antioxidantes sintéticos, es decir, hidroxianisol butilado (BHA), hidroxitolueno butilado (BHT), terc-butilhidroquinona (TBHQ) o 4,4'-metileno bis (2,6-di-terc-butilfenol) (MBP) (Dunn, 2005).

Para cumplir con los criterios de la química verde, una opción ideal es seleccionar compuestos antioxidantes que pertenezcan a la familia de productos naturales. Actualmente, muchos compuestos de origen natural se usan en la fabricación de formulaciones lubricantes biodegradables. Por ejemplo, el α -tocoferol, el propil galato y el palmitato de ascorbilo se probaron previamente como antioxidantes en varios aceites vegetales y se compararon con los antioxidantes sintéticos más tradicionales como la MBP, lo que resultó en una actividad antioxidante comparable en algunos casos (Quinchia, Delgado, Valencia, Franco & Gallegos, 2011). También se ha demostrado una eficacia similar del galato de propilo y el BHA como antioxidantes en las formulaciones de biodiésel obtenidas a partir del aceite de soja, con BHA que muestra ventaja en cargas más altas. En general, se puede deducir que el galato de propilo es un compuesto natural bien probado con una efectividad comparable a la de los

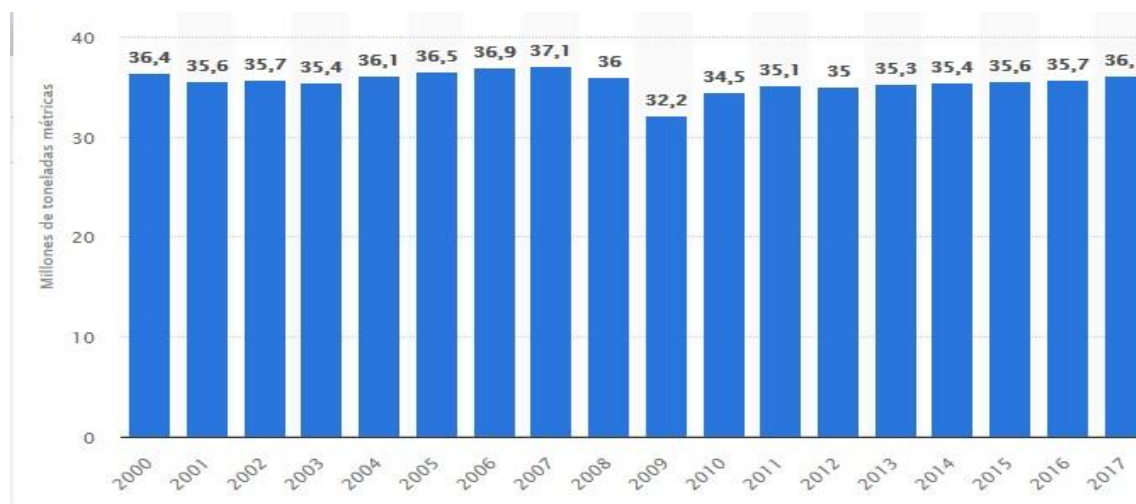
antioxidantes sintéticos convencionales. Se puede esperar que productos naturales que poseen diferentes actividades de antioxidante, incluidos varios derivados de la familia del estilbeno (Schultz, Hubbard Jr, Jin, Fisher & Nicholas, 1990), puedan ser utilizados como posibles agentes antioxidantes que retardan los fenómenos de oxidación en grasas lubricantes (Valgimigli & Pratt, 2012).

1.7. Industria de lubricantes industriales

1.7.1. Demanda mundial

La industria de lubricantes en el mundo ha presentado un crecimiento constante desde el año 2009; ha alcanzado valores de 32.2 toneladas métricas, luego de la crisis de ese año, ha aumentado su producción y se espera que para el 2023 alcance los valores de los años anteriores.

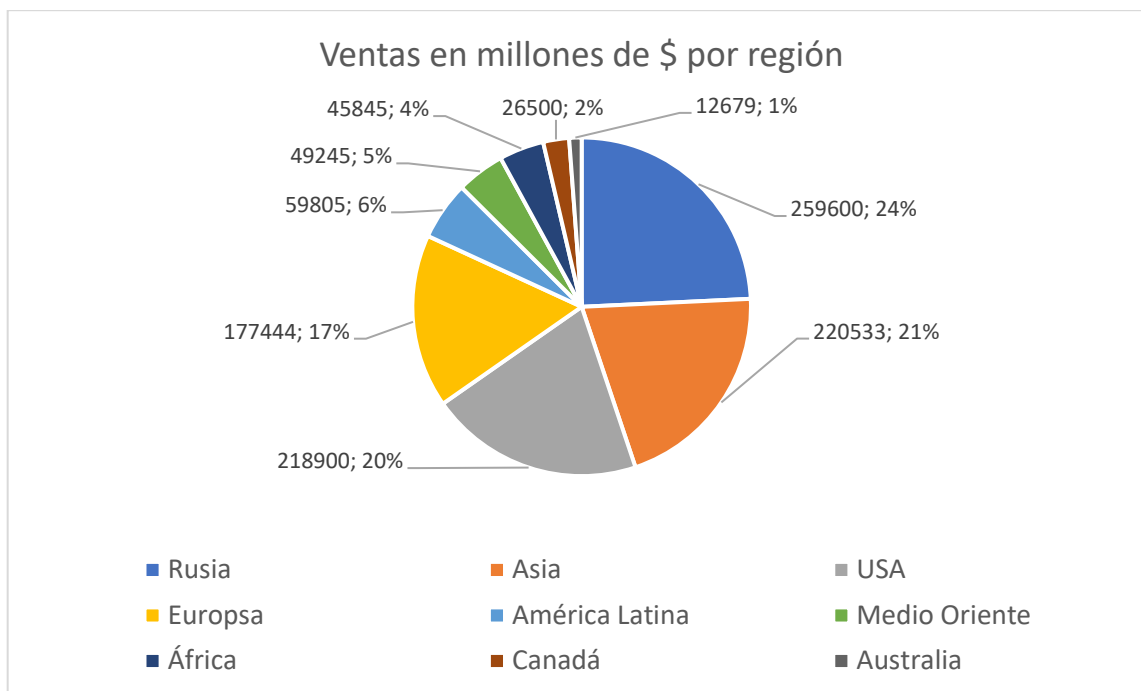
Gráfico 1. Demanda de lubricantes a nivel mundial desde el año 2000 al 2017 en millones de toneladas métricas



Fuente: Baron (2018).

1.7.2. Ventas de lubricantes por región

Rusia es el país que gana más debido a la venta y exportación de lubricantes, lo sigue Asia y USA en segundo y tercer lugar respectivamente. Para nuestro mercado, América Latina, se concluye que es una región que puede crecer mucho más en la venta y producción de lubricantes.

Gráfico 2. Ventas lubricantes en millones de \$ por región para el 2016

Fuente: Baron (2018).

1.7.3. Principales usos de lubricantes industriales en el mundo

Los lubricantes tienen diversos usos en la industria; en el mundo y en proporción, el transporte requiere que la tecnología de los lubricantes vaya de la mano a la innovación de los nuevos equipos (aviones, vehículos, entre otros) y, así, poder hacerles frente a las nuevas exigencias del mercado.

Figura 4. Usos Industriales de los tipos de lubricantes

Fuente: Serna y Barrera (2017).

1.7.4. Empresas productoras de lubricantes

En 2016, la compañía Shell Lubricants siguió liderando el mercado de lubricantes en el mundo, con el 11,6% según el informe de la Industria Global de Lubricantes: Análisis y Evaluación del Mercado en 2016 realizado por Kline & Company. Este es el décimo año consecutivo en el que la compañía de energía ha sido elegida número uno entre los proveedores globales de lubricantes. En el 2015, Shell vendió entre 4.400 y 4.600 kilotoneladas de lubricante. El 36% de dichas ventas fue a consumidores del sector de la automoción, un 34% se destinaron a usos industriales y el 30% restante correspondió al segmento comercial del sector. Los nuevos productos Shell Helix Ultra con tecnología Pureplus desde su lanzamiento en el 2014 han registrado un crecimiento de dos dígitos y ya están disponibles en más de 100 mercados en todo el mundo. Según Francisco Esteban, director comercial de Lubricantes de Shell España:

Este hecho constituye un gran logro para Shell Lubricants si tenemos en cuenta que nos movemos en un entorno marcado por la alta competencia. Este éxito se debe a que somos una empresa con una fuerte orientación hacia el cliente, que destaca por la continua innovación en productos y servicios, el liderazgo tecnológico y un equipo humano muy competitivo. Al mismo tiempo, hemos ido invirtiendo en mejorar y ampliar nuestra cadena de distribución de primera categoría, para alinearla con los patrones de demanda a nivel global. Nuestro objetivo para el futuro pasa por continuar desarrollando una colaboración cercana, tanto con los consumidores como con la industria que dé como resultado soluciones innovadoras e integradas, que se ajusten a las demandas cambiantes de los consumidores y a las oportunidades que presenta la transición del modelo energético actual, basado en energías convencionales, a uno más sostenible enfocado en el uso de energías renovables (Marsteller, 2016, párr. 3).

Huibert Vigeveno, vicepresidente ejecutivo de Shell Global Commercial (incluidos Lubricantes Shell) dijo:

Nuestros productos se encuentran en una sólida senda de crecimiento en todos los mercados que operamos. Estamos haciendo importantes inversiones en nuestra

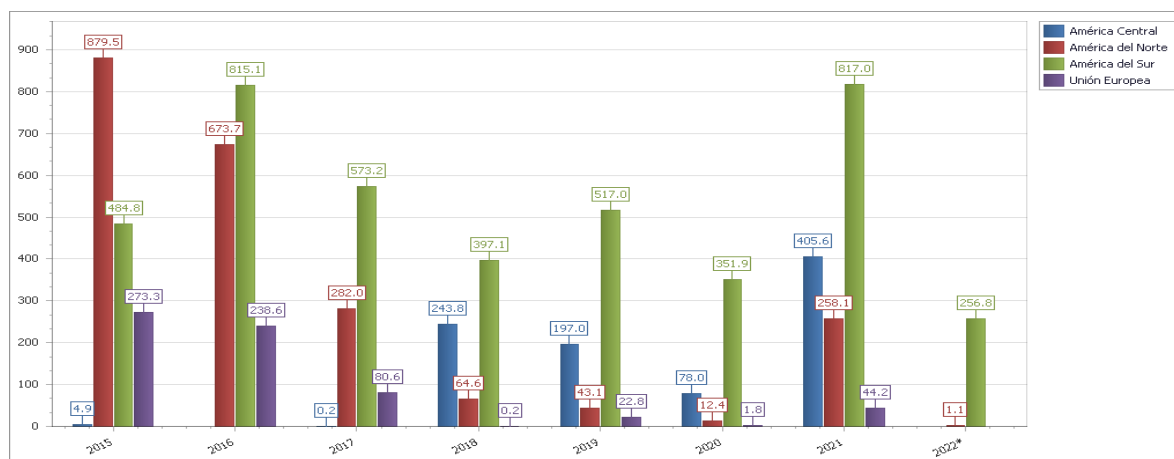
cartera de marcas, productos y servicios para desarrollar aún más las capacidades de nuestra cadena de suministro a nivel mundial. Continuamos evolucionando para enfrentar las oportunidades y desafíos de un entorno empresarial acelerado, mientras nos enfocamos en el desarrollo de alianzas genuinas, el desarrollo de soluciones centradas en el cliente y la innovación a través de la investigación y la tecnología (Michelini, 2017, párr. 3).

Existen otras productoras de lubricantes que no llegan a desplazar a Shell como líderes pero que producen una gran cantidad de lubricantes.

1.8. Industria nacional de lubricantes

La demanda de lubricantes en Costa Rica en los últimos años, como se observa en los Gráficos 3 y 4, se satisface prácticamente en su totalidad por importaciones desde América del Norte (2015 y 2016) y América del Sur (2015 al 2022)

Gráfico 3. Importaciones de Lubricantes por región en miles de \$ en Costa Rica para los años del 2016 al 2022

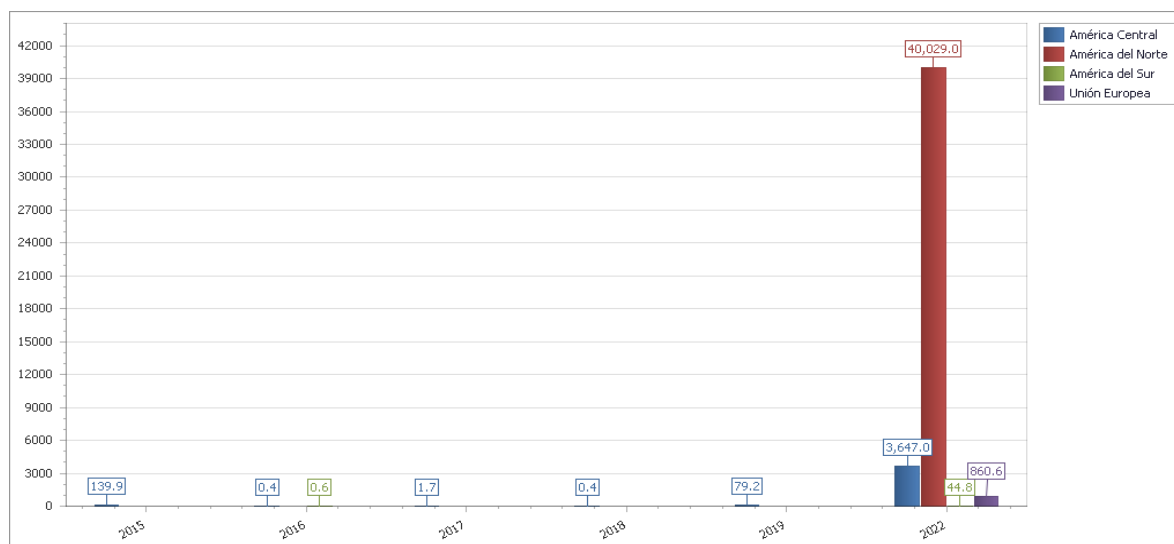


Fuente: PROCOMER (2023).

Si se comparan los valores en miles de \$ de lo que gasta el país importando aceites lubricantes versus los que genera por exportación de lubricantes es bastante considerable la diferencia. Según PROCOMER lo que se exporta a otros países, principalmente centroamericanos, es un aceite lubricante elaborado mezclado con algún aditivo que le da un valor extra al lubricante. Como se observa en el Gráfico 4, PROCOMER no publicó datos

para los años 2020 y 2021, también se observa un incremento considerable para las exportaciones hacia América del Norte en el 2022.

Gráfico 4. Exportaciones de lubricantes por región en miles de \$ de Costa Rica para los años del 2015 al 2022



Fuente: PROCOMER (2023).

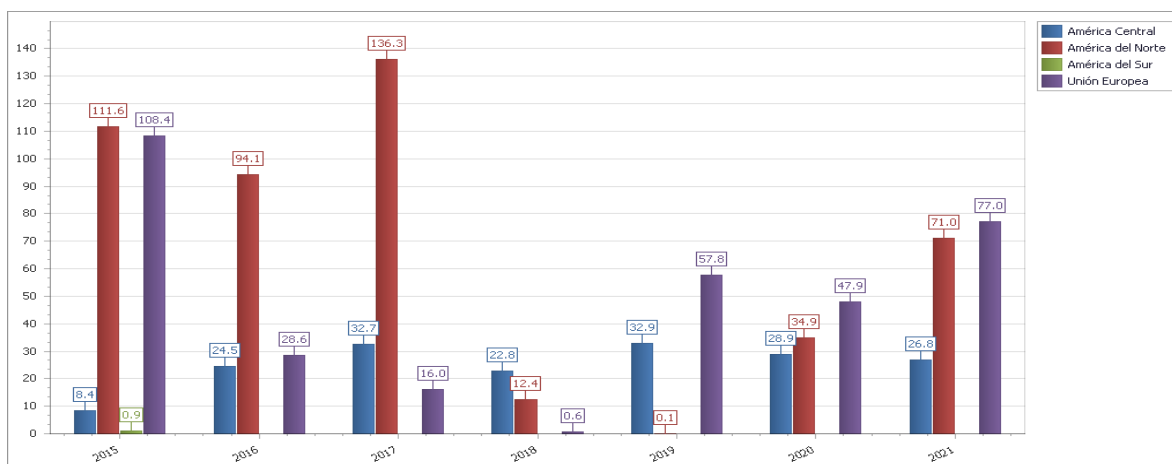
1.9. Proceso de producción de lubricantes industriales

El proceso para producir lubricantes industriales es bastante sencillo; consiste en la mezcla de los componentes (aceites como matriz líquida o componente oleoso y jabones metálicos como espesantes) según la función específica del lubricante. El aceite de ricino, conocido como aceite de castor (*castor oil*) se obtiene a partir de las semillas de la planta *Ricinus communis*, que contienen aproximadamente un 40-50% del peso del aceite; a su vez, este contiene el 70-77% de los triglicéridos del ácido ricinoleico. A diferencia de las propias semillas, no es tóxico, es una sustancia con un elevado contenido de ácido ricinoleico, que es único entre los aceites naturales. Posee una elevada viscosidad, incluso cuando está caliente, lo cual retarda la sedimentación, su carácter graso aporta brillo y emoliencia, aunque una cantidad excesivamente alta ocasiona resistencia al deslizamiento y una película grasienta desagradable. Se ha utilizado en una proporción hasta de 50%, pero probablemente la cantidad adecuada es aproximadamente 25% (Wilkinson & Moore, 1990).

Como la tendencia del país es importar lubricantes más que producirlos, el aceite de ricino no es la excepción y como se observa en los gráficos 5 y 6, según PROCOMER existe

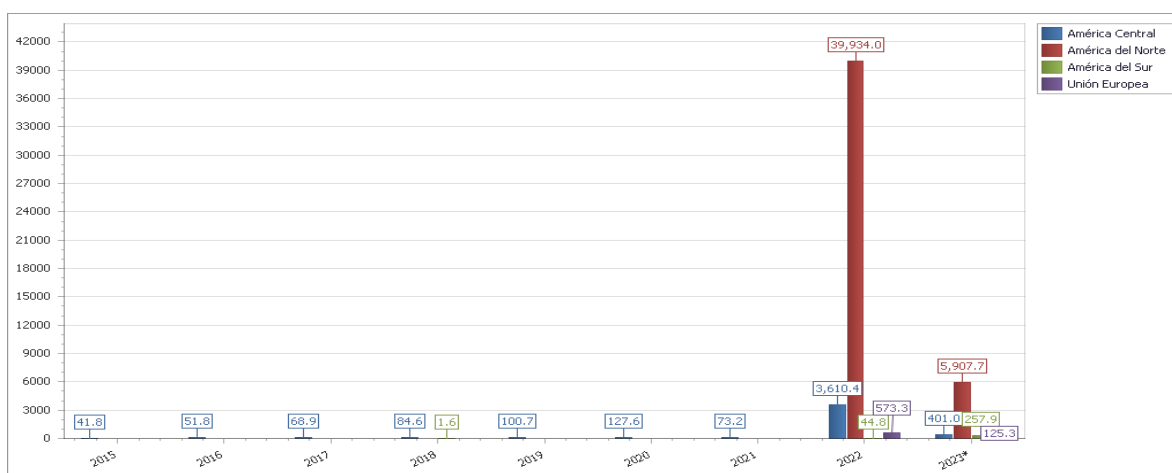
una gran diferencia de miles de \$ entre la cantidad importada y exportada de aceite de ricino y sus fracciones.

Gráfico 5. Importaciones de Aceite de Ricino por región en miles de \$ para Costa Rica de los años 2015 y 2021



Fuente: PROCOMER (2023).

Gráfico 6. Exportaciones de Aceite de Ricino y sus fracciones por región en miles de \$ para Costa Rica de los años 2015 y 2023



Fuente: PROCOMER (2023).

1.9.1. Uso de nuevos compuestos

Algunos estudios revelan el descubrimiento de una semilla oleaginosa que produce ácidos grasos de ciclopropano, una nueva materia prima industrial. La naturaleza contiene cientos de ejemplos de especies de plantas que acumulan ácidos grasos inusuales en semillas

de triacilglicerolos (TAG). Aunque los genes metabólicos lipídicos se han clonado a partir de varias especies de plantas exóticas, los mecanismos subyacentes que controlan la producción de nuevas especies de TAG aún no se conocen bien. Una de estas clases de ácidos grasos inusuales contiene funciones de ciclopropano o ciclopropeno en cadena que confieren propiedades químicas y físicas (viscosidad) útiles en la síntesis de lubricantes, recubrimientos y otros tipos de materiales de alimentación industriales valiosos (Shockey, Kuhn, Chen, Cao, Freeman & Mason, 2018).

1.9.2. Uso de polímeros como espesantes

Una aplicación industrial es impregnar las superficies porosas de los envases con un lubricante líquido, estas presentan una histéresis de ángulo de contacto mínima con líquidos de prueba inmiscibles, lo que las hace ideales como materiales de auto limpieza. En lugar de desbastar un sustrato sólido, una opción cada vez más popular es usar un polímero absorbente como material “poroso”. Sin embargo, hasta la fecha, las opciones de polímeros se han limitado a unos muy costosos a base de silicona o conjuntos complejos de multicapas en superficies funcionales. Existen películas de polímeros a base de hidrocarburos, como el polietileno, que se pueden impregnar de manera estable con aceites vegetales químicamente compatibles, sin requerir ningún tratamiento de superficie. Estas películas a base de hidrocarburos impregnados con aceite exhiben una histéresis de ángulo de contacto mínima para una amplia variedad de productos de prueba que incluyen agua. Estas películas impregnadas de aceite permanecen resbaladizas incluso después de varias semanas de estar sumergidas en agua, lo que demuestra su extrema durabilidad (Mukherjee, Habibi, Rashed, Berbert, Shi & Boreyko, 2018).

1.10. Lubricantes biodegradables en la industria

La oxidación espontánea es uno de los principales inconvenientes para el uso industrial de lubricantes ecológicos a base de aceite vegetal. Una síntesis rápida y fácil es utilizar diferentes moléculas pertenecientes a la familia del estilbeno que, junto con productos derivados de fuentes naturales con capacidad antioxidante, se han probado como aditivos para mejorar la estabilidad oxidativa del lubricante.

Asimismo, las dispersiones tipo gel se caracterizaron mediante análisis termogravimétrico, temperatura de inicio de oxidación y mediciones reológicas. Resultados preliminares demuestran que estos antioxidantes retrasan la oxidación de las dispersiones de tipo gel a base de quitosano N-acilado. Sin embargo, la actividad antioxidante es más relevante en el caso de galato de propilo y palmitato de ácido ascórbico y no tan importante en la familia de los derivados del estilbeno. Por otro lado, la adición de cualquier antioxidante no afecta cualitativamente la respuesta reológica, pero inesperadamente puede modificar significativamente los valores de las funciones termogravimétricas. El retraso de las reacciones de oxidación se produce empleando exclusivamente componentes derivados de recursos naturales, estas formulaciones son ambientalmente aceptables en su conjunto y potencialmente empleadas en aplicaciones industriales específicas (González *et al.*, 2016).

Se han realizado más estudios que involucran el aceite de ricino, un aceite proveniente de la palma africana, muy utilizado en la industria de lubricantes y quitosano (CS) trabajando en conjunto para funciones específicas. Se investigó la hidrólisis catalizada del aceite de ricino por *Candida rugosa lipase* (CRL) inmovilizada en Fe_3O_4 /CS magnético activado con glutaraldehído. El Fe_3O_4 magnético se prepara mediante un método hidrotérmico y se recubre con quitosano. A continuación, el CRL se inmoviliza en Fe_3O_4 /CS utilizando glutaraldehído como reactivo de reticulación. El Fe_3O_4 / CS / CRL preparado se confirma mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y otras técnicas como espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) y análisis termogravimétrico (TGA). Las condiciones de reacción óptimas para la hidrólisis del aceite de ricino por el catalizador heterogéneo de Fe_3O_4 / CS / CRL son una relación agua / aceite de 1.60: 1, pH de 7.05, temperatura de reacción de 34 ° C y una concentración de lipasa de 3.27%. En estas condiciones, la conversión de hidrólisis del aceite de ricino alcanzó el 46,81%. Además, la lipasa inmovilizada mostró una alta estabilidad sin pérdida apreciable en su actividad después de tres ciclos consecutivos. La alta conversión de la hidrólisis del aceite de ricino indica que el Fe_3O_4 / CS / CRL tiene potencial para usarse en la preparación de ácido ricinoleico a partir de aceite de ricino. El ácido ricinoleico tiene el potencial de ser utilizado en la tinta de impresión como pigmento y dispersante de tinte, plastificantes, surfactantes, lubricantes y otros productos valiosos (Zhao *et al.*, 2018).

En otros estudios, se introdujeron dispersiones aciladas de gel de quitosano en aceite de ricino como alternativas prometedoras y ecológicas a las grasas lubricantes tradicionales, en las que este biopolímero modificado proporcionó las propiedades espesantes, en lugar de los conocidos jabones metálicos, mientras que el aceite de ricino era utilizado como aceite base biodegradable. Como se mencionó anteriormente, uno de los principales inconvenientes de los aceites vegetales para actuar como lubricantes eficientes y efectivos es la pobre estabilidad oxidativa. A pesar de que los aditivos generalmente se incluyen en pequeñas proporciones, el desarrollo de aditivos multifuncionales verdes para formulaciones lubricantes también ha recibido atención especial para mejorar las propiedades específicas de los aceites base derivados de aceites vegetales, la estabilidad termo-oxidativa entre ellos (González *et al.*, 2016).

1.11. Economía circular

En Costa Rica, las instituciones gubernamentales y las empresas privadas han apostado a la sustentabilidad, de ahí que implementen procesos amigables con el ambiente para obtener insumos o productos (Procesos amigables con el ambiente, 4 de febrero de 2016). La oferta de productos y servicios se basa en cuatro compromisos principales: las personas, la comunidad, el desarrollo y el ambiente. Los productos inician con la búsqueda y generación de materias primas cada vez más amigables con el ambiente, el desarrollo constante de nuevas formulaciones con menor impacto y mayor rendimiento. Se distribuyen en presentaciones concentradas para disminuir el consumo de agua durante su proceso productivo, el uso de plástico en su envasado y la generación de emisiones durante su transporte.

La economía circular pretende conseguir que los productos, componentes y recursos en general mantengan su utilidad y valor en todo momento. Este concepto distingue entre ciclos técnicos y biológicos. Desde esta óptica, la economía consiste en un ciclo continuo de desarrollo positivo que conserva y mejora el capital natural, optimiza el uso de los recursos y minimiza los riesgos del sistema al gestionar una cantidad finita de existencias y unos flujos renovables. Además, funciona de forma eficaz en todo tipo de escala.

Dentro de este contexto, la valorización de residuos para la generación de materiales con un valor agregado que pueda cumplir una función particular es un tema de potencial

interés. En particular el cultivo de camarón es una industria que genera un porcentaje considerable de residuos. Se estima que la producción mundial de camarón es de 660 200 TM por año, de las cuales cerca de 192 000 TM corresponde a Asia y 462 000 TM para América Latina (Rodríguez, 1998). La industria procesadora de mariscos (camarón, cangrejos y otros) es altamente generadora de desechos sólidos debido a que del 75% - 85% del peso vivo de estos son desechos (conchas, cabezas y patas) que contaminan el medio ambiente y se convierten en una carga económica para las industrias procesadoras porque su eliminación es problemática y costosa (Gildberg & Stenberg, 2001). Los residuos del procesado del marisco contienen en general un 14-35% de quitina asociada con proteínas (30-40%), lípidos, pigmentos y depósitos de calcio (30-50%). Por tanto, se estima una producción mundial anual de quitina en los residuos de unas 120 000 toneladas (Mármol & Páez, 2011). Como se aprecia en la tabla 4, los principales volúmenes no aprovechados pueden variar entre un 15% a un 70%, según el tipo de producto. Estos residuos generalmente son dispuestos en vertederos, lo cual genera problemas de contaminación debido a la descomposición de la materia orgánica. Esta descomposición genera malos olores, enfermedades, eutrofización de los mantos de agua y un incremento de la carga orgánica. Según la Federación Colombiana de Acuicultores (FEDEACUA) en el procesamiento industrial del camarón se pierden los siguientes porcentajes:

Tabla 4. Porcentaje de pérdida de masa en el procesamiento industrial del camarón según la FEDEACUA

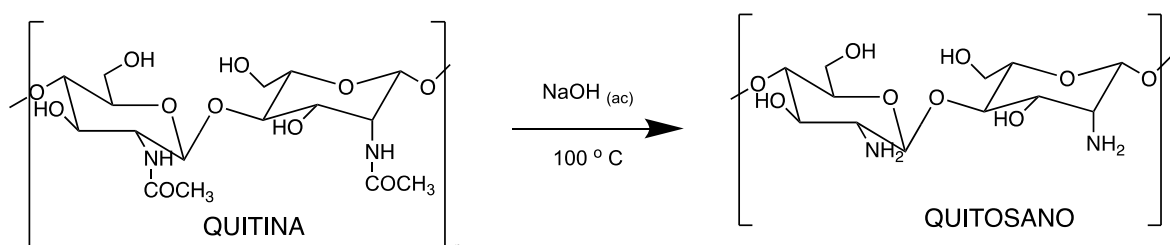
Tipo de procesamiento del producto	Porcentaje de pérdida del procesamiento (%)
Camarones congelados	40
Camarones salados-secos	70
Camarones pelados-congelados	15
Camarones sin intestino	30
Camarones enteros congelados	0
Camarones congelados cocidos	15
Camarones enteros salados	70
Camarones pelados frescos	15

Fuente: Cuéllar Anjel, Lara, Morales, DeGracia & García Suárez (2010)

En Centroamérica, Costa Rica representa el segundo productor del cultivo del camarón blanco *penaeus vannamei* después de Belice, con un promedio de 50 000 TM para el 2007 (Cuéllar Anjel, Lara, Morales, DeGracia & García Suárez, 2010). El POLIUNA, de la Universidad Nacional, ha desarrollado una serie de investigaciones tendientes al aprovechamiento de estos desechos, con el propósito de obtener los biopolímeros como quitina y su derivado quitosano. Esto ha permitido la obtención de hidrogeles de quitosano a partir del langostino *Pleuroncodes planipes* (Esquivel Alfaro, 2006), los cuales han sido aplicados en el encapsulamiento de sustancias.

El quitosano se obtiene comercialmente de los residuos de los crustáceos y su proceso de obtención se divide en dos partes. Primero, la extracción de la quitina de los caparazones de los crustáceos y, segundo, la conversión de esta quitina en quitosano por una hidrólisis con hidróxido de sodio y altas temperaturas.

Figura 5. Conversión de quitina en quitosano en medio alcalino a altas temperaturas



Fuente: (A & J, 2020)

En la tabla 5 se muestran los precios de la quitina y quitosano con diferentes pesos moleculares y calidad reactiva como referencia para un análisis de comparativo de los costos por obtenerlos a partir de los residuos de camarón.

Tabla 5. Costos de materias primas para las síntesis

Compuesto	No Catálogo	Cantidad (g)	Precio (\$)
Quitina	C7170	100	118,19
Quitosano (PM bajo)	448869	50	73.69
Quitosano (PM medio)	448877	50	73.69
Quitosano (PM alto)	419419	50	89.88

Fuente: Merck (2022).

La quitina y quitosano también se han obtenido en los laboratorios con fines farmacéuticos (Madrigal Carballo, 2003), principalmente en la fabricación de bio-geles. Sin embargo, este proyecto busca la reutilización de este desecho y su transformación para la formulación de un lubricante biodegradable que cumpla con todas las especificaciones necesarias para que se pueda utilizar en el ámbito industrial. Las materias primas para este lubricante son quitosano (proveniente de las cascaras y desechos de camarón), aceite de ricino (proveniente de una planta) y vitamina E como aditivo antioxidante natural. Por ello, la propuesta de este proyecto es la elaboración de un lubricante biodegradable a partir de componentes naturales, aprovechando residuos de las cáscaras de camarón, un desecho no aprovechado en la industria nacional.

Como se mencionó anteriormente, en la formulación de una grasa lubricante prototipo, se requieren, el uso de quitina, quitosano y sus derivados acilados como espesantes de aceites vegetales para aplicaciones en bio-lubricantes, como una alternativa al uso de jabones metálicos tradicionales o de derivados de poliureas (Sánchez, Stringari, Franco, Valencia & Gallegos, 2011). Los oleogeles obtenidos se deben caracterizar química y térmicamente. El comportamiento térmico y reológico se determina mediante análisis TGA, DSC y viscosidad. Las grasas lubricantes se describen como suspensiones coloidales estructuradas, en las que un agente espesante o gelificante está disperso en un aceite lubricante (Hannelid, 2000). Se le agregan algunos aditivos para mejorar sus propiedades o funciones específicas. La principal diferencia entre grasas lubricantes y otros lubricantes se basa en sus propiedades reológicas.

La composición más común de las grasas lubricantes es con un aceite mineral, un jabón metálico, óxido de silicio, partículas de bentonita o derivados de poliurea y, en algunos casos, antioxidantes y anticorrosivos. De lo anterior surge cada día con más interés el desarrollo de investigaciones tendientes a la fabricación de grasas lubricantes amigables con el ambiente con base en componentes naturales (Lea, 2002). De aquí que los aceites vegetales se constituyen en una excelente opción como eco-lubricantes amigables con el ambiente, ya que presentan una buena lubricación, habilidad de adherencia en superficies metálicas, poca dependencia de la viscosidad en relación con la temperatura, poca toxicidad y una alta capacidad de ser biodegradables. Por otro lado, debido a que los aceites crudos son sensibles a la oxidación, son deficientes en sus propiedades de flujo a bajas temperaturas y poseen

pequeños rangos de viscosidad. Sin embargo, con la ayuda de aditivos específicos, todos estos inconvenientes se pueden solventar (Erhan, 2006).

Este cambio de mentalidad podría solucionar muchos inconvenientes con los residuos agroindustriales que, en las últimas décadas, han sido motivo de diversos estudios, debido a que gran parte de sus componentes pueden ser utilizados como materia prima para la generación de productos con valor agregado, condición que prevalece actualmente y que se prevé continúe en el futuro desde el punto de vista de la generación de procesos bioenergéticos y la prioridad para reducir el impacto ambiental que ocasionan dichos residuos (Mejias Brizuela, Orozco Guillen & Galáan Hernández, 2016).

El aprovechamiento de desechos o la reutilización de materias primas como innovación de procesos debe estar en las estrategias de las grandes empresas. Se debe inculcar la cultura del reciclaje como una opción viable para innovar y emprender nuevas formas de producción alternativas, y fomentar su reutilización, creando y fortaleciendo una conciencia de manejo adecuado de desechos. Se debe trabajar en la sensibilización, investigación, reflexión y acción para mejorar los procesos de producción. Con estrategias encaminadas a concienciar a las comunidades educativas, se enfrentaría el problema de la contaminación derivado del manejo inadecuado de basuras con un cambio de mentalidad (Sanmartín Ramón, Aura Zhi & Alaña Castillo, 2017).

1.12. Aprovechamiento de residuos

En el mundo, el cultivo de camarón cada día toma más importancia como complemento de la industria pesquera; esta actividad posee una alta sostenibilidad. En la Tabla 6 se observa la composición porcentual en peso del exoesqueleto seco de varias especies de crustáceos, para el aprovechamiento de estos desechos.

Tabla 6. Composición química proximal en porcentaje (m/m) en base seca del exoesqueleto de los crustáceos

Fuente / especie		Proteína	Cenizas	Lípidos	Quitina
Cangrejo	<i>Collinectes sapidus</i>	25.1	58.6	2.1	13.5
	<i>Chionoecetes opilio</i>	29.2	40.6	1.3	26.6
	<i>Paralithodes camtschaticus</i>	22	46.0	1.0	31.0
Camarón	<i>Pandalus borealis</i>	41.9	34.2	5.2	17.0
	<i>Cragon cragon</i>	40.6	27.5	9.9	17.8
	<i>Penaeus modon</i>	47.4	23.0	1.3	40.4
Langosta	<i>Procamborus clarkii</i>	29.8	46.6	5.6	13.2
Krill	<i>Euphasia superba</i>	41.0	23.0	11.6	24.0

Fuente: Colina *et al.* (2015).

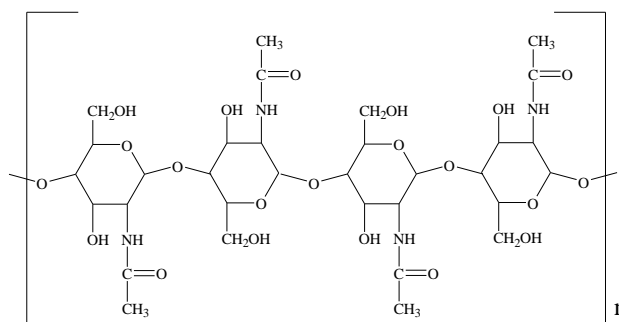
El continente americano representa un 70% de la producción mundial. En Latinoamérica, la especie *Litopenaeus vannamei* representa la especie de cultivo más importante (Bermudes Lizárraga *et al.*, 2017).

Según la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO), el camarón marino ocupa el primer lugar de la producción acuícola de América Latina, el cual ha alcanzado un crecimiento acelerado en los últimos años, con una tasa media anual de crecimiento del 20.6% y 28 millones de libras producidas en un área total de 1306 hectáreas para el año 2007 (Marroquín Guerra, 2012). La principal problemática de la industria camaronera se centra durante el procesamiento del camarón, ya que genera una gran cantidad de residuos que provocan un problema medioambiental debido a su lenta descomposición.

1.13. Quitina / quitosano

La quitina es un polisacárido muy abundante en la naturaleza, principalmente en crustáceos, insectos y hongos. Posee una estructura lineal de alto peso molecular constituida por unidades de N-acetil-D-glucosamina unidas por enlaces β -D (1,4) (Mármol & Páez, 2011).

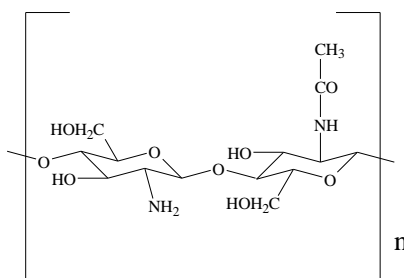
Figura 6. Estructura química de la quitina



Fuente: Lárez (2003).

Es el segundo polímero en abundancia del planeta, solamente superado por la celulosa. Químicamente, la quitina se considera un material bastante difícil de tratar, ya que este es insoluble en la mayoría de los disolventes como el agua, metanol, etanol, acetona, hexano, entre otros. Es un polvo entre blanco y amarillo claro; soluble en ácidos minerales diluidos cuando está desacetilada. Su fórmula molecular es $(C_8H_{13}O_5N)_n$ con una masa molar de 203,1925 g/mol, punto de ebullición de 522,4 ° C (Chandumpai, Singhpibulporn & Faroongsarng, 2004). El quitosano es la forma N-desacetilada de la quitina (Figura 7) es una modificación de la quitina y posee mejores propiedades de reactividad y solubilidad. Se obtiene al desactivar los grupos acetamido de esta, por grupos amino al tratar la quitina con álcalis fuertes (Niquette, Monette & Hausler, 2004).

Figura 7. Estructura química del quitosano



Fuente: Mármol & Páez (2011).

Al igual que la quitina, el quitosano es un polímero biodegradable, no tóxico, biocompatible, semipermeable, con propiedades filmogénicas y antibacterianas, lo que lo convierte en un material versátil y con gran cantidad de aplicaciones (Caner, Vergano & Wiles, 1998). El proceso para la obtención de quitosano va a determinar el tipo de composición que este va a presentar en sus cadenas; el tamaño, el grado de desacetilación y el peso molecular son parámetros vitales en la caracterización del producto final (Harris, 2007).

Se considera que el quitosano es la quitina que ha sido desacetilada en más de un 50% (Rodríguez-Pedroso *et al.*, 2009). Tanto el peso molecular como su distribución determinan su aplicación, pues ambos afectan las propiedades físicas y químicas del quitosano como polímero y, a su vez, su función y determina en gran parte su solubilidad y las viscosidades de las disoluciones obtenidas (Hernández, Águila, Flores, Viveros & Ramos, 2009).

El peso molecular del quitosano comercial presenta valores entre 100 g/mol y 500×10^3 g/mol dependiendo de la quitina de origen. Distintos factores en el proceso de extracción de la quitina y la preparación del quitosano pueden afectar el peso molecular obtenido al final del proceso. Altas temperaturas y concentraciones de ácidos y bases, y tiempos de la reacción de desacetilación tienden a degradar y ocasionar la de-polimerización de las cadenas, lo cual disminuye el peso molecular del polímero (Pacheco, 2010). Otra característica importante de los biopolímeros es su viscosidad, esta depende de la estructura química, de las interacciones con el disolvente y del peso molecular. En general, un polímero en un disolvente adecuado adquiere un gran volumen hidrodinámico y la viscosidad de la disolución aumenta (Fernández, 2004).

Ambientalmente, el quitosano se ha utilizado en la ingeniería de procesos de agua como coagulante primario en aguas residuales que presentan alta turbidez y alcalinidad. Además, como floculante para la remoción de las partículas coloidales sólidas y los aceites, para la captura de los metales pesados y de los pesticidas presentes en las disoluciones acuosas (Caldera *et al.*, 2009).

OBJETIVOS

Objetivo general

Desarrollar y optimizar un lubricante biodegradable a partir de biomasa de quitosano, aceite de ricino y aditivos antioxidantes naturales con fines industriales.

Objetivos específicos

- I. Identificar un nicho de mercado, mediante un análisis que permita al nuevo lubricante competir en el mercado nacional.
- II. Formular un lubricante potencialmente biodegradable a base de aceite de ricino, quitosano y antioxidantes naturales que cumplan con las exigencias necesarias para su uso industrial.
- III. Analizar las propiedades reológicas de lubricante como viscosidad y estabilidad en el tiempo.
- IV. Realizar un perfil exploratorio, sobre las bases de la factibilidad técnica y la viabilidad económica, para la valoración preliminar de la producción del lubricante.

Capítulo II. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Metodología aplicada para el cumplimiento del objetivo I

Para lograr este objetivo se planteó como propuesta de valor el aprovechamiento de un desecho y de materiales biodegradables para la elaboración de un producto industrial. Además, se llevó a cabo la visita a tres distribuidores de Lubricantes en San José, Costa Rica, para conocer las marcas y precios de las grasas lubricantes multipropósito más vendidas y usadas, como referencia para la factibilidad económica. Se analizó cuáles son los principales componentes de estas grasas comerciales, se comparó con las materias primas del lubricante propuesto; origen, precio y biodegradabilidad.

Por último, se realizó una encuesta (ver anexo 1) a 10 consumidores de este tipo de lubricantes para conocer el criterio de elección y su opinión para nuestra propuesta.

2.2. Metodología aplicada para el cumplimiento del objetivo II

2.2.1. Producción, modificación y caracterización del quitosano.

La elaboración y análisis se llevó a cabo en el Laboratorio de Investigación y Ciencia de Polímeros de la Universidad Nacional (POLIUNA). En una primera etapa, los residuos se obtuvieron de la empresa Rainbow Export Processing S.A. (Ristic), ubicada en la zona franca Saret en Puntarenas, se recolectaron 10 kg, cabe destacar que este material fue regalado. El traslado se hizo con un servicio de transporte oficial de la Universidad Nacional y se trajeron los residuos en una hielera. El material fue triturado, luego se sometió a un tratamiento con ácido clorhídrico a una concentración del 5% por un periodo de tres horas, a temperatura ambiente y con agitación constante en una relación 1:3 sólido-líquido. Posterior a este tratamiento, el producto desmineralizado se filtró y se sometió a un tratamiento alcalino con hidróxido de sodio a una concentración de 5%, por un periodo de tres horas con agitación constante a temperatura ambiente en una relación 1:3 sólido-líquido. Por último, el producto se lavó hasta neutralizarlo y se secó en los hornos solares de la universidad por un periodo de tres días.

Seguidamente la N-desacetilación de la quitina se llevó a cabo por medio de la hidrólisis de los grupos acetamida en medio alcalino concentrado a una temperatura de 100 °C. Se colocó en el recipiente del reactor, un peso de 3000 g de la quitina obtenida en el proceso anterior, con 30 L de NaOH al 50% para dar una relación 1:3 sólido-líquido. La

mezcla se calentó a 100°C por un periodo de dos horas con una agitación de 200 rpm. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, la mezcla se filtró y se lavó hasta neutralidad, para llevarse a una estufa y secarse por un periodo de 24 horas a una temperatura de 70 °C a 80 °C. El quitosano finalmente fue caracterizado en términos de peso molecular (Mohammad, 2000) y por su grado de desacetilación (Czechowska-Biskup, 2012).

Modificación química de quitosano mediante acilación

Se tomaron 24 g de quitosano y se dispersaron en una mezcla de 250 mL de trietilamina y 250 mL de acetona por 24 h a 50 °C. La mezcla obtenida, se enfrió y se agitó por una hora a 0°C. Se adicionaron lentamente 48 g de cloruro de estearoilo disueltos en 300 mL de acetona durante una hora. Luego, la temperatura se aumentó gradualmente hasta 90°C durante cuatro horas y se mantuvo por una hora más. Posteriormente, la solución se enfrió a temperatura ambiente sin agitación y, finalmente, se filtró y se pulverizó. La relación resultante para esta reacción corresponde a 1:2 quitosano-cloruro de estearoilo. El experimento anterior se repitió para obtener relaciones de quitosano y el cloruro de estearoilo, de 1:4 y 1:8.

Caracterización de quitosano acilado

- Los sólidos obtenidos se secaron en una estufa al vacío y se sometieron a análisis de espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR) empleando un equipo Thermo Scientific, Nicolet iS50 FTIR con un rango de número o longitud de onda de 700 – 4 000 cm^{-1} .
- Calorimetría diferencial de barrido (DSC): las mediciones se realizaron con un equipo DSC 6 de Perkin Elmer usando muestras de 5-10 mg en recipientes de aluminio. El experimento se llevó a cabo en un rango de temperatura de 20 hasta 220 °C y velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

2.2.2. Formulación de la grasa lubricante prototipo

El lubricante se formuló empleando aceite de ricino, obtenido de la empresa Agronegocios de Costa Rica para el Mundo, ubicados en Colima, Tibás. El aditivo antioxidante (vitamina E) fue proporcionado por el Laboratorio de Investigación en Tecnología de Polímeros de la Universidad Nacional. En un *beaker* de 400 mL se colocó 32.01 g de aceite de castor. El *beaker* se colocó en un baño de aceite y con ayuda de una propela de acero inoxidable y

agitación constante se calentó hasta que temperatura llegara a 85 °C. Se agregó poco a poco 8.01 g del quitosano acilado, obtenido anteriormente. La agitación se mantuvo por una hora a 85 °C. Una vez concluido el tiempo de agitación, se dejó que la mezcla se enfriara hasta temperatura ambiente. Cuando la temperatura de la mezcla se mantuvo cerca de los 40°C, se añadió el equivalente al 0,5% de vitamina E como antioxidante (ver anexos).

2.3. Metodología aplicada para el cumplimiento del objetivo III

Los análisis de viscosidad se realizaron en el Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales (LANAMME), ubicado en la Ciudad de la Investigación en la Universidad de Costa Rica. La determinación de la viscosidad se llevó a cabo empleando un viscosímetro Anton Paar, RheolabQC. Las muestras identificadas como grasa lubricante prototipo y grasa lubricante sintética marca Akron se sometieron a diferentes velocidades de cizalla (Shear Rate (SR) a una temperatura de 85°C. El método empleado correspondió al CC25 (Z3)-SN32471; d=0 mm propio del LANAMME.

2.4. Metodología aplicada para el cumplimiento del objetivo IV

Una vez realizadas las pruebas y el estudio comparativo entre la grasa lubricante biodegradable propuesta y la grasa lubricante comercial, se procedió a realizar un estudio de factibilidad técnica y económica con las siguientes rúbricas:

- Análisis de costos de producción.
- Cálculo de precio sugerido para la venta.




Capítulo III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Análisis de mercado

3.1.1. Análisis de oferta

Se visitó tres comercios con el fin de observar la oferta de grasas lubricantes multipropósito, similares a la propuesta de formulación de este trabajo de investigación aplicada. Con esta visita, se confirmó que la cantidad de grasas lubricantes comerciales es muy escasa.

Tabla 7. Oferta de grasas lubricantes en tres comercios diferentes en San José, Costa Rica

Comercio	Ubicación	Grasas Lubricantes disponibles	Costo (colones)
EPA	Tibás		Akron 6 250 colones (400g) Castrol 7 995 colones (400g)
El Lagar	Moravia		Amber 3 980 colones (400g)
Lubricentro Herrera Vega	Coronado		Castrol 9 500 colones (400g)

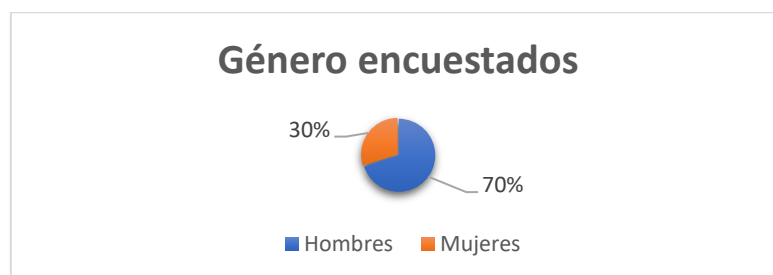
Fuente: elaboración propia.

Con respecto a la composición de estas grasas comerciales, coinciden básicamente en todos sus componentes, aceites como base altamente refinados, mezcla de O,O-bis(isobutil y pentil), ésteres y sales metálicas, zinc en dos de los casos; litio-calcio en el otro caso.

3.1.2 Análisis de demanda

Como se mencionó en el capítulo I, este tipo de producto es normalmente importado por las distribuidoras y la cantidad de lubricantes industriales que se exporta es mínima (PROCOMER, 2023). Se obtuvo como fuente primaria de este análisis, una encuesta a 10 personas, consumidores y posibles compradores de grasas lubricantes, realizada en agosto 2022, Ferretería EPA, ubicada en Tibás, para conocer su opinión, las razones de su elección y tomarlas en cuenta para la elaboración del lubricante que se propone en este trabajo de investigación.

Gráfico 7. Género de consumidores de grasas lubricantes comerciales en EPA

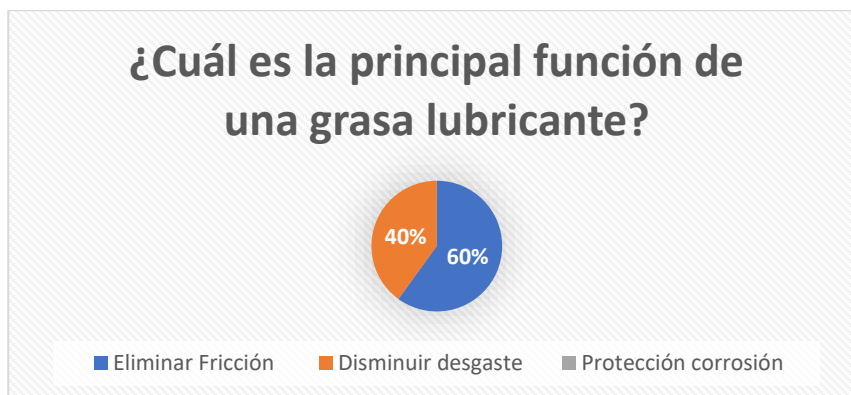


Fuente: elaboración propia.

Al observar el Gráfico 7, con respecto al género de las personas que respondieron la encuesta, se observa que el 70% de los consumidores fueron masculinos. Los 10 consumidores encuestados culminaron satisfactoriamente las cinco preguntas de la encuesta, sin importar su género.

Como se observa en el Gráfico 8, sobre la principal función de una grasa lubricante, se les brindó tres opciones para su respuesta, el 60% de los encuestados, consideran que eliminar la fricción de dos superficies es la función más importante. Ninguno de los consumidores, eligió la opción de protección a la corrosión de la superficie. El 40% restante consideró la opción de disminuir el desgaste de las superficies como su principal función.

Gráfico 8. Principal función de una grasa lubricante para consumidores encuestados



Fuente: elaboración propia.

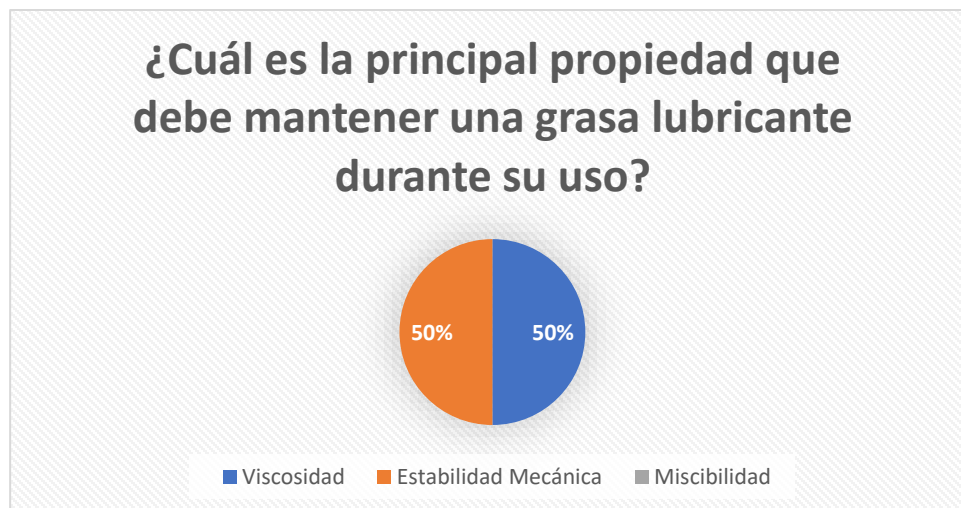
Gráfico 9. Conocimiento sobre componentes de una grasa lubricante comercial



Fuente: elaboración propia.

El Gráfico 9 muestra que la gran mayoría (90%) de los consumidores desconoce las materias primas para la formulación de una grasa lubricante, solo uno de los encuestados, tenía un leve conocimiento sobre los componentes. En el Gráfico 10, se ofrecieron tres opciones de respuesta a los participantes de la encuesta y la mitad considera que la viscosidad es la principal prioridad que debe mantener una grasa lubricante durante su uso en un tiempo determinado, la otra mitad, consideró la estabilidad mecánica, ningún encuestado considera que la miscibilidad de la grasa sea la propiedad principal por mantener durante su uso.

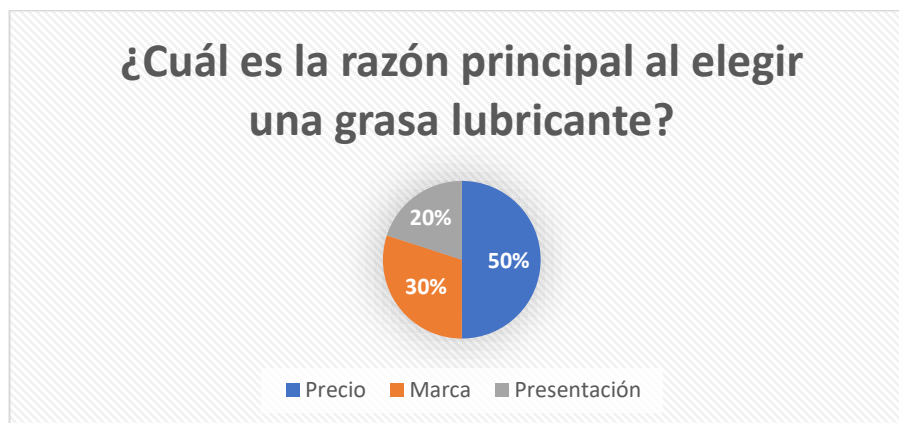
Gráfico 10. Opinión sobre la principal propiedad a mantener de una grasa lubricante durante su uso



Fuente: elaboración propia.

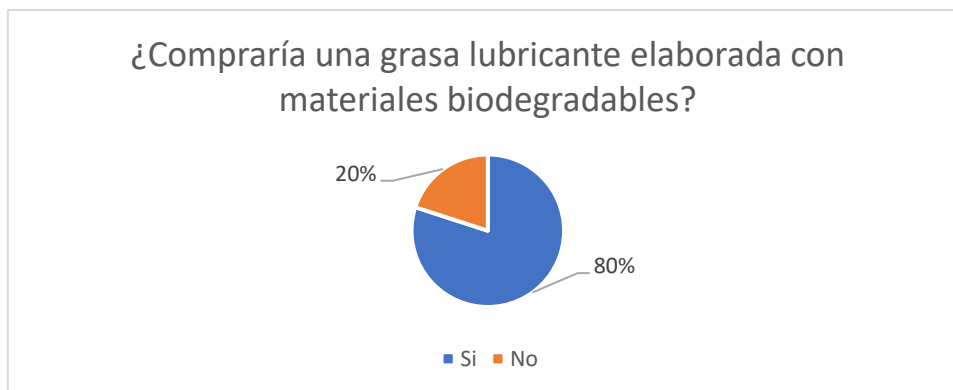
Ante la consulta sobre el principal criterio de elección para la compra de una grasa lubricante, se observa en el Gráfico 11 que la mitad de los encuestados toma el precio como factor determinante de su elección, otro 30% toma su decisión por la marca, basándose en experiencias anteriores y reconocimiento de la marca. El 20% restante consideró que la presentación del producto es el principal criterio para la escogencia del producto.

Gráfico 11. Principal criterio de elección para la compra de una grasa lubricante



Fuente: elaboración propia.

Gráfico 12. Opinión de encuestados sobre la posibilidad de comprar una grasa lubricante elaborada con componentes biodegradables



Fuente: elaboración propia.

Como se observa en el Gráfico 12, la mayoría de los consumidores consultados (80%) comprarían la grasa elaborada a partir de materias primas biodegradables, dos personas opinaron que no la comprarían, argumentando factores como precio y estabilidad del lubricante.

3.2. Formulación de la grasa lubricante prototipo

3.2.1. Producción de quitosano

El quitosano obtenido presentó un peso molecular viscosimétrico de 419 000 g/mol y un grado de desacetilación del 75%. En la Figura 8 se observa parte de los materiales y equipos empleados durante el proceso.

Figura 8. Reactor de POLIUNA utilizado en la conversión de quitina en quitosano



Fuente: fotografías personales con fines académicos.

Después de tres horas de reacción, se obtuvo un sólido ligeramente café, el cual se separó mediante filtración. Seguidamente, el quitosano se purificó mediante la disolución en ácido acético diluido (0.5 % m) y su posterior precipitación con la adición de hidróxido de sodio. El material resultante presentó una decoloración respecto al de partida tal y como se ilustra en la Figura 9. Finalmente, el material se secó en una estufa a 50°C. El rendimiento obtenido para este proceso resultó en un 27% a partir de la quitina.

Figura 9. Lavados, neutralización y filtración del quitosano obtenido



Fuente: fotografías personales con fines académicos.

En la figura 10 se puede observar el sólido antes y después de este proceso de secado. Como se muestra, esta etapa parece oxidar el material al tornarse las hojuelas de quitosano en un color café.

Figura 10. Proceso de secado en la estufa a 70°C por un lapso de 24 horas



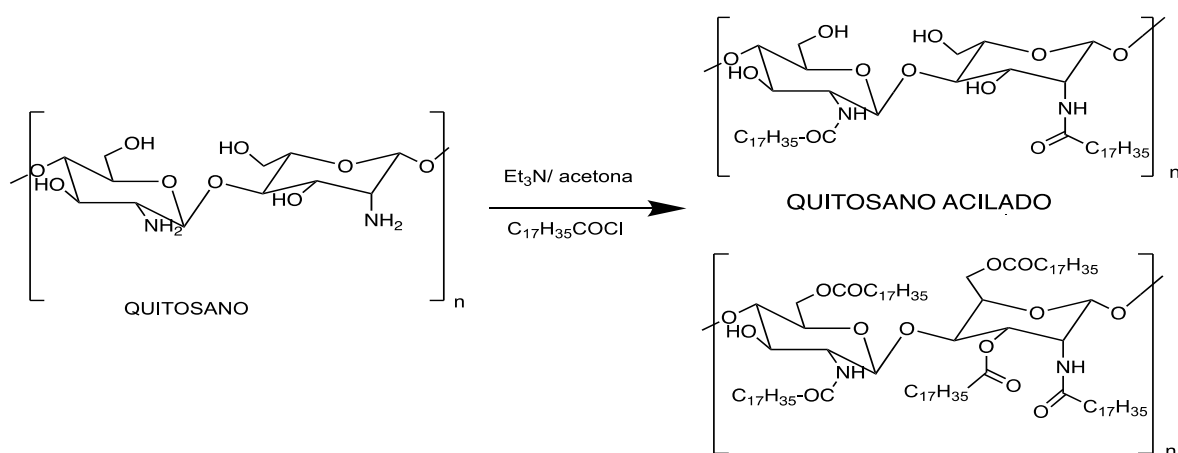
Fuente: fotografías personales con fines académicos.

La solubilidad del producto en aceite de ricino fue prácticamente nula debido a la hidrofiliidad de la macromolécula.

3.2.2. Acilación del quitosano

El quitosano obtenido se modificó mediante la acilación del grupo amino resultante del proceso de desacetilación. En la Figura 11 se muestra un esquema representativo del proceso de reacción química del polímero con cloruro de estearoil.

Figura 11. Representación de la reacción de acilación del quitosano en una mezcla de trietilamina y acetona



Fuente: elaboración propia.

Figura 12. Sistema de acilación para el quitosano en el laboratorio

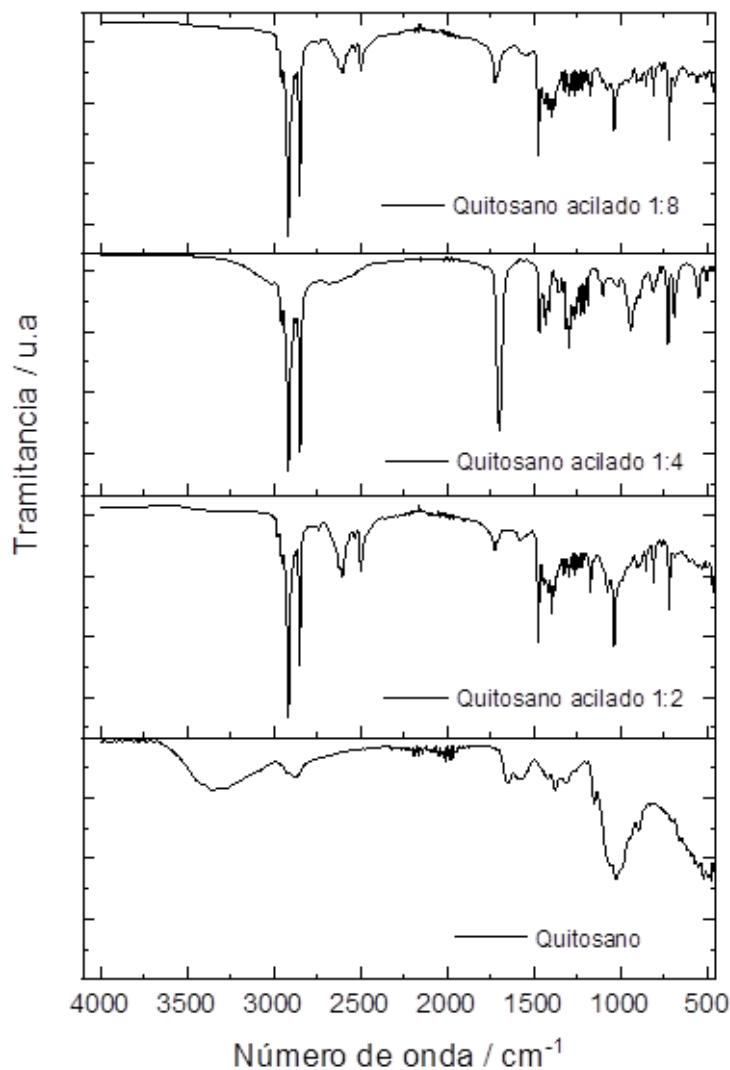


Fuente: fotografías personales con fines académicos.

El polímero seco y pulverizado mostraba una coloración ligeramente café, similar al material de partida. Paralelamente, se realizaron modificaciones en el quitosano a otras

relaciones molares polímero:cloruro de ácido (1:2, 1:4 y 1:8). Con el fin de determinar la modificación de las muestras, se caracterizaron mediante espectroscopía infrarroja y calorimetría de barrido diferencial. En la Figura 13 se muestra el espectro del quitosano y las muestras de quitosano acilado.

Figura 13. Comparación de espectros infrarrojos para quitosano y quitosanos acilados

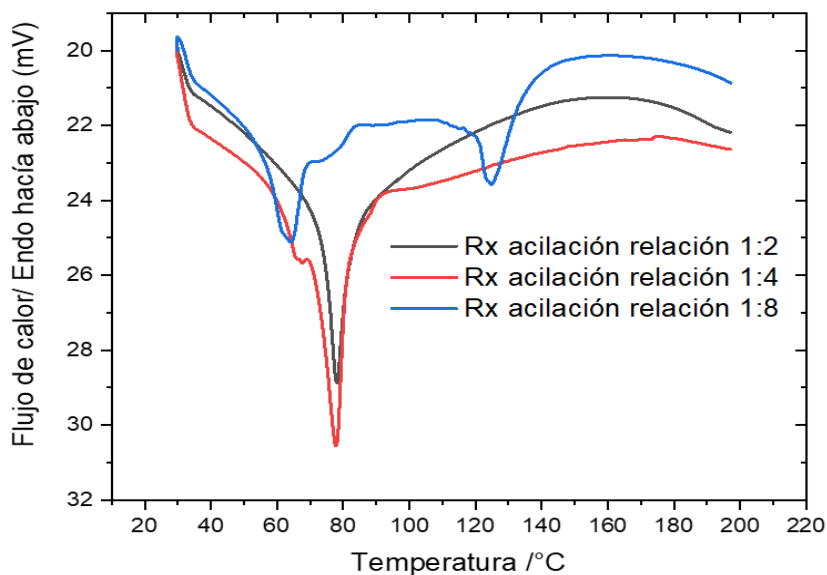


Fuente: elaboración propia.

En el quitosano se destacan bandas de absorción en 1 655 cm⁻¹ de los grupos N-acetilo y en 3 440 cm⁻¹ de los puentes de hidrógeno intra e intermolecular de los grupos -NH₂ y -OH. En los compuestos acilados (1:2 y 1:4) se nota claramente que la absorción en 3 440 cm⁻¹ se redujo significativamente. Una nueva banda en 1 740 cm⁻¹ correspondiente a los

grupos $-N(COR)_2$ y $-OCOR$; y dos absorciones nuevas en 2920 y 2850 cm^{-1} asignadas al balanceo asimétrico y simétrico de los grupos metilenos agregados en la síntesis. La Figura 14 muestra los termogramas de los quitosanos obtenidos con diferentes relaciones molares de agente acilante (cloruro de estearoil).

Figura 14. Termogramas DSC para los tres quitosanos acilados



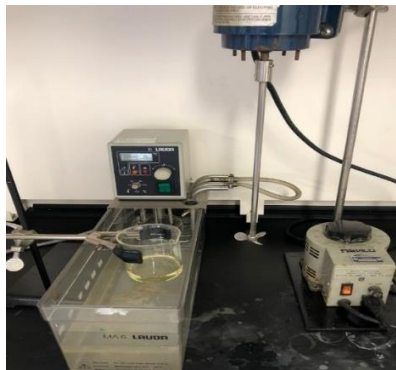
Fuente: elaboración propia.

Las curvas muestran el comportamiento característico dependiente del grado de acilación. Para la relación 1:8, se observan dos picos que se atribuyen a los diferentes grados de acilación del polímero y consecuentemente dos temperaturas diferentes de fusión 65 y 128°C . Cuando la relación del agente acilante es menor (1:4), se observa un pico en 78°C y un ligero hombro en 68°C . Por último, cuando la relación con el acilante es de 1:2, solamente se detectó un pico intenso en 79°C , el cual sugiere un menor grado de acilación del quitosano.

3.2.3. Formulación de la grasa lubricante prototipo

La modificación química del quitosano mediante la acilación permitió la introducción de grupos hidrofóbicos en la estructura, los cuales permiten una mejor dispersión en el aceite de ricino. Por otro lado, los grupos polares remanentes en el polímero permiten la interacción con el ácido esteárico. En la Figura 15 se muestra el equipo utilizado para la elaboración de la grasa.

Figura 15. Sistema utilizado para la formulación de la grasa a base quitosano acilado y aceite de ricino



Fuente: fotografía personal con fines académicos.

El aceite de ricino se mezcló con cada uno de los polímeros acilados obtenidos a una concentración de 20%. Las mezclas se realizaron a una temperatura de 80°C durante una hora.

Finalmente, la mezcla se dejó enfriar y antes de llegar a temperatura ambiente (35 °C), se adicionó la vitamina E como aditivo antioxidante de la formulación.

La grasa obtenida con el quitosano acilado 1:2 fue la única que cumplió con la apariencia esperada para una grasa, con una buena fluidez a altas temperaturas, pero una pasta “semisólida” a temperatura ambiente.

Las grasas obtenidas con los quitosanos acilados 1:4 y 1:8 no tuvieron la viscosidad deseada, por su aspecto líquido se descartaron para la siguiente parte del proyecto.

3.3. Análisis reológico

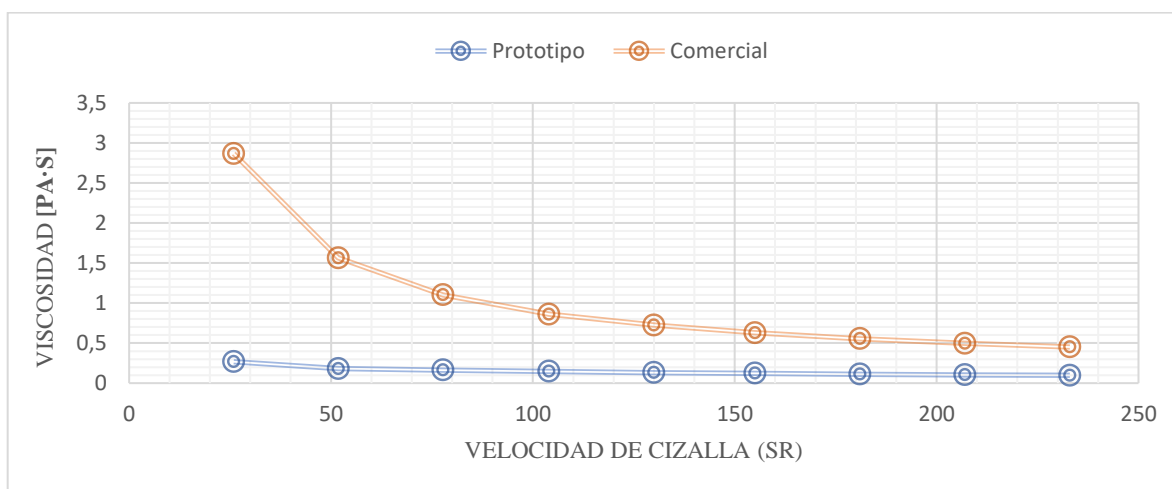
Se analizó la grasa prototipo biodegradable obtenida en la sección anterior y la grasa comercial marca Akron. El análisis se llevó a cabo a una temperatura de 85°C y se obtuvo la viscosidad de ambas grasas a diferentes Shear Rate como se observa en la Tabla 8.

Tabla 8. Viscosidades obtenidas en el análisis reológico a diferentes SR de la grasa comercial y de la grasa prototipo

Shear Rate [1/s]	Viscosidad Promedio [Pa·s]	
	Grasa Lubrificante Comercial	Grasa Lubrificante Prototipo
25,9	2,8670	0,2672
51,8	1,5640	0,1818
77,7	1,1020	0,1633
104	0,8616	0,1474
130	0,7257	0,1308
155	0,6296	0,1232
181	0,5549	0,1114
207	0,4975	0,1040
233	0,4512	0,0982

Fuente: elaboración propia.

Gráfico 13. Viscosidades obtenidas a diferentes SR para la grasa comercial y la grasa prototipo



Fuente: elaboración propia.

Se observó que la viscosidad de la grasa comercial disminuye con el aumento de la velocidad de cizalla, mientras que la viscosidad de la grasa prototipo es estable con este aumento. Con respecto a la estabilidad de la grasa en el tiempo, se observó que a temperaturas bajas se mantiene en una consistencia muy homogénea y no hubo problemas de miscibilidad.

En la Figura 16 se observa la grasa prototipo a un mes de ser elaborada y de la grasa comercial.

Figura 16. Apariencia de la grasa prototipo (B) un mes después de haber sido formulada y la apariencia grasa comercial (A) fuera de su recipiente



Fuente: fotografía personal con fines académicos.

3.4. Factibilidad técnica y viabilidad económica

3.4.1. Análisis de costos

Cabe destacar que algunos gastos se estimaron y otros, como salarios de operarios, gastos de electricidad, depreciación de equipos y consumo de agua, se ajustaron según a la información brindada en POLIUNA. En las Tablas 9 y 10 se observan los costos de producción quitina y quitosano respectivamente para 10 kg.

Tabla 9. Costos de producción para 10 kg de quitina

Producción 10 kg de quitina	Colones
Mano de obra	37 088
Reactivos	84 929
Equipo	100 000
Transporte residuos (cáscaras camarón)	100 000
Insumos	50 000
Costo de producción 10 kg	372 017

Fuente: datos proporcionados por POLIUNA.

Tabla 10. Costos de producción para 10 kg de quitosano

Producción 10 kg de quitosano	Colones
Mano de obra	185 440
Reactivos	146 973,44
Equipo (reactor, calentamiento y secado)	500 000
Insumos	744 034
Costo de producción 10 kg	1 576 447,4

Fuente: datos proporcionados por POLIUNA.

Como se observa, el precio del quitosano cuadruplica aproximadamente el precio de la quitina, aspecto importante, esto debido a la gran variedad de aplicaciones que se pueden dar a esta molécula. En la Tabla 11, se realizó una estimación de los gastos en reactivos para la acilación de 80 g de quitosano, cantidad necesaria para elaborar 400 g de nuestra grasa lubricante prototipo. Se consideró el cloruro de estearoilo, proveedor Aldrich, pero esta opción convertiría este proceso muy costoso, por lo que se buscó otro proveedor.

Tabla 11. Costos de materiales necesarios para obtener 80 g de quitosano acilado

Producto	Proveedor	Cantidad	Colones
Quitosano	POLIUNA	33 g	5 202
Cloruro de estearoilo	Wakschem	66 g	9 562
Acetona	INQUIMISA	350 mL	726,55
Trietilamina	Pan Reac Appli Chem	350 mL	4379,2
Subtotal			19 869,75

Fuente: elaboración propia.

En la Tabla 12 se calcularon los gastos en materiales para obtener 400 g de la grasa lubricante prototipo. Una opción que no se realizó en este proyecto fue sintetizar el cloruro de estearoilo en el laboratorio, a partir de ácido esteárico y cloruro de tionilo. Esta opción, reduciría aún más los costos de materiales (ver anexo 3) y haría el lubricante propuesto más competitivo en el mercado.

Tabla 12. Costos de materiales necesarios para obtener 400 g de grasa lubricante prototipo

Producto	Proveedor	Cantidad	Colones
Aceite de Ricino	Agronegocios de Costa Rica	320 g	1354
Quitosano acilado	POLIUNA	80 g	19869,75
Vitamina E	Aldrich	2 g	279,24
Subtotal			21502,99

Fuente: elaboración propia.

Se puede ver que grasa lubricante prototipo tendría un costo en materiales y su primera etapa de producción de más del triple del valor de una grasa lubricante comercial (marca Akron) determinada en el análisis de mercado y caracterizada en Lanamme. Dos factores, que influyen en esta diferencia son el escalamiento industrial y proceso de conversión de un residuo a un material útil. Para obtener una utilidad económica, se propone como precio de venta para la grasa lubricante prototipo en una presentación de 400 g un valor de 25 000 colones. Con un precio mucho más alto que la grasa comercial, se debe apelar a promocionar nuestro producto dentro de un marco de una economía circular, garantizando la estabilidad del producto con componentes biodegradables.

Capítulo IV. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Conclusiones:

- I. Del análisis de mercado, se concluye que la mayoría de los entrevistados utilizan los lubricantes para eliminar la fricción como su principal uso, pero desconocen los componentes de las grasas lubricantes. En relación con la principal característica que deben mantener estas grasas, la mitad se inclina por la viscosidad y la otra mitad por la estabilidad mecánica, aspectos evaluados en este proyecto. Se recomendaría realizar las encuestas a un número mayor de personas.
- II. El espesante óptimo para la grasa fue el obtenido mediante el quitosano acilado en proporción de 1:2 (quitosano: cloruro de estearoilo), los quitosanos acilados con relación 1:4 y 1:8 aumentan el carácter liposoluble de la molécula, con lo cual se pierde la propiedad espesante que necesita el quitosano para formar el lubricante.
- III. El porcentaje de rendimiento de los procesos químicos fue satisfactorio, tanto en la desacetilación como en la acilación.
- IV. La caracterización espectroscópica por infrarrojo tanto de quitosano obtenido como de los productos acilados (1:2 y 1:4) comprueba según las principales bandas de absorción a los compuestos involucrados en la investigación; esto es: $-\text{NH}_2$ y $-\text{OH}$ en el quitosano y $-\text{N}(\text{COR})_2$; $-\text{OCOR}$ y metilenos de la cadena lateral provenientes del cloruro de ácido en el quitosano acilado.
- V. Los resultados de los análisis con DSC permiten concluir que la acilación del quitosano origina dos productos distintos cuando la relación del quitosano:agente acilante fue 1:8 (65°C y 128°C). Por otro lado, cuando la relación fue de 1:2, solo se forma un producto (79°C). Y cuando la relación fue intermedia a los anteriores, esto es, 1:4, la curva termina de ratificar las conclusiones anteriores.
- VI. Con base en los resultados sobre el análisis de la viscosidad realizado en Lanamme, se concluye que la grasa prototipo obtenida es estable en su viscosidad a una alta temperatura y diferentes velocidades de cizalla, pero con valores menores a la grasa comercial.

Recomendaciones:

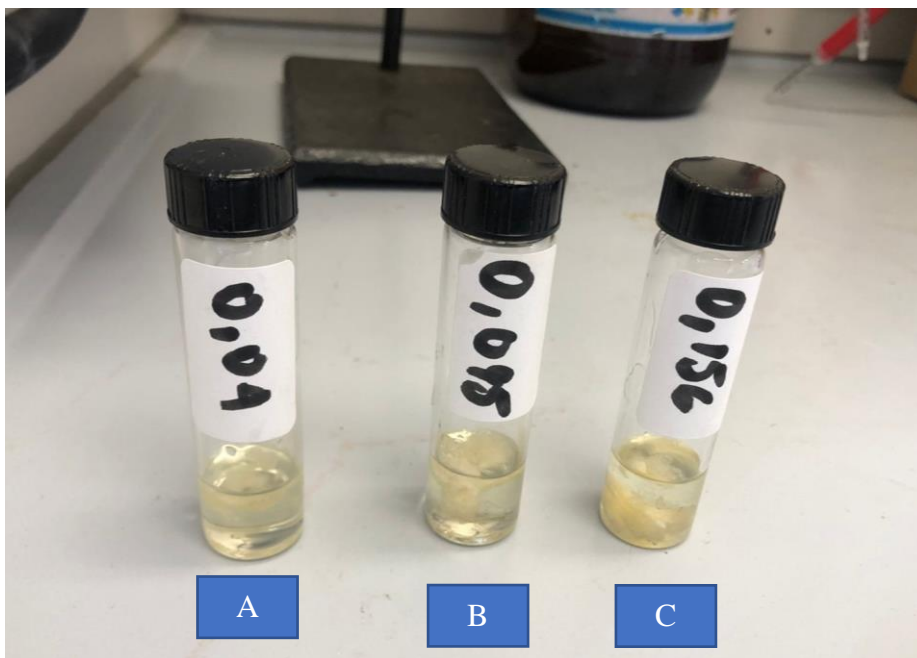
- I. Se recomienda sintetizar el cloruro de estearoilo a partir de ácido esteárico. Lo que reduciría notablemente los costos de producción (ver anexo). Por otro lado, evaluar la posibilidad de sustituir el cloruro de estearoilo, por cloruro palmitoilo. Esto porque la producción de aceite de palma en Costa Rica es alta y este, contiene entre 39.3 y 47.5% de ácido palmítico.
- II. Con respecto a la formulación, analizar la posibilidad de utilizar mayores porcentajes al 20% de quitosano acilado. Esto aumentaría el precio final, pero realizando un escalamiento de producción del quitosano acilado y de la grasa lubricante prototipo en la planta piloto, mejoraría la factibilidad económica.
- III. Obtener mayor cantidad de grasa lubricante prototipo para poder realizar más análisis de viscosidad a diferentes temperaturas.
- IV. Realizar otra comparativa entre la viscosidad de la grasa lubricante prototipo y un lubricante comercial más tipo aceite.
- V. Incluir en la encuesta del estudio de mercado una pregunta sobre cuanto estarían dispuestos a pagar de más por una grasa biodegradable, para compararla con la estimación del valor de venta para la grasa prototipo.

ANEXOS

Anexo 1. Muestra de encuesta realizada en Ferretería EPA para análisis de mercado

Encuesta – Análisis de Mercado – Grasas Lubricantes			19/agosto/2022
1. Género			
a. Masculino	b. Femenino	c. No responde	
1. ¿Cuál es la principal función de una grasa lubricante?			
a. Eliminar fricción	b. Disminuir desgaste	c. Protección corrosión	d. No responde
2. ¿Conoce los componentes de una grasa lubricante comercial?			
a. Sí		No	
3. ¿Cuál es la principal propiedad que debe mantener la grasa lubricante durante su uso?			
a. Miscibilidad	b. Viscosidad	c. Estabilidad Mecánica	d. No responde
4. ¿Cuál es la razón principal al elegir una grasa lubricante?			
a. Marca	b. Presentación	c. Precio	d. No responde
5. ¿Compraría una grasa lubricante elaborada con materiales biodegradables?			
a. Sí		b. No	

Anexo 2. Pruebas de solubilidad del quitosano sin acilar con aceite de ricino



A: 0,040 g quitosano en 2 mL aceite de ricino.

B: 0,095 g quitosano en 2 mL aceite de ricino.

C: 0,156 g quitosano en 2 mL aceite de ricino.

Anexo 3. Costos de la elaboración del cloruro de estearoilo, acilación de quitosano y formulación de la grasa lubricante como alternativa de proceso

MATERIALES PARA SÍNTESIS ALTERNATIVA DEL CLORURO DE ACIDO (66 g)			
Producto	Origen	Cantidad	Monto
Ácido esteárico	Importadora QN	66 g	2184
Cloruro de tionilo	Aldrich	165 mL	3015,87
Subtotal			5199,87

ACILACIÓN DE QUITOSANO (80 g)			
Producto	Origen	Cantidad	Monto
Quitosano	POLIUNA	33 g	5202
Cloruro de estearoilo	SINTETIZADO	66 g	5199,87
Acetona	INQUIMISA	350 mL	726,55
Trietilamina	PanReac Appli Chem	350 mL	4379,2
Subtotal			15507,62

Preparación de la Grasa Lubricante (400 g)			
Producto	Origen	Cantidad	Monto
Aceite de ricino	Agronegocios Costa Rica	320 g	1354
Quitosano acilado	Sintetizado	80 g	15507,62
Vitamina E	Aldrich	2 g	279,24
Subtotal			17140,86

REFERENCIAS

(s.f.).

A, R., & J, P. (2020). Quitosano, un biomaterial versátil. Estado del Arte desde su obtención a sus múltiples aplicaciones. *Revista Ingeniería UC*, 118-135.

Aulton, M. E. (2004). *La Ciencia del Diseño de las Formas Farmacéuticas*. (F. Caro Cano, Trad.) Madrid, España: Elsevier, S. A.

Baron, C. (2018). *Statista*. Recuperado el 6 de noviembre de 2018, de El Portal de Estadísticas: <https://es.statista.com/estadisticas/599641/demanda-mundial-de-lubricantes/>

Bermudes Lizárraga, J. F., Nieves Sot, M., Medina Jasso, M. A., Román Reyes, J. C., Flores Campaña, L. M., Ortega Salas, A. A., & Piña Valdez, P. (Diciembre de 2017). Efecto de la temperatura y salinidad en el crecimiento larval de *Litopenaeus vannamei*. *Biología Marina y Oceanografía*, 52(3), 611-615. doi:10.4067/S0718-19572017000300016

Binns Barboza, A. (2006). *Identificación y caracterización de quitoooligómeros obtenidos por hidrólisis química del quitosano proveniente del camarón camello real (Heterocarpus vicarius)*. Universidad Nacional de Costa Rica.

Budynas, R. G., & Keith Nisbeth, J. (2008). *Diseño en Ingeniería Mecánica*. (J. E. Murrieta Murrieta, & E. Alatorre Miguel, Trads.) México: McGraw-Hill Interamericana.

Caldera, Y., Clavel, N., Briceño, D., Nava, A., Gutierrez, E., & Mármol, Z. (2009). Eficiencia del quitosano como coagulante durante el tratamiento de agua de baja turbidez asociadas a la producción de petróleo. *Boletín del Cent. Investig. Biológicas*, 43 (4), 541-555.

- Caner, C., Vergano, P. J., & Wiles, J. L. (1998). Water vapor permeability and mechanical properties of chitosan composite films. *Food Sci*, 1049-1053.
- Chandumpai, A., Singhpibulporn, N., & Faroongsarng, D. S. (2004). Preparation and physico-chemical chareacterization of chitinand chitosan from the pens of the squid species, *Loligo lessoniana* and *Lologo formosana*. En *Carbohydrate Polymers* (págs. 58, 467-474).
- Chávez Porras, Á., & Rodríguez González, A. (10 de Junio de 2016). Aprovechamiento de residuos orgánicos agrícolas y forestales en Iberoamérica. *Academia & Virtualidad*, 9(2), p-p. doi:10.18359/ravi.2004
- Chen, Y. C. (August de 2018). Evaluating greenhouse gas emissions and energy recovery from municipal and industrial solid waste using waste-to-energy technology. *Journal of Cleaner Production* , 191(151), 262-269. doi:10.1016/j.jclepro.2018.04.260
- Clásicos al Volante. (2017). *Clásicos al Volante*. (B. Marsteller, Editor, & Shell Lubricantes) Obtenido de <http://www.clasicosalvolante.es/shell-lider-del-mercado-de-lubricantes-por-decimo-ano-consecutivo/>
- Colina, M., Ayala, A., Daniela, R., Molina, J., Ynciarte, R., Vargas, J., & Montilla, B. (2015). *Rev. Iberoam. Polímeros*, 15 (1).
- Crespo, E. M. (2013). *Los lubricantes y sus Aplicaciones*. (J. L. Pérez Puga, Ed.) Madrid, Costanilla de los Angeles, España: Interciencia.
- Cuéllar Anjel, J., Lara, C., Morales, V., DeGracia, A., & García Suárez , O. (2010). *MANUAL DE BUENAS PRÁCTICAS DE MANEJO PARA EL CULTIVO DEL CAMARÓN BLANCO *Penaeus vannamei** (Primera ed.). Panamá: New Concepts Publications.
- Czechowska-Biskup, B. R. (2012). Determination of degree of deacetylation of chitosan-comparison of methods. *Carbohydr. Res.*, 17,20.

- Dakolub. (Junio de 2018). *Dakolub*. Recuperado el 03 de Noviembre de 2018, de <https://dakolub.com/tipos-aditivos-lubricante/>
- Dunn, R. O. (25 de June de 2005). Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel). *Fuel Processing Technology*, 86(10), 1071-1085. doi:10.1016/j.fuproc.2004.11.003
- El Siglo. (04 de Febrero de 2016). *El Siglo de Durango*. (E. d. S.A, Productor) Recuperado el 03 de Noviembre 02 de 2018, de Procesos amigables con el ambiente: <https://www.elsiglodedurango.com.mx/noticia/642555.procesos-amigables-con-el-ambiente.html>
- El Siglo. (10 de Octubre de 2018). *El Siglo de Durango*. (Editora de la Laguna S.A) Recuperado el 04 de Noviembre de 2018, de Pide ONU cierre de basureros a cielo abierto: <https://www.elsiglodedurango.com.mx/noticia/998492.pide-onu-cierre-de-basureros-a-cielo-abierto.html>
- Erhan, S. S. (2006). Oxidation and low temperature stability of vegetable-oil-based lubricants. *Industrial Crops and Products*, 24, 292-299.
- Esquivel Alfaro, M. (2006). *Obtención de hidrogeles de quitosano a partir del langostino Pleuroncodes planipes*. Universidad Nacional de Costa Rica.
- Fernández, I. (2004). Polímeros en solución y aplicación de los polímeros en la industria petrolera. *Rev. Iberoam. Polímeros*, 1-14.
- Galeno , A., Álvarez Diduk, R., Ramírez Silva, M. T., Alarcón Ángeles , G., & Rojas Hernández, A. (18 de September de 2009). Role of the reacting free radicals on the antioxidant mechanism of curcumin. *Chemical Physics*, 363(1-3), 13-23. doi:10.1016/j.chemphys.2009.07.003
- Gildberg, A., & Stenberg, E. A. (2001). New process for advanced utilization of shrimp waste. *Process Biochemistry*, 36, 809-812.

- González , M., Gallego, R., Romero , R. A., González Delgado, J. A., Arteaja, J. F., Valencia , C., & Franco , J. M. (1 de September de 2016). Impact of natural sources-derived antioxidants on the oxidative stability and rheological properties of castor oil based-lubricating greases. *Industrial Crops and Products*, 87, 297-303. doi:10.1016/j.indcrop.2016.04.068
- Hannelid, L. C. (2000). Introduction to rheology of lubricants greases. En *Rheology of Lubricant Greases* (págs. 2-20). Amsterdam : Balan.
- Harris, R. E. (2007). *Quitosano, un Biopolímero con aplicaciones en sistemas de liberación controlada de fármacos*. Universidad Complutense de Madrid: Vol. 17.
- Hernández, H. C., Águila, E. A., Flores, O. A., Viveros, E. L., & Ramos, E. C. (2009). Obtención y caracterización de quitosano a partir de exoesqueletos de camarón. *Superf. y Vacío*, 22 (3), 57-60.
- La República. (03 de Noviembre de 2017). *República Media Group*. Recuperado el 29 de Octubre de 2018, de Compromiso con el desarrollo y el ambiente: <https://www.larepublica.net/noticia/compromiso-con-el-desarrollo-y-el-ambiente>
- Lárez, C. (2003). Algunos usos del quitosano en sistemas acuosos. *Iberoamericana de Polímeros*, 4(2), 91-109. Recuperado el 05 de Noviembre de 2018
- Lea, W. C. (2002). European development of lubricants derived from renewable resources. En *Industrial Lubrication & Tribology* (págs. 268-274). 54.
- Madrigal Carballo, S. (2003). *Obtención de quitosano a partir de langostino (Pleuroncodes planipes) y valoración de sus propiedades farmacéuticas* . Universidad Nacional de Costa Rica.
- Mármol, Z., & Páez, G. (Julio-Diciembre de 2011). Quitina y Quitosano polímeros amigables. Una revisión de sus aplicaciones. *Revista Tecnocientífica* (1), 53-58. Recuperado el 04 de Noviembre de 2018, de

https://www.researchgate.net/publication/235431334_Quitina_y_Quitosano_polimeros_amigables_Una_revisión_de_sus_aplicaciones

Marroquín Guerra, E. L. (2012). *POTENCIAL DEL CAMARÓN MARINO Litopenaeus vannamei PARA CULTIVO EN AGUA DULCE*. Universidad de San Carlos. Guatemala: DIRECCIÓN GENERAL DE INVESTIGACIÓN CENTRO DE ESTUDIOS DEL MAR Y ACUICULTURA.

Marsteller, B. (2017). *Clásicos al Volante*. (Shell Lubricantes) Recuperado el 06 de Noviembre de 2018, de <http://www.clasicosalvolante.es/shell-lider-del-mercado-de-lubricantes-por-decimo-ano-consecutivo/>

Mejias Brizuela, N., Orozco Guillen, E., & Galáan Hernández, N. (Diciembre de 2016). Aprovechamiento de los residuos agroindustriales y su contribución al desarrollo. *Ciencias Ambientales y Recursos Naturales*, 2(6), 27-41.

Merck. (01 de November de 2022). *Sigma Aldrich*. Obtenido de <https://www.sigmaaldrich.com/CR/es/products>

Michelini, Z. (08 de Noviembre de 2017). *El País*. Recuperado el 06 de Noviembre de 2018, de El País: <https://negocios.elpais.com.uy/shell-inicia-segunda-decada-liderazgo-global-lubricantes.html>

Mohammad, R. K. (2000). Intrinsic Viscosity-Molecular Weight Relationship for Chitosan. *Journal of Polymer Science. Part B*, (38), 2591-2598.

Mott, R. L. (2006). *Mecánica de Fluidos* (Sexta ed.). (P. M. Guerrero Rosas, Ed., & J. Enriquez Brito, Trad.) México: Pearson - Education.

Mukherjee, R., Habibi, M., Rashed, Z. T., Berbert, O., Shi, X., & Boreyko, J. B. (2018). Oil-Impregnated Hydrocarbon-Based Polymer Films. *Scientific Reports*, 8(1), 11698. doi:10.1038/s41598-018-29823-7

- Niquette, P. F., Monette, A., & Hausler, R. (2004). Impacts of substituting aluminium-based coagulants. *Water Qual Journal*, 39(1), 303-310. Recuperado el 31 de Octubre de 2018
- O'connor, J. J., & Boyd, J. (1968). *Standard Handbook of Lubrication Engineering*. United States : McGraw-Hill, Inc.
- Pacheco, N. A. (2010). *Extracción biotecnológica de quitina para la producción de quitosano: Caracterización y aplicación*. Universidad Autónoma de México.
- Petroleum, V. a. (1990). *Curso Técnico de Lubricacion* . Western Region: LTD.
- PROCOMER. (08 de Abril de 2023). *Promotora del Comercio Exterior de Costa Rica*. Obtenido de Portal Estadístico: <http://sistemas.procomer.go.cr/estadisticas/inicio.aspx>
- PROCOMER. (08 de Abril de 2023). *Promotora del Comercio Exterior de Costa Rica*. Obtenido de Portal Estadístico: <http://sistemas.procomer.go.cr/estadisticas/inicio.aspx>
- Quinchia, L. A., Delgado , M. A., Valencia , C., Franco, J. M., & Gallegos, C. (2011). Natural and synthetic antioxidant additives for improving the performance of new biolubricant formulations. *J. Agric. Food. Chem*, 59(24), 12917-12924. doi:10.1021/jf2035737
- Rodríguez, M. (1998). Efecto de la salinidad sobre el crecimiento y la sobrevivencia en postlarvas y juveniles de camarón blanco bajo condiciones de laboratorio . Universidad de Colina.
- Rodríguez-Pedroso, A. T., Ramirez-Arrebato, M. A., Rivero-González, D., Bosquez-Molina, E., Barrera-Necha, L. L., & Batista-Baños, S. (2009). Propiedades químico-estructurales y actividad biológica del quitosano en microorganismos fitopatógenos. *Rev. Chapingo Ser. Hortic*, 15 (3), 307-317.

- Rojas Carrillo, O. M. (30 de Octubre de 2018). Obtención de Quitosano a partir de residuos de camarón. (M. A. Calvo Durán, Entrevistador)
- Sánchez, R., Stringari, G. B., Franco, J. M., Valencia, C., & Gallegos, C. (2011). Use of chitin, chitosan and acylated derivatives as thickener agents of vegetable oil for bio-lubricant applications. *Carbohydrate Polymers* (85), 705-714.
- Sanmartín Ramón, G. S., Aura Zhi, R., & Alaña Castillo, T. P. (Enero-Marzo de 2017). EL RECICLAJE: UN NICHOS DE INNOVACIÓN Y EMPRENDIMIENTO CON ENFOQUE AMBIENTALISTA. *Universidad y Sociedad*, 9(1). Obtenido de http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2218-36202017000100005
- Schultz, T. P., Hubbard Jr, T. F., Jin, L., Fisher, T. H., & Nicholas, D. D. (1990). Role of stilbenes in the natural durability of wood: Fungicidal structure-activity relationships. *Phytochemistry*, 29(5), 1501-1507. doi:10.1016/0031-9422(90)80109-T
- Serna , M., & Barrera , I. (2017). *Global Oil*. Recuperado el 6 de Noviembre de 2018, de Aceites Lubricantes para Vehículos y Uso Industrial: https://bdigital.uexternado.edu.co/bitstream/001/411/1/AEA-spa-2017-Plan_y_estructura_de_Ventas_Global_Oil_aceites_y_lubricantes.pdf
- Shockey, J., Kuhn, D., Chen, T., Cao, H., Freeman, B., & Mason, C. (2018). Cyclopropane fatty acid biosynthesis in plants: phylogenetic and biochemical analysis of Litchi Kennedy pathway and acyl editing cycle genes. *Plant Cell Reports*, 37(11), 1571-1583. doi:10.1007/s00299-018-2329-y
- Tobergte, D. R., & Curtis, S. J. (2013). *Journal Chem. Inf Model*, 53(9), 1689-1699.
- Valgimigli , L., & Pratt, D. A. (2012). Antioxidants in chemistry and biology. *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*, 3, 1623-1677.
- Wilkinson, J. B., & Moore, R. J. (1990). *Cosmetología de Harry*. (M. A. Rodriguez Navarro, & D. Rodriguez Devesa, Trads.) Madrid, España: Diaz de Santos, S. A.

Zhao, K., Chen, B., Li, C., Li, X. F., Li, K. B., & Shen, Y. B. (January de 2018). Immobilization of *Candida rugosa* Lipase on Glutaraldehyde-Activated Fe₃O₄@Chitosan as a Magnetically Separable Catalyst for Hydrolysis of Castor Oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 120(1), 1700373. doi:10.1002/ejlt.201700373