



Universidad de Oviedo
Universidá d'Uviéu
University of Oviedo

Programa de doctorado en ingeniería náutica,
marina y radioelectrónica naval

TESIS DOCTORAL

*Evaluación tribológica de líquidos
iónicos derivados de los ácidos grasos
octanoico, láurico y palmítico*

presentada por:

Noelia Rivera Rellán

Gijón, 24 de enero de 2020



Universidad de Oviedo
Universidá d'Uviéu
University of Oviedo

Programa de doctorado en ingeniería náutica,
marina y radioelectrónica naval

TESIS DOCTORAL

*Evaluación tribológica de líquidos
iónicos derivados de los ácidos grasos
octanoico, láurico y palmítico*

Presentada por:

Noelia Rivera Rellán

En cumplimiento de los requisitos para la obtención del Grado de Doctor

Directores de Tesis:

Dr. D. Antolin Esteban Hernández Battez

Dr. D. David Blanco Alonso

Gijón, 24 de enero de 2020



RESOLUCIÓN DE PRESENTACIÓN DE TESIS DOCTORAL

Año Académico: 2019 / 2020

1.- Datos personales del autor de la Tesis			
Apellidos: Rivera Rellán		Nombre: Noelia	
DNI/Pasaporte/NIE:		Teléfono:	Correo

2.- Datos académicos	
Programa de Doctorado cursado: Programa de Doctorado en Ingeniería Náutica, Marina y Radioelectrónica Naval	
Órgano responsable: Centro Internacional de Postgrado	
Departamento/Instituto en el que presenta la Tesis Doctoral: Dpto. Ciencia y Tecnología Náutica	
Título definitivo de la Tesis	
Español/Otro Idioma: Evaluación tribológica de líquidos iónicos derivados de los ácidos grasos octanoico, láurico y palmítico	Inglés: Tribological evaluation of ionic liquids derived from octanoic, lauric and palmitic fatty acids
Rama de conocimiento:	
Señale si procede:	
<input type="checkbox"/> Mención Internacional	
<input type="checkbox"/> Idioma de presentación de la Tesis distinto al español	
<input checked="" type="checkbox"/> Presentación como compendio de publicaciones	

3.- Autorización del Presidente de la Comisión Académica	
D: José Manuel Cuetos Megido	DNI/Pasaporte/NIE:
Departamento/Instituto: Dpto. Ciencia y Tecnología Náutica	

Resolución: La Comisión Académica del Programa de Doctorado en Ingeniería Náutica, Marina y Radioelectrónica Naval en su reunión de fecha 26 de noviembre, acordó la presentación de la tesis doctoral a la Comisión de Doctorado, previa comprobación de que la tesis presentada y la documentación que la acompaña cumplen con la normativa vigente, según lo establecido en el Art.32.8 del Reglamento de los Estudios de Doctorado, aprobado por el Consejo de Gobierno, en su sesión del día 20 de julio de 2018 (BOPA del 9 de agosto de 2018)

Además, informa:

	Favorable	Desfavorable
• Mención Internacional	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
• Idioma	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
• Presentación como compendio de publicaciones	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>



Justificación

La presente tesis doctoral evalúa el posible uso de líquidos iónicos sintetizados a partir de ácidos grasos en la formulación de lubricantes “verdes” (biodegradables y no tóxicos), evaluando la posible sustitución de los aditivos tradicionalmente utilizados, que dañan el medioambiente. Para ello se han sintetizado tres líquidos iónicos a partir de ácidos grasos octanoico, láurico y palmítico, estudiando posteriormente su toxicidad y biodegradabilidad. También se han caracteriza diferentes propiedades fisico-químicas como estabilidad térmica, densidad, viscosidad, carácter corrosivo, mojabilidad y su solubilidad en los aceites base. Además, se ha estudiado el comportamiento tribológico de los líquidos iónicos, en diferentes regímenes de lubricación, como lubricante puro y aditivo (en diferentes concentraciones) de un aceite base empleado en la formulación de lubricantes biodegradables.

Durante el desarrollo de los trabajos la doctoranda se ha formado en el empleo de una metodología de investigación y ha adquirido las destrezas necesarias para el manejo de equipamiento científico de ámbito tribológico, así como en diversas técnicas como microscopia (óptica, confocal y electrónica), técnicas de ensayos en laboratorio, lubricación, etc.

Los resultados obtenidos pueden considerarse de gran interés para la comunidad científica, como pone de manifiesto la aceptación de cuatro artículos en revistas JCR. Además, suponen un mayor conocimiento del comportamiento tribológico de líquidos iónicos de cara a su inclusión en lubricantes de uso industrial.

Por todo ello, la Comisión Académica del Programa de Doctorado en Ingeniería Náutica, Marina y Radioelectrónica Naval de la Universidad de Oviedo acuerda la presentación de la presente tesis doctoral a la Comisión de Doctorado.

Gijón, a 26 de noviembre de 2019

Presidente de la Comisión Académica del Programa de Doctorado

CUETOS Firmado
MEGIDO digitalmente por
JOSE CUETOS MEGIDO
MANUEL - JOSE MANUEL -
Fecha:
08:55:26 2019.11.0

Fdo.: José Manuel Cuetos Megido

Contra la presente Resolución, podrá interponer recurso de alzada ante el Rectorado, en el plazo de un mes, a partir del día siguiente al de la presente notificación, de conformidad con el art. 122 de la Ley 39/2015, de 1 de octubre, de Procedimiento Administrativo Común de las Administraciones Públicas

SR. DIRECTOR DEL CENTRO INTERNACIONAL DE POSTGRADO

(Doctorando, Director de la Tesis Doctoral y Sr. Director del Centro Internacional de Postgrado)

A mi padre, gracias por apoyarme siempre.

A mi hermana, no te has ido, siempre seras parte de mí.

A mi querido esposo, el faro que me ilumina, gracias por tu paciencia y comprensión.

A mi hijo, con tu llegada nuestra vida se colmó de alegría.

A mi suegra por su inestimable ayuda.

Agradecimientos

Deseo expresar mi reconocimiento:

A mis directores de tesis Antolin Esteban H. Battez y David Blanco Alonso. La realización de esta Tesis Doctoral no hubiera sido posible sin su dedicación y generosidad, por ello mi más sincera gratitud.

A los Doctores D. Rubén González Rodríguez y D.^a Marlene Bartolomé Saéz por su apoyo y por compartir sus conocimientos iniciándome en el apasionante mundo de la investigación.

A todos los miembros del grupo de investigación LuSuTec (Lubricación and Surface Technology) por su ayuda y hacerme sentir parte del grupo.

A todos los docentes y personal de la Escuela Superior de Marina Civil por sus ánimos y ayuda abriéndome un nuevo camino en mi vida profesional.

Al Ministerio de Economía y Competitividad de España por financiar el proyecto de investigación: “Líquidos iónicos a partir de fuentes biológicas renovables para la formulación de lubricantes verdes” (REF: DPI2016–79690–R) en el que se enmarca este trabajo.

Y finalmente, de todo corazón a mi familia, sin vosotros nada tendría sentido.

Resumen

El estudio de la viabilidad del uso de líquidos iónicos en la lubricación de pares tribológicos es una línea de investigación de interés en la actualidad. En este trabajo se estudió el empleo de líquidos iónicos sintetizados a partir de ácidos grasos como lubricante puro o aditivo, debido a las mejores propiedades ambientales de estos líquidos iónicos con respecto a los líquidos iónicos comerciales disponibles. Para este estudio se evaluó el comportamiento tribológico como lubricante puro o como aditivo (en diferentes concentraciones) en un aceite base biodegradable. Para su uso como aditivo, previamente se estudió la solubilidad de cada líquido iónico en el aceite base.

Los resultados obtenidos permitieron estudiar la influencia en el comportamiento tribológico del tipo de líquido iónico y su concentración. Además, se analizaron los mecanismos de desgaste y la interacción de los líquidos iónicos con las superficies a lubricar.

La tesis doctoral se divide en seis apartados. El primero de ellos consta de una breve introducción sobre la evolución de uso de líquidos iónicos en lubricación y cita los objetivos del trabajo. En el segundo apartado se describen los materiales y la metodología empleados en la realización de la investigación. El tercer apartado contiene los resultados obtenidos y la discusión de estos. En el cuarto y quinto apartados se recogen las conclusiones, líneas futuras y las referencias bibliográficas. Por último, se incluye un anexo con los artículos donde se publicaron los resultados de esta tesis, así como los datos de factor de impacto de la revista donde fueron publicados

Palabras claves: líquidos iónicos; toxicidad; biodegradabilidad; lubricación; tribología

Abstract

The study of feasibility of using ionic liquids in the lubrication of tribological pairs is a current line of research. The present work studies the use of ionic liquids synthesized from fatty acids as pure lubricant or additive due to the improvement of environmental properties of these ionic liquids with regard to available commercial counterparts. The tribological behavior as pure lubricant or as additive (in different concentrations) in a biodegradable base oil was analyzed. For using these ionic liquids as additive, their solubility in the base oil was previously studied.

The results obtained allowed to study the influence of the type of ionic liquid and its concentration on the tribological behavior. In addition, the wear mechanisms and the ionic liquid–surface interaction were analyzed.

The PhD. Dissertation is divided in six sections. The first one consists of a brief introduction about the evolution of the use of ionic liquids in lubrication and includes main lines of research. The second section describes the materials and methodology used in conducting the investigation. The third section contains the results obtained and their discussion. The fourth and fifth sections include conclusions, future works and bibliographical references. Finally, a copy of the papers where the results of this thesis were published and the impact factor of the journal used are included in an annexe.

Keywords: ionic liquids; toxicity; biodegradability; lubrication; tribology

ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN, ESTADO DEL ARTE Y OBJETIVOS	1
1.1	<i>INTRODUCCIÓN: SOSTENIBILIDAD Y EFICIENCIA ENERGÉTICA EN TRIBOLOGÍA.....</i>	1
1.2	<i>LÍQUIDOS IÓNICOS</i>	2
1.3	<i>APORTACIONES CIENTÍFICAS: LÍQUIDOS IÓNICOS EN LUBRICACIÓN</i>	3
1.4	<i>OBJETIVOS DE LA TESIS.....</i>	17
2	MATERIALES Y MÉTODOS.....	19
2.1	<i>PRODUCTOS QUÍMICOS.....</i>	19
2.2	<i>SÍNTESIS DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS A PARTIR DE ÁCIDOS GRASOS.....</i>	19
2.3	<i>IDENTIFICACIÓN QUÍMICA DE LOS NUEVOS FAILS.....</i>	20
2.4	<i>CARACTERIZACIÓN MEDIOAMBIENTAL</i>	22
	2.4.1 <i>Preparación de las soluciones acuosas de los Fail</i>	22
	2.4.2 <i>Biodegradabilidad: demanda química y bioquímica de oxígeno.....</i>	23
	2.4.3 <i>Ensayo de toxicidad aguda con Vibrio Fischeri</i>	23
2.5	<i>CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA</i>	24
	2.5.1 <i>Ensayos de densidad, viscosidad, solubilidad y contenido de agua</i>	24
	2.5.2 <i>Análisis térmico</i>	25
	2.5.3 <i>Mojabilidad.....</i>	26
	2.5.4 <i>Corrosión.....</i>	30
2.6	<i>CARACTERIZACIÓN TRIBOLÓGICA</i>	31
	2.6.1 <i>Evaluación tribológica de los líquidos iónicos como lubricantes puros.....</i>	31
	2.6.2 <i>Evaluación tribológica de los líquidos iónicos como aditivos.....</i>	33
2.7	<i>ANÁLISIS DE LAS SUPERFICIES DE DESGASTE.....</i>	34
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
3.1	<i>IDENTIFICACIÓN QUÍMICA DE LOS FAILS</i>	37
	3.1.1 <i>Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR).....</i>	37
	3.1.2 <i>Espectroscopia de transmisión de infrarrojo con transformada de fourier (FTIR).....</i>	38
3.2	<i>DETERMINACIÓN DE LA BIODEGRADABILIDAD</i>	39
3.3	<i>TOXICIDAD BACTERIANA. TEST: VIBRIO FISCHERI</i>	40
3.4	<i>DENSIDAD, VISCOSIDAD, SOLUBILIDAD Y CONTENIDO DE AGUA DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS.....</i>	40
3.5	<i>ANÁLISIS TÉRMICO.....</i>	43
3.6	<i>TENSIÓN SUPERFICIAL</i>	44
3.7	<i>ÁNGULO DE CONTACTO</i>	47
3.8	<i>FRACCIÓN POLAR</i>	49
3.9	<i>PARÁMETRO DE ESPARCIMIENTO (SP)</i>	50
3.10	<i>CORROSIÓN.....</i>	51
3.11	<i>COMPORTAMIENTO TRIBOLÓGICO DE LOS FAILS EN ESTADO PURO.....</i>	52
	3.11.1 <i>Curva de stribeck y formación de película lubricante</i>	52

3.11.2	<i>Coeficiente de fricción y desgaste sobre distintas superficies</i>	56
3.11.3	<i>Análisis superficial</i>	59
3.12	<i>COMPORTAMIENTO TRIBOLÓGICO DE LOS FAILS COMO ADITIVOS</i>	66
3.12.1	<i>Coeficiente de fricción y desgaste a 25 y 100 °C</i>	66
3.12.2	<i>Curva de Stribeck</i>	69
3.12.3	<i>Análisis superficial</i>	73
4	CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS	79
4.1	<i>CONCLUSIONES</i>	79
4.2	<i>LÍNEAS FUTURAS</i>	81
5	REFERENCIAS	83
6	ARTÍCULOS PUBLICADOS EN REVISTA Y FACTOR DE IMPACTO	96

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Ejemplos de líquidos iónicos utilizados como lubricante puro.....	5
Tabla 2. ILs insolubles con el catión amonio utilizados como aditivos entre 2001–2011.	9
Tabla 3. ILs insolubles con el catión imidazolio utilizados como aditivos entre 2001–2011.	9
Tabla 4. Otros ILs insolubles utilizados como aditivos entre 2001–2011.....	10
Tabla 5. ILs basados en el catión fosfonio usados como aditivos (2012–2019).	11
Tabla 6. ILs basados en el catión amonio usados como aditivos (2012–2019).	13
Tabla 7. Otros líquidos iónicos usados como aditivos (2012–2019).	15
Tabla 8. Descripción química de los reactivos utilizados.....	19
Tabla 9. Datos de Solubilidad, TOC y concentraciones de los FAILs.	23
Tabla 10. Material de las probetas (discos) utilizadas en los distintos ensayos.....	31
Tabla 11. Valores de los desplazamientos químicos del espectro de NMR de ^1H	37
Tabla 12. Valores de los desplazamientos químicos del espectro de RMN de ^{13}C	38
Tabla 13. Índice de Biodegradabilidad (BOD5/COD) de los FAILs estudiados.....	39
Tabla 14. Valores de EC50 y TU de los FAILs estudiados (exposición: 15 minutos).....	40
Tabla 15. Valores de densidad y viscosidad de los FAILs.....	41
Tabla 16. Densidad y viscosidad de los FAILs como aditivos.....	42
Tabla 17. Temperaturas de descomposición térmica de los FAILs en atmósfera de oxígeno.....	44
Tabla 18. Datos de la tensión superficial de los FAILs estudiados.	45
Tabla 19. Mediciones de tensión superficial de los FAILs según la ecuación (3).	45
Tabla 20. Componentes de tensión superficial de los líquidos de referencia a 293 K [209]..	48
Tabla 21. Ángulo de contacto de los líquidos de prueba.	48
Tabla 22. Energía libre de superficie de las cinco superficies estudiadas.	48
Tabla 23. Mediciones experimentales del ángulo de contacto en estado estacionario de los FAILs.....	49
Tabla 24. Fracción polar de los FAILs y líquidos de referencia.	50
Tabla 25. Resultados de los orbitales XPS para el Fe2p $_{3/2}$, Cu2p $_{3/2}$ y Sn3d $_{5/2}$	65

Tabla 26. Medidas del volumen de desgaste de los discos.....	69
Tabla 27. Análisis de EDS del aceite base y las mezclas de aceite base con los FAILs para todas las concentraciones tras los ensayos a 25 °C.	75
Tabla 28. Resultados del espectro XPS de alta resolución Fe2p3/2 obtenidos en la superficie del acero después de los ensayos a 100 °C.	76
Tabla 29. Resultados del espectro XPS de alta resolución O1s obtenidos en la superficie del acero después de los ensayos a 100 °C.	76
Tabla 30. Resultados del espectro XPS de alta resolución Fe2p3/2 obtenidos en la superficie del acero después de los ensayos a 25 °C.	77
Tabla 31. Resultados del espectro XPS de alta resolución O1s obtenidos en la superficie del acero después de los ensayos a 25 °C.	77

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructuras moleculares de los primeros ILs estudiados en lubricación [39].	4
Figura 2. Estructura de los cationes y aniones de los ILs usados como aditivos en lubricantes (2001–2016) [89].	8
Figura 3. Espectrómetro Bruker Serie Avance AV600.	21
Figura 4. Espectrofotómetro FTIR.	22
Figura 5. Viscosímetro Stabinger TM SVM3001.	24
Figura 6. Estación de envejecimiento Turbiscan.	25
Figura 7. Analizador termogravimétrico SDT Q600 TA Instruments.	26
Figura 8. Analizador termogravimétrico DSC Mettler Toledo 822.	26
Figura 9. Tensiómetro KSV Sigma 700.	29
Figura 10. Relación entre la tensión superficial y el ángulo de contacto.	30
Figura 11. Goniómetro KSV CAM 200.	30
Figura 12. Tribómetro Mini Traction Machine (PCS Instruments).	32
Figura 13. Tribómetro Bruker UMT–3 (Bruker Corporation).	33
Figura 14. Microscopio confocal e interferómetro Leica 3D DCM.	34
Figura 15. Microscopio electrónico de barrido JEOL 6610LV.	35
Figura 16. Espectrómetro SPECS (Alemania).	35
Figura 17. Espectros FTIR de los FAILs: a) [N8881][C8:0], b) [N8881][C12:0] y c) [N8881][C16:0].	39
Figura 18. Viscosidad dinámica de los FAILs entre 20 y 100 °C.	41
Figura 19. Densidad de los FAILs de 20 a 100 °C.	42
Figura 20. Termogravimetría de los FAILs en atmósfera de oxígeno.	43
Figura 21. Relación temperatura–tensión superficial de los FAILs.	46
Figura 22. Relación entre la estructura química y la tensión superficial de los FAILs e hidrocarburos.	47
Figura 23. Valores de SP de los FAILs en 5 superficies distintas.	51

Figura 24. Imágenes del SEM y de las probetas durante el ensayo de corrosión del FAIL [N8881][C8:0].....	52
Figura 25. Análisis EDS del FAIL [N8881][C8:0] de la superficie de bronce.....	52
Figura 26. Curva de Stribeck de los FAILs a 40 °C.....	53
Figura 27. Curva de Stribeck de los FAILs a 60 °C.....	53
Figura 28. Curva de Stribeck de los FAILs a 80 °C.....	54
Figura 29. Curva de Stribeck de los FAILs a 100 °C.....	54
Figura 30. Resistencia eléctrica de contacto de los FAILs a distintas temperaturas.....	55
Figura 31. Imágenes de formación de tribocapa en la superficie de la bola a 0, 30 y 60 min (carga: 50 N, SRR = 50%, 150 mm/s y 100 °C).....	56
Figura 32. Evolución del coeficiente de fricción de los FAILs para las 4 superficies.....	57
Figura 33. Media del coeficiente de fricción de los FAILs sobre las 4 superficies.....	58
Figura 34. Volumen de desgaste de los discos en las distintas superficies.....	59
Figura 35. Imágenes del SEM de los discos de acero después de los ensayos tribológicos con los tres FAILs.....	60
Figura 36. Imágenes del SEM de los discos de aluminio después de los ensayos tribológicos con los tres FAILs.....	60
Figura 37. Imágenes del SEM de los discos de carburo de tungsteno después de los ensayos tribológicos con los tres FAILs.....	61
Figura 38. Imágenes del SEM de los discos de bronce después de los ensayos tribológicos con los tres FAILs.....	61
Figura 39. Espectro XPS de alta resolución Cu2p obtenido en las superficies de bronce. ...	63
Figura 40. Espectro XPS de alta resolución Sn 3d obtenido en las superficies de bronce. ...	64
Figura 41. Espectro XPS de alta resolución Fe2p3/2 obtenido en las superficies de acero..	66
Figura 42. Evolución del coeficiente de fricción durante los ensayos tribológicos a 25 °C y el valor medio del COF.....	67
Figura 43. Evolución del coeficiente de fricción durante los ensayos tribológicos a 100 °C y el valor medio del COF.....	68
Figura 44. Curva de Stribeck y (ECR) BO y mezclas del FAIL [N8881][C8:0]: (●) aceite base, (◆) 0.5%, (▲) 1%, (■) 2%.....	70

Figura 45. Curva de Stribeck y (ECR) del BO y las mezclas con FAIL [N8881][C12:0]: (●) aceite base, (◆) 0.5%, (▲) 1%, (■) 2%.....	71
Figura 46. Curva de Stribeck y (ECR) del BO y las mezclas del FAIL [N8881][C16:0]: (●) aceite base, (◆) 0.5%, (▲) 1%, (■) 2%.....	72
Figura 47. Imágenes del SEM tras los ensayos a 25°C: 0) BO, 1) BO + 0.5%[N8881][C8:0], 2) BO + 1%[N8881][C8:0], 3) BO + 2%[N8881][C8:0], 4) BO + 0.5%[N8881][C12:0], 5) BO + 1%[N8881][C12:0], 6) BO + 2%[N8881][C12:0], 7) BO + 0.5%[N8881][C16:0], 8) BO + 1%[N8881][C16:0], 9) BO + 2%[N8881][C16:0].....	74

1 INTRODUCCIÓN, ESTADO DEL ARTE Y OBJETIVOS

1.1 INTRODUCCIÓN: SOSTENIBILIDAD Y EFICIENCIA ENERGÉTICA EN TRIBOLOGÍA

Debido a que uno de los grandes retos de la sociedad a nivel global es la sostenibilidad medioambiental, es importante adoptar medidas orientadas a favorecer el uso eficiente de la energía, promoviendo iniciativas que contribuyan a un menor consumo y a la reducción de emisiones. En el año 2015 tuvo lugar en París la Conferencia de las Partes de la Convención Marco de Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (COP 21), en la que se puso en valor la importancia de adaptarse a los efectos adversos del calentamiento global, sentando las bases hacia una transformación con modelos de desarrollo bajos en emisiones [1]. El Quinto Informe de Evaluación del IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), publicado en noviembre de 2014, concluyó que *"la influencia humana en el sistema climático es clara y va en aumento, y sus impactos se observan en todos los continentes. Si no se le pone freno, el cambio climático hará que aumente la probabilidad de impactos graves, generalizados e irreversibles, en las personas y los ecosistemas. Sin embargo, existen opciones para la adaptación al cambio climático, y con actividades de mitigación rigurosas se puede conseguir que los impactos del cambio climático permanezcan en un nivel controlable, creando un futuro más claro y sostenible"* [2].

El expresidente del Consejo Internacional de Tribología, Peter F. Jost afirmó en el 4º Congreso Mundial de Tribología (Kyoto, Japón, 2009) [3] que un enfoque en la tribología podría contribuir a la sostenibilidad medioambiental mientras están siendo llevadas a cabo soluciones amplias a problemas ambientales, y sugirió que la tribología debe estar en línea con las principales políticas energéticas y ambientales mundiales. En este sentido la formulación de lubricantes respetuosos con el medio ambiente puede ser una posible respuesta al reto planteado.

Es un dato conocido que aproximadamente el 50% de los lubricantes usados en todo el mundo acaba en el medioambiente debido a derrames, volatilidad o por una eliminación inadecuada [4, 5]. La gran mayoría de estos lubricantes son aceites minerales, obtenidos a partir de la destilación del petróleo, por lo que si incorporamos el problema medioambiental a los altibajos en el precio del petróleo y el temor al agotamiento de sus reservas, el interés por investigar las propiedades de los lubricantes de origen natural ha aumentado considerablemente en los últimos tiempos [4, 5]. El hecho que una aplicación adecuada de los principios y prácticas tribológicas en la industria conduce a un ahorro entre el 1 y el 1.4% del PIB de un país [6], ha resultado en el resurgimiento de la biotribología [7]. El término biotribología o ecotribología engloba aspectos ecológicos y económicos, como pueden ser la sostenibilidad, la tribología verde, el empleo de lubricantes compatibles con el medio ambiente, tribología de las aplicaciones ecológicas, tribología para la conservación de la energía y para las energías renovables entre otros muchos [8].

El uso de lubricantes derivados de aceites vegetales y grasas animales (biolubricantes) se remonta a la antigüedad, pero solo desde finales de los años 40 del siglo pasado se empezó a investigar con lubricantes de base biológica. Estas investigaciones

fueron impulsadas durante la Primera y Segunda Guerra Mundial por grupos de investigación navales de varios países con la intención de mejorar las propiedades de los lubricantes utilizados en las calderas y los motores de los buques [9, 10]. Por otro lado, el descubrimiento de aceites de base petróleo (aceites minerales) después del siglo XVIII y el comienzo de la explotación en 1977 de uno de los pozos petrolíferos más grandes en Prudhoe Bay originó un excedente de lubricantes y aceites derivados del petróleo (descubiertos en el siglo XVIII) que condujo a la disminución progresiva de la demanda de aceites naturales en lubricación [10]. Sin embargo, los lubricantes derivados de fuentes naturales (aceites vegetales y grasas de animales) siguen siendo una excelente alternativa. Si los comparamos con los lubricantes de origen mineral, estos presentan una mayor lubricidad, mayor volatilidad, mayor estabilidad a la cizalla, mayor índice de viscosidad, mayor capacidad de soporte de carga, y mayor poder detergente y dispersante. Además son capaces de formar películas con la superficie reduciendo significativamente la fricción y el desgaste [11]. Entre sus principales inconvenientes destacan su baja estabilidad térmica y oxidativa, sus altos puntos de congelación, su baja estabilidad hidrolítica, su composición química inconsistente y una severa susceptibilidad al deterioro biológico [12]. Esto ha llevado al desarrollo de biolubricantes sintéticos modificados químicamente para su uso como lubricantes de alto rendimiento y a la utilización de aditivos para estabilizar el lubricante [10, 13]. Dentro de los biolubricantes sintéticos modificados se encuentran los alquenos poliméricos u oligoméricos, hidrocarburos Fischer–Tropsch, ésteres y poliéteres. También se podría incluir en esta categoría a unas sustancias novedosas que han visto incrementado su interés en diferentes aplicaciones en los últimos años, los líquidos iónicos (ILs, siglas en inglés). Estas sustancias se pueden sintetizar de forma que cumplan los requisitos necesarios para ser considerados biolubricantes, por ejemplo, utilizando aniones libres de halógenos, como precursores. Esto es importante dado que hasta la fecha las propiedades reológicas, incluyendo las características físicas y químicas de los ILs, así como su comportamiento tribológico, les convierten en candidatos ideales para ser empleados en lubricación [14].

1.2 LÍQUIDOS IÓNICOS

Los líquidos iónicos se pueden definir como sales cuya temperatura de fusión está por debajo de los 100 °C, constituidos por un catión orgánico y un anión que puede ser tanto orgánico como inorgánico (en la mayoría de los casos el anión es inorgánico). A diferencia de otras sales, estas están formados por iones asimétricos, lo que hace que las fuerzas de interacción entre los iones sean más débiles que las de las sales convencionales. Esto les confiere unas propiedades únicas, tales como: baja volatilidad, bajo punto de fusión y alto punto de ebullición, que hace que sean líquidos en un amplio rango de temperatura, elevada estabilidad térmica y química, presión de vapor prácticamente nula, no inflamabilidad y no combustibilidad, alta capacidad de solvatación independientemente de la polaridad del compuesto, alta viscosidad, etc. Todas estas propiedades los convierten en sustancias atractivas para diversas aplicaciones. Los líquidos iónicos fueron utilizados inicialmente por el estadounidense Lowell A. King como recambio de las sales fundidas de LiCl–KCl que se utilizaban como electrolitos en pilas. Durante mucho tiempo la investigación científica con

estas sustancias novedosas se centró en el sector electroquímico. No fue hasta 1967 cuando Swain empleó el benzoato tetra-*n*-hexilamonio como disolvente para estudios cinéticos. Posteriormente se han utilizado en diversas aplicaciones por ejemplo, como fluidos térmicos y electrolitos en las celdas de las placas solares, electrolitos en baterías de litio y solventes en reacciones orgánicas de alta temperatura [15, 16]. Los primeros líquidos iónicos estudiados con interés en lubricación fueron reportados por primera vez en 1982 por Wilkes *et al.* [17]. Se trataba de ILs basados en el catión alquil-3-metilimidazolio, y en 1992, Wilkes and Zaworotko [18] desarrollaron un líquido iónico estable al aire y al agua basado en el anión tetrafluoroborato. No fue hasta 2001 cuando se reportó por primera vez el uso de líquidos iónicos como lubricantes de alto rendimiento con resultados muy prometedores [19] y desde entonces han atraído una atención considerable en el campo de la tribología debido a sus excelentes propiedades de lubricación en comparación con los aceites lubricantes de uso general.

1.3 APORTACIONES CIENTÍFICAS: LÍQUIDOS IÓNICOS EN LUBRICACIÓN

Los principales usos de los líquidos iónicos en lubricación pueden ser como fluido base o lubricante puro y como aditivo de un aceite base [20]. Se han reportado buenos resultados tribológicos de los líquidos iónicos utilizados como lubricante puro en distintos pares tribológicos: acero/acero, acero/cobre, acero/aluminio, cerámica/cerámica, acero/cerámica, cobre/cobre [21, 22]. La Figura 1 muestra los cationes y los aniones más utilizados en la síntesis de los primeros líquidos iónicos. Inicialmente, los aniones más utilizados en lubricación fueron el tetrafluoroborato [BF₄] y el hexafluorofosfato [PF₆]. Su uso se debía a que su adquisición como reactivos era factible a un coste razonable. Sin embargo, presentaban algunos inconvenientes, como la posibilidad de formar fluoruro de hidrógeno (gas corrosivo) en contacto con el agua. Debido a esto se exploraron otras posibilidades con otros aniones, como el triflate (CF₃SO₃, [Tf]), el bis(trifluorometilsufonil)amida o [NTf₂] y el tris tetrafluoroetil trifluorofosfato o [FAP] [17, 20, 21]. Estos líquidos iónicos más estables mostraron mejores resultados tribológicos en el contacto acero-acero en comparación con los ILs basados en los aniones [BF₄] y [PF₆] [25]. Se exploró también la posibilidad de utilizar aniones no fluorados, derivados del fósforo y el boro, un ejemplo es el dibutilfosfato [DBP] y el bis(oxalato) borato [BOB]. Ambos mostraron reacciones favorables dando lugar a tribofilms protectoras [23–26, 30]. Con respecto a los cationes, los líquidos iónicos basados en el catión imidazolio con la introducción de grupos alquilo y/o grupos funcionales como fosfonilos y ésteres en el anillo de imidazol [31] son los más usados debido a la estabilidad térmica que le confiere el anillo. Se han reportado estudios sobre la influencia de la longitud de la cadena alquílica y el efecto que provoca en cuanto a fricción y desgaste [24, 23, 29, 30]. En los últimos años se han estudiado nuevas familias de líquidos iónicos en las que se ha sustituido el catión de imidazolio por cationes de amonio [20, 31, 32], de fosfonio cuaternario [33–35] y pirrolidínico [20, 25], estos últimos no han tenido hasta el momento mucha relevancia, a pesar de los buenos resultados antidesgaste reportados [39].

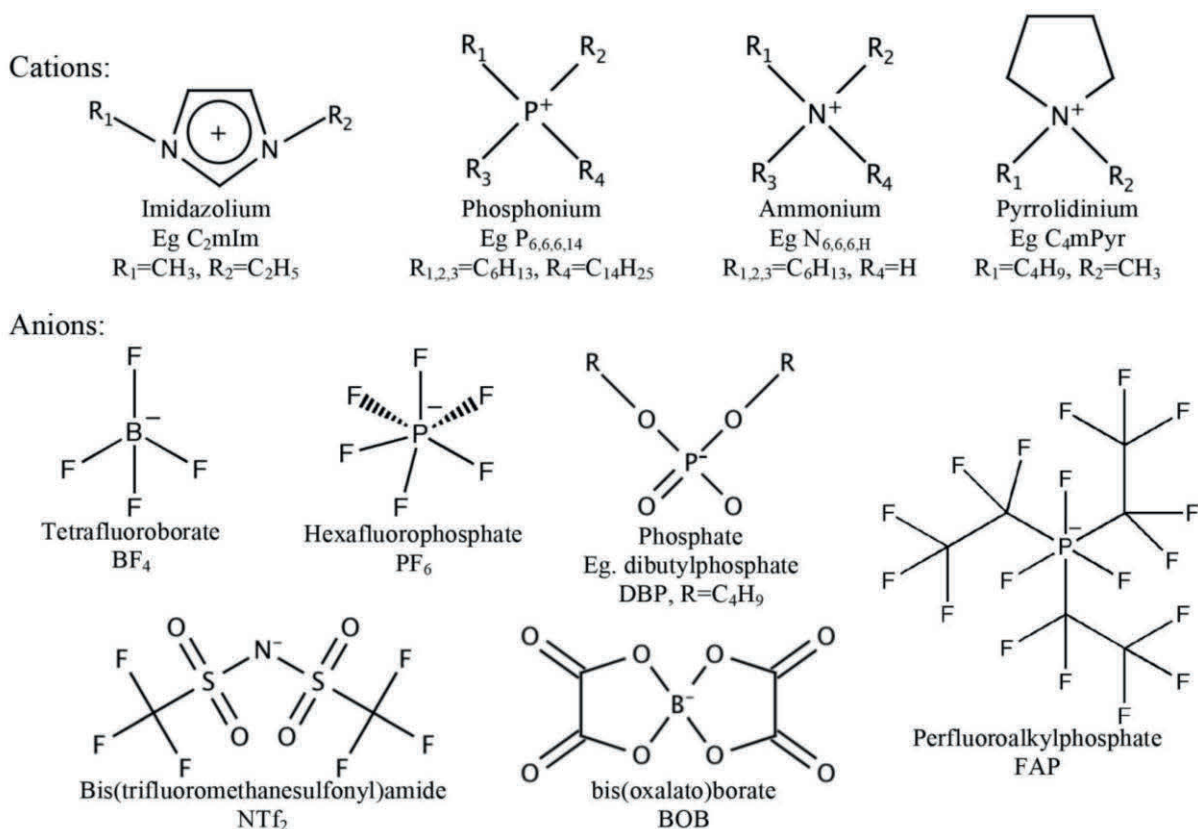


Figura 1. Estructuras moleculares de los primeros ILs estudiados en lubricación [39].

En la Tabla 1 se muestran ejemplos de líquidos iónicos utilizados como lubricante puro. Sin embargo, el uso de líquidos iónicos como lubricantes puros presenta inconvenientes como son: su alto precio, baja solubilidad en aceites no polares y problemas relacionados con la toxicidad y/o biodegradabilidad debido a la presencia de halógenos o metales en su composición. Por ello, su uso está limitado a aplicaciones especiales en condiciones de funcionamiento severo, como altas temperaturas, donde los aceites lubricantes tradicionales producen fallos debido a la evaporación y la degradación termoxidativa.

En este sentido, Antzutkin *et al* [29] han reportado trabajos con nuevas familias de líquidos iónicos basados en quelatos aniónicos de ortoborato. Para condiciones de alto vacío y aplicaciones aeroespaciales [40] se han reportado trabajos con excelentes resultados tribológicos con el uso de ILs basados en hexafluorofosfato de alquilimidazolio y fosfato de tetraalquilfosfonio (PP-IL) [41].

Tabla 1. Ejemplos de líquidos iónicos utilizados como lubricante puro.

Líquido iónico	Ref.	Año	Líquido iónico	Ref.	Año
X1-P PEPE [C ₆ C ₂ Im][BF ₄]	[19]	2001	[EMIM][EtPO ₃ H]	[42]	
[C ₆ C ₂ Im][BF ₄] [C ₈ C ₂ Im][BF ₄]	[32]	2002	L-Ibu104 L-Ibu106 L-Ibu108	[43]	
[C ₈ C ₃ Im][PF ₆] [C ₆ mIm][PF ₆] [C ₈ C ₂ Im][PF ₆]	[33]		[HMIM][NTf ₂]	[44]	
		2004	[choline][glycine] [choline][l-proline]	[45]	2015
[C ₆ C ₂ Im][NTf ₂] [C ₆ C ₂ Im][BF ₄]	[47]		[C ₁ Py(CH ₂ OCH ₂) ₃ C ₁ Py][C ₁ SO ₄] ₂ [C ₁ Py(CH ₂ OCH ₂) ₃ C ₁ Py][NTf ₂] ₂ [C ₁ Py][C ₁ SO ₄] [C ₁ Py][NTf ₂]	[46]	
[P _{4,4,4,6}][BF ₄] [P _{4,4,4,10}][BF ₄] [C ₆ C ₂ Im][PF ₆]	[48]	2007	[Th][NTf ₂] [Th][(NC) ₂ N] [Im][NTf ₂]	[49]	
[C ₂ mIm][FAP] [C ₆ mIm][FAP] [C ₁₈ mIm][FAP] [C ₂ mIm][NTf ₂]	[23]		C ₈ F ₁₇ SO ₃ N _{4,4,4,4} C ₈ F ₁₇ SO ₃ P _{4,4,4,4}	[50]	
[Fosfonilimidazolío _{3,4}][BF ₄] [Fosfonilimidazolío _{3,6}][BF ₄] [Fosfonilimidazolío _{3,8}][BF ₄] [C ₆ C ₂ Im][BF ₄]	[54]	2008	[Oley][Oleic]	[51]	
[P _{2,2,2} (C ₂ H ₅ C ₆ H ₅)][NTf ₂] [P _{2,2,2} (C ₂ H ₄ OCH ₃)][NTf ₂] [P _{1,4,4,4}][NTf ₂] [P _{4,4,4,8}][NTf ₂] [P _{1,4,4,12}][NTf ₂] [C ₂ mIm][DEP] [C ₄ mIm][DEP] [C ₈ mIm][DEP] [P _{1,4,4,4}][DMP]	[30]	2010	[P _{4,4,4,12}][Si _{1,1,1,2} SO ₃] [P _{4,4,4,16}][Si _{1,1,1,2} SO ₃] [P _{4,4,4,12}][Si _{1,1,1,3} SO ₃] [P _{4,4,4,16}][Si _{1,1,1,3} SO ₃]	[52]	2016
[P _{6,6,6,14}][(C ₂ F ₅) ₃ PF ₃] [C ₄ C ₁ C ₁ Im][(C ₂ F ₅) ₃ PF ₃] [P _{4,4,4,2}][C ₂ C ₂ PO ₄] [P _{6,6,6,14}][(C ₂ F ₅) ₃ PF ₃] [P _{4,4,4,2}][C ₂ C ₂ PO ₄]	[55] [56]	2014	[P _{6,6,6,14}][BEHP] [P _{6,6,6,14}][C ₈ C ₈ PO ₂] [P _{6,6,6,14}][NTf ₂] [P _{4,4,4,14}][DBS] [P _{4,4,4,2}][DEP]	[53]	

Tabla 1.Cont.

Líquido iónico	Ref.	Año	Líquido iónico	Ref.	Año
L-Ibu	[57]		[C ₂ C ₁ Im][C ₂ SO ₄] [C ₄ C ₁ Py][NTf ₂] [N _{4,1,1,1}][NTf ₂]	[65]	
[EMIM][DCN] [BMPL][DCN] [EMIM][TCC] [BMPL][TCC] [EMIM][TCB] [BMPL][TCB]	[58]		[THTDA][NTf ₂] [THTDP][NTf ₂] [1TD3HI][NTf ₂]	[66]	
1-etil-3-metilimidazolio etil sulfato 1-etil-3-metilimidazolio hexil sulfato	[59]		[Ch][Gly] [Ch][Ala] [Ch][Leu] [Ch][Met] [Ch][His] [Ch][Pro] [Ch][Phe] [Ch][Trp]	[67]	
2HEAF 2HEAPe	[60]				
[EMIM][TFSI] [HMIM][TFSI] [DDMIM][TFSI] [EMIM][FAP]	[61]	2017	[BMIM][ClO ₄]	[68]	2018
DCi	[62]		2HEAOI BHEAOI m-2HEAOI	[69]	
[PMIm][PF ₆] [BMIm][PF ₆] [HMIm][PF ₆] [PMIm][BF ₄] [BMIm][NTf ₂]	[63]		[EMIM][TCC] [EMIM][TCB] [BMPL][TCB] [C ₉ C ₁ Im][NTf ₂]	[70] [71]	
[N _{4,4,4,1}][NTf ₂] [N _{8,8,8,1}][NTf ₂] [C ₁₂ MIM][NTf ₂]	[64]		C ₂ C ₁ Im][C ₆ SO ₄] [P _{6,6,6,14}][(C ₂ F ₅) ₃ PF ₃]	[72]	

Tabla 1.Cont.

Líquido iónico	Ref.	Año
Alquilimidazolio		
1-hidroxietil-3-metilimidazolio	[73]	
1-carboxietil-3-metilimidazolio		
1-cianopropil-3-metilimidazolio		
1-bencil-3-metilimidazolio		
1-octil-3-metilimidazolio lactato	[74]	
[C ₉ C ₁ Im][NTf ₂]	[75]	
1-Octil-3-metil-imidazolio tetrafluoroborato		
1-Butil-1-metil-pirrolidinio Bis(trifluorometilsulfonil)amida		
1-Hexil-3-metil-imidazolio		2019
Tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato	[76]	
Trihexiltetradecil-fosfonio bis(2-etilhexil) fosfato		
1-Butil-piridinio docusato		
[N _{4,4,4,1}][NTf ₂]		
	[77]	
P _{6,6,6,14} Sacarinato		
P _{6,6,6,14} Salicilato		
P _{6,6,6,14} Benzoato	[78]	
LAB103		
LB104	[79]	

En la Figura 2 se representa la estructura molecular (cationes y aniones) de los líquidos iónicos más utilizados como aditivos. Estas sustancias han demostrado que son efectivas para esta función gracias a su tendencia a formar fuertes películas adsorbidas que mejoran el comportamiento tribológico reduciendo la fricción y el desgaste [19, 22, 39]. Sin embargo, en un principio el estudio de ILs como aditivo se encontró con una barrera técnica, los ILs estudiados (Tablas 2, 3 y 4) eran insolubles o tenían una solubilidad muy baja (<1%) en los aceites lubricantes de hidrocarburos no polares [21, 40–43]. Por otro lado, otros estudios mostraron una mejor compatibilidad de los ILs cuando se mezclaban con aceites polares como los ésteres [85] y el polietilenglicol [45, 46]. No fue hasta 2012 cuando se reportó el primer trabajo con líquidos iónicos a base de fosfonio [PP-IL] (Tabla 5), completamente miscibles en aceites base mineral y sintéticos [88]. Al mismo tiempo, también se han realizado investigaciones utilizando el catión de amonio (Tabla 6). Finalmente, en la Tabla 7 se muestran ejemplos de otros líquidos iónicos utilizados como aditivos.

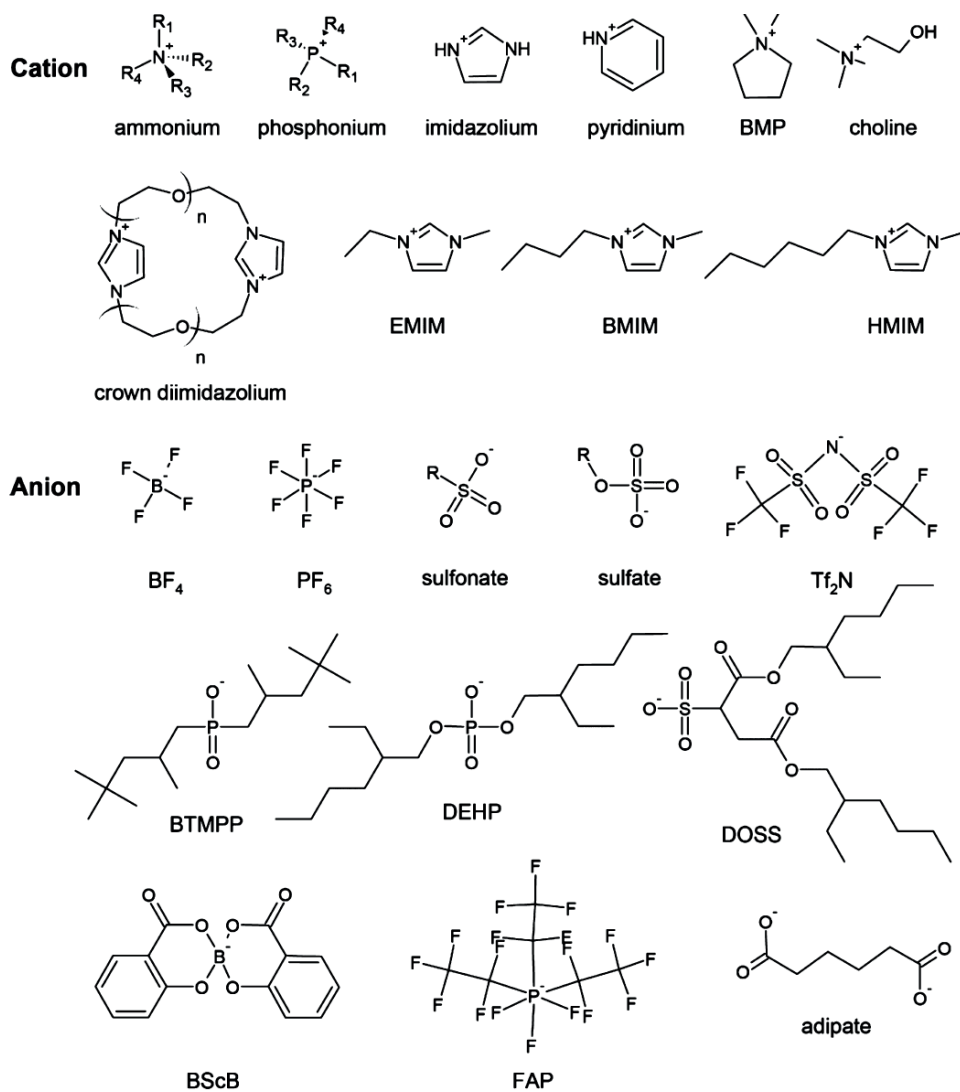


Figura 2. Estructura de los cationes y aniones de los ILs usados como aditivos en lubricantes (2001–2016) [89].

Tabla 2. ILs insolubles con el catión amonio utilizados como aditivos entre 2001–2011.

Anión	%	Aceite base utilizado	Par-tribológico	Ref.
Cl	1	-	Acero-aluminio	[90]
	10	Mineral	Acero-aluminio	[34]
NTf ₂	5	Mineral	Acero-acero	[81]
	2.5	Glicerol	Acero-acero	[91]
	0.3	Sintético	Acero-acero	[84]
Sulfato	2.5	Glicerol	Acero-acero	[91]
	0.6–8	Glicerol	Acero-acero	[92]
Sulfanoato	2.5	Glicerol	Acero-acero	[91]
FAP	1	Sintético	Acero-CrN	[93]
	1	Sintético	Acero-TiN	[94]
	1	Sintético	Acero-Cr-DLC	[95]
	2.4	Mineral	Acero-acero	[96]
	1	Sintético	Acero-TiN	[97]
	1	Sintético	Acero-CrN	[97]
	1	Sintético	Acero-DLC	[97]

Tabla 3. ILs insolubles con el catión imidazolio utilizados como aditivos entre 2001–2011.

Anión	%	Aceite base utilizado	Par-tribológico	Ref.
BF ₄	1	Mineral	Acero-aluminio	[24]
	1	Mineral	Acero-aluminio	[98]
	1	Sintético	Acero-aluminio	[85]
	1	Mineral	Acero-acero	[99]
	1	-	Acero-SiC	[82]
	0.1–2	Sintético	Acero-acero	[100]
	1	Sintético	Acero-aluminio	[101]
NTf ₂	1	Sintético	Acero-acero	[87]
	1	Sintético	Acero-aluminio	[101]
	0.3	Sintético	Acero-acero	[84]
	5	Mineral	Acero-acero	[102]
PF ₆	1	Sintético	Acero-acero	[87]
	1	Mineral	Acero-aluminio	[24]
	3	Sintético	Acero-acero	[103]
	1	Sintético	Acero-aluminio	[85]
	1	-	Acero-aluminio	[98]
	1	Mineral	Acero-acero	[99]
Fluorosulfato	1	Sintético	Acero-acero	[87]
	1	Sintético	Acero-aluminio	[85]
Sulfato	1	Mineral	Acero-aluminio	[98]
	1	Mineral	Acero-aluminio	[98]

Tabla 4. Otros ILs insolubles utilizados como aditivos entre 2001–2011.

Catión	Anión	%	Aceite base utilizado	Par-tribológico	Ref.
Bisimidazolio	[BF ₄] ₂ /[PF ₆] ₂ [NTf ₂] ₂	3	Sintético	Acero–acero	[86]
Piridinio	Imida	1	-	Acero–aluminio	[98]
	Sulfato	0.6–8	Glicerol	Acero–acero	[92]
Pirrolidinio		1	Sintético	Acero–Cr–DLC	[95]
	FAP	1	Sintético	Acero– TiN/CrN/DLC	[104]
		2–4	Mineral	Acero–acero	[105]
Tiazolio Tiouronio	NTf ₂	0.3	Sintético	Acero–acero	[84]

Tabla 5. ILs basados en el catión fosfonio usados como aditivos (2012–2019).

Catión	Anión	%	Aceite base utilizado	Par-tribológico	Ref.
P _{1,4,4,4}	Difenilfosfato	0.25–0.1	Vegetal Sintético	Acero–acero	[106]
		0.1	Mineral	Acero–acero	[107]
P _{1,8,8,8}	Dibutilfosfato BTMPP	5	Mineral	Acero–acero	[108]
P _{2,4,4,4}	Diethylfosfato	1	Sintético	Acero–acero	[56]
P _{4,4,4,4}	O,O–diethyltiofosfato	0.1	Mineral	Acero–acero	[107]
		5	Sintético	Acero–fundición	[88]
		1	Sintético	Acero–fundición	[109]
		1	Sintético	Acero–acero/ Si ₃ N ₄ –Acero	[110]
		1.04	Sintético	Acero–fundición	[111]
		6	-	Cr revestido con fundición	[112]
		0.52–1.04	Sintético	Acero–fundición	[113]
P _{6,6,6,14}	DEHP	1	Sintético	Acero–acero Acero–DLC Acero–AlMgB ₁₄ – TiB ₂	[114]
		1	Sintético	Acero–DLC Acero–TiB ₂ Acero–AlMgB ₁₄ – TiB ₂	[115]
		0.25–1	Mineral	Acero–acero	[116]
P _{6,6,6,14}	BTMPP	5	Sintético	Acero–fundición	[38]
		6	-	Cr revestido con fundición	[112]
		0.5–1.0	Sintético	Acero–fundición	[113]
		0.5–1–1.5	Sintético	Acero–acero	[117]
		0.25–1	Sintético	Acero–acero	[116]
P _{8,8,8,H}	C _{6:0} , C _{8:0} , C _{10:0} C _{18:1}	0.1–10	Sintético	Si ₃ N ₄ –silicona	[118]
		0.1	Mineral	Acero–acero	[107]
		1.5	Sintético	Acero–acero	[119]
P _{4,4,4,8i}	BEHP	0.25–1	Sintético	Acero–acero	[116]
		0.1–10	Sintético	Si ₃ N ₄ –silicona	[118]
		0.1	Mineral	Acero–acero	[107]

Tabla 5. Cont.

Catión	Anión	%	Aceite base utilizado	Par-tribológico	Ref.	
P _{6,6,6,14}	Difenilfosfato	0.25	Sintético Vegetal Mineral	Acero-acero	[106]	
	Difenilfosfato (iC ₈) ₂ PO ₂ DEHP NTf ₂ FAP BF ₄ SSi	0.01-0.2	Sintético Vegetal Mineral	Acero-aluminio	[120]	
	FAP	1	Vegetal Sintético	Acero-acero	[56]	
	i-C ₇ H ₁₅ COO i-C ₉ H ₁₉ COO n-C ₇ H ₃₅ COO i-C ₇ H ₁₅ COO	0.08-1	Sintético	Acero-fundición Acero-DLC	[121]	
	n-C ₉ H ₁₉ COO	1-5	Vegetal	Acero-acero	[114]	
	NTf ₂	0.1	Mineral	Acero-acero	[122]	
	NTf ₂	1-5	Vegetal	Acero-acero	[107]	
	P _{8,8,8,8}	DEHP	1.04	Sintético	Acero-fundición	[111]
			0.52- 1.04	Sintético	Acero-fundición	[113]
			0.52	Sintético	Acero-acero	[123]
1.04			Sintético	Acero-fundición	[124]	
P _{8,8,8,14}	DEHP	1	Mineral	Acero-acero	[41]	
P _{6,6,6,14}	(iC ₈) ₂ PO ₂ BEHP	0.5-1	Sintético	Acero-acero	[125]	
					[126]	
P _{6,6,6,14}	(iC ₈) ₂ PO ₂ BEHP	2	Sintético	Superficies de alúmina	[127]	
[THTDP]	[NTf ₂]	1	Agua	Aluminio- tungsteno	[128]	
[THTDP]	[Deca]					

Tabla 6. ILs basados en el catión amonio usados como aditivos (2012–2019).

Catión	Anión	%	Aceite base utilizado	Par-tribológico	Ref.
N _{1,1,1,12} N _{1,1,18,18}	DOSS	1	Sintético	Acero-acero	[129]
N _{1,4,8,8}	BScB	1–2.5	Sintético	Acero-acero	[130]
N _{1,8,8,8}	DOSS	1	Sintético	Acero-acero	[129]
	Dibutilfosfato BTMPP	5	Mineral	Acero-acero	[108]
N _{1,8,9,10}	Dibutilfosfato Didodecilfosfite	0.5–3	Sintético	Acero-acero	[131]
N _{1,12,12,12}	DOSS	1	Sintético	Acero-acero	[129]
	Dibutilfosfato BTMPP	5	Mineral	Acero-acero	[108]
N _{4,H,H,H}	Dibutilfosfato	0.5	Sintético	Acero-acero	[132]
N _{4,4,4,H}	DEHP	1.31	Sintético	Acero-acero	[133]
N _{4,4,4,4}	Dibutilfosfato	0.5	Sintético	Acero-aluminio	[132]
	BScB	1–2.5	Sintético	Acero-acero	[130]
N _{4,4,4,4}	BScB BF ₄	1–3	Sintético	Acero-acero	[134]
	Bis(mandalato)borato Bis(oxalato)borato				
N _{4,4,4,4}	n-C ₁₇ H ₃₅ COO Ácido Oleico Ácido Linoleico	0.5–2.5	Sintético	Acero-acero	[135]
N _{6,6,6,H}	DEHP	1.53	Sintético	Acero-acero	[133]
N _{8,8,8,H}	DEHP	0.87–1.74	Sintético	Acero-fundición	[113]
		1.74	Sintético	Acero-fundición	[133]
N _{8,8,8,8}	BScB	1–2.5	Sintético	Acero-acero	[130]
N _{2228i} N _{3338i} N _{4448i}	BEHP	1.5	Sintético	Acero-acero	[136]
N _{1,1,1,benzeno}	OAP LAP PAP SAP	3	Sintético	Acero-acero	[137]
bis(2-hidroxi- etil)am- onio	Adipato	1	Sintético	Cu-Cu	[138]
2-hidroxi- etil- am- onio	Estearato	1	Agua	Zafiro-acero inox.	[139]
bis(2-hidroxi- etil)am- onio diprotico	Palmitato				

Tabla 6. Cont.

Catión	Anión	%	Aceite base utilizado	Par-tribológico	Ref.
bis(N _{3,3,3,5}) bis(N _{8,8,8,5}) Bis(N ₁₁ C _{Y65})	[BScB] ₂	2	Aceite sintético	Acero-acero	[140]
N-(3-(dietoxifosforil)propil)-N,N-dimetil octadecan-1-amina-	6-metil-4-oxo-4H-1,2,3-oxatiazin-3-ide-2,2-dioxido	0.5-1- 1.5-2	Agua-dietilen glicol(1:1)	Acero-acero	[125]
N-(3-(dietoxifosforil)propil)-N,N-dimetil octadecan-1-amina-	2,3,4,5,6-pentahidroxihexanoato				
N-trimetil-N-hexadecil amina N-dimetil-N-cetilamonio	bis(2-etilhexil) fosfato bis(2-etilhexil) fosfato	1	Aceite sintético	Acero-acero	[73]
metiltrioctilamonio	bis(trifluorometilsulfonil)imida	1-5- 10	Aceite sintético	Acero-acero	[141]
Amonio	PEG600MO fostato PEG600MO fosfito	0.1- 0.5-1- 1.5	Agua-glicol	Acero-acero	[142]
Trietilbenzilamonio	Fosfito palmitato Fosfito oleato Fosfito estereato Fosfito linoleato	0.1- 0.5-1- 1.5-2- 2.5-3	Aceite mineral Aceite vegetal	Acero-acero	[143]
Amonio cuaternario	TFSI DCA	5	Aceite sintético	Acero-acero	[144]
Tri-[bis(2-hidroxi-etilamonio)]	Citrato	1-2	Aceite mineral	Aluminio-acero	[145]
N _{4,4,4,1}	NTf ₂	1.5	Aceite sintético	Acero-acero	[146]

Tabla 7. Otros líquidos iónicos usados como aditivos (2012–2019).

	Catión	Anión	%	Aceite utilizado	Par-tribológico	Ref.
Imidazolio	Tipo corona	DEHP	1–7	Aceite sintético	Acero–acero	[147]
			1	Aceite vegetal	Acero–acero	[148]
	Benzotriazol– fenol	BF ₄ PF ₆ N(CF ₃ SO ₃) ₂	2	Aceite sintético	Acero–acero	[149]
	MIm5 MMIm5 BIm5	[BScB] ₂	2	Aceite sintético	Acero–acero	[140]
	EMIM BMIM HMIM	BScB	1–2.5	Aceite sintético	Acero–acero	[130]
	EMIM	MeSO ₄ BuSO ₄ OcSO ₄	0.63–8	Aceite sintético	Acero–acero	[150]
	HMIM 1–tetradecil– 3–(2–etilhexil)	BF ₄ DEHP	0.6–3 3–7	Aceite sintético Aceite sintético	Acero–acero Acero–acero	[151] [152]
Pirrolidinio	BMP	NTf ₂	5	Aceite sintético	Acero–acero	[153]
			5	Aceite mineral		
Litio	Li(BTAG3)	NTf ₂	01–2	Aceite mineral	Acero–acero	[155]
		BF ₄ PF ₆ SO ₃ CF ₃				
	Li(2– oxazolidinona) Li(glima)	NTf ₂	3 1	Aceite sintético Ceras	Acero–acero	[156]
	Ch	Asp Glu His	0.5–1– 1.5–2– 2.5–3	Aceite sintético	Acero–acero	[157]
	Colina BMP	NTf ₂	5	Aceite mineral Aceite sintético	Acero–acero	[158]
	Colina	Dibutil– ditioposfato bis(2– etilhexil)fosfato	0.1	Aceite sintético	Acero–acero	[159]
	Tetrabutil de amonio	Derivados de ácidos glutámico y aspártico	2	Éster de poliol	Acero–acero	[160]
	CDs-PILs		1.5	Aceite sintético	Acero–acero	[161]
	Benzotriazol imidazolio	PF ₆ BF ₄ TFSA	0.5	Aceite mineral	Acero–acero	[162]
	TMGCA TMGMA TMGOA TMGEA TMGLA	C _{8:0} C _{14:0} C _{18:1} C _{22:1} C _{18:2}	0.5–1–1.5	Aceite mineral	Acero–acero	[163]

La industria de la lubricación está en continuo desarrollo, enfrentando nuevos desafíos y abriendo nuevas posibilidades. Uno de los posibles campos a desarrollar es la mejora de las propiedades fisicoquímicas de los lubricantes [39]. En la mayoría de las aplicaciones industriales se tiende a reducir la fricción con la intención de aumentar la durabilidad y los intervalos de servicio, al mismo tiempo que se intenta reducir las emisiones. Por otro lado, existen aplicaciones especializadas, como máquinas microelectromecánicas (siglas en inglés: MEMs) para las que no existen lubricantes satisfactorios [107, 108]. Una solución para hacer frente a estos desafíos es la síntesis de nuevos líquidos iónicos, que sean amigables con el medioambiente y cumplan con las especificaciones técnicas de las distintas aplicaciones. Debido a que existe un gran número de combinaciones catión–anión posibles (se estima en 10^{18}), sería posible la síntesis de ILs con propiedades fisicoquímicas específicas para cada aplicación [166]. Esto hace que el potencial de los líquidos iónicos como lubricantes sea enorme, ya que se pueden diseñar lubricantes con sus propiedades adaptadas a una aplicación en particular [110, 111]. En 2013 se reportaron por primera vez trabajos relativos a la síntesis de líquidos iónicos a partir de ácidos grasos (siglas en inglés: FAILs) [169]. Como ya hemos visto, la mayoría de los líquidos iónicos utilizados hasta entonces para aplicaciones tribológicas contenían halógenos, fósforo y azufre como elementos constituyentes en su estructura, lo que origina problemas medioambientales. Por todo ello, existe un interés creciente en la comunidad científica por temas que aborden la síntesis de líquidos iónicos a partir de fuentes naturales y su comportamiento térmico y tribológico.

En este estudio se utilizarán ácidos grasos como precursores renovables para la síntesis de líquidos iónicos libres de fósforo, azufre y halógenos. Los líquidos iónicos obtenidos serán caracterizados fisicoquímica y medioambientalmente, y posteriormente se comprobarán sus propiedades tribológicas, tanto como lubricantes puros o como aditivos.

Un problema crítico en la tribología de los líquidos iónicos es el de las interacciones superficiales, la formación de capas adsorbidas y la tribocorrosión que cambian con la composición de los líquidos iónicos, las condiciones de desplazamiento y los materiales de contacto [170], por lo que se realizará una caracterización superficial tras los ensayos tribológicos. La mayoría de los estudios sobre lubricación con líquidos iónicos se refieren a contactos acero–acero. En este trabajo también se estudia el comportamiento de los líquidos iónicos en otros tipos de contactos. Los líquidos iónicos obtenidos en función de sus propiedades ambientales y tribológicas se propondrían para su utilización en la formulación (como fluido base o aditivo) de lubricantes “verdes”.

Este trabajo se enmarca en el proyecto de investigación: “Líquidos iónicos a partir de fuentes biológicas renovables para la formulación de lubricantes verdes” (REF: DPI2016–79690–R), financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad, del grupo de investigación LuSuTec (Lubricación and Surface Technology), formado por investigadores de la Universidad de Oviedo. El objetivo principal del proyecto es: *la obtención de líquidos iónicos derivados de ácidos grasos libres de fósforo, azufre y halógenos para su utilización en la formulación de lubricantes respetuosos con el medio ambiente y eficientes que reduzcan la*

fricción (aumento de eficiencia energética y disminución de emisiones) y el desgaste (ahorro de materiales).

1.4 OBJETIVOS DE LA TESIS

El **objetivo general** de esta tesis es *estudiar la factibilidad del uso de líquidos iónicos sintetizados a partir de ácidos grasos en la formulación de lubricantes “verdes” (biodegradables y no tóxicos), evaluando la posible sustitución de los aditivos tradicionalmente utilizados, menos amigables con el medioambiente.*

Para abordar este objetivo general se plantearon los siguientes **objetivos específicos**:

- Seleccionar los líquidos iónicos y ácidos grasos precursores necesarios para sintetizar líquidos iónicos libres de azufre, fósforo y halógenos.
- Determinar la toxicidad, biodegradabilidad, estabilidad térmica, densidad, viscosidad y carácter corrosivo de los líquidos iónicos sintetizados.
- Analizar la mojabilidad de los líquidos iónicos sintetizados en distintas superficies utilizadas industrialmente (acero, bronce, aluminio, carburo de tungsteno, hierro fundido) a partir del estudio de distintos parámetros (ángulo de contacto, tensión superficial, coeficiente de esparcimiento, fracción polar).
- Evaluar la influencia en el comportamiento tribológico (coeficiente de fricción y desgaste) de la utilización de los líquidos iónicos sintetizados como lubricantes en estado puro.
- Determinar la solubilidad líquido iónico–aceite base en función de la concentración de líquido iónico.
- Evaluar la influencia en el comportamiento tribológico (coeficiente de fricción y desgaste) de la utilización de los líquidos iónicos seleccionados como aditivo en un aceite base de naturaleza polar.
- Determinar la influencia del tipo de líquido iónico y su concentración en los resultados tribológicos.
- Analizar cualitativamente la interacción de los líquidos iónicos con las superficies a lubricar.

2 MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 PRODUCTOS QUÍMICOS

En la síntesis de los líquidos iónicos a partir de ácidos grasos (siglas en inglés: FAILs), se utilizaron diferentes reactivos. Como precursor del catión se utilizó el líquido iónico bromuro de metiltrioctilamonio $[N_{8881}][Br]$ ($\geq 97\%$). Por otro lado, como precursor del anión se utilizaron 3 ácidos grasos de origen natural: ácido octanoico, láurico y palmítico (natural $\geq 98\%$). Además, una serie de compuestos químicos también fueron utilizados en el proceso de síntesis: hidróxido sódico puro, etanol en una solución al 70% y tolueno (99.8%). Estos reactivos químicos fueron suministrados por Sigma–Aldrich S.A. y se utilizaron sin purificación adicional. Sus principales características se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Descripción química de los reactivos utilizados.

Nombre IUPAC	Acrónimo	Nombre común	Peso Molecular (g/mol)	Fórmula Empírica
Bromuro de Metiltrioctilamonio	$[N_{8881}][Br]$	—	448.6	$C_{25}H_{54}BrN$
Ácido Octanoico	$C_{8:0}$	Ácido Caprílico	144.2	$C_{33}H_{69}NO_2$
Ácido Dodecanoico	$C_{12:0}$	Ácido Láurico	200.3	$C_{37}H_{77}NO_2$
Ácido Hexadecanoico	$C_{16:0}$	Ácido Palmítico	256.4	$C_{41}H_{85}NO_2$
1–metil–1,3,5–ciclohexatrieno	—	Tolueno	92.13	C_7H_8
Hidróxido de Sodio	—	Sosa cáustica	39.99	$NaOH$
Etanol	—	Alcohol etílico	46.07	C_2H_5OH

2.2 SÍNTESIS DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS A PARTIR DE ÁCIDOS GRASOS

Se sintetizaron tres nuevos líquidos a partir de ácidos grasos naturales: metiltrioctilamonio octanoato ($[N_{8881}][C_{8:0}]$), metiltrioctilamonio laureato ($[N_{8881}][C_{12:0}]$) y metiltrioctilamonio palmitato ($[N_{8881}][C_{16:0}]$), a partir de una reacción de doble sustitución o metátesis. Este procedimiento se puede dividir en tres pasos:

- Pretratamiento (formación del éster): se añadieron 25 mmol de hidróxido sódico en una solución acuosa a 25 mmol del ácido graso seleccionado disuelto en etanol y se dejó la solución en agitación a 800 rpm durante 12 horas. El producto esperado es un éster, después se eliminó el etanol por destilación al vacío en el rotavapor, para posteriormente eliminar el contenido de agua en una estufa a 65 °C, hasta obtener el peso estequiométrico.
- Reacción de metátesis: se disolvió el éster en medio acuoso y se mezcló con 25 mmol de bromuro de metiltrioctilamonio disuelto en tolueno. La mezcla se dejó bajo agitación continua a 800 rpm durante 24 horas. A continuación, se realizó la

extracción y lavados con agua ultrapura para separar la fase acuosa de la fase orgánica.

- iii. Postratamiento (eliminación del disolvente): consistió en la eliminación del tolueno en el rotavapor. El producto resultante fue el nuevo FAIL, un líquido de color naranja brillante, con un rendimiento del 85 al 95%.

2.3 IDENTIFICACIÓN QUÍMICA DE LOS NUEVOS FAILs

Para confirmar la estructura molecular de los nuevos líquidos iónicos sintetizados a partir de ácidos grasos se utilizaron dos técnicas: Resonancia Magnética Nuclear (siglas en inglés: NMR) y la Espectroscopía de Transmisión de Infrarrojo con Transformada de Fourier (siglas en inglés: FTIR).

La Resonancia Magnética Nuclear (NMR) es una técnica espectroscópica de emisión-absorción de energía, basada en las propiedades magnéticas de los núcleos atómicos. El ensayo de NMR se puede resumir en tres etapas:

- i. colocación de la muestra en un campo magnético estable
- ii. excitación de la muestra con un pulso de radiofrecuencia
- iii. medición de la frecuencia de las señales que los núcleos emiten como respuesta a la excitación recibida

Las energías emitidas por los núcleos excitados son registradas en función del tiempo (FID: free induction decay) y convertidas en frecuencias por medio de la operación matemática Transformada de Fourier (siglas en inglés: FT) para dar el espectro de NMR. La frecuencia emitida por los núcleos al ser excitados (frecuencia de resonancia) depende del tipo de núcleo y del entorno químico de cada núcleo. El análisis de las señales de NMR permite obtener datos sobre los átomos que componen la molécula, los enlaces que los unen y su disposición espacial, es decir, permite determinar la estructura de la molécula.

Para realizar este ensayo, se usó el Espectrómetro Bruker Serie Avance AV600 (Figura 3), con el que se hicieron adquisiciones monodimensionales de los núcleos ^1H y ^{13}C , usando como solvente cloroformo deuterado (CDCl_3), los pulsos de radiofrecuencia necesarios para excitar la muestra colocada dentro de un cañón de 5 mm, fueron de 600.15 y 150.92 MHz respectivamente.



Figura 3. Espectrómetro Bruker Serie Avance AV600.

La Espectroscopía de Transmisión de Infrarrojo es una técnica de análisis superficial, entendiendo como superficie la capa atómica más externa. Se basa en la interacción de la radiación infrarroja con la materia, caracterizando diferentes compuestos para identificar los grupos funcionales presentes en las muestras. Se emplea especialmente para identificar los grupos orgánicos por ser una técnica sensible a la estructura. El ensayo se puede resumir de la siguiente forma: el microscopio infrarrojo se focaliza en la parte de la muestra que vamos a analizar y con un ordenador controlamos el desplazamiento micrométrico a lo largo del portamuestras. A través de una lente “Cassegrain” se obtiene una imagen de alta calidad sin aberraciones cromáticas y con un diafragma variable que se sitúa en el plano de la imagen podemos seleccionar el área de análisis. Por último, la radiación es enviada al detector.

El equipo utilizado en este ensayo fue un Espectrofotómetro de Infrarrojos por Transformada de Fourier (FTIR) (Figura 4) acoplado a un microscopio con sistema de formación de imágenes Varian 670-IR con tres sistemas de detección: uno en el espectrómetro y dos en el microscopio con el que se realizaron los análisis. El análisis microespectroscópico de la muestra se realizó en reflectancia total atenuada (siglas en inglés: ATR), gracias al sistema Golden Gate. Las condiciones experimentales fueron la adquisición de 16 espectros con una resolución espectral de 4 cm^{-1} y una ventana espectral de $600\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$.



Figura 4. Espectrofotómetro FTIR.

2.4 CARACTERIZACIÓN MEDIOAMBIENTAL

Distintas propiedades (toxicidad y biodegradabilidad) fueron medidas con el objeto de clasificar los FAILs sintetizados desde el punto de vista medioambiental. Los resultados fueron comparados con un líquido iónico de referencia que comparte el mismo catión, en este caso el $[N_{8881}][TFSI]$. A continuación, se describe el procedimiento experimental llevado a cabo.

2.4.1 PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES ACUOSAS DE LOS FAIL

Para comenzar se prepararon soluciones acuosas de los líquidos iónicos mezclando 1 g de cada uno de ellos con 2 g de agua destilada. La mezcla resultante se homogenizó durante un minuto con un mezclador vórtex y a continuación se centrifugó a 5000 rpm durante 3 minutos. Posteriormente, la fase minoritaria (líquido iónico) se descartó y la fase principal (acuosa) se utilizó para preparar las soluciones usadas en la determinación de la toxicidad bacteriana y la biodegradabilidad. Para determinar la concentración (g/L) de FAIL necesaria (Tabla 9), se calculó el carbono orgánico total (siglas en inglés: TOC) de la fase acuosa utilizando un analizador Shimadzu TOC-VCSH. Estas concentraciones se determinaron en base a los datos de TOC, la cantidad de átomos de carbono y el peso molecular de acuerdo con la ecuación (1).

$$FAIL_{conc} \left(\frac{g}{L} \right) = TOC_{con} \left(\frac{g C}{L} \right) \times \frac{1 \text{ mol} - g C}{12 \text{ g C}} \times \frac{1 \text{ mol} - g IL}{n \text{ mol} - g C} \times \frac{FAIL_{MW}}{1 \text{ mol} - g FAIL} \quad (1)$$

donde:

$FAIL_{conc}$ es la concentración del líquido iónico sintetizado a partir de ácido graso

TOC_{con} es la concentración de carbono orgánico total

n es el número de átomos de carbono del FAIL seleccionado

$FAIL_{MW}$ es el peso molecular del FAIL

Una vez conocida la concentración necesaria para las pruebas de toxicidad bacteriana y biodegradabilidad se prepararon soluciones por dilución utilizando agua destilada de 0.1 g/L y 1 g/L, respectivamente.

Tabla 9. Datos de Solubilidad, TOC y concentraciones de los FAILs.

FAIL	Solubilidad a 20 °C (g de FAIL / mL de H ₂ O)	TOC (g C/L)	FAIL (g/L)
[N ₈₈₈₁][C _{8:0}]	$2.35 \cdot 10^{-3} \pm 9 \cdot 10^{-5}$	1.22 ± 0.05	1.57 ± 0.06
[N ₈₈₈₁][C _{12:0}]	$1.52 \cdot 10^{-3} \pm 9 \cdot 10^{-5}$	0.80 ± 0.06	1.02 ± 0.07
[N ₈₈₈₁][C _{16:0}]	$1.39 \cdot 10^{-3} \pm 6 \cdot 10^{-5}$	0.73 ± 0.03	1.22 ± 0.04

2.4.2 BIODEGRADABILIDAD: DEMANDA QUÍMICA Y BIOQUÍMICA DE OXÍGENO

Para medir la demanda bioquímica de oxígeno a los 5 días (siglas en inglés: BOD₅) se empleó un método respirométrico utilizando el sistema Lovibond BOD. Utilizando las soluciones acuosas de 0.1 g/L preparadas para cada una de las muestras, se ajustó el pH hasta que estuvo dentro del rango 6.5–7 con un medidor de pH Jenway 3510, utilizando 0.5 M de NaOH. Como muestra de control se usó 0.1 g/L de acetato de sodio libre de tóxicos. Cada solución de muestra (94 ml) se inoculó con 1 mL de un efluente de un biorreactor aeróbico, se mezcló y se vertió en las botellas de DOB donde se incubaron a 20 °C durante 5 días en condiciones de oscuridad. Los valores de la demanda química de oxígeno (DOQ) se determinaron mediante la metodología de dicromato a 600 nm, utilizando un espectrofotómetro Hach DR/2500[171]. Todas las mediciones se repitieron 3 veces.

2.4.3 ENSAYO DE TOXICIDAD AGUDA CON VIBRIO FISCHERI

El ensayo de toxicidad bacteriana se realizó con una cepa liofilizada de *Vibrio Fischeri* (NRRL B–11177) de acuerdo con el protocolo estándar ISO 11348–3 [172]. Se utilizó un test comercial (Biofix®Lumi–10) para realizar el bioensayo. Se prepararon soluciones de los FAILs (0.5 g/L) y se hicieron diluciones en serie de 1:2 a 1:1024. La temperatura se mantuvo a 15 °C usando un baño de agua, la salinidad y el pH se ajustaron al 2% y 7 respectivamente. El equipo utilizado fue un luminómetro BioFix® Lumi–10. Los resultados se expresaron de acuerdo con la norma ISO 11348–3 [172]. El porcentaje de inhibición se calculó mediante la comparación de la caída de la emisión de luz con una muestra de control de NaCl al 2%, después de 15 minutos de contacto con la bacteria. Teniendo en cuenta que la luminiscencia bacteriana (emisión de luz) está directamente relacionada con la respiración celular, una disminución en la emisión de luz es causada por una disminución en la respiración debido a la presencia de compuestos tóxicos para la bacteria. Se calculó la EC₅₀, es decir, la concentración que reduce la luminiscencia de las bacterias en un 50% después de 15 minutos de exposición [173]. Además, las unidades tóxicas (siglas en inglés: TU) se determinaron después de 15 minutos de contacto. Este parámetro adimensional es equivalente a la concentración de FAIL que causó la muerte del 50% de las bacterias después del periodo de exposición. Se obtuvo dividiendo la concentración del FAIL (100%) entre la concentración efectiva media máxima (EC₅₀) de acuerdo con la ecuación (2) [174]. Se trata de una forma de

medir la toxicidad más intuitiva, debido a que un aumento del valor TU está relacionado con un aumento en la toxicidad.

$$TU = \frac{1}{EC_{50}} \times 100 \quad (2)$$

Según los valores de TU los compuestos se pueden clasificar en cuatro categorías: i) no tóxico: $TU < 1$, ii) tóxico: TU de 1 a 10, iii) muy tóxico TU entre 10 y 100, iv) extremadamente tóxico: $TU > 100$ [173][175]. Todas las mediciones se realizaron al menos tres veces.

2.5 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA

Una vez confirmada la estructura molecular y comprobado que los nuevos FAILs sintetizados representan una mejora desde el punto de vista medioambiental, se realizó un estudio de sus características fisicoquímicas. El objetivo de dicha caracterización es determinar la idoneidad de estas nuevas sustancias para su utilización en lubricación.

2.5.1 ENSAYOS DE DENSIDAD, VISCOSIDAD, SOLUBILIDAD Y CONTENIDO DE AGUA

La densidad y la viscosidad dinámica de los líquidos iónicos se midieron a presión atmosférica de acuerdo con la norma ASTM D7042 en un rango de 20 a 100 °C usando un viscosímetro de alta precisión rotacional Stabinger™ SVM3001 (Figura 5). Dicho equipo utiliza el principio de medición Couette y dispone de una célula de medición de densidad integrada. A partir de estos resultados, el equipo calcula automáticamente la viscosidad cinemática y proporciona el índice de viscosidad (IV) de acuerdo con la norma ASTM D2270–04.



Figura 5. Viscosímetro Stabinger™ SVM3001.

Con el objeto de determinar la solubilidad de los FAILs y analizar su posible uso como aditivos, se prepararon mezclas a distintas concentraciones de los líquidos iónicos en el aceite base **Priolube 3970** (suministrado por Repsol S.A.), un poliéster de baja viscosidad, estable a la oxidación y de baja formación de depósitos, utilizado comercialmente en una amplia gama de aplicaciones. Las mezclas se prepararon mediante agitación en concentraciones de líquido iónico al 0.5, 1 y 2 % en peso. Se hizo una primera comprobación visual y posteriormente las muestras se introdujeron en los tubos de ensayo en una de las secciones termorreguladas a

30 °C de una estación de envejecimiento Turbiscan (Figura 6). Este equipo utiliza una tecnología de medida “Multiple Light Scattering”, realizando adquisiciones de medida cada 40 micras a lo largo de los 55 mm de altura de la célula, con un rango de concentración de muestra de 0 hasta el 95% en volumen. El intervalo de tiempo entre extracciones fue de 24 h y se comprobó visualmente la aparición o no de fases durante 14 días.

También se determinó el contenido de agua de los FAILs sintetizados por medio de una valoración volumétrica según el método Karl Fischer utilizando un coulombímetro Methohm 899.



Figura 6. Estación de envejecimiento Turbiscan.

2.5.2 ANÁLISIS TÉRMICO

Cuando un material se calienta o enfría, su composición química y su estructura pueden sufrir cambios importantes que modifican sus propiedades fisicoquímicas. Estos cambios se pueden estudiar midiendo la variación de masa en una atmósfera controlada, el registro de estos datos permite determinar si la muestra se descompone o reacciona con otros componentes. Por lo tanto, el correcto estudio termogravimétrico (TGA) de los líquidos iónicos sintetizados es un factor clave para determinar su estabilidad térmica y oxidativa, pudiendo de esta forma valorar su posible aplicación como lubricantes. Con el objeto de realizar un análisis térmico más completo, también se determinó la temperatura de fusión de los FAILs. Para ello se empleó la calorimetría diferencial de barrido (siglas en inglés: DSC), técnica que consiste en el registro de la diferencia entre el cambio de entalpía de la muestra y un material inerte de referencia cuando ambos se calientan de forma independiente. El equipo mide directamente la diferencia de flujo de calor para mantener una temperatura igual en ambas, obteniendo los datos en forma de entradas diferenciales de calor (dH/dt) en función de la temperatura y así obtener temperaturas y entalpías de transición o de reacción.

La estabilidad térmica y la temperatura de fusión se determinaron realizando ensayos de termogravimetría (TGA) y de calorimetría diferencial de barrido (DSC). En los ensayos de TGA el equipo utilizado fue un analizador termogravimétrico SDT (Simultaneous DSC and TGA) Q600 TA Instruments (Figura 7). Se llevaron a cabo exploraciones dinámicas desde la

temperatura ambiente hasta 600 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de oxígeno, empleando un flujo de oxígeno de 50 mL/min y un tamaño de muestra de aproximadamente 6 mg.



Figura 7. Analizador termogravimétrico SDT Q600 TA Instruments.

Para la determinación del punto de fusión el equipo utilizado fue el DSC822e Differential Scanning Calorimeter (DSC) Mettler–Toledo (Figura 8). Mediante el empleo de este equipo se obtuvo la temperatura de fusión (T_m) a partir de datos calorimétricos, empleando una velocidad de calentamiento/enfriamiento de 5 °C/min desde -50 a 50 °C. La resolución fue inferior a $0.04 \mu\text{W}$ y los datos se obtuvieron con una precisión de temperatura de ± 0.2 °C.



Figura 8. Analizador termogravimétrico DSC Mettler Toledo 822.

2.5.3 MOJABILIDAD

Para obtener un mejor diseño en los sistemas de lubricación, una de las propiedades importantes a tener en cuenta en la investigación en tribología es la mojabilidad [61–65]. La determinación de la tensión superficial y del ángulo de contacto entre otros parámetros nos permitirá realizar la evaluación de la capacidad de mojabilidad de los nuevos FAILs.

La tensión superficial (γ) mide la energía libre del área superficial mínima capaz de separar las fases líquidas y de vapor. De acuerdo con la ecuación de Gibbs (Ec. 3) [181], la tensión superficial de un líquido homogéneo disminuye linealmente con un aumento de temperatura.

$$\gamma = a - b \cdot T \quad (3)$$

Usando la ecuación propuesta por Fowkes (Ec. 4) [182], la tensión superficial se puede obtener a partir de la contribución de las fuerzas no polares (dispersivas, d) y polares (no dispersivas, nd) de las distintas fases. Debido al hecho de que las interacciones dispersivas son las únicas que ocurren a través de la interfase, podemos relacionar estas interacciones (ecuaciones 5, 6, 7) con el ángulo de contacto (θ), la interfase sólido-líquido (γ_{SL}) y el trabajo de adhesión (W_{SL}), utilizando la ecuación de Young (Ec. 7). En la Figura 10 se puede ver la relación que existe entre la energía libre de superficie (γ) y el ángulo de contacto (θ). La energía libre de superficie (γ_{SV}) y la tensión de la interfase líquido-vapor (γ_{LV}) se suelen indicar como γ_S y γ_L , respectivamente.

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^{nd} \quad (4)$$

$$W_{SL} = 2\sqrt{(\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d)} \quad (5)$$

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - W_{SL} \quad (6)$$

$$\gamma_{SL} = \gamma_S - \gamma_L \cdot \cos \theta \quad (7)$$

Si la superficie es homogénea y plana, las tensiones interfaciales no cambian y el ángulo de contacto calculado por medio de la ecuación (7) podría suponerse constante en un sistema trifásico dado [183]. Por último, el ángulo de contacto y la tensión superficial pueden vincularse combinando las ecuaciones (4), (5), (6), (7), para obtener la ecuación (8).

$$\sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^{nd} \cdot \gamma_L^{nd}} = 0.5 \cdot \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad (8)$$

Como en dicha ecuación hay dos parámetros desconocidos, esta fórmula por si sola es insuficiente para determinar la energía libre de superficie (γ_S). Por lo tanto, para poder determinar el ángulo de contacto debe utilizarse al menos dos líquidos de prueba en los que el valor de su tensión superficial sea un dato conocido [184]. Si una fase (líquida o sólida) se considera principalmente no polar (dispersiva), se puede realizar una buena aproximación utilizando la ecuación (9):

$$\gamma_L \cdot (1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d} \quad (9)$$

Con el fin de mejorar la caracterización de la mojabilidad y considerando los efectos tanto de las superficies como de los fluidos, Kalin y Polajnar desarrollaron un nuevo parámetro denominado parámetro de esparcimiento (siglas en inglés: SP) [185][186][187]. Con este parámetro, se pueden obtener nuevas ecuaciones (Ecs. 10 y 11) utilizando el valor del trabajo

de adhesión (W_{SL}) y del trabajo de cohesión (W_C), definidas en las ecuaciones (7) y (10), respectivamente.

Cuando $SP > 0$, el ángulo de contacto depende del tiempo y el líquido se extiende por completo para disminuir su energía superficial (alto valor de γ_S y bajo valor de γ_L). Con valores negativos de SP , el líquido forma una gota sobre la superficie del sólido con un ángulo de contacto constante, debido a que las fuerzas de cohesión entre las moléculas del líquido son mayores que las fuerzas de adhesión en la interfase sólido-líquido.

$$SP = W_{SL} - W_C \quad (10)$$

$$SP = 2\sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^{nd} \cdot \gamma_L^{nd}} - 2\gamma_L \quad (11)$$

$$W_C = 2\gamma_L \quad (12)$$

Para medir la tensión superficial o interfacial se utilizó un tensiómetro de fuerza KSV Sigma 700 (Figura 9). Este equipo utiliza el método de medición basado en el anillo de platino de Du Noüy. El equipo cuenta con un controlador de temperatura integrado con una sonda Pt-100 para las medidas. Para los baños termostatzados se utilizó un criotermostato de circulación Julabo F12-MV. Además, el equipo dispone de control remoto con un PC a través de una interfaz RS232. La lectura de temperatura se hizo en grados Celsius con 2 decimales en el rango de 20 a 60 °C, que está dentro del rango de medición del equipo (de -5 a 100 °C) [188].



Figura 9. Tensiómetro KSV Sigma 700.

Los ángulos de contacto de los FAILs se midieron utilizando una jeringa micrométrica siguiendo la metodología de gota sésil, para lo que se utilizó un goniómetro KSV CAM 200 (Figura 11) [189]. Para obtener el ángulo de contacto de avance dinámico (θ_A), se liberó una gota a temperatura ambiente y se registró a través de imágenes digitales tomadas en un intervalo de tiempo fijo: las primeras 9 imágenes cada medio segundo y las siguientes 30 cada 6 s. Además, el ángulo de contacto en ambos lados (izquierdo y derecho) se calculó mediante la metodología de Laplace. El plano de referencia se estableció en la línea trifásica (Figura 10), pudiendo mediante la metodología matemática mencionada anteriormente calcular el ángulo de contacto (θ), utilizando el punto de contacto de la gota con la superficie para cada una de las imágenes tomadas [190].

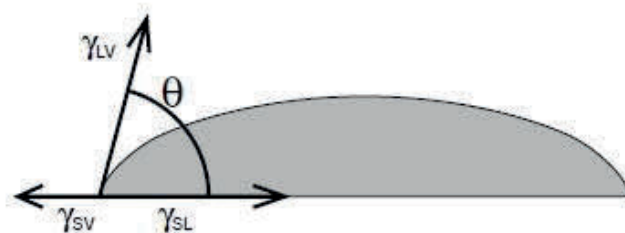


Figura 10. Relación entre la tensión superficial y el ángulo de contacto.

Las superficies empleadas en este ensayo (Tabla 10) se limpiaron, antes y después de cada prueba usando acetona en un baño de ultrasonidos a temperatura ambiente durante 5 minutos a 100 W, y posterior secado con aire. Por último, los valores del ángulo de contacto reportados se obtuvieron de la media de al menos 5 mediciones una vez alcanzado el estado estacionario (con un error relativo <10 % en cada caso). Además, la fracción de polaridad y el parámetro de esparcimiento se calcularon utilizando la tensión superficial y las mediciones del ángulo de contacto.

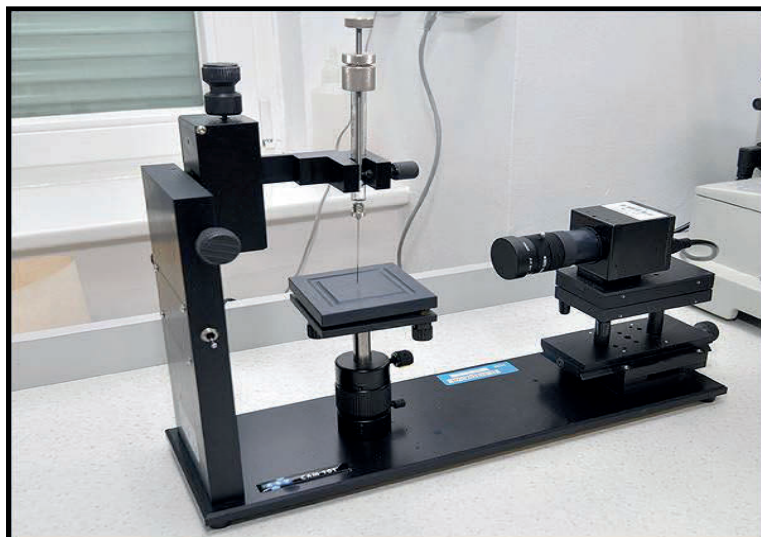


Figura 11. Goniómetro KSV CAM 200.

2.5.4 CORROSIÓN

Estudiar el carácter corrosivo de los nuevos FAILs sintetizados es importante para su posible aplicación en lubricación. Para ello se realizó el ensayo que se describe a continuación.

Se depositaron 5 μL de líquido iónico sobre la superficie de cinco discos (probetas) de distinto material, previamente limpiadas con heptano en un baño de ultrasonidos y secadas con aire caliente, cuyas propiedades se citan en la Tabla 10. Estas probetas se mantuvieron a temperatura ambiente con una humedad relativa del 50-65% durante 5 semanas. Al término de este tiempo la superficie fue limpiada nuevamente con heptano en el baño por ultrasonidos durante 10 min y analizada posteriormente mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva (SEM-EDS) para determinar la presencia de corrosión.

Tabla 10. Material de las probetas (discos) utilizadas en los distintos ensayos.

Material de las probetas	Rugosidad superficial Ra (μm)	Dureza
Acero inoxidable AISI 52100	0.018	225 HV _{0.1}
Aluminio 6082 T6	0.025	116 HV _{0.1}
Bronce PBI BS 1400	0.027	219 HV _{0.1}
Carburo de Tungsteno WC6Co	0.022	1843 HV _{0.3}
Hierro Fundido BS1452 240	0.053	225 HV _{0.1}

2.6 CARACTERIZACIÓN TRIBOLÓGICA

Se estudió el comportamiento a fricción y desgaste de los nuevos FAILs, tanto en estado puro como aditivo en un aceite base, en distintos regímenes de lubricación. Se utilizaron dos tribómetros con diferentes condiciones de ensayo con el objeto de evaluar su comportamiento tribológico y su capacidad de formar películas protectoras del desgaste en la superficie.

2.6.1 EVALUACIÓN TRIBOLÓGICA DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS COMO LUBRICANTES PUROS

Para el estudio del comportamiento tribológico de los nuevos FAILs en estado puro se realizaron distintos ensayos.

En primer lugar, se utilizó un tribómetro Mini Traction Machine (PCS Instruments) (Figura 12) con la configuración bola–disco. Se realizaron ensayos de 60 minutos en contacto acero–acero y una relación rodadura–deslizamiento (SRR) del 50% a una velocidad media entre 2500 y 10 mm/s (en pasos de 100 mm/s de 2500 a 100 mm/s, y pasos de 10 mm/s de 100 a 10 mm/s), a una carga de 30 N (correspondiente a una presión de contacto máxima de 0.95 GPa), temperaturas de 40, 60, 80 y 100 °C, y un volumen de muestra de 10 mL. Las probetas usadas durante los ensayos fueron bolas cromadas de acero AISI 52100 con un diámetro de 19.05 mm (3/4”), dureza de 800-920 HV y una rugosidad superficial (R_a) menor de 0.02 μm ; y discos de acero AISI 52100 con un diámetro de 46 mm, una dureza de 720-780 HV y menos de 0.2 μm de rugosidad superficial (R_a).

La relación rodadura–deslizamiento (SRR) se define como $SRR[\%] = 2 \times \frac{u_d - u_b}{u_d + u_b} \times 100$ donde u_d y u_b son la velocidad del disco y la bola en la superficie de contacto entre ambos, respectivamente y la velocidad media se calculó a partir de la expresión $(u_d + u_b)/2$. Durante el ensayo se determinó el coeficiente de fricción y la resistencia eléctrica de contacto (siglas en inglés: ECR). Las probetas (bolas y discos) se limpiaron con heptano en un baño por ultrasonidos durante 10 min y se secaron con aire caliente antes de cada ensayo.

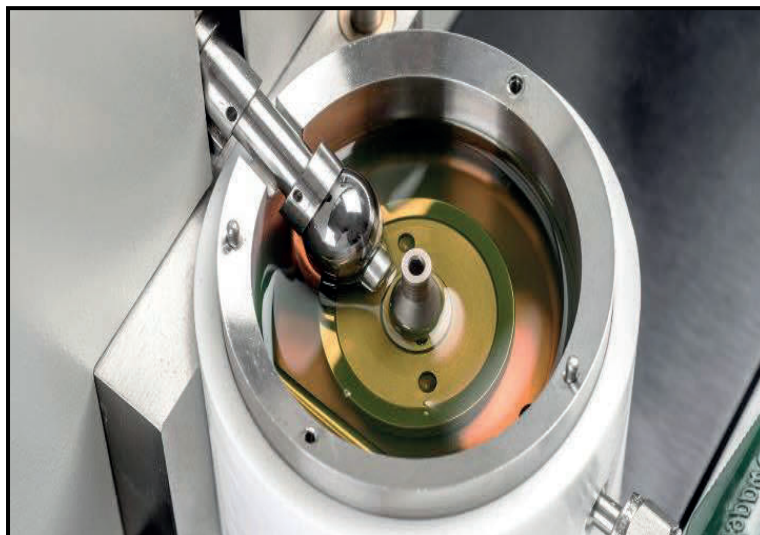


Figura 12. Tribómetro Mini Traction Machine (PCS Instruments).

Este primer ensayo permite la determinación de la Curva de Stribeck, clave para poder estudiar los distintos regímenes de lubricación de las muestras lubricantes.

En segundo lugar, utilizando el mismo equipo y las mismas probetas se realizaron ensayos para medir la película superficial protectora (tribocapa) que se forma sobre la superficie de la bola. La metodología utilizada para este ensayo se describe con detalle en [191]. Las condiciones del ensayo fueron: carga de 50 N (correspondiente a una presión de contacto máxima de 1.13 GPa), velocidad media de 150 mm/s, SRR del 50%, 100 °C de temperatura, 10 mL de volumen de muestra y una duración de 60 min. Las probetas fueron limpiadas con éter en un baño de ultrasonidos durante 10 minutos, posteriormente se enjuagaron con etanol y se secaron con aire caliente.

En tercer lugar, se utilizó un tribómetro Bruker UMT-3 (Bruker Corporation) (Figura 13) con la configuración bola-disco en contacto alternativo. Las probetas usadas durante los ensayos fueron: bolas cromadas de acero AISI 52100 (0.98–1.1% C, 0.15–0.30% Si, 0.25–0.45% Mn, 1.30–1.60% Cr, 0.025% P, 0.025% S) con un diámetro de 6 mm, dureza de 58–66 HRC y aproximadamente una rugosidad superficial R_a de 0.05 μm , y discos de cinco materiales distintos, cuyas características se citan en la Tabla 10. Los ensayos tuvieron una duración de 30 min, se realizaron a 25 °C con una humedad relativa entre el 50 y el 65%. En cada ensayo se utilizaron 25 μL de muestra depositados en el contacto bola-disco, se aplicó una carga de 50 N (correspondiente a una presión máxima de contacto de 2.43 GPa), la frecuencia se ajustó a 15 Hz y la carrera fue de 4 mm, Antes de cada ensayo, las probetas se limpiaron con heptano en un baño por ultrasonidos durante 5 min, se enjuagaron en etanol y secaron con aire caliente. Se hicieron al menos 3 réplicas de cada ensayo. Durante el ensayo se midió el coeficiente de fricción.

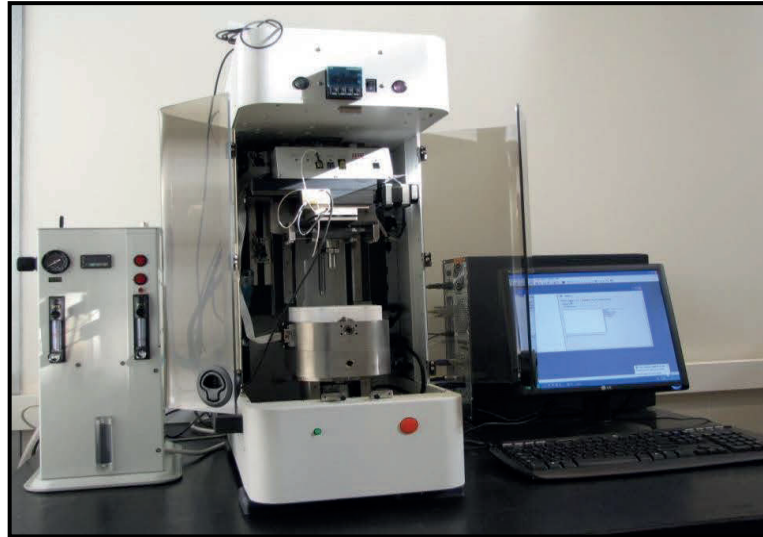


Figura 13. Tribómetro Bruker UMT-3 (Bruker Corporation).

2.6.2 EVALUACIÓN TRIBOLÓGICA DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS COMO ADITIVOS

Una vez llevado a cabo el análisis tribológico de los líquidos iónicos en estado puro, se realizó el estudio de su comportamiento a fricción y desgaste como aditivos de un aceite base Priolube 3970 (suministrado por Repsol S.A.), un éster de poliol de baja viscosidad, estable a la oxidación y de baja formación de depósitos. Se emplearon diferentes concentraciones (0.5, 1 y 2% en peso) y se llevaron a cabo ensayos bajo diferentes regímenes de lubricación. El objetivo de estos ensayos fue estudiar la posibilidad de emplear estos nuevos FAILs como alternativa ecológica a los aditivos habituales utilizados en la formulación de lubricantes.

Se comenzó utilizando un tribómetro Mini Traction Machine (PCS Instruments) (Figura 12) con la configuración bola-disco alternativa y un contacto tribológico acero-acero. Las condiciones de velocidad, temperatura, relación deslizamiento/rodadura (SRR), humedad relativa y duración fueron las mismas que en el estudio de los líquidos iónicos en estado puro.

En segundo lugar, se realizaron igualmente ensayos en el tribómetro Mini Traction Machine (PCS Instruments) con 4 valores de temperatura (40, 60, 80, 100 °C), a una velocidad media constante (2000 mm/s), pero variando el porcentaje de deslizamiento/rodadura (SRR) entre 5-50% con el objeto de determinar la influencia de la relación entre el deslizamiento y la rodadura, y la carga aplicada fue de 30 N (correspondiente a una presión máxima de contacto de 0.95 GPa). Los valores del coeficiente de fricción y la resistencia eléctrica de contacto se midieron durante el ensayo. Las probetas utilizadas (bolas y discos) fueron las mismas utilizadas en los ensayos realizados anteriormente con este equipo en el estudio de los líquidos iónicos como lubricantes puros. Antes de realizar los ensayos las probetas se limpiaron con heptano en un baño de ultrasonidos durante 5 min y posteriormente se enjuagaron con etanol y secaron utilizando aire caliente.

En tercer lugar, se empleó el tribómetro Bruker UMT-3 (Bruker Corporation) con una configuración bola-disco y se realizaron ensayos en contacto acero-acero alternativo, a temperatura de 25 y 100 °C, aplicando una carga de 50 N (equivalente a una presión máxima

de contacto de 2.43 GPa), frecuencia de 15 Hz, longitud de carrera de 4 mm y humedad relativa de 40-60%. Cada ensayo tuvo una duración de 30 min y se utilizó un volumen de mezcla de 4 mL. Los ensayos se repitieron 3 veces. Las probetas (bolas–discos) utilizados en los ensayos fueron las mismas utilizadas en los ensayos con los FAILs como lubricantes puros. Antes de comenzar cada ensayo las probetas fueron limpiadas con heptano en un baño por ultrasonidos durante 5 min, enjuagadas con etanol y secadas con aire caliente.

2.7 ANÁLISIS DE LAS SUPERFICIES DE DESGASTE

Con el objetivo de analizar los resultados obtenidos en los ensayos tribológicos realizados con el tribómetro UMT-3 se estudiaron las superficies de desgaste. En primer lugar, se midió el volumen de desgaste sobre la superficie del disco después de los ensayos tribológicos utilizando un microscopio confocal e interferómetro Leica 3D DCM (Figura 14).

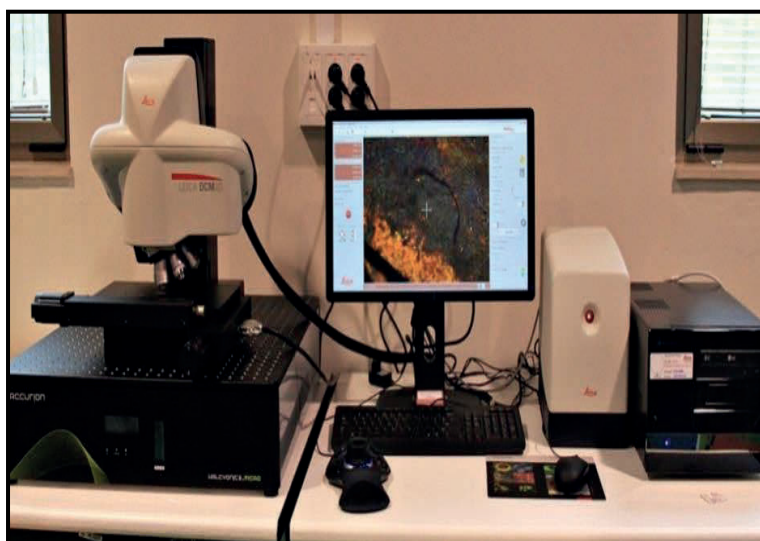


Figura 14. Microscopio confocal e interferómetro Leica 3D DCM.

Posteriormente, y con el objeto de determinar el mecanismo de desgaste que tuvo lugar en cada caso, se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL 6610LV SEM (Figura 15) con cañón de electrones de filamento de tungsteno a un voltaje de aceleración de 20 kV, resolución máxima de 3.0 nm (modo de alto vacío), desde 5 a 50000 aumentos y detector de electrones secundarios. El equipo de microanálisis integrado en el microscopio tiene un detector SDD modelo X–max 50 con resolución lineal de 125 eV en Mn K α de 1 a 20000 cps y un área activa de 50 mm². La detección y cuantificación de elementos proviene del número atómico 4 (berilio), y la lente ultrafina permite la detección y análisis de átomos ultraligeros como (C, N, O, etc.). El software completo integrado Oxford INCA permite la selección de puntos o áreas en la imagen microscópica para su análisis.



Figura 15. Microscopio electrónico de barrido JEOL 6610LV.

Por último, para analizar las interacciones químicas entre el lubricante y la superficie, se realizó un análisis superficial utilizando las técnicas de espectroscopía de energía dispersiva (siglas en inglés: EDS) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (siglas en inglés: XPS). Las mediciones de XPS se realizaron con un espectrómetro SPECS (Alemania) (Figura 16) equipado con un analizador semiesférico de electrones Phoibos 100 MCD 5. Las medidas se realizaron en modo Analizador de transmisión fijo (*FixedAnalyzer Transmission*) empleando la radiación K_{α} del aluminio (1486.74 eV) a 45 °C. El punto de rayos X (de $3.5 \times 1 \text{ mm}^2$) se enfocó a la huella de desgaste y las lentes en modo de Alta Magnificación (*High Magnification*).



Figura 16. Espectrómetro SPECS (Alemania).

Los análisis globales se realizaron empleando un paso de energía (*step energy*) de 1 eV y una energía de paso (*pass energy*) de 60 eV, con un tiempo de permanencia de 0.2 s, mientras que los de alta resolución se realizaron con un paso de energía de 0.1 eV y una energía de paso de 30 eV. La calibración de la posición de los espectros se hizo mediante la localización de la banda 1s del carbono espúreo en 284.6 eV. El ajuste de las curvas se realizó utilizando el 30% del producto Gaussian–70% Lorentzian para cada caso, excepto para el

hierro, donde este producto se modificó utilizando una mezcla exponencial con $k = 1.5$ para el Fe(III) y $k = 0.65$ para el Fe⁰. El número promedio de espectros dependió de la muestra y del elemento analizado.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 IDENTIFICACIÓN QUÍMICA DE LOS FAILs

3.1.1 ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (NMR)

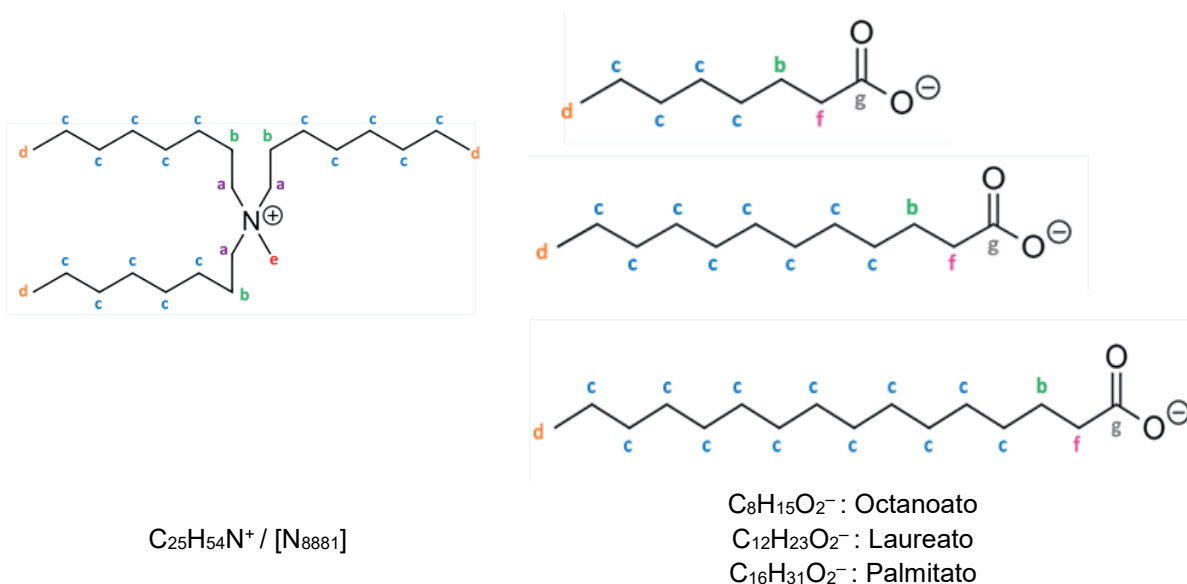
Los análisis de los espectros de resonancia magnética nuclear de protón ^1H y carbono ^{13}C confirmaron la estructura molecular de los FAILs sintetizados. En las tablas 11 y 12 se muestran los valores de los desplazamientos químicos en el espectro de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C , respectivamente.

Tabla 11. Valores de los desplazamientos químicos del espectro de NMR de ^1H .

Posición	Tipo de protón	Desplazamiento químico δ (ppm)		
		$[\text{N}_{8881}][\text{C}_{8:0}]$	$[\text{N}_{8881}][\text{C}_{12:0}]$	$[\text{N}_{8881}][\text{C}_{16:0}]$
a	$\text{N}-\text{CH}_2$	3.37 (m, 6H)	3.4 (m, 6H)	3.37 (m, 6H)
b	$-\text{CH}_2$ (N-O)	1.62 (m, 8H)	1.7–1.6 (m, 8 H)	1.62 (m, 8H)
c	$-\text{CH}_2$	1.34–1.24 (m, 38H)	1.40–1.20 (m, 46 H)	1.34–1.24 (m, 54 H)
d	$-\text{CH}_3$	0.84 (m, 12H)	0.9–0.8 (m, 12 H)	0.84 (m, 12 H)
e	$\text{N}-\text{CH}_3$	3.28 (s, 3H)	3.3 (s, 3 H)	3.28 (s, 3H)
f	$-\text{CH}_2\text{COO}$	2.14 (t, 2H)	2.15 (t, 2 H)	2.14 (t, 2 H)

Catión

Aniones



En el espectro de NMR de ^1H las señales entre 0.8 y 0.9 ppm indican la presencia de un grupo metilo terminal (d) presente tanto en el catión como en los distintos aniones. Las señales que aparecen entre 1.2 y 1.4 ppm son debidas al protón de los grupos metilo intermedios (c). Por otro lado, las señales entre 1.6 y 1.7 ppm se deben a los protones ^1H también en una posición intermedia (b), pero afectados por la proximidad de átomos electronegativos como el N o el O.

Estos átomos electronegativos tienen una fuerte influencia en el campo magnético, produciendo efectos desprotectores o desapantallantes en los protones adyacentes. Es el caso del protón del carbono unido al átomo de nitrógeno del grupo metileno (a) y de los protones del grupo metilo terminal (e) en los que se obtuvieron intensidades de 3.3–3.4 ppm y de 3.28–3.3 ppm respectivamente, estos protones absorbieron a una intensidad de campo menor que el resto de los protones enlazados al carbono, como resultado de este efecto desapantallante. Por último, las señales que aparecen entre 2.14–2.15 ppm son indicativas de la presencia de protones del grupo metilo adyacentes al grupo carbonilo COO– (f).

La Tabla 12 muestra los resultados obtenidos si el estudio de RMN se lleva a cabo utilizando el carbono ^{13}C , en concordancia con lo analizado para el caso del protón.

Tabla 12. Valores de los desplazamientos químicos del espectro de RMN de ^{13}C .

Posición	Tipo de carbono	Desplazamiento químico δ (ppm)		
		[N ₈₈₈₁][C _{8:0}]	[N ₈₈₈₁][C _{12:0}]	[N ₈₈₈₁][C _{16:0}]
a	N-CH ₂	61.2 (3C)	61.16 (3C)	61.2 (3C)
b	-CH ₂ (N-O)	22.3 (4C)	22.3 (4C)	22.3 (4C)
c	-CH ₂	22.5–31.9 (19C)	22.5–31.9 (23C)	22.3–31.9(27C)
d	-CH ₃	14–14.1(4C)	14–14.1 (4C)	14–14.1 (4C)
e	N-CH ₃	48.7 (1C)	48.7 (4C)	48.8 (1C)
f	-CH ₂ COO	39.0 (1C)	39.2 (1C)	39.1 (1C)
g	-C	179.5 (1C)	179.63 (1C)	179.67 (1C)

3.1.2 ESPECTROSCOPIA DE TRANSMISIÓN DE INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

El análisis de los grupos funcionales presentes en las muestras permitió confirmar la estructura molecular de los líquidos iónicos sintetizados a partir de los espectros vibracionales mostrados en la Figura 17. En el rango de 2954 a 2850 cm^{-1} , aparecieron picos fuertes, asignables a frecuencias de resonancia simétricas y asimétricas de C–H, que sugieren la presencia de grupos metilo de las cadenas alquílicas [192]. El desplazamiento en la posición 1573 cm^{-1} puede deberse a la vibración de flexión del enlace N–H por la presencia de aminas [193]. Los picos agudos a 1465 y 1379 cm^{-1} se asignan a las vibraciones de flexión del enlace C–H presente en el grupo funcional alquilo [192]. La señal a 1301 cm^{-1} se puede asignar a la resonancia del carboxilo, lo que confirma la presencia del grupo carboxílico de los ésteres (C₈–C₁₆) en los FAILs [193]. Por último, mencionar que el pico que aparece a 721 cm^{-1} es característico de la vibración oscilante que produce el enlace C–H en las cadenas alifáticas formadas por al menos 4 átomos de carbono [194].

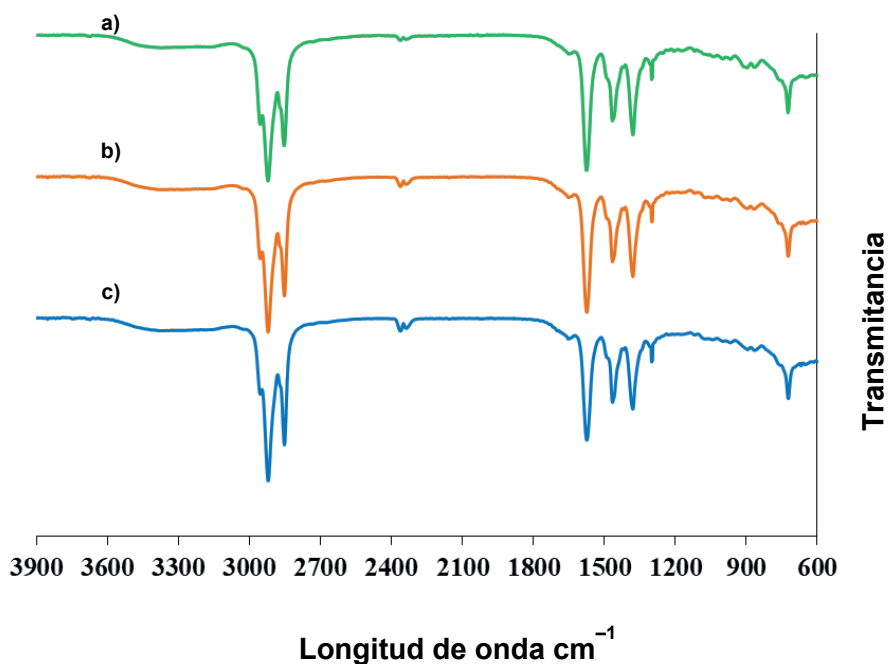


Figura 17. Espectros FTIR de los FAILs: a) $[N_{8881}][C_{8:0}]$, b) $[N_{8881}][C_{12:0}]$ y c) $[N_{8881}][C_{16:0}]$.

3.2 DETERMINACIÓN DE LA BIODEGRADABILIDAD

La Tabla 13 muestra los valores del Índice de Biodegradabilidad (BOD_5/COD) de los 3 FAILs estudiados. En todos los casos los valores obtenidos fueron menores de 0.3, lo que indica que estos líquidos iónicos no son fácilmente biodegradables [195]. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la presencia de un grupo éster carboxílico (C8–C16) en el anión produjo una mejora significativa en la biodegradabilidad, siendo los valores obtenidos próximos a 0.2. Analizando el valor de $BOD_5/COD = 0.06 \pm 0.02$ calculado para el $[N_{8881}][TSFI]$, un líquido iónico que comparte el mismo catión que los FAILs aquí estudiados, podemos afirmar que los FAILs sintetizados son alrededor de 3.3 veces más biodegradables que el $[N_{8881}][TSFI]$ [196]. Este hecho se debe a la presencia de cadenas lineales de alquilo no sustituidas que pueden ser atacadas por oxigenasas [197]. Por lo tanto, el uso de ésteres carboxílicos derivados de fuentes naturales dio como resultado líquidos iónicos más respetuosos con el medioambiente que los estudiados en trabajos anteriores [196].

Tabla 13. Índice de Biodegradabilidad (BOD_5/COD) de los FAILs estudiados.

FAILs	COD (mg O ₂ /L)	BOD ₅ (mg O ₂ /L)	BOD ₅ /COD
$[N_{8881}][C_{8:0}]$	424 ± 1	83.5 ± 0.7	0.20 ± 0.01
$[N_{8881}][C_{12:0}]$	430 ± 2	75.0 ± 1	0.17 ± 0.02
$[N_{8881}][C_{16:0}]$	427 ± 2	69.5 ± 2	0.16 ± 0.03

3.3 TOXICIDAD BACTERIANA. TEST: VIBRIO FISCHERI

En la Tabla 14 se muestran los valores de toxicidad de los FAILs analizados en 2 unidades diferentes: EC_{50} y TU. En diversos trabajos previos [81, 83, 84] se sugiere que la toxicidad es causada fundamentalmente por el catión de los líquidos iónicos. Analizando los resultados obtenidos, la toxicidad del líquido iónico $[N_{8881}][C_{16:0}]$ fue 1.3 veces mayor que el del $[N_{8881}][C_{8:0}]$. Teniendo en cuenta que ambos comparten el mismo catión se puede deducir que un aumento en la cadena alquílica del anión incrementó la toxicidad [199]. Estos resultados coinciden con trabajos previos en los que se estudiaron líquidos iónicos de amonio con largas cadenas alquílicas sustituidas [195].

Los líquidos iónicos sintetizados en este trabajo presentaron una toxicidad de 10 a 100 mg/L, lo cual los sitúa en la Categoría 3 de toxicidad aguda o “nocivos” de acuerdo con el Sistema Globalmente Armonizado de Clasificación y Etiquetado de Productos Químicos (siglas en inglés: GHS), utilizado para clasificar las sustancias por el peligro que entrañan. Si seguimos el criterio de clasificación según la toxicidad en Unidades Tóxicas (siglas en inglés: TU), los tres FAILs se clasifican como tóxicos (valores de TU de 1 a 10). No obstante, es importante señalar que estos valores de toxicidad de los FAILs son 4 veces menores que el líquido iónico $[N_{8881}][TSFI]$ [200], el cual comparte el mismo catión con los líquidos iónicos aquí estudiados.

Tabla 14. Valores de EC_{50} y TU de los FAILs estudiados (exposición: 15 minutos).

FAILs	EC_{50} (mg/L) ^a	TU ^b
$[N_{8881}][C_{8:0}]$	59.3 ± 0.7	1.69 ± 0.02
$[N_{8881}][C_{12:0}]$	53.9 ± 0.1	1.86 ± 0.01
$[N_{8881}][C_{16:0}]$	45.4 ± 0.4	2.20 ± 0.02

^a EC_{50} clasificación para la vida acuática: no tóxico: $EC_{50} > 100$ mg/L; nocivo (categoría 3 de toxicidad aguda): EC_{50} : 10–100 mg/L; tóxico (categoría 2 de toxicidad aguda): EC_{50} : 1–10 mg/L; y muy tóxico (categoría 1 de toxicidad aguda): $EC_{50} < 1$ mg/L.

^b TU clasificación: no tóxico: TU < 1; tóxico: TU: 1–10; muy tóxico: TU: 10–100 y extremadamente tóxico: TU > 100.

3.4 DENSIDAD, VISCOSIDAD, SOLUBILIDAD Y CONTENIDO DE AGUA DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS

En primer lugar, se determinó la densidad y la viscosidad de los FAILs (Tabla 15). A partir de los valores obtenidos se puede observar que ambas propiedades disminuyeron con el aumento de la longitud de la cadena alquílica del anión, siendo el FAIL $[N_{8881}][C_{16:0}]$ el que mostró un valor mayor de índice de viscosidad. La influencia sobre la viscosidad de la longitud de cadena alquílica para diferentes cationes ya fue reportada en trabajos previos por Gusain *et. al* [201] y Saurin *et. al* [202].

Tabla 15. Valores de densidad y viscosidad de los FAILs.

FAILs	Densidad a 20 °C (g·cm ⁻³)	Viscosidad cinemática (mm ² ·s ⁻¹)		Índice de viscosidad (VI) ASTM D2270
		20 °C	100 °C	
[N ₈₈₈₁][C _{8:0}]	0.899	1121.20	48.55	85
[N ₈₈₈₁][C _{12:0}]	0.883	715.69	36.93	85
[N ₈₈₈₁][C _{16:0}]	0.878	596.27	37.35	99

Las Figuras 18 y 19 muestran la variación de densidad y viscosidad con la temperatura. A la vista de la Figura 18, la diferencia de viscosidad entre los líquidos iónicos disminuye con el aumento de temperatura. Por otro lado, el FAIL [N₈₈₈₁][C_{8:0}] presentó el valor más alto de viscosidad a temperaturas bajas. La convergencia de la viscosidad a altas temperaturas en los ácidos grasos fue reportada en trabajos previos por C.J. Reeves *et. al* [203].

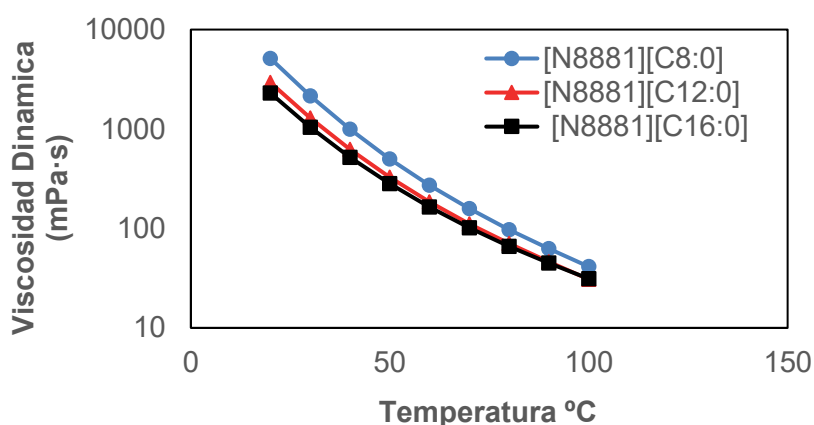


Figura 18. Viscosidad dinámica de los FAILs entre 20 y 100 °C.

Analizando los resultados de densidad mostrados en la Figura 19, la densidad de los FAILs disminuyó linealmente con la temperatura en todos los casos, siendo el FAIL con la cadena carbonada más corta [N₈₈₈₁][C_{8:0}] el que presentó los valores más elevados en todo el rango de temperaturas.

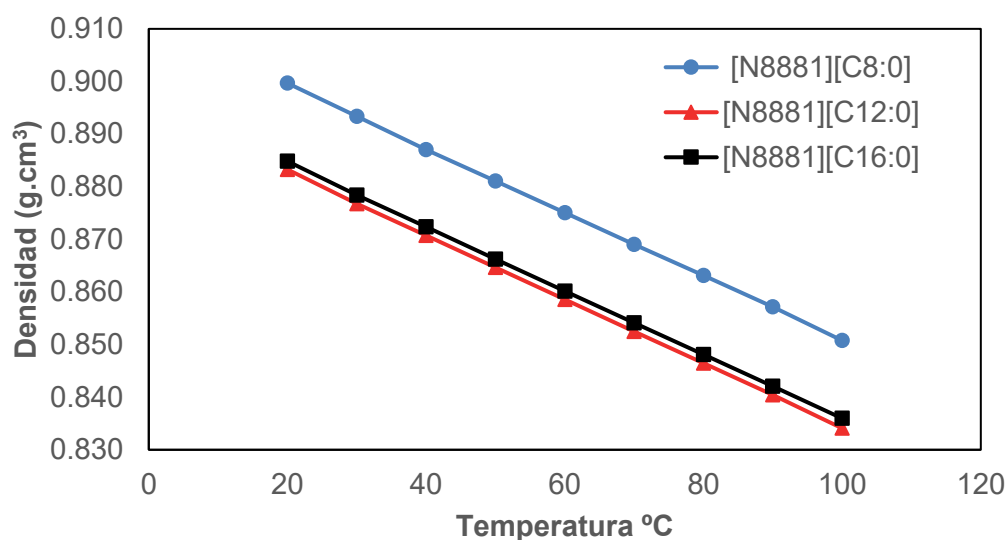


Figura 19. Densidad de los FAILs de 20 a 100 °C.

Posteriormente, se determinó la densidad y la viscosidad del aceite base Priolube 3970 y de las mezclas lubricantes resultantes de añadir los FAILs estudiados a dicho aceite base en distintas concentraciones, para de esta forma poder comparar los resultados y verificar si la adición del aditivo supone un cambio significativo de sus propiedades. A partir de los datos de la Tabla 16, en la que se muestran los resultados obtenidos de densidad, viscosidad e índice de viscosidad, se verifica que la adición de los líquidos iónicos en concentraciones en peso de 0.5, 1 y 2% apenas modifica dichas propiedades del aceite base.

Tabla 16. Densidad y viscosidad de los FAILs como aditivos.

Muestras lubricantes	Densidad a 20 °C (g·cm ⁻³)	Viscosidad cinemática (mm ² ·s ⁻¹)		Índice de viscosidad (VI) ASTM D2270
		40 °C	100 °C	
BO	0.9417	20.5	4.54	140
BO + 0.5% [N ₈₈₈₁][C _{8:0}]	0.9415	20.2	4.50	140
BO + 1% [N ₈₈₈₁][C _{8:0}]	0.9417	20.5	4.53	140
BO + 2% [N ₈₈₈₁][C _{8:0}]	0.9409	20.7	4.55	138
BO + 0.5% [N ₈₈₈₁][C _{12:0}]	0.9415	20.2	4.50	140
BO + 1% [N ₈₈₈₁][C _{12:0}]	0.9413	20.5	4.54	141
BO + 2% [N ₈₈₈₁][C _{12:0}]	0.9411	20.3	4.46	135
BO + 0.5% [N ₈₈₈₁][C _{16:0}]	0.9414	20.0	4.48	140
BO + 1% [N ₈₈₈₁][C _{16:0}]	0.9413	20.5	4.55	141
BO + 2% [N ₈₈₈₁][C _{16:0}]	0.9407	20.3	4.55	143

Para la determinación del contenido de agua de los FAILs sintetizados se utilizó el equipo 899 Coulometer con electrodo generador con diafragma de la marca Metrohm. Para el

cálculo del contenido de agua de las muestras, el equipo utiliza una valoración absoluta según el principio de la coulombimetría según Karl Fischer, en el que el yodo se genera mediante la oxidación electroquímica producida en la célula, al ser una determinación absoluta, no es necesario determinar el título. El contenido en agua de los tres líquidos iónicos fue de 2.9% para el $[N_{8881}][C_{8:0}]$, 1.2% para el $[N_{8881}][C_{12:0}]$ y 3% para el $[N_{8881}][C_{16:0}]$. El alto contenido en agua se podría atribuir a restos no eliminados en la esterificación durante la síntesis [169], debido a la formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua y los grupos polares del extremo de la cadena carbonada.

En cuanto a la solubilidad de los FAILs en el aceite base, las mezclas lubricantes fueron monotorizadas en una estación de envejecimiento Turbiscan mediante la medición de la retrodispersion de la luz (backscattering) en función del tiempo. Se comprobó que las muestras lubricantes fueron estables durante los 14 días de duración del ensayo, por lo que la mezcla estaba bien establecida a la hora de realizar los ensayos tribológicos.

3.5 ANÁLISIS TÉRMICO

Los ensayos termogravimétricos fueron realizados bajo condiciones de atmósfera reactiva (oxígeno). A partir del análisis de descomposición térmica se determinó la temperatura de descomposición y se obtuvieron las curvas mostradas en la Figura 20. La degradación tuvo lugar en una única etapa y el inicio ocurre a una temperatura entre 175 y 183 °C (Tabla 17), para los tres líquidos iónicos, degradándose completamente a la temperatura máxima del ensayo. Las pequeñas pérdidas de masa que se aprecian en la Figura 20 pueden atribuirse a la pérdida de agua, teniendo en cuenta el elevado contenido en agua presente en estos líquidos iónicos.

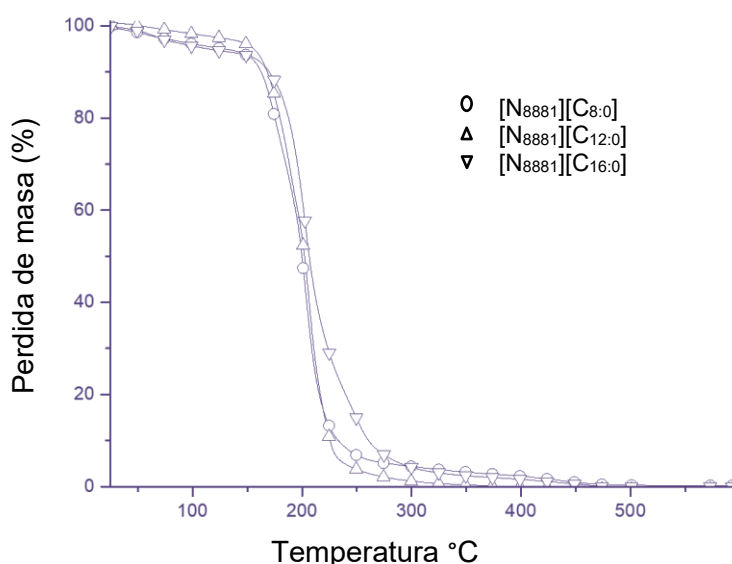


Figura 20. Termogravimetría de los FAILs en atmósfera de oxígeno.

En la Tabla 17 se pueden observar los valores de temperatura para los que se obtienen una pérdida de masa total de la muestra del 10, 20 y 50%. Estos valores de temperatura

fueron muy similares en los tres líquidos iónicos. La pérdida inicial de masa está probablemente relacionada con la pérdida de agua mencionada anteriormente. El $[N_{8881}][C_{16:0}]$ presentó la temperatura más alta para la mayoría de los puntos de referencia (T_{20} , T_{50}), posiblemente debido a la mayor longitud de cadena alquílica del anión. A la vista de los resultados, y teniendo en cuenta que el catión es el mismo en los tres FAILs, se puede deducir que la longitud de la cadena alquílica del anión prácticamente no influye en el comportamiento térmico.

Tabla 17. Temperaturas de descomposición térmica de los FAILs en atmósfera de oxígeno.

FAILs	T_{inicio} (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{20\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	Pérdida total de masa (%)
$[N_{8881}][C_{8:0}]$	175.2	162.8	175.0	199.8	99.6
$[N_{8881}][C_{12:0}]$	175.1	169.4	181.0	202.3	100
$[N_{8881}][C_{16:0}]$	183.3	168.8	187.1	206.4	99.5

Finalmente, la temperatura de fusión (T_m) se obtuvo a partir de datos calorimétricos con una velocidad de calentamiento/enfriamiento de 5 °C/min de -50 a 50 °C, obteniéndose valores de -2, -10, y 19 °C para el FAIL $[N_{8881}][C_{16:0}]$, $[N_{8881}][C_{12:0}]$ y $[N_{8881}][C_{8:0}]$, respectivamente. Analizando los resultados obtenidos, se aprecia que, para valores pequeños de tamaño de la cadena alquílica del catión, como es el caso del $[N_{8881}][C_{8:0}]$, el punto de fusión se aproxima a la temperatura ambiente. Sin embargo, esta tendencia parece desaparecer para un tamaño mayor de la cadena alquílica ($[N_{8881}][C_{16:0}]$ y $[N_{8881}][C_{12:0}]$), con puntos de fusión por debajo de 0 °C.

3.6 TENSION SUPERFICIAL

En la Tabla 18 se muestran las medidas obtenidas de tensión superficial de los tres líquidos iónicos en función de la temperatura. Cada par de valores tensión superficial/temperatura es el promedio de al menos diez mediciones, acompañado de la consiguiente desviación estándar (σ). Para su determinación se utilizó la incertidumbre expandida, calculada como la incertidumbre típica combinada (U_c) multiplicada por el factor de cobertura $k=2$ (los límites de la incertidumbre total corresponden a un nivel de confianza de aproximadamente el 95%).

Tabla 18. Datos de la tensión superficial de los FAILs estudiados.

[N ₈₈₈₁][C _{8:0}]		[N ₈₈₈₁][C _{12:0}]		[N ₈₈₈₁][C _{16:0}]	
T ± σ(°C)	Y ± Uc(mJ/m ²)	T ± σ(°C)	Y ± Uc(mJ/m ²)	T ± σ(°C)	Y ± Uc(mJ/m ²)
21.113 ± 0.214	23.989 ± 0.060	18.691 ± 0.465	25.698 ± 0.202	18.691 ± 0.465	27.984 ± 0.042
30.204 ± 0.289	23.599 ± 0.060	29.963 ± 0.399	25.192 ± 0.054	29.963 ± 0.399	27.118 ± 0.042
39.600 ± 0.095	23.022 ± 0.030	39.711 ± 0.123	24.556 ± 0.088	39.711 ± 0.123	26.419 ± 0.046
49.441 ± 0.344	22.485 ± 0.050	49.800 ± 0.170	23.736 ± 0.034	49.800 ± 0.170	25.550 ± 0.052
59.721 ± 0.377	21.927 ± 0.068	59.448 ± 0.141	22.942 ± 0.086	59.448 ± 0.141	24.770 ± 0.042

La termodinámica de superficies se analizó utilizando la definición de energía libre de Gibbs (Ec. 3: $y = a - b \cdot T$), donde el parámetro “a” se refiere a la entalpía y “b” corresponde a la entropía [64, 65, 89], que establece que la disminución del área superficial de una masa de líquido es siempre espontánea ($G < 0$). Por lo tanto, para aumentar el área superficial se debe agregar una cierta cantidad de energía. Los datos obtenidos en la Tabla 18 permitieron aplicar la Ec. 3. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 19. Además, se muestra la relación que existe entre la tensión superficial y la temperatura para los tres líquidos iónicos estudiados (Figura 21).

Tabla 19. Mediciones de tensión superficial de los FAILs según la ecuación (3).

FAILs	(a) E _s (mJ/m ²)	(b) S _s (mJ/m ² ·K)	Ecuación (y = a - b · T)	R ²
[N ₈₈₈₁][C _{8:0}]	25.179	0.0543	25.179 - 0.0543 · T	0.998
[N ₈₈₈₁][C _{12:0}]	27.624	0.0778	27.624 - 0.0778 · T	0.997
[N ₈₈₈₁][C _{16:0}]	29.485	0.0789	29.485 - 0.0789 · T	0.999

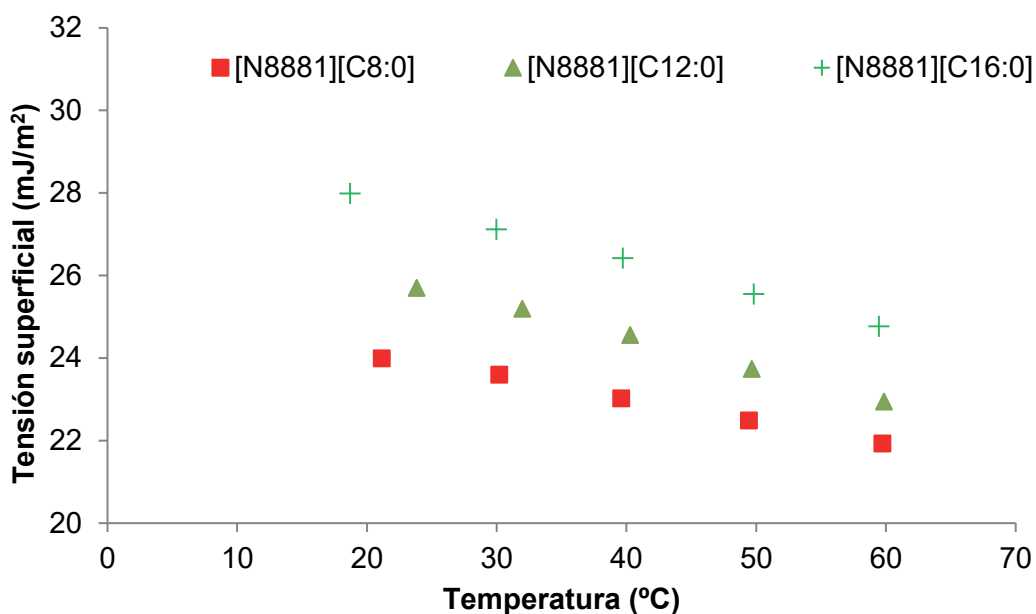


Figura 21. Relación temperatura–tensión superficial de los FAILs.

Para poder inferir la dependencia que existe entre la tensión superficial y la estructura molecular, se compararon los datos obtenidos de tensión superficial a 293 K usando la Ec. 3 con la longitud de la cadena aniónica (Figura 22), observándose un aumento de la tensión superficial con la longitud de la cadena. Este comportamiento, que es similar al de los hidrocarburos reportados por Almeida *et al* [205], difiere de la información encontrada para otras familias de líquidos iónicos, en los que la tendencia fue lo opuesto debido a los distintos grupos polares presentes en ellos [64, 65, 91].

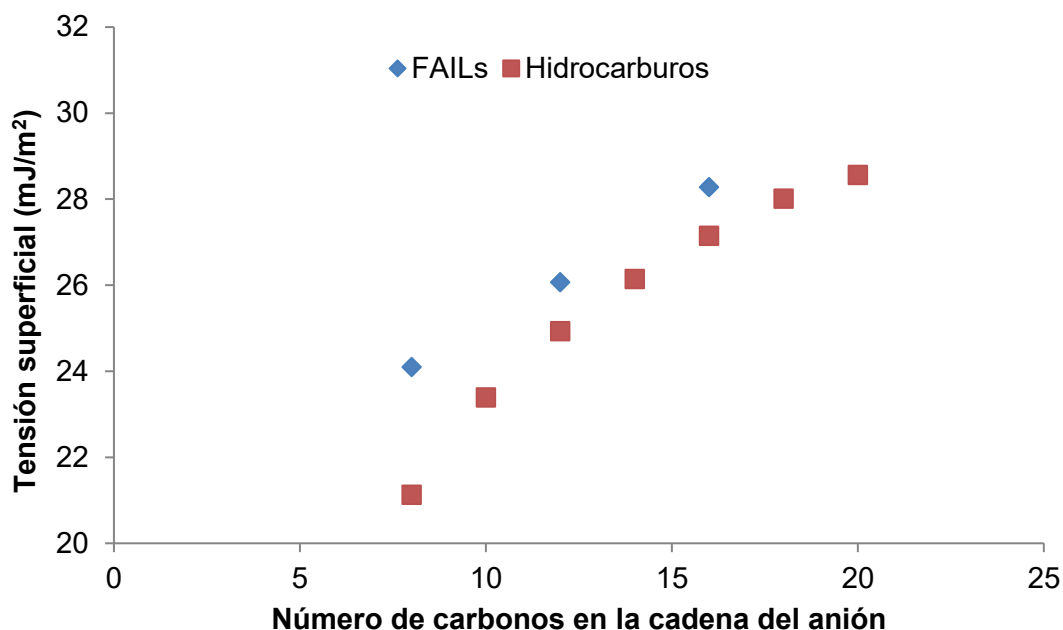


Figura 22. Relación entre la estructura química y la tensión superficial de los FAILs e hidrocarburos.

El modelo de absorción de Langmuir [207] establece que solo las moléculas presentes en la superficie contribuyen a los valores de tensión superficial. Esto provoca que las interacciones en la cadena hidrocarbonada sean la contribución principal en el valor de la tensión superficial en los líquidos iónicos derivados de ácidos grasos, mientras que los grupos polares tienen una menor influencia. Esto indica que, en este tipo de líquidos iónicos, el ordenamiento de la superficie estará determinado principalmente por la longitud de cadena hidrocarbonada, no teniendo prácticamente efectos sus componentes polares [205]. La literatura existente sobre el tema presenta muchas discrepancias entre los resultados reportados, principalmente debido a las variaciones del grado de pureza de las muestras analizadas y a la posible presencia de impurezas no contabilizadas adecuadamente [208].

3.7 ÁNGULO DE CONTACTO

Se determinó el ángulo de contacto con el fin de caracterizar desde el punto de vista de la mojabilidad la interacción de los FAILs sintetizados con 5 sustratos diferentes (Tabla 10). El método empleado para medir el ángulo de contacto fue el método de la gota sésil. Para determinar la tensión superficial de las superficies es necesario tomar como referencia líquidos con polaridades diferentes cuyos valores de energía libre superficial y sus componentes polares y apolares sean conocidos [209]. En nuestro caso se utilizaron 3 líquidos de referencia habitualmente empleados: agua, yodometano y etilenglicol (Tabla 20).

Tabla 20. Componentes de tensión superficial de los líquidos de referencia a 293 K [209].

Líquido de prueba	$\gamma_s(\text{mJ}/\text{m}^2)$	$\gamma_s^d(\text{mJ}/\text{m}^2)$	$\gamma_s^{nd}(\text{mJ}/\text{m}^2)$
Agua	72.8	21.8	51.0
Yodometano	50.8	50.8	–
Etilenglicol	48.0	29.0	19.0

Se realizaron medidas del ángulo de contacto de avance durante un tiempo de 180 s, que se previó suficiente para conseguir un valor constante. En los resultados obtenidos se observó que el estado estacionario se alcanzó antes de lo esperado (50 s aproximadamente), siendo el comportamiento obtenido similar en todos los sustratos. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 21. Estos valores de ángulo de contacto estático (θ) fueron utilizados para obtener la energía libre de superficie de los cinco sustratos aplicando la ecuación 8. Los resultados de energía libre de superficie calculados se muestran en la Tabla 22.

Tabla 21. Ángulo de contacto de los líquidos de prueba.

Sustrato	Agua	Yodometano	Etilenglicol
	$\theta \pm \sigma(\text{deg})$	$\theta \pm \sigma(\text{deg})$	$\theta \pm \sigma(\text{deg})$
Acero AISI 52100	58.150 ± 1.681	42.412 ± 2.026	57.552 ± 0.945
Aluminio	57.100 ± 2.192	45.260 ± 1.134	54.765 ± 1.871
Carburo Tungsteno	58.429 ± 3.110	40.068 ± 0.788	43.977 ± 1.669
Hierro Fundido	52.354 ± 2.232	47.570 ± 2.062	61.640 ± 0.848
Bronce	55.649 ± 2.000	41.410 ± 1.247	66.212 ± 0.870

Tabla 22. Energía libre de superficie de las cinco superficies estudiadas.

Sustrato	$\gamma_s(\text{mJ}/\text{m}^2)$	$\gamma_s^d(\text{mJ}/\text{m}^2)$	$\gamma_s^{nd}(\text{mJ}/\text{m}^2)$
Acero AISI 52100	52.19	38.38	13.81
Aluminio	52.05	36.87	15.28
Carburo de Tungsteno	52.92	39.58	13.34
Hierro fundido	54.18	35.62	18.56
Bronce	54.07	38.89	15.18

Durante la realización del ensayo utilizado para la medida del ángulo de contacto con los FAILs se alcanzó el estado estacionario en todos los casos. Por lo tanto, el valor final de cada prueba se puede tomar como el valor del ángulo de contacto estático. La Tabla 23 muestra los resultados obtenidos añadiendo la desviación estándar para los tres FAILs en las cinco superficies de estudio.

Tabla 23. Mediciones experimentales del ángulo de contacto en estado estacionario de los FAILs.

FAIL	Acero	Aluminio	Tungsteno
	$\theta \pm \sigma(\text{deg})$	$\theta \pm \sigma(\text{deg})$	$\theta \pm \sigma(\text{deg})$
[N ₈₈₈₁][C _{8:0}]	19.098 ± 1.057	14.458 ± 0.905	15.653 ± 0.675
[N ₈₈₈₁][C _{12:0}]	19.477 ± 1.623	18.793 ± 1.550	12.134 ± 0.482
[N ₈₈₈₁][C _{16:0}]	16.840 ± 1.652	14.088 ± 0.660	20.731 ± 1.432

FAIL	Fundición	Bronce
	$\theta \pm \sigma(\text{deg})$	$\theta \pm \sigma(\text{deg})$
[N ₈₈₈₁][C _{8:0}]	13.374 ± 0.765	13.673 ± 1.133
[N ₈₈₈₁][C _{12:0}]	19.161 ± 0.811	15.387 ± 0.634
[N ₈₈₈₁][C _{16:0}]	23.933 ± 2.228	12.832 ± 0.070

El líquido iónico [N₈₈₈₁][C_{8:0}] fue el que presentó valores más bajos de ángulo de contacto sobre todas las superficies, posiblemente debido a la menor longitud de cadena alquílica del anión. Por otro lado, también mostró los valores más estables sobre todas las superficies de estudio. Idealmente, el valor del ángulo de contacto estático sobre una superficie sólida (rígida, lisa, homogénea, isotrópica y plana) debe ser único. La dispersión que existe entre los resultados se justifica debido al gran número de variables que influyen en el proceso experimental (interacción gota/sustrato, temperatura, pureza de las muestras, altura de la aguja, precisión del equipo de medida, etc.). Al tratarse de líquidos iónicos sintetizados por primera vez, no existen datos del ángulo de contacto para poder comparar los resultados con los de otros autores. Por lo tanto, para poder definir adecuadamente la interacción sólido-líquido de estos FAILs y obtener una mejor comprensión del proceso de mojabilidad se calcularon el parámetro de esparcimiento (spreading parameter, definido en la Ec. 11) [63, 65, 95] y la fracción polar [64, 65, 96–98].

3.8 FRACCIÓN POLAR

Con el objeto de mejorar la caracterización de mojabilidad de los líquidos iónicos sintetizados y con ello obtener más información para analizar su comportamiento como posible aditivo se determinó un nuevo parámetro: la fracción polar, definida como la relación entre la componente polar (no dispersiva) y la energía libre superficial.

$$PF = \frac{\gamma_L^{nd}}{\gamma_L} \quad (13)$$

Para ello se calculó la componente dispersiva (apolar) γ_L^d aplicando el modelo Fowkes de energía libre superficial (Ec. 9) y se asumió que la componente polar de la energía libre superficial (γ_S^{nd}) es lo suficientemente baja para poder obtener una buena aproximación. La Tabla 24 muestra los resultados obtenidos para cada líquido iónico y otros líquidos de referencia.

Tabla 24. Fracción polar de los FAILs y líquidos de referencia.

Líquido	$\gamma_L(\text{mJ}/\text{m}^2)$	$\gamma_L^d \pm \sigma_c(\text{mJ}/\text{m}^2)$	$\gamma_L^{nd}(\text{mJ}/\text{m}^2)$	$PF \pm \sigma_c$
[N ₈₈₈₁][C _{8:0}]	24.093	14.681 ± 0.719	9.412	0.385 ± 0.030
[N ₈₈₈₁][C _{12:0}]	26.068	17.169 ± 0.569	8.899	0.338 ± 0.022
[N ₈₈₈₁][C _{16:0}]	28.281	19.688 ± 0.778	8.593	0.296 ± 0.028
[N ₈₈₈₁][NTf ₂]	28.919*	17.939 ± 1.5563*	10.980*	0.380*
Agua	72.8**	21.8**	51.0**	0.708**
Yodometano	50.8**	50.8**	0**	0**
Etilenglicol	48.0**	29.0	19.0**	0.396**

* Datos obtenidos de la literatura [180]

** Líquidos de prueba, datos Tabla 20

El líquido iónico [N₈₈₈₁][C_{8:0}], presentó el valor más alto de la componente polar (γ_L^{nd}) y el valor más bajo de la componente dispersiva (apolar) (γ_L^d), lo que indica que, como estos FAILs comparten el mismo catión, las diferencias en los valores obtenidos de la fracción polar son debidos a la longitud de las cadenas alifáticas del anión. Estos resultados son consistentes con lo mostrado en la Figura 22, donde se observa que la fracción polar es inversamente proporcional al número de carbonos presentes en los líquidos iónicos basados en ácidos grasos.

Mediante la comparación de los valores obtenidos de la fracción de polar de los líquidos iónicos con los líquidos de referencia, se evidencia que los FAILs deben considerarse moderadamente polares, similares al etilenglicol y muy diferentes de sustancias típicas polares (agua) y apolares (dispersivas) como el yodometano. Los resultados señalan que los FAILs con cadena carbonada más corta podrían ser más fácilmente miscibles en aceites base polares mientras que los de cadena carbonada más larga lo serían en aceites base no polares. Sin embargo, aunque los valores sean parcialmente concluyentes, se necesitan más pruebas de solubilidad para verificar esta suposición.

3.9 PARÁMETRO DE ESPARCIMIENTO (SP)

La Figura 23 muestra los valores calculados del parámetro de esparcimiento (SP) a partir de la Ec. 11 para los tres FAILs y los 3 líquidos de referencia sobre 5 superficies distintas. En los tres FAILs el valor de SP fue mayor de 20 mJ/m² en todas las superficies, mientras que el etilenglicol mostró valores próximos a cero. El agua y el yodometano tuvieron valores de SP negativos, lo que significa que el líquido formará una gota sobre la superficie del sólido (no se extenderá) y el ángulo de contacto será constante [61–63]. Desde el punto de vista de la mojabilidad, las superficies de bronce y hierro fundido mostraron los valores más altos en todos los casos, lo que las hace ligeramente mejores que el resto desde el punto de vista de la mojabilidad.

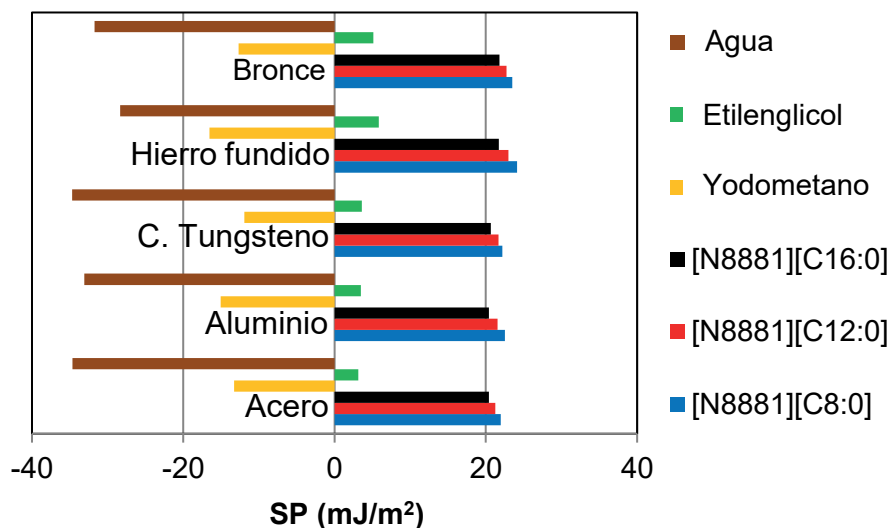


Figura 23. Valores de SP de los FAILs en 5 superficies distintas.

El líquido iónico $[N_{8881}][C_{8:0}]$ fue el que obtuvo el valor más alto de SP, se observó que a menor longitud de cadena de alquil en el anión la tensión superficial disminuye, mejorando sus características de mojabilidad.

3.10 CORROSIÓN

Si analizamos lo ocurrido tras el ensayo de corrosión, los tres FAILs estudiados no mostraron signos visuales aparentes de corrosión en ninguna de las superficies (Figura 24). Por otro lado, en el análisis EDS se identificaron los elementos químicos presentes en la superficie de las probetas tras el mencionado ensayo de corrosión (Figura 25). La presencia de oxígeno puede estar relacionada con restos de materia orgánica procedente los líquidos iónicos.

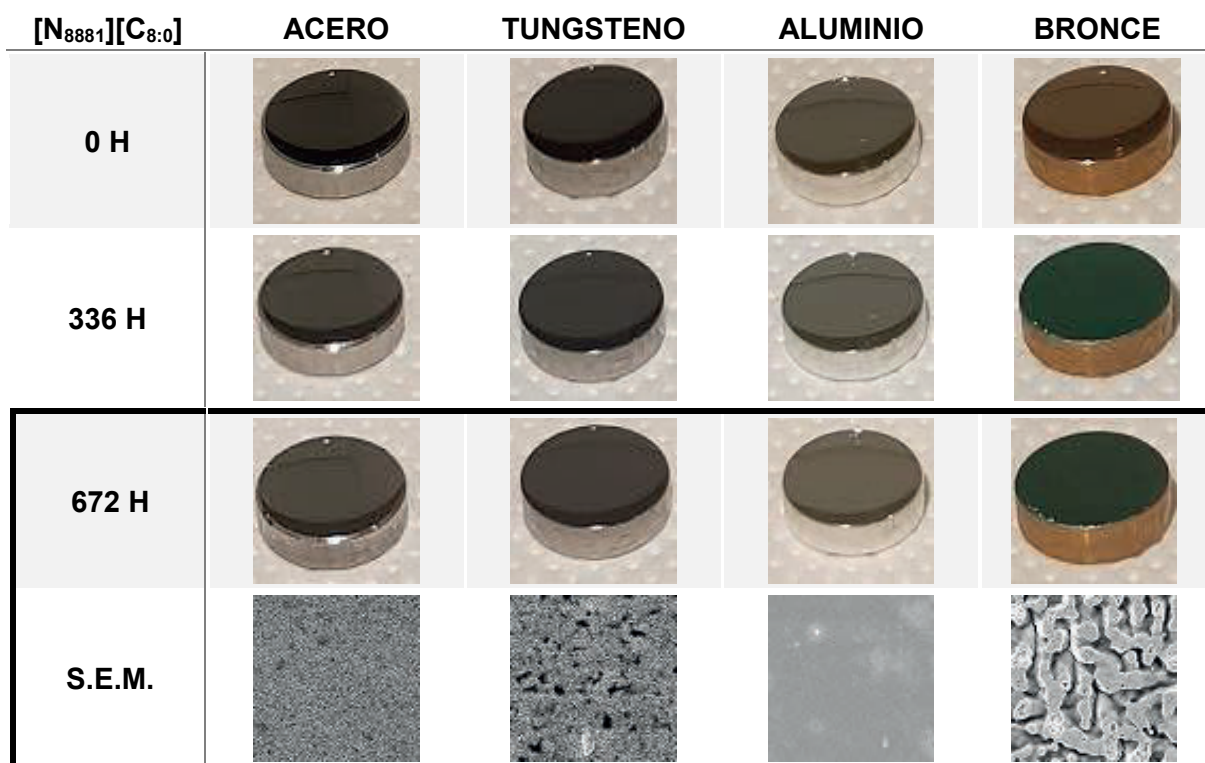


Figura 24. Imágenes del SEM y de las probetas durante el ensayo de corrosión del FAIL [N₈₈₈₁][C_{8:0}].

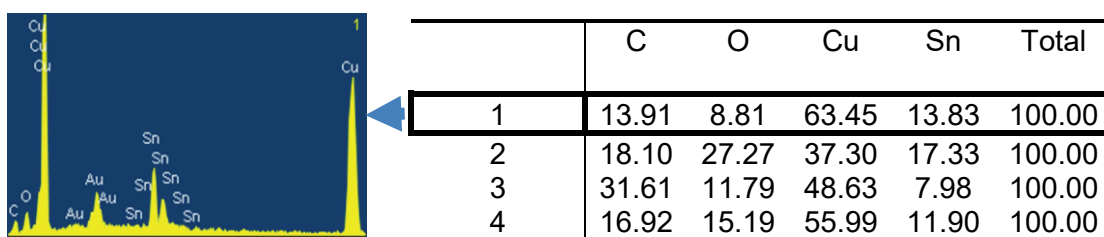


Figura 25. Análisis EDS del FAIL [N₈₈₈₁][C_{8:0}] de la superficie de bronce.

3.11 COMPORTAMIENTO TRIBOLÓGICO DE LOS FAILs EN ESTADO PURO

3.11.1 CURVA DE STRIBECK Y FORMACIÓN DE PELÍCULA LUBRICANTE

Para dar comienzo al estudio tribológico, se determinó la curva de Stribeck de todos los líquidos iónicos a diferentes temperaturas. La Figura 26 muestra que los tres FAILs a 40 °C operaron bajo lubricación elastohidrodinámica en todas las velocidades. A esta temperatura se observó un ligero aumento del coeficiente de fricción con la velocidad. Este comportamiento puede explicarse teniendo en cuenta los altos valores de viscosidad que tienen los tres FAIL a 40 °C, lo que da como resultado una película lubricante más gruesa que evita el contacto metal-metal.

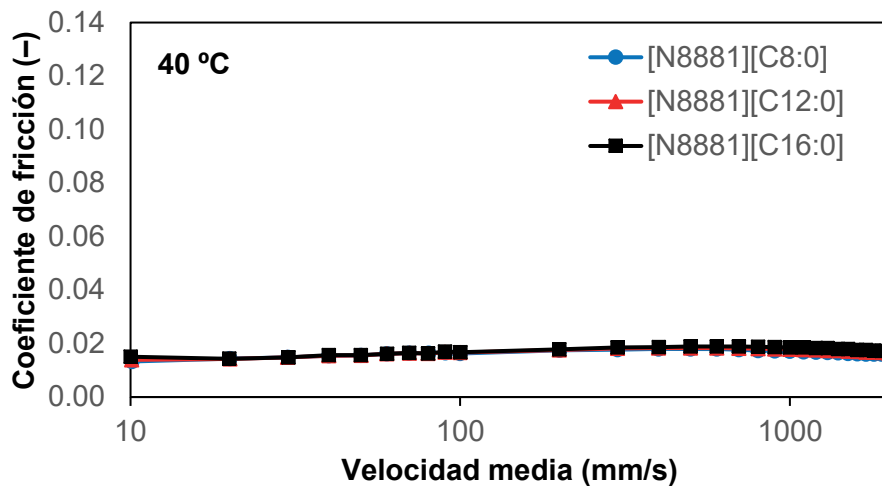


Figura 26. Curva de Stribeck de los FAILs a 40 °C.

A 60 °C (Figura 27) el comportamiento de los tres líquidos iónicos fue distinto. El [N₈₈₈₁][C_{12:0}] y el [N₈₈₈₁][C_{16:0}] operaron bajo un régimen de lubricación elastohidrodinámico, mostrando un coeficiente de fricción y espesor de película menores que a 40 °C, debido a la disminución de la viscosidad al aumentar la temperatura. Por otro lado, el líquido iónico [N₈₈₈₁][C_{8:0}] cambió de régimen de lubricación de elastohidrodinámico a mixto a velocidades inferiores a 400 mm/s, dando lugar a un aumento brusco del coeficiente de fricción debido a una severa reducción del espesor de película lubricante, originando un mayor número de contactos entre las asperezas.

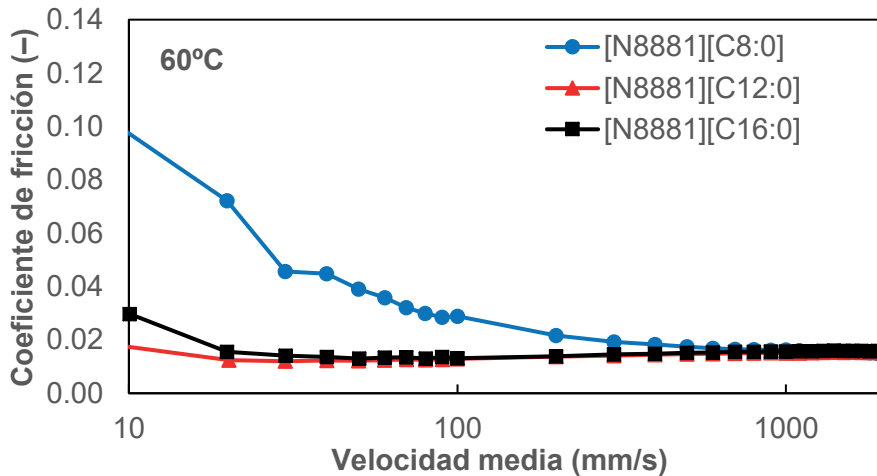


Figura 27. Curva de Stribeck de los FAILs a 60 °C.

A 80 y 100 °C, Figuras 28 y 29 respectivamente, los tres líquidos iónicos operaron en régimen de lubricación elastohidrodinámica a alta velocidad y cambiaron a mixto con la reducción de esta, siendo el líquido iónico [N₈₈₈₁][C_{8:0}] el que cambió de régimen de lubricación a valores de velocidad más altos.

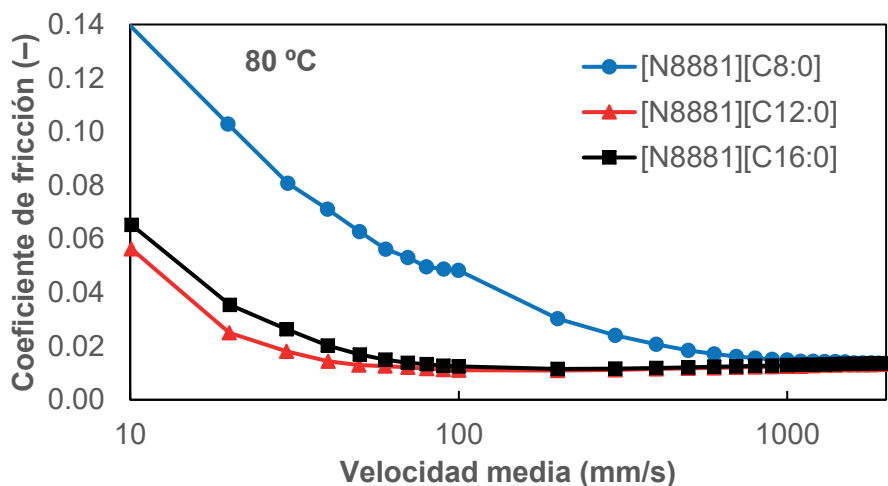


Figura 28. Curva de Stribeck de los FAILs a 80 °C.

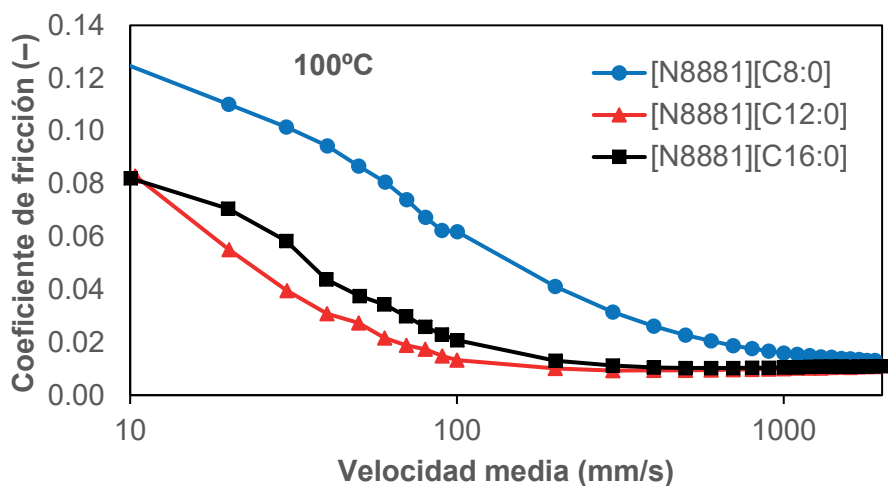


Figura 29. Curva de Stribeck de los FAILs a 100 °C.

Los valores de resistencia eléctrica de contacto (siglas en inglés: ECR) (Figura 30) a distintas temperaturas confirmaron lo observado en las curvas de Stribeck (Figura 29). A 40 °C los valores obtenidos en los tres líquidos iónicos están próximos al 100% lo que confirma la ausencia de contacto metal-metal y, por lo tanto, un régimen de lubricación elastohidrodinámico. El comportamiento del [N₈₈₈₁][C_{12:0}] y el [N₈₈₈₁][C_{16:0}] fue similar, reduciéndose los valores de ECR con el aumento de la temperatura, confirmándose la transición a un régimen de lubricación mixto. En cuanto al [N₈₈₈₁][C_{8:0}], se observó que el cambio de régimen se produjo a velocidades más altas.

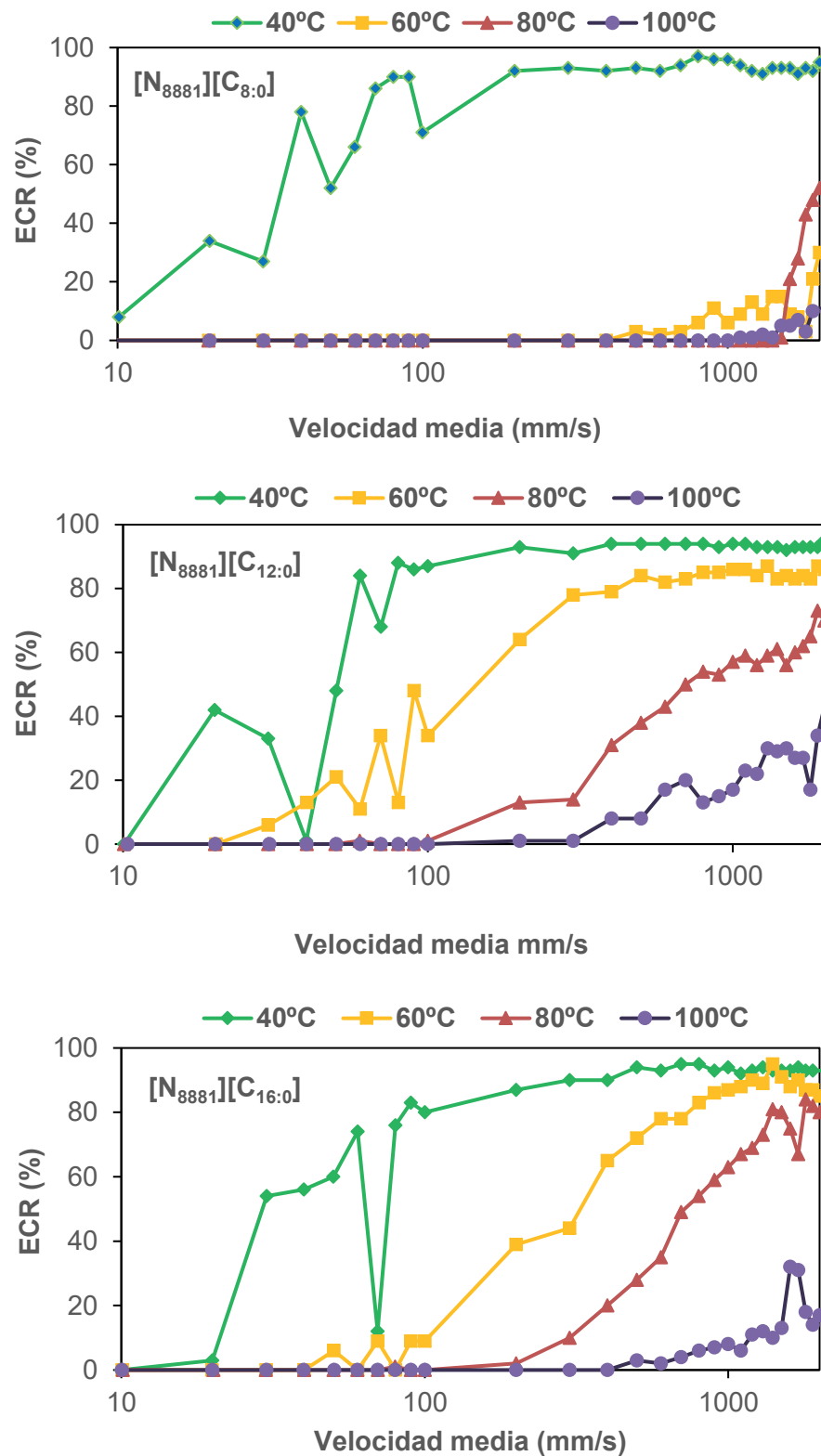


Figura 30. Resistencia eléctrica de contacto de los FAILs a distintas temperaturas.

R. Gusain *et al* [214] reportaron que los líquidos iónicos procedentes de ácidos grasos reaccionan con las superficies de acero y forman películas lubricantes (tribocapas) que controlan la reducción de la fricción y las propiedades antidesgaste. La Figura 31 muestra como los líquidos iónicos interactuaron con la superficie de la bola formando una tribocapa, que aumentó con el tiempo. El grosor de la tribocapa fue mayor para el líquido iónico $[\text{N}_{8881}][\text{C}_{16:0}]$, lo que sugiere una relación lineal entre el espesor de película y la longitud de la cadena alquilo. Sin embargo, el FAIL $[\text{N}_{8881}][\text{C}_{8:0}]$ mostró una tribocapa más gruesa que la del FAIL $[\text{N}_{8881}][\text{C}_{12:0}]$.

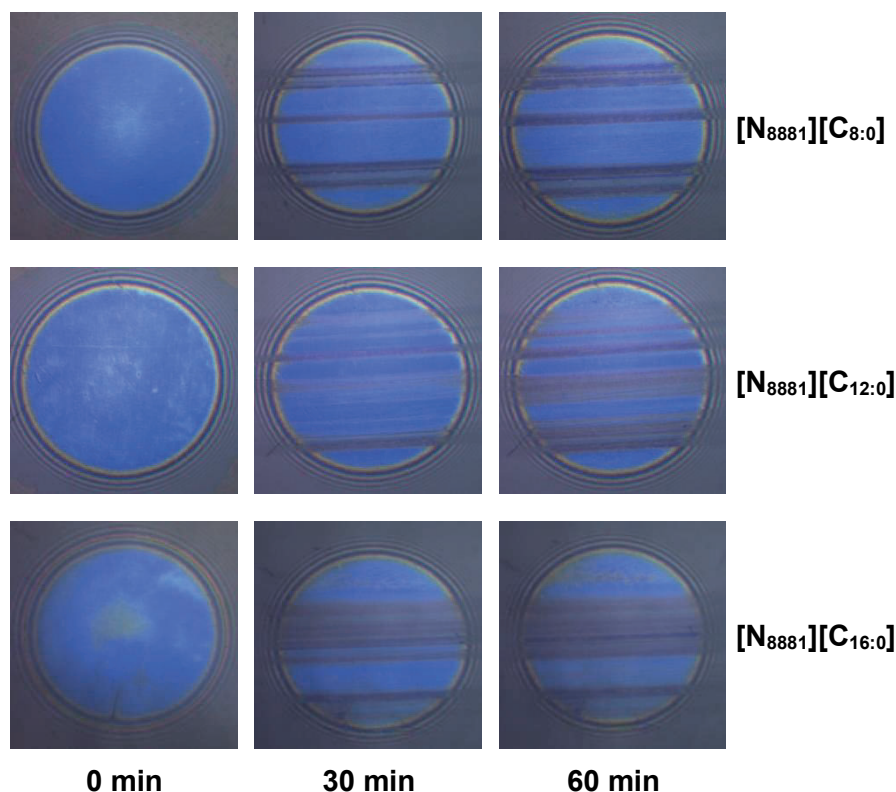


Figura 31. Imágenes de formación de tribocapa en la superficie de la bola a 0, 30 y 60 min (carga: 50 N, SRR = 50%, 150 mm/s y 100 °C).

3.11.2 COEFICIENTE DE FRICCIÓN Y DESGASTE SOBRE DISTINTAS SUPERFICIES

La evolución del coeficiente de fricción con el tiempo en los ensayos tribológicos se muestra en la Figura 32. En general, el valor del coeficiente de fricción fue estable en los tres líquidos iónicos, especialmente a partir de la mitad del ensayo. El FAIL $[\text{N}_{8881}][\text{C}_{16:0}]$ mostró el valor del coeficiente de fricción más bajo sobre todas las superficies excepto en el bronce, donde tuvo el peor comportamiento antifricción. El líquido iónico $[\text{N}_{8881}][\text{C}_{12:0}]$ mostró mejores resultados de fricción que el líquido iónico $[\text{N}_{8881}][\text{C}_{8:0}]$ para todas las superficies.

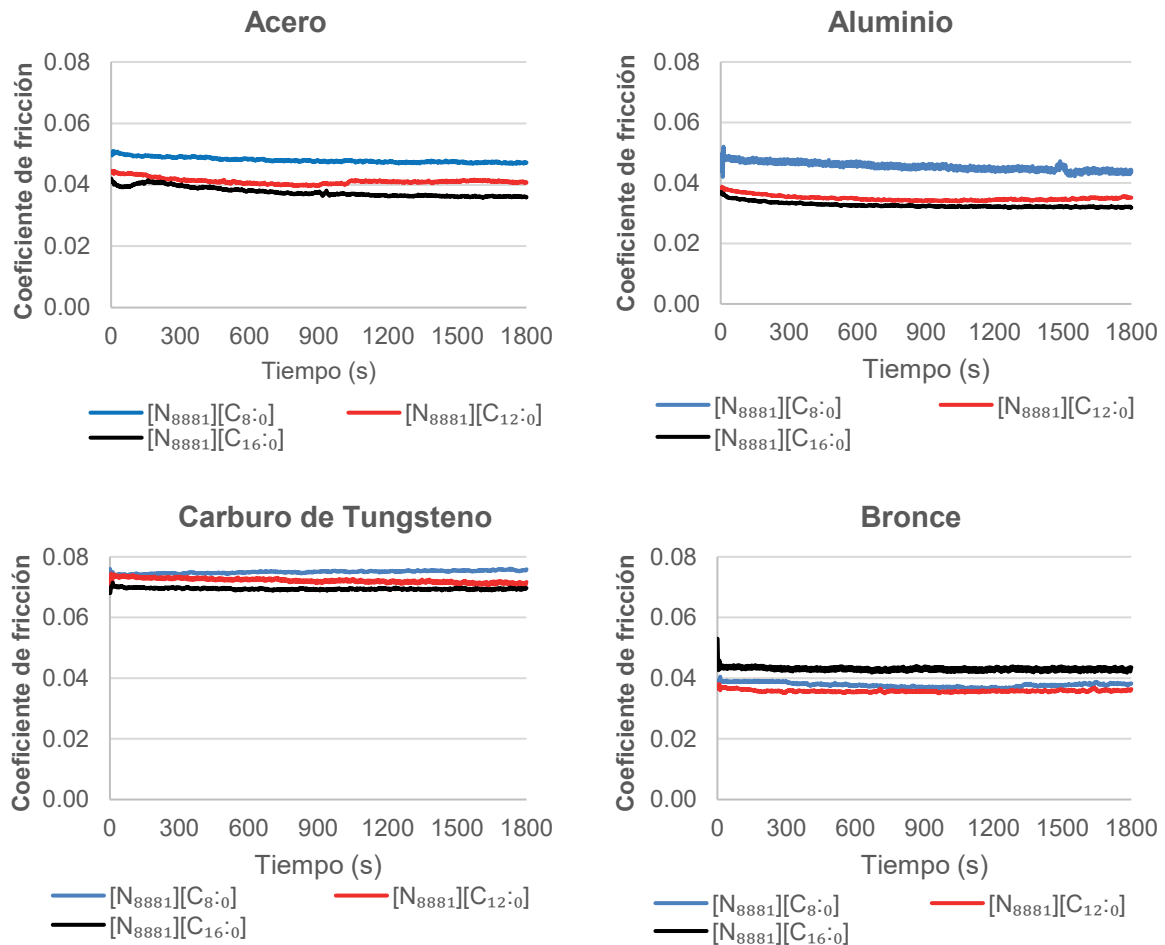


Figura 32. Evolución del coeficiente de fricción de los FAILs para las 4 superficies.

Para comprender mejor el comportamiento antifricción de los FAILs, la Figura 33 compara los valores medios del coeficiente de fricción obtenidos durante los ensayos tribológicos. Las diferencias existentes sobre las cuatro superficies pueden explicarse teniendo en cuenta parámetros tales como la viscosidad de los FAILs, la presión de contacto y la dureza de las muestras. Un aumento en los valores del módulo de Young origina presiones de Hertz más altas, lo que da como resultado espesores de película lubricante más bajos. La mayor presión en los ensayos realizados con carburo de tungsteno dio como resultado el coeficiente de fricción más alto. Por su parte, los ensayos realizados con el par acero-acero presentaron valores intermedios de fricción, lo cual se corresponde con una presión de Hertz intermedia. Los resultados obtenidos con las probetas de bronce y aluminio fueron similares, siendo los que mostraron menores valores de fricción debido al mismo motivo analizado anteriormente.

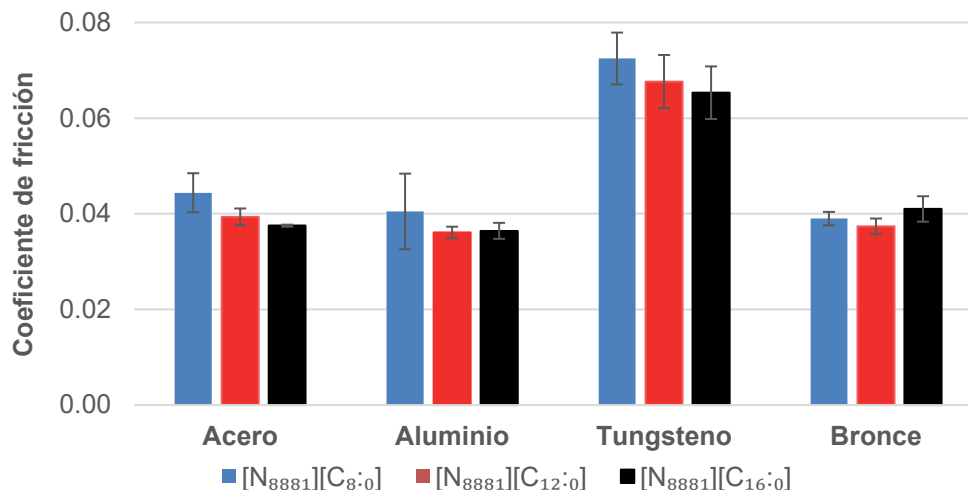


Figura 33. Media del coeficiente de fricción de los FAILs sobre las 4 superficies.

Los valores promedio del coeficiente de fricción obtenidos con las probetas de acero, aluminio y el carburo de tungsteno (Figura 3) mostraron que un aumento de la longitud de cadena alquílica produjo una ligera disminución en el coeficiente de fricción. Estos resultados concuerdan con lo planteado por Gusain *et al* [215] en el sentido que una mayor longitud de cadena alquílica provoca una menor fricción y desgaste. Sin embargo, en la superficie de bronce los resultados difieren de lo expuesto, ya que el valor medio del coeficiente de fricción del FAIL [N₈₈₈₁][C_{16:0}] fue ligeramente más alto que el obtenido con los otros dos líquidos iónicos.

Analizando los valores del coeficiente de fricción y desgaste, se puede observar que los FAILs operaron en régimen de lubricación mixta a pesar de las diferencias de viscosidad que existen entre ellos. Esto puede deberse a que el comportamiento antifricción y antidesgaste esté más relacionado con la interacción química entre el líquido iónico y la superficie. En el aluminio fue donde se obtuvieron los mayores valores de volumen de desgaste de todas las superficies ensayadas, debido a su menor dureza. En la Figura 34 se puede observar que el volumen de desgaste disminuyó con el aumento de la longitud de la cadena de carbono del anión, lo cual concuerda con lo planteado por Gusain *et al* [215]. En las probetas de acero y bronce el menor volumen de desgaste se obtuvo con el líquido iónico [N₈₈₈₁][C_{16:0}], mientras que los volúmenes más altos se obtuvieron con el líquido iónico [N₈₈₈₁][C_{12:0}]. Finalmente, los volúmenes de desgaste obtenidos para los tres FAILs fueron similares en las superficies de carburo de tungsteno. Esto puede deberse a la alta dureza de estas probetas, teniendo la viscosidad y la formación de tribocapa menor influencia en el proceso de desgaste. Como se comentó anteriormente, el menor volumen de desgaste en los discos de carburo de tungsteno en comparación con el resto de los materiales se atribuye a la mayor dureza de esta superficie.

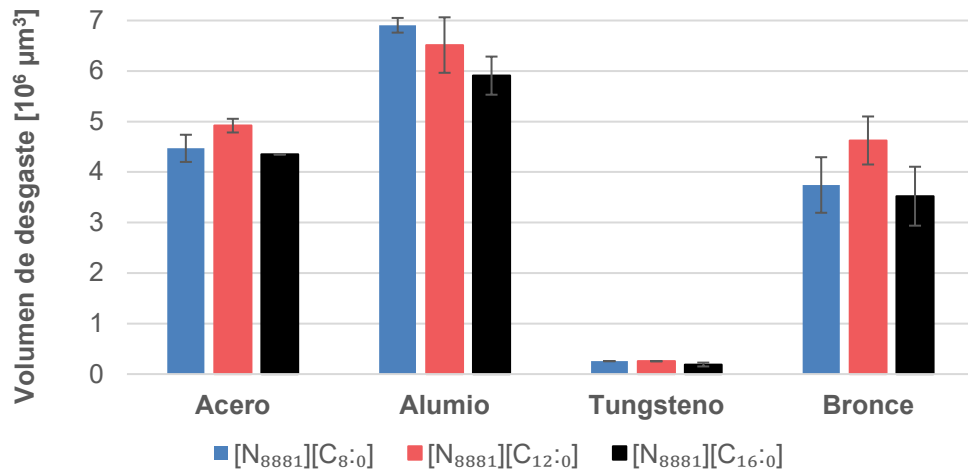


Figura 34. Volumen de desgaste de los discos en las distintas superficies.

3.11.3 ANÁLISIS SUPERFICIAL

A la vista de las imágenes del SEM (Figura 35) se puede apreciar que el mecanismo de desgaste en el acero fue adhesivo para los tres líquidos iónicos. En el aluminio (Figura 36) el comportamiento fue similar, mientras que en el carburo de tungsteno las huellas de desgaste fueron más pequeñas y disminuyeron al aumentar la cadena alquílica del anión, llegando a ser casi indetectables (Figura 37).

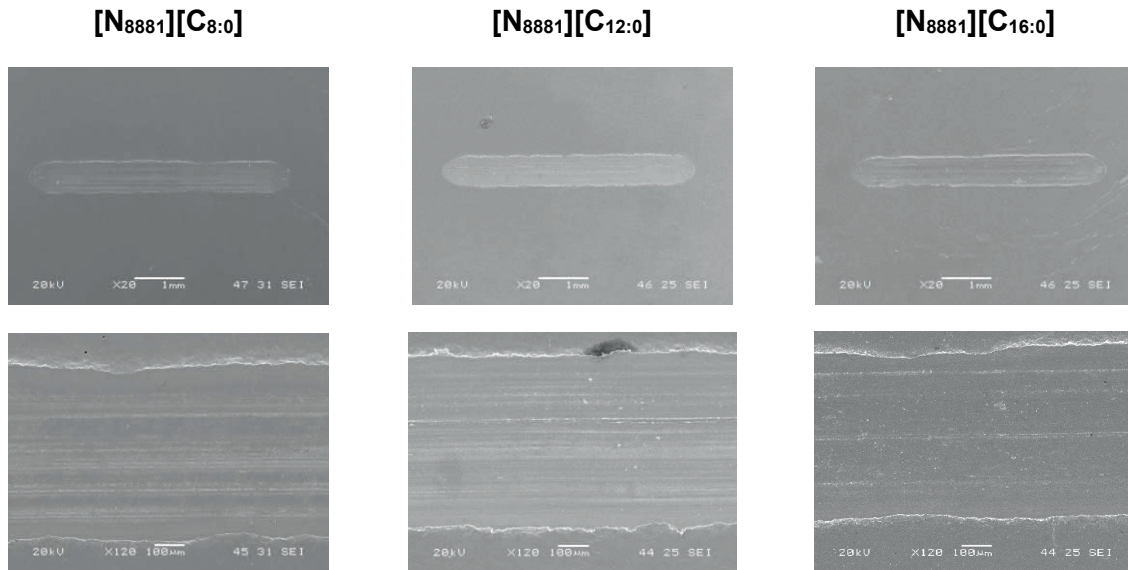


Figura 35. Imágenes del SEM de los discos de acero después de los ensayos tribológicos con los tres FAILs.

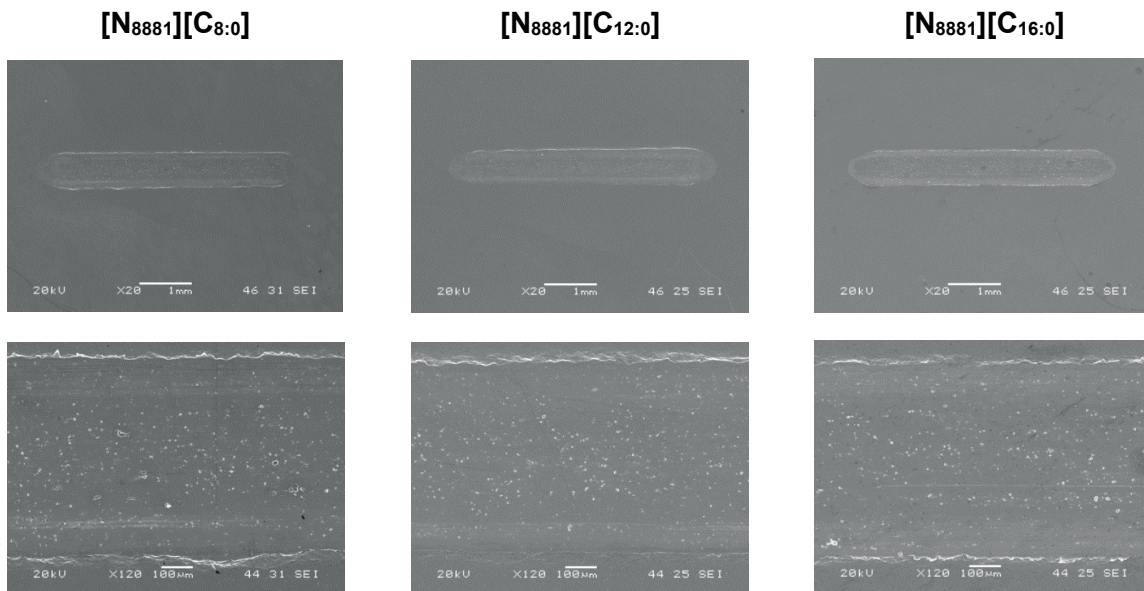


Figura 36. Imágenes del SEM de los discos de aluminio después de los ensayos tribológicos con los tres FAILs.

Estos resultados concuerdan con los valores de dureza de los materiales, siendo el valor de la dureza de los discos de carburo de tungsteno mayor que la dureza de las bolas utilizadas en los ensayos, lo que explica que apenas se genere desgaste en el disco (Figura 37). Por otro lado, los discos de bronce (Figura 38) lubricados con el líquido iónico [N₈₈₈₁][C_{12:0}] mostraron el mayor tamaño de huella en el análisis del SEM.

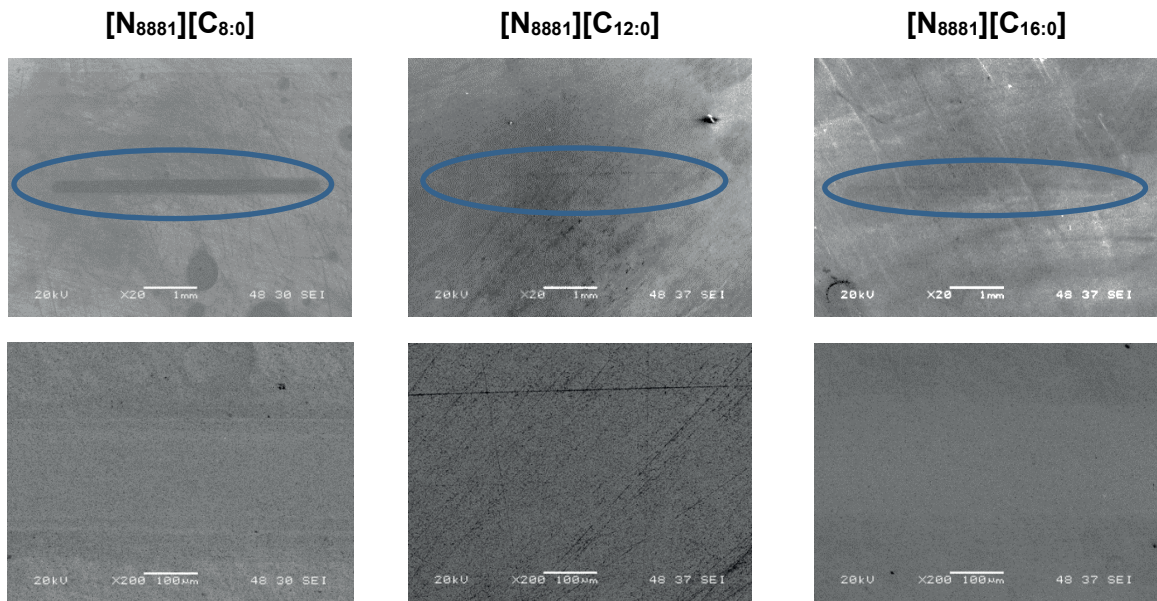


Figura 37. Imágenes del SEM de los discos de carburo de tungsteno después de los ensayos tribológicos con los tres FAILs.

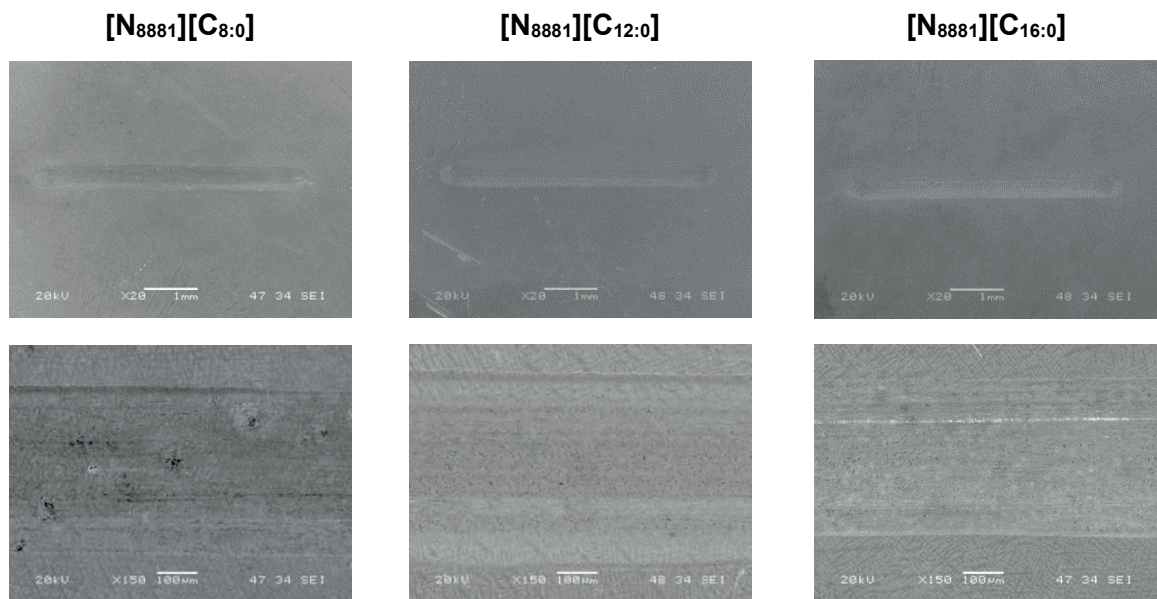


Figura 38. Imágenes del SEM de los discos de bronce después de los ensayos tribológicos con los tres FAILs.

En el par acero–aluminio se encontraron restos del acero de la bola en la huella de los discos con los tres FAILs analizados. Este hecho es consecuencia de los valores de desgaste más altos reportados (Figura 34). En el análisis EDS de los otros tres materiales (acero, bronce y cobre) solo se encontraron los elementos químicos presentes en cada uno de dichos materiales.

En el análisis de XPS de las superficies de aluminio tras los ensayos tribológicos no se detectaron diferencias significativas entre las superficies lubricadas con los tres FAILs. Los espectros mostraron la componente más intensa a una energía de ligadura de 118.5 eV para

el $[N_{8881}][C_{8:0}]$ y $[N_{8881}][C_{12:0}]$, y a 117.5 eV para el líquido iónico $[N_{8881}][C_{16:0}]$. Ambas energías pueden atribuirse a la presencia de óxidos de aluminio (Al_2O_3) de acuerdo con la base de datos NIST [215], lo cual era de esperar dada la capacidad de las superficies de aluminio de pasivarse formando una capa superficial de óxido de aluminio. La homogeneidad en los valores obtenidos del coeficiente de fricción apoya esta conclusión. En trabajos previos de Canyook *et al* [216] se reporta el aumento en el coeficiente de fricción con los tratamientos oxidantes. Según esto, dado que estos líquidos iónicos tienen estructuras similares no deben esperarse grandes diferencias en la capacidad de oxidación y, por lo tanto, deben mostrar coeficientes de fricción similares, lo cual coincide con los resultados de este estudio.

En las muestras de carburo de tungsteno no se encontraron evidencias de interacción líquido iónico–superficie en ningún caso. Estos resultados están en concordancia con los valores obtenidos de volumen de desgaste y coeficiente de fricción.

Por otro lado, las muestras de bronce mostraron un comportamiento diferente según el líquido iónico utilizado como lubricante. En el caso de las muestras expuestas al FAIL $[N_{8881}][C_{8:0}]$ el espectro $Cu2p^{3/2}$ (Figura 39) mostró tres componentes muy intensas de energías de ligadura a 931.1, 933.6 y 940.2 eV que pueden asociarse a la presencia de cobre en forma de Cu(0), Cu(II) y a un pico satélite, respectivamente [217]. El espectro de alta resolución $Sn\ 3d^{5/2}$ (Figura 40) contiene dos picos fotoelectrónicos a 484.5 y 486.1 eV. El primer pico se puede asignar al óxido de estaño, mientras que las energías de ligadura más bajas normalmente se asignan a estados de oxidación más bajos, en este caso Sn (0) [218].

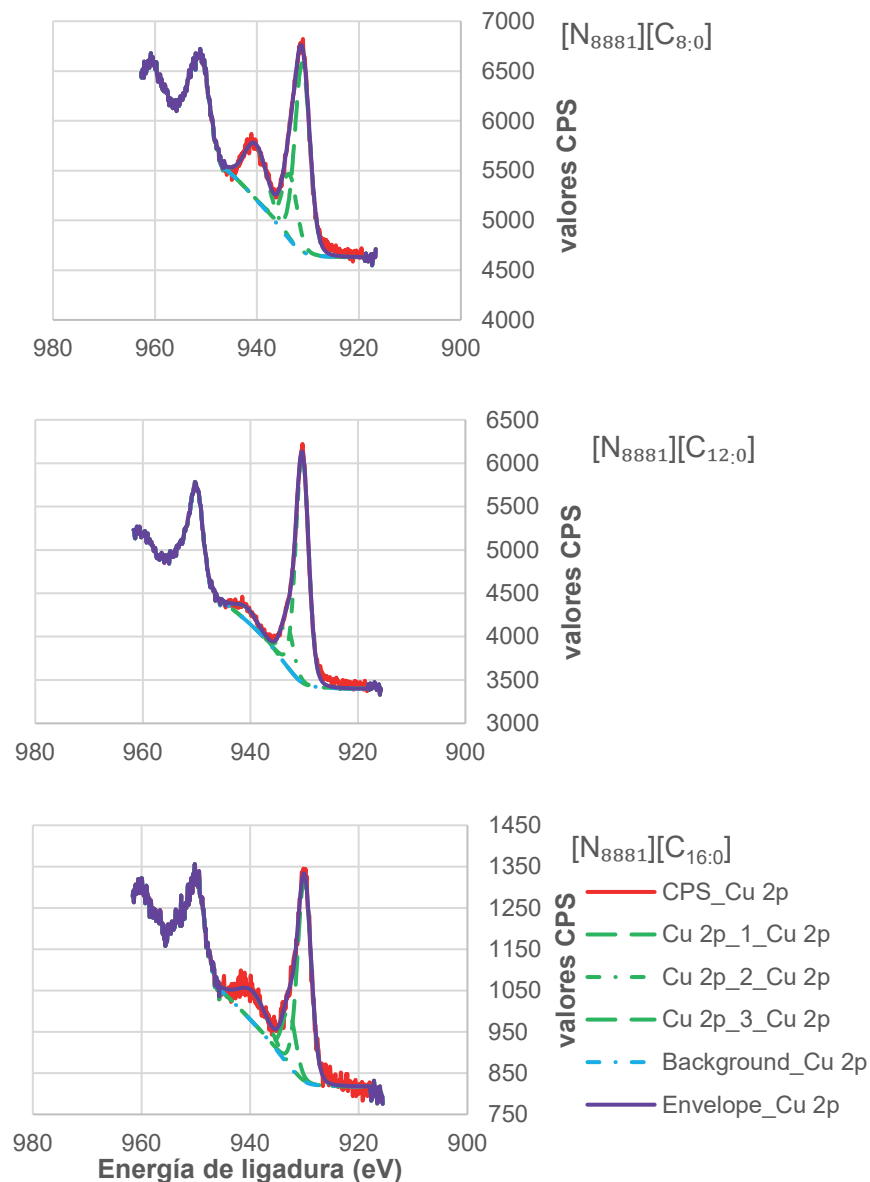


Figura 39. Espectro XPS de alta resolución Cu2p obtenido en las superficies de bronce.

Si analizamos la relación entre los distintos estados de oxidación de cobre y del estaño, el valor para Cu (II) / Cu (0) fue de 0.3 y para el Sn (II) / Sn (0) fue 7.5 (Tabla 25). Esto indica un grado de oxidación mucho mayor en el estaño que en el cobre, como era esperable, dado que el estaño se oxida con mayor facilidad que el cobre. En las muestras en las que el lubricante utilizado fue el FAIL $[N_{8881}][C_{12:0}]$, el espectro Cu2p^{3/2} de alta resolución obtenido en la superficie externa (Figura 39) muestra energías de ligadura a 930.3, 933.2 y 940.6 eV atribuibles a Cu(0), Cu (II) y líneas satélite, respectivamente. Por otro lado, la relación Cu (II)/Cu (0) fue de 0.2 (Tabla 25). Además, en el espectro XPS de alta resolución Sn 3d^{5/2} contiene una única componente con una energía de ligadura a 485.4 eV (Figura 40), lo que probablemente significa que únicamente estaba presente el Sn (II). Por último, las muestras lubricadas con el líquido iónico $[N_{8881}][C_{16:0}]$ presentaron una situación muy similar a las

lubricadas con el FAIL $[N_{8881}][C_{12:0}]$, como se puede ver en las Figuras 39 y 40 y en la Tabla 25.

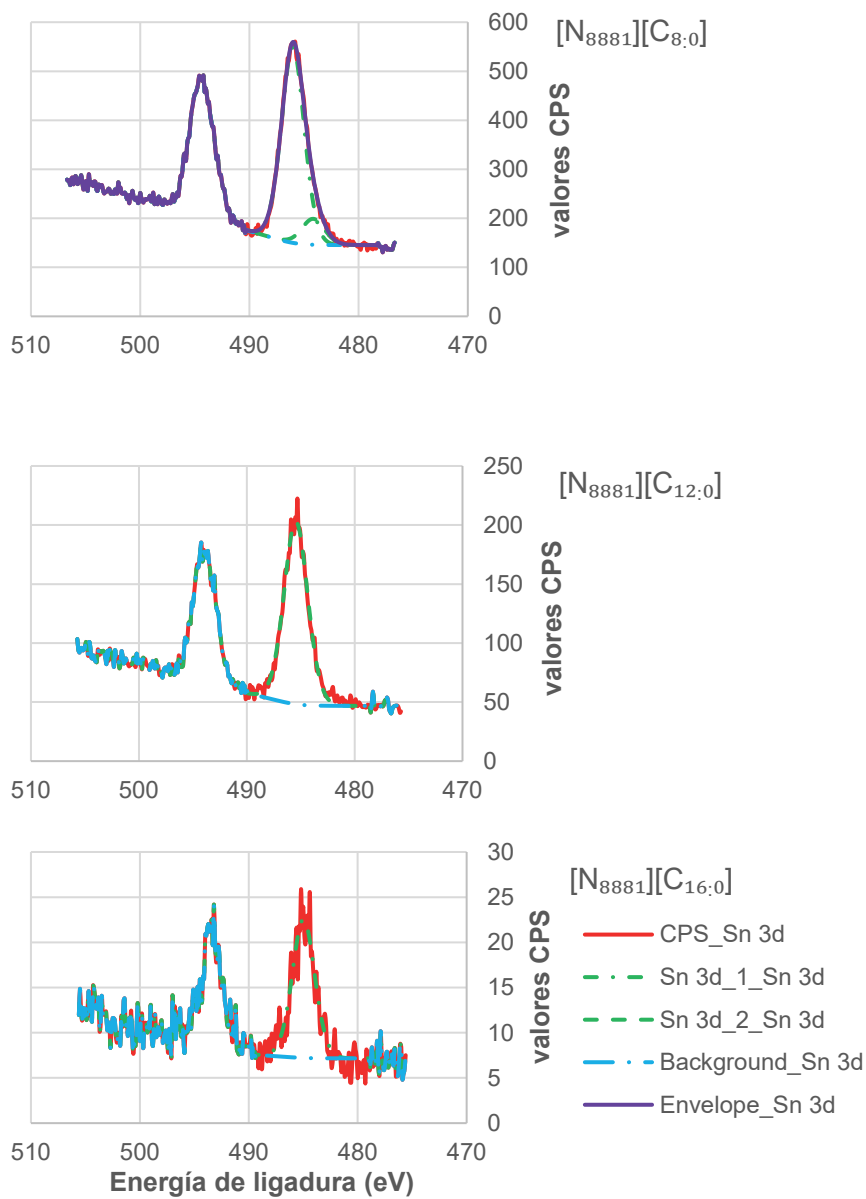


Figura 40. Espectro XPS de alta resolución Sn 3d obtenido en las superficies de bronce.

Tabla 25. Resultados de los orbitales XPS para el $Fe2p^{3/2}$, $Cu2p^{3/2}$ y $Sn3d^{5/2}$.

Materiales	Banda	[N ₈₈₈₁][C _{8:0}]	[N ₈₈₈₁][C _{12:0}]	[N ₈₈₈₁][C _{16:0}]
Acero	Fe(III)/Fe(0)	1.7	2.0	2.3
Bronce	Cu(II)/Cu(0)	0.3	0.2	0.3
	Sn(II)/Sn(0)	7.5	∞	∞

A la vista de los resultados obtenidos, la oxidación de la superficie tiene lugar principalmente en el estaño en lugar de en el cobre, y es más probable que ocurra en lubricantes con largas cadenas carbonadas. Aunque las muestras de bronce no mostraron una diferencia significativa en el valor del coeficiente de fricción de los tres FAILs, tuvo lugar un claro aumento en la oxidación de la superficie relacionado con la longitud de la cadena carbonada. Esta aparente discrepancia puede explicarse considerando la contribución de los diferentes componentes de la superficie. La oxidación en el bronce tiene lugar principalmente en el estaño, mientras que el cobre mantiene el mismo estado químico independientemente del líquido iónico. Es probable que el cobre tenga una influencia más fuerte sobre el coeficiente de fricción que el estaño y, por lo tanto, el comportamiento a fricción no se vea afectado por el mayor grado de oxidación del estaño.

Por último, el espectro XPS de alta resolución $Fe2p^{3/2}$ (Figura 41) de las muestras de acero lubricadas con el FAIL [N₈₈₈₁][C_{8:0}], muestra dos componentes muy intensas de energía de ligadura a 709.0 y 705.8 eV, que se podrían atribuir a la presencia de Fe(III) y Fe(0), respectivamente, con una relación entre ambos de 1.7. Esto concuerda con lo reportado en estudios anteriores por Mangolini *et al* [104] y Mayer *et al* [105] (Tabla 25).

En las muestras lubricadas con el líquido iónico [N₈₈₈₁][C_{12:0}] los picos aparecieron a 710.6 y 707 eV, correspondientes a Fe (III) y Fe (0), respectivamente, con una relación Fe(III)/Fe(0) igual a 2.0 (Tabla 25). Por último, en el espectro de las muestras lubricadas con el FAIL [N₈₈₈₁][C_{16:0}], las dos componentes más intensas fueron a 706.1 eV (Fe (0)) y 709.7 eV (Fe(III)), la relación Fe(II)/Fe(0) fue de 2.3 (Tabla 25). En trabajos previos de Tian *et al* [221] se establece que la formación de óxido de hierro (Fe_3O_4) proporciona una excelente protección contra la fricción. Este hecho está acorde con nuestros resultados, donde el coeficiente de fricción disminuyó con el aumento del grado de oxidación.

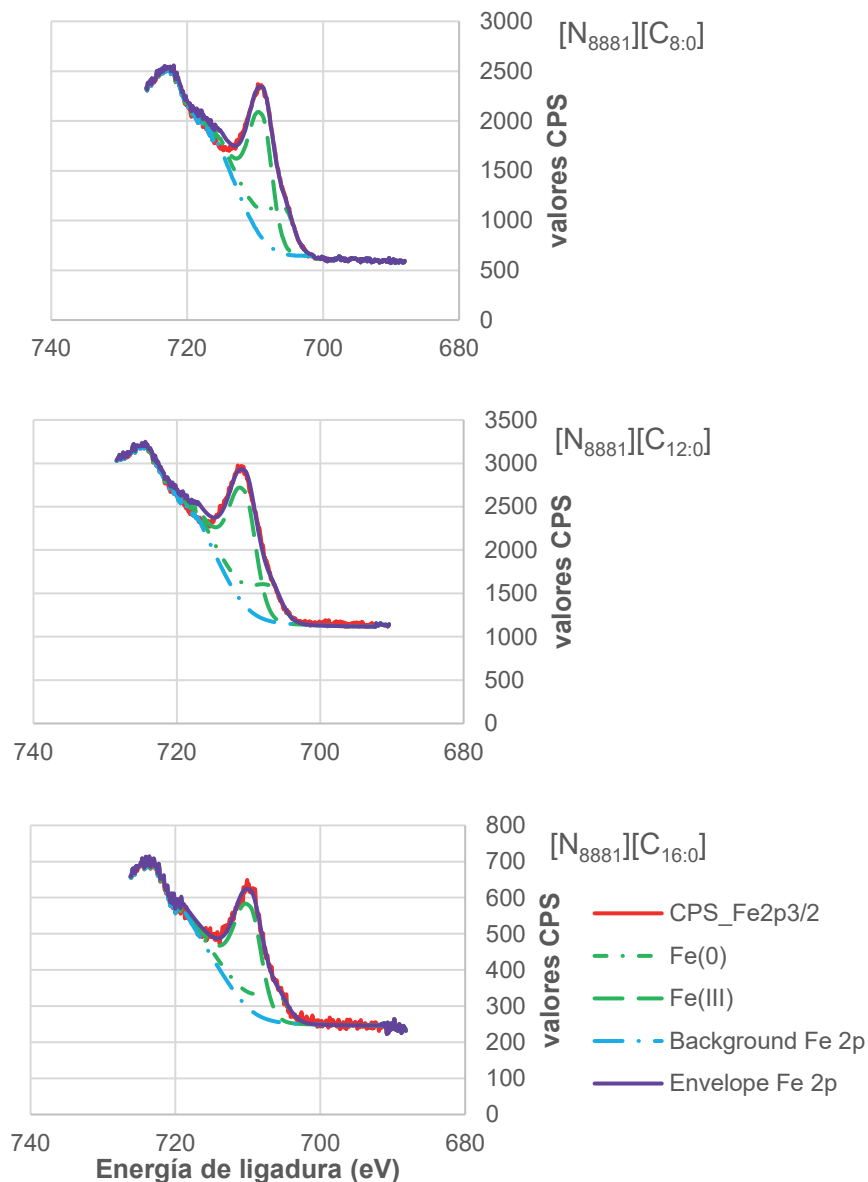


Figura 41. Espectro XPS de alta resolución $Fe2p^{3/2}$ obtenido en las superficies de acero.

3.12 COMPORTAMIENTO TRIBOLÓGICO DE LOS FAILs COMO ADITIVOS

3.12.1 COEFICIENTE DE FRICCIÓN Y DESGASTE A 25 Y 100 °C

En la Figura 42 se muestra la evolución del coeficiente de fricción (COF) del aceite base y mezcla de aceite base y FAIL al 2% de concentración en peso, durante los ensayos tribológicos realizados a 25 °C. Se puede observar que, aunque en general con las tres mezclas se obtuvieron valores de fricción menores al final del ensayo con relación al aceite base, los valores medios de fricción para todo el ensayo fueron similares tanto para el aceite base como para las mezclas. Solo la mezcla al 2% en peso de $[N_{8881}][C_{8:0}]$ presentó los valores de fricción más bajos, mejorando al aceite base en un 4%.

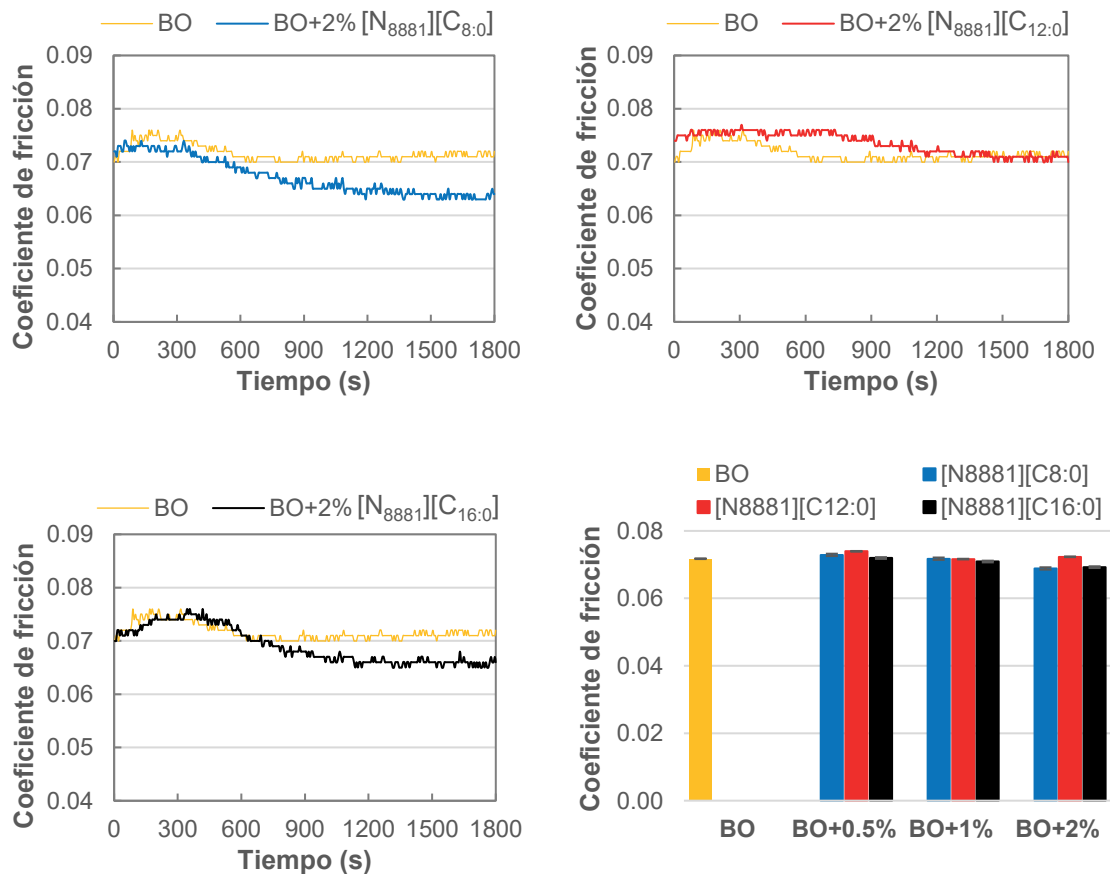


Figura 42. Evolución del coeficiente de fricción durante los ensayos tribológicos a 25 °C y el valor medio del COF.

En cuanto a los resultados obtenidos en los ensayos realizados a 100 °C (Figura 43), se aprecia un comportamiento diferente al obtenido en los ensayos a 25 °C. Las mezclas que contenían el FAIL [N₈₈₈₁][C_{8:0}] mostraron un valor similar de coeficiente de fricción al del aceite base, y las mezclas con el líquido iónico [N₈₈₈₁][C_{12:0}] presentaron valores de coeficiente de fricción más altos que el aceite base. Por su parte, con el FAIL [N₈₈₈₁][C_{16:0}] se obtuvieron valores de fricción más altos que con el aceite base, aumentando el COF al aumentar la concentración de líquido iónico. Estos resultados podrían explicarse teniendo en cuenta la baja estabilidad térmica de estos líquidos iónicos basados en ácidos grasos en comparación con otros líquidos iónicos que comparten el mismo catión [91,108], lo que afecta negativamente en su comportamiento antifricción a altas temperaturas.

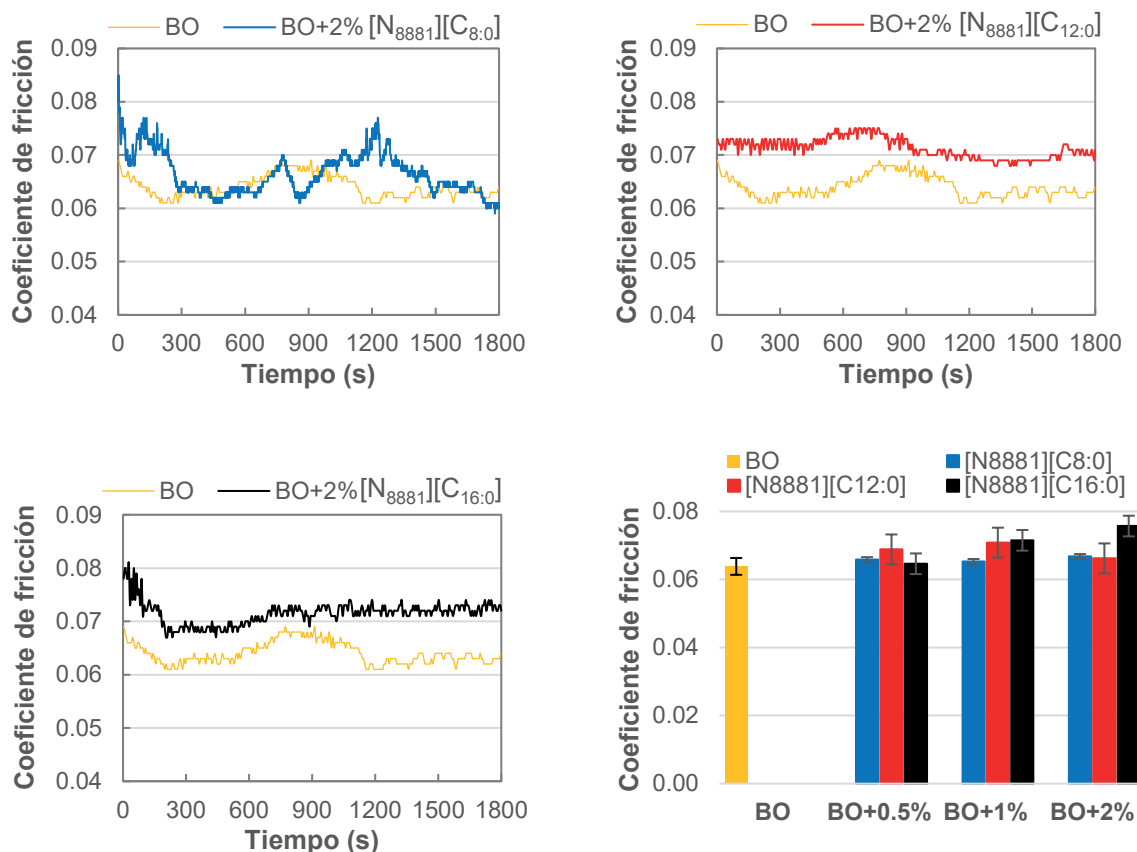


Figura 43. Evolución del coeficiente de fricción durante los ensayos tribológicos a 100 °C y el valor medio del COF.

En cuanto a volumen de desgaste tras los ensayos de 30 min (Tabla 26), todas las mezclas redujeron el desgaste comparado con el aceite base. La mezcla del aceite base con 2% en peso del FAIL [N₈₈₈₁][C_{8:0}] es la que mostró un mejor comportamiento, con una reducción del desgaste de más del 20%. Las concentraciones de aceite base al 1% en peso, tanto del FAIL [N₈₈₈₁][C_{12:0}] como del FAIL [N₈₈₈₁][C_{8:0}], redujeron el desgaste entre un 10 y un 15% con respecto al aceite base. Por último, la mezcla del aceite base con el FAIL [N₈₈₈₁][C_{12:0}] al 0.5% en peso resultó en una reducción del desgaste respecto del aceite base de aproximadamente un 8%.

Por otra parte, los ensayos realizados a 100 °C (Tabla 26) muestran que en general todas las mezclas empeoran el comportamiento antidesgaste del aceite base, siendo las mezclas con el FAIL [N₈₈₈₁][C_{12:0}] las que presentaron un mejor comportamiento. Estos resultados podrían estar relacionados con la baja estabilidad térmica de los FAILs sintetizados, como ya se ha mencionado anteriormente.

Tabla 26. Medidas del volumen de desgaste de los discos.

Muestra lubricante	25 °C		100 °C	
	Volumen medio de desgaste $\pm\sigma(\mu\text{m}^3 \times 10^6)$	Error (%)	Volumen medio de desgaste $\pm\sigma(\mu\text{m}^3 \times 10^6)$	Error (%)
BO	8.65 ± 0.04	0.47	8.41 ± 0.11	1.29
BO + 0.5% $[\text{N}_{8881}][\text{C}_{8:0}]$	8.56 ± 0.50	5.84	8.62 ± 0.87	10.12
BO + 1% $[\text{N}_{8881}][\text{C}_{8:0}]$	8.28 ± 0.15	1.82	8.94 ± 1.02	11.42
BO + 2% $[\text{N}_{8881}][\text{C}_{8:0}]$	6.78 ± 0.65	9.59	9.05 ± 1.57	17.37
BO + 0.5% $[\text{N}_{8881}][\text{C}_{12:0}]$	7.97 ± 0.11	1.43	8.30 ± 0.72	8.66
BO + 1% $[\text{N}_{8881}][\text{C}_{12:0}]$	8.22 ± 0.48	5.84	8.30 ± 0.38	4.62
BO + 2% $[\text{N}_{8881}][\text{C}_{12:0}]$	8.47 ± 0.52	6.09	7.64 ± 0.74	9.74
BO + 0.5% $[\text{N}_{8881}][\text{C}_{16:0}]$	8.59 ± 0.50	5.78	8.84 ± 0.63	7.11
BO + 1% $[\text{N}_{8881}][\text{C}_{16:0}]$	7.43 ± 0.71	9.56	7.86 ± 0.03	0.41
BO + 2% $[\text{N}_{8881}][\text{C}_{16:0}]$	7.74 ± 0.15	1.89	8.40 ± 0.56	6.69

3.12.2 CURVA DE STRIBECK

La curva de Stribeck se determinó a 40, 60, 80 y 100 °C para todas las muestras lubricantes usando el tribómetro Mini Traction Machine (MTM). En las Figuras 44, 45 y 46 puede observarse que a altas velocidades todas las mezclas operaron en régimen de lubricación elastohidrodinámico independientemente de la temperatura, mostrando un comportamiento similar al aceite base. Esto puede explicarse teniendo en cuenta que la viscosidad del aceite base y las mezclas es prácticamente igual (Tabla 16). Sin embargo, a medida que la velocidad disminuyó y se alcanzó el régimen de lubricación mixta, no se produjo una mejora en el comportamiento antifricción con respecto al aceite base. Esto probablemente se debe al aumento local de la temperatura en el contacto producto de las interacciones entre las asperezas de los cuerpos debido a la disminución del espesor de película de lubricante que, sumado a la baja estabilidad térmica de los FAILs, resulta en un peor comportamiento tribológico. Estos resultados de fricción se corresponden con los valores obtenidos de resistencia eléctrica de contacto (Figuras 44, 45 y 46) donde al disminuir el espesor de película se produce una mayor interacción entre las asperezas superficiales lo que origina una reducción del valor de ECR.

Por otra parte, el comportamiento de las mezclas al aumentar la concentración de líquido iónico fue diferente en el régimen de lubricación mixta. El mejor comportamiento antifricción para las mezclas con el FAIL $[\text{N}_{8881}][\text{C}_{8:0}]$ (Figura 44) se obtuvo para la concentración al 2% en peso. Mientras que con el $[\text{N}_{8881}][\text{C}_{12:0}]$ y $[\text{N}_{8881}][\text{C}_{16:0}]$ (Figuras 45 y 46) el coeficiente de fricción aumentó al incrementarse la concentración de líquido iónico.

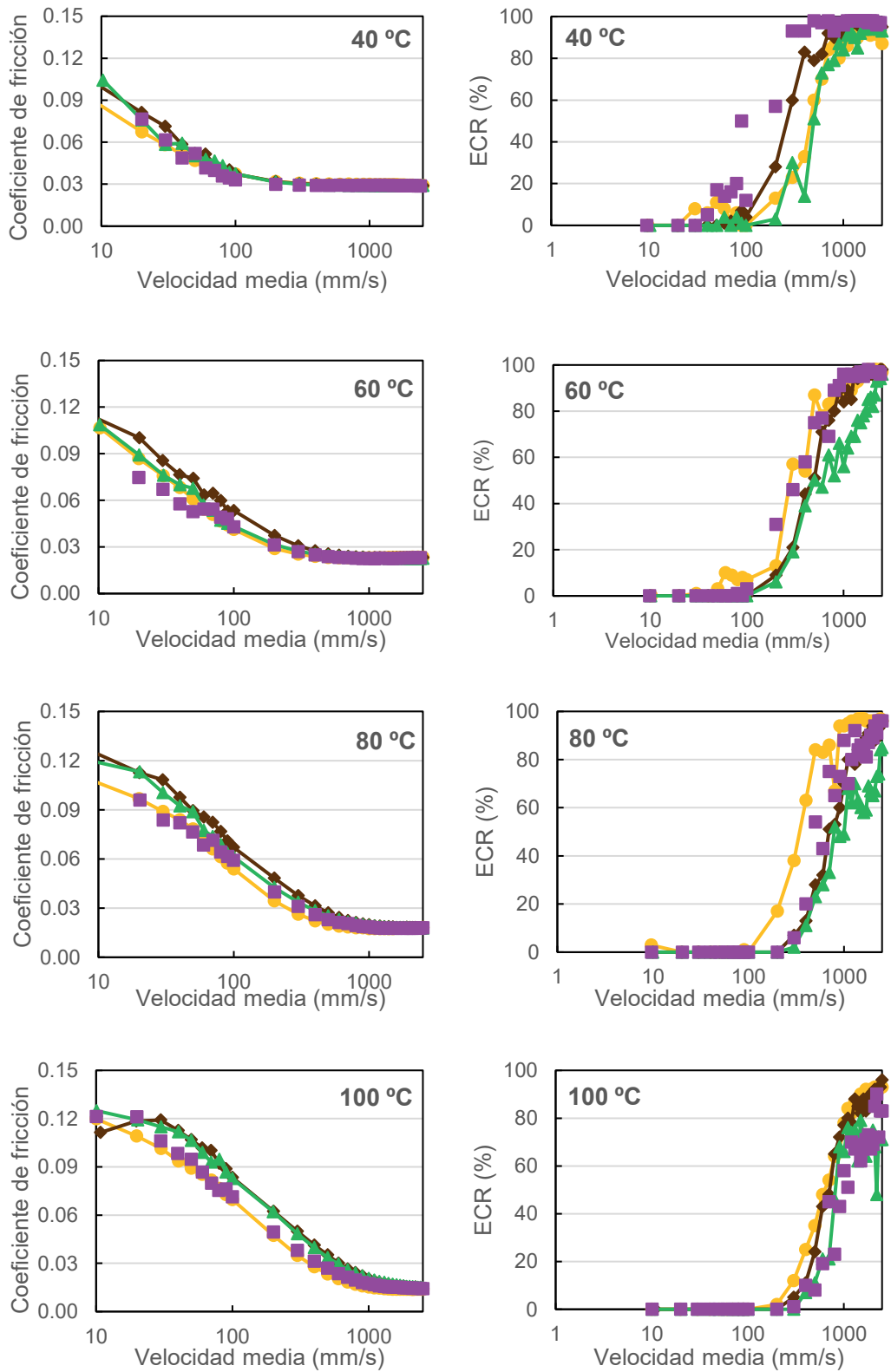


Figura 44. Curva de Stribeck y (ECR) BO y mezclas del FAIL $[N_{8881}][C_{8:0}]$:
 (●) aceite base, (◆) 0.5%, (▲) 1%, (■) 2%.

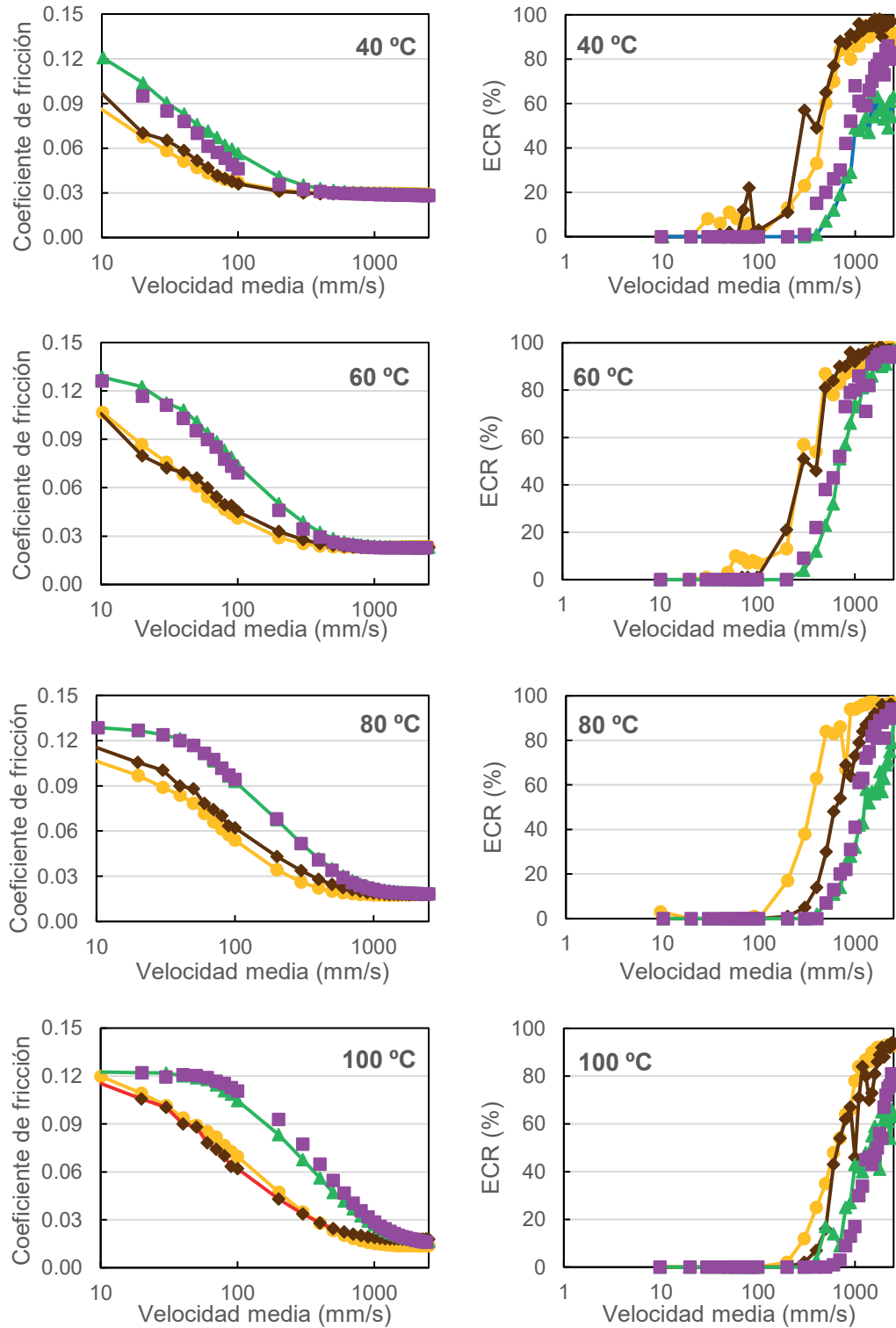


Figura 45. Curva de Stribeck y (ECR) del BO y las mezclas con FAIL $[N_{8881}][C_{12:0}]$:
 (●) aceite base, (◆) 0.5%, (▲) 1%, (■) 2%.

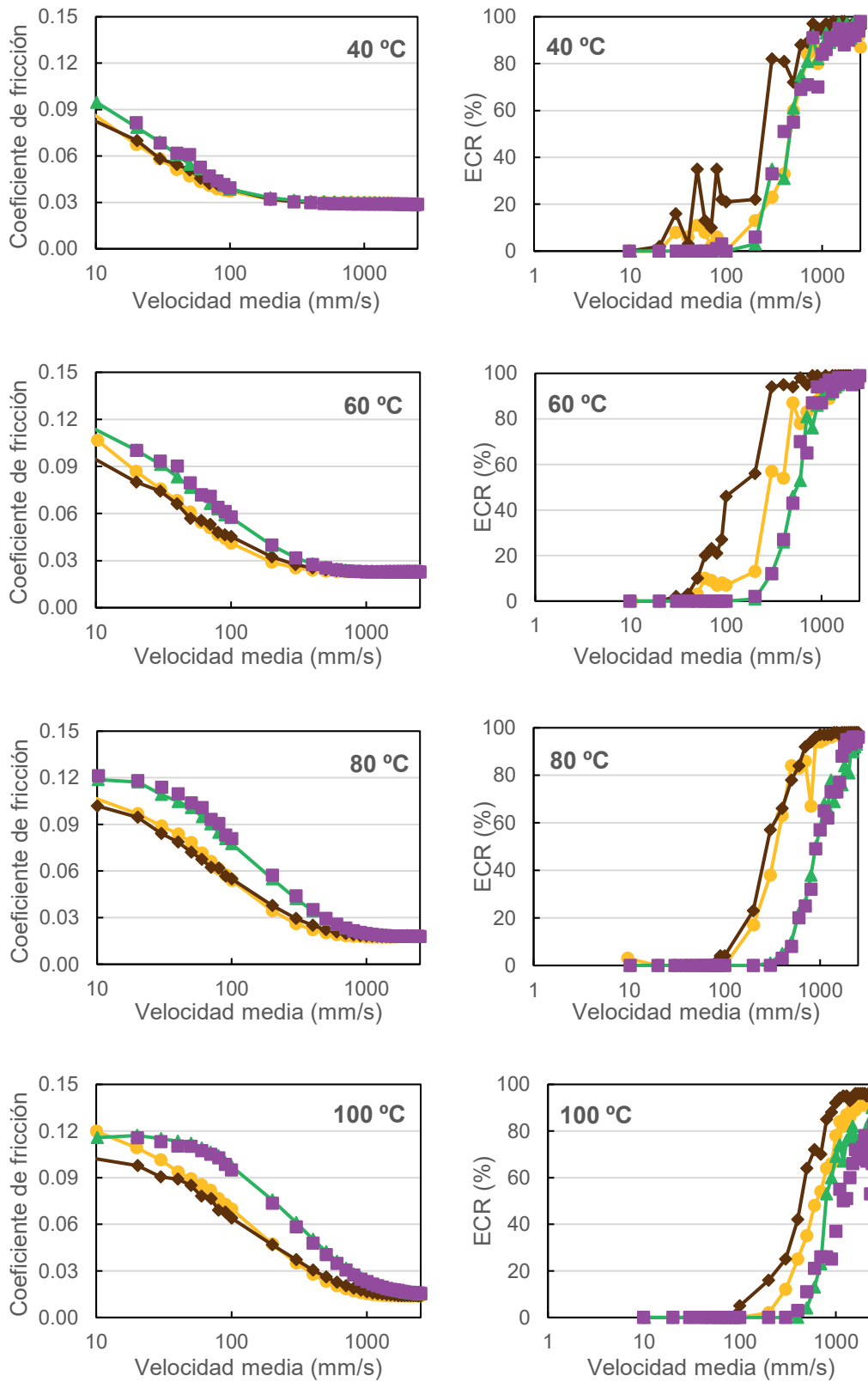


Figura 46. Curva de Stribeck y (ECR) del BO y las mezclas del FAIL $[N_{8881}][C_{16:0}]$:
 (●) aceite base, (◆) 0.5%, (▲) 1%, (■) 2%.

El comportamiento de todas las mezclas fue similar en el ensayo llevado a cabo variando el SRR entre 5 y 50%. El coeficiente de fricción aumentó con el incremento del SRR, sin diferencias significativas con los valores de COF obtenidos con el aceite base. Esto se debe a los valores similares de viscosidad de las muestras y que a la velocidad a la que se realizó el ensayo (2000 mm/s) no varió el régimen de lubricación (elastohidrodinámico).

3.12.3 ANÁLISIS SUPERFICIAL

La Figura 47 muestra las imágenes del SEM tomadas tras los ensayos a 25 °C, apreciándose un mecanismo de desgaste adhesivo en todos los casos. En el análisis EDS (Tabla 27) solo se detectaron los elementos presentes en el acero. En los ensayos realizados a 100 °C el comportamiento fue similar al de 25 °C, siendo también adhesivo el mecanismo de desgaste y detectando solo los elementos presentes en el acero en el análisis EDS.

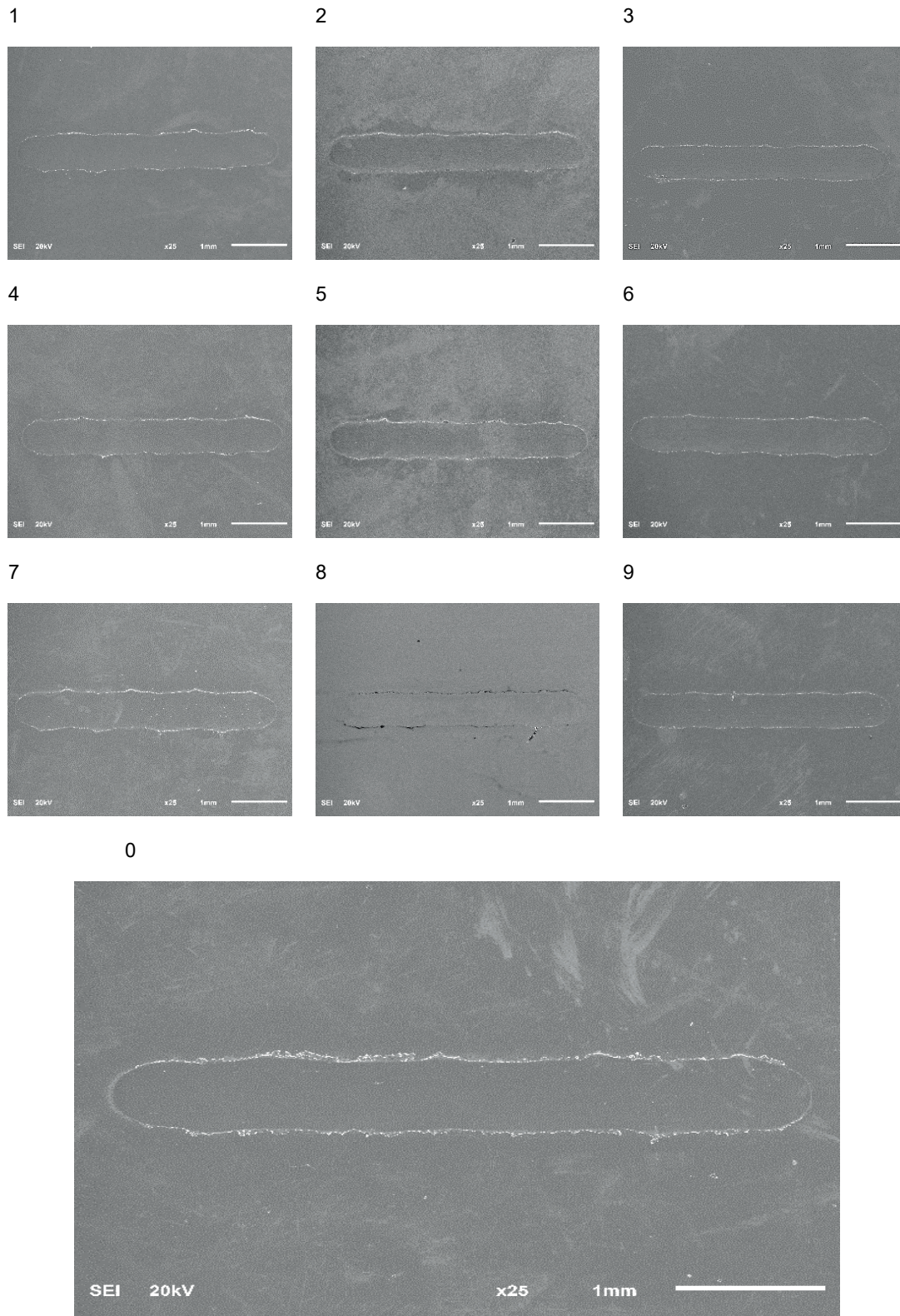


Figura 47. Imágenes del SEM tras los ensayos a 25°C: 0) BO, 1) BO + 0.5% $[N_{8881}][C_{8:0}]$, 2) BO + 1% $[N_{8881}][C_{8:0}]$, 3) BO + 2% $[N_{8881}][C_{8:0}]$, 4) BO + 0.5% $[N_{8881}][C_{12:0}]$, 5) BO + 1% $[N_{8881}][C_{12:0}]$, 6) BO + 2% $[N_{8881}][C_{12:0}]$, 7) BO + 0.5% $[N_{8881}][C_{16:0}]$, 8) BO + 1% $[N_{8881}][C_{16:0}]$, 9) BO + 2% $[N_{8881}][C_{16:0}]$.

Tabla 27. Análisis de EDS del aceite base y las mezclas de aceite base con los FAILs para todas las concentraciones tras los ensayos a 25 °C.

Muestra lubricante	C	O	Cr	Fe	Total
0) BO	8.17	7.16	3.43	81.24	100.00
[N ₈₈₈₁][C _{8:0}]					
1) BO + 0.5%	7.90	7.56	3.07	81.47	100.00
2) BO + 1%	8.98	7.47	2.64	80.91	100.00
3) BO + 2%	7.51	6.30	2.65	83.54	100.00
[N ₈₈₈₁][C _{12:0}]					
4) BO + 0.5%	9.59	4.30	3.57	82.54	100.00
5) BO + 1%	8.10	7.63	3.32	80.95	100.00
6) BO + 2%	6.51	7.22	2.95	83.32	100.00
[N ₈₈₈₁][C _{16:0}]					
7) BO + 0.5%	8.92	7.64	3.64	79.79	100.00
8) BO + 1%	21.73	6.79	2.54	68.95	100.00
9) BO + 2%	4.82	3.97	2.84	88.38	100.00

En la Tabla 28 se muestran los resultados obtenidos en el análisis del espectro XPS de alta resolución Fe2p^{3/2} de las superficies de acero después de los ensayos realizados a 100 °C. Las superficies analizadas presentaron resultados similares, no se detectó nitrógeno en la superficie, lo que evidencia una pobre interacción del catión con la misma. El espectro de alta resolución O1s mostró una componente más intensa de energía de ligadura asociada a la presencia de oxígeno en forma de óxido de hierro y otra menos intensa que se puede atribuir a la presencia de CO orgánico proveniente del anión de los FAILs [223]. Como se puede observar en las Tablas 29 y 28, prácticamente no hay diferencia entre los porcentajes atómicos de O y Fe en las muestras analizadas de los ensayos a 100 °C. Estos resultados coinciden con los valores de fricción y desgaste, en los que tampoco se observó mejora respecto al aceite base.

Tabla 28. Resultados del espectro XPS de alta resolución Fe2p^{3/2} obtenidos en la superficie del acero después de los ensayos a 100 °C.

Muestra lubricante	Posición del pico (eV)			Contribución del pico (% atómico)		
	Fe(0)	Fe(III)	FeOOH	Fe(0)	Fe(III)	FeOOH
BO	707.1	709.9	712.3	26	55	19
BO + 0.5% [N ₈₈₈₁][C _{8:0}]	707.2	710.1	712.5	29	54	17
BO + 0.5% [N ₈₈₈₁][C _{12:0}]	707.2	710.0	712.5	29	53	17
BO + 0.5% [N ₈₈₈₁][C _{16:0}]	707.0	709.8	712.3	27	55	18
BO + 1% [N ₈₈₈₁][C _{8:0}]	707.2	709.9	712.2	26	53	21
BO + 1% [N ₈₈₈₁][C _{12:0}]	707.1	710.0	712.4	24	55	21
BO + 1% [N ₈₈₈₁][C _{16:0}]	707.4	710.0	712.4	26	52	22
BO + 2% [N ₈₈₈₁][C _{8:0}]	707.0	709.8	712.4	27	57	16
BO + 2% [N ₈₈₈₁][C _{12:0}]	707.2	709.9	712.4	23	56	21
BO + 2% [N ₈₈₈₁][C _{16:0}]	706.9	709.7	712.1	26	55	19

Tabla 29. Resultados del espectro XPS de alta resolución O1s obtenidos en la superficie del acero después de los ensayos a 100 °C.

Muestra lubricante	Posición pico (eV)		Contribución del pico (% atómico)	
	Fe(OH)O + Fe ₂ O ₃	C=O	Fe(OH)O + Fe ₂ O ₃	C=O
BO	529.9	532.3	80	20
BO + 0.5% [N ₈₈₈₁][C _{8:0}]	529.9	532.4	74	26
BO + 0.5% [N ₈₈₈₁][C _{12:0}]	529.9	532.6	80	20
BO + 0.5% [N ₈₈₈₁][C _{16:0}]	529.8	532.5	73	27
BO + 1% [N ₈₈₈₁][C _{8:0}]	529.9	532.5	74	26
BO + 1% [N ₈₈₈₁][C _{12:0}]	530.1	532.8	81	19
BO + 1% [N ₈₈₈₁][C _{16:0}]	530.0	532.4	73	27
BO + 2% [N ₈₈₈₁][C _{8:0}]	529.7	532.3	70	30
BO + 2% [N ₈₈₈₁][C _{12:0}]	530.0	532.6	63	37
BO + 2% [N ₈₈₈₁][C _{16:0}]	529.7	532.4	58	42

En cuanto a los ensayos realizados a 25 °C, en los espectros de XPS se detectó más presencia de CO, atribuida al líquido iónico, lo que sugiere una interacción física que podría explicar el mejor comportamiento antidesgaste de las mezclas. Por otro lado, los valores obtenidos en el espectro Fe2p^{3/2} son similares en todos los casos, por lo que parece que las superficies de acero no son afectadas ni por la concentración ni la naturaleza del líquido iónico (Tablas 30 y 31).

Tabla 30. Resultados del espectro XPS de alta resolución $Fe2p^{3/2}$ obtenidos en la superficie del acero después de los ensayos a 25 °C.

Muestra lubricante	Posición del pico (eV)			Contribución del pico (% atómico)		
	Fe(0)	Fe(III)	FeOOH	Fe(0)	Fe(III)	FeOOH
BO	707.6	710.1	712.2	21	55	24
BO + 0.5% [N ₈₈₈₁][C _{8:0}]	707.4	710.1	712.4	29	53	18
BO + 0.5% [N ₈₈₈₁][C _{12:0}]	707.3	710.0	712.5	26	55	18
BO + 0.5% [N ₈₈₈₁][C _{16:0}]	707.2	710.0	712.4	34	49	18
BO + 1% [N ₈₈₈₁][C _{8:0}]	707.8	710.3	712.5	32	47	21
BO + 1% [N ₈₈₈₁][C _{12:0}]	707.2	710.0	712.2	28	49	23
BO + 1% [N ₈₈₈₁][C _{16:0}]	707.3	710.0	712.4	34	47	19
BO + 2% [N ₈₈₈₁][C _{8:0}]	707.4	710.2	712.7	29	56	15
BO + 2% [N ₈₈₈₁][C _{12:0}]	707.3	710.1	712.5	23	54	23
BO + 2% [N ₈₈₈₁][C _{16:0}]	707.5	710.1	712.5	30	54	16

Tabla 31. Resultados del espectro XPS de alta resolución $O1s$ obtenidos en la superficie del acero después de los ensayos a 25 °C.

Muestra lubricante	Posición del pico (eV)		Contribución del pico (% atómico)	
	Fe(OH)O + Fe ₂ O ₃	C=O	Fe(OH)O + Fe ₂ O ₃	C=O
BO	530.1	532.4	66	34
BO + 0.5% [N ₈₈₈₁][C _{8:0}]	530.1	532.7	62	38
BO + 0.5% [N ₈₈₈₁][C _{12:0}]	529.9	532.6	68	32
BO + 0.5% [N ₈₈₈₁][C _{16:0}]	529.8	532.3	69	31
BO + 1% [N ₈₈₈₁][C _{8:0}]	530.2	532.4	59	41
BO + 1% [N ₈₈₈₁][C _{12:0}]	530.0	532.4	66	34
BO + 1% [N ₈₈₈₁][C _{16:0}]	529.9	532.6	74	26
BO + 2% [N ₈₈₈₁][C _{8:0}]	530.1	532.7	66	34
BO + 2% [N ₈₈₈₁][C _{12:0}]	530.3	532.6	61	39
BO + 2% [N ₈₈₈₁][C _{16:0}]	529.8	532.4	54	46

4 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

4.1 CONCLUSIONES

En la presente tesis doctoral se sintetizaron tres líquidos iónicos novedosos a partir de ácidos grasos, posteriormente identificados químicamente mediante técnicas de RMN y FTIR. A continuación, se llevó a cabo una caracterización fisicoquímica y medioambiental de estos, y finalmente se evaluó su comportamiento tribológico a través de ensayos de fricción y desgaste, así como su capacidad de formación de película en distintos contactos lubricados. También se evaluó su comportamiento tribológico como aditivos lubricantes de aceites bases polares. Atendiendo a los distintos apartados del trabajo desarrollado se pudieron extraer las siguientes conclusiones:

Comenzando con lo relativo a la **caracterización fisicoquímica y medioambiental**, la medida y análisis de propiedades como la densidad, viscosidad, estabilidad térmica, biodegradabilidad y toxicidad permitió concluir que:

- El aumento de la longitud de la cadena alquílica en el anión provoca una reducción de la viscosidad a temperaturas inferiores a 60 °C, siendo esta tendencia inapreciable a mayores temperaturas.
- No se apreciaron grandes diferencias en la estabilidad térmica de los líquidos iónicos en función de la longitud de la cadena alquílica del anión.
- Con el aumento de la longitud de la cadena carbonada del anión, la toxicidad aumenta y el índice de biodegradabilidad disminuye. Ambas propiedades podrían mejorarse mediante el uso de reactivos (precursores) de mayor pureza.
- Las muestras obtenidas mezclando los líquidos iónicos con el aceite base mostraron una excelente estabilidad durante al menos 14 días.

A partir del estudio de **mojabilidad** sobre distintas superficies se puede concluir lo siguiente:

- Los valores de la fracción de polaridad (PF) variaron entre 0.296 y 0.385 para los ILs $[N_{8881}][C_{16:0}]$ y $[N_{8881}][C_{8:0}]$ respectivamente, permitiendo clasificar a este tipo de líquidos iónicos como sustancias moderadamente polares.
- El parámetro de esparcimiento (SP) varió entre 20 y 25 mJ/m² en todos los casos. Los valores positivos de este parámetro indican que los líquidos iónicos mojaron todas las superficies ensayadas, siendo las de bronce y hierro fundido las que mostraron un mejor comportamiento desde el punto de vista de la mojabilidad.
- Los valores de ángulo de contacto y tensión superficial aumentaron al aumentar la longitud de la cadena alquílica del anión, de manera similar a lo que ocurre con los hidrocarburos.

Analizando el comportamiento de **fricción y formación de película** de dichos líquidos iónicos en un contacto tribológico acero–acero, así como **fricción y desgaste** para diferentes

pares tribológicos (acero–acero, acero–aluminio, acero–bronce y acero–carburo de tungsteno), las principales conclusiones extraídas fueron las siguientes:

- Todos los líquidos iónicos operaron bajo un régimen de lubricación elastohidrodinámico a la temperatura más baja (40 °C), cambiando de elastohidrodinámico a mixto a temperaturas más altas como era esperado. El coeficiente de fricción más bajo a bajas velocidades se obtuvo para el líquido iónico [N₈₈₈₁] [C_{12:0}].
- El comportamiento de fricción de los líquidos iónicos estuvo en concordancia con las mediciones de la resistencia eléctrica de contacto (ECR), parámetro relacionado con el espesor de la película de lubricante.
- Todos los líquidos iónicos formaron una tribocapa adsorbida en la superficie del acero, con un espesor creciente con el tiempo.
- El comportamiento antifricción y antidesgaste mejoró al aumentar la longitud de cadena alquílica del anión en todas las superficies, excepto en el bronce, donde aumentó ligeramente el COF (no el volumen de desgaste) posiblemente debido a la mayor oxidación del estaño.
- La longitud de la cadena alquílica del anión afectó a la composición química del tribofilm formado. La oxidación en la superficie fue mayor en el bronce y el acero con el uso de líquidos iónicos con una cadena alquílica más larga. En el caso del aluminio, la oxidación fue similar para las diferentes muestras, mientras que en el carburo de tungsteno no se detectó evidencia de formación de tribofilm.
- El volumen de desgaste fue mayor en los ensayos con aluminio, posiblemente debido a su menor dureza con respecto a los otros tres materiales. El uso de FAILs con la cadena alquílica más larga en el anión resultó en una ligera reducción en el COF y en el volumen de desgaste.
- El desgaste fue muy pequeño con las superficies de carburo de tungsteno debido a su mayor dureza en comparación con la del contracuerpo. En este caso, el COF fue mayor que el de los otros tres pares tribológicos como resultado de una mayor presión de contacto. La longitud más larga de la cadena alquílica en el anión resultó en una ligera reducción en el COF.
- Con las superficies de bronce, se detectó un ligero aumento del COF usando el FAIL con la cadena alquílica más larga en el anión. El desgaste no aumentó en estos tests, probablemente debido a la mayor oxidación del estaño.
- Con las superficies de acero, la formación de Fe₃O₄ en la superficie provocó un buen comportamiento antifricción.

Finalmente, los ensayos tribológicos a 25 y 100 °C llevados a cabo para determinar la viabilidad del uso de dichos **líquidos iónicos como aditivos** en aceites base polares, llevaron a las siguientes conclusiones:

- El uso de estos líquidos iónicos como aditivo en concentraciones de 0.5, 1 y 2% en peso apenas cambia la densidad, la viscosidad y el índice de viscosidad del aceite base.
- El análisis EDX llevado a cabo en la superficie mostró principalmente los elementos presentes en la probeta de acero, siendo el mecanismo de desgaste encontrado en todos los casos de tipo adhesivo.
- A temperatura ambiente, el uso de los FAILs como aditivo a distintas concentraciones mejoró el comportamiento antidesgaste del aceite base, mientras el comportamiento antifricción fue similar. Mientras a 100 °C no se produjo ninguna mejora, posiblemente debido a la poca estabilidad térmica de este tipo de líquido iónico.
- En los ensayos a SRR=50% todas las muestras se comportaron de manera similar bajo lubricación elastohidrodinámica debido a su viscosidad similar. Sin embargo, bajo un régimen de lubricación mixto, el aceite base puro y las mezclas con 0.5% en peso del IL se comportaron mejor que el resto de las muestras lubricantes. Mientras en las pruebas a SRR variable (5–50%), no llevaron a diferencias significativas entre el aceite base y las mezclas.
- La señal del oxígeno en XPS muestra una cantidad ligeramente mayor de enlace C=O atribuible al líquido iónico en la huella de desgaste a 25 °C. Esta presencia puede correlacionarse con el mejor comportamiento antidesgaste a dicha temperatura.

4.2 LÍNEAS FUTURAS

Teniendo en cuenta los resultados recogidos en esta tesis, se propone abordar las siguientes líneas futuras de trabajo:

- Uso de otros precursores para el catión y modificaciones que den lugar a la obtención de líquidos iónicos con una menor toxicidad y mayor biodegradabilidad.
- Utilizar otros aceites bases distintos al éster, identificando las combinaciones de lubricante-IL que mejoren el comportamiento tribológico del aceite base y compitan con mezclas que contengan ZDDP en lugar de líquido iónico.
- Explorar la posible aplicación de estas soluciones lubricantes en el ámbito marino.

5 REFERENCIAS

- [1] “Resultados de la COP21.” [Online]. Available: <https://www.miteco.gob.es/es/cambio-climatico/temas/cumbre-cambio-climatico-cop21/resultados-cop-21-paris/default.aspx>. [Accessed: 07-Nov-2019].
- [2] R. K. Pachauri *et al.*, *Cambio climático 2014 Equipo principal de redacción Equipo principal de redacción Unidad de apoyo técnico para el Informe de síntesis*. .
- [3] “WTC -World Tribology Congress- 2009.” [Online]. Available: https://www.tribology.jp/WTC2009/congre/data/tec_pro.html. [Accessed: 07-Nov-2019].
- [4] S. M. Lundgren *et al.*, “Unsaturated Fatty Acids in Alkane Solution: Adsorption to Steel Surfaces,” 2007.
- [5] M. R. Lovell, M. A. Kabir, P. L. Menezes, and C. F. Higgs, “Influence of boric acid additive size on green lubricant performance,” *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 368, no. 1929, pp. 4851–4868, Oct. 2010.
- [6] H. Jost, “Tribology: How a word was coined 40 years ago,” *Arch. Proc. Inst. Mech. Eng. Part J J. Eng. Tribol. 1994-1996 (vols 208-210)*, vol. 223, pp. 240–244, May 2009.
- [7] P. L. Menezes, M. R. Lovell, M. A. Kabir, C. F. Higgs, and P. K. Rohatgi, “Green Lubricants: Role of Additive Size,” Springer, Berlin, Heidelberg, 2012, pp. 265–286.
- [8] J. P. D. Editor, *Ecotribology*. .
- [9] “US Naval Technical Mission to Japan: Reports in the Navy Department Library.” [Online]. Available: <https://www.history.navy.mil/research/library/research-guides/us-naval-technical-mission-to-japan-reports-in-the-navy-department-library.html>. [Accessed: 11-Nov-2019].
- [10] H. J. G., “Lubrication and Lubricants *,” *Nature*, vol. 140, no. 3550, pp. 859–860, Nov. 1937.
- [11] C. J. Reeves, P. L. Menezes, T.-C. Jen, and M. R. Lovell, “Evaluating the tribological performance of green liquid lubricants and powder additives based green liquid lubricants,” in *Society of Tribologists and Lubrication Engineers Annual Meeting and Exhibition 2012*, 2012, pp. 62–64.
- [12] A. Kumar and S. Sharma, “An evaluation of multipurpose oil seed crop for industrial uses (*Jatropha curcas* L.): A review,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 28, no. 1, pp. 1–10, Jul. 2008.
- [13] C. J. Reeves, P. L. Menezes, M. R. Lovell, and T.-C. Jen, “Tribology of Solid Lubricants,” in *Tribology for Scientists and Engineers*, New York, NY: Springer New York, 2013, pp. 447–494.
- [14] S. A. S. Amiril, E. A. Rahim, and S. Syahrullail, “A review on ionic liquids as sustainable lubricants in manufacturing and engineering: Recent research, performance, and applications,” *J. Clean. Prod.*, vol. 168, pp. 1571–1589, 2017.
- [15] J. Salgado, M. Villanueva, J. J. Parajó, and J. Fernández, “Long-term thermal stability of five imidazolium ionic liquids,” *J. Chem. Thermodyn.*, 2013.
- [16] A. Lewandowski and A. Świdarska-Mocek, “Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries-An overview of electrochemical studies,” *Journal of Power Sources*. 2009.
- [17] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, and C. L. Hussey, “Dialkylimidazolium Chloroaluminate Melts: A New Class of Room-Temperature Ionic Liquids for Electrochemistry, Spectroscopy, and Synthesis,” *Inorg. Chem.*, vol. 21, no. 3, pp. 1263–1264, 1982.
- [18] J. S. Wilkes and M. J. Zaworotko, “Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids,” *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, no. 13, pp. 965–967, 1992.
- [19] C. Ye, W. Liu, Y. Chen, and L. Yu, “Room-temperature ionic liquids: A novel versatile lubricant,” *Chem. Commun.*, vol. 21, pp. 2244–2245, 2001.
- [20] F. Zhou, Y. Liang, and W. Liu, “Ionic liquid lubricants: designed chemistry for engineering applications,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 9, p. 2590, 2009.
- [21] F. Zhou, Y. Liang, and W. Liu, “Ionic liquid lubricants: designed chemistry for engineering applications,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 9, p. 2590, 2009.

- [22] Z. Cao, Y. Xia, L. Liu, and X. Feng, "Study on the conductive and tribological properties of copper sliding electrical contacts lubricated by ionic liquids," *Tribol. Int.*, 2019.
- [23] I. Minami, M. Kita, T. Kubo, H. Nanao, and S. Mori, "The tribological properties of ionic liquids composed of trifluorotris(pentafluoroethyl) phosphate as a hydrophobic anion," *Tribol. Lett.*, vol. 30, no. 3, pp. 215–223, 2008.
- [24] A. E. Jiménez, M. D. Bermúdez, P. Iglesias, F. J. Carrión, and G. Martínez-Nicolás, "1-N-alkyl -3-methylimidazolium ionic liquids as neat lubricants and lubricant additives in steel-aluminium contacts," *Wear*, vol. 260, no. 7–8, pp. 766–782, 2006.
- [25] I. Minami, "Ionic Liquids in Tribology," *Molecules*, vol. 14, no. 6, pp. 2286–2305, Jun. 2009.
- [26] L. Zhang, D. Feng, and B. Xu, "Tribological characteristics of alkylimidazolium diethyl phosphates ionic liquids as lubricants for steel-steel contact," *Tribol. Lett.*, vol. 34, no. 2, pp. 95–101, 2009.
- [27] D. Jiang, L. Hu, and D. Feng, "Crown-type ionic liquids as lubricants for steel-on-steel system," *Tribol. Lett.*, vol. 41, no. 2, pp. 417–424, 2011.
- [28] A. E. Somers, S. M. Biddulph, P. C. Howlett, J. Sun, D. R. MacFarlane, and M. Forsyth, "A comparison of phosphorus and fluorine containing IL lubricants for steel on aluminium," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 22, pp. 8224–8231, 2012.
- [29] F. U. Shah, S. Glavatskih, D. R. MacFarlane, A. Somers, M. Forsyth, and O. N. Antzutkin, "Novel halogen-free chelated orthoborate–phosphonium ionic liquids: synthesis and tribophysical properties," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 28, p. 12865, Jul. 2011.
- [30] I. Minami, T. Inada, R. Sasaki, and H. Nanao, "Tribo-Chemistry of Phosphonium-Derived Ionic Liquids," *Tribol. Lett.*, vol. 40, pp. 225–235, Nov. 2010.
- [31] H. OHTANI, S. ISHIMURA, and M. KUMAI, "Thermal Decomposition Behaviors of Imidazolium-type Ionic Liquids Studied by Pyrolysis-Gas Chromatography," *Anal. Sci.*, vol. 24, no. 10, pp. 1335–1340, Oct. 2008.
- [32] W. Liu, C. Ye, Q. Gong, H. Wang, and P. Wang, "Tribological performance of room-temperature ionic liquids as lubricant," *Tribol. Lett.*, vol. 13, no. 2, pp. 81–85, 2002.
- [33] H. Wang, Q. Lu, C. Ye, W. Liu, and Z. Cui, "Friction and wear behaviors of ionic liquid of alkylimidazolium hexafluorophosphates as lubricants for steel/steel contact," *Wear*, vol. 256, no. 1–2, pp. 44–48, Jan. 2004.
- [34] J. Qu, J. J. Truhan, S. Dai, H. Luo, and P. J. Blau, "Ionic liquids with ammonium cations as lubricants or additives," *Tribol. Lett.*, vol. 22, no. 3, pp. 207–214, 2006.
- [35] P. Iglesias, M. D. Bermúdez, F. J. Carrión, and G. Martínez-Nicolás, "Friction and wear of aluminum-steel contacts lubricated with ordered fluids-neutral and ionic liquid crystals as oil additives," *Wear*, vol. 256, pp. 386–392, Feb. 2004.
- [36] L. Weng, X. Liu, Y. Liang, and Q. Xue, "Effect of tetraalkylphosphonium based ionic liquids as lubricants on the tribological performance of a steel-on-steel system," *Tribol. Lett.*, vol. 26, pp. 11–17, Apr. 2007.
- [37] X. Liu, F. Zhou, Y. Liang, and W. Liu, "Tribological performance of phosphonium based ionic liquids for an aluminum-on-steel system and opinions on lubrication mechanism," *Wear*, vol. 261, pp. 1174–1179, Nov. 2006.
- [38] B. Yu *et al.*, "Oil-miscible and non-corrosive phosphonium-based ionic liquids as candidate lubricant additives," *Wear*, vol. 289, pp. 58–64, 2012.
- [39] A. Somers, P. Howlett, D. MacFarlane, and M. Forsyth, "A Review of Ionic Liquid Lubricants," *Lubricants*, vol. 1, no. 1, pp. 3–21, Jan. 2013.
- [40] E. V. Zaretsky, "Liquid lubrication in space," *Tribol. Int.*, vol. 23, no. 2, pp. 75–93, Apr. 1990.
- [41] S. Zhang, L. Hu, D. Qiao, D. Feng, and H. Wang, "Vacuum tribological performance of phosphonium-based ionic liquids as lubricants and lubricant additives of multialkylated cyclopentanes," *Tribol. Int.*, vol. 66, pp. 289–295, Oct. 2013.
- [42] A. E. Jiménez *et al.*, "Surface Coating from Phosphonate Ionic Liquid Electrolyte for the Enhancement of the Tribological Performance of Magnesium Alloy," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 19, pp. 10337–10347, May 2015.

- [43] Z. Song *et al.*, “Green Ionic Liquid Lubricants Prepared from Anti-Inflammatory Drug,” *Tribol. Lett.*, vol. 60, no. 3, p. 38, Dec. 2015.
- [44] P. Bandeira, J. Monteiro, A. M. Baptista, and F. D. Magalhães, “Tribological Performance of PTFE-based Coating Modified with Microencapsulated [HMIM][NTf2] Ionic Liquid,” *Tribol. Lett.*, vol. 59, no. 1, p. 13, Jul. 2015.
- [45] L. Mu *et al.*, “Non-corrosive green lubricants: strengthened lignin–[choline][amino acid] ionic liquids interaction via reciprocal hydrogen bonding,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 81, pp. 66067–66072, Jul. 2015.
- [46] M. Mahrova *et al.*, “Pyridinium based dicationic ionic liquids as base lubricants or lubricant additives,” *Tribol. Int.*, vol. 82, pp. 245–254, Feb. 2015.
- [47] Q. Lu, H. Wang, C. Ye, W. Liu, and Q. Xue, “Room temperature ionic liquid 1-ethyl-3-heximidazoliumbis(trifluoromethyl)-imide as lubricant for steel/steel contact,” *Tribol. Int.*, vol. 37, pp. 547–552, Jul. 2004.
- [48] L. Weng, X. Liu, Y. Liang, and Q. Xue, “Effect of tetraalkylphosphonium based ionic liquids as lubricants on the tribological performance of a steel-on-steel system,” *Tribol. Lett.*, vol. 26, pp. 11–17, Apr. 2007.
- [49] T. Espinosa, J. Sanes, and M.-D. Bermúdez, “New Alkylether–Thiazolium Room-Temperature Ionic Liquid Lubricants: Surface Interactions and Tribological Performance,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 28, pp. 18631–18639, Jul. 2016.
- [50] M. Fan *et al.*, “An Investigation on the Friction and Wear Properties of Perfluorooctane Sulfonate Ionic Liquids,” *Tribol. Lett.*, vol. 63, no. 1, p. 11, Jul. 2016.
- [51] Y. Shi and R. Larsson, “Non-corrosive and Biomaterials Protic Ionic Liquids with High Lubricating Performance,” *Tribol. Lett.*, vol. 63, no. 1, p. 1, Jul. 2016.
- [52] N. Saurín, I. Minami, J. Sanes, and M. D. Bermúdez, “Study of the effect of tribo-materials and surface finish on the lubricant performance of new halogen-free room temperature ionic liquids,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 366, pp. 464–474, Mar. 2016.
- [53] A. Hernández Battez, M. Bartolomé, D. Blanco, J. L. Viesca, A. Fernández-González, and R. González, “Phosphonium cation-based ionic liquids as neat lubricants: Physicochemical and tribological performance,” *Tribol. Int.*, vol. 95, pp. 118–131, Mar. 2016.
- [54] Z. Mu, X. Wang, S. Zhang, Y. Liang, M. Bao, and W. Liu, “Investigation of tribological behavior of Al-Si alloy against steel lubricated with ionic liquids of 1-diethylphosphonyl-1-n-propyl-3-alkylimidazolium tetrafluoroborate,” *J. Tribol.*, vol. 130, no. 3, 2008.
- [55] I. Otero, E. R. López, M. Reichelt, and J. Fernández, “Friction and anti-wear properties of two tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate ionic liquids as neat lubricants,” *Tribol. Int.*, vol. 70, pp. 104–111, Feb. 2014.
- [56] I. Otero, E. R. López, M. Reichelt, M. Villanueva, J. Salgado, and J. Fernández, “Ionic Liquids Based on Phosphonium Cations As Neat Lubricants or Lubricant Additives for a Steel/Steel Contact,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 15, pp. 13115–13128, Aug. 2014.
- [57] Y. Wang, Q. Yu, M. Cai, L. Shi, F. Zhou, and W. Liu, “Ibuprofen-Based Ionic Liquids as Additives for Enhancing the Lubricity and Antiwear of Water–Ethylene Glycol Liquid,” *Tribol. Lett.*, vol. 65, no. 2, 2017.
- [58] S. Kawada, K. Sato, S. Watanabe, and S. Sasaki, “Lubricating property of cyano-based ionic liquids against hard materials,” *J. Mech. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 12, pp. 5745–5750, Dec. 2017.
- [59] F. López-Sánchez, I. Otero, E. R. López, and J. Fernández, “Tribological Behavior of Two 1-Ethyl-3-methylimidazolium Alkyl Sulfates as Neat Lubricants for a Steel–Steel Contact,” *Tribol. Trans.*, vol. 60, no. 4, pp. 729–738, Jul. 2017.
- [60] M. R. O. Vega *et al.*, “Protic Ionic Liquids Used as Metal-Forming Green Lubricants for Aluminum: Effect of Anion Chain Length,” *Mater. Res.*, vol. 20, no. 3, pp. 675–687, Apr. 2017.
- [61] A. Arcifa, A. Rossi, and N. D. Spencer, “Adsorption and Tribochemical Factors Affecting the Lubrication of Silicon-Based Materials by (Fluorinated) Ionic Liquids,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 13, pp. 7259–7275, Apr. 2017.

- [62] M. D. Aviles *et al.*, "Self-lubricating, wear resistant protic ionic liquid-epoxy resin," *Express Polym. Lett.*, vol. 11, no. 3, pp. 219–229, 2017.
- [63] Q. Yu, Y. Wu, D. Li, M. Cai, F. Zhou, and W. Liu, "Supramolecular ionogel lubricants with imidazolium-based ionic liquids bearing the urea group as gelator," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 487, pp. 130–140, Feb. 2017.
- [64] D. Blanco, P. Oulego, D. Ramos, B. Fernández, and J. M. Cuetos, "Model-free kinetics applied to evaluate the long-term thermal stability of three [NTf₂] anion-based ionic liquids," *Thermochim. Acta*, vol. 656, pp. 70–84, Oct. 2017.
- [65] M. Dakkach *et al.*, "Viscosity-pressure dependence for nanostructured ionic liquids. Experimental values for butyltrimethylammonium and 1-butyl-3-methylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 121, pp. 27–38, Jun. 2018.
- [66] L. Matczak *et al.*, "Effect of cation nature on the lubricating and physicochemical properties of three ionic liquids," *Tribol. Int.*, vol. 124, pp. 23–33, Aug. 2018.
- [67] S. Zhang *et al.*, "The ecotoxicity and tribological properties of choline amino acid ionic liquid lubricants," *Tribol. Int.*, vol. 121, pp. 435–441, May 2018.
- [68] Y. Wang, G. Zhang, W. Wang, L. Si, and F. Liu, "Controlled friction behaviors of gradient porous Cu-Zn composites storing ionic liquids under electric field," *AIP Adv.*, vol. 8, no. 11, p. 115020, Nov. 2018.
- [69] M. R. Ortega Vega *et al.*, "Oleate-Based Protic Ionic Liquids As Lubricants for Aluminum 1100," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 57, no. 37, pp. 12386–12396, Sep. 2018.
- [70] S. Kawada, S. Watanabe, S. Sasaki, and M. Miyatake, "Evaluation of Friction Behavior and Surface Interactions of Cyano-Based Ionic Liquids under Different Sliding Contacts and High Vacuum Condition," *Lubricants*, vol. 6, no. 3, p. 69, Aug. 2018.
- [71] J. Lee *et al.*, "Friction and wear of Pd-rich amorphous alloy (Pd₄₃Cu₂₇Ni₁₀P₂₀) under dry and ionic liquid (IL) lubricated conditions," *Wear*, vol. 408–409, pp. 190–199, Aug. 2018.
- [72] T. Regueira, L. Lugo, M. J. P. Comuñas, and J. Fernández, "High Pressure Rheological Behavior of 1-Ethyl-3-methylimidazolium *n*-Hexylsulfate and Trihexyl(tetradecyl)phosphonium Tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 62, no. 9, pp. 2927–2936, Sep. 2017.
- [73] Q. Yu *et al.*, "Novel N–P-containing oil-soluble ionic liquids with excellent tribological and anti-corrosion performance," *Tribol. Int.*, vol. 132, pp. 118–129, Apr. 2019.
- [74] C. Sheng *et al.*, "Friction and Wear Behavior of 1-Octyl-3-methylimidazolium Lactate Ionic Liquid as Lubricant in Steel–Steel Contacts," *Tribol. Trans.*, vol. 62, no. 6, pp. 955–961, Nov. 2019.
- [75] J. Lee *et al.*, "Friction and Wear of Pd-Rich Amorphous Alloy (Pd₄₃Cu₂₇Ni₁₀P₂₀) with Ionic Liquid (IL) as Lubricant at High Temperatures," *Metals (Basel)*, vol. 9, no. 11, p. 1180, Nov. 2019.
- [76] N. Dörr *et al.*, "Five-Stage Selection Procedure of Ionic Liquids for Lubrication of Steel–Steel Contacts in Space Mechanisms," *Tribol. Lett.*, vol. 67, no. 3, p. 73, Sep. 2019.
- [77] R. González *et al.*, "Tribological performance of tributylmethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide as neat lubricant and as an additive in a polar oil," *Friction*, vol. 7, no. 3, pp. 282–288, Jun. 2019.
- [78] C. J. Reeves, A. Siddaiah, and P. L. Menezes, "Friction and Wear Behavior of Environmentally Friendly Ionic Liquids for Sustainability of Biolubricants," *J. Tribol.*, vol. 141, no. 5, May 2019.
- [79] M. Yan *et al.*, "Friction and wear properties of GLC and DLC coatings under ionic liquid lubrication," *Tribol. Int.*, vol. 143, p. 106067, Mar. 2020.
- [80] J. Qu *et al.*, "Antiwear Performance and Mechanism of an Oil-Miscible Ionic Liquid as a Lubricant Additive," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 2, pp. 997–1002, Feb. 2012.
- [81] J. Qu, P. J. Blau, S. Dai, H. Luo, and H. M. Meyer III, "Ionic Liquids as Novel Lubricants and Additives for Diesel Engine Applications," *Tribol. Lett.*, vol. 35, no. 3, pp. 181–189, 2009.

- [82] K. Mistry, M. F. Fox, and M. Priest, "Lubrication of an electroplated nickel matrix silicon carbide coated eutectic aluminium-silicon alloy automotive cylinder bore with an ionic liquid as a lubricant additive," *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J J. Eng. Tribol.*, vol. 223, no. 3, pp. 563–569, 2009.
- [83] R. Lu, H. Nanao, K. Kobayashi, T. Kubo, and S. Mori, "Effect of lubricant additives on tribochemical decomposition of hydrocarbon oil on nascent steel surfaces," *J. Japan Pet. Inst.*, vol. 53, no. 1, pp. 55–60, 2010.
- [84] A. Schneider, J. Brenner, C. Tomastik, and F. Franek, "Capacity of selected ionic liquids as alternative EP/AW additive," *Lubr. Sci.*, vol. 22, no. 6–7, pp. 215–223, 2010.
- [85] A.-E. Jiménez and M.-D. Bermúdez, "Imidazolium ionic liquids as additives of the synthetic ester propylene glycol dioleate in aluminium-steel lubrication," *Wear*, vol. 265, no. 5–6, pp. 787–798, 2008.
- [86] M. Yao, Y. Liang, Y. Xia, and F. Zhou, "Bisimidazolium ionic liquids as the high-performance antiwear additives in poly(ethylene glycol) for steel-steel contacts," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 1, no. 2, pp. 467–471, 2009.
- [87] M. Cai, Y. Liang, M. Yao, Y. Xia, F. Zhou, and W. Liu, "Imidazolium ionic liquids as antiwear and antioxidant additive in poly(ethylene glycol) for steel/steel contacts," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 3, pp. 870–876, 2010.
- [88] J. Qu *et al.*, "Antiwear performance and mechanism of an oil-miscible ionic liquid as a lubricant additive," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 2, pp. 997–1002, 2012.
- [89] Y. Zhou and J. Qu, "Ionic Liquids as Lubricant Additives: A Review," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 4, pp. 3209–3222, Feb. 2017.
- [90] P. Iglesias, M. D. Bermúdez, F. J. Carrión, and G. Martínez-Nicolás, "Friction and wear of aluminium-steel contacts lubricated with ordered fluids-neutral and ionic liquid crystals as oil additives," *Wear*, vol. 256, no. 3–4, pp. 386–392, 2004.
- [91] M. Kronberger, V. Pejaković, C. Gabler, and M. Kalin, "How anion and cation species influence the tribology of a green lubricant based on ionic liquids," *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J J. Eng. Tribol.*, vol. 226, no. 11, pp. 933–951, 2012.
- [92] V. Pejaković, M. Kronberger, M. Mahrova, M. Vilas, E. Tojo, and M. Kalin, "Pyrrolidinium sulfate and ammonium sulfate ionic liquids as lubricant additives for steel/steel contact lubrication," *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J J. Eng. Tribol.*, vol. 226, no. 11, pp. 923–932, 2012.
- [93] D. Blanco, A. H. Battez, J. L. Viesca, R. González, and A. Fernández-González, "Lubrication of CrN coating with ethyl-dimethyl-2-methoxyethylammonium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate ionic liquid as additive to PAO 6," *Tribol. Lett.*, vol. 41, no. 1, pp. 295–302, 2011.
- [94] D. Blanco, R. González, A. Hernández Battez, J. L. Viesca, and A. Fernández-González, "Use of ethyl-dimethyl-2-methoxyethylammonium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate as base oil additive in the lubrication of TiN PVD coating," *Tribol. Int.*, vol. 44, no. 5, pp. 645–650, 2011.
- [95] R. González, A. H. Battez, J. L. Viesca, A. Higuera-Garrido, and A. Fernández-González, "Lubrication of DLC Coatings with Two Tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate Anion-Based Ionic Liquids," *Tribol. Trans.*, vol. 56, no. 5, pp. 887–895, Sep. 2013.
- [96] J. L. Viesca *et al.*, "FAP- anion ionic liquids used in the lubrication of a steel-steel contact," *Tribol. Lett.*, vol. 52, no. 3, pp. 431–437, 2013.
- [97] A. Hernández Battez, R. González, J. L. Viesca, A. Fernández-González, and M. Hadfield, "Lubrication of PVD coatings with ethyl-dimethyl-2-methoxyethylammonium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate," *Tribol. Int.*, vol. 58, pp. 71–78, Feb. 2013.
- [98] A. E. Jiménez, M. D. Bermúdez, F. J. Carrión, and G. Martínez-Nicolás, "Room temperature ionic liquids as lubricant additives in steel-aluminium contacts: Influence of sliding velocity, normal load and temperature," *Wear*, vol. 261, no. 3–4, pp. 347–359, 2006.

- [99] A. H. Battez, R. González, J. L. Viesca, D. Blanco, E. Asedegbega, and A. Osorio, "Tribological behaviour of two imidazolium ionic liquids as lubricant additives for steel/steel contacts," *Wear*, vol. 266, no. 11–12, pp. 1224–1228, 2009.
- [100] C. Zhang, S. Zhang, L. Yu, P. Zhang, Z. Zhang, and Z. Wu, "Tribological Behavior of 1-Methyl-3-Hexadecylimidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquid Crystal as a Neat Lubricant and as an Additive of Liquid Paraffin," *Tribol. Lett.*, vol. 46, Apr. 2012.
- [101] A.-E. Jiménez and M.-D. Bermúdez, "Short alkyl chain imidazolium ionic liquid additives in lubrication of three aluminium alloys with synthetic ester oil," *Tribol. - Mater. Surfaces Interfaces*, vol. 6, no. 3, pp. 109–115, 2012.
- [102] J. Qu, P. J. Blau, S. Dai, H. Luo, and H. M. Meyer, "Ionic Liquids as Novel Lubricants and Additives for Diesel Engine Applications," *Tribol. Lett.*, vol. 35, no. 3, pp. 181–189, Sep. 2009.
- [103] J. Sanes, F. J. Carrión, A. E. Jiménez, and M. D. Bermúdez, "Influence of temperature on PA 6-steel contacts in the presence of an ionic liquid lubricant," *Wear*, vol. 263, no. 1-6 SPEC. ISS., pp. 658–662, 2007.
- [104] R. González, A. Hernández Battez, D. Blanco, J. L. Viesca, and A. Fernández-González, "Lubrication of TiN, CrN and DLC PVD coatings with 1-butyl-1-methylpyrrolidinium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate," *Tribol. Lett.*, vol. 40, no. 2, pp. 269–277, 2010.
- [105] J. L. Viesca *et al.*, "FAP- Anion Ionic Liquids Used in the Lubrication of a Steel-Steel Contact," *Tribol. Lett.*, vol. 52, no. 3, pp. 431–437, Dec. 2013.
- [106] B. Khemchandani, A. Somers, P. Howlett, A. K. Jaiswal, E. Sayanna, and M. Forsyth, "A biocompatible ionic liquid as an antiwear additive for biodegradable lubricants," *Tribol. Int.*, vol. 77, pp. 171–177, 2014.
- [107] V. Sharma, N. Dörr, and P. Aswath, "Chemical-Mechanical Properties of Tribofilms and its Relation to Ionic Liquid Chemistry," *RSC Adv.*, vol. 6, Feb. 2016.
- [108] A. Westerholt *et al.*, "Halide-Free Synthesis and Tribological Performance of Oil-Miscible Ammonium and Phosphonium-Based Ionic Liquids," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 3, no. 5, pp. 797–808, May 2015.
- [109] J. Qu *et al.*, "Comparison of an oil-miscible ionic liquid and ZDDP as a lubricant anti-wear additive," *Tribol. Int.*, vol. 71, pp. 88–97, 2014.
- [110] Z. Cai, H. Meyer III, C. Ma, M. Chi, H. Luo, and J. Qu, "Comparison of the tribological behavior of steel-steel and Si₃N₄-steel contacts in lubricants with ZDDP or ionic liquid," *Wear*, vol. 319, pp. 172–183, Nov. 2014.
- [111] W. C. Barnhill *et al.*, "Phosphonium-organophosphate ionic liquids as lubricant additives: Effects of cation structure on physicochemical and tribological characteristics," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 24, pp. 22585–22593, 2014.
- [112] M. Anand, M. Hadfield, J. L. Viesca, B. Thomas, A. Hernández Battez, and S. Austen, "Ionic liquids as tribological performance improving additive for in-service and used fully-formulated diesel engine lubricants," *Wear*, vol. 334–335, pp. 67–74, 2015.
- [113] J. Qu *et al.*, "Synergistic Effects between Phosphonium-Alkylphosphate Ionic Liquids and Zinc Dialkyldithiophosphate (ZDDP) as Lubricant Additives," *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 32, pp. 4767–4774, 2015.
- [114] Y. Zhou, D. Leonard, H. Meyer III, H. Luo, and J. Qu, "Does the Use of Diamond-Like Carbon Coating and Organophosphate Lubricant Additive Together Cause Excessive Tribochemical Material Removal?," *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 2, Aug. 2015.
- [115] J. Qu, H. Meyer III, Z. Cai, C. Ma, and H. Luo, "Characterization of ZDDP and ionic liquid tribofilms on non-metallic coatings providing insights of tribofilm formation mechanisms," *Wear*, vol. 332–333, pp. 1273–1285, May 2015.
- [116] R. González, M. Bartolomé, D. Blanco, J. L. Viesca, A. Fernández-González, and A. H. Battez, "Effectiveness of phosphonium cation-based ionic liquids as lubricant additive," *Tribol. Int.*, vol. 98, pp. 82–93, 2016.
- [117] A. Khan, R. Gusain, M. Sahai, and O. P. Khatri, "Fatty acids-derived protic ionic liquids as lubricant additive to synthetic lube base oil for enhancement of tribological properties," *J. Mol. Liq.*, vol. 293, p. 111444, Nov. 2019.

- [118] H. Li, A. Somers, P. Howlett, M. Rutland, M. Forsyth, and R. Atkin, "Addition of low concentrations of an ionic liquid to a base oil reduces friction over multiple length scales: A combined nano- and macrotribology investigation," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, Feb. 2016.
- [119] A. Khan, R. Gusain, M. Sahai, and O. P. Khatri, "Fatty acids-derived protic ionic liquids as lubricant additive to synthetic lube base oil for enhancement of tribological properties," *J. Mol. Liq.*, 2019.
- [120] A. E. Somers, B. Khemchandani, P. C. Howlett, J. Sun, D. R. Macfarlane, and M. Forsyth, "Ionic liquids as antiwear additives in base oils: Influence of structure on miscibility and antiwear performance for steel on aluminum," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 22, pp. 11544–11553, 2013.
- [121] Y. Zhou, J. Dyck, T. Graham, H. Luo, D. Leonard, and J. Qu, "Ionic Liquids Composed of Phosphonium Cations and Organophosphate, Carboxylate, and Sulfonate Anions as Lubricant Anti-Wear Additives.," *Langmuir*, vol. 30, Oct. 2014.
- [122] J. Grace, S. Vysochanska, J. Lodge, and P. Iglesias, "Ionic Liquids as Additives of Coffee Bean Oil in Steel-Steel Contacts," *Lubricants*, vol. 3, pp. 637–649, Oct. 2015.
- [123] W. Barnhill *et al.*, "Tribological Bench and Engine Dynamometer Tests of a Low Viscosity SAE 0W-16 Engine Oil Using a Combination of Ionic Liquid and ZDDP as Antiwear Additives," *Front. Mech. Eng.*, vol. 1, Sep. 2015.
- [124] W. Guo, Y. Zhou, X. Sang, D. N. Leonard, J. Qu, and J. D. Poplawsky, "Atom Probe Tomography Unveils Formation Mechanisms of Wear-Protective Tribofilms by ZDDP, Ionic Liquid, and Their Combination," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 27, pp. 23152–23163, Jul. 2017.
- [125] R. González, J. L. Viesca, A. H. Battez, M. Hadfield, A. Fernández-González, and M. Bartolomé, "Two phosphonium cation-based ionic liquids as lubricant additive to a polyalphaolefin base oil," *J. Mol. Liq.*, vol. 293, Nov. 2019.
- [126] P. Oulego, D. Blanco, D. Ramos, J. L. Viesca, M. Díaz, and A. Hernández Battez, "Environmental properties of phosphonium, imidazolium and ammonium cation-based ionic liquids as potential lubricant additives," *J. Mol. Liq.*, 2018.
- [127] S. Cowie, P. K. Cooper, R. Atkin, and H. Li, "Nanotribology of Ionic Liquids as Lubricant Additives for Alumina Surfaces," *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 51, pp. 28348–28353, Dec. 2017.
- [128] I. Del Sol, A. J. Gámez, A. Rivero, and P. Iglesias, "Tribological performance of ionic liquids as additives of water-based cutting fluids," *Wear*, vol. 426–427, pp. 845–852, Apr. 2019.
- [129] M. Fan, D. Yang, X. Wang, W. Liu, and H. Fu, "DOSS – Based QAILs: As Both Neat Lubricants and Lubricant Additives with Excellent Tribological Properties and Good Detergency," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, pp. 17952–17960, Nov. 2014.
- [130] R. Gusain, R. Singh, K. L. N. Sivakumar, and O. P. Khatri, "Halogen-free imidazolium/ammonium-bis(salicylato)borate ionic liquids as high performance lubricant additives," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 3, pp. 1293–1301, 2014.
- [131] X. Fu, L. Sun, X. Zhou, Z. Li, and T. Ren, "Tribological Study of Oil-Miscible Quaternary Ammonium Phosphites Ionic Liquids as Lubricant Additives in PAO," *Tribol. Lett.*, vol. 60, Nov. 2015.
- [132] D. Qiao, H. Wang, and D. Feng, "Tribological performance and mechanism of phosphate ionic liquids as additives in three base oils for steel-on-aluminum contact," *Tribol. Lett.*, vol. 55, no. 3, pp. 517–531, 2014.
- [133] W. C. Barnhill *et al.*, "Tertiary and Quaternary Ammonium-Phosphate Ionic Liquids as Lubricant Additives," *Tribol. Lett.*, vol. 63, no. 2, p. 22, Aug. 2016.
- [134] R. Gusain and O. P. Khatri, "Halogen-free ionic liquids: Effect of chelated orthoborate anion structure on their lubrication properties," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 32, pp. 25287–25294, 2015.
- [135] R. Gusain, S. Dhingra, and O. P. Khatri, "Fatty-Acid-Constituted Halogen-Free Ionic Liquids as Renewable, Environmentally Friendly, and High-Performance Lubricant Additives," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 55, no. 4, pp. 856–865, Feb. 2016.

- [136] A. Khan, R. Gusain, and O. P. Khatri, "Organophosphate anion based low viscosity ionic liquids as oil-miscible additives for lubrication enhancement," *J. Mol. Liq.*, vol. 272, pp. 430–438, Dec. 2018.
- [137] G. Zheng, T. Ding, Y. Huang, L. Zheng, and T. Ren, "Fatty acid based phosphite ionic liquids as multifunctional lubricant additives in mineral oil and refined vegetable oil," *Tribol. Int.*, vol. 123, pp. 316–324, Jul. 2018.
- [138] T. Espinosa, J. Sanes, A.-E. Jiménez, and M.-D. Bermúdez, "Protic ammonium carboxylate ionic liquid lubricants of OFHC copper," *Wear*, vol. 303, no. 1–2, pp. 495–509, 2013.
- [139] M. D. Avilés, F. J. Carrión, J. Sanes, and M. D. Bermúdez, "Effects of protic ionic liquid crystal additives on the water-lubricated sliding wear and friction of sapphire against stainless steel," *Wear*, 2018.
- [140] R. Gusain, P. Gupta, S. Saran, and O. P. Khatri, "Halogen-Free Bis(imidazolium)/Bis(ammonium)-Di[bis(salicylato)borate] Ionic Liquids As Energy-Efficient and Environmentally Friendly Lubricant Additives," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 17, pp. 15318–15328, Sep. 2014.
- [141] A. S. Abdul Sani, E. A. Rahim, and S. Samion, "Tribological performance of modified jatropha oil containing oil-miscible ionic liquid for machining applications," *J. Mech. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 12, pp. 5675–5685, Dec. 2017.
- [142] G. Zheng *et al.*, "Tribological properties and surface interaction of novel water-soluble ionic liquid in water-glycol," *Tribol. Int.*, vol. 116, pp. 440–448, Dec. 2017.
- [143] G. Zheng, T. Ding, Y. Huang, L. Zheng, and T. Ren, "Fatty acid based phosphite ionic liquids as multifunctional lubricant additives in mineral oil and refined vegetable oil," *Tribol. Int.*, vol. 123, pp. 316–324, Jul. 2018.
- [144] A. P. Bapat, R. Erck, B. T. Seymour, B. Zhao, and L. Cosimbescu, "Lipophilic polymethacrylate ionic liquids as lubricant additives," *Eur. Polym. J.*, 2018.
- [145] A. Patel, H. Guo, and P. Iglesias, "Study of the Lubricating Ability of Protic Ionic Liquid on an Aluminum–Steel Contact," *Lubricants*, vol. 6, no. 3, p. 66, Jul. 2018.
- [146] R. González *et al.*, "Tribological performance of tributylmethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide as neat lubricant and as an additive in a polar oil," *Friction*, vol. 7, no. 3, pp. 282–288, Jun. 2019.
- [147] D. Jiang, L. Hu, and D. Feng, "Tribological properties of crown-type phosphate ionic liquid as additive in poly(ethylene glycol) for steel/steel contacts," *Ind. Lubr. Tribol.*, vol. 65, Apr. 2013.
- [148] D. Jiang, L. Hu, and D. Feng, "Tribological properties of crown-type phosphate ionic liquids as lubricating additives in rapeseed oils," *Lubr. Sci.*, vol. 25, Apr. 2013.
- [149] M. Cai, Y. Liang, F. Zhou, and W. Liu, "A novel imidazolium salt with antioxidation and anticorrosion dual functionalities as the additive in poly(ethylene glycol) for steel/steel contacts," *Wear*, vol. 306, no. 1–2, pp. 197–208, Aug. 2013.
- [150] V. Pejaković, C. Tomastik, N. Dörr, and M. Kalin, "Influence of concentration and anion alkyl chain length on tribological properties of imidazolium sulfate ionic liquids as additives to glycerol in steel-steel contact lubrication," *Tribol. Int.*, vol. 97, pp. 234–243, 2016.
- [151] S. Qian, X. Chen, Liguu liu, and Q. Li, "Tribological Properties of the Castor Oil Affected by the Additive of the Ionic Liquid [HMIM]BF₄," *J. Tribol.*, vol. 138, Jul. 2015.
- [152] L. Zhu, Q. Zhao, X. Wu, G. Zhao, and X. Wang, "A novel phosphate ionic liquid plays dual role in synthetic ester oil: From synthetic catalyst to anti-wear additive," *Tribol. Int.*, vol. 97, pp. 192–199, 2016.
- [153] R. Monge *et al.*, "Ionic liquids as an additive in fully formulated wind turbine gearbox oils," *Wear*, vol. 328, pp. 50–63, Apr. 2015.
- [154] C. M. C. G. Fernandes *et al.*, "Torque loss and wear of FZG gears lubricated with wind turbine gear oils using an ionic liquid as additive," *Tribol. Int.*, vol. 90, pp. 306–314, Oct. 2015.

- [155] Z. Song, M. Cai, Y. Liang, M. Fan, F. Zhou, and W. Liu, "In situ preparation of anti-corrosion ionic liquids as the lubricant additives in multiply-alkylated cyclopentanes," *RSC Adv.*, vol. 3, no. 44, pp. 21715–21721, 2013.
- [156] Z. Song, M. Fan, Y. Liang, F. Zhou, and W. Liu, "Lithium-based ionic liquids: In situ-formed lubricant additive only by blending," *Tribol. Lett.*, vol. 49, no. 1, pp. 127–133, Jan. 2013.
- [157] A. M.S., P. K. Khatri, and S. L. Jain, "Synthesis and evaluation of bio-compatible cholinium amino acid ionic liquids for lubrication applications," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 64, pp. 420–429, Aug. 2018.
- [158] R. Monge *et al.*, "Ionic liquids as an additive in fully formulated wind turbine gearbox oils," *Wear*, vol. 328–329, pp. 50–63, 2015.
- [159] V. Sharma, C. Gabler, N. Doerr, and P. B. Aswath, "Mechanism of tribofilm formation with P and S containing ionic liquids," *Tribol. Int.*, vol. 92, pp. 353–364, 2015.
- [160] P. Nagendramma, P. K. Khatri, G. D. Thakre, and S. L. Jain, "Lubrication capabilities of amino acid based ionic liquids as green bio-lubricant additives," *J. Mol. Liq.*, vol. 244, pp. 219–225, Oct. 2017.
- [161] Z. Mou, B. Wang, H. Lu, S. Dai, and Z. Huang, "Synthesis of poly(ionic liquid)s brush-grafted carbon dots for high-performance lubricant additives of polyethylene glycol," *Carbon N. Y.*, vol. 154, pp. 301–312, Dec. 2019.
- [162] S. Keshavarz, M. R. Naimi-Jamal, Y. Izadmanesh, and M. G. Dekamin, "Synthesis of ionic liquids with multifunctional tribological properties as excellent single-component package additives for turbine oils," *Lubr. Sci.*, vol. 31, no. 7, pp. 311–320, Nov. 2019.
- [163] P. K. Khatri, A. M.S., G. D. Thakre, and S. L. Jain, "Synthesis and tribological behavior of fatty acid constituted tetramethylguanidinium (TMG) ionic liquids for a steel/steel contact," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 91, pp. 208–217, Oct. 2018.
- [164] K. Jr, W. Morales, V. Koch, D. Valco, R. Richard, and N. Hanks, "Evaluation of Vapor Pressure and Ultra-High Vacuum Tribological Properties of Ionic Liquids," *Tribol. Trans.*, vol. 54, pp. 911–919, Nov. 2011.
- [165] M. Palacio and B. Bhushan, "A review of ionic liquids for green molecular lubrication in nanotechnology," *Tribol. Lett.*, vol. 40, no. 2, pp. 247–268, 2010.
- [166] M. Smiglak, A. Metlen, and R. D. Rogers, "Second Evolution of Ionic Liquids: From Solvents & Separations to Advanced materials energetic example," *Acc. Chem. Res.*, vol. 40, no. 11, pp. 1182–1192, 2007.
- [167] A.-E. Jiménez and M.-D. Bermúdez, "Imidazolium ionic liquids as additives of the synthetic ester propylene glycol dioleate in aluminium–steel lubrication," *Wear*, vol. 265, no. 5, pp. 787–798, Aug. 2008.
- [168] H. Arora and P. M. Cann, "Lubricant film formation properties of alkyl imidazolium tetrafluoroborate and hexafluorophosphate ionic liquids," *Tribol. Int.*, vol. 43, no. 10, pp. 1908–1916, Oct. 2010.
- [169] D. Parmentier, S. J. Metz, and M. C. Kroon, "Tetraalkylammonium oleate and linoleate based ionic liquids: promising extractants for metal salts," *Green Chem.*, vol. 15, no. 1, pp. 205–209, 2013.
- [170] M. D. Bermúdez, "Introduction to the ionic liquids special issue," *Tribology Letters*, vol. 40, no. 2, p. 213, Nov-2010.
- [171] E. W. Rice, L. Bridgewater, American Public Health Association., American Water Works Association., and Water Environment Federation., *Standard methods for the examination of water and wastewater*. American Public Health Association, 2012.
- [172] "Water Quality – Determination of the Inhibitory Effect of Water Samples on the Light Emission of *Vibrio fischeri* (Luminescent Bacteria Test)," 2007.
- [173] M. V. S. Oliveira *et al.*, "(Eco)toxicity and biodegradability of protic ionic liquids," *Chemosphere*, vol. 147, pp. 460–466, Mar. 2016.
- [174] K. C. Thompson, K. Wadhia, and A. P. Loibner, "Environmental Toxicity Testing," *Environ. Toxic. Test.*, 2005.
- [175] S.-C. Chang *et al.*, "Toxicity Evaluation of Fly Ash by Microtox®," *Aerosol Air Qual. Res.*, vol. 13, no. 3, pp. 1002–1008, 2013.

- [176] M. Kalin and M. Polajnar, "The effect of wetting and surface energy on the friction and slip in oil-lubricated contacts," *Tribol. Lett.*, vol. 52, no. 2, pp. 185–194, 2013.
- [177] M. Kalin and M. Polajnar, "The wetting of steel, DLC coatings, ceramics and polymers with oils and water: The importance and correlations of surface energy, surface tension, contact angle and spreading," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 293, pp. 97–108, 2014.
- [178] M. Kalin and M. Polajnar, "The correlation between the surface energy, the contact angle and the spreading parameter, and their relevance for the wetting behaviour of DLC with lubricating oils," *Tribol. Int.*, vol. 66, pp. 225–233, 2013.
- [179] D. Blanco, M. Bartolomé, B. Ramajo, J. L. Viesca, R. González, and A. Hernández Battez, "Wetting Properties of Seven Phosphonium Cation-Based Ionic Liquids," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 55, no. 36, pp. 9594–9602, 2016.
- [180] D. Blanco, J. L. Viesca, M. T. Mallada, B. Ramajo, R. González, and A. H. Battez, "Wettability and corrosion of [NTf₂] anion-based ionic liquids on steel and PVD (TiN, CrN, ZrN) coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 302, pp. 13–21, 2016.
- [181] P. Kilaru, G. A. Baker, and P. Scovazzo, "Density and surface tension measurements of imidazolium-, quaternary phosphonium-, and ammonium-based room-temperature ionic liquids: Data and correlations," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 52, no. 6, pp. 2306–2314, 2007.
- [182] F. M. Fowkes, "Attractive forces at interfaces," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 56, no. 12, pp. 40–52, 1964.
- [183] M. Poleski, J. Luczak, R. Aranowski, and C. Jungnickel, "Wetting of surfaces with ionic liquids," *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, vol. 49, no. 1, pp. 277–286, 2013.
- [184] M. Zenkiewicz, "Methods for the calculation of surface free energy of solids," *JAMME*, vol. 24, no. 1, pp. 137–145, 2007.
- [185] M. Kalin and M. Polajnar, "The correlation between the surface energy, the contact angle and the spreading parameter, and their relevance for the wetting behaviour of DLC with lubricating oils," *Tribol. Int.*, vol. 66, pp. 225–233, 2013.
- [186] M. Kalin and M. Polajnar, "The effect of wetting and surface energy on the friction and slip in oil-lubricated contacts," *Tribol. Lett.*, vol. 52, no. 2, pp. 185–194, 2013.
- [187] M. Kalin and M. Polajnar, "The wetting of steel, DLC coatings, ceramics and polymers with oils and water: The importance and correlations of surface energy, surface tension, contact angle and spreading," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 293, pp. 97–108, 2014.
- [188] A. Cambiella, J. M. Benito, C. Pazos, J. Coca, A. Hernández, and J. E. Fernández, "Formulation of emulsifiable cutting fluids and extreme pressure behaviour," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 184, no. 1–3, pp. 139–145, 2007.
- [189] T. F. Tadros and B. Vincent, "Encyclopedia of Emulsion Technology," *Encycl. Emuls. Technol.*, 1983.
- [190] M. G. Cabezas, A. Bateni, J. M. Montanero, and A. W. Neumann, "Determination of surface tension and contact angle from the shapes of axisymmetric fluid interfaces without use of apex coordinates," *Langmuir*, vol. 22, no. 24, pp. 10053–10060, 2006.
- [191] R. Kapadia, R. Glyde, and Y. Wu, "In situ observation of phosphorous and non-phosphorous antiwear films using a mini traction machine with spacer layer image mapping," *Tribol. Int.*, vol. 40, no. 10-12 SPEC. ISS., pp. 1667–1679, 2007.
- [192] A. Khan, R. Gusain, and O. P. Khatri, "Organophosphate anion based low viscosity ionic liquids as oil-miscible additives for lubrication enhancement," *J. Mol. Liq.*, vol. 272, pp. 430–438, 2018.
- [193] G. Socrates, "No Title," *Infrared Charact. Gr. Freq.*, 1994.
- [194] C. H. Sern, C. Y. May, Z. Zakaria, and R. Daik, "Synthesis of palmitic acid-based esters and their effect on the pour point of palm oil methyl esters," *J. Oil Palm Res.*, vol. 20, no. DECEMBER, pp. 542–547, 2008.
- [195] P. T. Anastas, P. Wasserscheid, and A. Stark, "Green Solvents, Ionic Liquids," *Handb. Green Chem.*, vol. 6, 2013.

- [196] P. Oulego, D. Blanco, D. Ramos, J. L. Viesca, M. Díaz, and A. Hernández Battez, "Environmental properties of phosphonium, imidazolium and ammonium cation-based ionic liquids as potential lubricant additives," *J. Mol. Liq.*, vol. 272, pp. 937–947, Dec. 2018.
- [197] N. Gathergood, M. T. Garcia, and P. J. Scammells, "Biodegradable ionic liquids: Part I. Concept, preliminary targets and evaluation," *Green Chem.*, vol. 6, no. 3, pp. 166–175, 2004.
- [198] D. J. Couling, R. J. Bernot, K. M. Docherty, J. K. Dixon, and E. J. Maginn, "Assessing the factors responsible for ionic liquid toxicity to aquatic organisms via quantitative structure-property relationship modeling," *Green Chem.*, vol. 8, no. 1, pp. 82–90, 2006.
- [199] S. Stolte *et al.*, "Effects of different head groups and functionalised side chains on the aquatic toxicity of ionic liquids," *Green Chem.*, vol. 9, no. 11, pp. 1170–1179, 2007.
- [200] P. Oulego, D. Blanco, D. Ramos, J. L. Viesca, M. Díaz, and A. Hernández Battez, "Environmental properties of phosphonium, imidazolium and ammonium cation-based ionic liquids as potential lubricant additives," *J. Mol. Liq.*, vol. 272, pp. 937–947, Dec. 2018.
- [201] R. Gusain, S. Panda, P. S. Bakshi, R. L. Gardas, and O. P. Khatri, "Thermophysical properties of trioctylalkylammonium bis(salicylato)borate ionic liquids: Effect of alkyl chain length," *J. Mol. Liq.*, vol. 269, pp. 540–546, Nov. 2018.
- [202] N. Saurín, I. Minami, J. Sanes, and M. D. Bermúdez, "Study of the effect of tribo-materials and surface finish on the lubricant performance of new halogen-free room temperature ionic liquids," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 366, pp. 464–474, Mar. 2016.
- [203] C. J. Reeves, P. L. Menezes, T.-C. Jen, and M. R. Lovell, "The influence of fatty acids on tribological and thermal properties of natural oils as sustainable biolubricants," *Tribol. Int.*, vol. 90, pp. 123–134, 2015.
- [204] A. Khan, R. Gusain, and O. P. Khatri, "Organophosphate anion based low viscosity ionic liquids as oil-miscible additives for lubrication enhancement," *J. Mol. Liq.*, vol. 272, pp. 430–438, Dec. 2018.
- [205] H. F. D. Almeida *et al.*, "Cation alkyl side chain length and symmetry effects on the surface tension of ionic liquids," *Langmuir*, vol. 30, no. 22, pp. 6408–6418, 2014.
- [206] H. Li, F. Endres, and R. Atkin, "Effect of alkyl chain length and anion species on the interfacial nanostructure of ionic liquids at the Au(111)–ionic liquid interface as a function of potential," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 35, p. 14624, 2013.
- [207] I. Langmuir, "Forces near the surfaces of molecules," *Chem. Rev.*, vol. 6, no. 4, pp. 451–479, 1930.
- [208] M. Tariq, M. G. Freire, B. Saramago, J. A. P. Coutinho, J. N. C. Lopes, and L. P. N. Rebelo, "Surface tension of ionic liquids and ionic liquid solutions," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 2, pp. 829–868, 2012.
- [209] C.-C. Sun, S.-C. Lee, W.-C. Hwang, J.-S. Hwang, I.-T. Tang, and Y.-S. Fu, "Surface free energy of alloy nitride coatings deposited using closed field unbalanced magnetron sputter ion plating," *Mater. Trans.*, vol. 47, no. 10, pp. 2533–2539, 2006.
- [210] E. Lugscheider and K. Bobzin, "The influence on surface free energy of PVD-coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 142–144, pp. 755–760, 2001.
- [211] J. Restolho, J. L. Mata, and B. Saramago, "On the interfacial behavior of ionic liquids: Surface tensions and contact angles," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 340, no. 1, pp. 82–86, 2009.
- [212] J. Restolho, J. L. Mata, and B. Saramago, "Choline based ionic liquids: Interfacial properties of RTILs with strong hydrogen bonding," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 322–323, pp. 142–147, 2012.
- [213] G. Tiago, J. Restolho, A. Forte, R. Colaço, L. C. Branco, and B. Saramago, "Novel ionic liquids for interfacial and tribological applications," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 472, pp. 1–8, 2015.
- [214] R. Gusain, S. Dhingra, and O. P. Khatri, "Fatty-Acid-Constituted Halogen-Free Ionic Liquids as Renewable, Environmentally Friendly, and High-Performance Lubricant Additives," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 55, no. 4, pp. 856–865, 2016.

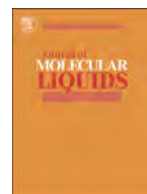
- [215] R. Gusain, P. S. Bakshi, S. Panda, O. P. Sharma, R. Gardas, and O. P. Khatri, "Physicochemical and tribophysical properties of trioctylalkylammonium bis(salicylato)borate (N888n-BScB) ionic liquids: Effect of alkyl chain length," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 9, pp. 6433–6442, 2017.
- [216] R. Canyook, P. Seubsom, J. Sang-ngean, T. Trirujirapapong, and K. Taweessup, "Influences of sealing solutions on anodized layer properties of 7075 aluminium alloy," *Mater. Today Proc.*, vol. 5, no. 3, pp. 9483–9488, 2018.
- [217] M. C. Squarzialupi, G. P. Bernardini, V. Faso, A. Atrei, and G. Rovida, "Characterisation by XPS of the corrosion patina formed on bronze surfaces," *J. Cult. Herit.*, vol. 3, no. 3, pp. 199–204, Jul. 2002.
- [218] S. Equey, A. Houriet, and S. Mischler, "Wear and frictional mechanisms of copper-based bearing alloys," *Wear*, vol. 273, no. 1, pp. 9–16, Nov. 2011.
- [219] T. Mayer, "Black spots on carbon steel after contact to lubricating oil with extreme pressure additives: an XPS study," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 179, no. 1–4, pp. 257–262, Jul. 2001.
- [220] F. Mangolini, A. Rossi, and N. D. Spencer, "Influence of metallic and oxidized iron/steel on the reactivity of triphenyl phosphorothionate in oil solution," *Tribol. Int.*, vol. 44, no. 6, pp. 670–683, Jun. 2011.
- [221] H. Tian, C. Wang, M. Guo, Z. Tang, S. Wei, and B. Xu, "Influence of Ni and Cr on the high-temperature wear resistance of FeNiCrAl coatings," *Results Phys.*, vol. 12, pp. 959–969, Mar. 2019.
- [222] D. Blanco, P. Oulego, D. Ramos, B. Fernández, and J. M. Cuetos, "Model-free kinetics applied to evaluate the long-term thermal stability of three [NTf₂]⁻ anion-based ionic liquids," *Thermochim. Acta*, vol. 656, pp. 70–84, Oct. 2017.
- [223] "XPS Interpretation of Oxygen." [Online]. Available: <https://xpssimplified.com/elements/oxygen.php>. [Accessed: 05-Nov-2019].

6 ARTÍCULOS PUBLICADOS EN REVISTA Y FACTOR DE IMPACTO

El documento de esta tesis recoge los trabajos publicados en los siguientes artículos:

1. A. H. Battez, **N. Rivera**, D. Blanco, P. Oulego, J. L. Viesca, and R. González, “Physicochemical, traction and tribofilm formation properties of three octanoate-, laureate- and palmitate-anion based ionic liquids” *J. Mol. Liq.*, vol. 284, pp. 639–646, April 2019. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.050>
2. D. Blanco, **N. Rivera**, P. Oulego, M. Díaz, R. González and A. H. Battez, “Novel fatty acid anion-based ionic liquids: Contact angle, surface tension, polarity fraction and spreading parameter” *J. Mol. Liq.*, vol. 288, pp. 110995, May 2019. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.110995>
3. **N. Rivera**, D. Blanco, J. L. Viesca, A. Fernández-González, R. González and A. H. Battez, “Tribological performance of three fatty acid anion-based ionic liquids (FAILs) used as lubricant additive” *J. Mol. Liq.*, vol. 296, pp. 11881, October 2019. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111881>
4. **N. Rivera**, A. García, A. Fernández-González, D. Blanco, R. González and A. H. Battez, “Tribological behavior of three fatty acid ionic liquids in the lubrication of different material pairs” *J. Mol. Liq.*, vol. 296, pp. 11881, October 2019. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111858>

El factor de impacto de la revista JML según los datos del Journal Citation Report de la Web of Science del año 2018 (actualmente vigente) es de 4.561, lo cual la sitúa en la posición 7/36 (Q1) en la categoría Physics, Atomic, Molecular & Chemical y en la posición 42/148 (Q2) en la categoría Chemistry, Physical.



Physicochemical, traction and tribofilm formation properties of three octanoate-, laurate- and palmitate-anion based ionic liquids

A. Hernández Battez^{a,d,*}, N. Rivera^b, D. Blanco^a, P. Oulego^c, J.L. Viesca^{a,d}, R. González^{b,d}

^a Department of Construction and Manufacturing Engineering, University of Oviedo, Asturias, Spain

^b Department of Marine Science and Technology, University of Oviedo, Asturias, Spain

^c Department of Chemical and Environmental Engineering, University of Oviedo, Asturias, Spain

^d Department of Design and Engineering, Bournemouth University, Poole BH12 5BB, UK

ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 December 2018

Received in revised form 24 January 2019

Accepted 9 April 2019

Available online 10 April 2019

Keywords:

Ionic liquids

Fatty acids

Toxicity

Biodegradability

Lubrication

Environmental properties

ABSTRACT

Three new ionic liquids with different anions and the same cation were synthesized from fatty acids through a metathesis reaction. All the ionic liquids were identified via NMR and FTIR and several properties (density, viscosity, thermal, and environmental) were measured. Traction tests were performed under different entrainment speeds (10–2000 mm/s), at slide-roll ratio (SRR) of 50% and 30 N-load, and at different temperatures (40, 60, 80 and 100 °C) using a mini-traction machine (MTM). Tribofilm formation tests were also made in the MTM at 50 N-load, 150 mm/s of entrainment speed, at SRR of 50% and temperature of 100 °C, for 60 min. This work showed that the alkyl chain length in the anion affects properties such as viscosity, toxicity, biodegradability and lubrication. Viscosity decreased with increasing alkyl chain length but only below 60 °C, at higher temperatures the viscosity values of the ionic liquids converge. The toxicity increases with the alkyl chain length; whereas, biodegradability shows the opposite behavior. These novel ionic liquids are much better from both toxicity and biodegradability points of view than the [N8881][TFSI] ionic liquid, which contains the same cation and anion not coming from fatty acids. The ionic liquids at low temperature (40 °C) performed under elastohydrodynamic lubrication and changed to mixed lubrication at higher temperatures and decreasing speeds, according to the alkyl chain length of each anion. All ionic liquids adsorbed on the steel surfaces, and the tribofilm thickness and the kinetics of formation were different.

© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The use of ionic liquids (ILs) in lubrication has been studied as a potential option since 2001, due to their excellent properties of non-flammability, outstanding oxidative and thermal stability, low vapour pressure, etc. [1–5]. The use of ILs as neat lubricants or as additive to a pure base oil in different tribological pairs (steel-steel, steel-aluminum, steel-cast iron, and coated materials) has shown their capacity to adsorb on the surfaces forming tribofilms, which reduce friction and wear [6–18]. The ionic liquids has been also used as additive in fully-formulated lubricants resulting in an improved tribological behavior [19–21].

The main drawbacks of the ionic liquids are: high price, low solubility in common non-polar oils, possibility of forming HF due to water

exposition of ionic liquids containing anions such as [PF₆][−] and [BF₄][−], and problems related to toxicity and/or biodegradability due to the presence of halogens or metals in their composition. With regard to solubility problems, ionic liquids based on phosphonium cation has shown excellent results as additive in non-polar oils [10,13,22–25]. On the other hand, new ionic liquids have been synthesized avoiding the presence of halogens and metals in order to overcome the formation of corrosion products, reduce toxicity and improve biodegradability. Despite the importance of these issues, there are only few works focused on the environmental properties of ionic liquids with lubricant potential [26–28]. Some ionic liquids with potential improved environmental properties were obtained via a metathesis reaction using fatty acids as anion precursors, but environmental properties of them were not reported [29,30].

In this work, physicochemical (density, viscosity, thermal stability), environmental (toxicity and biodegradability) and lubricant (traction behavior and tribofilm formation) properties of three ionic liquids obtained from fatty acids are studied. The goal of the study was to obtain

* Corresponding author at: Department of Construction and Manufacturing Engineering, University of Oviedo, Asturias, Spain.

E-mail address: aehernandez@uniovi.es (A.H. Battez).

ionic liquids with improved environmental behavior to be used in lubrication and to explore the influence of the anion on the above-mentioned properties.

2. Experimental details

2.1. Chemicals

The reagents used in the synthesis of the fatty acid ionic liquids (FAILs) include methyltrioctylammonium bromide ionic liquid ($[N_{8881}][Br]$) ($\geq 97\%$) as cation precursor; octanoic, lauric and palmitic acids (natural $\geq 98\%$) as anion precursors; sodium hydroxide, ethanol solution (70%w/w) and toluene (99.8%). All these reagents were provided by Sigma-Aldrich S.A and used without further purification.

2.2. Synthesis of FAILs

Three novel FAILs: methyltrioctylammonium octanoate ($[N_{8881}][C_{8:0}]$), methyltrioctylammonium laurate ($[N_{8881}][C_{12:0}]$) and methyltrioctylammonium palmitate ($[N_{8881}][C_{16:0}]$) were synthesized from natural fatty acids using a salt metathesis reaction. The synthesis procedure can be divided in three steps:

- Ester formation: 25 mmol of sodium hydroxide in aqueous solution is added to 25 mmol of the selected fatty acid dissolved in ethanol solution, leaving the solution under stirring at 800 rpm for 12 h. The expected product is an ester; the ethanol is removed by vacuum distillation in a rotary evaporator and then the water is eliminated in an oven at 65 °C, until the stoichiometric weight is obtained.
- Metathesis reaction: the ester is dissolved in aqueous medium and mixed with 25 mmol of methyltrioctylammonium bromide dissolved in toluene. The mixture is left under continuous stirring (800 rpm) for 24 h. The new FAIL obtained is purified from the reaction mixture by separation of the organic phase after several washes with ultrapure water.
- Elimination of solvent: the solvent will be finally eliminated by vacuum distillation in a rotary evaporator, obtaining the ionic liquid derived from the fatty acid. A bright orange liquid product was obtained, the yield ranging from 85–95%.

2.3. Chemical identification of FAILs

The FTIR and 1H and ^{13}C NMR analyses were conducted to confirm the molecular structures of the synthesized ILs. The 1H NMR and ^{13}C NMR spectra of the FAILs were acquired on a Bruker serie Avance AV600 nuclear magnetic resonance spectrometer (NMR) using $CDCl_3$ as the solvent and the appropriate signal for residual solvent protons as the reference. The NMR was operated at 600.15 and 150.92 MHz resonance frequencies for 1H and ^{13}C NMR, respectively, using a 5 mm broad band probe. Infrared spectra (FTIR) of the ionic liquids were taken in a Varian 670-IR FTIR spectrometer equipped with a Golden Gate horizontal attenuated total reflectance (ATR) accessory. Experimental conditions were 16 scans, 4 cm^{-1} resolution, aperture open. Spectra were recorded between 600 and 4000 cm^{-1} and the obtained spectra are shown below.

2.4. Density, viscosity and thermal properties

Density and dynamic viscosity of the ionic liquids were measured at atmospheric pressure according to ASTM D7042 in a range of 20 to 100 °C using a Stabinger Viscometer SVM3001. From these results, the apparatus automatically calculates the kinematic viscosity and provides the viscosity index (VI) according to the ASTM D2270-04. Thermal properties of the FAILs were determined using a TA Instruments DSC SDT Q600 Thermogravimetric Analyzer (TGA) & Differential Scanning Calorimeter (DSC). Dynamic scans were carried out from room temperature to 600

°C at a heating rate of 10 °C/min under oxygen atmosphere with a flow rate of 50 mL/min and using a sample of about 6 mg.

2.5. Environmental properties of FAILs

2.5.1. Preparation of the aqueous solutions of the ILs

The aqueous solutions were prepared according to Oulego et al. [28]. The minority phase (additive) was discarded and the main phase (aqueous) was employed to prepare the stock solutions used in the measurements of toxicity and biodegradability. With the aim of determining the IL concentrations (Table 1), total organic carbon (TOC) of the aqueous phase was calculated with a Shimadzu TOC-VCSH analyzer. These concentrations were obtained based on the eq. 1 found in Oulego et al. [28].

2.5.2. Biodegradability: chemical and biochemical oxygen demand

In order to measure the biochemical oxygen demand (BOD_5) a Lovibond BOD respirometric system was employed. Aqueous solutions of 0.1 g/L were prepared for each of the samples and the pH was adjusted to neutrality with 0.5 M NaOH using a Jenway 3510 pH-meter. 0.1 g/L of sodium acetate solution was used as the control sample. 1 mL of an effluent from an aerobic bioreactor was used to inoculate each sample solution (94 mL) and poured into the BOD bottles after a mixing step. Finally, samples were incubated at 20 °C for 5 days in dark conditions. The values of the chemical oxygen demand (COD) were determined by the dichromate methodology at 600 nm, using a Hach DR/2500 spectrophotometer [31]. All tests were repeated at least three times.

2.5.3. Bacterial toxicity: *Vibrio fischeri* tests

Bacterial toxicity assessment was carried out with a lyophilized strain of *Vibrio fischeri* (NRRL B-11177) according to the standard protocol of ISO 11348-3 [32]. A commercial test (Biofix@Lumi-10) was used to determine the bacterial toxicity. For this purpose, FAILs solutions of 0.5 g/L were diluted in serial two-fold dilutions ranging from 1:2 to 1:1024. The temperature was kept at 15 °C using a water bath and the salinity and pH were adjusted to 2‰ and ~7, respectively. The equipment used was a Luminometer BioFix® Lumi-10. Results were expressed in accordance with the ISO 11348-3 [32]. The inhibition percentage (IL) was calculated by comparison of the fall in light emission with a 2‰ NaCl solution (control sample) after 15 min of contact with the bacteria. Taking into account that bacterial luminescence (light emission) is directly related to cellular respiration, a drop in light emission is caused by a decrease in respiration due to the presence of toxic compounds to the bacteria. In this sense, EC_{50} , i.e., the concentration of IL that reduces the luminescence of bacteria by 50% after 15 min of exposure, was calculated [33]. Additionally, the toxic units (TU) were determined after 15 min of contact time. This unitless parameter is the reciprocal of the FAIL concentration that caused the death of 50% of the bacteria after the exposure period. It is obtained dividing the FAIL concentration (100%), by lethal end-point (EC_{50}), in accordance with Eq. (1) [34]. This parameter facilitates the understanding of toxicity determination, because a rise in the TU value is linked to a rise in the toxicity.

$$TU = \frac{1}{EC_{50}} \times 100 \quad (1)$$

Based on TU values, the compounds can be classified into four categories: i) non-toxic: TU values <1, ii) toxic: TU values from 1 to 10, iii) very toxic: TU values between 10 and 100, and iv) extremely toxic: TU values >100 [33,35]. All analytical measurements were performed at least three times.

2.6. Tribological tests

Two different rolling-sliding tribological tests were performed for all neat ionic liquids in a mini traction machine using a rotating ball-on-

Table 1
Solubility data, TOC and concentration of the ILs.

IL sample	Solubility at 20 °C (g of IL/mL of H ₂ O)	TOC concentration (g C/L)	IL concentration (g/L)
[N ₈₈₈₁][C _{8:0}]	$2.35 \cdot 10^{-3} \pm 9 \cdot 10^{-5}$	1.22 ± 0.05	1.57 ± 0.06
[N ₈₈₈₁][C _{12:0}]	$1.52 \cdot 10^{-3} \pm 9 \cdot 10^{-5}$	0.80 ± 0.06	1.02 ± 0.07
[N ₈₈₈₁][C _{16:0}]	$1.39 \cdot 10^{-3} \pm 6 \cdot 10^{-5}$	0.73 ± 0.03	0.93 ± 0.04

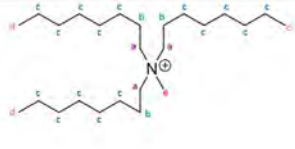
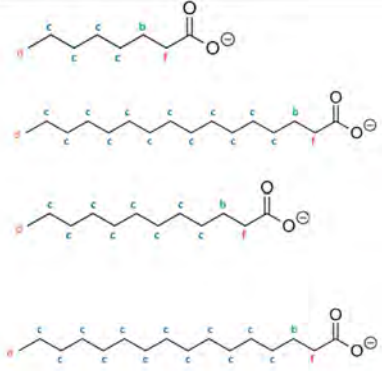
disc configuration. Both type of tests uses a 19 mm-diameter steel ball and a steel disc, which are loaded and rubbed against each other immersed in lubricant (10 mL).

The first of the experiments was carried out under a slide-roll ratio (SRR) of 50%, at a mean entrainment speed ranging from 2000 to 10 mm/s (step of 100 mm/s from 2000 to 100 mm/s, and step of 10 mm/s from 100 to 10 mm/s), at load of 30 N (corresponding to a maximum contact pressure of 0.95 GPa), and temperatures of 40, 60, 80 and 100 °C. The mean entrainment speed is calculated as $(u_d + u_b)/2$, where u_d and u_b are the speed of the disc and the ball, respectively, at the contact point; and the SRR is calculated as the ratio of sliding speed $(|u_d - u_b|)$ to mean speed. Traction coefficient and electrical contact resistance (ECR) were measured during the performing of tests. This first test was carried out in order to explore the lubricant

film forming properties of the ionic liquids or determine the so-called Stribeck curve, which allow to study the boundary and mixed lubrication behavior of the ionic liquids. Before each test, the specimens (balls and discs) were cleaned with heptane in an ultrasonic bath for 10 min, rinsed in ethanol and then dried with hot air.

The goal of the second experiment was to determine the thickness of the film formed due to interaction of the ionic liquid and the ball's surface. The technique used for measuring the tribofilm is described in depth in [36]. The test conditions in these measurements were: load of 50 N (corresponding to a maximum contact pressure of 1.13 GPa), mean entrainment speed of 150 mm/s, SRR of 50%, temperature of 100 °C and duration of 60 min. The specimens were cleaned before tests with petroleum ether in an ultrasonic bath for 10 min, rinsed in ethanol and dried in hot air.

Table 2
Chemical shifts of ¹H NMR for the FAILs.

Abbreviation	Protons	δ(ppm)		
		[N ₁₈₈₈][C _{8:0}]	[N ₁₈₈₈][C _{12:0}]	[N ₁₈₈₈][C _{16:0}]
a	N-CH ₂	3.37 (m, 6H)	3.4 (m, 6H)	3.37 (m, 6H)
b	-CH ₂ (N—O)	1.62 (m, 8H)	1.7–1.6 (m, 8H)	1.62 (m, 8H)
c	-CH ₂	1.34–1.24 (m, 38H)	1.40–1.20 (m, 46H)	1.34–1.24 (m, 54H)
d	-CH ₃	0.84 (m, 12H)	0.9–0.8 (m, 12H)	0.84 (m, 12H)
e	N-CH ₃	3.28 (s, 3H)	3.3 (s, 3H)	3.28 (s, 3H)
f	-CH ₂ COO	2.14 (t, 2H)	2.15 (t, 2H)	2.14 (t, 2H)
Cation		Anions		
				
C ₂₅ H ₅₄ N ⁺ /[N ₈₈₈₁]		C ₈ H ₁₅ O ₂ ⁻ : Octanoate C ₁₂ H ₂₃ O ₂ ⁻ : Laureate C ₁₆ H ₃₁ O ₂ ⁻ : Palmitate		

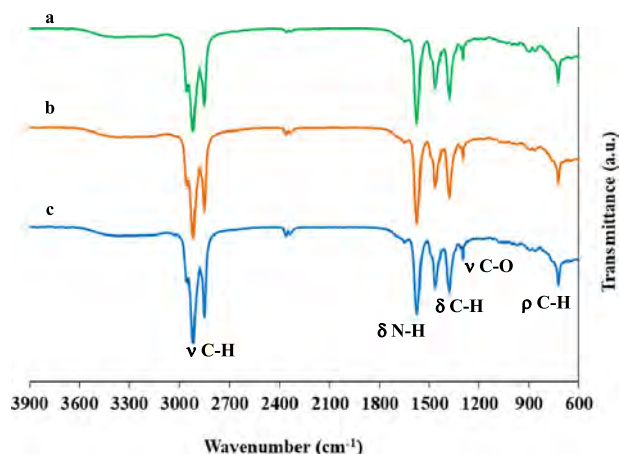


Fig. 1. FTIR spectra of the FAILs including the assignments of the peaks: a) $[N_{8881}][C_{8:0}]$, b) $[N_{8881}][C_{12:0}]$ and c) $[N_{8881}][C_{16:0}]$.

3. Results and discussion

3.1. Chemical identification of the FAILs

3.1.1. NMR

^1H and ^{13}C NMR analyses confirmed the chemical structure of FAILs. Table 2 exhibits the chemical shifts of ^1H NMR along with their assignments.

The terminal methyl group protons (d) of both trioctylmethylammonium cation and fatty acid-based anion showed chemical shift in the range of 0.8–0.9 ppm. The ^1H chemical shifts at 1.2–1.4 ppm were attributed to the shielded methylene units (c) as demonstrated in Table 2. The ^1H group at intermediate position (b) showed chemical shifts at 1.6–1.7 ppm. The N or O (electronegative atoms) have a strong influence on the electron density of the neighboring groups and de-shielded the adjacent protons which lead to down-field chemical shifts. Similarly, either the de-shielded methylene protons (a) or the terminal methyl group protons (e) bonded to cationic nitrogen center, showed resonance at 3.3–3.4 ppm and 3.28–3.3 ppm respectively. Finally, methylene protons immediately close to COO^- group (f) exhibited chemical shifts at 2.14–2.15 ppm.

3.1.2. FTIR

Fig. 1 depicts the vibrational spectra of the three FAILs. It should be noted that all ILs shows strong peaks in the range of 2954 to 2850 cm^{-1} which were assigned to asymmetric and symmetric stretching vibrations of C–H of methyl units of alkyl chains [37]. The bending vibration of N–H due to the ammonium group was determined at 1573 cm^{-1} [38]. The sharp peaks at 1465 and 1379 cm^{-1} were attributed to the bending vibrations of C–H of alkyl chains [37]. Besides, the vibrational mode of the ester C–O stretching vibration at 1301 cm^{-1} was also identified, thus confirming the presence of the carboxylic ester group ($\text{C}_8\text{--C}_{16}$) in the ILs [38]. The peak at 721 cm^{-1} is characteristic of the C–H rocking vibration of the aliphatic chain containing at least 4 linearly bonded carbon atoms [39].

Table 3

Density and viscosity values of the ionic liquids.

Ionic liquids	Density@20 °C ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Kin. viscosity ($\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)		Viscosity index ASTM D2270
		40 °C	100 °C	
$[N_{8881}][C_{8:0}]$	0.899	1121.20	48.55	85
$[N_{8881}][C_{12:0}]$	0.883	715.69	36.93	85
$[N_{8881}][C_{16:0}]$	0.878	596.27	37.35	99

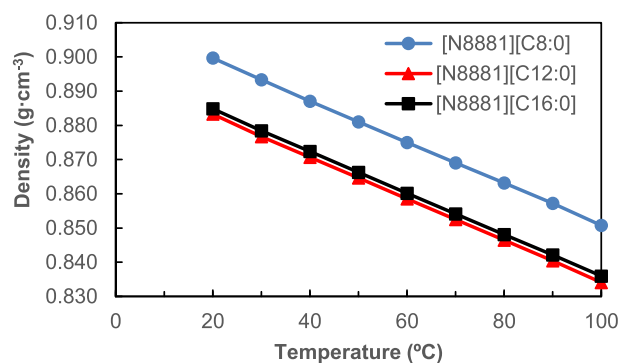


Fig. 2. Density of the ionic liquids.

3.2. Density, viscosity and thermal properties

The density and viscosity values of the ionic liquids (Table 3) shows that both properties decrease with the increase of the alkyl length of the anion, and the $[N_{8881}][C_{16:0}]$ has the highest viscosity index. This influence of the alkyl chain length on viscosity was also demonstrated by Gusain et al. [40] and Saurin et al. [41] for different cations. Figs. 2–3 show the density and viscosity behaviors against temperature, pointing out that the ionic liquids have close viscosity values from 80 °C onwards, but at lower temperature the $[N_{8881}][C_{8:0}]$ increases sharply the viscosity with regard to the other ionic liquids. The converging viscosity of fatty acids at high temperatures was previously reported by Reeves et al. [42].

Fig. 4 shows the thermal analysis of the ionic liquids. All the ionic liquids are completely degraded for the maximum temperature used in this test. The onset of temperature degradation was between 175 and 183 °C (Table 4). From these results, it can be stated that the alkyl chain length of the anion has practically no influence on the thermal behavior.

3.3. Bacterial toxicity: *Vibrio fischeri* tests

The values of toxicity, expressed as EC_{50} , for the ILs tested are shown in Table 5. Various authors have reported that the cationic part is the one which principally controlled toxicity [28,43,44]. Nevertheless, on viewing these data, it should be noted that the anionic part also had a considerable effect on toxicity. In this sense, the toxicity value of $[N_{8881}][C_{16:0}]$ IL was 1.3 times higher than that of the $[N_{8881}][C_{8:0}]$ one. This is due to the fact that an increase in the length of alkyl chain led to a rise in toxicity [45]. These results are in agreement with those found by other authors who studied ammonium ILs with long alkyl substituents [46].

Based on GHS (Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals) the $[N_{8881}]$ cation-based ILs can be included in the category of “harmful”: namely, category Acute 3 (EC_{50} between 10 and 100 mg/L).

Considering TU data, all these three $[N_{8881}]$ cation-based ILs can be classified as toxic (TU values from 1 to 10). It should be noted that, although it is included in the same category, the $[N_{8881}][\text{TFSI}]$ IL showed

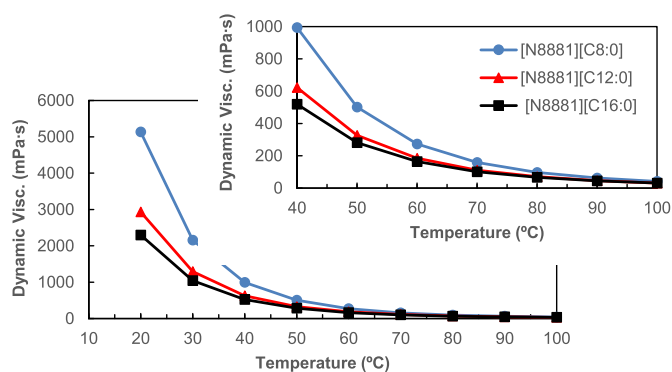


Fig. 3. Viscosity values of the ionic liquids between 20 and 100 °C.

a value of TU around 4 times higher than those obtained for the ILs here studied [28].

3.4. Biodegradability determination

Table 6 shows the values of the biodegradability index (BOD_5/COD) for the $[N_{8881}]$ cation-based ILs here analysed. In all cases, the values of BOD_5/COD was found to be around 0.2, thus indicating that these ILs are not readily biodegradable [47]. However, it should be noted that the presence of the carboxylic ester group (C_8 – C_{16}) in the $[N_{8881}]$ cation-based ILs led to a significant improvement in their biodegradability. In this way, the value of BOD_5/COD for the $[N_{8881}][TSFI]$ IL (0.06 ± 0.02) was around 3.3 times lower than that of the ones here obtained [28]. This fact is due to the existence of unsubstituted linear alkyl chains (especially >4 carbons), which represents possible sites to be attacked by enzymes (oxygenases) as indicated by [48]. Therefore, the use of carboxylic esters derived from natural sources allowed us the synthesis of more environmentally-friendly ILs than the ones studied in a previous research work [28].

3.5. Lubricant film forming properties of the FAILs

The traction properties (determination of the Stribeck curve) of all ionic liquids were measured at different temperatures. Fig. 5 shows that all the ionic liquids operate under elastohydrodynamic lubrication at all speeds at 40 °C. In fact, a slight increase of traction coefficient with speed was verified under these conditions. This behavior is explained taking into account the high viscosity values for the FAILs at this

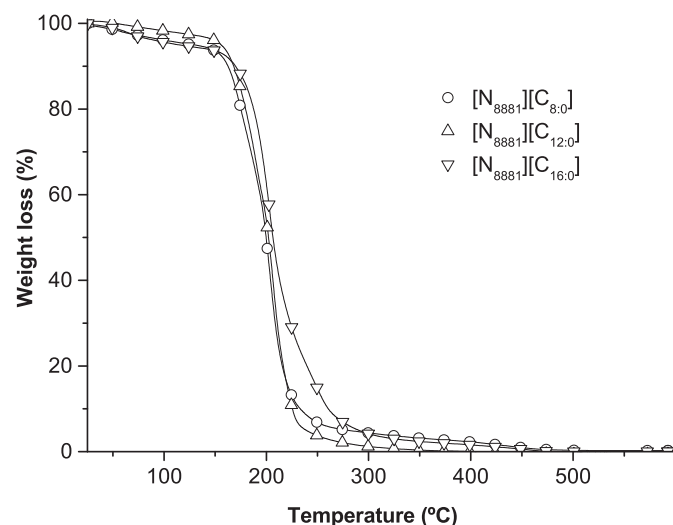


Fig. 4. Thermogravimetric behavior of the ionic liquids.

Table 4
Thermal properties of the ionic liquids.

ILs	T_{onset} (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{20\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$Wt_{total\ loss}$ (%)
$[N_{8881}][C_{8:0}]$	175.2	162.8	175.0	199.8	99.6
$[N_{8881}][C_{12:0}]$	175.1	169.4	181.0	202.3	100
$[N_{8881}][C_{16:0}]$	183.3	168.8	187.1	206.4	99.5

temperature, which results in thicker lubricant film avoiding metal-metal contact. The slight decrease in traction coefficient at a speed lower than 200 mm/s is corresponding with a reduction of the lubricant film thickness, which promotes a decrease in the ECR (Fig. 6). At 60 °C (Fig. 5), the ionic liquids behavior changed a little, with the $[N_{8881}][C_{12:0}]$ and the $[N_{8881}][C_{16:0}]$ ILs operating under elastohydrodynamic lubrication regime and showing steady and lower traction coefficient than that at 40 °C, due to both the lower viscosity and the thinner lubricant film at higher temperature. On the other hand, the traction coefficient increased sharply with the $[N_{8881}][C_{8:0}]$ IL at speeds lower than 400 mm/s due to severe lubricant film thickness reduction, which leads to higher number of asperity contacts and quick reduction in the ECR values (Fig. 6). This behavior of $[N_{8881}][C_{8:0}]$ changed the lubrication regime from elastohydrodynamic to mixed. At 80 and 100 °C (Fig. 5), all the ionic liquids performed under elastohydrodynamic and mixed lubrication regimes, but the $[N_{8881}][C_{8:0}]$ IL changed from elastohydrodynamic to mixed lubrication regime at higher speed values than $[N_{8881}][C_{12:0}]$ and $[N_{8881}][C_{16:0}]$. These results are also corresponding with the ECR values at these temperatures (Fig. 6).

As reported by Gusain et al. [30], the fatty acid-derived anions react with steel surfaces and form chemical tribofilms, which control friction reduction and antiwear properties. Fig. 7 shows how the ionic liquids interact with the ball's surface forming a tribofilm, which increases with time. The thickness of the tribofilm (Fig. 8) was highest for the $[N_{8881}][C_{16:0}]$ IL suggesting a linear relationship between tribofilm thickness and alkyl chain length, but on the contrary the $[N_{8881}][C_{8:0}]$ IL showed a thicker tribofilm than the one of the $[N_{8881}][C_{12:0}]$ counterpart.

4. Conclusions

Three new ionic liquids were synthesized using fatty acids as anion precursors and were chemically identified by NMR and FTIR techniques. The density, viscosity and thermal properties of these ionic liquids were tested before studying their traction properties and the tribofilm formation on steel surfaces when they are used as neat lubricants. The following conclusions can be drawn from this work:

- The increase of the alkyl chain length in the anion leads to lower viscosity at temperatures below 60 °C, but viscosity tends to converge at higher temperatures irrespective of the alkyl chain length. No important changes were observed regarding thermal stability with the increase of the alkyl chain length in the anion.
- The use of carboxylic acids as anion precursors can achieve a reduction in bacterial toxicity and an increase in biodegradability of ionic liquids. In this sense, the values of TU and BOD_5/COD are much better than

Table 5
Values of EC_{50} and TU for the $[N_{8881}]$ cation-based ILs studied (exposure: 15 min).

IL sample	EC_{50} (mg/L) ^a	TU ^b
$[N_{8881}][C_{8:0}]$	59.3 ± 0.7	1.69 ± 0.02
$[N_{8881}][C_{12:0}]$	53.9 ± 0.1	1.86 ± 0.01
$[N_{8881}][C_{16:0}]$	45.4 ± 0.4	2.20 ± 0.02

^a EC_{50} classification for aquatic life: non-toxic: $EC_{50} > 100$ mg/L; harmful (acute 3): EC_{50} : 10–100 mg/L; toxic (acute 2): EC_{50} : 1–10 mg/L; and very toxic (acute 1): $EC_{50} < 1$ mg/L.

^b TU classification: non-toxic: TU < 1; toxic: TU: 1–10; very toxic: TU: 10–100 and extremely toxic: TU > 100.

Table 6
Biodegradability index (BOD₅/COD) of the studied ILs.

IL sample	COD (mg O ₂ /L)	BOD ₅ (mg O ₂ /L)	BOD ₅ /COD
[N ₈₈₈₁][C _{8:0}]	424 ± 1	83.5 ± 0.7	0.20 ± 0.01
[N ₈₈₈₁][C _{12:0}]	430 ± 2	75.0 ± 1	0.17 ± 0.02
[N ₈₈₈₁][C _{16:0}]	427 ± 2	69.5 ± 2	0.16 ± 0.03

those reported for one ionic liquid ([N₈₈₈₁][TFSI]) containing the same cation.

- The toxicity increased with the rise of the alkyl chain length and, on the other hand, biodegradability improved at decreasing alkyl chain length. Both properties could be improved by using reagents (ionic

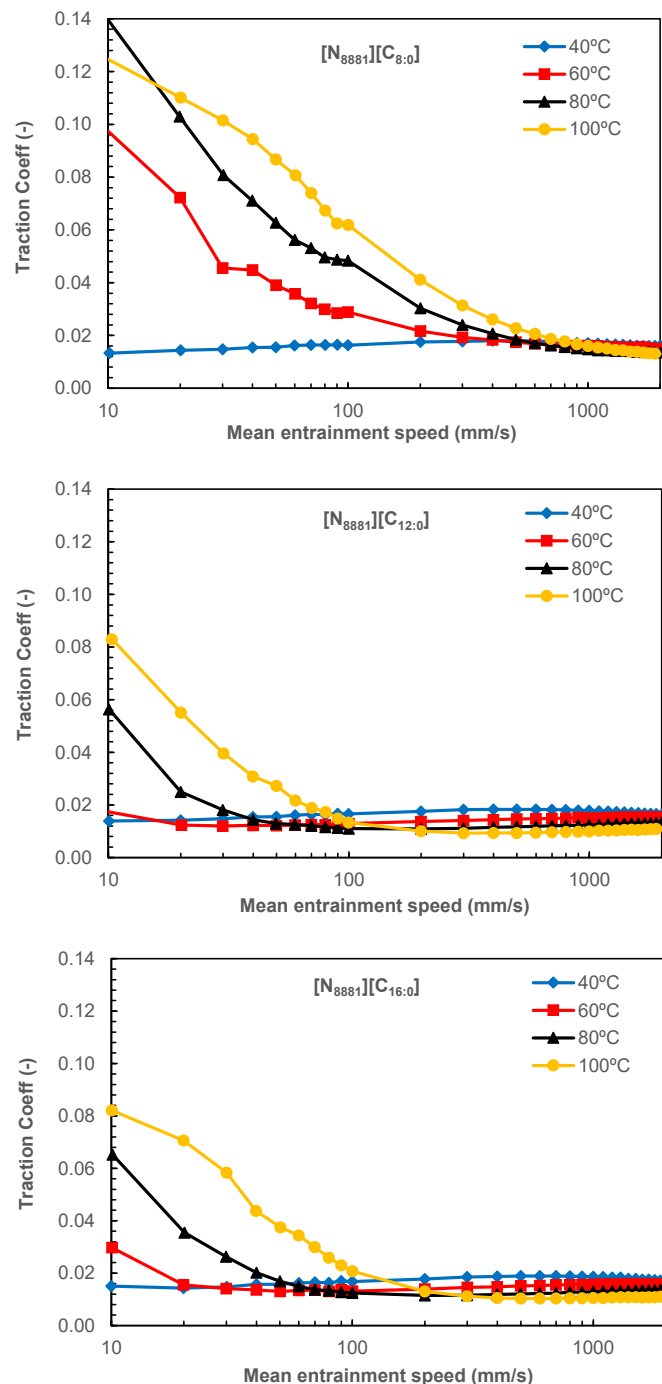


Fig. 5. Stribeck curves of the ionic liquids at different temperatures.

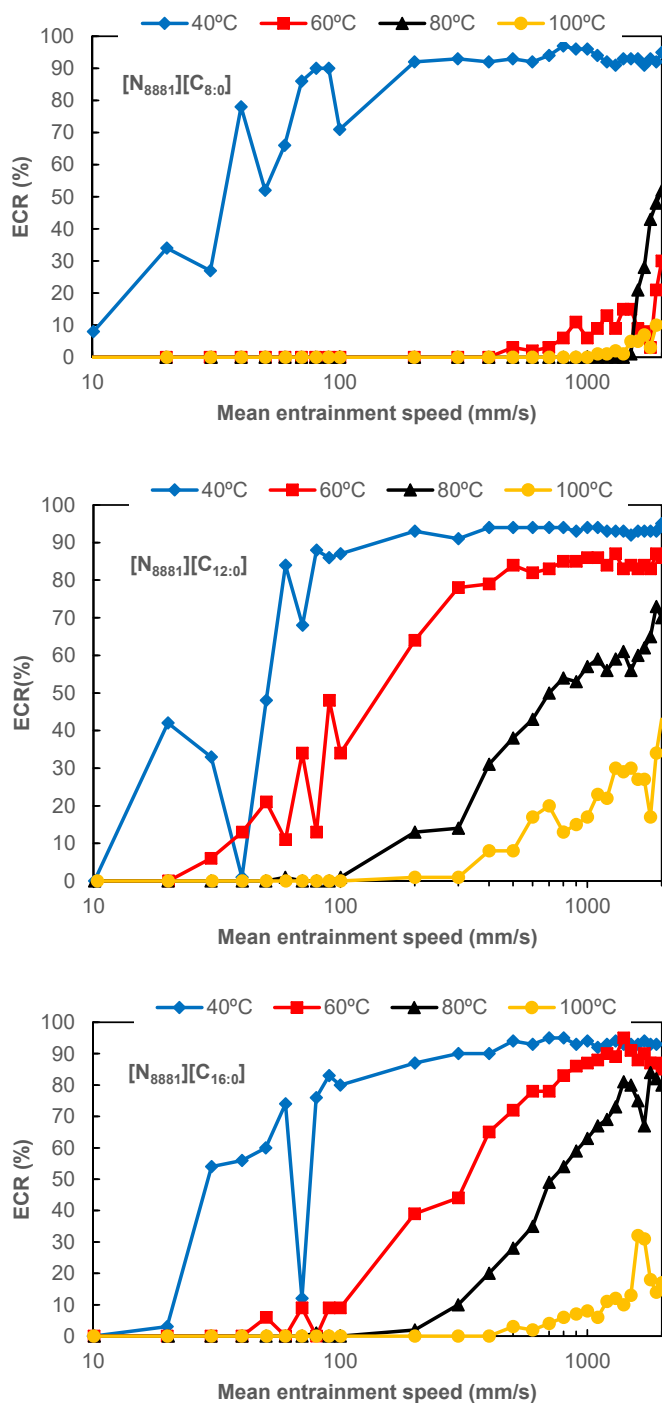


Fig. 6. Electrical contact resistance during traction tests at different temperatures.

liquids and fatty acids as cation and anion precursors, respectively) with higher purity.

- All the ionic liquids operated under elastohydrodynamic lubrication regime at the lowest temperature (40 °C) and as expected the lubrication regime changed from elastohydrodynamic to mixed at higher temperatures, showing the [N₈₈₈₁][C_{12:0}] IL lower traction coefficient at low speeds.
- The traction behavior of the ionic liquids corresponded with the measurements of the electrical contact resistance (ECR), which is a parameter related to the lubricant film thickness.
- All the ionic liquids showed the ability to adsorb on the steel surface, forming a tribofilm with increasing thickness with time.

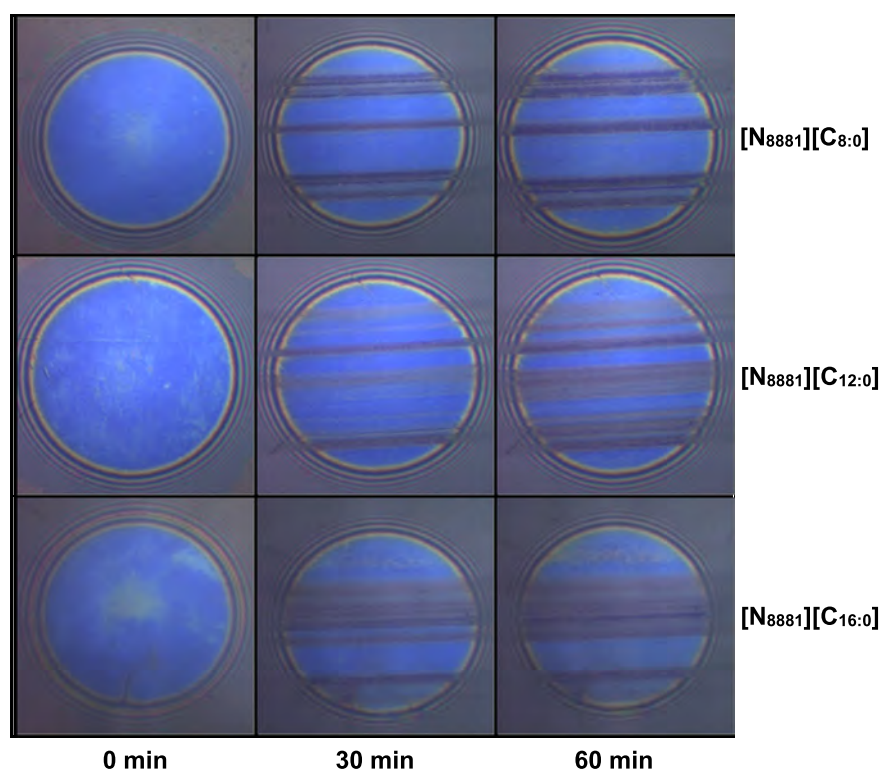


Fig. 7. Images of film formation on the ball's surface at 0, 30 and 60 min (Load: 50 N, SSR = 50%, 150 mm/s and 100 °C).

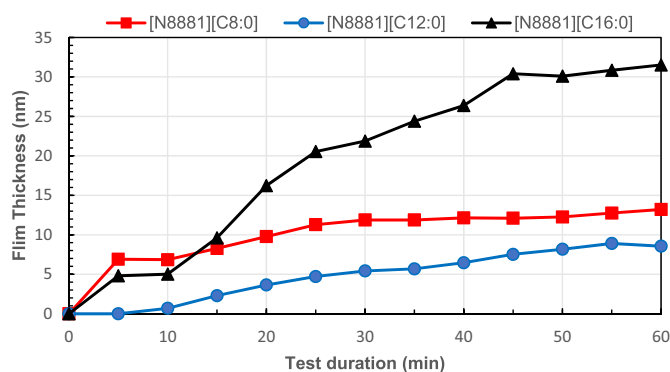


Fig. 8. Tribofilm thickness formed on the ball's surface.

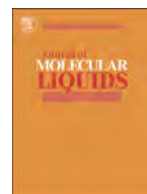
Acknowledgements

The authors thanks the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness and the Foundation for the Promotion of Applied Scientific Research and Technology in Asturias (FICYT) for supporting this work under the framework of the research projects FAILS_LUBES (DPI2016-79690-R) and LuSuTec (IDI/2018/000131), respectively.

References

- C. Ye, W. Liu, Y. Chen, L. Yu, Room-temperature ionic liquids: a novel versatile lubricant, *Chem Commun (Camb)* (2001) 2244–2245, <https://doi.org/10.1039/B106935G>.
- Y. Zhou, J. Qu, Ionic liquids as lubricant additives – a review, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (4) (2017) 3209–3222, <https://doi.org/10.1021/acsmi.6b12489>.
- A. Somers, P. Howlett, D. MacFarlane, M. Forsyth, A review of ionic liquid lubricants, *Lubricants* 1 (2013) 3–21, <https://doi.org/10.3390/lubricants1010003>.
- M.D. Bermúdez, A.E. Jiménez, J. Sanes, F.J. Carrión, Ionic liquids as advanced lubricant fluids, *Molecules* 14 (2009) 2888–2908, <https://doi.org/10.3390/molecules14082888>.
- I. Minami, Ionic liquids in tribology, *Molecules* 14 (2009) 2286–2305, <https://doi.org/10.3390/molecules14062286>.
- A. García, R. González, A. Hernández Battez, J.L. Viesca, R. Monge, A. Fernández-González, M. Hadfield, Ionic liquids as a neat lubricant applied to steel-steel contacts, *Tribol. Int.* 72 (2014) 42–50, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2013.12.007>.
- V. Totolin, I. Minami, C. Gabler, N. Dörr, Halogen-free borate ionic liquids as novel lubricants for tribological applications, *Tribol. Int.* 67 (2013) 191–198, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2013.08.002>.
- J.L. Viesca, A. García, A. Hernández Battez, R. González, R. Monge, A. Fernández-González, M. Hadfield, FAP- anion ionic liquids used in the lubrication of a steel-steel contact, *Tribol. Lett.* 52 (2013) 431–437, <https://doi.org/10.1007/s11249-013-0226-7>.
- I. Otero, E.R. López, M. Reichelt, J. Fernández, Friction and anti-wear properties of two tris(pentafluoroethyl) trifluorophosphate ionic liquids as neat lubricants, *Tribol. Int.* 70 (2014) 104–111, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2013.10.002>.
- R. González, M. Bartolomé, D. Blanco, J.L. Viesca, A. Fernández-González, A.H. Battez, Effectiveness of phosphonium cation-based ionic liquids as lubricant additive, *Tribol. Int.* 98 (2016) 82–93, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.02.016>.
- A.E. Somers, S.M. Biddulph, P.C. Howlett, J. Sun, D.R. MacFarlane, M. Forsyth, A comparison of phosphorus and fluorine containing IL lubricants for steel on aluminium, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 8224, <https://doi.org/10.1039/c2cp40736a>.
- A.E. Jiménez, M.D. Bermúdez, Imidazolium ionic liquids as additives of the synthetic ester propylene glycol dioleate in aluminium-steel lubrication, *Wear* 265 (2008) 787–798, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2008.01.009>.
- A.E. Somers, B. Khemchandani, P.C. Howlett, J. Sun, D.R. MacFarlane, M. Forsyth, Ionic liquids as antiwear additives in base oils: influence of structure on miscibility and antiwear performance for steel on aluminium, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 11544–11553, <https://doi.org/10.1021/am4037614>.
- J. Qu, P.J. Blau, S. Dai, H. Luo, H.M. Meyer, Ionic liquids as novel lubricants and additives for diesel engine applications, *Tribol. Lett.* 35 (2009) 181–189, <https://doi.org/10.1007/s11249-009-9447-1>.
- A. Hernández Battez, R. González, J.L. Viesca, A. Fernández-González, M. Hadfield, Lubrication of PVD coatings with ethyl-dimethyl-2-methoxyethylammonium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate, *Tribol. Int.* 58 (2013) 71–78, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2012.10.001>.
- R. González, A.H. Battez, J.L. Viesca, A. Higuera-Garrido, A. Fernández-González, Lubrication of DLC coatings with two tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate anion-based ionic liquids, *Tribol. Trans.* 56 (2013) 887–95, <https://doi.org/10.1080/10402004.2013.810319>.
- D. Blanco, A.H. Battez, J.L. Viesca, R. González, A. Fernández-González, Lubrication of CrN coating with ethyl-dimethyl-2-methoxyethylammonium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate ionic liquid as additive to PAO 6, *Tribol. Lett.* 41 (2011) 295–302, <https://doi.org/10.1007/s11249-010-9714-1>.
- D. Blanco, R. González, A. Hernández Battez, J.L. Viesca, A. Fernández-González, Use of ethyl-dimethyl-2-methoxyethylammonium tris(pentafluoroethyl) trifluorophosphate as base oil additive in the lubrication of TiN PVD coating, *Tribol. Int.* 44 (2011) 645–650, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2011.01.004>.
- M. Anand, M. Hadfield, J.L. Viesca, B. Thomas, A. Hernández Battez, S. Austen, Ionic liquids as tribological performance improving additive for in-service and used

- fully-formulated diesel engine lubricants, *Wear* 334–335 (2015) 67–74, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2015.01.055>.
- [20] C.M.C.G. Fernandes, A.H. Battez, R. González, R. Monge, J.L. Viesca, A. García, R.C. Martins, J.H.O. Seabra, Torque loss and wear of FZG gears lubricated with wind turbine gear oils using an ionic liquid as additive, *Tribol. Int.* 90 (2015) 306–314, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.04.037>.
- [21] R. Monge, R. González, A. Hernández Battez, A. Fernández-González, J.L. Viesca, A. García, M. Hadfield, Ionic liquids as an additive in fully formulated wind turbine gearbox oils, *Wear* 328–329 (2015) 50–63, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2015.01.041>.
- [22] J. Qu, D.G. Bansal, B. Yu, J.Y. Howe, H. Luo, S. Dai, H. Li, P.J. Blau, B.G. Bunting, G. Mordukhovich, D.J. Smolenski, Antiwear performance and mechanism of an oil miscible ionic liquid as a lubricant additive, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4 (2) (2012) 997–1002, <https://doi.org/10.1021/am201646k>.
- [23] B. Yu, D.G. Bansal, J. Qu, X. Sun, H. Luo, S. Dai, P.J. Blau, B.G. Bunting, G. Mordukhovich, D.J. Smolenski, Oil-miscible and non-corrosive phosphonium based ionic liquids as candidate lubricant additives, *Wear* 289 (2012) 58–64, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2012.04.015>.
- [24] A. Hernández Battez, C.M.C.G. Fernandes, R.C. Martins, M. Bartolomé, R. González, J.H.O. Seabra, Two phosphonium cation-based ionic liquids used as lubricant additive. Part I: Film thickness and friction characteristics, *Tribol. Int.* 107 (2017) 233–239, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.10.048>.
- [25] A. Hernández Battez, C.M.C.G. Fernandes, R.C. Martins, B.M. Graça, M. Anand, D. Blanco, J.H.O. Seabra, Two phosphonium cation-based ionic liquids used as lubricant additive. Part II: Tribofilm analysis and friction torque loss in cylindrical roller thrust bearings at constant temperature, *Tribol. Int.* 109 (2017) 496–504, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.01.020>.
- [26] S. Zhang, L. Ma, P. Wen, X. Ye, R. Dong, W. Sun, M. Fan, D. Yang, F. Zhou, W. Liu, The ecotoxicity and tribological properties of choline amino acid ionic liquid lubricants, *Tribol. Int.* 121 (2018) 435–441, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.01.063>.
- [27] S. Stolte, S. Steudte, O. Areitioaurtena, F. Pagano, J. Thoming, P. Stepnowski, A. Igartua, Ionic liquids as lubricants or lubrication additives: an ecotoxicity and biodegradability assessment, *Chemosphere* 89 (2012) 1135–1141, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.05.102>.
- [28] P. Oulego, D. Blanco, D. Ramos, J.L. Viesca, M. Díaz, A. Hernández Battez, Environmental properties of phosphonium, imidazolium and ammonium cation-based ionic liquids as potential lubricant additives, *J. Mol. Liq.* 272 (2018) 937–947, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.106>.
- [29] R. Gusain, O.P. Khatri, Fatty acid ionic liquids as environmentally friendly for low friction and wear, *RSC Adv.* 6 (2016) 3462–3469, <https://doi.org/10.1039/c5ra25001c>.
- [30] R. Gusain, S. Dhingra, O. Khatri, Fatty-acid-constituted halogen-free ionic liquids as renewable friendly, and high-performance lubricant additives, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 856–865, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03347>.
- [31] APHA, AWWA, WEF (Eds.), *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, 21th ed. APHA, Washington, DC, 1999.
- [32] ISO 11348-3, *Water Quality – Determination of the Inhibitory Effect of Water Samples on the Light Emission of *Vibrio fischeri* (Luminescent Bacteria Test)*, International Standardization Organization, Geneva, 2007.
- [33] M.V.S. Oliveira, B.T. Vidal, C.M. Melo, C.R. de M. de Miranda, C.M.F. Soares, J.A.P. Coutinho, S.P.M. Ventura, S. Mattedi, Á.S. Lima, (Eco)toxicity and biodegradability of protic ionic liquids, *Chemosphere* 147 (2016) 460–466, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.016>.
- [34] K.C. Thompson, K. Wadhia, A.P. Loibner, *Environmental Toxicity Testing*, 1st ed. Blackwell Publishing, CRC Press, UK, 2005.
- [35] S.C. Chang, Y.F. Wang, S.J. You, Y.M. Kuo, C.H. Tsai, L.C. Wang, P.Y. Hsu, Toxicity evaluation of fly ash by Microtox®, *Aerosol Air Qual. Res.* 13 (2013) 1002–1008, <https://doi.org/10.4209/aaqr.2012.10.0267>.
- [36] R. Kapadia, R. Glyde, Y. Wu, In situ observation of phosphorous and non-phosphorous antiwear films using a mini traction machine with spacer layer image mapping, *Tribol. Int.* 40 (2007) 1667–1679, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2007.01.021>.
- [37] A. Khan, R. Gusain, O.P. Khatri, Organophosphate anion based low viscosity ionic liquids as oil-miscible additives for lubrication enhancement, *J. Mol. Liq.* 272 (2018) 430–438, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.09.113>.
- [38] G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, 3rd edition Wiley, New York, NY, 2001.
- [39] H. Cheah, C. Yuen May, Z. Zakaria, R. Daik, Synthesis of palmitic acid-based esters and their effect on the pour point of palm oil methyl esters, *Journal of Oil Palm Research* 20 (2008) 542–547.
- [40] R. Gusain, S. Panda, P.S. Bakshi, R.L. Gardas, O.P. Khatri, Thermophysical properties of triocylalkylammonium bis(salicylate) biorate ionic liquids: effect of alkyl chain length, *J. Mol. Liq.* 269 (2018) 540–546, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.083>.
- [41] N. Saurin, I. Minami, J. Sanes, M.D. Bermudez, Study of the effect of tribo-materials and surface finish on the lubricant performance of new halogen-free ionic liquids, *Appl. Surf. Sci.* 366 (2016) 464–474, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.127>.
- [42] C.J. Reeves, P.L. Menezes, T.C. Jen, M.R. Lovell, The influence of fatty acids on tribological and thermal properties of natural oils as sustainable biolubricants, *Tribol. Int.* 90 (2015) 123–134, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.04.021>.
- [43] D.J. Couling, R.J. Bernot, K.M. Docherty, J.K. Dixon, E.J. Maginn, Assessing the factors responsible for ionic liquid toxicity to aquatic organisms via quantitative structure–property relationship modeling, *Green Chem.* 8 (2006) 82–90, <https://doi.org/10.1039/B511333D>.
- [44] S. Stolte, M. Matzke, J. Arning, A. Bösch, W.R. Pitner, U. Welz-Biermann, B. Jastorff, J. Ranke, Effects of different head groups and functionalised side chains on the aquatic toxicity of ionic liquids, *Green Chem.* 9 (2007) 1170–1179, <https://doi.org/10.1039/B711119C>.
- [45] M. Matzke, J. Arning, J. Ranke, B. Jastorff, S. Stolte, Design of inherently safer ionic liquids: Toxicology and biodegradation, *Handbook of Green Chemistry*, Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.
- [46] P.T. Anastas, P. Wasserscheid, A. Stark, *Green solvents: Ionic liquids*, Handbook of Green Chemistry, Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.
- [47] Metcalf and Eddy, *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*, 4th. ed. McGraw-Hill Inc., New York, USA, 2003.
- [48] N. Gathergood, M.T. Garcia, P.J. Scammells, Biodegradable ionic liquids: part I. concept, preliminary targets and evaluation, *Green Chem.* 6 (2004) 166–175, <https://doi.org/10.1039/B315270G>.



Novel fatty acid anion-based ionic liquids: Contact angle, surface tension, polarity fraction and spreading parameter

D. Blanco ^{a,*}, N. Rivera ^b, P. Oulego ^c, M. Díaz ^c, R. González ^{b,d}, A. Hernández Battez ^{a,d}

^a Department of Construction and Manufacturing Engineering, University of Oviedo, Asturias, Spain

^b Department of Marine Science and Technology, University of Oviedo, Asturias, Spain

^c Department of Chemical and Environmental Engineering, University of Oviedo, Asturias, Spain

^d Faculty of Science & Technology, Bournemouth University, UK

ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 April 2019

Received in revised form 10 May 2019

Accepted 17 May 2019

Available online 23 May 2019

Keywords:

Contact angle

Fatty acid ionic liquids

Polarity

Spreading parameter

Surface tension

Wetting

ABSTRACT

This work deals with the determination of several wetting properties (contact angle, surface tension, polarity fraction and spreading parameter) of six novel fatty acid anion-based ionic liquids (FAILs): methyltrioctylammonium hexanoate [N₈₈₈₁][C_{6:0}], methyltrioctylammonium octanoate [N₈₈₈₁][C_{8:0}], methyltrioctylammonium laurate [N₈₈₈₁][C_{12:0}], methyltrioctylammonium palmitate [N₈₈₈₁][C_{16:0}], methyltrioctylammonium stearate [N₈₈₈₁][C_{18:0}] and methyltrioctylammonium oleate [N₈₈₈₁][C_{18:1}]. Surface tension was determined at temperatures from 293 to 333 K, exhibiting a linear decrease within the temperature range. Contact angle measurements were performed on five different surfaces (steel, aluminum, tungsten carbide, cast iron and bronze) using 3 test liquids (water, diiodomethane and ethylenglycol) and each of the synthesized FAILs. Polarity fraction (PF) and the spreading parameter (SP) were calculated in order to gain a deeper understanding of wetting characteristics of these FAILs. Despite the similarity of the obtained results with all FAILs and surfaces, [N₈₈₈₁][C_{6:0}] and [N₈₈₈₁][C_{8:0}] with both cast iron and bronze surfaces were the best surface-FAIL combinations regarding wettability.

© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Wettability of solids with liquids is a key factor for many industrial processes involving two different phases, such as catalysis, coatings and lubrication, among others. The interaction between phases affects not only the product properties, but also the nature of the engineering process [1]. Measuring several physicochemical parameters (including surface tension and contact angle) is the ideal way to start the evaluation of the wetting ability [2].

Ionic liquids (IL), salts which melting point below 100 °C, have attracted attention from both academic and industrial sectors as potential candidates for a wide variety of applications [3–14]. This mentioned interest is based on their unique properties, such as near-zero vapor pressure, high ionic conductivity, high thermal stability, large liquid range and a highly tunable solvating capacity regardless of the polarity of the compound. Therefore, the study of their physicochemical properties is important in order to use these substances in a wide range of applications [15–19]. One of the key properties of ILs is the fact that a small variation in the chemical composition could drastically change their physicochemical properties, like conductivity, viscosity, melting point, density or surface tension, becoming self-tuning compounds with enormous potential in engineering applications [20,21]. That is why, it is

necessary to perform an in-depth physicochemical characterization of these substances for establishing correlations between structure and performance parameters [22,23].

Because of the increasing research work using ionic liquids in lubrication in the last 18 years [24–29], it is important the study of key properties of these compounds, such as viscosity, density, wettability, thermal stability and tribofilm formation, which are closely related with lubrication [30–46]. Therefore, tribology research should face the knowledge of wettability parameters with the aim of getting a better design of lubrication systems [47–52]. Currently, the synthesis and use of halogen- and metal-free ionic liquids is gaining attention in order to develop more sustainable additives and lubricants. In this sense, the goal of this work is the characterization of the wetting properties (surface tension, contact angle, polarity fraction and spreading parameter) of six ionic liquids obtained from fatty acids without both halogens and metals in their composition to be used as lubricant additive.

2. Material and methods

2.1. Surfaces and ionic liquids

The reagents used in the synthesis of the fatty acid ionic liquids (FAILs) include methyltrioctylammonium bromide ionic liquid ([N₈₈₈₁][Br]) (>97%) as cation precursor; hexanoic, octanoic, lauric, palmitic, stearic and oleic acids (natural >98%) as anion precursors;

* Corresponding author.

E-mail address: blancoadavid@uniovi.es (D. Blanco).

sodium hydroxide, ethanol solution (70%w/w) and toluene (99.8%). All these reagents were provided by Sigma-Aldrich S.A and used without further purification. These FAILs were obtained through a salt metathesis reaction, which is explained in a previous research work [53]. The FTIR and ^1H and ^{13}C NMR analyses were conducted to confirm the molecular structures of the synthesized ILs. The NMR spectra were obtained with a Bruker serie Avance AV600 nuclear magnetic resonance spectrometer (NMR) using CDCl_3 as the solvent. The NMR was operated with a 5 mm broad band probe at 600.15 and 150.92 MHz resonance frequencies for ^1H and ^{13}C NMR, respectively. Tables 1–2 show the chemical shifts of ^1H NMR and ^{13}C NMR along with their assignments and the molecular structure of the ions.

On the other hand, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) of the FAILs were obtained using a Varian 670-IR FTIR spectrometer with the following experimental setup: 16 scans, 4 cm^{-1} resolution and aperture open. Spectra were recorded between 600 and 4000 cm^{-1} . Finally, Fig. 1 displays the FTIR spectra of the six FAILs.

A commercial ionic liquid provided by Ionic Liquid Technologies GmbH (Io-Li-Tec) sharing the same ammonium-based cation was employed as comparative sample. Table 3 shows the chemical description of the ionic liquids.

In addition, five different surfaces provided by PCS Instruments were employed in this research for contact angle measurements. Their main mechanical properties are shown in Table 4.

2.2. Wetting properties

Surface tension was measured with a KSV Sigma 700 tensiometer according the Du Noüy's platinum ring method. The temperature measuring system uses a Pt-100 probe and a temperature controller integrated in the system. The Julabo F12-MV water bath used was controlled through a RS-232 port. The temperature readout is in Celsius with 2 decimals and the temperature range was 20–60 °C, which is within the measurement range of the equipment from –5 to 100 °C [54]. The surface tension (γ) measures the free energy of the minimum surface area able to separate liquid and vapor phases. Applying the Gibbs equation [55], the surface tension of a homogeneous liquid linearly decreases with a temperature rise (Eq. (1)).

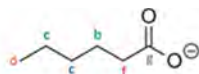
$$y = a - b \cdot T \quad (1)$$

On the other hand, contact angles of the FAILs were measured using a micrometer syringe through the sessile drop methodology in a KSV CAM 200 goniometer [56]. In order to obtain the dynamic advancing contact angle (θ_A), a drop was released at room temperature and recorded through digital images taken in a fixed time interval: first 9 images every half second and next 30 ones every 6 s. Besides, the contact angle on both sides (right and left) was calculated through Laplacian methodology. The reference plane is settled in the three-phase line (Fig. 1), so the mathematical methodology is able to calculate the con-

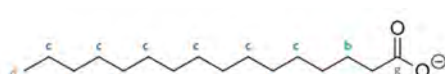
Table 1
Chemical shifts of ^1H NMR for the FAILs.

Protons	δ (ppm)	[N ₈₈₈₁][C _n :o]					
		[N ₈₈₈₁][C ₆ :o]	[N ₈₈₈₁][C ₈ :o]	[N ₈₈₈₁][C ₁₂ :o]	[N ₈₈₈₁][C ₁₆ :o]	[N ₈₈₈₁][C ₁₈ :o]	[N ₈₈₈₁][C ₁₈ :1]
a N-CH ₂	3.4 (m, 6H)	3.4 (m, 6H)	3.37 (m, 6H)	3.4 (m, 6H)	3.37 (m, 6H)	3.4 (m, 6H)	3.3 (m, 6H)
b -CH ₂ -N / -CH ₂ -O	1.6 (m, 8H)	1.6 (m, 8H)	1.62 (m, 8H)	1.7-1.6 (m, 8 H)	1.62 (m, 8H)	1.6 (m, 8H)	1.6 (m, 8H)
c -CH ₂	1.3 (m, 34H)	1.34-1.24 (m, 38H)	1.40-1.20 (m, 46 H)	1.34-1.24 (m, 54 H)	1.2-1.3 (m, 58H)	1.3 (m, 56H)	1.3 (m, 56H)
d -CH ₃	0.85 (m, 12H)	0.84 (m, 12H)	0.9-0.8 (m, 12 H)	0.84 (m, 12 H)	0.85 (m, 12H)	0.85 (m, 12H)	0.85 (m, 12H)
e N-CH ₃	3.3 (s, 3H)	3.28 (s, 3H)	3.3 (s, 3 H)	3.28 (s, 3H)	3.3 (s, 3H)	3.2 (s, 3H)	3.2 (s, 3H)
f -CH ₂ COO	2.15 (t, 2H)	2.14 (t, 2H)	2.15 (t, 2 H)	2.14 (t, 2H)	2.15 (t, 2H)	2.15 (t, 2H)	2.15 (t, 2H)
g -	-	-	-	-	-	-	-
h -CH ₂ -CH	-	-	-	-	-	-	1.95 (m, 4H)
i -CH-CH	-	-	-	-	-	-	5.3 (t, 2H)

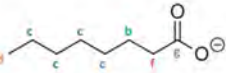
Anions



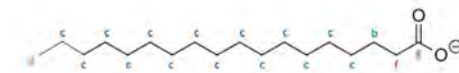
C₆H₁₁O₂⁻ : Hexanoate



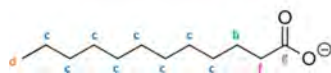
C₁₆H₃₁O₂⁻ : Palmitate



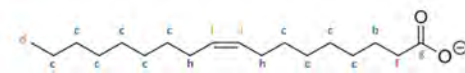
C₈H₁₅O₂⁻ : Octanoate



C₁₈H₃₅O₂⁻ : Stearate



C₁₂H₂₃O₂⁻ : Laurate



C₁₈H₃₃O₂⁻ : Oleate

Cation

C₂₅H₅₄N⁺ : Methyltriocylammonium

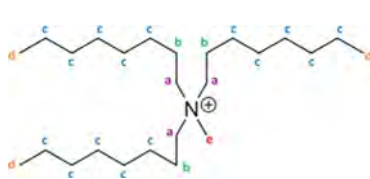


Table 2
Chemical shifts of ^{13}C NMR for the FAILs.

Carbon	δ (ppm)	δ (ppm)					
		[N ₈₈₈₁][C _{6:0}]	[N ₈₈₈₁][C _{8:0}]	[N ₈₈₈₁][C _{12:0}]	[N ₈₈₈₁][C _{16:0}]	[N ₈₈₈₁][C _{18:0}]	[N ₈₈₈₁][C _{18:1}]
a	N-CH ₂	61.34 (3C)	61.2 (3C)	61.16 (3C)	61.2 (3C)	61.19 (3C)	61.3 (3C)
b	-CH ₂ -N/-CH ₂ -O	22.4 (4C)	22.3 (4C)	22.3 (4C)	22.3 (4C)	22.3 (4C)	22.3 (4C)
c	-CH ₂	22.5–32.2 (17C)	22.5–31.9 (19C)	22.5–31.9 (23C)	22.3–31.9 (27C)	22.5–31.9 (29C)	22.3–31.6 (25C)
d	-CH ₃	14–14.1 (4C)	14–14.1 (4C)	14–14.1 (4C)	14–14.1 (4C)	14–14.1 (4C)	14–14.1 (4C)
e	N-CH ₃	48.8 (1C)	48.7 (1C)	48.7 (1C)	48.8 (1C)	48.7 (1C)	49 (1C)
f	-CH ₂ COO	38.6 (1C)	39.0 (1C)	39.2 (1C)	39.1 (1C)	38.84 (1C)	38.9 (1C)
g	-C	179.35 (1C)	179.5 (1C)	179.63 (1C)	179.67 (1C)	179.44 (1C)	179.8 (1C)
h	-CH ₂ -CH	-	-	-	-	-	27.1–27.2 (2C)
i	-CH-CH	-	-	-	-	-	129.8–129.9 (2C)

tact angle (θ) using the contact point with the drop for each one of the images taken [57]. The surfaces employed in this test were cleaned, before and after the assay, using acetone in an ultrasonic cleaning bath at room temperature for 5 min, 100 W and then air-dried. Finally, contact angle values reported were obtained from the mean of at least five measurements when steady state was reached (relative error <10% on each case). In addition, polarity fraction and spreading parameter were calculated using surface tension and contact angle measurements.

2.3. Wettability determination

Using the Fowkes approach [58], surface tension can be obtained from two different contributions named dispersive (d) and non-dispersive (nd) (Eq. (2)). Due to the fact that dispersive interactions are the only ones occurring across the interface, these mentioned interactions (Eqs. (3)–(5)) could be related with the contact angle (θ), the solid-liquid interfacial tension (γ_{SL}) and the adhesion work (W_{SL}), using the Young equation (Eq. (5)). Fig. 2 showed the relationship between surface tension (γ) and contact angle (θ), where surface free energy (γ_{SV}) and interfacial tension liquid-vapor (γ_{LV}) are normally indicated as γ_S and γ_L , respectively.

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^{nd} \quad (2)$$

$$W_{SL} = 2\sqrt{(\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d)} \quad (3)$$

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - W_{SL} \quad (4)$$

$$\gamma_{SL} = \gamma_S - \gamma_L \cdot \cos\theta \quad (5)$$

If the surface is homogeneous and flat, interfacial tensions do not change and the contact angle calculated through (Eq. (5)) could be

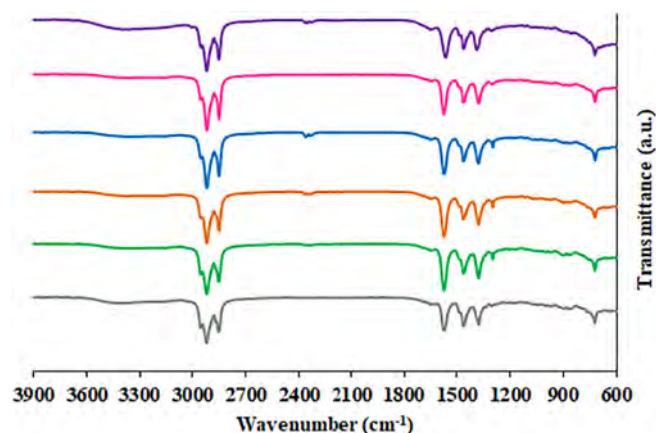


Fig. 1. FTIR spectra of the FAILs including the assignments of the peaks: a) [N₈₈₈₁][C_{6:0}], b) [N₈₈₈₁][C_{8:0}], c) [N₈₈₈₁][C_{12:0}], d) [N₈₈₈₁][C_{16:0}], e) [N₈₈₈₁][C_{18:0}] and f) [N₈₈₈₁][C_{18:1}].

assumed constant for a given three-phase system [21]. Finally, contact angle and surface tension could be linked using the previous equations (Eqs. (2)–(5)) in order to obtain a new equation: (Eq. (6)).

$$\sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^{nd} \cdot \gamma_L^{nd}} = 0.5 \cdot \gamma_L (1 + \cos\theta) \quad (6)$$

Because of the two unknown parameters γ_S (non-dispersive and dispersive) appearing in Eq. (6), this formula is insufficient to determine the surface free energy (γ_S) of the solid. Thus, the contact angle has to be measured using at least two test liquids with known values of surface tension components [1], which would yield two equations in the form of the above mentioned Eq. (6). If one phase (liquid or solid) is mostly considered non-polar (dispersive), a good approximation of Eq. (6) is shown in Eq. (7):

$$\gamma_L (1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d} \quad (7)$$

In order to improve the wettability characterization and considering both surface and liquid effects, Kalin and Polajnar developed a new parameter called Spreading Parameter (SP) [47–49]. New equations (Eqs. (8)–(9)) can be obtained if Young's equation is faced in terms of the difference between free energy of adhesion (W_{SL}), defined in Eq. (5), and free energy of cohesion (W_C), defined in Eq. (10) as the work needed to split isothermally a homogeneous liquid (per unit area).

$$SP = W_{SL} - W_C \quad (8)$$

$$SP = 2\sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^{nd} \cdot \gamma_L^{nd}} - 2\gamma_L \quad (9)$$

$$W_C = 2\gamma_L \quad (10)$$

When $SP > 0$, the contact angle is time-dependent and the liquid spreads completely in order to lower its surface energy (high value of γ_S and a lower value of γ_L). On the other hand, with negative SP values, the liquid forms a spherical equilibrium drop with a given constant contact angle due to cohesion work between ionic liquid molecules being higher than the adhesion work in the solid-liquid interface. Therefore, tribology research should face the knowledge of wettability parameters with the aim of getting a better design of lubrication systems [47–52].

3. Results and discussion

3.1. Surface tension

Average surface tensions of the FAILs and the standard deviation (σ) both obtained from at least 10 measurements of surface tension (γ) and its corresponding temperature (T). Assuming that standard deviation could be the combined standard uncertainty (u_c), the expanded uncertainty (U) is obtained by multiplying u_c by a coverage factor (k). A value

Table 3
Chemical description of the FAILs used in this work.

IUPAC name	Acronym	Molecular weight (g/mol)	Empirical formula
Methyltrioctylammonium hexanoate	[N ₈₈₈₁][C _{6:0}]	483	C ₃₁ H ₆₅ NO ₂
Methyltrioctylammonium octanoate	[N ₈₈₈₁][C _{8:0}]	511	C ₃₃ H ₆₉ NO ₂
Methyltrioctylammonium laurate	[N ₈₈₈₁][C _{12:0}]	567	C ₃₇ H ₇₇ NO ₂
Methyltrioctylammonium palmitate	[N ₈₈₈₁][C _{16:0}]	623	C ₄₁ H ₈₅ NO ₂
Methyltrioctylammonium stearate	[N ₈₈₈₁][C _{18:0}]	651	C ₄₃ H ₈₉ NO ₂
Methyltrioctylammonium oleate	[N ₈₈₈₁][C _{18:1}]	649	C ₄₃ H ₈₇ NO ₂
Methyltrioctylammonium bis trifluoromethylsulfonilamide	[N ₈₈₈₁][NTf ₂]	648	C ₂₇ H ₅₄ F ₆ O ₄ N ₂ S ₂

of $k = 2$ (defining an interval with a level of confidence of approximately 95%) was chosen to perform the calculations. The results related to surface tension are shown in Table 5.

The surface thermodynamic relationship was analyzed using Gibbs free energy definition (Eq. (1)), which states that decreasing the surface area of a mass of liquid is always spontaneous ($G < 0$). Therefore, in order to increase surface area, a certain amount of energy must be added. These data of Table 5 were used to apply Eq. (1) (see Table 6), where the parameter “a” can be allocated to the surface excess energy or enthalpy (E_s), and “b” corresponds to the surface excess entropy (S_s) [50–52]. In addition, Fig. 3 shows the surface tension-temperature relationship of the studied FAILs.

Regarding the dependence of the structure of the FAILs on their surface tension, Fig. 4 shows the relation between the length of the chain of the anionic part and the surface tension values at 293 K, calculated using Eq. (1) from experimental results. On viewing these data, the surface tension increases with the chain length. This behavior, which is similar to that of the hydrocarbons reported by Almeida et al. [39], differs from that found for other families of ionic liquids, in which the trend is the opposite due to the polar contribution to the surface tension [44,50,51].

In addition, only the parts of the molecule at the outer surface contribute to the surface tension values, according to the Langmuir's principle [59]. Therefore, the alkyl chain interactions in the studied FAILs should have a main contribution in the surface tension, while the polar groups have a reduced influence. This indicates that in this type of ILs, the surface ordering is mainly determined by the aliphatic tails, the contribution of the polar moiety being weak [39]. Unfortunately, a lot of discrepancies exist between sets of data from different sources, mainly attributed to variations on samples purity and possible presence of impurities that have not properly been accounted for [31].

3.2. Contact angle

Fig. 5 shows the variation of contact angle values during 6 different dynamic sessile drop tests (6 liquids in one substrate). With the aim of measuring advancing contact angles, the drop was spread on the surface for approximately 180 s. In view of the results, the steady-state is reached early than expected (in about 50 s). The behavior on four additional substrates (cast iron, bronze, tungsten carbide and aluminum) was quite similar.

In addition, contact angle measurements using the same dynamic sessile drop assay were conducted with 3 test liquids with known surface tension components (see Table 7), in order to calculate the surface free energy of the 5 substrates employed [60]. The measurements of steady-state contact angle are shown in Table 8. Therefore, using the

data of contact angle from Table 8 with the aim of applying Eq. (6), the values of surface free energy of the five surfaces used in this research are shown in Table 9.

On viewing the results from Fig. 5, the steady-state is reached during the advancing sessile drop contact angle experiments. Therefore, the final value of each experiment can be taken as the value of the steady state contact angle. Table 10 displays the mean steady-state contact angle (adding the standard deviation) for all FAILs used on five different surfaces (steel, aluminum, tungsten carbide, cast iron and bronze).

The highest contact angle values were obtained with [N8881][C18:0] for practically all surfaces studied, possibly because of their largest alkyl chain of the anion. On the other hand, [N8881][C6:0] exhibited the more stable contact angle values in all surfaces analyzed in this research, probably related to the contribution of the polar moiety. In addition, because of the novelty of these synthesized fatty acid-based ionic liquids, there is no data of contact angle of these compounds. Besides, contact angle is highly dependent on many parameters, such as purity of the samples, height of needle, drop volume, measuring instrument, etc. [61], which can affect reproducibility. Finally, because of the contact angles obtained with all FAILs and surfaces are time-dependent, it could be claimed that this property cannot be enough to define properly the solid-liquid interaction. With the aim of improving the understanding of wetting behavior, additional parameters such as spreading parameter (defined in Eq. (9)) [47–51,62] and polarity fraction [50–52,63,64] were calculated.

3.3. Polarity fraction

Using ILs as neat lubricants is usually limited due to cost issues, despite the fact that their excellent tribological performance is well known. In order to face this drawback, using ILs as lubricant additive could be the preferable/most suitable choice. However, the feasibility of this promising option is limited by its solubility [13,14]. Consequently, introducing parameters related to polarity in the characterization of these substances should be helpful with the aim of predicting solubility behavior. From Eq. (2) presented in the Section 2.3, a new parameter called polarity fraction (PF) could be presented as the ratio between the polar component (γ_L^{pd}) and the total surface tension (γ_L), Eq. (11).

$$PF = \frac{\gamma_L^{pd}}{\gamma_L} \quad (11)$$

The non-polar component of the surface tension (γ_L^d) was calculated from each surface applying Eq. (7), assuming that the polar component

Table 4
Materials of the discs used in wetting tests.

Materials	Roughness*, R_a (μm)	Hardness*
Steel AISI 52100	0.018	225 HV _{0.1}
Aluminum 6082 T6	0.025	116 HV _{0.1}
Tungsten carbide, 6% cobalt	0.022	1843 HV _{0.3}
Cast iron BS1452 grade 240	0.053	225 HV _{0.1}
Bronze PB1 BS 1400	0.027	219 HV _{0.1}

* Measured by authors.

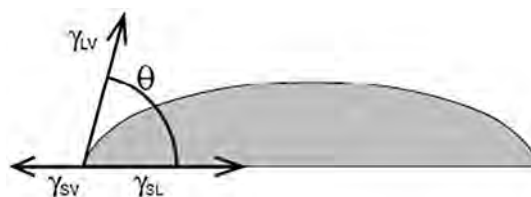


Fig. 2. Surface tension (γ) and contact angle (θ) relationship.

Table 5

Surface tension data of the fatty acid anion-based ionic liquids (FAILs) studied.

$[N_{8881}][C_{6:0}]$		$[N_{8881}][C_{8:0}]$		$[N_{8881}][C_{12:0}]$	
$T \pm \sigma(^{\circ}C)$	$\gamma \pm U(mj/m^2)$	$T \pm \sigma(^{\circ}C)$	$\gamma \pm U(mj/m^2)$	$T \pm \sigma(^{\circ}C)$	$\gamma \pm U(mj/m^2)$
25.879 ± 0.045	24.277 ± 0.078	21.113 ± 0.214	23.989 ± 0.060	23.838 ± 0.361	25.698 ± 0.202
30.051 ± 0.169	24.011 ± 0.040	30.204 ± 0.289	23.599 ± 0.060	31.969 ± 0.077	25.192 ± 0.054
39.933 ± 0.156	23.297 ± 0.030	39.600 ± 0.095	23.022 ± 0.030	40.280 ± 0.137	24.556 ± 0.088
49.937 ± 0.363	22.763 ± 0.052	49.441 ± 0.344	22.485 ± 0.050	49.653 ± 0.048	23.736 ± 0.034
60.321 ± 0.253	22.215 ± 0.072	59.721 ± 0.377	21.927 ± 0.068	59.856 ± 0.266	22.942 ± 0.086
$[N_{8881}][C_{16:0}]$		$[N_{8881}][C_{18:0}]$		$[N_{8881}][C_{18:1}]$	
$T \pm \sigma(^{\circ}C)$	$\gamma \pm U(mj/m^2)$	$T \pm \sigma(^{\circ}C)$	$\gamma \pm U(mj/m^2)$	$T \pm \sigma(^{\circ}C)$	$\gamma \pm U(mj/m^2)$
18.691 ± 0.465	27.984 ± 0.042	20.954 ± 0.118	28.615 ± 0.088	21.073 ± 0.564	28.825 ± 0.126
29.963 ± 0.399	27.118 ± 0.042	30.272 ± 0.278	27.911 ± 0.064	30.091 ± 0.276	27.580 ± 0.048
39.711 ± 0.123	26.419 ± 0.046	39.652 ± 0.093	27.011 ± 0.042	40.100 ± 0.187	26.881 ± 0.078
49.800 ± 0.170	25.550 ± 0.052	49.927 ± 0.143	26.131 ± 0.076	49.959 ± 0.128	26.037 ± 0.038
59.448 ± 0.141	24.770 ± 0.042	60.094 ± 0.187	25.099 ± 0.064	58.843 ± 0.090	25.294 ± 0.040

(γ_s^{nd}) is low enough to get a good approximation. Finally, the PF values for each FAIL studied is calculated from Eq. (11). Table 11 summarizes the average results obtained and the standard deviation.

Due to all FAILs are sharing the same cation, the polarity fraction trend is based on the length of the aliphatic chains of the anion. Therefore, $[N_{8881}][C_{6:0}]$ and $[N_{8881}][C_{8:0}]$ exhibited the highest values of the non-dispersive component of surface tension, with $[N_{8881}][C_{16:0}]$, $[N_{8881}][C_{18:0}]$ and $[N_{8881}][C_{18:1}]$ showing the lowest ones and $[N_{8881}][C_{12:0}]$ exhibiting an intermediate behavior. These results are in agreement with Fig. 4, supporting a polarity fraction-structure relationship: where the polarity fraction is inversely proportional to the number of carbons in the fatty acid anion-based IL.

Comparing the results with the test liquids, FAILs should be considered as moderately polar, similar to ethylene glycol and far away from the typical polar (water) and non-polar (diiodomethane) substances. Regarding the solubility of these FAILs in different base oils, it is expected that those with shorter carbon chain ($[N_{8881}][C_{6:0}]$ and $[N_{8881}][C_{8:0}]$) should be easily miscible in polar base oils and those with longer carbon chain in the anion ($[N_{8881}][C_{16:0}]$, $[N_{8881}][C_{18:0}]$ and $[N_{8881}][C_{18:1}]$) should be easily miscible in non-polar base oils. However, additional solubility tests are needed in order to verify this assumption.

3.4. Spreading parameter

Using Eq. (10) presented in the Section 2.3, spreading parameter (SP) for 9 different substances (6 FAILs and 3 test liquids) can be easily calculated. Low values of this parameter would indicate that the substance will not spread easily over the surface. If SP is lower than zero, the drop would form an equilibrium sphere with constant contact angle due to the high cohesion work between liquid molecules. Fig. 6 exhibited the main results obtained regarding spreading parameter.

In view of the results, time-dependent contact angle, which means $SP > 0$, happens in 35 liquid – surface possibilities. All of the 6 FAILs showed SP values > 20 mj/m² in all surfaces, and ethylene glycol showed values barely greater than zero. On the other hand, the other 10 liquid-surface combinations (water and diiodomethane on all surfaces) had

Table 6

Surface tension measurements of the ionic liquids fitted to Eq. (1).

Ionic liquids	E_s (mj/m ²)	S_s (mj/m ² ·K)	Equation ($\gamma = E_s - S_s \cdot T$)	R ²
$[N_{8881}][C_{6:0}]$	25.795	0.0602	25.795–0.0602·T	0.995
$[N_{8881}][C_{8:0}]$	25.179	0.0543	25.179–0.0543·T	0.998
$[N_{8881}][C_{12:0}]$	27.624	0.0778	27.624–0.0778·T	0.997
$[N_{8881}][C_{16:0}]$	29.485	0.0789	29.485–0.0789·T	0.9991
$[N_{8881}][C_{18:0}]$	30.571	0.0900	30.571–0.0900·T	0.998
$[N_{8881}][C_{18:1}]$	30.528	0.0901	30.528–0.0901·T	0.987
$[N_{8881}][NTf_2]$	31.805	0.0757	31.805–0.0757·T	0.994

negative SP values, meaning that drops will not spread over the surface and constant contact angle [47–49]. From a wettability point of view, bronze and cast iron surfaces showed the highest SP values in all cases making them slightly better than the rest. The $[N_{8881}][C_{6:0}]$ and $[N_{8881}][C_{8:0}]$ exhibited the highest values, which is in agreement with the results depicted in Fig. 5 that showed that the shorter alkyl chain length the lower surface tension values and, consequently, an improved wetting behavior.

3.5. Final remarks

Whenever solid–liquid interface is present in any application, knowing and understanding the wetting behavior through the different wetting parameters faced in this research (spreading parameter, polarity fraction, contact angle and surface tension) are mandatory in order to obtain a proper characterization of the involved phenomena occurring [65–69]. Despite the fact that this wetting study is not always addressed in lubrication science, obtaining different wetting parameters is interesting to design tribology contacts adequately [22,46,49–51,64]. Finally, regarding tribological importance of these wetting parameters with these specific FAILs, it should be noted that:

- Values of the polarity fraction lower than those obtained in the traditional ILs used as lubricant additive, should be interesting in order to get a better solubility of these FAILs in traditional non-polar base oils.
- A positive spreading parameter is recommended in order to get a proper lubrication.

4. Conclusions

Some properties related to the wettability behavior of six fatty acids anion-based ILs: methyltrioctylammonium hexanoate ($[N_{8881}][C_{6:0}]$), methyltrioctylammonium octanoate ($[N_{8881}][C_{8:0}]$), methyltrioctylammonium laurate ($[N_{8881}][C_{12:0}]$), methyltrioctylammonium palmitate ($[N_{8881}][C_{16:0}]$), methyltrioctylammonium stearate ($[N_{8881}][C_{18:0}]$) and methyltrioctylammonium oleate ($[N_{8881}][C_{18:1}]$) on five different surfaces (steel, aluminum, tungsten carbide, cast iron and bronze) were measured or calculated in this research work. From the results obtained, some conclusions can be drawn:

- $[N_{8881}][C_{6:0}]$ and $[N_{8881}][C_{8:0}]$ exhibited the lower surface tension values of the 6 FAILs studied at room temperature. Increasing alkyl chain length caused that surface tension values increased in a similar way that hydrocarbons behavior.
- $[N_{8881}][C_{18:0}]$ exhibited the highest contact angle values in almost all surfaces, possibly because of its longer alkyl chain in the anion moiety.

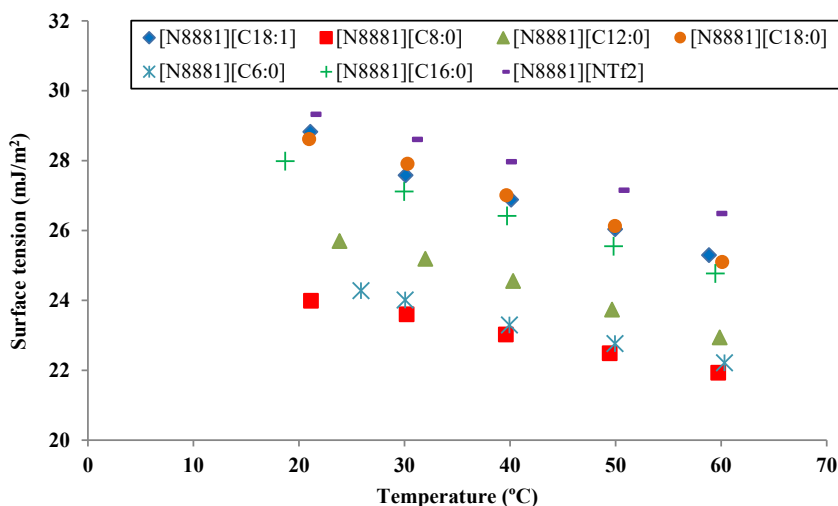


Fig. 3. Temperature- surface tension relationship of fatty acid-based ionic liquids.

- Polarity fraction (PF) values varied between 0.273 for [N₈₈₈₁][C_{18:1}] and 0.385 for [N₈₈₈₁][C_{8:0}], these results being in agreement with polarity fraction-structure relationship; where the longer alkyl chain in the anion, the lower polarity fraction value. These polarity fraction values allowed us to classify this kind of liquids as moderate polar substances.
- All 6 studied FAILs on 5 different surfaces presented values of spreading parameter (SP) between 20 and 25 mJ/m², indicating that all samples wet all surfaces employed. In addition, bronze and cast iron surfaces exhibited a slightly better wetting behavior than the other surfaces.

W	Water, –
DIM	Diiodomethane, –
EG	Ethylen glycol, –
γ_S^d	Dispersive (non-polar) component of surface energy, mJ/m ²
γ_S^{nd}	Non dispersive (polar) component of surface energy, mJ/m ²
γ_{SL}	Solid-liquid interfacial tension, mJ/m ²
$\gamma_L = \gamma_{LV}$	Vapor-liquid interfacial tension, mJ/m ²
E_S	Surface excess energy, mJ/m ²
S_S	Surface excess entropy, mJ/m ² .K
SP	Spreading parameter, mJ/m ²
PF	Polarity fraction, –

Abbreviations

θ	Contact angle, deg
σ	Standard deviation, deg or mJ/m ²
u_c	Combined standard uncertainty, mJ/m ²
U	Expanded uncertainty, mJ/m ²
k	Coverage factor, –
FAIL	Fatty acid ionic liquid, –
NMR	Nuclear magnetic resonance, –
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy, –
Br	Bronze, –
Al	Aluminum, –
WC	Tungsten carbide, –
Cl	Cast iron. –

Acknowledgments

The authors would like to thank to the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness and the Foundation for the Promotion of Applied Scientific Research and Technology in Asturias (FICYT) for supporting this research under the framework of the projects FAILs_LUBEs (DPI2016-79690-R) and LuSuTec (IDI/2018/000131), respectively. The Emulsions and Interfacial Phenomena research group from University of Oviedo is also acknowledged.

References

- [1] M. Żenkiewicz, Methods for the calculation of surface free energy of solids, J. Achieve. Mater. Manufact. Eng. 24 (2007) 137–145.
- [2] T. Batchelor, J. Cunder, A.Y. Fadeev, Wetting study of imidazolium ionic liquids, J. Colloid Interface Sci. 330 (2) (2009) 415.

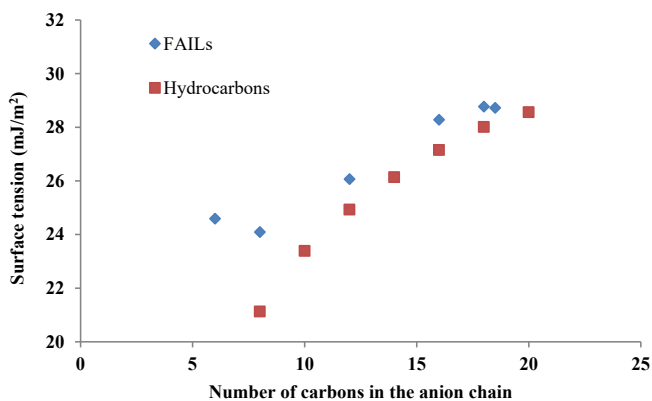


Fig. 4. Structure-surface tension dependence of fatty acid-based ionic liquids and hydrocarbons.

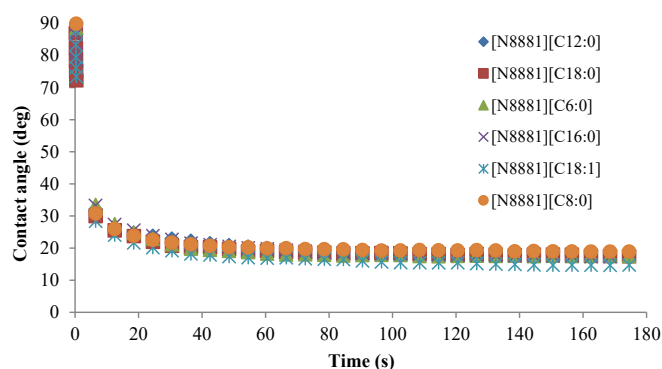


Fig. 5. Advancing contact angle evolution of studied FAILs on the steel surface.

Table 7

Surface tension components of the test liquids found in the literature at 293 K [60].

Test liquids	γ_L (mJ/m ²)	γ_L^d (mJ/m ²)	γ_L^{nd} (mJ/m ²)
Water (W)	72.8	21.8	51.0
Diiodomethane (DIM)	50.8	50.8	–
Ethylene glycol (EG)	48.0	29.0	19.0

- [3] F. Guo, S. Zhang, J. Wang, B. Teng, T. Zhang, M. Fan, Synthesis and applications of ionic liquids in clean energy and environment: a review, *Curr. Org. Chem.* 19 (5) (2015) 455–468, <https://doi.org/10.2174/1385272819666150114235649>.
- [4] F. Zhou, Y. Liang, W. Liu, Ionic liquid lubricants: designed chemistry for engineering applications, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 2590–2599, <https://doi.org/10.1039/b817899m>.
- [5] A. Berthod, M.J. Ruiz-Ángel, S. Carda-Broch, Recent advances on ionic liquid uses in separation techniques, *J. Chromatogr. A* 1559 (2018) 2–16, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.09.044>.
- [6] H. Liu, H. Yu, Ionic liquids for electrochemical energy storage devices applications, *J. Mater. Sci. Technol.* 35 (2019) 674–686, <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.10.007>.
- [7] Z. Ullah, A.S. Khan, N. Muhammad, R. Ullah, A.S. Alqahtani, S.N. Shah, O.B. Ghanem, M.A. Bustam, Z. Man, A review on ionic liquids as perspective catalysts in transesterification of different feedstock oil into biodiesel, *J. Mol. Liq.* 266 (2018) 673–686, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.06.024>.
- [8] L. Zhang, B. Zhao, Y. Zhang, Q. Zhao, H. Chu, Z. Liang, Advances of ionic liquids-based methods for protein analysis, *TrAC Trends Anal. Chem.* 108 (2018) 239–246, <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.09.008>.
- [9] F. Javed, F. Ullah, M.R. Zakaria, H.M. Akil, An approach to classification and hi-tech applications of room-temperature ionic liquids (RTILs): a review, *J. Mol. Liq.* 271 (2018) 403–420, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.09.005>.
- [10] M. Aghaie, N. Rezaei, S. Zendeheboudi, A systematic review on CO₂ capture with ionic liquids: current status and future prospects, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 96 (2018) 502–525, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.004>.
- [11] L.Y. Wang, Q.J. Guo, M.S. Lee, Recent advances in metal extraction improvement: mixture systems consisting of ionic liquid and molecular extractant, *Sep. Purif. Technol.* 210 (2019) 292–303, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.08.016>.
- [12] S.A.S. Amiril, E.A. Rahim, S. Syahrullaili, A review on ionic liquids as sustainable lubricants in manufacturing and engineering: recent research, performance, and applications, *J. Clean. Prod.* (2016) <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.197>.
- [13] Y. Zhou, J. Qu, Ionic liquids as lubricant additives – a review, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (4) (2016) 3209–3222, <https://doi.org/10.1021/acsami.6b12489>.
- [14] H. Xiao, Ionic liquid lubricants: basics and applications, *Tribol. Trans.* 2016 (2004) 1–11, <https://doi.org/10.1080/10402004.2016.1142629>.
- [15] G.V.S.M. Carrera, C.A.M. Afonso, L.C. Branco, Interfacial properties, densities, and contact angles of task specific ionic liquids, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 609–615, <https://doi.org/10.1021/je900502s>.
- [16] R. Alcalde, G. García, M. Atilhan, S. Aparicio, Systematic study on the viscosity of ionic liquids: measurement and prediction, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2015) <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02713> (151022154251000).
- [17] R. Fareghi-Alamdari, R. Hatefpour, Synthesis and thermophysical characterization of novel azide functionalized imidazolium based ionic liquids, *Thermochim. Acta* 617 (2015) 172–178, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2015.08.032>.
- [18] X. Zhang, F. Huo, X. Liu, K. Dong, H. He, X. Yao, S. Zhang, Influence of microstructure and interaction on viscosity of ionic liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 3505–3514, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b00415>.
- [19] A. Hernández Battez, M. Bartolomé, D. Blanco, J.L. Viesca, A. Fernández-González, R. González, Phosphonium cation-based ionic liquids as neat lubricants: physicochemical and tribological performance, *Tribol. Int.* 95 (2016) 118–131, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.11.015>.
- [20] I. Delcheva, J. Ralston, D.A. Beattie, M. Krasowska, Static and dynamic wetting behaviour of ionic liquids, *Adv. Colloid Interf. Sci.* (2014) <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.07.003>.
- [21] M. Poleski, J. Luczak, R. Aranowski, C. Jungnickel, Wetting of surfaces with ionic liquids, *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 49 (2013) 277–286, <https://doi.org/10.5277/ppmp130125>.
- [22] H.J. Castejón, T.J. Wynn, Z.M. Marcin, Wetting and tribological properties of ionic liquids, *J. Phys. Chem.* 118 (2014) 3661–3668.
- [23] H. Shirota, T. Mandai, H. Fukazawa, T. Kato, Comparison between dicationic and monocationic ionic liquids: liquid density, thermal properties, surface tension, and

Table 8

Steady-state contact angle of the test liquids on five surfaces.

Surface	Water	Diiodomethane	Ethylene glycol
	$\theta \pm \sigma$ (deg)	$\theta \pm \sigma$ (deg)	$\theta \pm \sigma$ (deg)
AISI 52100 steel	58.150 ± 1.681	42.412 ± 2.026	57.552 ± 0.945
Aluminum	57.100 ± 2.192	45.260 ± 1.134	54.765 ± 1.871
Tungsten carbide	58.429 ± 3.110	40.068 ± 0.788	43.977 ± 1.669
Cast iron	52.354 ± 2.232	47.570 ± 2.062	61.640 ± 0.848
Bronze	55.649 ± 2.000	41.410 ± 1.247	66.212 ± 0.870

Table 9Surface free energy (γ_s) of the five surfaces employed.

Surface	γ_s (mJ/m ²)	γ_s^d (mJ/m ²)	γ_s^{nd} (mJ/m ²)
AISI 52100 steel	52.19	38.38	13.81
Aluminum	52.05	36.87	15.28
Tungsten carbide	52.92	39.58	13.34
Cast iron	54.18	35.62	18.56
Bronze	54.07	38.89	15.18

- shear viscosity, *J. Chem. Eng. Data* 56 (2011) 2453–2459, <https://doi.org/10.1021/je2000183>.
- [24] C. Ye, W. Liu, Y. Chen, L. Yu, Room-temperature ionic liquids: a novel versatile lubricant, *Chem. Commun. (Camb.)* (2001) 2244–2245, <https://doi.org/10.1039/B106935G>.
- [25] I. Minami, Ionic liquids in tribology, *Molecules* 14 (2009) 2286–2305, <https://doi.org/10.3390/molecules14062286>.
- [26] M.D. Bermúdez, A.E. Jiménez, J. Sanes, F.J. Carrión, Ionic liquids as advanced lubricant fluids, *Molecules* 14 (2009) 2888–2908, <https://doi.org/10.3390/molecules14082888>.
- [27] M. Palacio, B. Bhushan, A review of ionic liquids for green molecular lubrication in nanotechnology, *Tribol. Lett.* 40 (2010) 247–268, <https://doi.org/10.1007/s11249-010-9671-8>.
- [28] A. Somers, P. Howlett, D. MacFarlane, M. Forsyth, A review of ionic liquid lubricants, *Lubricants* 1 (2013) 3–21, <https://doi.org/10.3390/lubricants1010003>.
- [29] A. Hernández Battez, C.M.C.G. Fernandes, R.C. Martins, B.M. Graça, M. Anand, D. Blanco, J.H.O. Seabra, Two phosphonium cation-based ionic liquids used as lubricant additive. Part II: tribofilm analysis and friction torque loss in cylindrical roller thrust bearings at constant temperature, *Tribol. Int.* 109 (2017) 496–504, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.01.020>.
- [30] A. Bhattacharjee, P.J. Carvalho, J.A.P. Coutinho, The effect of the cation aromaticity upon the thermophysical properties of piperidinium- and pyridinium-based ionic liquids, *Fluid Phase Equilib.* 375 (2014) 80–88, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.04.029>.
- [31] M. Tariq, M.G. Freire, B. Saramago, J.A.P. Coutinho, J.N.C. Lopes, L.P.N. Rebelo, Surface tension of ionic liquids and ionic liquid solutions, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 829–868, <https://doi.org/10.1039/C1CS15146K>.
- [32] M.H. Ghatee, M. Bahrami, N. Khanjari, Measurement and study of density, surface tension, and viscosity of quaternary ammonium-based ionic liquids ([N222(n)] Tf₂N), *J. Chem. Thermodyn.* 65 (2013) 42–52, <https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.05.031>.
- [33] M.M. Pereira, K.A. Kurnia, F.L. Sousa, N.J.O. Silva, J.A. Lopes-da-Silva, J.A.P. Coutinho, M. Freire, Contact angles and wettability of ionic liquids on polar and non-polar surfaces, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 31653–31661, <https://doi.org/10.1039/C5CP05873B>.
- [34] S.N. Shah, K.C. Lethesh, M.I.A. Mutalib, R.B.M. Pilus, Evaluation of thermophysical properties of imidazolium-based phenolate ionic liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 3697–3705, <https://doi.org/10.1021/ie505059g>.
- [35] A. Bhattacharjee, J.A. Lopes-da-Silva, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, P.J. Carvalho, Thermophysical properties of phosphonium-based ionic liquids, *Fluid Phase Equilib.* 400 (2015) 103–113, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.05.009>.
- [36] T.M. Koller, M.H. Rausch, K. Pohako-esko, P. Wasserscheid, A.P. Fröbe, Surface tension of tricyanomethanide- and tetracyanoborate-based imidazolium ionic liquids by using the pendant drop method, *J. Chem. Eng. Data* 60 (2015) 2665–2673, <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00303>.
- [37] A. Bhattacharjee, A. Luis, J.H. Santos, J.A. Lopes-da-Silva, M.G. Freire, P.J. Carvalho, J.A.P. Coutinho, Thermophysical properties of sulfonium- and ammonium-based ionic liquids, *Fluid Phase Equilib.* 381 (2014) 36–45, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.08.005>.
- [38] M.G. Freire, P.J. Carvalho, A.M. Fernandes, I.M. Marrucho, A.J. Queimada, J.A.P. Coutinho, Surface tensions of imidazolium based ionic liquids: anion, cation, temperature and water effect, *J. Colloid Interface Sci.* 314 (2007) 621–630, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.06.003>.
- [39] H.F.D. Almeida, M.G. Freire, A.M. Fernandes, J.A. Lopes-da-Silva, P. Morgado, K. Shimizu, E.J.M. Filipe, J.N. Canongia Lopes, L.M.N.B.F. Santos, J.A.P. Coutinho, Cation alkyl side chain length and symmetry effects on the surface tension of ionic liquids, *Langmuir* 30 (2014) 6408–6418, <https://doi.org/10.1021/la501308q>.
- [40] H.F.D. Almeida, P.J. Carvalho, K.A. Kurnia, J.A. Lopes-da-Silva, J.A.P. Coutinho, M.G. Freire, Surface tensions of ionic liquids: non-regular trend along the number of cyano groups, *Fluid Phase Equilib.* 409 (2016) 458–465, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.10.044>.
- [41] B. Bittner, R.J. Wrobel, E. Milchert, Physical properties of pyridinium ionic liquids, *J. Chem. Thermodyn.* 55 (2012) 159–165, <https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.06.018>.
- [42] H.F.D. Almeida, J.A. Lopes-Da-Silva, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, Surface tension and refractive index of pure and water-saturated tetradecyltrihexylphosphonium-based ionic liquids, *J. Chem. Thermodyn.* 57 (2013) 372–379, <https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.09.004>.
- [43] H.F.D. Almeida, H. Passos, J.A. Lopes-Da-Silva, A.M. Fernandes, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, Thermophysical properties of five acetate-based ionic liquids, *J. Chem. Eng. Data* 57 (2012) 3005–3013, <https://doi.org/10.1021/je300487n>.
- [44] A. Xu, J. Wang, Y. Zhang, Q. Chen, Effect of alkyl chain length in anions on thermodynamic and surface properties of 1-butyl-3-methylimidazolium carboxylate ionic

Table 10
Experimental steady-state contact angle measurements of FAILs on different surfaces.

Ionic liquids	Steel	Aluminum	Tungsten carbide	Cast iron	Bronze
	$\theta \pm \alpha(\text{deg})$	$\theta \pm \alpha(\text{deg})$	$\theta \pm \alpha(\text{deg})$	$\theta \pm \alpha(\text{deg})$	$\theta \pm \alpha(\text{deg})$
[N ₈₈₈₁][C _{6:0}]	17.626 ± 1.626	18.510 ± 0.713	16.648 ± 1.393	15.398 ± 1.190	16.939 ± 0.333
[N ₈₈₈₁][C _{8:0}]	19.098 ± 1.057	14.458 ± 0.905	15.653 ± 0.675	13.374 ± 0.765	13.673 ± 1.133
[N ₈₈₈₁][C _{12:0}]	19.477 ± 1.623	18.793 ± 1.550	12.134 ± 0.482	19.161 ± 0.811	15.387 ± 0.634
[N ₈₈₈₁][C _{16:0}]	16.840 ± 1.652	14.088 ± 0.660	20.731 ± 1.432	23.933 ± 2.228	12.832 ± 0.070
[N ₈₈₈₁][C _{18:0}]	19.952 ± 1.686	22.807 ± 1.457	27.263 ± 2.685	21.487 ± 1.011	23.663 ± 0.952
[N ₈₈₈₁][C _{18:1}]	16.216 ± 1.441	18.741 ± 1.098	21.517 ± 2.043	18.809 ± 0.979	19.824 ± 1.902

- liquids, Ind. Eng. Chem. Res. 51 (2012) 3458–3465, <https://doi.org/10.1021/ie201345t>.
- [45] S.B. Capelo, T. Méndez-Morales, J. Carrete, E. López Lago, J. Vila, O. Cabeza, J.R. Rodríguez, M. Turmine, L.M. Varela, Effect of temperature and cationic chain length on the physical properties of ammonium nitrate-based protic ionic liquids, J. Phys. Chem. B 116 (2012) 11302–11312, <https://doi.org/10.1021/jp3066822>.
- [46] M. Schertzer, P. Iglesias, Meta-analysis comparing wettability parameters and the effect of wettability on friction coefficient in lubrication, Lubricants 6 (2018) 70, <https://doi.org/10.3390/lubricants6030070>.
- [47] M. Kalin, M. Polajnar, The correlation between the surface energy, the contact angle and the spreading parameter, and their relevance for the wetting behaviour of DLC with lubricating oils, Tribol. Int. 66 (2013) 225–233, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2013.05.007>.
- [48] M. Kalin, M. Polajnar, The effect of wetting and surface energy on the friction and slip in oil-lubricated contacts, Tribol. Lett. 52 (2013) 185–194, <https://doi.org/10.1007/s11249-013-0194-y>.
- [49] M. Kalin, M. Polajnar, The wetting of steel, DLC coatings, ceramics and polymers with oils and water: the importance and correlations of surface energy, surface tension, contact angle and spreading, Appl. Surf. Sci. 293 (2014) 97–108, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.109>.
- [50] D. Blanco, M. Bartolomé, B. Ramajo, J.L. Viesca, R. González, A. Hernández Battez, Wetting properties of seven phosphonium cation-based ionic liquids, Ind. Eng. Chem. Res. 55 (2016) 9594–9602, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00821>.
- [51] D. Blanco, J.L. Viesca, M.T. Mallada, B. Ramajo, R. González, A.H. Battez, Wettability and corrosion of [NTF₂] anion-based ionic liquids on steel and PVD (TiN, CrN, ZrN) coatings, Surf. Coat. Technol. 302 (2016) 13–21, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.05.051>.
- [52] J. Restolho, J.L. Mata, B. Saramago, On the interfacial behavior of ionic liquids: surface tensions and contact angles, J. Colloid Interface Sci. 340 (2009) 82–86, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.08.013>.
- [53] A. Hernández Battez, N. Rivera, D. Blanco, P. Oulego, J.L. Viesca, R. González, Physicochemical, traction and tribofilm formation properties of three octanoate-, laurate- and palmitate-anion based ionic liquids, J. Mol. Liq. 284 (2019) 639–646, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.050>.
- [54] A. Cambiella, J.M. Benito, C. Pazos, J. Coca, A. Hernández, J.E. Fernández, Formulation of emulsifiable cutting fluids and extreme pressure behaviour, J. Mater. Process. Technol. 184 (1–3) (2007) 139.
- [55] P. Kilaru, G.A. Baker, P. Scovazzo, Density and surface tension measurements of imidazolium-, quaternary phosphonium-, and ammonium-based room-temperature ionic liquids: data and correlations, J. Chem. Eng. Data 52 (2007) 2306–2314, <https://doi.org/10.1021/jc7003098>.
- [56] T.F. Tadros, B. Vincent, Liquid/liquid interfaces, Encyclopedia of Emulsion Technology, vol.1, Marcel Dekker Inc., New York, 1983.
- [57] M.G. Cabezas, A. Bateni, J.M. Montanero, A.W. Neumann, Determination of surface tension and contact angle from the shapes of axisymmetric fluid interfaces without use of apex coordinates, Langmuir 22 (24) (2006), 10053.
- [58] F.M. Fowkes, Attractive forces at interfaces, Ind. Eng. Chem. 56 (1964) 40–52, <https://doi.org/10.1021/ie50660a008>.
- [59] I. Langmuir, Forces near the surfaces of molecules, Chem. Rev. 6 (1930) 451–479.
- [60] C.-C. Sun, S.-C. Lee, W.-C. Hwang, J.-S. Hwang, L.-T. Tang, Y.-S. Fu, Surface free energy of alloy nitride coatings deposited using closed field unbalanced magnetron sputter ion plating, Mater. Trans. 47 (2006) 2533–2539, <https://doi.org/10.2320/matertrans.47.2533>.
- [61] D. Cwikel, Q. Zhao, C. Liu, X. Su, A. Marmur, Comparing contact angle measurements and surface tension assessments of solid surfaces, Langmuir 26 (2010) 15289–15294, <https://doi.org/10.1021/la1020252>.
- [62] E. Lugscheider, K. Bobzin, The influence on surface free energy of PVD-coatings, Surf. Coat. Technol. 142–144 (2001) 755–760, [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01315-9](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01315-9).
- [63] J. Restolho, J.L. Mata, B. Saramago, Choline based ionic liquids: interfacial properties of RTILs with strong hydrogen bonding, Fluid Phase Equilib. 322–323 (2012) 142–147, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2012.03.016>.
- [64] G. Tiago, J. Restolho, A. Forte, R. Colaço, L.C. Branco, B. Saramago, Novel ionic liquids for interfacial and tribological applications, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 472 (2015) 1–8, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.02.030>.
- [65] K.R. Bontha S, M.R. R. Das M, Balla VK Laser surface melting of Mg-Zn-Dy alloy for better wettability and corrosion resistance for biodegradable implant applications, Appl. Surf. Sci. 2019;480:70–82, doi:<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.167>.
- [66] N. Ali, H. Zaman, M. Bilal, A.-H.A. Shah, M.S. Nazir, H.M.N. Iqbal, Environmental perspectives of interfacially active and magnetically recoverable composite materials – a review, Sci. Total Environ. 670 (2019) 523–538, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.209>.
- [67] N. Yekeen, E. Padmanabhan, A.K. Idris, P.S. Chauhan, Nanoparticles applications for hydraulic fracturing of unconventional reservoirs: a comprehensive review of recent advances and prospects, J. Pet. Sci. Eng. 178 (2019) 41–73, <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.02.067>.
- [68] F.R. Smith, D. Brutin, Wetting and spreading of human blood: recent advances and applications, Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 36 (2018) 78–83, <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2018.01.013>.
- [69] D.M. Warsinger, S. Chakraborty, E.W. Tow, M.H. Plumlee, C. Bellona, S. Loutatidou, L. Karimi, A.M. Mikelonis, A. Achilli, A. Ghassemi, L.P. Padhye, S.A. Snyder, S. Curcio, C.D. Vecitis, H.A. Arafat, J.H. Lienhard, A review of polymeric membranes and processes for potable water reuse, Prog. Polym. Sci. 81 (2018) 209–237, <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.01.004>.

Table 11
Polarity fraction of the FAILs and the test liquids.

	$\gamma_L(\text{mJ}/\text{m}^2)$	$\gamma_L^d \pm \sigma_c(\text{mJ}/\text{m}^2)$	$\gamma_L^d(\text{mJ}/\text{m}^2)$	$PF \pm \sigma_c$
[N ₈₈₈₁][C _{6:0}]	24.591	15.298 ± 0.689	9.293	0.374 ± 0.028
[N ₈₈₈₁][C _{8:0}]	24.093	14.681 ± 0.719	9.412	0.385 ± 0.030
[N ₈₈₈₁][C _{12:0}]	26.068	17.169 ± 0.569	8.899	0.338 ± 0.022
[N ₈₈₈₁][C _{16:0}]	28.281	19.688 ± 0.778	8.593	0.296 ± 0.028
[N ₈₈₈₁][C _{18:0}]	28.771	19.978 ± 1.135	8.793	0.296 ± 0.040
[N ₈₈₈₁][C _{18:1}]	28.726	20.784 ± 1.001	7.942	0.273 ± 0.035
[N ₈₈₈₁][NTF ₂]	28.919*	17.939 ± 1.5563*	10.980*	0.380*
Water	72.8**	21.8**	51.0**	0.708**
Diiodomethane	50.8**	50.8**	0**	0**
Ethylene glycol	48.0**	29.0	19.0**	0.396**

* Data obtained from literature [51].

** Test liquids, data from Table 5.

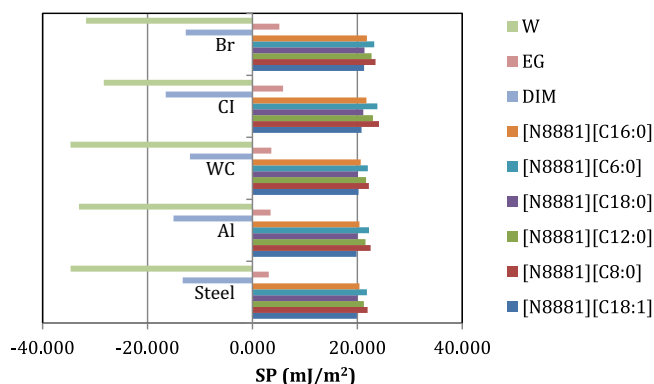


Fig. 6. Spreading parameter values for 9 liquids on 5 surfaces.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Liquids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/molliq

Tribological behavior of three fatty acid ionic liquids in the lubrication of different material pairs

N. Rivera^a, A. García^{b,*}, A. Fernández-González^c, D. Blanco^b, R. González^{a,d},
A. Hernández Battez^{b,d}

^a Department of Marine Science and Technology, University of Oviedo, Asturias, Spain

^b Department of Construction and Manufacturing Engineering, University of Oviedo, Asturias, Spain

^c Department of Physical and Analytical Chemistry, University of Oviedo, Asturias, Spain

^d Department of Design and Engineering, Bournemouth University, Poole, BH12 5BB, UK

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 July 2019

Received in revised form

26 September 2019

Accepted 28 September 2019

Available online xxx

Keywords:

Ionic liquids

Fatty acids

Friction

Wear

ABSTRACT

Tribological behavior of three Fatty Acid anion-based Ionic Liquids (FAILs) with the same ammonium cation ($[N_{8881}]$) and different anions ($[C_{16:0}]$, $[C_{12:0}]$ and $[C_{8:0}]$) were studied. Four different tribopairs (steel-steel, aluminum-steel, bronze-steel and tungsten carbide-steel) were tested for each FAIL using a ball-on-disc reciprocating test for 30 min (room temperature, 50 N-load, 4 mm of stroke length, and 15 Hz-frequency). Aluminum and tungsten carbide surfaces did not show evidence of oxidation changes, contact pressure and hardness being, respectively, the main parameters controlling tribological behavior. Bronze and steel samples showed surface oxidation changes during tests, which influenced friction and/or wear results. An increase in alkyl chain length of the anion led to an increase in tin oxidation of bronze and the formation of a low friction film of Fe_3O_4 on steel.

© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Industry is increasingly demanding lubricants with better benefits in both in friction and wear reduction. Zinc dialkylidithiophosphate (ZDDP) is traditionally considered as the most effective antioxidant and antiwear additive for lubricants [1]. However, recently established environmental regulations have recommended a reduction in the use of ZDDP as an oil additive due to the ash generation that occurs when it is exposed to high temperatures (very harmful to the exhaust catalyst in combustion engines), and its toxicity to the aquatic environment [2].

Ionic liquids (ILs) have been shown to be good candidates for use in lubrication, both as neat lubricant or as an additive. Several authors have studied different ILs as lubricants in the last 18 years [3–6]. Thermochemical stability, low melting point or their inherent polarity are some of the properties of ILs that lead to their good performance in lubrication [7,8]. IL lubrication research is usually focused on steel-steel contacts, because steel is probably the most common material in industry [9–16]. Lightweight materials (aluminum alloys and silicon) are also widely used [17–23]. In

addition, other materials and coatings used in engineering applications, such as titanium, copper, sialon ceramics, electro-deposited Ni/Si_3N_4 composed coating, have also been tested when lubricated with ILs in recent years [24–30].

Some ammonium cation-based ionic liquids were studied in order to prove their feasibility for use in lubrication, obtaining both great antifriction and antiwear results [31,32] and good physico-chemical and environmental properties [33–36]. Despite the fact that this family of ILs has usually been employed as lubricant additives [37,38], research has been conducted using this kind of IL as neat lubricant [15,32]. Protic ammonium carboxylate ionic liquids showed both wear and friction reduction behavior on copper surfaces, due to the formation of a tribofilm, compared with a poly-alphaolefin (PAO) [39]. Espinosa et al. compared the tribological behavior of carboxylate anion ionic liquids with that of organophosphate and sulfonate ionic liquids [25]. Because of its long alkyl chain, the carboxylate anion showed high solubility in PAO base oil and the formation of a thin antiwear tribofilm. On the other hand, tetraalkylammonium fatty acid ionic liquids showed significantly lower friction compared with polyol ester-based oils [40].

In recent years, one of the goals of industry has been to obtain lubricants with low toxicity and/or high biodegradability, and vegetable oils are good candidates to replace petroleum-based oils [41]. The new generation of green oils also requires new additives in

* Corresponding author

E-mail address: garciamaralberto@uniovi.es (A. García).

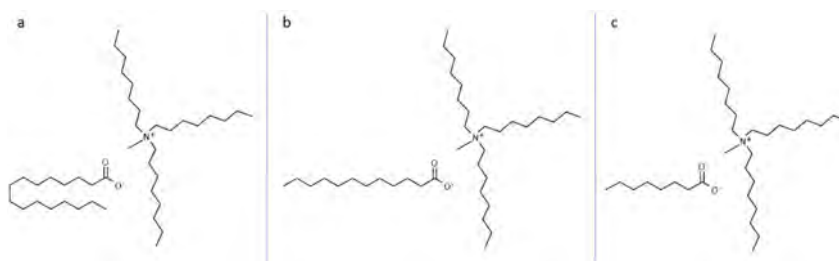


Fig. 1. Chemical structure of the ILs: a) $[N_{8881}][C_{16:0}]$, b) $[N_{8881}][C_{12:0}]$ and c) $[N_{8881}][C_{8:0}]$.

order to maintain their good ecological properties [42]. Fatty Acid Ionic Liquids (FAILs) are compounds that potentially combine the physicochemical characteristics of ionic liquids with the high biodegradability and low toxicity of vegetable oils. So, they can be used as neat lubricant [43] or as an additive to vegetable oil lubricants [44].

Using fatty acids in the synthesis of ILs was reported for the first time in 2013 [45]. After this point, few works regarding the feasibility of employing these family of ionic liquids as lubricants or lubricants additive have been published [46–53]. This paper studies three novel ionic liquids synthesized from fatty acids, using the same ammonium cation ($[N_{8881}]$) and three different anions with different carbon chain length ($[C_{16:0}]$, $[C_{12:0}]$ and $[C_{8:0}]$), with the aim of evaluating for the first time the tribological behavior of these substances in four different material pairs (steel-steel, steel-aluminum alloy, steel-bronze and steel-tungsten carbide), developing halogen-, phosphorus-, and sulfur-free ionic liquids that can be employed in lubrication.

2. Experimental details

2.1. Ionic liquids derived from fatty acids (FAILs)

The ionic liquids methyltrioctylammonium palmitate ($[N_{8881}][C_{16:0}]$), methyltrioctylammonium laurate ($[N_{8881}][C_{12:0}]$) and methyltrioctylammonium octanoate ($[N_{8881}][C_{8:0}]$) were synthesized from palmitic, lauric and octanoic fatty acids, respectively, using a salt metathesis reaction. This process can be summarized in three steps: ester formation, metathesis reaction and finally, solvent elimination. The experimental details of the synthesis process have been detailed in a previous study [53]. A differential scanning calorimetry (DSC) Mettler Toledo 822 were used to obtain the melting temperature (T_m) with a scan rate of 5°C min^{-1} from -50°C to 50°C , a resolution lower than $0.04\ \mu\text{W}$ and a

temperature precision of $\pm 0.2^\circ\text{C}$. In addition, a Metrohm 899 coulometer Karl Fischer titration was employed to determine the water content (w_{H_2O}) of the ionic liquids. Fig. 1 shows the chemical structure of the ILs. The density of these ILs ranges from 0.878 to $0.899\ \text{g cm}^{-3}$ at 20°C , and their viscosity values are taken from Ref. [53]. Table 1 resumes these mentioned properties.

2.2. Tribological tests

All the ionic liquids were tribologically tested in a reciprocating ball-on-disc configuration using a Bruker UMT-3 tribometer. The balls used as the upper specimen are manufactured from AISI 52100 steel with 6 mm-diameter, hardness of 58–66 HRC, and less than $0.05\ \mu\text{m}$ R_a of surface finish. The description of discs (lower specimen) material is presented in Table 2.

The friction and wear reciprocating tests were made at 50 N-load (corresponding to a maximum contact pressure of 2.43 GPa for the steel-steel pair, 1.54 GPa for the steel-aluminum pair, 1.84 GPa for the steel-bronze pair, and 3.2 GPa for the steel-WC pair). The frequency was adjusted to 15 Hz and the stroke length to 4 mm. All tests had a duration of 30 min and were conducted at room temperature (25°C). The volume of ionic liquid used was $25\ \mu\text{L}$, which was put on the disc's surface before beginning the test. Each test condition was repeated at least two times.

Both specimens (ball and disc) were cleaned in petroleum ether for 5 min in an ultrasonic bath, rinsed in ethanol and then dried with hot air before tribological tests. The specimens were cleaned again in petroleum ether for 5 min in an ultrasonic bath and dried with hot air after tribological tests. Then, the worn volume on the disc surface was measured using a confocal microscope.

2.3. Surface analysis

After tribological testing, the wear scar surface was analyzed

Table 1
Physicochemical properties of the ionic liquids.

Ionic liquids	Kinematic viscosity ($\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)			Viscosity index ASTM D2270	T_m ($^\circ\text{C}$)	w_{H_2O} (ppm)
	20°C	40°C	100°C			
$[N_{8881}][C_{16:0}]$	2597.3	596.27	37.35	99	-2	29600
$[N_{8881}][C_{12:0}]$	3319.7	715.69	36.93	85	-10	12200
$[N_{8881}][C_{8:0}]$	5704.9	1121.20	48.55	85	19	30500

Table 2
Materials of the discs used in the tribological tests.

Materials	Roughness ^a , R_a (μm)	Hardness ^a	Young modulus ^b (GPa)	Poisson's ratio ^b
Steel AISI 52100	0.018	225 HV _{0.1}	210	0.30
Aluminum 6082 T6	0.025	116 HV _{0.1}	69	0.34
Bronze PB1 BS 1400	0.027	219 HV _{0.1}	100	0.34
Tungsten Carbide WC6Co	0.022	1843 HV _{0.3}	670	0.27

^a Measured by authors.

^b Provided by suppliers.

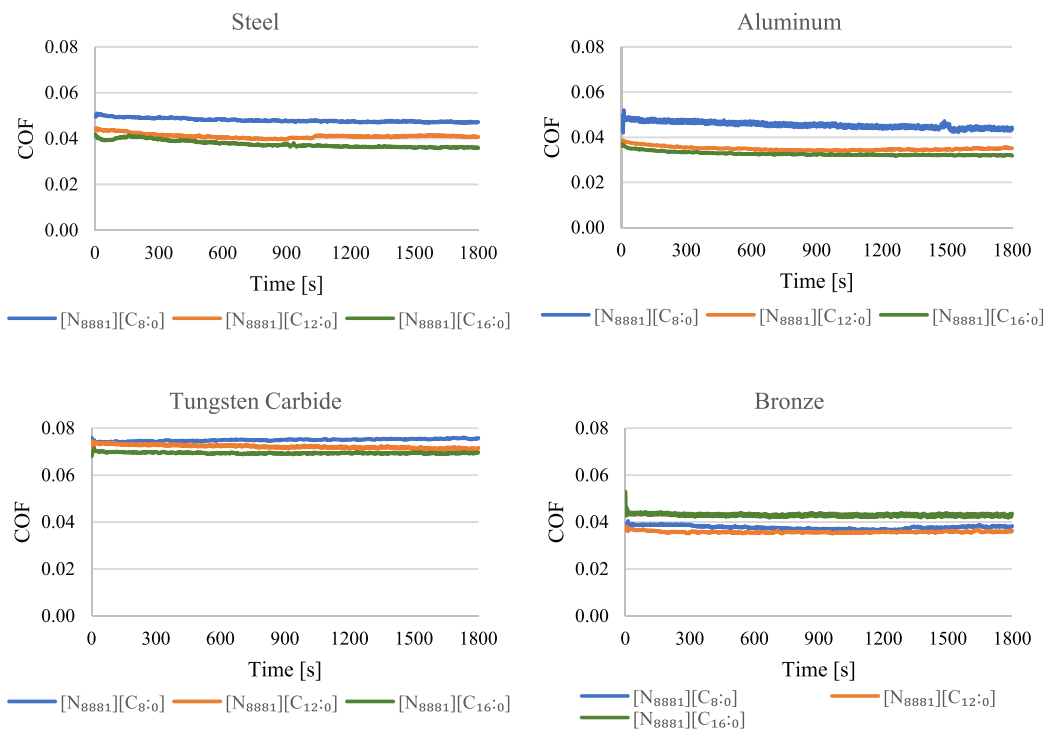


Fig. 2. Evolution of coefficient of friction during tribological tests.

using SEM-EDS and XPS techniques. XPS experiments were performed using monochromatic Al radiation (1486.74 eV) focused on the wear scar. Step energy of high resolution spectra was 0.1 eV with a pass energy of 60 eV and dwell time of 0.2 s. Spectra were corrected assuming spurious carbon at 284.6 eV. Curve fitting was performed using 30% Gaussian-70% Lorentzian product for every case, except iron, where this product was modified using an exponential blend with $k = 1.5$ for Fe(III) peaks and $k = 0.65$ for Fe⁰.

3. Results and discussion

3.1. Friction and wear

Fig. 2 shows the evolution of the friction coefficient during tribological tests. The result of the most representative test of each material-ionic liquid combination is reported. The friction coefficient was stable in general, particularly from the middle of the testing period onwards. Lubrication with the [N₈₈₈₁][C_{16:0}] ionic liquid showed the lowest coefficient of friction on all surfaces, except bronze, where the coefficient of friction with this substance

was the highest. The [N₈₈₈₁][C_{12:0}] ionic liquid showed better antifriction properties than its [N₈₈₈₁][C_{8:0}] counterpart on all surfaces.

Fig. 3 compares the mean values of coefficient of friction obtained in the tribological tests. Differences between the average coefficient of friction obtained with the four tested materials can be explained by considering parameters such as the viscosity of the ionic liquids, contact pressure and hardness of the specimens. An increase in Young's modulus values leads to higher Hertz pressures and this results in lower lubricant film thicknesses. The higher pressure in the tests carried out with WC discs resulted in the highest coefficient of friction, whereas the tests with the steel-steel pair had intermediate results, in agreement with the intermediate Hertz pressure and the roughness of the steel disc being the lowest of the four materials. On the other hand, the aluminum-steel and the bronze-steel pairs showed similar, low friction coefficient values due to their similar Hertz pressure values and the similar surface roughness of the aluminum and bronze discs.

Although no significant differences in friction were found between ILS in the lubrication of each material pair, the average values recorded showed that an increase in the alkyl chain length leads to a slight decrease in the COF. Gusain et al. [54] reported the relationship between the cation chain length of ammonium-based

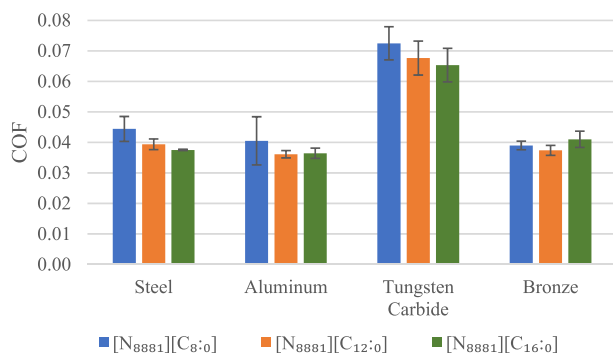


Fig. 3. Average, minimum and maximum values of coefficient of friction.

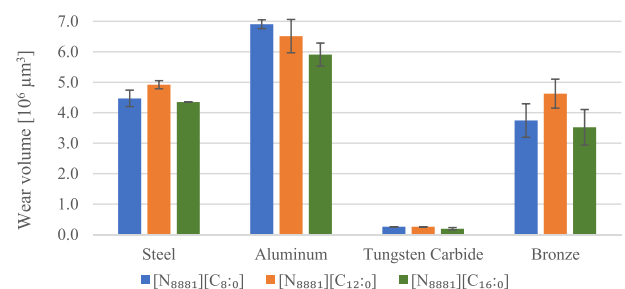


Fig. 4. Wear volume on the disc's surface.

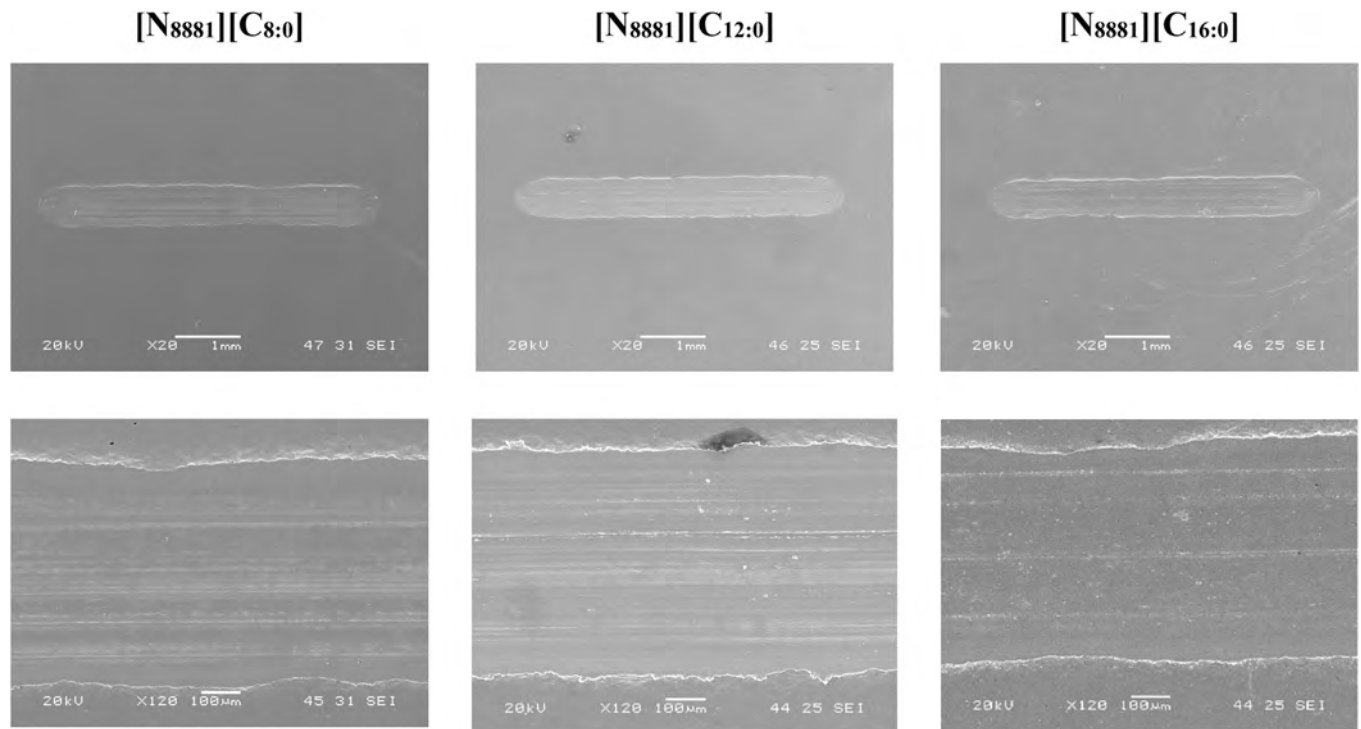


Fig. 5. Wear scar on the steel discs after tribological tests with ionic liquid lubrication.

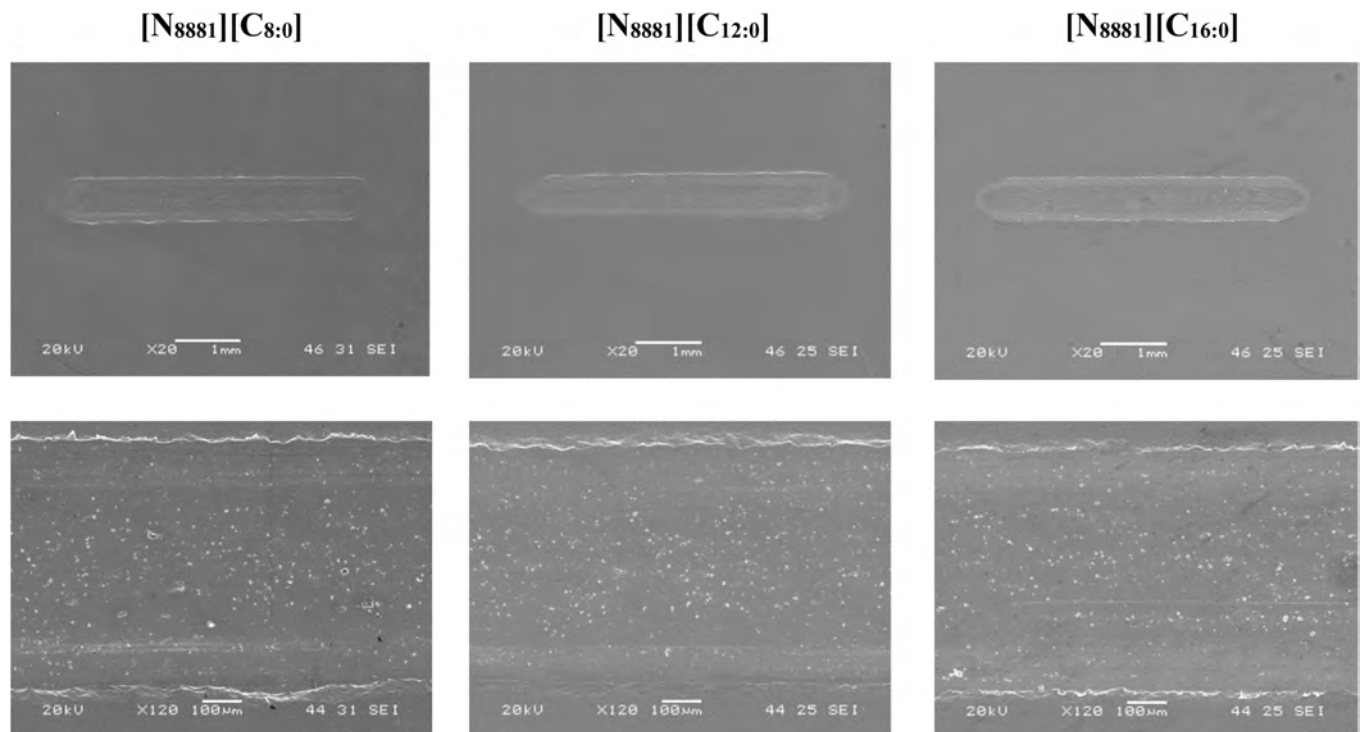


Fig. 6. Wear scar on the aluminum discs after tribological tests with ionic liquid lubrication.

ionic liquids and the COF, showing that a longer alkyl chain leads to both lower friction and wear, due to the strong adsorption onto the surface, forming a tribofilm of low shear strength. However, the tribological tests with the [N₈₈₈₁][C_{16:0}] ionic liquid and the bronze discs showed a slightly higher COF than the rest of the ionic liquids on this material.

The friction coefficient and wear values measured during and after tribological tests, respectively, demonstrated that tribological tests were performed under a mixed lubrication regime. Despite the viscosity differences between the ionic liquid samples, the antifriction and antiwear behavior is probably more closely related to chemical interaction between the ionic liquid and the surface.

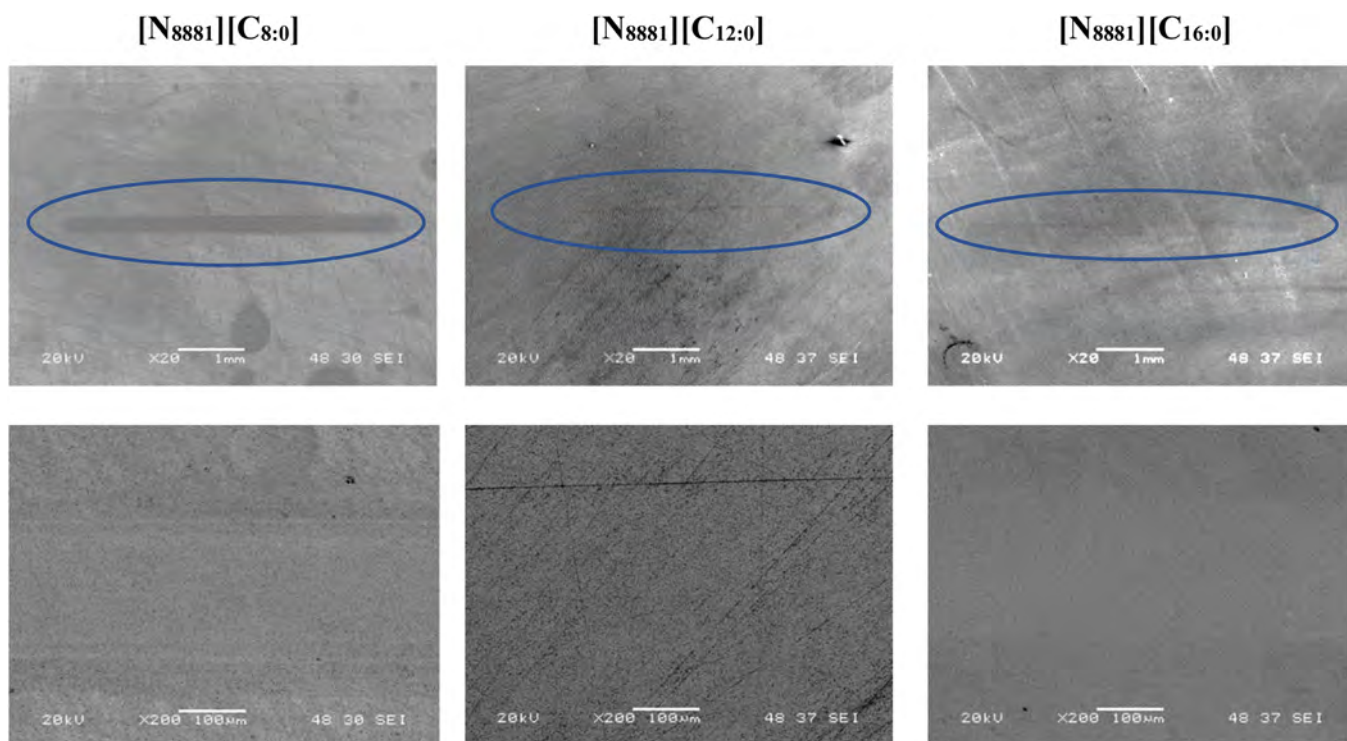


Fig. 7. Wear scar on the tungsten carbide discs after tribological tests with ionic liquid lubrication.

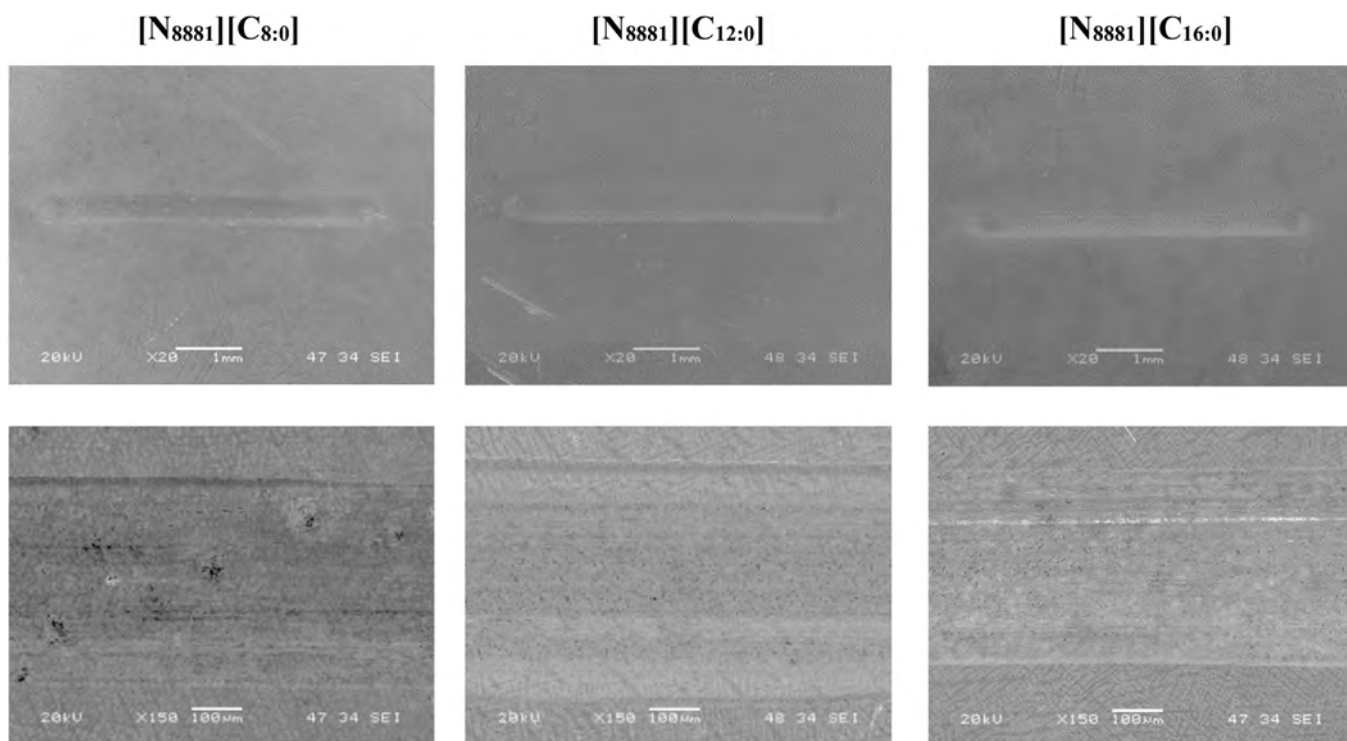


Fig. 8. Wear scar on the bronze discs after tribological tests with ionic liquid lubrication.

Aluminum samples showed greater wear volume than the other three materials due to their lower hardness. It can be observed that the wear volume decreased with the increase in carbon chain length in the anion, probably related to the low shear strength films reported by Gusain [54]. On the steel and bronze discs, the lowest average wear volume was detected in samples lubricated with

hexadecanoate (palmitate) anion-based IL, while the greatest wear volume values were recorded for the dodecanoate (laurate) anion-based IL. In tungsten carbide samples, differences in wear volume were not detected between the ionic liquids, probably because the high hardness is the main parameter controlling the wear process rather than the viscosity of the ionic liquid and possible tribofilm

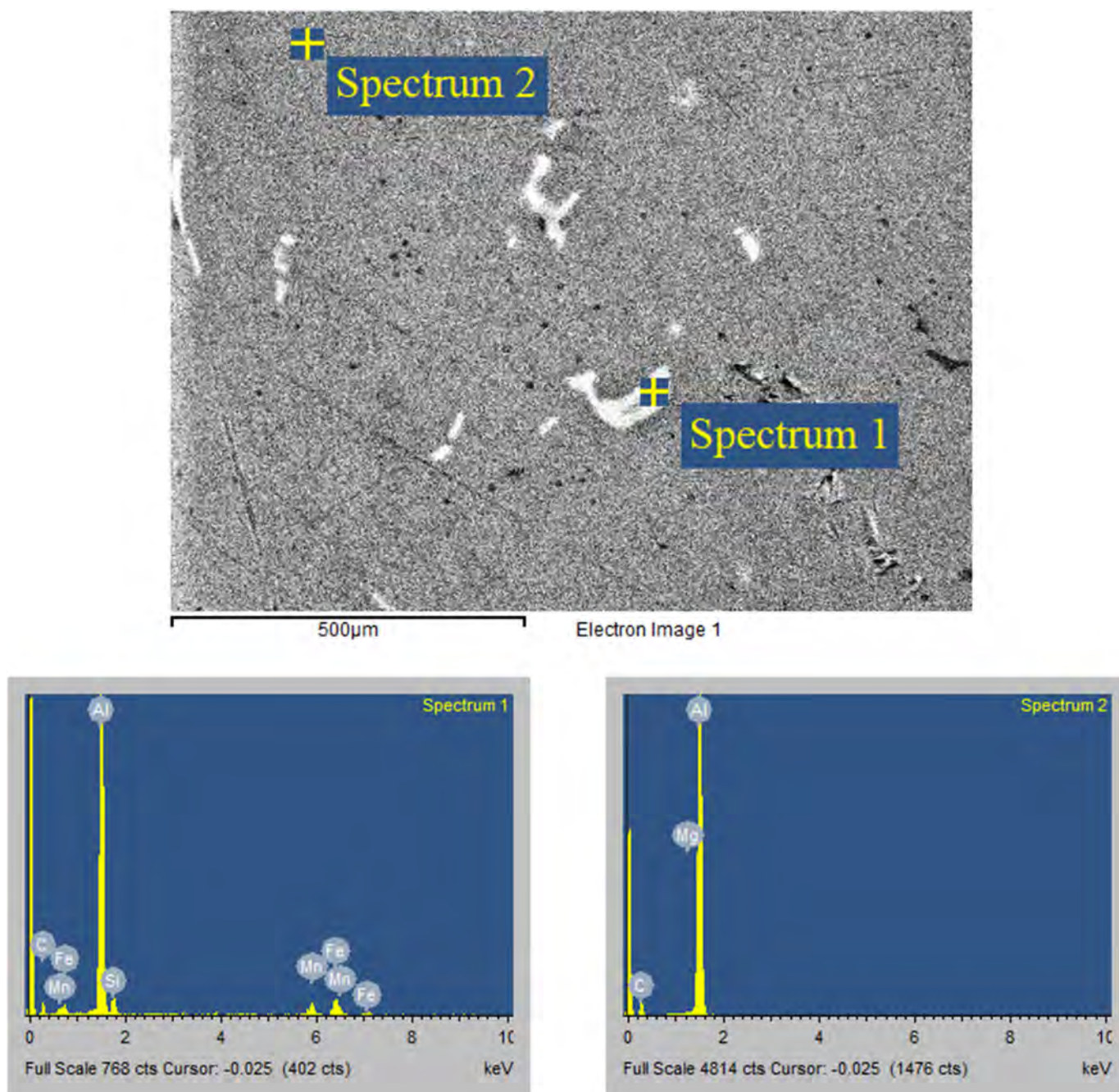


Fig. 9. Steel debris (spectrum 1) found in the wear scar (spectrum 2) after the test made with the steel-aluminum pair and the $[N_{8881}][C_{8:0}]$ ionic liquid.

formation. The lower wear volume of the WC surface in comparison with aluminum, bronze and steel surfaces is also due to the higher hardness of the former.

3.2. Surface analysis

Figs. 5–8 show the SEM images of the discs after tribological tests. The morphology of the wear scar on the steel discs (Fig. 5) was the same for all the ionic liquids used. Similar behavior was found on the aluminum discs (Fig. 6). The images on the WC discs show the smallest wear scars and at increasing alkyl chain length of the anion the wear scar is almost undetectable (Fig. 7). These results are in line with the hardness of WC, which is considerably higher than that of the ball, which consequently barely generates wear on the

disc. On the other hand, the bronze samples (Fig. 8) lubricated with the $[N_{8881}][C_{12:0}]$ IL showed the greatest damage in the SEM analysis.

After all the tribological tests with the steel-aluminum pair, lubricated with each ionic liquid, steel debris from the ball (upper specimen) were found on the disc surface in the wear scar, Fig. 9. This contributed to the highest wear values reported in Fig. 4. The EDS analysis in the wear scar of the other discs (steel, bronze and copper) only found the chemical elements present in each material.

The performance of each lubricant sample was compared to the others by analyzing the surfaces using the XPS spectroscopy technique. Aluminum samples did not show significant surface differences in the XPS analysis. Peak positions were 118.5 eV for $[N_{8881}][C_{8:0}]$ and $[N_{8881}][C_{12:0}]$, and 117.5 eV for $[N_{8881}][C_{16:0}]$. Both

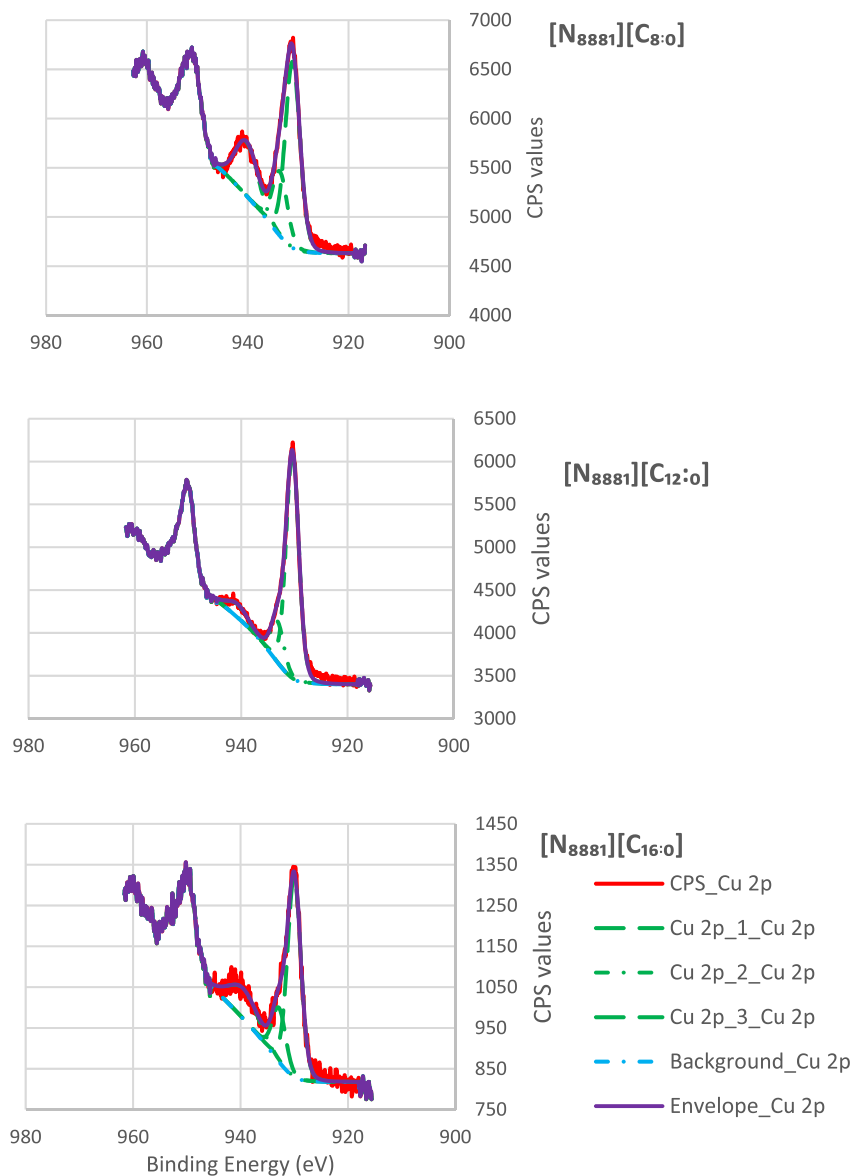


Fig. 10. Cu 2p XPS high-resolution spectra.

binding energies can be identified with Al_2O_3 according to the NIST database [55], which is to be expected, given the ability of aluminum surfaces to passivate by forming an aluminum oxide surface layer. Furthermore, the homogeneity in the values for the coefficient of friction is also consistent with our observation. Additionally, the work by Canyook et al. describes an increase in the coefficient of friction with oxidizing treatments [56]. Since the ionic liquids have similar structures, big differences in the oxidation capacities should not be expected and, therefore, they should show similar coefficients of friction, which is what was seen in the experiment.

Tungsten carbide samples showed almost no evidence of damage in any sample, regardless of the ionic liquid used. The similarity in the surface is in agreement with the similar results obtained in both coefficient of friction and wear for these samples.

Bronze samples showed differing behavior depending on the ionic liquid used as lubricant. In the case of methyltrioctylamine octanoate ($[\text{N}_{8881}][\text{C}_{8:0}]$), we identified three peaks for $\text{Cu}2\text{p}^{3/2}$ and two for tin $3\text{d}^{5/2}$. Copper appeared at 931.1, 933.6 and 940.2 eV (Fig. 10), assignable to metallic copper or $\text{Cu}(0)$, copper (II) and a

satellite peak, respectively [57], whereas tin appeared at 486.1 and 484.5 eV (Fig. 11). The first peak for tin seems to be tin oxide, while lower binding energies normally refer to lower oxidation states, in this case $\text{Sn}(0)$ [58]. The $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(0)$ ratio was 0.3 and the $\text{Sn}(\text{II})/\text{Sn}(0)$ was 7.5 (Table 3), indicating a much higher degree of oxidation in tin than in copper, which is to be expected, given the easier oxidation of tin compared to copper. When using methyltrioctylammonium dodecanoate ($[\text{N}_{8881}][\text{C}_{12:0}]$), $\text{Cu}2\text{p}^{3/2}$ peaks were found at 930.3 eV ($\text{Cu}(0)$), 933.2 eV ($\text{Cu}(\text{II})$) and 940.6 eV (satellite), as can be seen in Fig. 10. The $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(0)$ ratio was 0.2 (Table 3), almost the same as in the previous case. Tin, on the other hand, showed a single peak at 485.4 eV (Fig. 11), which probably means that only $\text{Sn}(\text{II})$ was present. A very similar situation is found when the lubrication takes place with methyltrioctylammonium hexadecanoate ($[\text{N}_{8881}][\text{C}_{16:0}]$). Copper peaks appear at 930.0 eV ($\text{Cu}(0)$), 932.8 eV ($\text{Cu}(\text{II})$) and 939.5 eV (satellite), as seen in Fig. 10, and tin (Fig. 11) shows a single peak at 485.0 eV, corresponding to $\text{Sn}(\text{II})$. In this case, the $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(0)$ ratio is 0.3 (Table 3).

According to these results, oxidation of the surface takes place mainly on tin rather than on copper, and it is more likely to happen

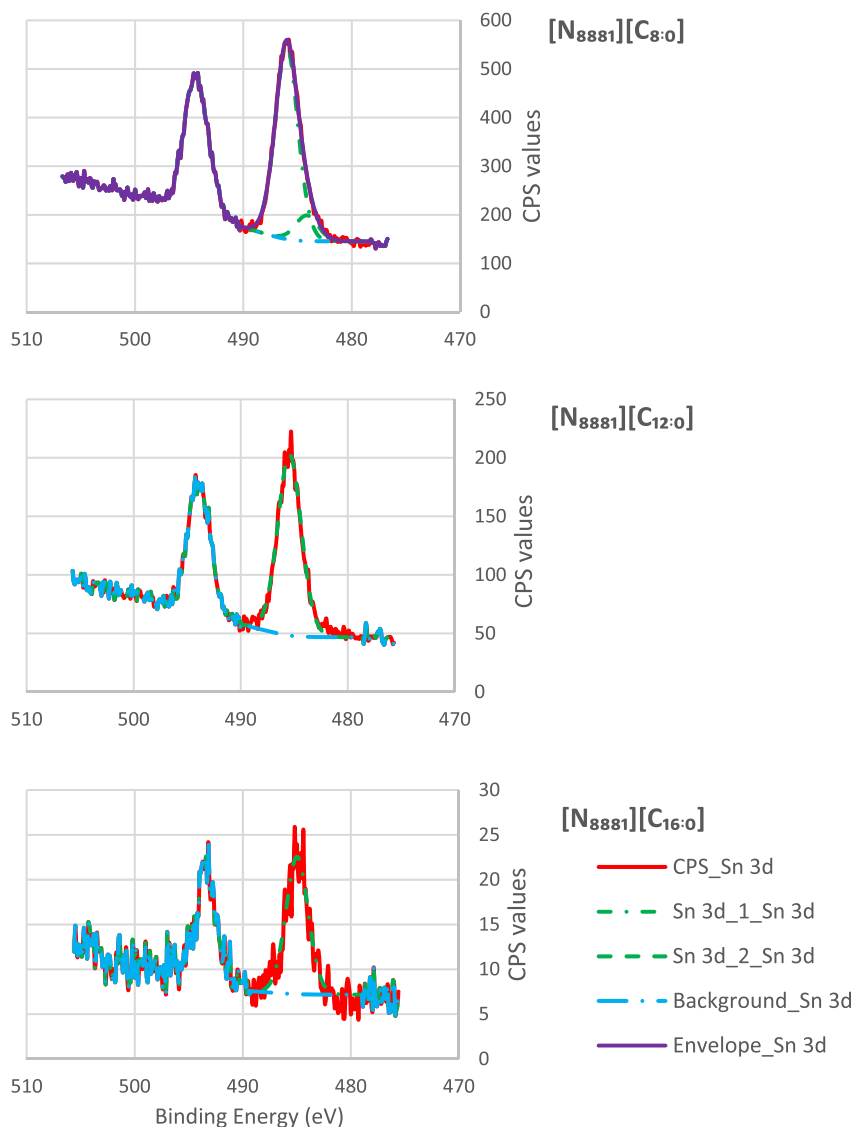


Fig. 11. Sn 3d XPS high-resolution spectra.

Table 3
Results for Fe $2p^{3/2}$, Cu $2p^{3/2}$ and Sn $3d^{5/2}$ XPS bands.

Materials	Band	[N ₈₈₈₁][C _{8:0}]	[N ₈₈₈₁][C _{12:0}]	[N ₈₈₈₁][C _{16:0}]
Steel	Fe(III)/Fe(0)	1.7	2.0	2.3
Bronze	Cu(II)/Cu(0)	0.3	0.2	0.3
	Sn(II)/Sn(0)	7.5	∞	∞

in lubricants with longer carbon chains. Although the bronze samples do not show a significant difference in the COF for the three lubricants either, there is a clear increase in surface oxidation with the length of the carbon chain. This apparent discrepancy can be explained by considering the contribution of the different components of the surface. The oxidation in bronze takes place mainly in the tin, while copper keeps the same chemical status independently of the ionic liquid. It is likely that the copper has a stronger influence on the COF than tin and, therefore, the COF is not greatly affected by the higher degree of oxidation of tin.

Steel samples tested with [N₈₈₈₁][C_{8:0}] showed two different peaks for Fe $2p^{3/2}$ (Fig. 12) at 709.0 and 705.8 eV, corresponding to Fe(III) and Fe(0), respectively, according to Mangolini and Mayer [59,60] with an Fe(III)/Fe(0) ratio of 1.7 (Table 3). With the steel

samples lubricated with [N₈₈₈₁][C_{12:0}], fitting was worse, but demonstrated the presence of Fe(III) at 710.6 eV and Fe(0) at 707 eV with a Fe(III)/Fe(0) ratio of 2.0 (Table 3). In the samples tested with [N₈₈₈₁][C_{16:0}], Fe $2p^{3/2}$ peaks appeared at 706.1 eV (Fe(0)) and 709.7 eV (Fe(III)), with an area ratio Fe(III)/Fe(0) of 2.3 (Table 3). According to the Fe oxidation mechanisms of Birks and the work by Tian [61], the formation of Fe₃O₄ provides excellent friction protection. This seems to agree with our results, where the coefficient of friction diminishes with a higher degree of oxidation.

4. Conclusions

Tribological behavior of three Fatty Acid Ionic Liquids (FAILs) with the same cation (methyloctylammonium) and different anions have been studied in four tribological contacts: steel-steel, steel-aluminum, steel-bronze and steel-tungsten carbide. The main conclusions obtained from the results of the experimental work are the following:

- The alkyl chain length of the anion affects the chemical composition of the wear surface during the tribological test. The oxidation of wear surfaces was greater with the use of ionic

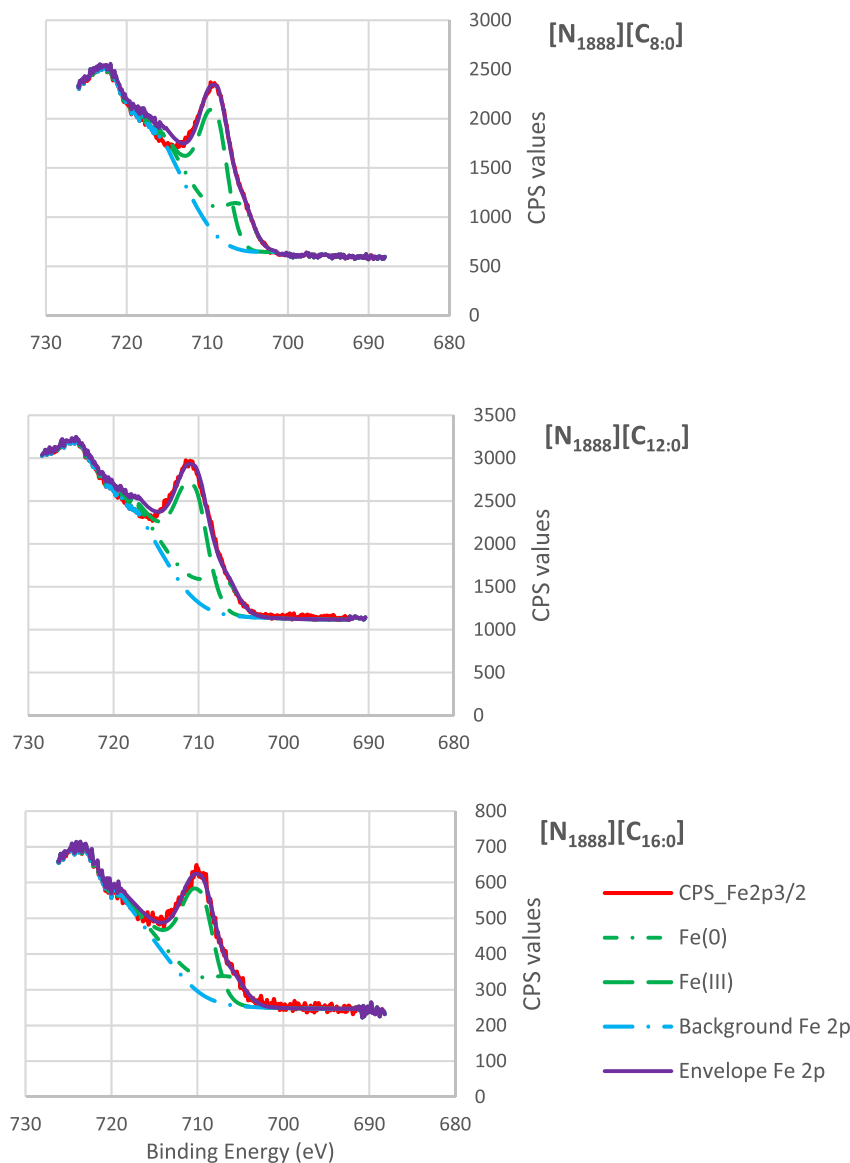


Fig. 12. Fe2p^{3/2} XPS high-resolution spectra.

liquids with a longer alkyl chain in bronze and steel surfaces. In aluminum samples, the oxidation was similar for the different FAILs, while in tungsten carbide, no evidence of tribofilm formation was detected.

- In aluminum samples, wear was greater than in the case of the other three materials due to its lower hardness. The use of the IL with the longest alkyl chain in the anion resulted in a slight reduction in COF and wear.
- In tungsten carbide surfaces, wear was very small, due to their greater hardness in comparison with that of the counterpart (steel ball). In this case, the COF was higher than that of the other three material pairs as a result of greater contact pressure. The longest alkyl chain length in the anion resulted in a slight reduction in COF.
- In bronze surfaces, a slight increase in COF was measured in the test lubricated with the longest alkyl chain in the anion. Wear was not increased in this test, probably due to the higher oxidation of tin.
- In steel surfaces, the Fe₃O₄ formation promotes the antifriction behavior.

Acknowledgements

The authors would like to thank to the Ministry of Economy and Competitiveness (Spain) and FICYT (Foundation for the Promotion in Asturias of the Applied Scientific Research and Technology) for supporting the research projects MINECO-17-DPI2016-79690-R, MAT2015-66747-R and FC-GRUPIN-IDI/2018/000131.

References

- [1] H. Spikes, The history and mechanisms of ZDDP, *Tribol. Lett.* 17 (3) (2004) 469–489, <https://doi.org/10.1023/B:TRIL.0000044495.26882.b5>.
- [2] M.J. Rokosz, A.E. Chen, C.K. Lowe-Ma, A.V. Kucherov, D. Benson, M.C. Paputa Peck, R.W. McCabe, Characterization of phosphorus-poisoned automotive exhaust catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 33 (3) (2001) 205–215, [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(01\)00165-5](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00165-5).
- [3] I. Minami, Ionic liquids in tribology, *Molecules* 14 (6) (2009) 2286–2305, <https://doi.org/10.3390/molecules14062286>.
- [4] M.D. Bermúdez, A.E. Jiménez, J. Sanes, F.J. Carrión, Ionic liquids as advanced lubricant fluids, *Molecules* 14 (8) (2009) 2888–2908, <https://doi.org/10.3390/molecules14082888>.
- [5] A. Somers, P. Howlett, D. MacFarlane, M. Forsyth, A review of ionic liquid lubricants, *Lubricants* 1 (2013) 3–21, <https://doi.org/10.3390/>

- lubricants1010003.
- [6] M. Palacio, B. Bhushan, A review of ionic liquids for green molecular lubrication in nanotechnology, *Tribol. Lett.* 40 (2010) 247–268, <https://doi.org/10.1007/s11249-010-9671-8>.
- [7] J. Van Rensselaar, Unleashing the potential of ionic liquids, *Tribol. Lubr. Technol.* 66 (4) (2010) 24–31.
- [8] F. Zhou, Y. Liang, W. Liu, Ionic liquid lubricants: designed chemistry for engineering applications, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 2590–2599, <https://doi.org/10.1039/B817899M>.
- [9] W. Liu, C. Ye, Q. Gong, H. Wang, P. Wang, Tribological performance of room-temperature ionic liquids as lubricant, *Tribol. Lett.* 13 (2002) 81–85, <https://doi.org/10.1023/A:1020148514877>.
- [10] Q. Lu, H. Wang, C. Ye, W. Liu, Q. Xue, Room temperature ionic liquid 1-ethyl-3-hexylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)-imide as lubricant for steel/steel contact, *Tribol. Int.* 37 (2004) 547–552, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2003.12.003>.
- [11] J. Sanes, F.J. Carrion, M.D. Bermudez, G. Martinez-Nicolas, Ionic liquids as lubricants of polystyrene and polyamide 6-steel contacts. Preparation and properties of new polymer-ionic liquid dispersions, *Tribol. Lett.* 21 (2006) 121–133, <https://doi.org/10.1007/s11249-006-9028-5>.
- [12] A. Hernández Battez, M. Bartolomé, D. Blanco, J.L. Viesca, A. Fernández-González, R. González, Phosphonium cation-based ionic liquids as neat lubricants: physicochemical and tribological performance, *Tribol. Int.* 95 (2016) 118–131, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.11.015>.
- [13] G. Mordukhovich, J. Qu, J.Y. Howe, S. Bair, B. Yu, H. Luo, D.J. Smolen-ski, P.J. Blau, B.G. Bunting, S. Dai, A low-viscosity ionic liquid demonstrating superior lubricating performance from mixed to boundary lubrication, *Wear* 301 (1) (2013) 740–746, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2012.11.076>.
- [14] I. Otero, E.R. López, M. Reichelt, J. Fernández, Friction and anti-wear properties of two tris (pentafluoroethyl) tri- fluorophosphate ionic liquids as neat lubricants, *Tribol. Int.* 70 (2014) 104–111, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2013.10.002>.
- [15] A. Hernández Battez, D. Blanco, A. Fernández-González, M.T. Mallada, R. González, J.L. Viesca, Friction, wear and tribofilm formation with a [NTF₂] anion-based ionic liquid as neat lubricant, *Tribol. Int.* 103 (2016) 73–86, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.06.038>.
- [16] M. Itoga, S. Aoki, A. Suzuki, Y. Yoshida, Y. Fujinami, M. Masuko, Toward resolving anxiety about the accelerated corrosive wear of steel lubricated with the fluorine-containing ionic liquids at elevated temperature, *Tribol. Int.* 93 (2016) 640–650, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.01.008>.
- [17] A.E. Somers, S.M. Biddulph, P.C. Howlett, J. Sun, D.R. MacFarlane, M. Forsyth, A comparison of phosphorus and fluorine containing IL lubricants for steel on aluminium, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 8224, <https://doi.org/10.1039/c2cp40736a>.
- [18] J. Qu, P.J. Blau, S. Dai, H. Luo, H.M. Meyer III, J.J. Truhan, Tribological characteristics of aluminum alloys sliding against steel lubricated by ammonium and imidazolium ionic liquids, *Wear* 267 (5–8) (2009) 1226–1231, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2008.12.038>.
- [19] H. Zhang, Y. Xia, M. Yao, Z. Jia, Z. Liu, The influences of methyl group at C2 position in imidazolium ring on tribological properties, *Tribol. Lett.* 36 (2009) 105–111, <https://doi.org/10.1007/s11249-009-9465-z>.
- [20] A.E. Jimenez, M.D. Bermudez, F.J. Carrion, G. Martinez-Nicolas, Room temperature ionic liquids as lubricant additives in steel- aluminium contacts: influence of sliding velocity, normal load and temperature, *Wear* 261 (2006) 347–359, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.11.004>.
- [21] Y. Mo, W. Zhao, M. Zhu, M. Bai, Nano/microtribological properties of ultrathin functionalized imidazolium wear-resistant ionic liquid films on single crystal silicon, *Tribol. Lett.* 32 (2008) 143–151, <https://doi.org/10.1007/s11249-008-9371-9>.
- [22] P. Iglesias, M.D. Bermudez, F.J. Carrion, G. Martinez-Nicolas, Friction and wear of aluminium-steel contacts lubricated with ordered fluids-neutral and ionic liquid crystals as oil additives, *Wear* 256 (2004) 386–392, [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(03\)00442-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(03)00442-3).
- [23] Y. Han, D. Qiao, L. Zhang, D. Feng, Study of tribological performance and mechanism of phosphonate ionic liquids for steel/aluminum contact, *Tribol. Int.* 84 (2015) 71–80, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2014.11.013>.
- [24] Z. Zeng, Y. Chen, D. Wang, J. Zhang, Tribological behaviors of amorphous Cr coatings electrodeposited from Cr (III) baths under ionic liquid lubrication, *Electrochem. Solid State Lett.* 10 (8) (2007) D85–D87, <https://doi.org/10.1149/1.2746129>.
- [25] T. Espinosa, J. Sanes, A.E. Jimenez, M.D. Bermudez, Protic ammonium carboxylate ionic liquid lubricants of OFHC copper, *Wear* 303 (1) (2013) 495–509, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2013.03.041>.
- [26] Y. Xia, S. Sasaki, T. Murakami, M. Nakano, L. Shi, H. Wang, Ionic liquid lubrication of electrodeposited nickel-Si₃N₄ composite coatings, *Wear* 262 (2007) 765–771, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2006.06.015>.
- [27] Y. Kondo, T. Koyama, R. Tsuboi, M. Nakano, K. Miyake, S. Sasaki, Tribological performance of halogen-free ionic liquids as lubricants of hard coatings and ceramics, *Tribol. Lett.* 51 (2013) 243–249, <https://doi.org/10.1007/s11249-013-0159-1>.
- [28] A.E. Jiménez, M.D. Bermudez, Ionic liquids as lubricants of titanium-steel contact, *Tribol. Lett.* 33 (2) (2009) 111–126, <https://doi.org/10.1007/s11249-008-9396-0>.
- [29] J.L. Viesca, M. Anand, D. Blanco, A. Fernández-González, A. García, M. Hadfield, Tribological behaviour of PVD coatings lubricated with a FAP- anion-based ionic liquid used as an additive, *Lubricants* 4 (2016) 8, <https://doi.org/10.3390/lubricants4010008>.
- [30] W. Liu, C. Ye, Y. Chen, Z. Ou, D.C. Sun, Tribological behavior of sialon ceramics sliding against steel lubricated by fluorine-containing oils, *Tribol. Int.* 35 (2002) 503–509, [https://doi.org/10.1016/S0301-679X\(02\)00044-0](https://doi.org/10.1016/S0301-679X(02)00044-0).
- [31] J.L. Viesca, M.T. Mallada, D. Blanco, A. Fernández-González, J. Espina-Casado, R. González, A. Hernández Battez, Lubrication performance of an ammonium cation-based ionic liquid used as an additive in a polar oil, *Tribol. Int.* 116 (2017) 422–430, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.08.004>.
- [32] J. Qu, J.J. Truhan, S. Dai, H. Luo, P.J. Blau, Ionic liquids with ammonium cations as lubricants or additives, *Tribol. Lett.* 22 (3) (2006) 207–214, <https://doi.org/10.1007/s11249-006-9081-0>.
- [33] P. Oulego, D. Blanco, D. Ramos, J.L. Viesca, M. Díaz, A. Hernández Battez, Environmental properties of phosphonium, imidazolium and ammonium cation-based ionic liquids as potential lubricant additives, *J. Mol. Liq.* 272 (2018) 937–947, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.106>.
- [34] A. Bhattacharjee, A. Luis, J.H. Santos, J.A. Lopes-da-Silva, M.G. Freire, P.J. Carvalho, et al., Thermophysical properties of sulfonium- and ammonium-based ionic liquids, *Fluid Phase Equilib.* 381 (2014) 36–45, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.08.005>.
- [35] L. Pisarova, C. Gabler, N. Dörr, E. Pittenauer, G. Allmaier, Thermo-oxidative stability and corrosion properties of ammonium based ionic liquids, *Tribol. Int.* 46 (2012) 73–83, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2011.03.014>.
- [36] S. Stolte, S. Steudte, O. Areitouartena, F. Pagano, J. Thöming, P. Stepnowski, A. Igartua, Ionic liquids as lubricants or lubrication additives: an ecotoxicity and biodegradability assessment, *Chemosphere* 89 (2012) 1135–1141, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.05.102>.
- [37] V. Pejakovíc, M. Kronberger, M. Mahrova, M. Vilas, E. Tojo, M. Kalin, Pyrrolidinium sulfate and ammonium sulfate ionic liquids as lubricant additives for steel/steel contact lubrication, *Proc. Inst. Mech. Eng. J. J. Eng. Tribol.* 226 (2012) 923–932, <https://doi.org/10.1177/1350650112448978>.
- [38] W.C. Barnhill, H. Luo, H.M. Meyer, C. Ma, M. Chi, B.L. Papke, et al., Tertiary and quaternary ammonium-phosphate ionic liquids as lubricant additives, *Tribol. Lett.* 63 (2016) 1–11, <https://doi.org/10.1007/s11249-016-0707-6>.
- [39] V.H. Alvarez, S. Mattedi, M. Martín-Pastor, M. Aznar, M. Iglesias, Synthesis and thermophysical properties of two new protic long-chain ionic liquids with the oleate anion, *Fluid Phase Equilib.* 299 (2010) 42–50, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2010.08.022>.
- [40] Y. Zhou, J. Dyck, T.W. Graham, H. Luo, D.N. Leonard, J. Qu, Ionic liquids composed of phosphonium cations and organophosphate, carboxylate, and sulfonate anions as lubricant antiwear additives, *Langmuir* 30 (2014) 13301–13311, <https://doi.org/10.1021/la5032366>.
- [41] A. Acharyu, S.Z. Erhan, J.M. Perez, Tribological studies of thermally and chemically modified vegetable oils for use as environmentally friendly lubricants, *Wear* 257 (3–4) (2004) 359–367, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2004.01.005>.
- [42] M.A. Delgado, L.A. Quinchia, H.A. Spikes, C. Gallegos, Suitability of ethyl cellulose as multifunctional additive for blends of vegetable oil-based lubricants, *J. Clean. Prod.* 151 (2017) 1–9, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.023>.
- [43] R. Gusain, O.P. Khatri, Fatty acid ionic liquids as environmentally friendly lubricants for low friction and wear, *RSC Adv.* 6 (82) (2016) 78296–78302, <https://doi.org/10.1039/C5RA25001C>.
- [44] R. Gusain, S. Dhingra, O.P. Khatri, Fatty-acid-constituted halogen-free ionic liquids as renewable, environmentally friendly, and high-performance lubricant additives, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (4) (2016) 856–865, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03347>.
- [45] D. Parmentier, S.J. Metz, M.C. Kroon, Tetraalkylammonium oleate and linoleate based ionic liquids: promising extractants for metal salts, *Green Chem.* 15 (1) (2013) 205–209, <https://doi.org/10.1039/C2GC36458A>.
- [46] M.D. Avilés, F.J. Carrión, J. Sanes, M.D. Bermúdez, Effects of protic ionic liquid crystal additives on the water-lubricated sliding wear and friction of sapphire against stainless steel, *Wear* 408–409 (2018) 56–64, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2018.04.015>.
- [47] R. Gusain, S. Dhingra, O.P. Khatri, Fatty-acid-constituted halogen-free ionic liquids as renewable, environmentally friendly, and high-performance lubricant additives, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (4) (2016) 856–865, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03347>.
- [48] R. Gusain, O.P. Khatri, Fatty acid ionic liquids as environmentally friendly lubricants for low friction and wear, *RSC Adv.* 6 (5) (2016) 3462–3469, <https://doi.org/10.1039/C5RA25001C>.
- [49] F.J. Carrión, M.D. Avilés, K. Nakano, C. Tadokoro, T. Nagamine, M.D. Bermúdez, Diprotic ammonium palmitate ionic liquid crystal and nanodiamonds in aqueous lubrication. Film thickness and influence of sliding speed, *Wear* 418–419 (2019) 241–252, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2018.12.011>.
- [50] F. Fan, L. Ma, C. Zhang, Z. Wang, J. Ruan, M. Han, Y. Ren, C. Zhang, D. Yang, F. Zhou, W. Liu, Biobased green lubricants: physicochemical, tribological and toxicological properties of fatty acid ionic liquids, *Tribol. Trans.* 61 (2) (2017) 195–206, <https://doi.org/10.1080/10402004.2017.1290856>.
- [51] P.K. Khatri, M.S. Aathira, G.D. Thakre, S.L. Jain, Synthesis and tribological behavior of fatty acid constituted tetramethylguanidinium (TMG) ionic liquids for a steel/steel contact, *Mater. Sci. Eng. C* 91 (2018) 208–217, <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.05.038>.
- [52] A. Khan, R. Gusain, M. Sahai, O.P. Khatri, Fatty acids-derived protic ionic liquids as lubricant additive to synthetic lube base oil for enhancement of tribological properties, *J. Mol. Liq.* 293 (2019) 111444, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111444>.
- [53] A. Hernández Battez, N. Rivera, D. Blanco, P. Oulego, J.L. Viesca, R. González,

- Physicochemical, traction and tribofilm formation properties of three octanoate-, laurate- and palmitate-anion based ionic liquids, *J Mol Liquids* 284 (2019) 639–646, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.050>.
- [54] R. Gusain, P.S. Bakshi, S. Panda, O.P. Sharma, R. Gardas, O.P. Khatri, Physicochemical and tribophysical properties of trioctylalkylammonium bis(salicylato)borate (N888n-BScB) ionic liquids: effect of alkyl chain length, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 6433–6442, <https://doi.org/10.1039/c6cp05990b>.
- [55] NIST database <https://srdata.nist.gov/xps/>, last accessed april 04, 2019.
- [56] R. Canaryok, P. Seubsom, J. Sang-Ngean, T. Trirujirapong, K. Taweewup, Influences of sealing solutions on anodized layer properties of 7075 aluminium alloy, *Mater. Today Proc.* 5 (2018) 9483–9488, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.10.128>.
- [57] M.C. Squarzialupi, G.P. Bernardini, V. Faso, A. Atrei, G. Rovida, Characterisation by XPS of the corrosion patina formed on bronze surfaces, *J. Cult. Herit.* 3 (2002) 199–204, [https://doi.org/10.1016/S1296-2074\(02\)01179-2](https://doi.org/10.1016/S1296-2074(02)01179-2).
- [58] S. Equey, A. Houriet, S. Mischler, Wear and frictional mechanisms of copper-based bearing alloys, *Wear* 273 (2011) 9–16, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2011.03.030>.
- [59] F. Mangolini, A. Rossi, N.D. Spencer, Influence of metallic and oxidized iron/steel on the reactivity of triphenyl phosphorothionate in oil solution, *Tribol. Int.* 44 (2011) 670–683, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2010.02.009>.
- [60] T. Mayer, Black spots on carbon steel after contact to lubricating oil with extreme pressure additives: an XPS study, *Appl. Surf. Sci.* 179 (2001) 257–262, [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00292-6](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00292-6).
- [61] H. Tian, C. Wang, M. Guo, Z. Tang, S. Wei, B. Xu, Influence of Ni and Cr on the high-temperature wear resistance of FeNiCrAl coatings, *Results Phys.* 12 (2019) 959–969, <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.12.061>.



Tribological performance of three fatty acid anion-based ionic liquids (FAILs) used as lubricant additive

N. Rivera^a, D. Blanco^{b,*}, J.L. Viesca^{b,d}, A. Fernández-González^c, R. González^{a,d},
A. Hernández Battez^{b,d}

^a Department of Marine Science and Technology, University of Oviedo, Asturias, Spain

^b Department of Construction and Manufacturing Engineering, University of Oviedo, Asturias, Spain

^c Department of Physical and Analytical Chemistry, University of Oviedo, Asturias, Spain

^d Department of Design and Engineering, Bournemouth University, Poole, BH12 5BB, UK

ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 August 2019

Received in revised form

11 September 2019

Accepted 4 October 2019

Available online 7 October 2019

Keywords:

Ionic liquid

Friction

Wear

Lubricant additive

ABSTRACT

This paper studies the tribological behavior of three fatty acid anion-based ionic liquids: methyltrioctylammonium octanoate ($[N_{8881}][C_{8:0}]$), methyltrioctylammonium laurate ($[N_{8881}][C_{12:0}]$) and methyltrioctylammonium palmitate ($[N_{8881}][C_{16:0}]$) used as additive at 0.5, 1 and 2 wt% in an ester base oil. The tribological experiments were performed in two different tribometers: a Bruker UMT-3 using a reciprocating “ball-on-disc” configuration for pure sliding tests and a Mini Traction Machine (MTM) for rolling/sliding tests. After sliding tests, the wear scar was analyzed by scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Sliding tests results showed both friction and wear reduction of the mixtures with respect to the ester only at 25 °C. The worse tribological behavior at 100 °C could be attributed to the moderate thermal stability of these ionic liquids. Under rolling/sliding conditions, samples displayed similar antifriction and ECR behavior than the base oil at high speeds, changing to a higher friction and lower ECR at low speeds and increasing temperatures. EDX analysis showed mainly the steel disc elements. The XPS oxygen signal showed higher amount of C=O bond on the worn surface after reciprocating tests at 25 °C, which could be attributable to IL-surface interaction and can explain the better wear reduction performance.

© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Ionic liquids (ILs) can be defined as salts with a melting point lower than 100 °C. These novel substances have been found useful in a broad range of different applications such as extraction, catalysis, solvents, synthesis and lubrication [1–11]. Their use in lubrication science was reported for the first time in 2001 [12], and their increasing utility could be explained regarding their commercial availability plus the growing knowledge of their physico-chemical and environmental properties [13–19].

On the other hand, the current high price of ILs provokes that their main application in lubrication is focused on their use as lubricant additives, improving their feasibility with respect to their use as a neat lubricant [3,20–24]. Despite this fact, most of ILs commonly used with lubrication purposes are immiscible ($\ll 1$ wt% solubility) in traditional nonpolar oils due to the ions being held

together by ionic forces and hydrogen bonding [3]. Several studies have been published in the early work with ionic liquids as lubricant additives, using these ILs in oil-IL emulsions or blended at low concentrations in nonpolar oils [25–31]. The use of ILs as additive in non-polar oils improves the adsorption of the former on metallic surfaces due to the polar nature of these substances. This phenomenon was found in some researches by using an ester (polar compound) as additive in a non-polar oil (mineral or poly-alphaolefin) [32–34]. In order to face the above-mentioned solubility problem of ILs, some authors have used polar base oils looking for improving solubility [35–44]. Besides, few works have tackled the use of ILs as an additive in fully formulated oils with the aim of improving the knowledge regarding compatibility between ILs and other lubricant additives [3,45–50].

Traditional ILs studied as lubricant additives usually contain sulfur, phosphorus, halogens or heterocycles in their composition [12,36,44,51]. Recently, the synthesis and use of halogen- and metal-free ILs is gaining attention in developing more sustainable additives or lubricants, especially because of the fact that the environmental regulations are increasingly restrictive [52–54]. The

* Corresponding author.

E-mail address: blancoadavid@uniovi.es (D. Blanco).

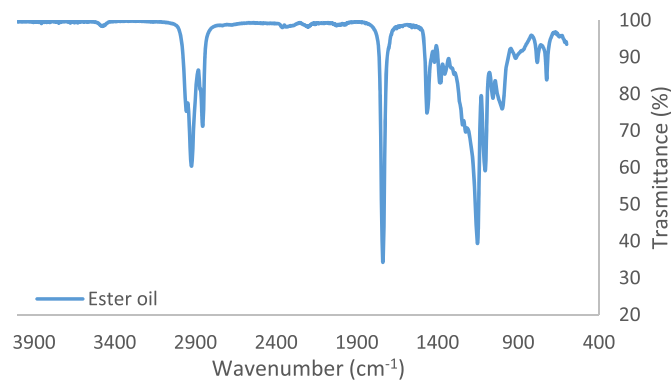


Fig. 1. FTIR Spectra of Priolube 3970 base oil.

huge design possibilities presented by ILs through the modification of cation or anion have made possible the development of new ILs with specific physical and chemical properties for a given application [55]. Obtaining environmentally friendly ILs with excellent lubricating properties constitutes an important challenge in the design of these compounds, minimizing environmental risks and contributing to sustainable development [56].

The use of fatty acids as an anion precursor in the synthesis of ILs was reported for the first time in 2013 [57] and few works about the use of these ionic substances in lubrication have been published [58–62]. In this work, three novel fatty acid anion-based ionic liquids (FAILs): methyltrioctylammonium octanoate ($[N_{8881}][C_{8:0}]$), methyltrioctylammonium laurate ($[N_{8881}][C_{12:0}]$) and methyltrioctylammonium palmitate ($[N_{8881}][C_{16:0}]$) has been employed for the first time as lubricant additive in a base oil (ester) in order to evaluate their antifriction and antiwear properties.

2. Experimental details

2.1. Chemicals

In order to obtain the three fatty acid ionic liquids (FAILs) via metathesis synthesis, some reagents has been used including: octanoic, lauric and palmitic acids (all natural $\geq 98\%$) as anion precursors, methyltrioctylammonium bromide ionic liquid ($[N_{8881}][Br]$) ($\geq 97\%$) as cation precursor, toluene (99.8%), sodium hydroxide and ethanol solution (70%w/w). All these chemicals were supplied by Sigma-Aldrich S.A and employed without any further treatment. The oxidatively stable and low-viscosity Priolube 3970 polyol ester (employed commercially as a base fluid and an additive in a wide range of applications, such as both air compressor and turbine oils, among others) was kindly provided by Repsol S.A and used for the

preparation of the lubricant mixtures.

2.2. Synthesis and chemical identification of FAILs

Three novel FAILs: methyltrioctylammonium octanoate ($[N_{8881}][C_{8:0}]$), methyltrioctylammonium laurate ($[N_{8881}][C_{12:0}]$) and methyltrioctylammonium palmitate ($[N_{8881}][C_{16:0}]$) were synthesized from natural fatty acids using a salt metathesis reaction. The FTIR and 1H and ^{13}C NMR analyses were conducted to confirm the molecular structures of these synthesized FAILs. All these synthesis and identification processes were explained exhaustively in a previous work [54]. In addition, the FTIR and 1H NMR analyses were performed for the base oil in a Varian 670-IR FTIR spectrometer equipped with a Golden Gate horizontal attenuated total reflectance (ATR) accessory and in a Bruker Nav 300 at 300 MHz 7.0 T using deuterated chloroform as solvent, respectively. 1H RMN spectra shows the classical features of a long carbon chain ester: 0.87 ppm (m, R-CH₃), 1.27 ppm (m, R-CH₂-R), 1.58 ppm (t, R₃CH), 1.79 (s, R-C(=O)-CH₃), 2.29 ppm (t), 4.01 ppm (s, R-O-CH₃). On the other hand, FTIR spectra (Fig. 1) exhibits a strong peak at 1740 cm⁻¹. This peak comes from the stretching vibration of C=O present in the ester group. Furthermore, the ester oil shows peaks at 1225 and 1104 cm⁻¹, corresponding to the C-O bond which accomplishes with the so-called Rule of Three [63].

2.3. Density, viscosity and solubility

The dynamic viscosity and density of the prepared mixtures was measured at atmospheric pressure according to ASTM D7042 in a range of 10–100 °C using a Coutte rotational viscometer (Stabinger SVM3000). The solubility of the FAILs in the base oil was measured in an aging Turbiscan station, which uses a “Multiple Light Scattering” measurement technology. These solubility tests were carried out at 30 °C using mixtures containing 0.5, 1 and 2 wt% of ionic liquid. The measurements were made every 24 h and the appearance or absence of phases was checked visually for 14 days.

2.4. Tribology tests

A UMT-3 tribometer (Bruker Corporation) with a steel-steel reciprocating ball-on-disc configuration was used to perform assays at two temperatures (25 and 100 °C) with the following test conditions: load of 50 N (equivalent to maximum contact pressure of 2.43 GPa), 15 Hz frequency, 4 mm of stroke length and relative humidity in the range 40–60%. These tests lasted 30 min using 4 mL of lubricant sample (neat base oil or mixture). The coefficient of friction (COF) was measured during the assay and the average value and its corresponding standard deviation was calculated through 3 different replicas. In addition, wear volume on the disc was

Table 1
Density and viscosity values of the lubricant samples.

Lubricant samples	Density, 20°C (g·cm ⁻³)	Kinematic viscosity (mm ² ·s ⁻¹)		Viscosity index (VI) ASTM D2270
		40°C	100°C	
BO	0.9417	20.5	4.54	140
BO + 0.5% $[N_{8881}][C_{8:0}]$	0.9415	20.2	4.50	140
BO + 1% $[N_{8881}][C_{8:0}]$	0.9417	20.5	4.53	140
BO + 2% $[N_{8881}][C_{8:0}]$	0.9409	20.7	4.55	138
BO + 0.5% $[N_{8881}][C_{12:0}]$	0.9415	20.2	4.50	140
BO + 1% $[N_{8881}][C_{12:0}]$	0.9413	20.5	4.54	141
BO + 2% $[N_{8881}][C_{12:0}]$	0.9411	20.3	4.46	135
BO + 0.5% $[N_{8881}][C_{16:0}]$	0.9414	20.0	4.48	140
BO + 1% $[N_{8881}][C_{16:0}]$	0.9413	20.5	4.55	141
BO + 2% $[N_{8881}][C_{16:0}]$	0.9407	20.3	4.55	143

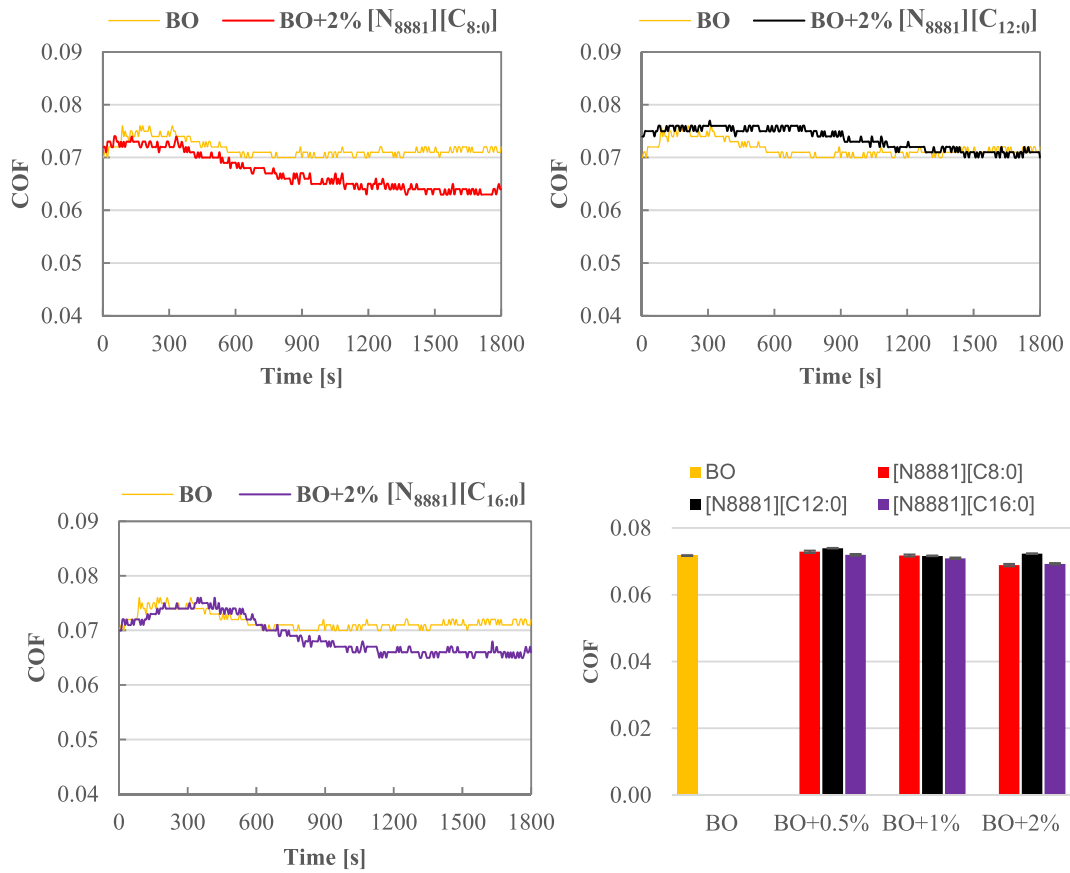


Fig. 2. Evolution of coefficient of friction during tribological tests (25 °C) and average COF values.

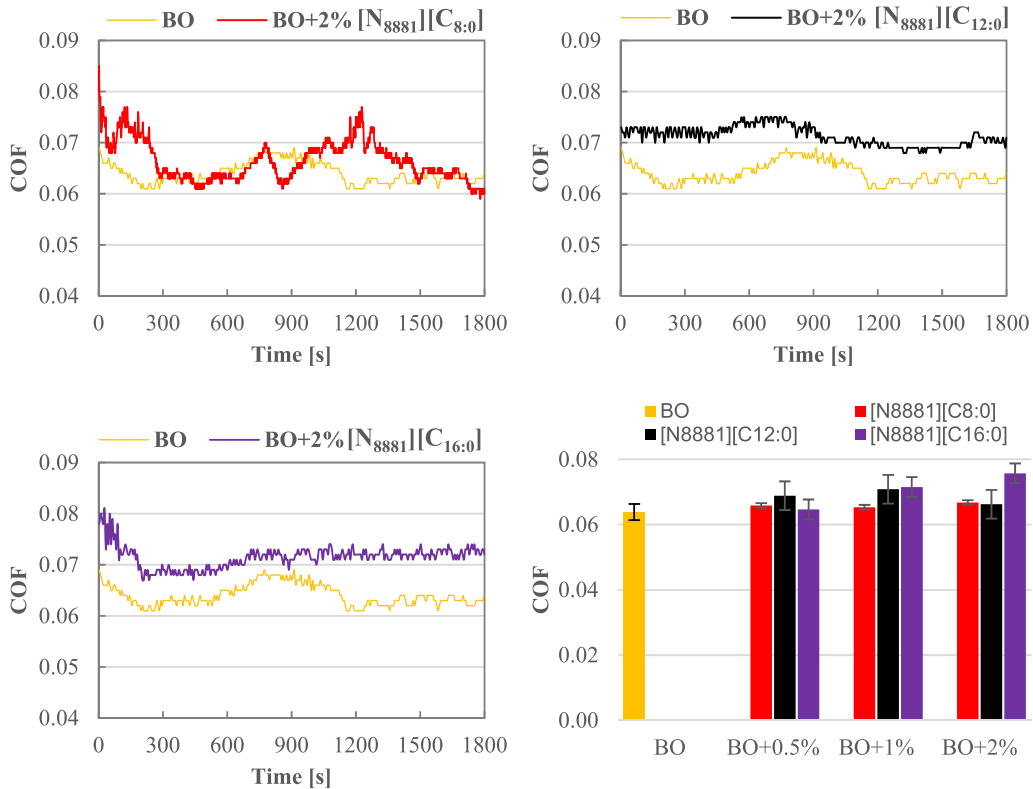


Fig. 3. Evolution of coefficient of friction during tribological tests (100 °C) and average COF values.

determined by using a Leica DCM 3D confocal microscope. The test specimens employed during the tests were: AISI 52100 steel balls (0.98–1.1% C, 0.15–0.30% Si, 0.25–0.45% Mn, 1.30–1.60% Cr, 0.025% P, 0.025% S) with a diameter of 6 mm, hardness of 58–66 HRC and a surface roughness (Ra) of 0.05 μm ; and discs of AISI steel 52100 with a hardness of 225 HV and surface roughness (Ra) of 0.018 μm . Before each test, the specimens were cleaned with heptane in an ultrasonic bath for 5 min, rinsed in ethanol and dried with hot air.

A Mini Traction Machine tribometer (PCS Instruments) was used to study the lubrication behavior of the same samples previously tested with the UMT under different lubrication regimes. A ball-on-disc configuration with a rolling-sliding ratio (SRR) of 50% was used, at an average speed between 2500 and 10 mm s^{-1} (steps of 100 mm s^{-1} from 2500 to 100 and steps of 10 mm s^{-1} from 100 to 10), at a load of 30 N (corresponding to maximum contact pressure of 0.95 GPa), temperatures of 40, 60, 80, and 100 $^{\circ}\text{C}$, with a volume of lubricant sample of 10 mL. The average velocity can be defined using Eq. (1) and the sliding speed as ($u_d - u_b$), where u_d and u_b are the velocity of the disk and the ball at the point of contact, respectively. Finally, the sliding rolling ratio (SRR) was calculated using Eq. (2).

$$u_m = \frac{u_d + u_b}{2} \quad (1)$$

$$\text{SRR}(\%) = \frac{2(u_d - u_b)}{(u_d + u_b)} \times 100 \quad (2)$$

COF and electrical contact resistance (ECR) were measured during the tests. An additional type of experiment was carried out with the aim of evaluating the effect of the sliding-rolling ratio (SRR): a load of 30 N (corresponding to maximum contact pressure of 0.95 GPa) with a rolling speed of 2000 mm s^{-1} and SRR varying from 5 to 50%. COF values were measured for each lubricant sample at four different temperatures (40, 60, 80 and 100 $^{\circ}\text{C}$).

The specimens (balls and discs) were cleaned with heptane in an ultrasonic bath for 5 min, rinsed in ethanol and dried with hot air before each test. The specimens used during the tests were: AISI 52100 steel balls with a diameter of 19.05 mm (3/4"), hardness of 800–920 HV and a surface roughness (Ra) less than 0.02 μm ; and discs of AISI 52100 steel with a diameter of 46 mm, with a hardness of 720–780 HV and a surface roughness (Ra) less than 0.02 μm .

2.5. Surface characterization

In order to study and evaluate the chemical interaction of the mixtures with the surface, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS) techniques were used after all reciprocating ball-on-disc tests. A JEOL-6610-LV SEM with tungsten filament electron gun working at 20 kV of acceleration voltage, a maximum

resolution of 3.0 nm (high vacuum mode) from $\times 5$ to $\times 50\,000$ increases and a secondary electron detector was used. Microanalysis equipment integrated in the microscope has an SDD detector model Xmax 50 with linear resolution of 125 eV in Mn K α from 1 to 20 000 cps and active area of 50 mm^2 . The detection and quantification of elements is from atomic number 4 (Beryllium) and the ultra-thin window allows detection and analysis of ultralights (C, N, O ...). Complete integrated software Oxford INCA allows to select points or areas for analysis on the microscopic image. XPS measurements were made with a monochromatized source using the K α (Al) as anode (1486.7 eV) at 45 $^{\circ}$. The 3.5 \times 1 mm^2 X-Ray spot was focused on the wear scar in every sample. The binding energy was calibrated using the adventitious carbon at 284.6 eV. High resolution spectra were taken using a step energy 0.1 eV with a pass energy 30 eV. The number of spectra averaged depended on the sample and the element assayed.

3. Results and discussion

3.1. Density, viscosity and solubility

The density and viscosity of these fatty acid anion-based ionic liquids were studied in a previous research [60], showing that both properties decrease with the increase of the alkyl length of the anion. It should be noted that the addition of these ionic liquids in weight concentrations of 0.5, 1 and 2% hardly modifies the density, viscosity and viscosity index of the base oil (Table 1).

In order to determine the solubility of the three ionic liquids in the base oil, a simple visual experiment was carried out for a first approximation. Samples were prepared at 5% by weight of each ionic liquid in the base oil and, after manual agitation, the resulting mixture was visually monitored for 2–3 days without exhibiting phase separation. To verify this result, an additional experiment was made. Two mixtures at 0.5 and 2 wt% of ionic liquid in the base oil were prepared by mechanical agitation (5000 rpm, 2 min) and then the evolution of the blends was observed in a Turbiscan aging station at 30 $^{\circ}\text{C}$ for 14 days. The measurement of light transmission was taken every 24 h. It was found that all mixtures were stable during the 14 days of the solubility test.

3.2. Tribological performance at 25 and 100 $^{\circ}\text{C}$

Fig. 2 shows the COF evolution during tribological tests at 25 $^{\circ}\text{C}$, comparing the base oil with the highest concentration sample (2 wt %) of each FAIL studied. All three mixtures slightly improved the base oil friction performance at the end of the 30 min test. In addition, Fig. 2 also includes the mean coefficient of friction and the standard deviation of all tests carried out. Although all 10 samples showed similar mean friction coefficient, the lubrication with the 2 wt% of [N₈₈₈₁][C_{8:0}] had the best result with more than a 4% of

Table 2
Wear volume on the disc's surface.

Lubricant sample	25 $^{\circ}\text{C}$		100 $^{\circ}\text{C}$	
	Avg. wear volume $\pm \sigma$ ($\mu\text{m}^3 \times 10^6$)	Error (%)	Avg. wear volume $\pm \sigma$ ($\mu\text{m}^3 \times 10^6$)	Error (%)
BO	8.65 \pm 0.04	0.47	8.41 \pm 0.11	1.29
BO + 0.5%[N ₈₈₈₁][C _{8:0}]	8.56 \pm 0.50	5.84	8.62 \pm 0.87	10.12
BO + 1%[N ₈₈₈₁][C _{8:0}]	8.28 \pm 0.15	1.82	8.94 \pm 1.02	11.42
BO + 2%[N ₈₈₈₁][C _{8:0}]	6.78 \pm 0.65	9.59	9.05 \pm 1.57	17.37
BO + 0.5%[N ₈₈₈₁][C _{12:0}]	7.97 \pm 0.11	1.43	8.3 \pm 0.72	8.66
BO + 1%[N ₈₈₈₁][C _{12:0}]	8.22 \pm 0.48	5.84	8.3 \pm 0.38	4.62
BO + 2%[N ₈₈₈₁][C _{12:0}]	8.47 \pm 0.52	6.09	7.64 \pm 0.74	9.74
BO + 0.5%[N ₈₈₈₁][C _{16:0}]	8.59 \pm 0.50	5.78	8.84 \pm 0.63	7.11
BO + 1%[N ₈₈₈₁][C _{16:0}]	7.43 \pm 0.71	9.56	7.86 \pm 0.03	0.41
BO + 2%[N ₈₈₈₁][C _{16:0}]	7.74 \pm 0.15	1.89	8.40 \pm 0.56	6.69

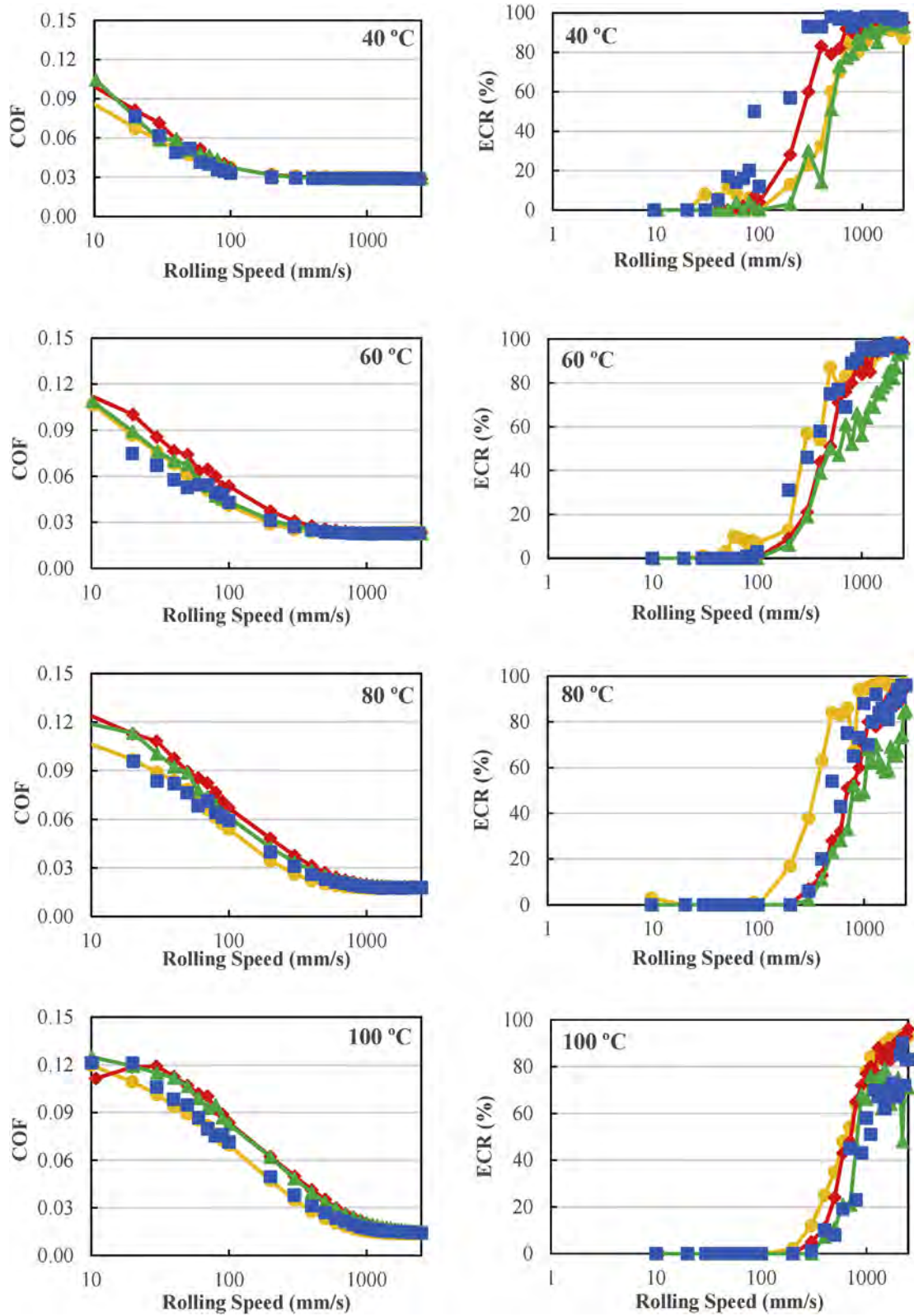


Fig. 4. Stribeck curves and electric contact resistance (ECR) of $[N_{8881}][C_{8:0}]$ containing mixtures at different temperatures during traction test: (●) Base Oil, (◆) 0.5 wt%, (▲) 1 wt%, (■) 2 wt%.

improvement regarding the base oil. The mixtures containing 1 wt% of ionic liquid behaved equal to the base oil. Also, there was no reduction in friction coefficient using the mixtures with 0.5 wt% of IL.

On the other hand, the friction coefficient evolution at 100 °C of the base oil and the blends with the highest IL concentration (Fig. 3) had different behavior to that at 25 °C. The mixtures containing [N₈₈₈₁][C_{8:0}] had identical average COF values to that of the pure

base oil; meanwhile, the mixtures with [N₈₈₈₁][C_{12:0}] showed slightly higher COF than the base oil. In addition, the mixtures containing [N₈₈₈₁][C_{16:0}] led to higher COF values at increasing IL concentration from a lowest value similar to that of the base oil. These results could be related to the lower thermal stability of these fatty acid anion-based ionic liquids [60] in comparison with other ILs sharing the same cation [64,65], which negatively affect their friction performance at high temperatures.

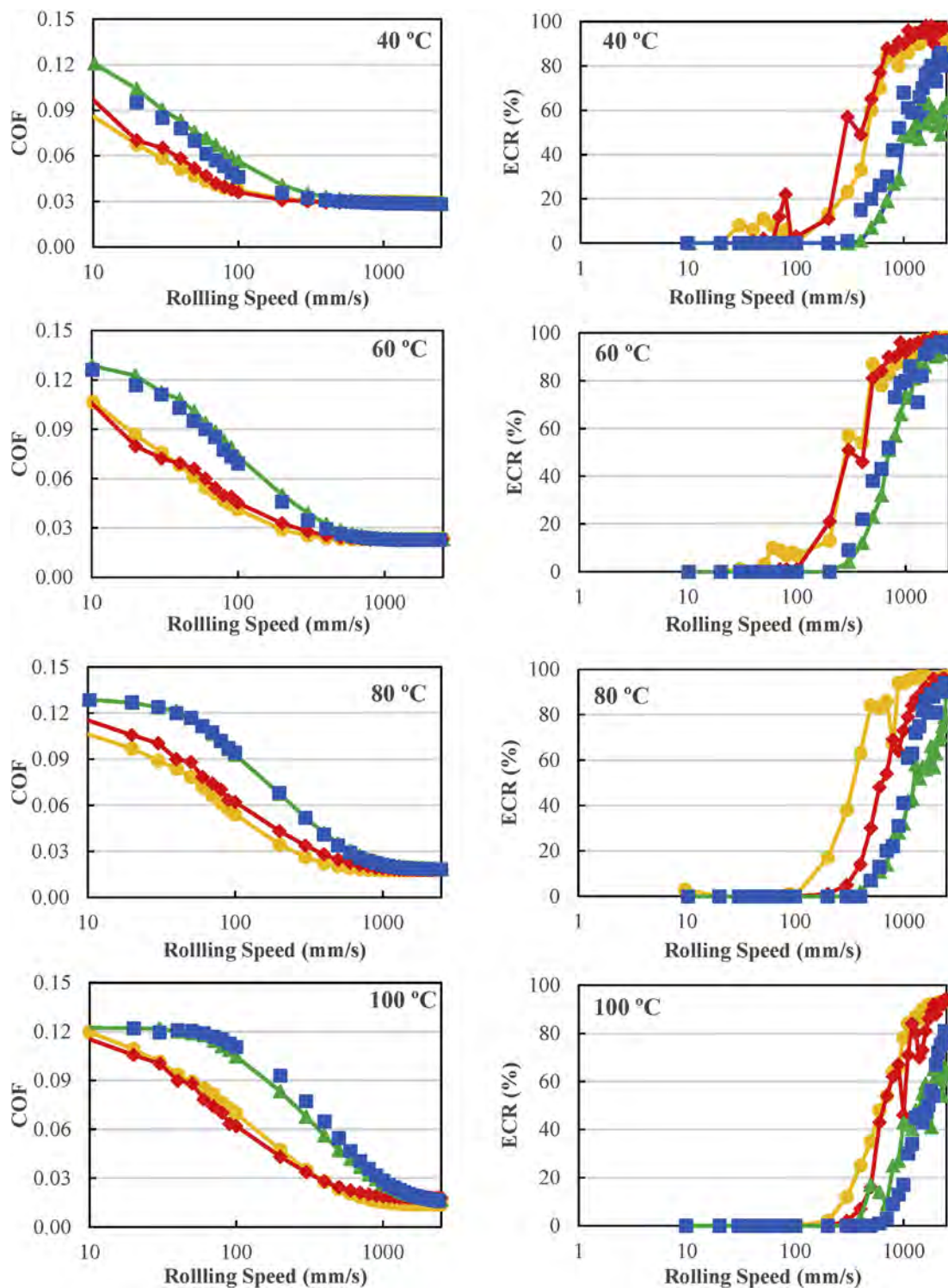


Fig. 5. Stribeck curves and electric contact resistance of [N₈₈₈₁][C_{12:0}] containing mixtures at different temperatures during traction test: (●) Base Oil, (◆) 0.5 wt%, (▲) 1 wt%, (■) 2 wt%.

Table 2 exhibits the average wear values obtained with all lubricant samples, and their standard deviation and relative error. All the mixtures outperformed the base oil at 25 °C, with relative

errors lower than 10%. The BO + 2%[N₈₈₈₁][C_{8:0}] sample was the best with more than 20% of wear reduction with respect to the base oil. Besides, BO + 0.5%[N₈₈₈₁][C_{12:0}] showed nearly an 8% of wear

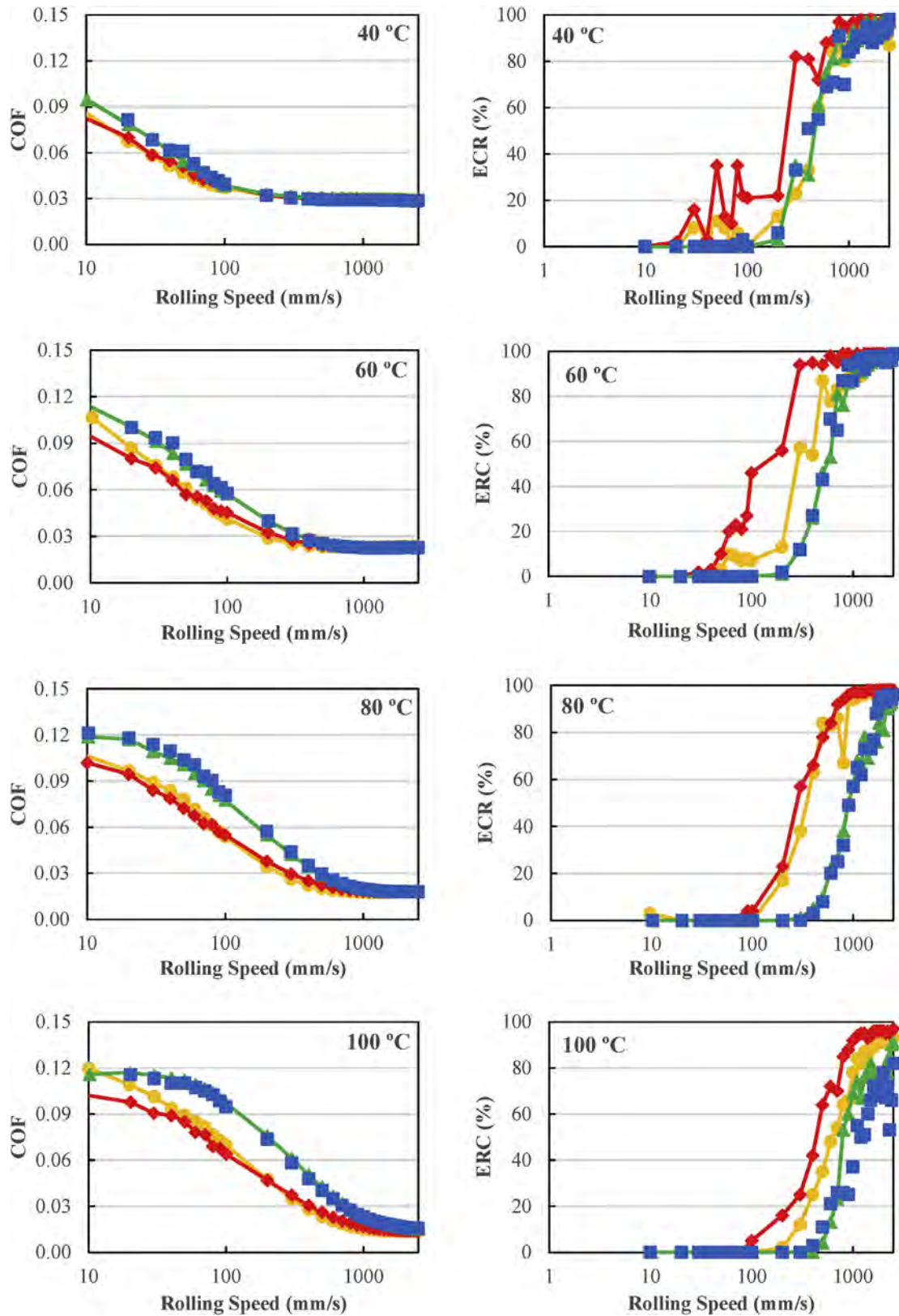


Fig. 6. Stribeck curves and electric contact resistance of [N₈₈₈₁][C_{16:0}] containing mixtures at different temperatures during traction test: (●) Base Oil, (◆) 0.5 wt%, (▲) 1 wt%, (■) 2 wt%.

reduction and both BO + 1% $[N_{8881}][C_{16:0}]$ and BO + 2% $[N_{8881}][C_{16:0}]$ presented values between 10 and 15% of wear reduction in comparison with the neat base oil.

On the other hand, the wear behavior at 100 °C was quite different to that at 25 °C. The wear values obtained with some blends were bigger than that obtained with the base oil, mainly with the $[N_{8881}][C_{8:0}]$ containing mixtures. These wear results and the lower repeatability could be related with the lower thermal stability of these fatty acid anion-based ionic liquids, which worsen the tribological behavior at high temperatures.

3.3. Friction properties

The determination of the Stribeck curve for all lubricant samples were conducted at different temperatures using a Mini Traction Machine tribometer (MTM). Figs. 4–6 showed that all the ionic liquids operate under elastohydrodynamic lubrication at high speeds under all temperatures. Besides, COF results are in agreement with the ECR ones. Values close to 100% of ECR correspond to a thick lubricant film, which occurs at high speed values and under elastohydrodynamic lubrication regime. Regarding $[N_{8881}][C_{8:0}]$ samples (Fig. 4), the traction behavior was quite similar under elastohydrodynamic lubrication regime because of the viscosity of the samples are identical (Table 1). Under mixed lubrication regime (at lower speed and/or higher temperature) the friction coefficient of the mixtures does not perform better than the base oil. These traction results under mixed lubrication regime correlate with the lower ECR of the mixtures in comparison with the base oil.

On the other hand, the friction coefficient clearly increased under mixed lubrication regime with the $[N_{8881}][C_{12:0}]$ containing samples when the IL concentration rose from 0.5 to 1 and 2 wt% (Fig. 5), which is a result of thinner lubricant film and then an increase of the number of asperity contacts causing a quick reduction in the ECR values. In addition, the traction behavior of the $[N_{8881}][C_{16:0}]$ containing samples (Fig. 6) was similar to the $[N_{8881}][C_{12:0}]$ ones, with higher friction coefficient values of the 1 and 2 wt% mixtures. These results are also corresponding with the ECR values for these lubricant samples.

Fig. 7 shows the result of one of the 12 tests made at variable SRR with all the mixtures and the base oil at different temperatures. All the lubricant samples had similar behavior, the friction coefficient increased when the SRR varied from 5 to 50%, with no significant differences between the base oil and the FAIL-containing blends.

3.4. Surface characterization

Fig. 8 shows the SEM wear scar images at 25x after the sliding tests made with the IL-containing mixtures at 25 °C, and the wear scar from test made with pure base oil is shown at the bottom right

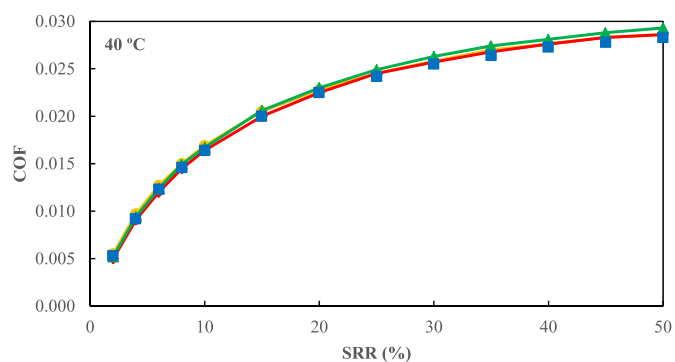


Fig. 7. SRR variable traction tests of $[N_{8881}][C_{16:0}]$ containing mixtures at 40 °C: (●) Base Oil, (◆) 0.5 wt%, (▲) 1 wt%, (■) 2 wt%.

at bigger size. No important changes were detected between samples from SEM images. The wear mechanism found in all samples was adhesive. In all cases, the EDX analysis attached in a table form shows that mainly the elements present in the steel disc were found on the wear scar.

In addition, Fig. 9 shows the corresponding SEM wear scar images at 25x for the sliding tests made at 100 °C and the wear scar image from test made with pure base oil is also shown at bigger size in the bottom right. No relevant changes between samples can be found in a similar way that corresponding samples tested at 25 °C. The wear mechanism in these cases was also adhesive. The EDX analysis is also attached in a table form in the bottom left side of Fig. 8.

The surfaces analyzed by XPS exhibited similar results. Nitrogen could not be detected on the surface evidencing a poor interaction of the cation with the surface. The $Fe2p^{3/2}$ band and the O1s band were analyzed in high resolution mode. Curve fitting and interpretation for $Fe2p^{3/2}$ was carried out following the indication by Mangolini and Mayer using an exponential blend with $k = 0.65$ for $Fe(0)$ at 707.5 eV as well as an exponential blend with $k = 1.5$ for $Fe(III)$ around 711 eV; the band at higher energies were assigned to $FeOOH$ [66,67].

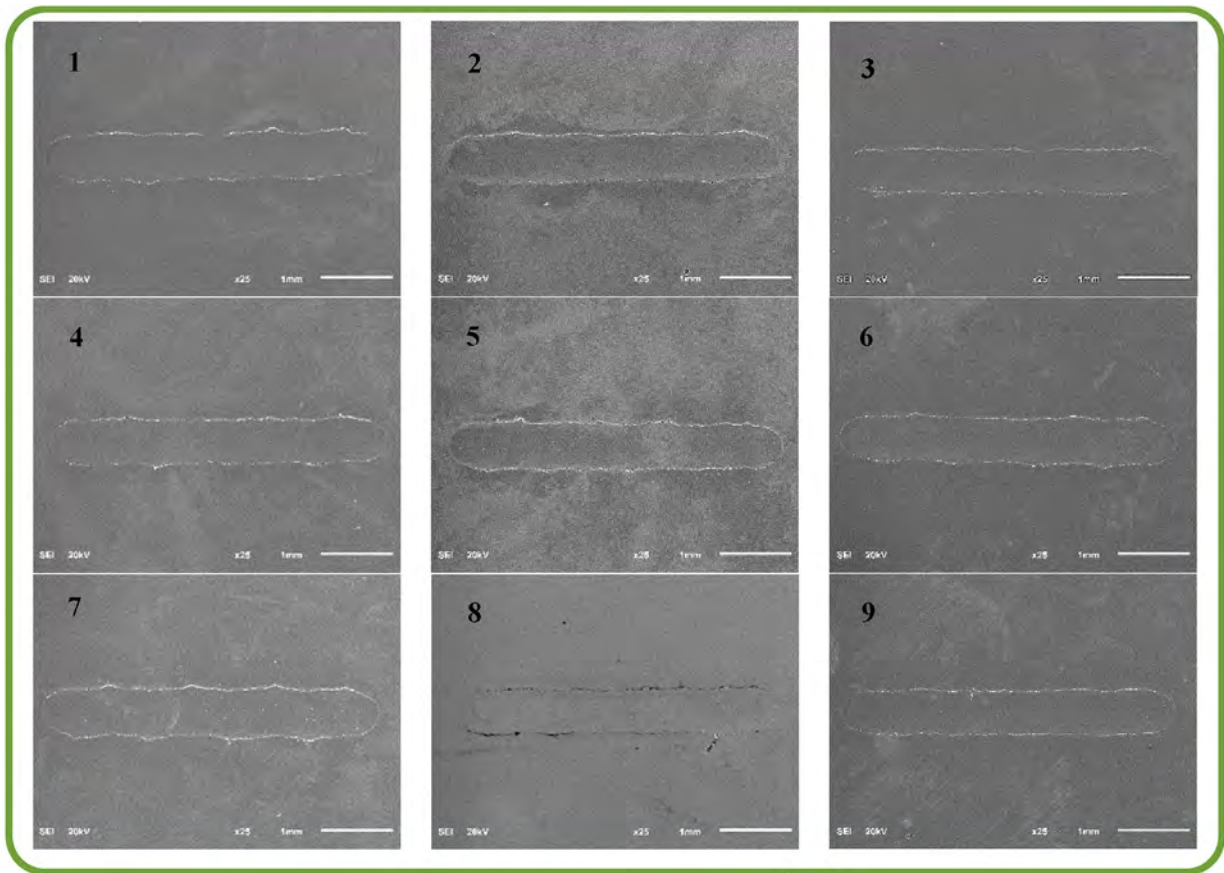
The oxygen O1s band was fitted using two curves, a first one which can be attributable to iron oxides, with the highest percentage, and a smaller one which probably comes from organic $C=O$, which is present in the fatty acid acting as anion in the ionic liquid [68]. As can be seen in Tables 3 and 4, there is almost no difference in the surface composition regarding the iron and oxygen elements for the samples assayed at 100 °C. This is consistent with the friction and wear results, which also does not improve compared to the neat base oil.

According to the results shown in Tables 5 and 6, the samples assayed at 25 °C show a higher amount of $C=O$ signal in the O1s peak, which is attributable to the ionic liquid. The presence of this band of the ionic liquid suggest a physical interaction which might be correlated to the better wear features obtained when working at room temperature. On the contrary, the iron signal does not seem to be affected by either the concentration or the nature of the ionic liquid, showing a very similar $Fe2p^{3/2}$ spectrum in every case.

4. Conclusions

A novel family of ionic liquids synthesized from fatty acids have been studied in this research as lubricant additive in a base oil (ester) in three different concentrations. The following conclusions can be drawn from the results obtained:

- The use of these ionic liquids as an additive in concentrations of 0.5, 1 and 2 wt% hardly changes the density, viscosity and viscosity index of the base oil.
- The samples obtained by mixing the ionic liquids with the base oil showed excellent stability for at least 14 days.
- The antifriction and antiwear performance of the base oil was improved at room temperature with the addition of the three different FAILs in three different concentrations, but this performance was not found at temperature of 100 °C probably because of the moderate thermal stability of the fatty-acid ionic liquids.
- All the samples behaved similarly under elastohydrodynamic lubrication at fixed SRR value because of their similar viscosity. However, under mixed lubrication regime, the pure base oil and the mixtures with 0.5 wt% of the corresponding IL behaved better than the rest of lubricant samples. In addition, no significant differences were found between the base oil and the FAIL mixtures in the variable SRR tests.



	C	O	Cr	Fe	Total
0) BO	8.17	7.16	3.43	81.24	100.00
[N₈₈₈₁][C_{8:0}]					
1) BO + 0.5%	7.90	7.56	3.07	81.47	100.00
2) BO + 1%	8.98	7.47	2.64	80.91	100.00
3) BO + 2%	7.51	6.30	2.65	83.54	100.00
[N₈₈₈₁][C_{12:0}]					
4) BO + 0.5%	9.59	4.30	3.57	82.54	100.00
5) BO + 1%	8.10	7.63	3.32	80.95	100.00
6) BO + 2%	6.51	7.22	2.95	83.32	100.00
[N₈₈₈₁][C_{16:0}]					
7) BO + 0.5%	8.92	7.64	3.64	79.79	100.00
8) BO + 1%	21.73	6.79	2.54	68.95	100.00
9) BO + 2%	4.82	3.97	2.84	88.38	100.00

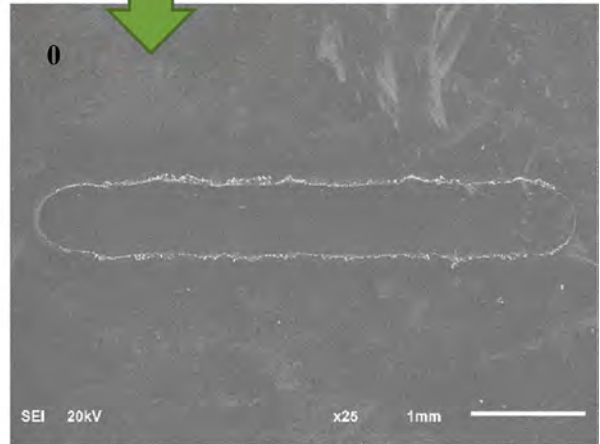
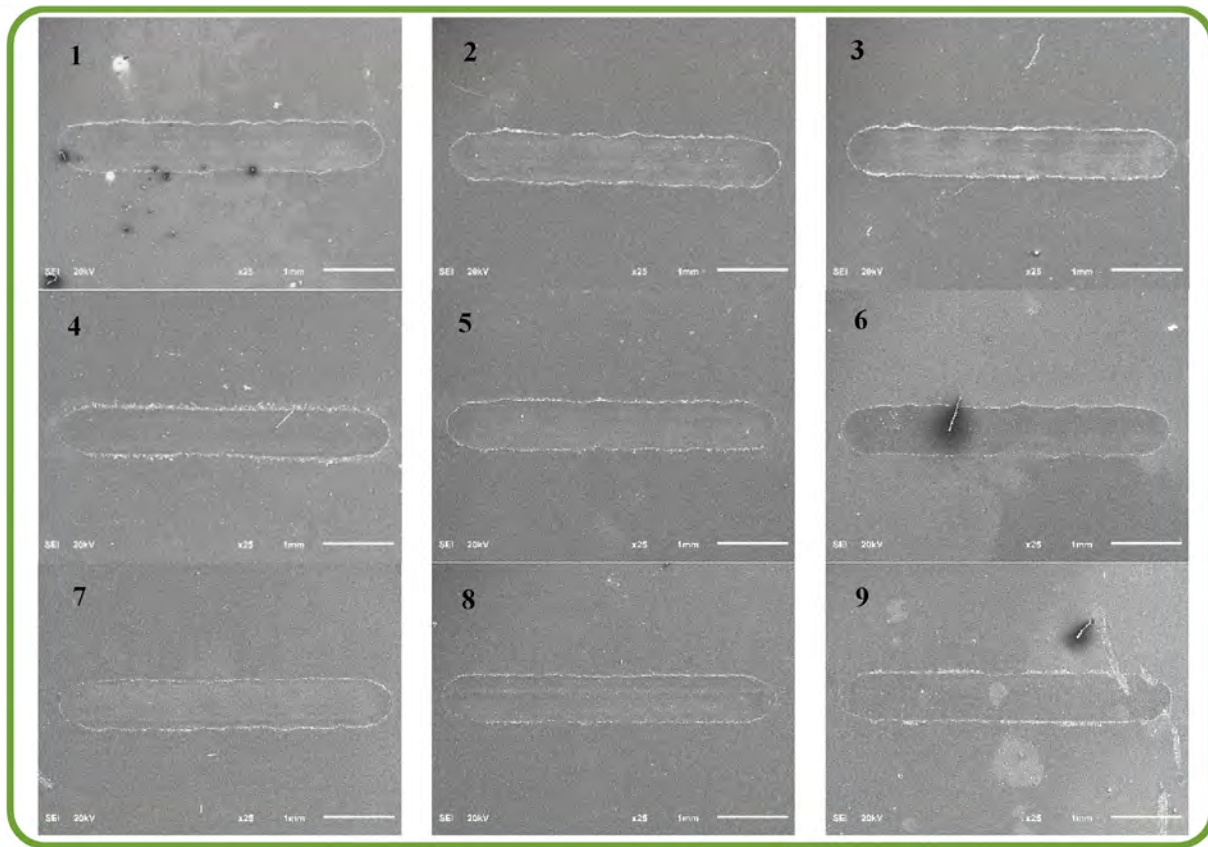


Fig. 8. SEM wear scar after tribological tests at 25 °C and EDX element analysis in wt.%.



	C	O	Cr	Fe	Total
0) BO	7.71	10.27	2.69	79.34	100.00
[N₈₈₈₁][C_{8:0}]					
1) BO + 0.5%	6.21	9.26	2.36	82.17	100.00
2) BO + 1%	6.44	10.92	2.05	80.59	100.00
3) BO + 2%	6.49	9.70	2.31	81.50	100.00
[N₈₈₈₁][C_{12:0}]					
4) BO + 0.5%	7.50	10.74	2.74	79.02	100.00
5) BO + 1%	6.42	7.16	2.35	84.07	100.00
6) BO + 2%	6.31	11.07	2.84	79.79	100.00
[N₈₈₈₁][C_{16:0}]					
7) BO + 0.5%	6.17	6.75	2.08	85.01	100.00
8) BO + 1%	7.54	10.61	2.83	79.02	100.00
9) BO + 2%	7.99	9.86	2.48	79.66	100.00

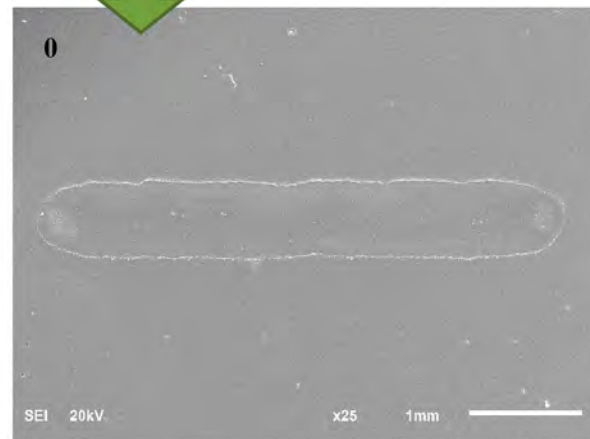


Fig. 9. SEM wear scar after tribological tests at 100 °C and EDX element analysis in wt.%.

Table 3
Fe2p^{3/2} XPS bands at 100 °C.

Lubricant samples	Peak position (eV)			Peak contribution (%)		
	Fe(0)	Fe(III)	FeOOH	Fe(0)	Fe(III)	FeOOH
Base oil (BO)	707.1	709.9	712.3	26	55	19
BO + 0.5% [N ₈₈₈₁][C _{8:0}]	707.2	710.1	712.5	29	54	17
BO + 0.5% [N ₈₈₈₁][C _{12:0}]	707.2	710.0	712.5	29	53	17
BO + 0.5% [N ₈₈₈₁][C _{16:0}]	707.0	709.8	712.3	27	55	18
BO + 1% [N ₈₈₈₁][C _{8:0}]	707.2	709.9	712.2	26	53	21
BO + 1% [N ₈₈₈₁][C _{12:0}]	707.1	710.0	712.4	24	55	21
BO + 1% [N ₈₈₈₁][C _{16:0}]	707.4	710.0	712.4	26	52	22
BO + 2% [N ₈₈₈₁][C _{8:0}]	707.0	709.8	712.4	27	57	16
BO + 2% [N ₈₈₈₁][C _{12:0}]	707.2	709.9	712.4	23	56	21
BO + 2% [N ₈₈₈₁][C _{16:0}]	706.9	709.7	712.1	26	55	19

Table 4
O 1s XPS bands at 100 °C.

Lubricant samples	Peak position (eV)		Peak contribution (%)	
	Fe(OH)O + Fe ₂ O ₃	C=O	Fe(OH)O + Fe ₂ O ₃	C=O
Base oil (BO)	529.9	532.3	80	20
BO + 0.5% [N ₈₈₈₁][C _{8:0}]	529.9	532.4	74	26
BO + 0.5% [N ₈₈₈₁][C _{12:0}]	529.9	532.6	80	20
BO + 0.5% [N ₈₈₈₁][C _{16:0}]	529.8	532.5	73	27
BO + 1% [N ₈₈₈₁][C _{8:0}]	529.9	532.5	74	26
BO + 1% [N ₈₈₈₁][C _{12:0}]	530.1	532.8	81	19
BO + 1% [N ₈₈₈₁][C _{16:0}]	530.0	532.4	73	27
BO + 2% [N ₈₈₈₁][C _{8:0}]	529.7	532.3	70	30
BO + 2% [N ₈₈₈₁][C _{12:0}]	530.0	532.6	63	37
BO + 2% [N ₈₈₈₁][C _{16:0}]	529.7	532.4	58	42

Table 5
Fe2p^{3/2} XPS bands at 25 °C.

Lubricant samples	Peak position (eV)			Peak contribution (%)		
	Fe(0)	Fe(III)	FeOOH	Fe(0)	Fe(III)	FeOOH
Base oil (BO)	707.6	710.1	712.2	21	55	24
BO + 0.5% [N ₈₈₈₁][C _{8:0}]	707.4	710.1	712.4	29	53	18
BO + 0.5% [N ₈₈₈₁][C _{12:0}]	707.3	710	712.5	26	55	18
BO + 0.5% [N ₈₈₈₁][C _{16:0}]	707.2	710	712.4	34	49	18
BO + 1% [N ₈₈₈₁][C _{8:0}]	707.8	710.3	712.5	32	47	21
BO + 1% [N ₈₈₈₁][C _{12:0}]	707.2	710	712.2	28	49	23
BO + 1% [N ₈₈₈₁][C _{16:0}]	707.3	710	712.4	34	47	19
BO + 2% [N ₈₈₈₁][C _{8:0}]	707.4	710.2	712.7	29	56	15
BO + 2% [N ₈₈₈₁][C _{12:0}]	707.3	710.1	712.5	23	54	23
BO + 2% [N ₈₈₈₁][C _{16:0}]	707.5	710.1	712.5	30	54	16

Table 6
O 1s XPS bands at 25 °C.

Lubricant samples	Peak position (eV)		Peak contribution (%)	
	Fe(OH)O + Fe ₂ O ₃	C=O	Fe(OH)O + Fe ₂ O ₃	C=O
Base oil (BO)	530.1	532.4	66	34
BO + 0.5% [N ₈₈₈₁][C _{8:0}]	530.1	532.7	62	38
BO + 0.5% [N ₈₈₈₁][C _{12:0}]	529.9	532.6	68	32
BO + 0.5% [N ₈₈₈₁][C _{16:0}]	529.8	532.3	69	31
BO + 1% [N ₈₈₈₁][C _{8:0}]	530.2	532.4	59	41
BO + 1% [N ₈₈₈₁][C _{12:0}]	530	532.4	66	34
BO + 1% [N ₈₈₈₁][C _{16:0}]	529.9	532.6	74	26
BO + 2% [N ₈₈₈₁][C _{8:0}]	530.1	532.7	66	34
BO + 2% [N ₈₈₈₁][C _{12:0}]	530.3	532.6	61	39
BO + 2% [N ₈₈₈₁][C _{16:0}]	529.8	532.4	54	46

- The EDX analysis showed mainly the elements present in the steel disc and the wear mechanism found in all cases regardless the temperature was adhesive.
- The signal from oxygen in XPS show a slightly higher amount of C=O bond attributable to the ionic liquid on the wear scar after reciprocating tests at 25 °C than that at 100 °C. This presence can be correlated to the better antiwear behavior.

Acknowledgments

The authors would like to thank to the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness and the Foundation for the Promotion of Applied Scientific Research and Technology in Asturias (FICYT) for funding this research under the framework of the projects FAILs_LUBEs (DPI2016-79690-R), LUBNANOsensII (MAT2015-66747-R) and LuSuTec (IDI/2018/000131), respectively. The Emulsions and Interfacial Phenomena research group from University of Oviedo is also acknowledged.

References

- [1] P. Wassercheid, T. Welton, *Ionic Liquid in Synthesis*, second ed., Wiley-Vch, 2008.
- [2] F. Zhou, Y. Liang, W. Liu, Ionic liquid lubricants: designed chemistry for engineering applications, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 2590–2599, <https://doi.org/10.1039/b817899m>.
- [3] Y. Zhou, J. Qu, Ionic liquids as lubricant additives - a review, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (4) (2016) 3209–3222, <https://doi.org/10.1021/acsami.6b12489>.
- [4] F. Guo, S. Zhang, J. Wang, B. Teng, T. Zhang, M. Fan, Synthesis and applications of ionic liquids in clean energy and environment: a review, *Curr. Org. Chem.* 19 (5) (2015) 455–468, <https://doi.org/10.2174/1385272819666150114235649>.
- [5] S.A.S. Amiril, E.A. Rahim, S. Syahrillail, A review on ionic liquids as sustainable lubricants in manufacturing and engineering: recent research, performance, and applications, *J. Clean. Prod.* 168 (2016) 1571–1589, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.197>.
- [6] A. Berthod, M.J. Ruiz-Ángel, S. Carda-Broch, Recent advances on ionic liquid uses in separation techniques, *J. Chromatogr., A* 1559 (2018) 2–16, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.09.044>.
- [7] H. Liu, H. Yu, Ionic liquids for electrochemical energy storage devices applications, *J. Mater. Sci. Technol.* 35 (2019) 674–686, <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.10.007>.
- [8] Z. Ullah, A.S. Khan, N. Muhammad, R. Ullah, A.S. Alqahtani, S.N. Shah, O.B. Ghanem, M.A. Bustam, Z. Man, A review on ionic liquids as perspective catalysts in transesterification of different feedstock oil into biodiesel, *J. Mol. Liq.* 266 (2018) 673–686, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.06.024>.
- [9] M. Aghaie, N. Rezaei, S. Zandehboudi, A systematic review on CO₂ capture with ionic liquids: current status and future prospects, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 96 (2018) 502–525, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.004>.
- [10] L.Y. Wang, Q.J. Guo, M.S. Lee, Recent advances in metal extraction improvement: mixture systems consisting of ionic liquid and molecular extractant, *Separ. Purif. Technol.* 210 (2019) 292–303, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.08.016>.
- [11] F. Javed, F. Ullah, M.R. Zakaria, H.M. Akil, An approach to classification and hi-tech applications of room-temperature ionic liquids (RTILs): a review, *J. Mol. Liq.* 271 (2018) 403–420, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.09.005>.
- [12] C. Ye, W. Liu, Y. Chen, L. Yu, Room-temperature ionic liquids: a novel versatile lubricant, *Chem. Commun.* 21 (2001) 2244–2245, <https://doi.org/10.1039/B106935G>.
- [13] S. Stolte, S. Steudte, O. Ariteioarutena, F. Pagano, J. Thoming, P. Stepnowski, A. Igartua, Ionic liquids as lubricants or lubrication additives: an ecotoxicity and biodegradability assessment, *Chemosphere* 89 (9) (2012) 1135–1141, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.05.102>.
- [14] P. Oulego, D. Blanco, D. Ramos, J.L. Viesca, M. Díaz, A. Hernández Battez, Environmental properties of phosphonium, imidazolium and ammonium cation-based ionic liquids as potential lubricant additives, *J. Mol. Liq.* 272 (2018) 937–947, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.106>.
- [15] G.V.S.M. Carrera, C.A.M. Afonso, L.C. Branco, Interfacial properties, densities, and contact angles of task specific ionic liquids, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 609–615, <https://doi.org/10.1021/je900502s>.
- [16] R. Alcalde, G. García, M. Atilhan, S. Aparicio, Systematic study on the viscosity of ionic liquids: measurement and prediction, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (43) (2015) 10918–10924, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02713>.
- [17] H. Shirota, T. Mandai, H. Fukazawa, T. Kato, Comparison between dicationic and monocationic ionic liquids: liquid density, thermal properties, surface tension, and shear viscosity, *J. Chem. Eng. Data* 56 (2011) 2453–2459, <https://doi.org/10.1021/je2000183>.
- [18] X. Zhang, F. Huo, X. Liu, K. Dong, H. He, X. Yao, S. Zhang, Influence of micro-structure and interaction on viscosity of ionic liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 3505–3514, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b00415>.
- [19] A. Hernández Battez, M. Bartolomé, D. Blanco, J.L. Viesca, A. Fernández-González, R. González, Phosphonium cation-based ionic liquids as neat lubricants: physicochemical and tribological performance, *Tribol. Int.* 95 (2016) 118–131, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.11.015>.
- [20] R. González, M. Bartolomé, D. Blanco, J.L. Viesca, A. Fernández-González, A.H. Battez, Effectiveness of phosphonium cation-based ionic liquids as lubricant additive, *Tribol. Int.* 98 (2016) 82–93, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.02.016>.
- [21] B. Yu, D.G. Bansal, J. Qu, X. Sun, H. Luo, S. Dai, D.J. Smolenski, Oil-miscible and non-corrosive phosphonium-based ionic liquids as candidate lubricant additives, *Wear* 289 (2012) 58–64, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2012.04.015>.
- [22] V. Totolin, I. Minami, C. Gabler, J. Brenner, N. Dörr, Lubrication mechanism of phosphonium phosphate ionic liquid additive in alkylborane-imidazole complexes, *Tribol. Lett.* 53 (2) (2014) 421–432, <https://doi.org/10.1007/s11249-013-0281-0>.
- [23] I. Otero, E.R. López, M. Reichelt, M. Villanueva, J. Salgado, J. Fernández, Ionic liquids based on phosphonium cations as neat lubricants or lubricant additives for a steel/steel contact, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (15) (2014) 13115–13128, <https://doi.org/10.1021/am502980m>.
- [24] A.E. Jiménez, M.D. Bermúdez, F.J. Carrión, G. Martínez-Nicolás, Room temperature ionic liquids as lubricant additives in steel-aluminium contacts: influence of sliding velocity, normal load and temperature, *Wear* 261 (3–4) (2006) 347–359, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.11.004>.
- [25] D. Blanco, A.H. Battez, J.L. Viesca, R. González, A. Fernández-González, Lubrication of CrN coating with ethyl-dimethyl-2-methoxyethylammonium

- tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate ionic liquid as additive to PAO 6, *Tribol. Lett.* 41 (2011) 295–302, <https://doi.org/10.1007/s11249-010-9714-1>.
- [26] D. Blanco, R. González, A. Hernández Battez, J.L. Viesca, A. Fernández-González, Use of ethyl-dimethyl-2-methoxyethylammonium tris(pentafluoroethyl) trifluorophosphate as base oil additive in the lubrication of TiN PVD coating, *Tribol. Int.* 44 (2011) 645–650, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2011.01.004>.
- [27] A. Westerholt, M. Weschta, A. Bösmann, S. Tregem, Y. Korth, M. Wolf, P. Wasserscheid, Halide-free synthesis and tribological performance of oil-miscible ammonium and phosphonium-based ionic liquids, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 3 (5) (2015) 797–808, <https://doi.org/10.1021/sc500517n>.
- [28] J. Qu, H.M. Luo, M.F. Chi, C. Ma, P.J. Blau, S. Dai, M.B. Viola, Comparison of an oil-miscible ionic liquid and ZDDP as a lubricant anti-wear additive, *Tribol. Int.* 71 (2014) 88–97, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2013.11.010>.
- [29] J. Qu, J.J. Truhan Jr., S. Dai, H. Luo, P.J. Blau, Ionic liquids with ammonium cations as lubricants or additives, *Tribol. Lett.* 22 (2006) 207–214, <https://doi.org/10.1007/s11249-006-9081-0>.
- [30] A. Hernández Battez, C.M.C.G. Fernandes, R.C. Martins, M. Bartolomé, R. González, J.H.O. Seabra, Two phosphonium cation-based ionic liquids used as lubricant additive. Part I: film thickness and friction characteristics, *Tribol. Int.* 107 (2017) 233–239, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.10.048>.
- [31] A. Hernández Battez, C.M.C.G. Fernandes, R.C. Martins, B.M. Graça, M. Anand, C. Blanco, J.H.O. Seabra, Two phosphonium cation-based ionic liquids used as lubricant additive. Part II: tribofilm analysis and friction torque loss in cylindrical roller thrust bearings at constant temperature, *Tribol. Int.* 109 (2017) 496–504, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.01.020>.
- [32] G. Guangteng, H. Spikes, Fractionation of liquid lubricants at solid surfaces, *Wear* 200 (1–2) (1996) 336–345, [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(96\)07268-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(96)07268-7).
- [33] J.E. Fernández Rico, A. Hernández Battez, D. García Cuervo, Wear prevention characteristics of binary oil mixtures, *Wear* 253 (2002) 827–831, [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(02\)00229-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(02)00229-6).
- [34] A. Cambiella, J.M. Benito, C. Pazos, J. Coca, A. Hernández, J.E. Fernández, Formulation of emulsifiable cutting fluids and extreme pressure behaviour, *J. Mater. Process. Technol.* 184 (2007) 139–145, <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.11.014>.
- [35] M. Kronberger, V. Pejakovic, C. Gabler, M. Kalin, How anion and cation species influence the tribology of a green lubricant based on ionic liquids, *Proc. Inst. Mech. Eng., Part J* 226 (2012) 933–951, <https://doi.org/10.1177/1350650112459012>.
- [36] A.E. Jiménez, M.D. Bermúdez, Short alkyl chain imidazolium ionic liquid additives in lubrication of three aluminium alloys with synthetic ester oil, *Tribol. Mater. Surf. Interfaces* 6 (2012) 109–115, <https://doi.org/10.1179/1751584X12Y.0000000011>, 2012.
- [37] A.E. Somers, B. Khemchandani, P.C. Howlett, J.Z. Sun, D.R. MacFarlane, M. Forsyth, Ionic liquids as antiwear additives in base oils: influence of structure on miscibility and antiwear performance for steel on aluminum, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 11544–11553, <https://doi.org/10.1021/am4037614>.
- [38] M.R. Cai, Y.M. Liang, F. Zhou, W.M. Liu, A novel imidazolium salt with antioxidant and anticorrosion dual functionalities as the additive in poly(ethylene glycol) for steel/steel contacts, *Wear* 306 (2013) 197–208, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2012.09.001>.
- [39] B. Khemchandani, A. Somers, R. Howlett, A.K. Jaiswal, E. Sayanna, M. Forsyth, A biocompatible ionic liquid as an antiwear additive for biodegradable lubricants, *Tribol. Int.* 77 (2014) 171–177, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2014.04.016>.
- [40] D. Qiao, H.Z. Wang, D.P. Feng, Tribological performance and mechanism of phosphate ionic liquids as additives in three base oils for steel-on-aluminum contact, *Tribol. Lett.* 55 (2014) 517–531, <https://doi.org/10.1007/s11249-014-0377-1>.
- [41] R. Gusain, P. Gupta, S. Saran, O.P. Khatri, Halogen-free bis(imidazolium)/bis(ammonium) di[bis(salicylate)borate] ionic liquids as energy-efficient and environmentally friendly lubricant additives, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 15318–15328, <https://doi.org/10.1021/am503811t>.
- [42] L. Zhu, Q. Zhao, X. Wu, G. Zhao, X. Wang, A novel phosphate ionic liquid plays dual role in synthetic ester oil: from synthetic catalyst to anti-wear additive, *Tribol. Int.* 97 (2016) 192–199, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.12.047>.
- [43] V. Pejakovic, C. Tomastik, N. Dörr, M. Kalin, Influence of concentration and anion alkyl chain length on tribological properties of imidazolium sulfate ionic liquids as additives to glycerol in steel-steel contact lubrication, *Tribol. Int.* 97 (2016) 234–243, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.01.034>.
- [44] D. Blanco, R. González, J.L. Viesca, A. Fernández-González, M. Bartolomé, A. Hernández Battez, Antifiction and antiwear properties of an ionic liquid with fluorine-containing anion used as lubricant additive, *Tribol. Lett.* 65 (66) (2017), <https://doi.org/10.1007/s11249-017-0846-4>.
- [45] J. Qu, D.G. Bansal, B. Yu, J.Y. Howe, H.M. Luo, S. Dai, H.Q. Li, P.J. Blau, B.G. Bunting, G. Mordukhovich, D.J. Smolenski, Antiwear performance and mechanism of an oil-miscible ionic liquid as a lubricant additive, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4 (2012) 997–1002, <https://doi.org/10.1021/am201646k>.
- [46] V. Sharma, C. Gabler, N. Doerr, P.B. Aswath, Mechanism of tribofilm formation with P and S containing ionic liquids, *Tribol. Int.* 92 (2015) 353–364, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.07.009>.
- [47] R. Monge, R. González, A. Hernández Battez, A. Fernández-González, J.L. Viesca, A. García, M. Hadfield, Ionic liquids as an additive in fully formulated wind turbine gearbox oils, *Wear* 328–329 (2015) 50–63, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2015.01.041>.
- [48] J. Sanes, M.D. Avilés, N. Saurín, T. Espinosa, F.J. Carrión, M.D. Bermúdez, Synergy between graphene and ionic liquid lubricant additives, *Tribol. Int.* 116 (2017) 371–382, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.07.030>.
- [49] A. Khan, R. Gusain, O.P. Khatri, Organophosphate anion based low viscosity ionic liquids as oil-miscible additives for lubrication enhancement, *J. Mol. Liq.* 272 (2018) 430–438, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.09.113>.
- [50] V. Sharma, N. Dörr, A. Erdemir, P.B. Aswath, Antiwear properties of binary ashless blend of phosphonium ionic liquids and borate esters in partially formulated oil (no Zn), *Tribol. Lett.* 67 (42) (2019), <https://doi.org/10.1007/s11249-019-1152-0>.
- [51] G. Huang, Q. Yu, Z. Ma, M. Cai, W. Liu, Probing the lubricating mechanism of oil-soluble ionic liquids additives, *Tribol. Int.* 107 (2017) 152–162, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.08.027>.
- [52] V. Totolin, I. Minami, C. Gabler, N. Dörr, Halogen-free borate ionic liquids as novel lubricants for tribological applications, *Tribol. Int.* 67 (2013) 191–198, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2013.08.002>.
- [53] R. Gusain, O.P. Khatri, Halogen-free ionic liquids: effect of chelated orthoborate anion structure on their lubrication properties, *RSC Adv.* 5 (2015) 25287–25294, <https://doi.org/10.1039/c5ra03092g>.
- [54] D. Blanco, N. Rivera, P. Oulego, M. Díaz, R. González, A.H. Battez, Novel fatty acid anion-based ionic liquids: contact angle, surface tension, polarity fraction and spreading parameter, *J. Mol. Liq.* 288 (2019) 110995, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.110995>.
- [55] M. Smiglak, A. Metlen, R.D. Rogers, Second evolution of ionic liquids: from solvents and separations to advanced materials - energetic, *Acc. Chem. Res.* 40 (11) (2007) 1182–1192, <https://doi.org/10.1021/ar7001304>.
- [56] S.P.F. Costa, A.M.O. Azevedo, P.C.A.G. Pinto, M.L.M.F.S. Saraiva, Environmental impact of ionic liquids: recent advances in (eco)toxicology and (bio)degradability, *Chem. Sus. Chem.* 10 (10) (2017) 2321–2347, <https://doi.org/10.1002/cssc.201700261>.
- [57] D. Parmentier, S.J. Metz, M.C. Kroon, Tetraalkylammonium oleate and linoleate based ionic liquids: promising extractants for metal salts, *Green Chem.* 15 (1) (2013) 205–209, <https://doi.org/10.1039/C2GC36458A>.
- [58] R. Gusain, S. Dhingra, O.P. Khatri, Fatty-acid-constituted halogen-free ionic liquids as renewable, environmentally friendly, and high-performance lubricant additives, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (4) (2016) 856–865, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03347>.
- [59] R. Gusain, O.P. Khatri, Fatty acid ionic liquids as environmentally friendly lubricants for low friction and wear, *RSC Adv.* 6 (5) (2016) 3462–3469, <https://doi.org/10.1039/C5RA25001C>.
- [60] A.H. Battez, N. Rivera, D. Blanco, P. Oulego, J.L. Viesca, R. González, Physico-chemical, traction and tribofilm formation properties of three octanoate-, laurate- and palmitate-anion based ionic liquids, *J. Mol. Liq.* 284 (2019) 639–646, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.050>.
- [61] M. Fan, L. Ma, C. Zhang, Z. Wang, J. Ruan, M. Han, Y. Ren, C. Zhang, D. Yang, F. Zhou, W. Liu, Biobased green lubricants: physicochemical, tribological and toxicological properties of fatty acid ionic liquids, *Tribol. Trans.* 61 (2) (2017) 195–206, <https://doi.org/10.1080/10402004.2017.1290856>.
- [62] P.K. Khatri, M.S. Aathira, G.D. Thakre, S.L. Jain, Synthesis and tribological behavior of fatty acid constituted tetramethylguanidinium (TMG) ionic liquids for a steel/steel contact, *Mater. Sci. Eng. C* 91 (2018) 208–217, <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.05.038>.
- [63] C. Smith, The C=O bond, part VI: esters and the rule of three, *Spectroscopy* 33 (7) (2018) 20–23.
- [64] W.C. Barnhill, H. Luo, H.M. Meyer, C. Ma, M. Chi, B.L. Papke, J. Qu, Tertiary and quaternary ammonium-phosphate ionic liquids as lubricant additives, *Tribol. Lett.* 63 (22) (2016) 1–11, <https://doi.org/10.1007/s11249-016-0707-6>.
- [65] D. Blanco, P. Oulego, D. Ramos, B. Fernández, J.M. Cuetos, Model-free kinetics applied to evaluate the long-term thermal stability of three [NTF2] anion-based ionic liquids, *Thermochim. Acta* 656 (2017) 70–84, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.08.002>.
- [66] F. Mangolini, A. Rossi, N.D. Spencer, Influence of metallic and oxidized iron/steel on the reactivity of triphenyl phosphorothionate in oil solution, *Tribol. Int.* 44 (2011) 670–683, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2010.02.009>.
- [67] T. Mayer, Black spots on carbon steel after contact to lubricating oil with extreme pressure additives: an XPS study, *Appl. Surf. Sci.* 179 (2001) 257–262, [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00292-6](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00292-6).
- [68] Thermo Scientific, XPS Interpretation of oxygen. <https://xpsimplified.com/elements/oxygen.php>. (Accessed 3 August 2019).