### UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

# INSTITUTO DE INGENIERÍA

# ÁREA DE POSGRADO

# MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA



## TESIS

## ENFOQUE FISICOQUÍMICO SUPRAMOLECULAR PARA PREDECIR EL COMPORTAMIENTO DE LUBRICANTES TIPO ÉSTERES SINTÉTICOS

### QUE PRESENTA PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA

## M.C.Q. JESÚS GARZA SAUCEDO

### DIRECTOR DE TESIS:

### DR. BENJAMIN VALDEZ SALAS

MEXICALI, B.C.

**JUNIO DE 2019** 

#### Abstract

El presente trabajo muestra los resultados sobre el estudio de dinámica molecular para la evaluación de la viscosidad por medio de la relación de Einstein y un estudio tribológico con un modelo molecular que es en principio similar al equipo de balance de fuerzas realizado a un conjunto de validación de 43 ésteres.

The present work shows the results of the molecular dynamics study for the evaluation of viscosity thru Einstein relationship and a tribological study with a model which is in principle similar to the force balance apparatus for a set of 43 esters.

Dedicado a: Conchita, Jocelin y mi familia.

### AGRADECIMIENTOS

En principio, quisiera agradecer en la parte académica al Dr. Benjamín Valdez Salas por la oportunidad y por aceptarme como estudiante en el Instituto de Ingenierías de la UABC, y al Dr. Alfredo Alexander-Katz sin quien su tutela y guía hubiera sido imposible no solo la culminación de este trabajo, sino además dominar las técnicas de dinámica molecular y llegar a entender mejor los fenómenos intermoleculares.

En la parte profesional, agradezco a Interlub y en particular a Roberto Iberri y a Rene Freudenberg por permitirme a lo largo de todo este tiempo aventurarme en la aplicación de mis conocimientos en el desarrollo de nuevos productos y además por abrirme las puertas de la investigación a nivel internacional.

Es imposible nombrar a todas aquellas personas que de una u otra manera han hecho posible este trabajo, sin embargo para todas ellas mi gratitud eterna.

# ÍNDICE

ÍNDICEv
INDICE DE TABLAS Y FIGURASvi
CAPITULO 1, INTRODUCCIÓN 1
CAPITULO 2, MARCO TEÓRICO 3
CAPITULO 3, METODOLOGÍA 9
3.1 .CONJUNTO DE VALIDACIÓN9
3.1.1. Análisis inicial de las estructuras 11
3.2. PROTOCOLO DE SIMULACIÓN 12
3.2.1. Reología
3.2.3. Tribología 13
CAPITULO 4, RESULTADOS 16
4.1. VISCOSIDAD 16
4.2. TRIBOLOGÍA 39
4.2.1. Parte I
4.2.2. Parte II
CONCLUSIONES
BIBLIOGRAFÍA
ANEXO 1 VISCOSIDADES DE ÉSTERES REPORTADA EN LA LITERATÚRA . 91

# **INDICE DE TABLAS Y FIGURAS**

Figura 2.1. Diagrama esquemático del Aparato de Balance de Fuerzas George et
al. [56]
Figura 3.2.1. Diagrama esquematico de la compresión durante los experimentos
tribológicos 14
Figura 4.1. Histograma de desviación Viscosidades a 25°C (298.15K) con respecto
a los valores Experimentales reportados en la literatura
Figura 4.10. Graficas de presión, tamaño de caja en Z, densidad y tensión
superficial a) etil benzoato (7RQG)43
Figura 4.11 Punto de inflexión en la curva de presión, a) 298.15K, b)313.15K 46
Figura 4.12. Análisis de las simulaciones tribológicas
Figura 4.13. Discontinuidades presentes en las simulaciones del etil benzoato
(7RQG)
Figura 4.15. Aparición de orden estructural en las simulaciones de metíl éster C12
a C20
Figura 4.16. Atazco estérico del doble enlace en los compuestos a) metil (Z)-
octadec-9-enoato (4CWW) y b) etil (Z)-octadec-9-enoato (G9WC), simulaciones
a 313.15K
Figura 4.17. Proyección en la dirección Z de las simulaciones de tribología a tiempo
2400 ps
2400 ps
2400 ps
<ul> <li>2400 ps</li></ul>
<ul> <li>2400 ps</li></ul>
<ul> <li>2400 ps</li></ul>

**Tabla 4.4.** Porcentaje de diferencia entre los valores de viscosidad obtenidos porDinámica Molecular a 25 y 40°C.33

```
      Tabla 4.5. Resultados finales de la simulación de tribología 298.15 K.

      62
```

```
        Tabla 4.6. Resultados finales de la simulación de tribología 313.15 K.

        63
```

# CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN

Los lubricantes Eco-amigables, son todos aquellos lubricantes que tengan como origen alguna de las siguientes fuentes: aceites vegetales, aceites derivados de fuentes renovables y Ésteres producto de reacciones entre ácidos grasos y alcoholes o polialcoholes sintéticos. El uso de lubricantes Eco-amigables se ha visto fomentado en años resientes, por la entrada en vigor de regulaciones ambientales cada vez más estrictas tanto en la Unión Europea, así como en los Estados Unidos. Dichas regulaciones obligan al uso de lubricantes Eco-amigables en aplicaciones críticas en las cuales puede existir un posible derrame del lubricante al medio ambiente. Tan solo en la Unión Europea, se estima que el volumen total de ventas de lubricantes Eco-amigables corresponde al 1% del total de los lubricantes comercializados, presentando una tasa de crecimiento anual del 2%. [1].

Los Ésteres han sido empleados en lubricación por más de 60 años. Debido a sus cualidades únicas como la fluidez a bajas temperaturas y sus altas temperaturas de servicio, son empleados en lubricación de motores Jet en la industria aeroespacial[2]. Una de las principales ventajas que presentan los Ésteres sintéticos es que, debido a la simpleza de sus precursores químicos pueden ser "afinados" a fin de presentar un desempeño óptimo en cualquier aplicación[3].

Jabbarzadeh et al.[4] menciona que *"El primer paso en el diseño de un mejor lubricante, es el comprender los efectos estructurales que la arquitectura molecular tiene en las propiedades y el desempeño de una película lubricante"*. Una eficaz herramienta en la compresión de los fenómenos ocurridos a nivel molecular, son los métodos de química computacional. En general, los métodos de química conseguir un mayor conocimiento de los fenómenos en el área de lubricación[5]–[7]. Dichos

estudios abarcan diferentes grados de teoría desde los más simples métodos de Mecánica Molecular (MM) y Dinámica Molecular (MD) [8], hasta los más complejos como la Química Cuántica *ab initio* (QC *ab initio*), Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) y métodos híbridos QC/MM y QC/DINÁMICA MOLECULAR [9]–[12]. Si bien, varios estudios se han efectuado buscando mejorar la comprensión de la relación entre la propiedad (reológicas [4], [13]–[16] y tribológicas [17]) y la estructura de fluidos lubricantes a escala nanométrica, en su mayoría emplean simulaciones siguen siendo favoritos los métodos de Dinámica Molecular debido al relativo bajo costo computacional que requieren.

Existen esfuerzos como el de Erdemir et al. [18] y el de Shengua et al. [5] en los que se discute como relacionar conceptos derivadas de la Química Computacional con la Química de la Lubricación.

Si bien, es sabido que el trabajo friccionante es eventualmente convertido en calor[19]; visto desde una escala molecular, Tomlinson estableció que "la fricción es generalmente reconocido que sucede debido a la interacción entre las moléculas que se encuentran cercas unas de otras", dicho en otras palabras, se considera a la interacción de fuerzas moleculares entre las superficies de contacto como el origen la fricción[20]–[23]. Las interacciones a nivel molecular también son responsables de la viscosidad en los fluidos[24]. Modelos como el de Frenkel-Kontorova-Tomlinson favorecen no solo la comprensión de los fenómenos interfaciales como la fricción sino a demás procesos como la disipación de calor y los fenómenos de "lubricación estructural" también conocido como de "cero fricción" o "superlubricación"[20], [25]–[29].

La Química Computacional abre las puertas a nuevos horizontes, ya que no solo provee información que no sería asequible por métodos experimentales, sino a demás puede ser usada como un método de *screening* que ayude a identificar candidatos de síntesis en aplicaciones específicas [30].

2

# CAPITULO 2 MARCO TEÓRICO

El uso de métodos de simulación de fenómenos químicos es necesario cuando se busca estudiar los fenómenos que de otra no sería posible comprender por métodos experimentales.

Hoy en días las simulaciones de Dinámica molecular son herramientas casi equivalentes en importancia y reproducibilidad a las técnicas experimentales ya que nos permiten cerrar la hueco entre el mundo molecular y el macromolecular [31]. Las predicciones realizadas mediante estas técnicas pueden llegar a ser tan precisas como las capacidades computacionales las permitan. Además, los resultados obtenidos pueden ser comparados contra valores obtenidos experimentalmente permitiendo tener mayor certidumbre de estos.

Martini [32] define la Dinámica Molecular como "una herramienta de modelado capaz de capturar la complejidad de la dinámica a temperaturas distintas de cero típicas de los modelos tribológicos". La Dinámica Molecular describe el cambio de posición de las moléculas a través del tiempo. La evolución de los sistemas es estudiada mediante el uso de modelos empíricos de energía potencial, los cuales describen las interacciones entre los átomos que lo componen. Estos modelos relacionan la energía con la configuración del sistema, y estos cambios son empleados para determinar la trayectoria de las partículas mediante la integración numérica de la Ley del Movimiento de Newton, para un potencial específico, bajo ciertas condiciones límite e iniciales[32], [33]. Las simulaciones de dinámica molecular son una técnica para el calculo de propiedades de sistemas multicuerpos los cuales se asume que siguen las leyes de la mecánica clásicas y basa sus cálculos en como las moléculas se comportan cuando interactúan en base a un potencial como puede ser el de Lennard-Jones permitiendo el estudio de la evolución del sistema en el tiempo [31], [34].

Una comparación directa de las propiedades que se busca determinar mediante el uso de Dinámica Molecular requiere que la imposición de condiciones frontera en el modelo a fin de que coincidan con las condiciones a las cuales las propiedades experimentales fueron determinadas [35], [36].

La dinámica molecular clásica se basa en resolver las ecuaciones de movimiento de Newton para cada una de las moléculas en el sistema[37]. Tal como lo explica Chen, para la *i*-esima partícula de masa m, la trayectoria  $r_i(t)$  está gobernada por:

$$m_{i}\frac{d^{2}\boldsymbol{r_{i}}}{dt^{2}} = \sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{N} \boldsymbol{F}_{ij} \quad (i = 1, 2, ..., N)$$

donde *N* es el número de partículas en el sistema y  $F_{ij}$  expresa la fuerza experimentada entre las partículas i y j [37]. Existen diversos métodos para resolver la ecuación de movimiento de Newton utiliza los integradores *leap-frog* y *Verlet* [36].

Los métodos de Dinámica Molecular se presentan como una opción en la determinación de las propiedades físicas de las sustancias ya que dichas propiedades pueden ser derivadas de las interacciones intermoleculares.

La Reología, según la RAE es "el estudio de los principios físicos que regulan el movimiento de los fluidos". Desde un punto de vista más especializado, la STLE la define como "el estudio de la deformación y flujo de la materia en términos de estrés, esfuerzo, temperatura y tiempo"[38]. A nivel molecular, mediante el uso de Dinámica Molecular es posible estudiar fenómenos tales como la viscosidad [32].

La Dinámica Molecular ha sido empleada para estudiar situaciones tribológicas a varios niveles.

Según el diccionario de la Real Academia de la Lengua española en su 22 edición, define la Tribología como "la técnica que estudia el rozamiento entre los cuerpos sólidos, con el fin de producir mejor deslizamiento y menor desgaste de ellos". En su glosario de términos la Sociedad de Tribologistas e Ingenieros en Lubricación (STLE)[38] la define como "Ciencia de las interacciones entre dos superficies con un movimiento relativo entre sí. Estas interacciones usualmente involucran la interacción de dos factores primarios: la carga o la fuerza perpendicular a las superficies y la fuerza friccionante que impide el movimiento. La investigación Tribológica en la reducción de la fricción tiene importantes aplicaciones en la conservación de la energía, puesto que la fricción incrementa los consumos de energía. El termino fue acuñado en 1966 en el reporte "Jost Commission" sobre las perdidas por fricción y desgaste en el Reino Unido. Del prefijo Griego tribos que significa frotar". A escala molecular la fricción puede ser esbozada como la resistencia al movimiento debido primeramente a las interacciones atómicas. Este fenómeno ha sido ampliamente estudiado mediante el uso de DINÁMICA MOLECULAR, debido tanto a que su escala atómica y su naturaleza dinámica son adecuadas para éste tipo de modelado y a que las predicciones de los modelos pueden ser comparadas directamente con datos obtenidos mediante el uso de métodos experimentales tales como microscopia de escala atómica (AFM)[32].

Existen diferentes paquetes computacionales capaces de desarrollar cálculos de dinámica molecular, uno de ellos es GROMACS [39], [40], [40]–[44]. GROMACS que toma su nombre "GROningen MAchine for Chemical Simulations" desarrollado inicialmente por el departamento de Química Biofísica de la Universidad de Groningen de es un software de distribución libre para ejecutar simulaciones de Dinámica Molecular que fue desarrollado por la Universidad de Groningen .

De la misma manera que en un experimento se deben de observar las condiciones a las cuales se llevará a cabo, a una simulación de Dinámica Molecular se le debe indicar la manera en la cual deberá de buscar alcanzar las condiciones a las cuales interesa el experimento. A fin de controlar la presión y la temperatura durante las simulaciones se hace uso de termostatos y baróstatos.

De acuerdo con Hünenberger, "un termostato es la modificación del esquema de Dinámica Molecular Newtoniana con el propósito de generar un ensamble termodinámico a temperatura constante". [35]. GROMACS ofrece varios algoritmos para la simulación de temperatura constante donde dos de uso más extendido son el esquema de acoplamiento débil *Berendsen* y el ensable extendido Nosé-Hoover[36].

El termostato de Berendsen es similar al termostato simple de velocidad reescalable en que re escala las velocidades para llegar a la energía cinética deseada pero incorporando un término de relajación que le permite tener una aproximación más lenta al *set point* impuesto. El termostato de *Nose-Hoover* tiene un enfoque distinto al de Berendsen, pues incrementa en un grado de libertad la ecuación de movimiento que posee "masa" y que puede ser cargada para impactar el comportamiento del sistema[45].

De la misma necesidad de tener un termostato para contralar la temperatura, también se necesita tener un algoritmo que controle la presión del sistema a un valor deseado[45]. Dos de los algoritmos más populares para controlar la presión durante las simulaciones de Dinámica Molecular son *Berendsen* y *Parrinello-Rahman* ambos implementados dentro de GROMACS.

*Berendsen* utiliza el acoplamiento a un reservorio de presión, escalando el volumen del sistema periódicamente por un factor de escalamiento[45]. Por otro lado es similar al baróstato de *Andersen* en que agrega un grado de libertad más a la ecuación de movimiento, provocando que el sistema se comporte como si estuviera balo la acción de un pistón que puede ser en naturaleza isotrópico o anisotrópico [45].

Existen dos maneras de determinar la viscosidad por métodos de dinámica molecular: métodos de dinámica molecular de equilibrio y métodos de dinámica molecular de no equilibrio [46]–[49].

GROMACS posee un módulo de análisis de que evalúa la viscosidad con base en el procedimiento descrito por Hess [50]. En el describe que es posible calcular la viscosidad de un fluido mediante la integración de la fórmula de Green-Kubo[51]–[53]

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle P_{xz}(t_0) P_{xz}(t_0 + t) \rangle_{t_0} dt$$

la cual puede ser reformulada como la relación de Einstein:

$$\eta = \lim_{t \to \infty} \frac{1}{2} \frac{V}{k_B T} \frac{d}{dt} \left\langle \left( \int_{t_0}^{t_0 + t} P_{xz}(t') dt' \right)^2 \right\rangle$$
3

Debido a que la convergencia de la autocorrelación de presión es lenta, provoca que este método converja lentamente [54].

Spikes define la lubricación límite como, "el régimen de lubricación que es encontrado en un sistema lubricado por un líquido donde la carga es principalmente soportada no por acción hidrodinámica sino por una capa límite. Esta capa está formada por las interacciones físicas y químicas durante el uso y posee estructura y propiedades que la distinguen del líquido y de las superficies sólidas".[55]

De acuerdo con Spikes, el aparato de balance de fuerzas fue desarrollado principalmente para el estudio de fuerzas atractivas entre superficies, y su funcionamiento consiste en acercar dos superficies extremadamente lizas controlando la dimensión de la separación entre ellas en nanómetro y midiendo la fuerza normal ejercida por una de las superficies Inicialmente el par de contacto fue de mica, sin embargo, con el tiempo se pudo migrar a materiales como algunas aleaciones de acero. Mediante el uso de este aparato, es posible estudiar la fuerza normal y las fuerzas cortantes transmitidas en una capa lubricante[55].

En la Figura 2.1 se muestra un esquema del equipo tal y como lo describe George et al. [56].



Figura 2.1. Diagrama esquemático del Aparato de Balance de Fuerzas George et al. [56].

# CAPITULO 3 METODOLOGÍA

### 3.1 CONJUNTO DE VALIDACIÓN

Antes de comenzar con la experimentación fue necesario definir un conjunto de validación de estructuras de ésteres lubricantes puros cuyas viscosidades hayan sido determinadas experimentalmente. Para tal efecto fueron seleccionados trabajos en los cuales se reportaras ésteres de diferentes estructuras químicas. Los ésteres seleccionados fueron desde algunos aromáticos que son empleados como saborizantes, así como ésteres sintéticos producto de la reacción entre ácidos grasos lineales o con insaturaciones de una longitud de hasta 22 carbones reaccionados con alcoholes de 1 a 3 carbones [57]–[62].

Una lista de dichos ésteres se presenta en la Tabla 1.

Residuo	Fórmula	CAS	SMILE	Nombre IUPAC			
KW9O	C6H10O3	141-97-9	C(O=)CC(=)COC	etil 3- oxobutanoato			
G185	C7H14O2	106-70-7	<b>DO(O=)</b>	metil hexanoato			
8HK6	C7H14O2	123-92-2	O(O=)OOOO(2)OO	3-metilbutil acetato			
OW17	C7H14O2	108-64-5	D(D)DD(O=)DDDD	etil 3- metilbutanoato			
YWMD	C8H16O2	106-73-0	OO(O=))	metil heptanoato			
R2TE	C8H16O2	123-66-0	000(0=)00000	etil hexanoato			
G190	C8H8O2	93-58-3	COC(=O)C1=CC=CC=C1	metil benzoato			
7RQG	C9H10O2	93-89-0	CCOC(=O)C1=CC=CC=C1	etil benzoato			
EZR5	C9H10O2	140-11-4	CC(=O)OCC1=CC=CC=C1	bencil acetato			
G189	C9H18O2	111-11-5	00(0=)000000	metil octanoato			
NUSI	C9H18O2	106-27-4	CCCC(=))222O(O=)2222	3-metilbutil butanoato			
9SLN	C9H18O2	2311-46-8	D(D)DO(O=)DDDDD	propan-2-il hexanoato			

Tabla 3.1. Estructuras químicas de ésteres, conjunto de validación.

Residuo	Formula	CAS	SMILE	Nombre IUPAC
H934	C10H12O2	122-63-4	CCC(=O)OCC1=CC=CC=C1	bencil propanoato
4G8O	C10H12O2	101-97-3	CCOC(=O)CC1=CC=CC=C1	etil 2-
QULF	C11H22O2	110-42-9	OO(0=)0000	metil decanoato
0NKY	C11H22O2	624-13-5	00000(0=)000000	propil octanoato
XSGH	C11H22O2	5458-59-3	CCCCCC(=0)OC(0=)	propan-2-il octanoato
V5M4	C12H24O2	110-38-3	000(0=)00000000000000000000000000000000	etil decanoato
IOLL	C13H26O2	111-82-0	00(0=)000000000000000000000000000000000	metil dodecanoato
YQDQ	C13H26O2	30673-60- 0	0000(0=)000000	propil decanoato
XZ3T	C13H26O2	2311-59-3	C(C)C(C)C(C)C	propan-2-il decanoato
J7E2	C14H28O2	106-33-2	000(0=)00000000000000000000000000000000	etil dodecanoato
VV5D	C15H30O2	124-10-7	00(0=)000000000000000000000000000000000	metil tetradecanoato
9JF0	C15H30O2	3681-78-5	0000(0=)0000000000000000000000000000000	propil dodecanoato
0NQQ	C15H30O2	10233-13- 3	D(D)00(0=)000000000000000000000000000000	propan-2-il dodecanoato
9WY1	C16H32O2	124-06-1	000(0=)00000000000000000000000000000000	etil
8Q1B	C17H32O2	1120-25-8	00(0=)000000000000000000000000000000000	metil (Z)- hexadec-9-
AZYN	C17H34O2	112-39-0	00(0=)000000000000000000000000000000000	metil
FVU0	C17H34O2	14303-70- 9	0000(0=)0000000000000000000000000000000	propil
FFHM	C17H34O2	110-27-0	D(D)DO(O=)DDDDDDDDDDDDDDDDDDDDDDDDDDDDDD	propan-2-il tetradecanoato
JWOA	C19H32O2	301-00-8	00(0=)000000000000000000000000000000000	metil (9Z,12Z,15Z)- octadeca- 9,12,15-trienoato
R3QK	C19H34O2	112-63-0	00(0=)000000000000000000000000000000000	metil (9Z,12Z)- octadeca-9,12- dienoato
4CWW	C19H36O2	112-62-9	00(0=)000000000000000000000000000000000	metil (Z)- octadec-9-enoato
_MJQ	C19H38O2	112-61-8	00(0=)000000000000000000000000000000000	metil octadecanoato
UJA6	C19H38O2	142-91-6	D(D)DO(O=)DDDDDDDDDDDDDDDDDDDDDDDDDDDDDD	propan-2-il
DF3M	C20H36O2	544-35-4	000(0=)00000000000000000000000000000000	etil (9Z,12Z)- octadeca-9,12- dienoato
G9WC	C20H38O2	111-62-6	000(0=)00000000000000000000000000000000	etil (Z)-octadec- 9-enoato
SUUB	C21H38O2	2463-02-7	O(O=)22222222222=222=2222222 C	metil (11E,14E)- icosa-11,14- dienoato
1K74	C21H40O2	67810-35- 9	00(0=)000000000000000000000000000000000	metil (Z)-icos-9-
UPUT	C21H42O2	1120-28-1	OO(O=)0000000000000000000000000000000000	metil icosanoato

Residuo	Formula	CAS	SMILE	Nombre IUPAC
URWA	C21H42O2	634-92-2	3330(0=)33333333333333333333	propil octadecanoato
3GZO	C21H42O2	112-10-7	3(3)30(0=)33333333333333333333	propan-2-il octadecanoato
AHDD	C23H44O2	1120-34-9	(0=)00000000000000000000000000000000000	metil (Z)-docos- 13-enoato

Un análisis inicial de los datos reportados en la literatura (Anexo 1) muestra como la viscosidad es influenciada por la estructura.

Si bien lamentablemente no existe una homogeneidad en las temperaturas a las cuales los diferentes autores de los estudios obtuvieron sus resultados, es posible encontrar algunas tendencias. En la medida de lo posible y en particular en el estudio de Bonhorst et al.[59] fue empleada la fórmula de interpolación de viscosidad reportada en la ASTM D341 [63] para la estimación de las viscosidades entre diferentes temperaturas empleando la página de internet de Anton Paar [64].

#### 3.1.1. Análisis inicial de las estructuras

En este conjunto de validación, a una temperatura de 25 °C (298.15 K), el grupo de compuestos con menores viscosidades son compuestos alifáticos de 7 y 8 carbonos que solo presentan variación en la posición que guarda el grupo éster en la cadena. La viscosidad más baja es la mostrada por el compuesto etil 3-metilbutanoato (C7H14O2) de 0.739 mPa s, y la más alta de 9.1414 mPa s para el metil (*Z*)-docos-13-enoato (C23H44O2) que es una cadena de 23 carbones con una instauración en el carbono 13. Todos los ésteres alifáticos saturados con menos de 10 carbonos y un solo grupo éster cuentan con viscosidades inferiores a 1.5 mPa s. Sin embargo, ésteres con sustituyentes aromáticos como el metil benzoato (C8H8O2) o con más de un grupo éster en la cadena como el etil 3-oxobutanoato cuentan con viscosidades que son ligeramente superiores a 1.5 mPa s. La principal diferencia encontrada entre el compuesto de menor y el de mayor viscosidad es una diferencia de 10 carbonos entre ambas estructuras. Ejemplos de la influencia del

peso molecular en la viscosidad se encuentran en la literatura [65]. Entre compuestos de igual peso molecular, pequeños cambios en la geometría como pueden ser el de los ésteres derivados de propanol e isopropanol no parecen tener un impacto significativo en la viscosidad del material, aunque los derivados de isopropanol tienden a poseer viscosidades ligeramente menores.

En altas temperaturas (37.8 y 40°C) esta tendencia se mantiene, en esta lista el compuesto metil octanoato es el de menor viscosidad (1.2 mPa s) y los compuestos que presentan mayores viscosidades son el metil (11E,14E)-icosa-11,14-dienoato (C21H38O2) que a 40°C (313.8K) de en promedio 7.16 mPa S y el propan-2-il octadecanoato (C21H42O2).

### 3.2. PROTOCOLO DE SIMULACIÓN

#### 3.2.1. Reología

La aproximación al problema tribológico tomada en este trabajo fue en torno al modelo estático en el cual dos superficies paralelas son presionadas entre si.

Tanto para las simulaciones de viscosidad, así como las de tribología se empleó el programa de computo GROMACS[39], [40], [40]–[44], [66] en su versiones 2016.3.

Las estructuras químicas optimizadas fueron obtenidas de la página del Automated Topology Builder (ATB) and Repository de la Universidad de Queensland [67]–[69].

Para la evaluación de la viscosidad se utilizó Dinámica Molecular en Equilibrio empleando sistemas periódicos en XYZ equidistantes que contenían 300 moléculas [70]. Las simulaciones para la evaluación de la viscosidad se realizaron a dos temperaturas 25°C (298.15 K) y 40°C (313.15 K). Como primer paso, los sistemas fueron equilibrados por 1x10<sup>6</sup> pasos equivalentes a 2 ns a una temperatura a la cual se llevaría a cabo la simulación de producción empleando el Termostato V-rescale y un Barostato isotrópico Berendsen y una presión de referencia de 1 bar, guardando las coordenadas y las velocidades cada 100 ps. Para las simulaciones de producción, se tomó como base el archivo con la estructura tridimensional resultante y la simulación se continua empleando un termostato y un presostato, Nose-Hoover y Parrinello-Rahman respectivamente.

Las simulaciones de producción se llevaron a cabo a cada temperatura 25°C (293.15 K) o 40°C (313.15 K) mediante el empleo del termostato Nose-Hoover durante 20x 10 <sup>6</sup> pasos que son equivalentes a 40 ns y manteniendo el uso de condiciones periódicas en XYZ y usando un baróstato más preciso como es el Parrinello-Rahman. La simulación abarco un lapso de 40 ns (20X 10 <sup>6</sup> pasos) y tanto las coordenadas como las velocidades fueron guardadas cada 1 ps.

El cálculo de la viscosidad se realizó con el uso del módulo gmx energy de GROMACS el cual calcula la viscosidad del sistema en base al método descrito por Hess [36], [50].

#### 3.2.3. Tribología

La aproximación al problema tribológico empleada en este trabajo tomo como base el modelo estático en el cual dos superficies paralelas son presionadas entre si y que es una abstracción en principio similar a experimento realizados por Israelachvili [71], [72], Tonck et al. and Georges et al. [56], [73]para medir las fuerzas entre superficies con líquidos y vapores. Dentro del espacio que separa a las paredes se encuentra un medio fluido que será desplazado lateralmente a medida que las paredes se aproximan una a la otra. La Figura 3.2.1 muestra un esquema del sistema antes de la compresión (a) y después de la compresión (b). Para la evaluación de las propiedades tribológicas, se utilizó Dinámica Molecular en no equilibrio. El armado del sistema se realizó de la siguiente manera: en una caja de tamaño inicial de 5nm3 fueron acomodadas tantas moléculas de una misma especie cómo fue posible. Muros en Z = 0 y en Z = Z fueron impuestos empleando Carbonos de fulereno C60 e imponiendo una densidad de 50 átomos de Carbono sobre cada una de las caras. El tipo de muro empleado fue un potencial de Leonar-Johns 9-3 aplicado debajo del muro.



Figura 3.2.1. Diagrama esquematico de la compresión durante los experimentos tribológicos.

Las evaluaciones tribológicas se realizaron a 3 temperaturas: 25°C (298.15K), 36.85°C (310K) y 40°C (313.15K).

La simulación consto de 3 pasos, un primer paso de pre-equilibrio, equilibrio y finalmente la simulación de producción. En el pre-equilibrio, el sistema es comprimido a 5 bar de presión tanto en XY como en Z de manera semi-isotrópica utilizando un baróstato Berendsen. El equilibrio el sistema es relajado a la temperatura correspondiente a la simulación con un Termostato V-rescale a una

presión de 1 bar empleando un baróstato Berendsen por un lapso de 2 ns y manteniendo los muros descritos anteriormente. Finalmente, la simulación de producción se efectuó mediante el incremento progresivo de la presión en Z desde 1 hasta 5000 bar con un baróstato Berendsen y un termostato Nose-Hoover.

La idea de estas simulaciones es que al igual que en los experimentos descritos de la literatura, las moléculas se alinean en torno a la superficies impidiendo que se toquen [74].

Todas las imágenes que serán presentadas del sistema, fueron producidas por el software VMD de la Universidad de Illinois[75].

# CAPITULO 4 RESULTADOS

### 4.1. VISCOSIDAD

Como se explicó anteriormente, el cálculo de la viscosidad mediante Dinámica Molecular en equilibrio es un método que converge lentamente, y para determinar el valor de la viscosidad, fue necesario realizar el promedio de los valores de viscosidad registrados a lo largo de la simulación de producción. A fin de mejorar la precisión de los datos, fueron desechados los primeros 1ns de las simulaciones y promediando el resto de los datos.

Tal como se mencionó con anterioridad, se optó por la construcción de un sistema con apenas 300 moléculas para la determinación de la viscosidad. Esta decisión fue motivada en parte, debido a que un sistema más grande supondría una demanda de hardware mayor y una duración de la simulación mayor.

Los primeros intentos realizados antes de la obtención de los resultados aquí descritos involucraban sistemas más pequeños de apenas 1 a 3 nm de tamaño de caja y tiempos de simulación más cortos, de apenas 1 ns. Con esas condiciones se observaba una desviación de varios miles de mPa s con respecto a la viscosidad del compuesto obtenida de manera experimental y que es mostrada en la literatura. Durante varias simulaciones se fue incrementando la cantidad de pasos que tomo la simulación sin modificar en manera alguna las condiciones bajo las cuales se realizó la prueba hasta que se encontró que un numero de pasos equivalente a 40ns producía resultados de viscosidad acordes a los resultados experimentales expresados en la literatura.

Como se explicó con anterioridad el método de convergencia para la evaluación de la viscosidad mediante la viscosidad de Einstein es un modelo de

lenta convergencia y normalmente requiere de un enorme número de moléculas en el sistema además de los largos tiempos de simulación para conseguir una mejor convergencia en el cálculo de la viscosidad.

Muchos de los compuestos que fueron tomados como referencia no contaban con una caracterización a las temperaturas de interés (298.15K y 313.15K) o reportaban solo una de ellas, o reportaban una temperatura cercana como a la del interés de este trabajo tal como 20°C o 37.5°C.

Para cada uno de los compuestos dentro del conjunto de validación se realizó una simulación de a 298.15K y 313.15K. Una vez concluidas las simulaciones el análisis de la viscosidad se realizó mediante el módulo de viscosidad incorporado en el programa GROMACS. Los datos arrojados por el software fueron analizados de manera independiente mediante un código en Python que calcula el valor promedio de la viscosidad y genera la gráfica correspondiente.

A fin de realizar una estimación adecuada de la viscosidad se optó por eliminar los primeros 1000 ps. Los resultados de las viscosidades para cada uno de los compuestos se muestran en la Tabla 4.1 para la temperatura de 25°C (298.15K) y la Tabla 4.2 para 40°C (298.15K).

Residuo	Nombre IUPAC	Experimental	Dinámica Molecular	Diferencia	Desviación [%]
OW17	etil 3-metilbutanoato	0.7455	4.7449	3.9994	536.4731
8HK6	3-metilbutil acetato	0.7925	2.5321	1.7396	219.5090
R2TE	etil hexanoato	0.9400	1.0388	0.0988	10.5146
G185	metil hexanoato	0.8924	2.3471	1.4547	163.0081
YWMD	metil heptanoato	1.0337	2.7199	1.6862	163.1180
NUSI	3-metilbutil butanoato	1.0390	2.3799	1.3409	129.0589
9SLN	propan-2-il hexanoato	1.2430	9.4110	8.1680	657.1174
G189	metil octanoato	1.3524	3.2401	1.8877	139.5859
KW9O	etil 3-oxobutanoato	1.5446	4.3160	2.7715	179.4370
G190	metil benzoato	1.8845	5.0748	3.1903	169.2907

Tabla 4.1. Comparativa de los resultados de las viscosidades experimentales contra las obtenidasmediante Dinámica Molecular a 25°C (298.15K).

Residuo	Nombre IUPAC	Experimental	Dinámica Molecular	Diferencia	Desviación [%]
XSGH	propan-2-il octanoato	1.8710	4.0084	2.1374	114.2384
QULF	metil decanoato	2.0164	5.5782	3.5618	176.6433
7RQG	etil benzoato	1.9580	11.9155	9.9575	508.5568
0NKY	propil octanoato	1.9730	3.1582	1.1852	60.0718
EZR5	bencil acetato	2.0560	3.3710	1.3150	63.9573
V5M4	etil decanoato	2.1029	7.4807	5.3778	255.7319
H934	bencil propanoato	2.1230	2.9932	0.8702	40.9888
4G8O	etil 2-phenilacetato	2.3840	4.8743	2.4903	104.4575
XZ3T	propan-2-il decanoato	2.7750	5.6985	2.9235	105.3502
IOLL	metil dodecanoato	2.9314	3.8601	0.9287	31.6811
YQDQ	propil decanoato	2.9180	4.5746	1.6566	56.7725
J7E2	etil dodecanoato	3.0152	6.1426	3.1274	103.7227
8Q1B	metil (Z)-hexadec-9-enoato	3.6471	5.4907	1.8436	50.5489
VV5D	metil tetradecanoato	4.2881	2.5207	-1.7674	-41.2168
JWOA	metil (9Z,12Z,15Z)-octadeca- 9,12,15-trienoato	4.0429	3.5575	-0.4854	-12.0060
0NQQ	propan-2-il dodecanoato	4.0570	4.3683	0.3113	7.6721
9WY1	etil tetradecanoato	4.1880	3.5757	-0.6123	-14.6212
9JF0	propil dodecanoato	4.1960	5.3275	1.1315	26.9660
R3QK	metil (9Z,12Z)-octadeca- 9,12-dienoato	4.4275	5.2038	0.7763	17.5345
DF3M	etil (9Z,12Z)-octadeca-9,12- dienoato	4.8073	5.8458	1.0385	21.6036
4CWW	metil (Z)-octadec-9-enoato	5.6336	10.0301	4.3965	78.0409
FFHM	propan-2-il tetradecanoato	5.7550	3.1460	-2.6090	-45.3352
FVU0	propil tetradecanoato	5.9580	3.7710	-2.1870	-36.7062
G9WC	etil (Z)-octadec-9-enoato	6.0236	5.1555	-0.8681	-14.4119
1K74	metil (Z)-icos-9-enoato	7.4829	12.3185	4.8356	64.6222
AHDD	metil (Z)-docos-13-enoato	9.1414	5.3069	-3.8345	-41.9469
AZYN	metil hexadecanoato		8.9355	8.9355	
_MJQ	metil octadecanoato		16.4157	16.4157	
UPUT	metil icosanoato		2.5868	2.5868	
SUUB	metil (11E,14E)-icosa-11,14- dienoato		5.1311	5.1311	
UJA6	propan-2-il hexadecanoato		6.5522	6.5522	
URWA	propil octadecanoato		10.4967	10.4967	
3GZO	propan-2-il octadecanoato		6.9667	6.9667	

Tabla 4.1 (continuación). Comparativa de los resultados de las viscosidades experimentalescontra las obtenidas mediante Dinámica Molecular a 25°C (298.15K).

Residuo	Nombre IUPAC	Experimental 37.8°C	Experimental 40°C	Dinámica Molecular 40°C	Diferencia	Desviación [%]
OW17 8HK6	etil 3-metilbutanoato 3-metilbutil acetato			4.88933 2.95437		
R2TE	etil hexanoato		1.08472			
G185	metil hexanoato	0.81000		2.12515	1.31515	162.36
YWMD	metil heptanoato			1.35060		
NUSI	3-metilbutil butanoato			3.48500		
9SLN	propan-2-il hexanoato	1.03900		4.84371	3.80471	366.19
G189	metil octanoato	1.20700	1.19500	1.51029	0.31529	26.38
KW9O	etil 3-oxobutanoato			6.05130		
G190	metil benzoato			2.59728		
XSGH	propan-2-il octanoato	1.51500		4.49279	2.97779	196.55
QULF	metil decanoato	1.76500	1.70716	2.20084	0.49368	28.92
7RQG	etil benzoato			5.71397		
0NKY	propil octanoato	1.59600		1.44020	-0.15580	-9.76
EZR5	bencil acetato			1.60848		
V5M4	etil decanoato			1.35078		
H934	bencil propanoato			6.25774		
4G8O	etil 2-phenilacetato			8.90771		
XZ3T	propan-2-il decanoato	2.18300		6.28749	4.10449	188.02
IOLL	metil dodecanoato	2.48700	2.39062	4.04351	1.65289	69.14
YQDQ	propil decanoato	2.29200		3.18173	0.88973	38.82
J7E2	etil dodecanoato			4.31794		
8Q1B	metil (Z)-hexadec-9- enoato		3.46807	6.46917	3.00110	86.54
VV5D	metil tetradecanoato	3.45600	3.28937	2.84397	-0.44540	-13.54
JWOA	metil (9Z,12Z,15Z)- octadeca-9,12,15- trienoato		3.21200	4.89204	1.68004	52.31
0NQQ	propan-2-il dodecanoato	3.10300		7.46185	4.35885	140.47
9WY1	etil tetradecanoato			2.80299		
9JF0	propil dodecanoato	3.24100		5.63285	2.39185	73.80
R3QK	metil (9Z,12Z)- octadeca-9,12- dienoato		3.66070	5.35200	1.69130	46.20
DF3M	etil (9Z,12Z)-octadeca- 9,12-dienoato			5.16542		
4CWW	metil (Z)-octadec-9- enoato		4.51070	5.57977	1.06907	23.70
FFHM	propan-2-il tetradecanoato	4.25000		3.20424	-1.04576	-24.61
FVU0	propil tetradecanoato	4.53200		2.57094	-1.96106	-43.27
G9WC	etil (Z)-octadec-9- enoato			2.64220		
1K74	metil (Z)-icos-9-enoato			6.96239		

 

 Tabla 4.2. Comparativa de los resultados de las viscosidades experimentales contra las obtenidas mediante Dinámica Molecular a 40°C (313.15K).

 

 Tabla 4.2(continuación). Comparativa de los resultados de las viscosidades experimentales contra las obtenidas mediante Dinámica Molecular a 40°C (313.15K).

Residuo	Nombre IUPAC	Experimental 37.8°C	Experimental 40°C	Dinámica Molecular 40°C	Diferencia	Desviación [%]
AHDD	metil (Z)-docos-13- enoato			5.46706		
AZYN	metil hexadecanoato	4.68800	4.37340	3.03048	-1.34292	-30.71
_MJQ	metil octadecanoato	5.88100	5.79438	4.01607	-1.77831	-30.69
UPUT	metil icosanoato		7.20970	3.18215	-4.02755	-55.86
SUUB	metil (11E,14E)-icosa- 11,14-dienoato		7.16520	4.44755	-2.71765	-37.93
UJA6	propan-2-il hexadecanoato	5.56500		8.02431	2.45931	44.19
URWA	propil octadecanoato	7.39400		6.39930	-0.99470	-13.45
3GZO	propan-2-il octadecanoato	7.04600		11.29439	4.24839	60.30

El promedio de la sobreestimación de la viscosidad a 25°C es de 2.8122 mPa s lo que representa un porcentaje de desviación del 112.25%; a 40°C la desviación es de 0.8794 mPa s que equivale a un 53.7629 %. A primera vista estos promedios parecieran ser diferencias dramáticas en comparación con los datos experimentales, sin embargo estas diferencias están principalmente motivadas por la sobreestimación de las viscosidades de los ésteres de baja viscosidad.

En la Figura 4.1 y 4.2 se muestran las gráficas de las desviaciones en valores absolutos generados como producto de las simulaciones. Como se puede observar, los menores errores tanto en los cálculos de las viscosidades a 25 y 40°C para el presente trabajo, se dan en moléculas que en su mayoría cuentan con un número de carbonos superior a 10 o que presentan anillos aromáticos. En tanto el error tiende a disminuir a medida que aumenta el número de átomos presentes en las moléculas. Sin embargo, un caso destacable es la estimación de la viscosidad a 25°C del etil hexanoato (R2TE) que a pesar de ser una molécula pequeña produjo una diferencia con respecto al valor experimental de 0.0988 mPa s que en términos porcentuales significa un 10.51% de desviación.



**Figura 4.1.** Histograma de desviación Viscosidades a 25°C (298.15K) con respecto a los valores Experimentales reportados en la literatura.



Figura 4.2. Histograma de desviación Viscosidades a 25°C (298.15K) con respecto a los valores experimentales reportados en la literatura.

Las mejores aproximaciones a la viscosidad a 25°C las produjeron los compuestos propan-2-il dodecanoato (0NQQ), etil hexanoato (R2TE), metil (9Z,12Z,15Z)-octadeca-9,12,15-trienoato (JWOA), con desviaciones absolutas del 7.67, 10.51 y 12.01% (Fig. 4.3 a,b y c líneas rojas), en tanto que a 40°C fueron los compuestos propil octanoato (0NKY) y metil tetradecanoato (VV5D) quienes reprodujeron mejor la temperatura experimental con desviaciones absolutas de 9.76 y 13.54 respectivamente (Fig. 4.4 a y b líneas azules).

Un factor que contribuye a que todas estas simulaciones lograran reproducir los valores de viscosidad con relativa precisión, es que ellas oscilaron alrededor de un valor central.

En cambio, los resultados más desviados se obtuvieron a 25 °C en la simulación mostrada en la Figura 4.5 a del etil 3-metilbutanoato (OW17) y Figura 4.5 b) del propan-2-il hexanoato (9SLN) con sobreestimaciones del 536.47 y 657.12 % para las temperaturas de 25 y 40°C respectivamente. Esta última simulación claramente indica un comportamiento exponencial que no converge en un valor preciso. Es interesante que las simulaciones del mismo compuesto a diferente temperatura produzcan en ambos casos la mayor sobreestimación, tal es el caso del propan-2-il hexanoato (9SLN) que a 40°C produjo una desviación del 366.19 %.

En la simulación del propan-2-il hexanoato (9SLN) a 25°C claramente presenta un comportamiento exponencial, el cual indica que la simulación es inestable en el periodo de muestreo.

Además, se puede observar como existe una marcada influencia de la temperatura en cada una de las simulaciones pues aún y cuando con los mismos compuestos en los sistemas que se componen de la misma cantidad de moléculas las simulaciones a diferente temperatura presentan un comportamiento diferente y en algunos pocos casos este comportamiento sigue una tendencia similar.

22



Figura 4.3. Graficas de la evolución de la viscosidad en las simulaciones de producción a 298.15 K con mayor precisión.



**Figura 4.4.** Graficas de la evolución de la viscosidad en las simulaciones de producción a 313.15 K con mayor precisión.



Figura 4.5. Graficas de la evolución de la viscosidad en las simulaciones de producción a 298.15K (9SLN y OW17) y 313.15 K con menor precisión.

Tratando de encontrar alguna diferencia que ayuden a dilucidar el porqué del comportamiento más preciso de una simulación u otras simulaciones, se revisaron las condiciones generales de presión, volumen y temperatura durante el desarrollo de las simulaciones de producción para el cálculo de la viscosidad tanto para aquellos ésteres que en las simulaciones consiguieron reproducir con mayor precisión los resultados experimentales así como para los que produjeron un mayor error, mismas que se presentan en las Tabla 4.3.

Residuo	Presión [bar]		Volumen [nm]		Temperatura [K]	
	Media	Desviación Estándar.	Media	Desviación Estándar.	Media	Desviación Estándar.
R2TE	3.2357	294.5604	83.3066	0.5137	298.3095	5.5098
JWOA	-4.4829	272.6059	163.5150	0.6494	298.2528	4.8770
0NQQ	5.0095	458.8007	137.2700	0.6570	298.0762	4.3650
0NKY	5.5255	299.5433	109.5803	0.6133	313.0150	5.0984
VV5D	1.9220	244.9798	140.9273	0.6506	313.1739	4.4634
OW17	5.2460	345.3895	75.6951	0.5213	298.1674	5.8489
9SLN	-1.4104	373.4759	87.8089	0.4939	298.1371	5.3883
9SLN	-1.2185	373.9275	88.9746	0.5352	313.1187	5.7700

**Tabla 4.3.** Comparación de condiciones de Presión, Volumen y Temperatura.

Todas estas fluctuaciones en las condiciones de presión, volumen y temperatura son el producto del movimiento y las colisiones entre las moléculas.

De los datos obtenidos y que son mostrados en la Tabla 4.3 se pudiera pensar que las simulaciones que se encuentran con un menor grado de precisión tienen variaciones de presión más elevada y esto se ve reflejado en las desviaciones estándar.

En las simulaciones con menor grado de precisión (OW17 y 9SLN), se observa que las desviaciones estándar de la presión son mayores a 340 bar, en tanto que las simulaciones de alta precisión (R2TE, JWOA, 0NQQ, ,0NKY, VV5D) tuvieron variaciones de entre 244 a 458 bar.

El volumen tampoco mostró datos que dieran un veredicto definitivo. Las variaciones en los volúmenes de las cajas de simulación fueron del orden de 0.51 a 0.66 nanómetros.

De igual forma, la témpera se mantuvo estable y cercana al valor parametrizado manteniendo una variación menor a 6 K.

La Figura 4.6 muestra la progresión de las variables de presión, temperatura y volumen de la caja en comparación con el resultado de viscosidad. Las gráficas de presión, volumen y temperatura presentadas mostradas en la Figura 4.6 se encuentran suavizadas y se obtuvieron tomando un muestreo cada 100 lecturas a fin de poder observar la mejor manera las tendencias en cada una de las variables.



Figura 4.6. Graficas de viscosidad, presión, volumen y temperatura de los ésteres de la Tabla 4.3.



Figura 4.6 (continuación). Graficas de viscosidad, presión, volumen y temperatura de los ésteres de la Tabla 4.3.



Figura 4.6 (continuación). Graficas de viscosidad, presión, volumen y temperatura de los ésteres de la Tabla 4.3.


Figura 4.6 (continuación). Graficas de viscosidad, presión, volumen y temperatura de los ésteres de la Tabla 4.3.

Para los ésteres del conjunto de validación, es de esperar que exista una diferencia de entre el 20 y el 30% entre las viscosidades a 25 y 40°C debiendo ser siempre menor la viscosidad a 40°C. En 52.2% de los experimentos la viscosidad calculada a 40°C es mayor que la de 25°C. Las únicas simulaciones que fueron capaces de reproducir esto intervalos de diferencia fueron las de los compuestos propan-2-il hexadecanoato (UJA6) y metil icosanoato (UPUT) cuyos valores se observan en la Tabla 4.4 y cuyas curvas de viscosidad se muestran en la Figura 4.7.

Residuo	Nombre IUPAC	η₂₅∘c [298.15K]	η₄₀∘c [313.15K]	Diferencia [%]		
8Q1B	metil (Z)-hexadec-9-enoato	5.49067	6.4692	-17.82		
UJA6	propan-2-il hexadecanoato	6.5522	8.0243	22.47		
UPUT	metil icosanoato	2.5868	3.1822	23.01		
JWOA	metil (9Z,12Z,15Z)-octadeca- 9,12,15-trienoato	3.55750777	4.89204074	37.51		

a)

Tabla 4.4. Porcentaje de diferencia entre los valores de viscosidad obtenidos por DinámicaMolecular a 25 y 40°C.



Figura 4.7. Graficas de la evolución de la viscosidad en las simulaciones de producción con mayor precisión en la predicción del comportamiento térmico, a) propan-2-il hexadecanoato (UJA6).

31



Figura 4.7. Graficas de la evolucion de la viscosidad en las siluaciones de producción con mayor precisión en la predicción del comportamiento térmico, b) metil icosanoato (UPUT).

En la Figuara 4.8 mostrada a continuación, se presenta el compendio de las curvas de la viscosidad extraída mediante la relación de Einstein para los ésteres no mencionados. Las curvas en rojo corresponden a las simulaciones realizadas a 25°C (298.15 K) en tanto que las curvas en azul corresponden a las simulaciones a una temperatura de 40°C (313.15 K).



Figura 4.8. Curvas de viscosidad mediante la relación de Einstein.

b)



Figura 4.8 (continuación).. Curvas de viscosidad mediante la relación de Einstein.



Figura 4.8 (continuación).. Curvas de viscosidad mediante la relación de Einstein.



Figura 4.8 (continuación).. Curvas de viscosidad mediante la relación de Einstein.



Figura 4.8 (continuación). Curvas de viscosidad mediante la relación de Einstein.



Figura 4.8 (continuación).. Curvas de viscosidad mediante la relación de Einstein.



Figura 4.8 (continuación).. Curvas de viscosidad mediante la relación de Einstein.

# 4.2. TRIBOLOGÍA

A fin de poder dar una mejor explicación a todo lo observado durante los experimentos de tribología, esta sección se divide en dos partes. En el primer parte se trata lo relacionado a la compresión del sistema y en la segunda parte lo relativo al resultado de la simulación.

## 4.2.1. Parte I

Como se explicó anteriormente, para el armado del sistema, se efectuó un pre-equilibrio que consistió en la aplicación isotrópica de una presión de 5 bar para garantizar que todas las moléculas se encontraban empaquetadas dentro de una caja rectangular. Enseguida, a los sistemas se les permitió relajarse por 2 ns a una presión de 1 bar y la temperatura que correspondiera a la temperatura de la simulación (298.15 ó 313.15 K). Finalmente, en la simulación de producción, la presión se elevó paulatinamente a 5000 bar hasta formar una película mono molecular tal como se aprecia en la Figura 4.9.

Debido a que la presión se incrementó de forma lenta y progresiva, se investigó la existencia de alguna tendencia en el comportamiento de los sistemas, y para tal efecto se determinó el punto de inflexión en cada una de las curvas de presión.



**Figura 4.9.** Ejemplo de la evolución del sistema etil (Z)-octadec-9-enoato (G9WC) con la presión. a) Configuración Inicial; b) Sistema a 200 ps; c) Sistema 2400 ps.

Además de la presión, como producto de las simulaciones se obtuvieron valores para la densidad, el tamaño de la caja en el eje de las z y la tensión superficial que experimenta cada sustancia. En la Figura 4.10 se muestra como ejemplo las curvas de los compuestos etil benzoato (7RQG) y propan-2-il tetradecanoato (FFHM).

Lo que se observa en todas las simulaciones es que a medida que se incrementa la presión, las paredes comienzan a acercarse y las moléculas se empujan entre sí lo que provoca el incremento de las dimensiones de la caja en las direcciones XY.

Israelachvili [34] describe un fenómeno similar con el comportamiento de la densidad a lo apreciado en estos experimentos y menciona que aun y cuando no es de esperarse la variación de la densidad a nivel macromolecular, esta disminución en la densidad que observamos está influenciada por la interación entre las moléculas y la pared así como la geometría de las moléculas. Observaciones similares han sido reportadas en la literatura en simulaciones de Dinámica Molecular [76].





Figura 4.10. Graficas de presión, tamaño de caja en Z, densidad y tensión superficial a) etil benzoato (7RQG).



**Figura 4.10.** Graficas de presión, tamaño de caja en Z, densidad y tensión superficial b) propan-2-il tetradecanoato (FFHM).

La determinación del punto de inflexión en la curva de presión no es trivial. A fin de encontrar un procedimiento que permitiera el cálculo de manera sistemática del punto de inflexión se optó por la evaluación de la pendiente en cada punto con respecto al valor medio en la región estable de la presión al tiempo final de la rección, lo cual correspondería a un punto hipotético en donde la presión alcanzaría la máxima estabilidad a tiempo "infinito". Esto corresponde a la fórmula:

$$m = \frac{\bar{P} - P_i}{t_f - t_i} \tag{4.1}$$

Donde  $\overline{P}$  es la presión promedio en la región estable de la curva,  $P_i$  y  $t_i$  es la presión y tiempo en cada punto,  $t_f$  es el valor del tiempo al final de la simulación y  $t_i$  el tiempo. Puesto que la presión fluctúa a medida que avanza el experimento y las variaciones disminuyen, se asignó un valor de 0.02 de pendiente como criterio, mismo que coincidió con el punto en el que la presión inicia su estado estable.

En base a los resultados del experimento se pudo determinar que todos los compuestos estudiados comienzan la estabilidad entre 320 a 600 ns a 25°C y 280 a 760 ns; tal parece que este punto de inflexión no está relacionado con otras variables como la densidad del compuesto o la tensión superficial ya que estas presentan un comportamiento independiente y puede ser observado en las Figura 4.11. En ella se puede apreciar como aun y cuando los valores de tiempo en el punto de infección han sido ordenados de manera ascendente, la densidad y la tensión superficial no siguen el mismo comportamiento.



Figura 4.11 Punto de inflexión en la curva de presión, a) 298.15K, b)313.15K.

42

Las gráficas del análisis que reflejan la evolución de los sistemas de los experimentos tribológicos se muestran la Figura 4.12. En ellas se presentan las curvas de temperaturas, longitud de la caja en Z (Box ZZ) densidad y tensión superficial. El eje de las abscisas en todas las gráficas corresponde al tiempo el cual se expresa en picosegundos.

Todas las curvas se muestran en orden ascendente en función del residuo.



propil octanoato (0NKY) Figura 4.12. Análisis de las simulaciones tribológicas.

#### 313.15K



#### propan-2-il dodecanoato (0NQQ)

298.15K





#### metil (Z)-icos-9-enoato (1K74)





propan-2-il octadecanoato (3GZO) Figura 4.12 (continuación). Análisis de las simulaciones tribológicas.





#### metil (Z)-octadec-9-enoato (4CWW)

298.15K

313.15K



#### etil 2-phenilacetato (4G8O)





etil benzoato (7RQG) Figura 4.12 (continuación). Análisis de las simulaciones tribológicas.

#### 313.15K



#### 3-metilbutil acetato (8HK6)



313.15K



#### metil (Z)-hexadec-9-enoato (8Q1B)

298.15K

313.15K



propil dodecanoato (9JF0) Figura 4.12 (continuación). Análisis de las simulaciones tribológicas.

#### 313.15K



#### propan-2-il hexanoato (9SLN)

298.15K

313.15K



#### etil tetradecanoato (9WY1)





metil (Z)-docos-13-enoato (AHDD) Figura 4.12 (continuación). Análisis de las simulaciones tribológicas.



### metil hexadecanoato (AZYN)







### etil (9Z,12Z)-octadeca-9,12-dienoato (DF3M)

298.15K

313.15K



bencil acetato (EZR5) Figura 4.12 (continuación). Análisis de las simulaciones tribológicas.



### propan-2-il tetradecanoato (FFHM)

298.15K





### propil tetradecanoato (FVU0)

298.15K

313.15K



metil hexanoato (G185) Figura 4.12 (continuación). Análisis de las simulaciones tribológicas.



### metil octanoato (G189)







### metil benzoato (G190)

298.15K





etil (Z)-octadec-9-enoato (G9WC) Figura 4.12 (continuación). Análisis de las simulaciones tribológicas.



### bencil propanoato (H934)







### metil dodecanoato (I0LL)

298.15K



etil dodecanoato (J7E2) Figura 4.12 (continuación). Análisis de las simulaciones tribológicas.



### metil (9Z,12Z,15Z)-octadeca-9,12,15-trienoato (JWOA)

313.15K



Presion[Pa] BoxZZ[nm] Presion[Pa] BoxZZ[nm] 10.0 7.5 4000 7.5 4000 5.0 5.0 2000 2000 2.5 2.5 0 0 2000 ΰ 1000 2000 1000 2000 1000 1000 2000 ó ò ć Densidad[kg/m<sup>3</sup>] Densidad[kg/m<sup>3</sup>] Tension Superficial[bar nm] Tension Superficial[bar nm] 8000 1000 1000 10000 6000 800 800 5000 4000 600 600 2000 0 ό 1000 2000 1000 2000 6 1000 2000 1000 2000 ó Ó

### etil 3-oxobutanoato (KW9O)

298.15K





3-metilbutil butanoato (NUSI) Figura 4.12 (continuación). Análisis de las simulaciones tribológicas.



### etil 3-metilbutanoato (OW17)









298.15K

313.15K



etil hexanoato (R2TE) Figura 4.12 (continuación). Análisis de las simulaciones tribológicas.





#### metil (9Z,12Z)-octadeca-9,12-dienoato (R3QK)

298.15K

313.15K



### metil (11E,14E)-icosa-11,14-dienoato (SUUB)

313.15K



propan-2-il hexadecanoato (UJA6) Figura 4.12 (continuación). Análisis de las simulaciones tribológicas.



### metil icosanoato (UPUT)







### propil octadecanoato (URWA)

298.15K

313.15K



etil decanoato (V5M4) Figura 4.12 (continuación). Análisis de las simulaciones tribológicas.



### metil tetradecanoato (VV5D)







### propan-2-il octanoato (XSGH)

298.15K



propan-2-il decanoato (XZ3T) Figura 4.12 (continuación). Análisis de las simulaciones tribológicas.





propil decanoato (YQDQ)

298.15K

313.15K



metil heptanoato (YWMD)

Figura 4.12 (continuación). Análisis de las simulaciones tribológicas.

# 4.2.2. Parte II

Los resultados finales de las simulaciones resultan ser más ilustrativos. El compendio de resultados se presenta en las Tablas 4.5 y 4.6.

Nombre IUPAC	Residuo	TS Final [bar nm]	Dens.Final [kg/m <sup>3</sup> ]	Box.ZFinal [nm]
metil (Z)-docos-13-enoato	AHDD	3477.6257	493.2396	0.7411
propan-2-il hexadecanoato	UJA6	3759.6326	490.3169	0.7484
etil 3-metilbutanoato	OW17	3337.6064	397.5233	0.6345
metil hexanoato	G185	3028.1597	431.6206	0.6072
3-metilbutil butanoato	NUSI	3269.5322	427.5287	0.6716
metil (Z)-hexadec-9-enoato	8Q1B	3502.9810	478.4083	0.7424
etil decanoato	V5M4	2936.7683	465.9854	0.6168
metil octanoato	G189	3090.8960	467.0372	0.6151
metil (9Z,12Z)-octadeca-9,12-dienoato	R3QK	3216.0874	482.5386	0.7488
metil decanoato	QULF	3304.8843	487.3942	0.6180
propan-2-il tetradecanoato	FFHM	4206.8198	486.9044	0.7395
metil dodecanoato	IOLL	3024.6724	498.7942	0.6193
3-metilbutil acetato	8HK6	3205.8418	401.2388	0.6174
etil tetradecanoato	9WY1	3241.2715	484.7815	0.6600
propan-2-il decanoato	XZ3T	3782.3823	459.5138	0.7082
bencil propanoato	H934	2865.3376	405.8122	0.5763
metil heptanoato	YWMD	3100.6968	454.2271	0.6119
etil dodecanoato	J7E2	3143.6072	472.7675	0.6641
metil icosanoato	UPUT	3218.5366	531.5816	0.6197
metil tetradecanoato	VV5D	3275.0584	513.1463	0.6201
propil tetradecanoato	FVU0	3288.0344	479.0089	0.7010
propil octadecanoato	URWA	3632.7175	491.4598	0.7147
metil (9Z,12Z,15Z)-octadeca-9,12,15-trienoato	JWOA	3639.3586	484.4291	0.7299
propan-2-il hexanoato	9SLN	3171.2859	431.6941	0.6674
etil (Z)-octadec-9-enoato	G9WC	3458.0798	483.3597	0.7172
etil 2-phenilacetato	4G8O	2763.4829	402.8102	0.5859
metil benzoato	G190	2803.3035	338.0242	0.5496
metil hexadecanoato	AZYN	3207.1025	514.6954	0.6189
metil octadecanoato	_MJQ	3254.2573	536.0997	0.6193
etil 3-oxobutanoato	KW9O	3375.2183	503.7940	0.6643
propil decanoato	YQDQ	3411.6746	461.7650	0.6792
metil (11E,14E)-icosa-11,14-dienoato	SUUB	3576.3965	486.6731	0.7595

Tabla 4.5. Resultados finales de la simulación de tribología 298.15 K.

TS. Tensión Superficial; Dens. Densidad; Box.Z. Longitúd de la caja en Z

Nombre IUPAC	Residuo	TS Final [bar nm]	Dens.Final [kg/m³]	Box.ZFinal [nm]
etil (9Z,12Z)-octadeca-9,12-dienoato	DF3M	3897.1260	479.6781	0.7442
bencil acetato	EZR5	2840.8306	388.6243	0.5643
etil hexanoato	R2TE	3108.2944	413.2250	0.6057
propan-2-il octanoato	XSGH	3370.5354	458.6954	0.6850
propil octanoato	0NKY	3609.1277	446.5761	0.6882
propan-2-il octadecanoato	3GZO	3626.0352	493.1692	0.7515
propan-2-il dodecanoato	0NQQ	3895.1892	470.1247	0.7181
etil benzoato	7RQG	2876.8872	364.4530	0.5678
propil dodecanoato	9JF0	3385.6414	472.2398	0.6862
metil (Z)-icos-9-enoato	1K74	3650.1152	488.3896	0.7476
metil (Z)-octadec-9-enoato	4CWW	3961.9531	483.4684	0.7335

 Tabla 4.5 (continuación).
 Resultados finales de la simulación de tribología 298.15 K.

TS. Tensión Superficial; Dens. Densidad; Box.Z. Longitúd de la caja en Z

Nombre IUPAC Residuo **TS Final** Dens.Final **Box.ZFinal** [bar nm] [kg/m<sup>3</sup>] [nm] UPUT 523.5735 0.6205 metil icosanoato 2883.9668 metil (9Z,12Z)-octadeca-9,12-dienoato R3QK 3992.9294 473.7647 0.7486 metil hexadecanoato AZYN 3179.7046 504.1955 0.6200 VV5D metil tetradecanoato 3198.3354 499.5558 0.6219 etil 3-metilbutanoato OW17 3060.3293 360.9147 0.6287 propil decanoato YQDQ 3510.8721 449.4020 0.6812 QULF metil decanoato 2929.5532 449.8631 0.6148 etil hexanoato R2TE 2984.9468 385.0964 0.6038 3-metilbutil acetato 8HK6 3102.7104 378.1231 0.6153 metil hexanoato G185 3162.1135 400.3763 0.6037 propan-2-il hexanoato 9SLN 398.8765 0.6471 3221.7368 propil octanoato 0NKY 3339.4087 430.7397 0.6827 3-metilbutil butanoato NUSI 405.4394 3457.6265 0.6743 metil (11E,14E)-icosa-11,14-dienoato SUUB 3844.3274 475.4406 0.7241 etil benzoato 7RQG 2565.9807 314.5131 0.5554 bencil acetato EZR5 2836.7051 357.3715 0.5613 bencil propanoato H934 2844.2190 375.0638 0.5733 metil heptanoato YWMD 0.6096 2973.9741 425.4650 metil octanoato G189 3129.2039 440.1871 0.6143 XSGH propan-2-il octanoato 3313.3477 441.7343 0.6713 G190 317.5996 0.5478 metil benzoato 2678.4436

Tabla 4.6. Resultados finales de la simulación de tribología 313.15 K.

TS. Tensión Superficial; Dens. Densidad; Box.Z. Longitúd de la caja en Z

Nombre IUPAC	Residuo	TS Final [bar nm]	Dens.Final [kg/m <sup>3</sup> ]	Box.ZFinal [nm]
metil dodecanoato	IOLL	2917.5139	485.5651	0.6197
etil decanoato	V5M4	2971.6345	448.2934	0.6330
propil dodecanoato	9JF0	3325.9324	454.3390	0.6883
propan-2-il decanoato	XZ3T	3444.4651	443.1647	0.7059
propan-2-il hexadecanoato	UJA6	3596.7715	482.0842	0.7135
propan-2-il tetradecanoato	FFHM	4114.0386	476.6449	0.7300
etil (Z)-octadec-9-enoato	G9WC	3758.1982	472.1351	0.7351
metil (Z)-docos-13-enoato	AHDD	3802.8887	484.9462	0.7268
etil 3-oxobutanoato	KW9O	3246.9253	478.9046	0.6616
metil (Z)-hexadec-9-enoato	8Q1B	3655.8018	465.7679	0.7383
propan-2-il octadecanoato	3GZO	3659.1211	483.9724	0.7302
etil dodecanoato	J7E2	3228.5396	460.2014	0.6584
metil (9Z,12Z,15Z)-octadeca-9,12,15-trienoato	JWOA	3352.8345	473.1915	0.7326
etil (9Z,12Z)-octadeca-9,12-dienoato	DF3M	3567.9910	467.9330	0.7381
propan-2-il dodecanoato	0NQQ	3751.7546	461.0341	0.7223
metil (Z)-octadec-9-enoato	4CWW	3769.2734	475.0926	0.7239
etil 2-phenilacetato	4G8O	2877.9553	386.6830	0.5849
etil tetradecanoato	9WY1	3297.2681	474.8849	0.6579
metil (Z)-icos-9-enoato	1K74	3850.5386	481.9480	0.7367
propil tetradecanoato	FVU0	3334.8518	471.3533	0.6810
propil octadecanoato	URWA	3442.5527	486.8795	0.6873
metil octadecanoato	_MJQ	2941.0359	521.6140	0.6220

 Tabla 4.6 (continuación). Resultados finales de la simulación de tribología 313.15 K.

TS. Tensión Superficial; Dens. Densidad; Box.Z. Longitúd de la caja en Z

Tal como era de esperarse, las menores tensiones superficiales en ambas temperaturas (25 y 40°C) fue en los compuestos que poseen anillos aromáticos: etil benzoato (7RQG), metil benzoato (G190), bencil acetato (EZR5), bencil propanoato (H934) y etil 2-phenilacetato (4G8O), con tensiones del orden de 2763 a 2876 bar nm a 25°C y 2565 a 2877 bar nm a 40°C. Al observar las imágenes de la capa mono molecular de cada uno de estos compuestos se aprecia la formación de discontinuidades en la película (Figura 4.13) en cada uno de estos compuestos. Estos agujeros en la película tienen tamaños de entre 16 a 66 Å y tienden a multiplicarse a medida que se incrementa la temperatura y con ella el tamaño de la caja que también se incrementa. Estos huecos son similares a los observados por Persson en sus simulaciones de CH<sub>4</sub> [77].



**Figura 4.13.** Discontinuidades presentes en las simulaciones del etil benzoato (7RQG) a) 298.15K, b) 313.15K.

Por otro lado, el compuesto con la mayor tensión superficiales fue el propan-2-il tetradecanoato (FFHM) con 4206 bar nm a 25°C y 4114 a 40°C. En este compuesto a diferencia de los compuestos aromáticos descritos con anterioridad, los huecos no son tan evidentes (Figura 4.14) aunque es posible observar espacios abiertos de entre 8 a 12 Å.



a) 298.15 K b) 313.15 K Figura 4.14. Discontinuidades presentes en las simulaciones del propan-2-il tetradecanoato (FFHM) a) 298.15K, b) 313.15K.

Casos de resaltar son el de los compuestos metil (9Z,12Z)-octadeca-9,12dienoato (R3QK) y metil (11E,14E)-icosa-11,14-dienoato (SUUB) quienes presentan dos dobles enlaces C=C en sus estructuras, estos compuestos a la temperatura de 25°C mostraron una tensión superficial en el rango medio de la tabla (3216 y 3576 bar nm respectivamente) y sus valores se incrementaron hasta 3992 y 3850 bar nm como consecuencia del cambio de temperatura. Al igual que en los casos anteriores existen huecos en las capas mono moleculares de entre 9 a 25 Å que incrementan su diámetro con la temperatura.

Un hallazgo inesperado fue lo encontrado en, metil dodecanoato (IOLL), metil tetradecanoato (VV5D), metil hexadecanoato (AZYN), metil octadecanoato (\_MJQ) y metil icosanoato (UPUT). Todos estos compuestos que son la reacción entre ácidos carboxílicos saturados de cadenas lineales de 12 a 20 carbones con metanol, con tensiones superficiales que van de los 3024 a 3275 bar nm a 25°C y caen entre 2883 a 3198 a 40°C, tienden a mostrar un particular orden, alineando las moléculas manera paralela una al lado de la otra. En estos arreglos, se aprecia que las moléculas comienzan a formar orden en pares o tríos paralelos donde los grupos éster se mantienen del mismo lado y al crecer el arreglo la siguiente molécula gira 180°para comenzar un nuevo arreglo. Esta clase de arreglo ha sido reportado en la literatura con moléculas de dodecano y de acuerdo a Jabbarzadeh existe evidencia de que están influenciadas por la simetría de las paredes [78], [79]

El orden tiende a decaer a medida que las moléculas ganan energía térmica, aunque parece que lo mantienen mejor las moléculas de mayor tamaño como metil octadecanoato y metil icosanoato y esto se observa en la comparación entre las imágenes de 25 y 40°C.

La formación de estos arreglos puede observarse en la Figura 4.15.



metil hexadecanoato (AZYN) Figura 4.15. Aparición de orden estructural en las simulaciones de metíl éster C12 a C20.



Figura 4.15 (continuación). Aparición de orden estructural en las simulaciones de metíl éster C12 a C20.

En la industria, es común que ésteres derivados del ácido oleico sean empleados como lubricantes. Dentro del conjunto de validación se cuentan con 2 compuestos derivados de este ácido, el metil (Z)-octadec-9-enoato (4CWW) y el etil (Z)-octadec-9-enoato (G9WC). A 25°C el metil (Z)-octadec-9-enoato (4CWW) muestra una mayor tensión superficial (3961 bar nm) que el etil (Z)-octadec-9-enoato (3961 bar nm), sin embargo, este último incrementa la tensión superficial a 3758 bar nm.

Esta clase de comportamiento no es exclusivo de este compuesto y también se presenta y es más marcado en compuestos con 1 o varias insaturaciones en la cadena derivada del ácido (metil (Z)-docos-13-enoato [AHDD], metil (11E,14E)icosa-11,14-dienoato [SUUB], metil (Z)-icos-9-enoato [1K74], metil (9Z,12Z)octadeca-9,12-dienoato [R3QK] y metil (Z)-hexadec-9-enoato [8Q1B])

En los compuestos metil (Z)-octadec-9-enoato (4CWW) y etil (Z)-octadec-9enoato (G9WC) también se aprecian los huecos encontrados en otras simulaciones, aunque con una diferencia de proporción ya que son de menor cantidad y de muchas menores dimensiones, teniendo diámetros de entre 9 a 17 Å. Además, en ambos compuestos se encontró que, en la formación de la monocapa, tal como se puede apreciar en las Figuras 4.16 existe una superposición de las moléculas a la altura del doble enlace produciendo estructuras que son ortogonales entre sí.



a) metil (Z)-octadec-9-enoato (4CWW)



b) etil (Z)-octadec-9-enoato (G9WC)

Figura 4.16. Atazco estérico del doble enlace en los compuestos a) metil (Z)-octadec-9-enoato (4CWW) y b) etil (Z)-octadec-9-enoato (G9WC), simulaciones a 313.15K.

En la Figura 4.17 se muestran las proyecciones en la dirección Z de las simulaciones a las temperaturas de 298.15K y 313.15K de cada uno de los compuestos.


**Figura 4.17.** Proyección en la dirección Z de las simulaciones de tribología a tiempo 2400 ps.



metil (Z)-octadec-9-enoato (4CWW) Figura 4.17 (continuación). Proyección en la dirección Z de las simulaciones de tribología a tiempo 2400 ps.



3-metilbutil acetato (8HK6) Figura 4.17 (continuación). Proyección en la dirección Z de las simulaciones de tribología a tiempo 2400 ps.



propan-2-il hexanoato (9SLN) Figura 4.17 (continuación). Proyección en la dirección Z de las simulaciones de tribología a tiempo 2400 ps.



metil hexadecanoato (AZYN) Figura 4.17 (continuación). Proyección en la dirección Z de las simulaciones de tribología a tiempo 2400 ps.



propan-2-il tetradecanoato (FFHM) Figura 4.17 (continuación). Proyección en la dirección Z de las simulaciones de tribología a tiempo 2400 ps.



metil octanoato (G189) Figura 4.17 (continuación). Proyección en la dirección Z de las simulaciones de tribología a tiempo 2400 ps.



bencil propanoato (H934) Figura 4.17 (continuación). Proyección en la dirección Z de las simulaciones de tribología a tiempo 2400 ps.



metil (9Z,12Z,15Z)-octadeca-9,12,15-trienoato (JWOA) **Figura 4.17 (continuación).** Proyección en la dirección Z de las simulaciones de tribología a tiempo 2400 ps.



etil 3-metilbutanoato (OW17) Figura 4.17 (continuación). Proyección en la dirección Z de las simulaciones de tribología a tiempo 2400 ps.



metil (9Z,12Z)-octadeca-9,12-dienoato (R3QK) **Figura 4.17 (continuación).** Proyección en la dirección Z de las simulaciones de tribología a tiempo 2400 ps.



metil icosanoato (UPUT) Figura 4.17 (continuación). Proyección en la dirección Z de las simulaciones de tribología a tiempo 2400 ps.



metil tetradecanoato (VV5D) **Figura 4.17 (continuación).** Proyección en la dirección Z de las simulaciones de tribología a tiempo 2400 ps.



propil decanoato (YQDQ) Figura 4.17 (continuación). Proyección en la dirección Z de las simulaciones de tribología a tiempo 2400 ps.



Figura 4.17 (continuación). Proyección en la dirección Z de las simulaciones de tribología a tiempo 2400 ps.

## CONCLUSIONES

Con base en los cálculos de viscosidad no es posible determinar la naturaleza de las desviaciones contra los resultados experimentales reportados en la literatura. Sin embargo, se ha demostrado que, desde un punto de vista práctico, la aplicación de las variables de simulación son adecuadas para el cálculo de viscosidad es de ésteres de bajo peso molecular, pues como también se demostró la precisión de las simulaciones tiende a incrementarse en la misma medida que se incrementa el peso molecular de los compuestos.

En la literatura es frecuente encontrar estudios de Dinámica Molecular que han sido utilizadas a fin de comprender el origen de los resultados experimentales en materia de tribología. Sin embargo, pocos son los estudios que establecen métodos para la valoración de sustancias que posean un potencial uso como lubricantes [80]–[87].

Las discontinuidades observadas en las mono capas de las simulaciones de tribológicas, aunque son del orden de Armstrong pudieran llegar a implicar que rugosidades nanométricas de las superficies en relativo movimiento puede entrar en un contacto.

Encontrar que algunas de las sustancias estudiadas, que regularmente se emplean como aceites lubricantes, tienden a reagruparse de manera periódica bajo altas presiones, puede ser la explicación del porque algunas sustancias son mejores lubricantes que otras. Una posibilidad es que el comportamiento observado en los ésteres lineales de entre 12 a 20 carbones cuando son sometidos a presión, es una característica que puede ser aprovechada para el diseño de aditivos lubricantes anti desgaste y de extrema presión.

81

Las interacciones entre el lubricante y la superficie son de gran importancia, ya que ellas determinan la distribución que tendrá el lubricante una vez que es sometido a altas cargas. Sin embargo es también importante considerar como el lubricante se comportara a medida que la presión aumenta. Si el lubricante tiende a adoptar una estructura ordenada como los compuestos metilados C12 a C20, existirá también una menor posibilidad de que la superficie quede descubierta, y que compuestos que en la practica se empleen lurbicantes como en los casos del metil (Z)-octadec-9-enoato (4CWW) y etil (Z)-octadec-9-enoato (G9WC) cuenten con una superposición favorecida éstericamente pueden ser indicios de las características ideales de un buen lubricante.

## **BIBLIOGRAFÍA**

- [1] B. Bremmer and L. Plonsker, "Bio-based lubricants: a market opportunity study update," *Omni Tech Int. LTD. Prep. United Soybean Board*, 2008.
- [2] "Ésters In Synthetic Lubricants." [Online]. Available: http://www.bobistheoilguy.com/ésters-in-synthetic-lubricants/. [Accessed: 26-Apr-2015].
- [3] Housel T., "Synthetic Ésters: Engineered to Perform," Mar-2014. [Online]. Available: http://www.machinerylubrication.com/Read/29703/syntheticésters-perform. [Accessed: 25-Apr-2015].
- [4] A. Jabbarzadeh, J. Atkinson, and R. Tanner, "The effect of branching on slip and rheological properties of lubricants in molecular dynamics simulation of Couette shear flow," *Tribol. Int.*, vol. 35, no. 1, pp. 35–46, 2002.
- [5] L. Shenghua, Y. He, and J. Yuansheng, "Lubrication Chemistry Viewed from DFT-Based Concepts and Electronic Structural Principles," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 5, no. 1, pp. 13–34, Dec. 2003.
- [6] H. A. Spikes, "Mixed lubrication an overview," *Lubr. Sci.*, vol. 9, no. 3, pp. 221–253, May 1997.
- [7] H. A. Spikes and A. V. Olver, "Basics of mixed lubrication," *Lubr. Sci.*, vol. 16, no. 1, pp. 1–28, Nov. 2003.
- [8] B. Bhushan, Modern Tribology Handbook, Two Volume Set. 2000.
- X.-Y. Wang, X.-F. Li, X.-H. Wen, and Y.-Q. Tan, "Dft method study on lubricant properties of disulfide compounds as extreme pressure additive," *J. Theor. Comput. Chem.*, vol. 05, no. 01, pp. 1–10, Mar. 2006.
- [10] B. Monasse and P. Montmitonnet, "DFT Modeling of the Reaction of a Polysulfur Extreme-Pressure Lubricant Additive on Iron Surface," Int. J. Mater. Form., vol. 1, no. 1, pp. 1251–1254, Apr. 2008.
- [11] V. Jaiswal, R. B. Rastogi, J. L. Maurya, P. Singh, and A. K. Tewari,
  "Quantum chemical calculation studies for interactions of antiwear lubricant additives with metal surfaces," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 26, pp. 13438–13445,

Mar. 2014.

- [12] M. Koyama *et al.*, "Tribochemical Reaction Dynamics of Phosphoric Ester Lubricant Additive by Using a Hybrid Tight-Binding Quantum Chemical Molecular Dynamics Method," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 35, pp. 17507–17511, Sep. 2006.
- Y.-R. Jeng, C.-C. Chen, and S.-H. Shyu, "A Molecular Dynamics Study of Lubrication Rheology of Polymer Fluids," *Tribol. Lett.*, vol. 15, no. 3, pp. 293– 299, Oct. 2003.
- [14] J. Moore, S. Cui, H. Cochran, and P. Cummings, "Rheology of lubricant basestocks: A molecular dynamics study of C30 isomers," *J. Chem. Phys.*, vol. 113, no. 19, pp. 8833–8840, 2000.
- [15] A. Jabbarzadeh, J. Atkinson, and R. Tanner, "Effect of the wall roughness on slip and rheological properties of hexadecane in molecular dynamics simulation of Couette shear flow between two sinusoidal walls," *Phys. Rev. E*, vol. 61, no. 1, p. 690, 2000.
- [16] A. Jabbarzadeh and R. I. Tanner, "Molecular dynamics simulation and its application to nano-rheology," *Rheol. Rev.*, vol. 2006, p. 165, 2006.
- [17] H. Wang, Y. Hu, K. Zou, and Y. Leng, "Nano-tribology through molecular dynamics simulations," *Sci. China Ser. A Math.*, vol. 44, no. 8, pp. 1049– 1055, 2001.
- [18] A. Erdemir, S. Li, and Y. Jin, "Relation of certain quantum chemical parameters to lubrication behavior of solid oxides," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 6, no. 6, pp. 203–218, 2005.
- [19] Y. Hu, T. Ma, and H. Wang, "Energy dissipation in atomic-scale," *Friction*, vol. 1, no. 1, pp. 24–40, Mar. 2013.
- [20] M. Hirano, "Atomistics of superlubricity," *Friction*, vol. 2, no. 2, pp. 95–105, 2014.
- [21] J. B. Adams, L. G. Hector, D. J. Siegel, H. Yu, and J. Zhong, "Adhesion, lubrication and wear on the atomic scale," *Surf. Interface Anal.*, vol. 31, no. 7, pp. 619–626, Jul. 2001.
- [22] A. J. Weymouth et al., "Atomic Structure Affects the Directional Dependence

of Friction," Phys. Rev. Lett., vol. 111, no. 12, p. 126103, Sep. 2013.

- [23] P. J. Blau, "The significance and use of the friction coefficient," *Tribol. Int.*, vol. 34, no. 9, pp. 585–591, Sep. 2001.
- [24] J. W. Goodwin and H. W. Roy, "Rheology for Chemists–An Introduction," 2006.
- [25] Y. Hu, T. Ma, and H. Wang, "Energy dissipation in atomic-scale friction," *Friction*, vol. 1, no. 1, pp. 24–40, 2013.
- [26] D. Dietzel, U. D. Schwarz, and A. Schirmeisen, "Nanotribological studies using nanoparticle manipulation: Principles and application to structural lubricity," *Friction*, vol. 2, no. 2, pp. 114–139, Jun. 2014.
- [27] Y. Yang, L. Huang, and Y. Shi, "Adhesion suppresses atomic wear in singleasperity sliding," *Wear*, vol. 352–353, pp. 31–41, Apr. 2016.
- [28] Y. Dong, Q. Li, and A. Martini, "Molecular dynamics simulation of atomic friction: A review and guide," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 31, no. 3, p. 030801, May 2013.
- [29] D. Mazuyer, A. Tonck, and J. Cayer-Barrioz, "Friction Control at The Molecular Level: From Superlubricity to Stick-Slip," in *Superlubricity*, Elsevier, 2007, pp. 397–426.
- [30] P. Deglmann, A. Schäfer, and C. Lennartz, "Application of quantum calculations in the chemical industry—An overview," *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 115, no. 3, pp. 107–136, 2015.
- [31] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*, vol. 1. Academic press, 2001.
- [32] Y.-W. Chung, *Micro-and nanoscale phenomena in tribology*. CRC Press, 2011.
- [33] S. Yip, Handbook of materials modeling. Springer Science & Business Media, 2007.
- [34] J. N. Israelachvili, Intermolecular and Surface Forces. Elsevier, 2011.
- [35] P. H. Hünenberger, "Thermostat Algorithms for Molecular Dynamics Simulations," 2005, pp. 105–149.
- [36] and the G. D. T. Abraham, M.J., van der Spoel, D., Lindahl, E., Hess, B.,

GROMACS User Manual version 2016. 2018.

- [37] G. P. Chen, Nanoscale energy transport and conversion : a parallel treatment of electrons, molecules, phonons, and photons. Oxford ; New York : Oxford University Press, 2005., 2005.
- [38] "Glossary Of Terms | Resources | STLE." [Online]. Available: http://www.stle.org/resources/glossary/. [Accessed: 05-Jun-2015].
- [39] S. Pronk *et al.*, "GROMACS 4.5: a high-throughput and highly parallel open source molecular simulation toolkit," *Bioinformatics*, vol. 29, no. 7, pp. 845– 854, Apr. 2013.
- [40] H. J. C. Berendsen, D. van der Spoel, and R. van Drunen, "GROMACS: A message-passing parallel molecular dynamics implementation," *Comput. Phys. Commun.*, vol. 91, no. 1–3, pp. 43–56, Sep. 1995.
- [41] D. Van Der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, G. Groenhof, A. E. Mark, and H. J. C. Berendsen, "GROMACS: Fast, flexible, and free," *J. Comput. Chem.*, vol. 26, no. 16, pp. 1701–1718, Dec. 2005.
- [42] H. BEKKER *et al.*, "GROMACS A PARALLEL COMPUTER FOR MOLECULAR-DYNAMICS SIMULATIONS ." World Scientific Publishing , SINGAPORE , pp. 252-256 BT-PHYSICS COMPUTING '92, 1993.
- [43] B. Hess, C. Kutzner, D. van der Spoel, and E. Lindahl, "GROMACS 4: Algorithms for Highly Efficient, Load-Balanced, and Scalable Molecular Simulation," *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 4, no. 3, pp. 435–447, Mar. 2008.
- [44] E. Lindahl, B. Hess, and D. van der Spoel, "GROMACS 3.0: a package for molecular simulation and trajectory analysis," *J. Mol. Model.*, vol. 7, no. 8, pp. 306–317, Aug. 2001.
- [45] E. Braun *et al.*, "Best Practices for Foundations in Molecular Simulations [Article v1.0]," *Living J. Comput. Mol. Sci.*, vol. 1, no. 1, 2019.
- [46] J. P. Ewen, D. M. Heyes, and D. Dini, "Advances in nonequilibrium molecular dynamics simulations of lubricants and additives," *Friction*, vol. 6, no. 4, pp. 349–386, Dec. 2018.
- [47] W. G. Hoover, D. J. Evans, R. B. Hickman, A. J. C. Ladd, W. T. Ashurst, and

B. Moran, "Lennard-Jones triple-point bulk and shear viscosities. Green-Kubo theory, Hamiltonian mechanics, and nonequilibrium molecular dynamics," *Phys. Rev. A*, vol. 22, no. 4, pp. 1690–1697, Oct. 1980.

- [48] J.-P. Ryckaert, A. Bellemans, G. Ciccotti, and G. V. Paolini, "Evaluation of transport coefficients of simple fluids by molecular dynamics: Comparison of Green-Kubo and nonequilibrium approaches for shear viscosity," *Phys. Rev. A*, vol. 39, no. 1, pp. 259–267, Jan. 1989.
- [49] R. Kubo, "The fluctuation-dissipation theorem," *Reports Prog. Phys.*, vol. 29, no. 1, p. 306, Jan. 1966.
- [50] B. Hess, "Determining the shear viscosity of model liquids from molecular dynamics simulations," *J. Chem. Phys.*, vol. 116, no. 1, p. 209, 2002.
- [51] K. Rah and B. C. Eu, "Relation of shear viscosity and self-diffusion coefficient for simple liquids," *Phys. Rev. E*, vol. 60, no. 4, pp. 4105–4116, Oct. 1999.
- [52] I.-C. Yeh and G. Hummer, "System-Size Dependence of Diffusion Coefficients and Viscosities from Molecular Dynamics Simulations with Periodic Boundary Conditions," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 40, pp. 15873–15879, Oct. 2004.
- [53] S. Viscardy and P. Gaspard, "Viscosity in molecular dynamics with periodic boundary conditions," *Phys. Rev. E*, vol. 68, no. 4, p. 041204, Oct. 2003.
- [54] L. Wu, L. M. Keer, J. Lu, B. Song, and L. Gu, "Molecular dynamics simulations of the rheological properties of graphene–PAO nanofluids," *J. Mater. Sci.*, vol. 53, no. 23, pp. 15969–15976, Dec. 2018.
- [55] H. A. Spikes, "Boundary Lubrication and Boundary Films," 1993, pp. 331– 346.
- [56] J. M. Georges, S. Millot, J. L. Loubet, and A. Tonck, "Drainage of thin liquid films between relatively smooth surfaces," *J. Chem. Phys.*, vol. 98, no. 9, pp. 7345–7360, May 1993.
- [57] M. J. Pratas, S. Freitas, M. B. Oliveira, S. C. Monteiro, A. S. Lima, and J. A.
  P. Coutinho, "Densities and Viscosities of Fatty Acid Methyl and Ethyl Ésters," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 55, no. 9, pp. 3983–3990, Sep. 2010.
- [58] M. J. Pratas, S. Freitas, M. B. Oliveira, S. C. Monteiro, A. S. Lima, and J. A.

P. Coutinho, "Densities and Viscosities of Minority Fatty Acid Methyl and Ethyl Ésters Present in Biodiesel," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 56, no. 5, pp. 2175–2180, May 2011.

- [59] C. W. Bonhorst, P. M. Althouse, and H. O. Triebold, "Ésters of Naturally Occurring Fatty Acids - Physical Properties of Methyl, Propyl, and Isopropyl Ésters of C6 to C18 Saturated Fatty Acids," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 40, no. 12, pp. 2379–2384, Dec. 1948.
- [60] Y. W. Sheu and C. H. Tu, "Densities, viscosities, refractive indices, and surface tensions for 12 flavor ésters from T = 288.15 K to T = 358.15 K," J. Chem. Eng. Data, vol. 50, no. 5, pp. 1706–1710, 2005.
- [61] K. Y. Liew, C. E. Seng, and L. L. Oh, "Viscosities and densities of the methyl ésters of some n-alkanoic acids," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 69, no. 2, pp. 155–158, Feb. 1992.
- [62] L. F. Ramírez-Verduzco, J. E. Rodríguez-Rodríguez, and A. del R. Jaramillo-Jacob, "Predicting cetane number, kinematic viscosity, density and higher heating value of biodiesel from its fatty acid methyl éster composition," *Fuel*, vol. 91, no. 1, pp. 102–111, Jan. 2012.
- [63] 2003 ASTM International, West Conshohocken, PA, ASTM D341-03, Standard Test Method for Viscosity-Temperature Charts for Liquid Petroleum Products. 2003.
- [64] Anton-Paar, "ASTM D341 / Viscosity-temperature extrapolation :: Anton Paar Wiki." [Online]. Available: https://wiki.anton-paar.com/en/astm-d341viscosity-temperatureextrapolation/?tx\_apcalculators\_calculator%5Baction%5D=calculate&tx\_apc alculators\_calculator%5Bcontroller%5D=Calculator. [Accessed: 26-May-2019].
- [65] W. Kauzmann and H. Eyring, "The Viscous Flow of Large Molecules," J. Am. Chem. Soc., vol. 62, no. 11, pp. 3113–3125, Nov. 1940.
- [66] "gromacs 1." .
- [67] S. Canzar *et al.*, "Charge Group Partitioning in Biomolecular Simulation," *J. Comput. Biol.*, vol. 20, no. 3, pp. 188–198, Mar. 2013.

- [68] K. B. Koziara, M. Stroet, A. K. Malde, and A. E. Mark, "Testing and validation of the Automated Topology Builder (ATB) version 2.0: prediction of hydration free enthalpies," *J. Comput. Aided. Mol. Des.*, vol. 28, no. 3, pp. 221–233, Mar. 2014.
- [69] A. K. Malde *et al.*, "An Automated Force Field Topology Builder (ATB) and Repository: Version 1.0," *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 7, no. 12, pp. 4026– 4037, Dec. 2011.
- [70] J. M. Haile, I. Johnston, A. J. Mallinckrodt, and S. McKay, "Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods," *Comput. Phys.*, vol. 7, no. 6, p. 625, 1993.
- [71] J. N. Israelachvili, L. R. Fisher, R. G. Horn, and H. K. Christenson,
   "Measurement of Adhesion and Short-Range Forces Between Molecularly Smooth Surfaces in Undersaturated Vapours and in Organic Liquids," 1981, pp. 55–69.
- J. N. ISRAELACHVILI, P. M. MCGUIGGAN, and A. M. HOMOLA, "Dynamic Properties of Molecularly Thin Liquid Films," *Science (80-. ).*, vol. 240, no. 4849, pp. 189–191, Apr. 1988.
- [73] A. Tonck, J. . Georges, and J. . Loubet, "Measurements of intermolecular forces and the rheology of dodecane between alumina surfaces," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 126, no. 1, pp. 150–163, Nov. 1988.
- [74] U. Landman, W. D. Luedtke, and J. Gao, "Atomic-Scale Issues in Tribology: Interfacial Junctions and Nano-elastohydrodynamics †," *Langmuir*, vol. 12, no. 19, pp. 4514–4528, Jan. 2002.
- [75] W. Humphrey, A. Dalke, and K. Schulten, "VMD: Visual molecular dynamics," *J. Mol. Graph.*, vol. 14, no. 1, pp. 33–38, Feb. 1996.
- [76] S. A. Gupta, H. D. Cochran, and P. T. Cummings, "Shear behavior of squalane and tetracosane under extreme confinement. I. Model, simulation method, and interfacial slip," *J. Chem. Phys.*, vol. 107, no. 23, pp. 10316– 10326, Dec. 1997.
- [77] B. N. J. Persson, O. Albohr, F. Mancosu, V. Peveri, V. N. Samoilov, and I. M. Sivebaek, "On the nature of the static friction, kinetic friction and creep,"

Wear, vol. 254, no. 9, pp. 835–851, May 2003.

- [78] A. Jabbarzadeh, P. Harrowell, and R. I. Tanner, "The structural origin of the complex rheology in thin dodecane films: Three routes to low friction," *Tribol. Int.*, vol. 40, no. 10–12, pp. 1574–1586, Oct. 2007.
- [79] D. T. Ta, A. K. Tieu, H. T. Zhu, and B. Kosasih, "Thin film lubrication of hexadecane confined by iron and iron oxide surfaces: A crucial role of surface structure," *J. Chem. Phys.*, vol. 143, no. 16, p. 164702, Oct. 2015.
- [80] J. Gao, W. D. Luedtke, and U. Landman, "Friction Control in Thin-Film Lubrication," *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, no. 26, pp. 5033–5037, Jun. 1998.
- [81] R. Khare, J. de Pablo, and A. Yethiraj, "Rheological, thermodynamic, and structural studies of linear and branched alkanes under shear," *J. Chem. Phys.*, vol. 107, no. 17, pp. 6956–6964, Nov. 1997.
- [82] L. I. Kioupis and E. J. Maginn, "Molecular Simulation of Poly-α-olefin Synthetic Lubricants: Impact of Molecular Architecture on Performance Properties," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 49, pp. 10781–10790, Dec. 1999.
- [83] L. I. Kioupis and E. J. Maginn, "Impact of Molecular Architecture on the High-Pressure Rheology of Hydrocarbon Fluids," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 32, pp. 7774–7783, Aug. 2000.
- [84] J. D. Moore, S. T. Cui, H. D. Cochran, and P. T. Cummings, "Rheology of lubricant basestocks: A molecular dynamics study of C30 isomers," *J. Chem. Phys.*, vol. 113, no. 19, pp. 8833–8840, Nov. 2000.
- [85] C. McCabe, S. Cui, P. T. Cummings, P. A. Gordon, and R. B. Saeger,
  "Examining the rheology of 9-octylheptadecane to giga-pascal pressures," *J. Chem. Phys.*, vol. 114, no. 4, pp. 1887–1891, Jan. 2001.
- [86] A. Martini, Y. Liu, R. Q. Snurr, and Q. J. Wang, "Molecular dynamics characterization of thin film viscosity for EHL simulation," *Tribol. Lett.*, vol. 21, no. 3, pp. 217–225, Mar. 2006.
- [87] I. Pires de Oliveira and A. R. L. Caires, "Molecular arrangement in diesel/biodiesel blends: A Molecular Dynamics simulation analysis," *Renew. Energy*, vol. 140, pp. 203–211, Sep. 2019.

# ANEXO 1 VISCOSIDADES DE ÉSTERES REPORTADA EN LA LITERATÚRA

Referencia	Formula	Residuo	Nombre IUPAC	Tempe	ratura [°C]/ Viscosi	dad[mPa s	]		
				T [°C]	η [mPa s]	T [°C]	η [mPa s]	T [°C]	η [mPa s]
Sheu 2005	C6H10O3	KW9O	etil 3-oxobutanoato	25	1.581, 1.5081				
Bonhorst 1948	C7H14O2	G185	metil hexanoato	20	1.026	25	0.957(*1)	37.8	0.81
Sheu 2005	C7H14O2	8HK6	3-metilbutil acetato	25	0.804, 0.781				
Liew 1992	C7H14O2	G185	metil hexanoato	25	0.8278				
Sheu 2005	C7H14O2	OW17	etil 3-metilbutanoato	25	0.739, 0.752				
Sheu 2005	C8H16O2	R2TE	etil hexanoato	25	0.94				
Liew 1992	C8H16O2	YWMD	metil heptanoato	25	1.0337				
Sheu 2005	C8H8O2	G190	metil benzoato	25	1.851, 1.918				
Sheu 2005	C9H10O2	7RQG	etil benzoato	25	1.971, 1.945				
Sheu 2005	C9H10O2	EZR5	bencil acetato	25	2.056				
Bonhorst 1948	C9H18O2	9SLN	propan-2-il hexanoato	20	1.346	25	1.243(*1)	37.8	1.039
Bonhorst 1948	C9H18O2	G189	metil octanoato	20	1.59	25	1.461(*1)	37.8	1.207
Liew 1992	C9H18O2	G189	metil octanoato	25	1.2834				
Pratas 2010	C9H18O2	G189	metil octanoato	25	1.3127				
Sheu 2005 Ramirez-Verduzco	C9H18O2	NUSI	3-metilbutil butanoato	25	1.111, 0.967				
2012	C9H18O2	G189	metil octanoato	40	1.2, 1.17, 1.215				
Sheu 2005	C10H12O2	4G8O	etil 2-phenilacetato	25	2.384				
Sheu 2005	C10H12O2	H934	bencil propanoato	25	2.123				
Bonhorst 1948	C11H22O2	0NKY	propil octanoato	20	2.164	25	1.973(*1)	37.8	1.596
Bonhorst 1948	C11H22O2	QULF	metil decanoato	20	2.437	25	2.209(*1)	37.8	1.765
Bonhorst 1948	C11H22O2	XSGH	propan-2-il octanoato	20	2.052	25	1.871(*1)	37.8	1.515
Liew 1992	C11H22O2	QULF	metil decanoato	25	1.9067				
Pratas 2010 Ramirez-Verduzco	C11H22O2	QULF	metil decanoato	25	1.9335				
2012	[59]	QULF	metil decanoato	40	1.71, 1.69, 1.7258, 1.69, 1.72				

Referencia	Formula	Residuo	Nombre IUPAC	Temper	eratura [°C]/ Viscosidad[mPa s]						
				T [°C]	η [mPa s]	T [°C]	η [mPa s]	T [°C]	η [mPa s]		
Pratas 2010	C12H24O2	V5M4	etil decanoato	25	2.1029						
Bonhorst 1948	C13H26O2	IOLL	metil dodecanoato	20	3.54	25 (*1)	3.181	37.8	2.487		
Bonhorst 1948	C13H26O2	XZ3T	propan-2-il decanoato	20	3.081	25 (*1)	2.775	37.8	2.183		
Bonhorst 1948	C13H26O2	YQDQ	propil decanoato	20	3.241	25 (*1)	2.918	37.8	2.292		
Liew 1992	C13H26O2	IOLL	metil dodecanoato	25	2.7895						
Pratas 2010 Ramirez-Verduzco	C13H26O2	IOLL	metil dodecanoato	25	2.8237						
2012	C13H26O2	IOLL	metil dodecanoato	40	2.43, 2.38, 2.4331	1331, 2.28, 2.43					
Pratas 2010	C14H28O2	J7E2	etil dodecanoato	25	3.0152						
Bonhorst 1948	C15H30O2	0NQQ	propan-2-il dodecanoato	20	4.559	25 (*1)	4.057	37.8	3.103		
Bonhorst 1948	C15H30O2	9JF0	propil dodecanoato	20	4.693	25 (*1)	4.196	37.8	3.241		
Bonhorst 1948	C15H30O2	VV5D	metil tetradecanoato	20	5.201	25 (*1)	4.594	37.8	3.456		
Pratas 2010 Ramirez-Verduzco	C15H30O2	VV5D	metil tetradecanoato	25	3.9821						
2012	C15H30O2	VV5D	metil tetradecanoato	40	3.3381, 3.23, 3.3						
Pratas 2010	C16H32O2	9WY1	etil tetradecanoato	25	4.188						
Pratas 2011 Ramirez-Verduzco	C17H32O2	8Q1B	metil (Z)-hexadec-9-enoato	25	3.6471						
2012	C17H32O2	8Q1B	metil (Z)-hexadec-9-enoato	40	3.67, 3.67, 3.0642						
Bonhorst 1948	C17H34O2	FFHM	propan-2-il tetradecanoato	20	6.57	25 (*1)	5.755	37.8	4.25		
Bonhorst 1948	C17H34O2	FVU0	propil tetradecanoato	20	6.707	25 (*1)	5.958	37.8	4.532		
Bonhorst 1948 Ramirez-Verduzco	C17H34O2	AZYN	metil hexadecanoato	37.8	4.688						
2012	C17H34O2	AZYN	metil hexadecanoato metil (9Z,12Z,15Z)-octadeca-9,12,15-	40	4.38, 4.4136, 4.32						
Pratas 2011 Ramirez-Verduzco	C19H32O	JWOA	trienoato metil (9Z,12Z,15Z)-octadeca-9,12,15-	25	4.0429						
2012	C19H32O4	JWOA	trienoato	40	3.14, 3.27, 3.14, 3.298						
Pratas 2010 Ramirez-Verduzco	C19H34O2	R3QK	metil (9Z,12Z)-octadeca-9,12-dienoato	25	4.4275						
2012	C19H34O3	R3QK	metil (9Z,12Z)-octadeca-9,12-dienoato	40	3.65, 3.7028, 3.64	l, 3.65					

Referencia	Formula	Residuo	Nombre IUPAC	Temper	emperatura [°C]/ Viscosidad[mPa s]						
				T [°C]	η [mPa s]	T [°C]	η [mPa s]	T [°C]	η [mPa s]		
Pratas 2010 Ramirez-Verduzco	C19H36O2	4CWW	metil (Z)-octadec-9-enoato	25	5.6336						
2012	C19H36O2	4CWW	metil (Z)-octadec-9-enoato	40	4.51, 4.5728, 4.4	45, 4.51					
Bonhorst 1948	C19H38O2	_MJQ	metil octadecanoato	37.8	5.881						
Bonhorst 1948 Ramirez-Verduzco	C19H38O2	UJA6	propan-2-il hexadecanoato	37.8	5.565						
2012	C19H38O2	_MJQ	metil octadecanoato	40	5.85, 5.8675, 5.6	61, 5.85					
Pratas 2011	C20H36O2	DF3M	etil (9Z,12Z)-octadeca-9,12-dienoato	25	4.8073						
Pratas 2010 Ramirez-Verduzco	C20H38O2	G9WC	etil (Z)-octadec-9-enoato	25	6.0236						
2012	C21H38O2	SUUB	metil (11E,14E)-icosa-11,14-dienoato	40	7.21, 7.33, 6.95	56					
Pratas 2011	C21H40O2	1K74	metil (Z)-icos-9-enoato	25	7.4829						
Bonhorst 1948 Ramirez-Verduzco	C21H42O2	URWA	propil octadecanoato	37.8	7.394						
2012	C21H42O2	UPUT	metil icosanoato	40	7.2097						
Bonhorst 1948	C21H42O2	3GZO	propan-2-il octadecanoato	37.8	7.046						
Pratas 2011	C23H44O2	AHDD	metil (Z)-docos-13-enoato	25	9.1414						

Interlub S.A. de C.V. Lateral Sur Periférico Norte #559, Parque Industrial Belenes Norte, C.P. 45150 Zapopan, Jalisco México

14 de junio de 2019

### Universidad Autónoma de Baja California

### Instituto de Ingeniería

#### Presente

Por medio de la presente hacemos constar que Jesús Garza Saucedo desde Febrero de 2008 forma parte del departamento de Investigación y Desarrollo de esta empresa. Desde entonces, ha participado en el desarrollo de más de 15 productos mismos que se encuentran protegidos bajo la modalidad de Secreto Industrial. Además, ha participado en importantes portantes proyectos que la empresa desarrolla en conjunto con el investigador del Instituto Tecnológico de Massachussets Dr. Alfredo Alexander Katz.

Como parte de la innovación continua, Interlub S.A. de C.V. continuamente participa en el Programa de Estímulos a la Innovación de CONACYT. En la convocatoria del año 2018 Jesús Garza Saucedo fungió como Responsable Técnico del proyecto "Lubricantes inteligentes por medio de nano-estructuras biosustentables engrosantes al corte" con número identificador 250780.

Atentamente

Roberto Iberri Director de Tecnología



Atrévete a ser no común.