



Universidad de Oviedo

Programa de Doctorado en Ingeniería Náutica,
Marina y Radioelectrónica Naval.

TESIS DOCTORAL

**Evaluación tribológica de líquidos iónicos
biodegradables sintetizados a partir de los
ácidos grasos hexanoico, esteárico y
oleico.**

Javier Faes Fernández
Gijón, 2023



Universidad de Oviedo

RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

1.- Título de la Tesis	
Español/Otro Idioma: Evaluación tribológica de líquidos iónicos biodegradables sintetizados a partir de los ácidos grasos hexanoico, esteárico y oleico.	Inglés: Tribological evaluation of biodegradable ionic liquids synthesized from hexanoic, stearic and oleic fatty acids.
2.- Autor	
Nombre: Javier Faes Fernández	
Programa de Doctorado: Ingeniería Náutica, Marina y Radioelectrónica Naval.	
Órgano responsable: Centro Internacional de Postgrado.	

RESUMEN (en español)

La presente tesis doctoral estudia las propiedades como lubricantes puros de tres novedosos líquidos iónicos basados en cationes de metiltrioctilamonio: *Metiltrioctilamonio Caproato*, *Metiltrioctilamonio Estearato* y *Metiltrioctilamonio Oleato*; sintetizados por reacción de metátesis a partir de los ácidos grasos de origen natural: hexanoico, esteárico y oleico.

Los pares tribológicos utilizados han sido: acero-acero, acero-hierro fundido, acero-aluminio, acero-bronce y acero-carburo de tungsteno. Para ello, se utilizó un tribómetro UMT3 (Bruker), bajo una configuración bola-disco recíprocante. Los ensayos realizados tuvieron una frecuencia de 15 Hz, una carrera de 4 mm, a una temperatura de 25 °C y una duración de 30 min. Las presiones medias de contacto se situaron en el rango de 1.03 GPa (acero-aluminio) y 2.14 GPa (acero-carburo de tungsteno). También se realizaron ensayos con un tribómetro Mini-Traction Machine (MTM – PCS Instruments) para estudiar en detalle la formación de película bajo diferentes regímenes de lubricación y con una ratio deslizamiento-rodadura (SSR) del 50%, a diferentes temperaturas (40, 60, 80 y 100 °C) y una presión de contacto de 0.64 GPa.

En general, los tres FAIL presentaron un comportamiento tribológico similar, sin diferencias notables en los valores registrados de fricción y desgaste. Además, el análisis superficial de las huellas de desgaste mediante espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS) indicó una baja interacción química con las superficies.

Todo ello ha permitido concluir que los diferentes coeficientes de fricción registrados, para cada uno de los cinco pares tribológicos, se relacionan principalmente con la dureza, la rugosidad, y los valores del módulo de Young y presión de contacto de Hertz, de cada material (disco).

Además, en la presente tesis doctoral también se han estudiado otras propiedades de interés de estos FAILs para su utilización como lubricantes: sus propiedades ambientales (biodegradabilidad y toxicidad bacteriana), su estabilidad térmica, y su actividad corrosiva sobre los diferentes materiales analizados.

RESUMEN (en Inglés)

This doctoral thesis studies the properties as pure lubricants of three novel ionic liquids based on methyltrioctylammonium cations: Methyltrioctylammonium Caproate, Methyltrioctylammonium Stearate and Methyltrioctylammonium Oleate; synthesized by metathesis reaction from fatty acids of natural origin: hexanoic, stearic and oleic.

The tribological pairs used have been: steel-steel, steel-cast iron, steel-aluminum, steel-bronze and steel-tungsten carbide. For this, a UMT3 (Bruker) tribometer was used, under a reciprocating ball-disc configuration. The tests carried out had a frequency of 15 Hz, a stroke of 4 mm, at 25 °C and a duration of 30 min. The mean contact pressures were in the range of 1.03 GPa (steel-aluminum) and 2.14 GPa (steel-tungsten carbide). Tests were also carried out with a Mini-Traction Machine tribometer (MTM – PCS Instruments) to study in detail the film formation

A mi madre, que siempre me apoyo en la decisión de hacerme a la mar y qué, como excepcional madre y amiga, soporto en silencio la incertidumbre de mis largas ausencias debidas a los barcos y al trabajo en la industria pesada.

AGRADECIMIENTOS.

A mis directores de tesis, el Catedrático Dr. D. Rubén González Rodríguez y el Catedrático Dr. D. José Luis Viesca Rodríguez, por la confianza mostrada al aceptar la dirección de este trabajo y qué con su inestimable dedicación, empuje y disposición sin reservas a compartir sus extensos conocimientos me han permitido realizar la transición del mantenimiento industrial a la investigación y docencia.

A todos los miembros integrantes del grupo LuSuTec ("*Lubrication and Surface Technology*") a cuya inestimable dirección está el Catedrático Dr. D. Antolín Esteban Hernández Battez que me acogió en el grupo y realizó todas las coordinaciones necesarias entre las distintas áreas de conocimiento para llevar a cabo este trabajo. Especial agradecimiento al Dr. D. David Blanco Alonso por las incontables horas trabajando codo con codo y por sus inestimables explicaciones en campos de conocimiento que para mí eran conocidos de una forma muy somera.

A los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo por su colaboración y asesoramiento.

A los profesores de la Escuela Superior de Marina Civil de Gijón, especialmente a los compañeros de profesión del Departamento de Ciencia y Tecnología Náutica, por hacerme sentir de nuevo en mi casa y animarme cada día con esta nueva etapa laboral y el reto que implica la docencia. Y, cómo no, a los alumnos que regresan de sus primeros embarques y comparten sus experiencias conmigo, porque dan sentido a este nuevo rumbo.

Y por último, pero no menos importante, a toda mi familia a la que con mis ausencias y compromisos laborales he descuidado un poco pero siempre he sentido su apoyo incondicional.

A todos, sinceramente, MUCHAS GRACIAS.

Javier.

RESUMEN.

La presente tesis doctoral estudia las propiedades como lubricantes puros de tres novedosos líquidos iónicos basados en cationes de metiltrioctilamonio: *Metiltrioctilamonio Caproato*, *Metiltrioctilamonio Estearato* y *Metiltrioctilamonio Oleato*; sintetizados por reacción de metátesis a partir de los ácidos grasos de origen natural: hexanoico, esteárico y oleico.

Los pares tribológicos utilizados han sido: acero-acero, acero-hierro fundido, acero-aluminio, acero-bronce y acero-carburo de tungsteno. Para ello, se utilizó un tribómetro UMT3 (Bruker), bajo una configuración bola-disco reciprocante. Los ensayos realizados tuvieron una frecuencia de 15 Hz, una carrera de 4 mm, a una temperatura de 25 °C y una duración de 30 min. Las presiones medias de contacto se situaron en el rango de 1.03 GPa (acero-aluminio) y 2.14 GPa (acero-carburo de tungsteno). También se realizaron ensayos con un tribómetro Mini-Traction Machine (MTM – PCS Instruments) para estudiar en detalle la formación de película bajo diferentes regímenes de lubricación y con una ratio deslizamiento-rodadura (SSR) del 50%, a diferentes temperaturas (40, 60, 80 y 100 °C) y una presión de contacto de 0.64 GPa.

En general, los tres FAIL presentaron un comportamiento tribológico similar, sin diferencias notables en los valores registrados de fricción y desgaste. Además, el análisis superficial de las huellas de desgaste mediante espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS) indicó una baja interacción química con las superficies.

Todo ello ha permitido concluir que los diferentes coeficientes de fricción registrados, para cada uno de los cinco pares tribológicos, se relacionan principalmente con la dureza, la rugosidad, y los valores del módulo de Young y presión de contacto de Hertz, de cada material (disco).

Además, en la presente tesis doctoral también se han estudiado otras propiedades de interés de estos FAILs para su utilización como lubricantes: sus propiedades ambientales (biodegradabilidad y toxicidad bacteriana), su estabilidad térmica, y su actividad corrosiva sobre los diferentes materiales analizados.

ABSTRACT.

This doctoral thesis studies the properties as pure lubricants of three novel ionic liquids based on methyltrioctylammonium cations: Methyltrioctylammonium Caproate, Methyltrioctylammonium Stearate and Methyltrioctylammonium Oleate; synthesized by metathesis reaction from fatty acids of natural origin: hexanoic, stearic and oleic.

The tribological pairs used have been: steel-steel, steel-cast iron, steel-aluminum, steel-bronze and steel-tungsten carbide. For this, a UMT3 (Bruker) tribometer was used, under a reciprocating ball-disc configuration. The tests carried out had a frequency of 15 Hz, a stroke of 4 mm, at 25 °C and a duration of 30 min. The mean contact pressures were in the range of 1.03 GPa (steel-aluminum) and 2.14 GPa (steel-tungsten carbide). Tests were also carried out with a Mini-Traction Machine tribometer (MTM – PCS Instruments) to study in detail the film formation under different lubrication regimes and with a slip-roll ratio (SSR) of 50%, at different temperatures (40, 60, 80 and 100 °C) and a contact pressure of 0.64 GPa.

In general, the three FAILs presented a similar tribological behavior, without notable differences in the recorded values of friction and wear. In addition, the surface analysis of the wear marks by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) indicated a low chemical interaction with the surfaces.

All of this has led to the conclusion that the different friction coefficients recorded for each of the five tribological pairs are mainly related to the hardness, roughness, and Young's modulus and Hertz contact pressure values of each material (disk).

In addition, in this doctoral thesis, other interesting properties of these FAILs have also been studied for their use as lubricants: their environmental properties (biodegradability and bacterial toxicity), their thermal stability, and their corrosive activity on the different materials analyzed.

ÍNDICE DE CONTENIDOS.

1.- INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	1
1.1.- CONCEPTOS GENERALES.	2
1.2.- TRIBOLOGÍA.....	3
1.2.1.- Reseña histórica.	3
1.2.2.- Maquina, fuerza y rozamiento.	5
1.2.2.1.- Tipos de rozamiento.	5
1.2.2.2.- Coeficiente de fricción.....	7
1.2.2.3.- Rugosidad superficial.....	9
1.2.2.4.- Efectos del rozamiento.....	10
1.2.2.5.- Estados de rozamiento.....	12
1.2.3.- El sistema tribológico.	14
1.2.4.- Desgaste.	15
1.2.4.1.- Introducción.	15
1.2.4.2.- Mecanismos de desgaste.....	16
1.2.4.3.- Cuantificación del desgaste.	18
1.2.4.5.- Atenuación del desgaste.	19
1.2.5.- Lubricación.	20
1.2.5.1.- Introducción.	20
1.2.5.2.- Lubricación hidrodinámica.	22
1.2.5.3.- Comportamiento de un lubricante.	23
1.2.5.4.- Propiedades de los lubricantes.	23
1.2.5.5.- Fabricación de lubricantes.	24
1.3.- LÍQUIDOS IÓNICOS.....	25
1.3.1.- Desarrollo histórico.	25
1.3.2.- Composición de los líquidos iónicos.	26
1.3.3.- Familias de líquidos iónicos.	27
1.3.4.- Características genéricas de los líquidos iónicos.....	28
1.3.5.- Líquidos iónicos como lubricantes.	28
1.4.- BIODEGRADABILIDAD.	31
1.4.1.- Introducción.	31
1.4.2.- Medio Ambiente y contaminación.....	32
1.4.3.- Lubricantes biodegradables o biolubricantes.....	33

1.4.4.- Ácidos grasos como integrantes de lubricantes biodegradables.....	34
1.5.- OBJETIVOS.	35
1.6.- BIBLIOGRAFÍA.....	39
2.- Síntesis y caracterización de nuevos líquidos iónicos.	44
2.1.- ANTECEDENTES.....	44
2.1.1.- Ácidos grasos precursores.	44
2.1.2.- Líquido iónico precursor.....	45
2.2.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	46
2.2.1.- Productos químicos para la síntesis y caracterización de los ILs.	46
2.2.1.1.- Productos químicos para la síntesis de líquidos iónicos.	46
2.2.1.2.- Productos químicos empleados como disolventes en ensayos....	46
2.2.1.3.- Productos químicos empleados como control.	47
2.2.2.- Síntesis de nuevos líquidos iónicos.....	47
2.2.2.1.- Introducción a la reacción de metatésis.	47
2.2.2.2.- Síntesis de nuevos líquidos iónicos (FAILs).....	48
2.2.3.- Caracterización química de los FAILs.....	49
2.2.3.1.- Caracterización química mediante «NRM».	50
2.2.3.2.- Caracterización química mediante «FTIR».	51
2.2.4.- Caracterización medioambiental.	52
2.2.4.1.- Soluciones acuosas para la caracterización medioambiental.....	52
2.2.4.2.- Biodegradabilidad: demanda química y bioquímica de oxígeno..	53
2.2.4.3.- Toxicidad bacteriana: ensayo <i>Vibro Fischeri</i>	55
2.2.4.4.- Toxicidad bacteriana: ensayo <i>Escherichia coli</i>	57
2.2.5.- Caracterización físico-química.	57
2.2.5.1.- Ensayos de densidad y viscosidad.	58
2.2.5.2.- Ensayo de solubilidad.	58
2.2.5.3.- Ensayo de contenido de agua.	59
2.2.5.4.- Ensayo de índice de refracción.	59
2.3.- RESULTADOS Y DISCURSIÓN.	60
2.3.1.- Identificación química de los FAILs mediante «NMR».....	60
2.3.2.- Identificación química de los FAILs mediante «FTIR».....	62
2.3.3.- Caracterización medioambiental: biodegradabilidad.	63
2.3.4.- Caracterización medioambiental: toxicidad.	63

2.3.5.- Caracterización físico-química: densidad.....	64
2.3.5.1.- Estudio de la densidad.....	64
2.3.5.2.- Biodegradabilidad y toxicidad con la variación de la densidad. ..	65
2.3.6.- Caracterización físico-química: viscosidad.....	66
2.3.6.1.- Estudio de la viscosidad.....	66
2.3.6.2.- Biodegradabilidad y toxidad con la variación de la viscosidad....	66
2.3.7.- Caracterización físico-química: índice de viscosidad.....	67
2.3.7.1.- Estudio del índice de viscosidad.....	67
2.3.7.2.- Biodegradabilidad y toxicidad en función del índice de viscosidad.	67
2.3.8.- Caracterización físico-química: índice de refracción.....	68
2.3.9.- Solubilidad.....	69
2.4.- CONCLUSIONES.....	70
2.5.- BIBLIOGRAFÍA.....	71
3.- Análisis térmico y propiedades tribológicas.....	73
3.1.- INTRODUCCIÓN.....	74
3.2.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	75
3.2.1.- Productos químicos empleados para limpieza.....	75
3.2.2.- Caracterización térmica.....	75
3.2.1.- Estabilidad térmica.....	75
3.2.2.- Punto de fusión.....	76
3.2.3.- Caracterización tribológica.....	76
3.2.3.1.- Determinación curvas Stribeck.....	76
3.2.3.2.- Película superficial protectora (tribopelícula).....	78
3.3.- RESULTADOS Y DISCURSIÓN.....	78
3.3.1.- Análisis térmico.....	78
3.3.2.- Análisis tribológico.....	80
3.3.2.1.- Curvas de Stribeck.....	80
3.3.2.2.- Formación de tribopelículas.....	83
3.4.- CONCLUSIONES.....	84
3.5.- BIBLIOGRAFÍA.....	86

4.- Comportamiento frente a la corrosión, el desgaste y la fricción.	89
4.1.- INTRODUCCIÓN.....	90
4.2.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	90
4.2.1.- Productos químicos empleados para la limpieza de probetas.	90
4.2.2.- Probetas metálicas empleadas en los ensayos.	91
4.2.3.- Estudio de corrosión.	92
4.2.4.- Coeficiente de fricción.	92
4.2.5.- Estudio de superficies.	92
4.3.- RESULTADOS Y DISCURSIÓN.	94
4.3.1.- Análisis de corrosión.	94
4.3.2.- Análisis del coeficiente de fricción y el volumen de desgaste.	95
4.3.3.- Análisis de superficies.	98
4.4.- CONCLUSIONES.....	102
4.5.- BIBLIOGRAFÍA.....	104
 ADENDAS: PUBLICACIONES DERIVADAS DE LA TESIS DOCTORAL.....	109
ADENDA I: «Influencia de las propiedades físicas en la biodegradabilidad y toxicidad bacteriana de líquidos iónicos con base en ácidos grasos».	110
ADENDA II: «Estabilidad térmica, tracción y formación de tribopelículas de tres líquidos iónicos derivados de ácidos grasos».....	118
ADENDA III: «Comportamiento frente a la fricción, el desgaste y la corrosión de líquidos iónicos con base en ácidos grasos respetuosos con el medio ambiente».	126

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1: Tipos de rozamiento de acuerdo a Azzm H.T. []	6
Tabla 2: Clasificación de aditivos.	21
Tabla 3: Características genéricas de los líquidos iónicos.	30
Tabla 4: Espectrometría, bajo ASTM D5185, en el punto alfa de tres lubricantes industriales tipo.....	32
Tabla 5: Ácidos grasos de origen natural comerciales [Sigma-Aldrich].	38
Tabla 6: Principales características de los ácidos grasos a evaluar.....	45
Tabla 7: Principales características del líquido iónico precursor.	45
Tabla 8: Productos químicos empleados en la síntesis y caracterización de ILs.	46
Tabla 9: Valores de los desplazamientos químicos del espectro de NMR para el protón ¹ H.....	61
Tabla 10: Valores de los desplazamientos químicos del espectro de NMR para el carbono ¹³ C.....	62
Tabla 11: Valores BOD ₅ y COD para los FAILs estudiados.....	64
Tabla 12: Valores EC ₅₀ y TU para los FAILs estudiados.	64
Tabla 13: Valores de densidad, viscosidad cinemática e índice de viscosidad para los FAILs estudiados.....	64
Tabla 14: Valores del índice de refracción y solubilidad para los nuevos FAILs. .	68
Tabla 15: Productos químicos empleados para limpieza de superficies.	75
Tabla 16: Características de las probetas empleadas en la caracterización tribológica.....	77
Tabla 17: Temperatura de descomposición de los nuevos FAILs.....	79
Tabla 18: Material de las probetas empleadas en los ensayos.....	91
Tabla 19: Composición química del material de las probetas.	91
Tabla 20: Análisis EDS de la superficie del disco de bronce antes y después del ensayo de corrosión.	95
Tabla 21: Volumen de desgaste (x10 ⁶ μm ³).	97

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES.

Ilustración 1: Garruchas de fijación de la jarcia móvil en un barco de vela.	5
Ilustración 2: Área microscópica de contacto entre superficies.....	7
Ilustración 3: Gráfico de la fuerza de fricción que actúa sobre un objeto en función de la fuerza aplicada al mismo.	8
Ilustración 4: Variación del coeficiente estático (μ_e) a coeficiente cinético (μ_c) al iniciarse el movimiento relativo entre dos superficies.	9
Ilustración 5: Designación de parámetros de rugosidad.	10
Ilustración 6: Representación esquemática de los efectos de las fuerzas de rozamiento de acuerdo a Azzm H.T.	11
Ilustración 7: Variación del coeficiente de rozamiento en un cojinete de deslizamiento hidrodinámico (Diagrama de Stribeck).	12
Ilustración 8: Variación del coeficiente de rozamiento para diferentes valores de viscosidad del lubricante.....	13
Ilustración 9: Sistema tribológico de acuerdo a DIN 50320.	15
Ilustración 10: Desgastes adhesivo (izda.) y abrasivo (dcha.).	17
Ilustración 11: Interacciones entre los diferentes elementos del sistema tribológico [14].	19
Ilustración 12: Formación de película lubricante (en color amarillo).....	20
Ilustración 13: Estudio y caracterización de nuevos líquidos iónicos.	37
Ilustración 14: Rotovapor.	48
Ilustración 15: Agitador.....	48
Ilustración 16: Esquema de selección de IL y FA precursores para la síntesis de nuevos FAIL y su posterior caracterización química.	49
Ilustración 17: Espectrómetro.	50
Ilustración 18: Microscopio.	51
Ilustración 19: Mezclador vórtex y muestras preparadas para los ensayos.	52
Ilustración 20: Centrifugador.	52
Ilustración 21: Analizador «Shimadzu TOC-VCSH».....	53
Ilustración 22: Medidor de pH.	54
Ilustración 23: Respirómetro.....	54

Ilustración 24: Espectrofotómetro.	55
Ilustración 25: "Test" «Biofix®Lumi-10» y cepa liofilizada de Vibro Fischeri.	55
Ilustración 26: Analizador «Biofix®Lumi-10».	55
Ilustración 27: Refractómetro.....	57
Ilustración 28: "Test" de Toxicidad por colorimetría.	57
Ilustración 29: Turbiscan.	59
Ilustración 30: Coulombímetro.	59
Ilustración 31: Refractómetro.....	60
Ilustración 32: Espectros «FTIR» de los nuevos FAILs.	63
Ilustración 33: Variación de la densidad de los FAILs en función del aumento de la temperatura.	65
Ilustración 34: Índice de Biodegradabilidad (a), toxicidad Vibro Fischeri (b) y toxicidad Escheria Coli (c) en función de la densidad para FAILs saturados (◆) e insaturado (●).	65
Ilustración 35: Variación de la viscosidad de los FAILs en función del aumento de la temperatura.	67
Ilustración 36: Índice de Biodegradabilidad (a), toxicidad Vibro Fischeri (b) y toxicidad Escheria Coli (c) en función de la viscosidad para FAILs saturados (×) e insaturado (■).	67
Ilustración 37: Índice de Biodegradabilidad (a), toxicidad Vibro Fischeri (b) y toxicidad Escheria Coli (c) en función del índice de viscosidad para $[N_{8,8,8,1}][C_{6:0}]$ (■), $[N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]$ (●) y $[N_{8,8,8,1}][C_{18:0}]$ (+).	68
Ilustración 38: Índice de Biodegradabilidad (a), toxicidad Vibro Fischeri (b) y toxicidad Escheria Coli (c) en función del índice de refracción para FAILs saturados (●) e insaturado (■).	69
Ilustración 39: Índice de Biodegradabilidad (a), toxicidad Vibro Fischeri (b) y toxicidad Escheria Coli (c) en función de la solubilidad para FAILs saturados (■) e insaturado (●).	70
Ilustración 40: Analizador TGA.	76
Ilustración 41: Analizador DSC.	76
Ilustración 42: Tribómetro configurado para curva de Stribeck.	77
Ilustración 43: Tribómetro configurado para tribocapa.....	78

Ilustración 44: Análisis térmico de los FAILs en atmósfera de O ₂	79
Ilustración 45: Coeficiente de tracción y resistencia de contacto eléctrica para los FAILs a estudio (40 °C).	81
Ilustración 46: Coeficiente de tracción y resistencia de contacto eléctrica para los FAILs a estudio (60 °C).	81
Ilustración 47: Coeficiente de tracción y resistencia de contacto eléctrica para los FAILs a estudio (80 °C).	82
Ilustración 48: Coeficiente de tracción y resistencia de contacto eléctrica para los FAILs a estudio (100 °C).	82
Ilustración 49: Superficie de la bola durante la formación de tribopelícula.....	84
Ilustración 50: Evolución de la tribopelícula a lo largo del tiempo.....	84
Ilustración 51: Espectrómetro.	93
Ilustración 52: Microscopio de barrido.	93
Ilustración 53: Microscopio confocal.	93
Ilustración 54: Discos de metal al inicio y al final del ensayo de corrosión.....	94
Ilustración 55: Análisis EDS de la superficie del disco de bronce limpia (izquierda) y después de 21 días de ensayo de corrosión (derecha) con FAIL [N _{8,8,8,1}][C _{18:1}].	95
Ilustración 56: Evolución del coeficiente de fricción a lo largo del ensayo en las diferentes probetas y los valores medios agrupados.....	96
Ilustración 57: "Cicatriz" (huella) de desgaste empleada para el cálculo del volumen de desgaste mediante microscopio confocal.	97
Ilustración 58: Micrografías de las marcas de desgaste en las probetas empleadas para los ensayos tribológicos con los nuevos FAILs.	98
Ilustración 59: Espectros N1s del FAIL [N _{8,8,8,1}][C _{6:0}] sobre las superficies de carburo de tungsteno (arriba izquierda), hierro fundido (arriba centro), bronce (arriba derecha), aluminio (abajo izquierda) y acero (abajo derecha).....	100
Ilustración 60: Espectros N1s del FAIL [N _{8,8,8,1}][C _{18:0}] sobre las superficies de carburo de tungsteno (arriba izquierda), hierro fundido (arriba centro), bronce (arriba derecha), aluminio (abajo izquierda) y acero (abajo derecha).....	100

Ilustración 61: Espectros N1s del FAIL [N _{8,8,8,1}][C _{18:1}] sobre las superficies de carburo de tungsteno (arriba izquierda), hierro fundido (arriba centro), bronce (arriba derecha), aluminio (abajo izquierda) y acero (abajo derecha).....	101
Ilustración 62: Espectro de alta resolución Fe2p para los tres FAILs sobre las superficies de acero (izquierda) y hierro fundido (derecha).	101
Ilustración 63: Espectros de alta resolución Al2p, Cu2p, Snd2 y W4f para los tres FAILs sobre las superficies de aluminio (arriba izquierda), bronce (arriba derecha y abajo izquierda) y carburo de tungsteno (abajo derecha).....	102

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS EMPLEADOS.

A	Área.
AIL	Líquido iónico aprótico.
ATR	Reflectancia Total Atenuada.
AW	Antidesgaste (" <i>antiwear</i> ") [aditivos].
BOD₅	Demanda Bioquímica de Oxígeno durante 5 días (" <i>Biological Oxygen Demand</i> ").
CAS	Servicio de registro químico (" <i>Chemical Abstract Service</i> ") de la Sociedad Estadounidense de Química.
COD	Demanda Química de Oxígeno (" <i>Chemical Oxygen Demand</i> ").
COF	Coefficiente de fricción.
DDT	Diclorodifeniltricloroetano.
DSC	Calorimetría de barrido diferencial.
ECR	Resistencia de contacto eléctrico.
EC₅₀	Concentraciones Efectivas Medias Máximas (" <i>Effective Concentrations</i> ").
EDS	Espectroscopía de Dispersión de Energía.
EHD	Elasto-hidrodinámica [lubricación].
EP	Extrema Presión [aditivos].
FA	Ácido graso (" <i>Fatty Acid</i> ").
F_A	Fuerza aplicada.
FAIL	Líquido iónico procedente de un ácido graso.
FAIL_{conc}	Concentración de líquido iónico sintetizado [g/L].
F_c	Fuerza de fricción cinética.
F_e	Fuerza de fricción estática.
FID	Desintegración por inducción libre (" <i>Free Induction Decay</i> ").
FT	Transformada de Fourier.
FTIR	Espectrometría de Infrarrojos por Transformada de Fourier.
F_T	Fuerza tangencial.
H	Dureza del material.
h	Distancia entre superficies.
IL	Líquido iónico (" <i>Ionic Liquid</i> ").
IL_{MW}	Peso molecular del líquido iónico.

ISO	Organización Internacional para la Estandarización (<i>"International Organization for Standardization"</i>).
IV	Índice de Viscosidad.
K	Tasa de desgaste.
k	Coefficiente de desgaste.
LuSuTec	Grupo de trabajo de la Universidad de Oviedo (<i>"Lubrication and Surface Technology"</i>).
MTM	Tribómetro «Mini Traction Machine».
m	Masa.
N	Fuerza normal ejercida entre superficies.
n	Número de átomos de carbono en el líquido iónico.
NMR	Resonancia Magnética Nuclear.
M/NEMS	Sistemas mecánicos micro/nano-eléctricos (<i>"micro/nano electrical mechanical systems"</i>).
PAO	Polialfaolefina.
PFPE	Perfluorpoliéteres.
PIB	Producto Interior Bruto.
PIL	Líquido iónico pródigo.
ppm	Partes por millón.
RAE	Real Academia Española de la lengua.
R_a	Rugosidad promedio.
R_{rms}	Rugosidad rms (promedio de las desviaciones cuadráticas).
S	Superficie.
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).
SSR	Relación de rodadura deslizante.
TGA	Estudio termogravimétrico.
TOC	Carbono Orgánico Total.
TOC_{conc}	Concentración de carbono orgánico total.
TR-IL	Líquido iónico capaz de licuarse a temperatura ambiente (<i>"Temperature Room Ionic Liquid"</i>).
TU	Unidades Tóxicas (<i>"Toxic Units"</i>).
T_{offset}	Temperatura de degradación final.
T_{omset}	Temperatura de descomposición inicial.
T_{10%}	Temperatura de descomposición del 10 % de la muestra.
T_{20%}	Temperatura de descomposición del 20 % de la muestra.

T_{50%}	Temperatura de descomposición del 50 % de la muestra.
u_b	Velocidad de la bola.
u_d	Velocidad del disco.
V	Volumen.
v	Velocidad.
Vol_{des}	Volumen de desgaste.
W	Carga aplicada sobre superficies en contacto.
x	Distancia de deslizamiento (desplazamiento).
XPS	Espectroscopía fotoeléctrica de rayos X.
ZDDP	Dialquilditiofosfato de zinc.
δ	Viscosidad cinemática.
η	Coefficiente de viscosidad dinámica.
μ	Coefficiente de fricción.
μ_c	Coefficiente de fricción cinética.
μ_e	Coefficiente de fricción estática.
ρ	Densidad.



1.- INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

1.1.- CONCEPTOS GENERALES.

A lo largo de la presente tesis se mostrará y profundizará en una serie de conceptos, tanto técnicos como tecnológicos, que asientan sus bases en una serie de preceptos básicos que parece oportuno definir de forma unívoca desde un principio.

A tal efecto comenzaremos por definir, de acuerdo a la veintitrés edición del Diccionario de la Lengua Española impreso por la Real Academia Española (RAE), la **tribología** (del griego "*tribo-*" ~ frotar y "*-logía*" ~ tratado, estudio, ciencia) como "técnica que estudia el rozamiento entre los cuerpos sólidos con el fin de producir mejor deslizamiento y menos desgaste de ellos".

En la disciplina tribológica generalmente se entiende un **líquido iónico** (IL ~ "*Ionic Liquid*") como una sal fundida a temperaturas relativamente bajas [1]; entendida sal, de acuerdo a la RAE para su acepción química, como el "compuesto resultante de la sustitución de los átomos de hidrógeno de un ácido por radicales básicos". El término líquido iónico, empleado para evitar el término ambiguo de «sal fundida», se refiere a sales fundidas térmicamente estables compuestas por cationes y aniones que funden por debajo de 100 °C y son capaces de licuarse a temperatura ambiente. En ocasiones, estas sales se les denomina también como TR-ILs ("*Room Temperature Ionic Liquids*" ~ Líquidos iónicos a temperatura ambiente).

Por otro lado, desde el punto de vista de la biología, y de acuerdo a su correspondiente acepción en la RAE, una sustancia **biodegradable** es aquella "que puede ser degradada por acción biológica" entendiendo «degradación» química como "transformar una sustancia compleja en otra de estructura más sencilla". A efectos prácticos, una sustancia biodegradable es aquel compuesto que al degradarse por la acción de agentes biológicos naturales (como puede ser el sol, el agua, las bacterias, las plantas o los animales) se descomponen en elementos químicos naturales.

Como sustancias altamente biodegradables, debido a su origen natural, se están empleando cada vez más sustancias de materias primas con origen biológico (aceites vegetales y grasas animales) que adicionalmente presentan características de baja toxicidad para el ser humano y otros organismos presentes

en el medio ambiente. Los **ácidos grasos** (FA ~ "Fatty Acid") contenidos en estas sustancias biológicas permiten interactuar con las superficies metálicas en contacto mejorando el comportamiento térmico y tribológico [2,3].

1.2.- TRIBOLOGÍA.

1.2.1.- Reseña histórica.

De entre todas las capacidades que han permitido a la especie humana llegar a la situación de desarrollo actual, la «capacidad de dominar el medio en el que vivimos», sin despreciar el resto de capacidades y conjuntamente con ellas, ha sido una de las más determinantes. Para dominar el medio en el que vivimos, nuestros antepasados crearon y mejoraron progresivamente herramientas para cazar de una forma más eficiente, dominar el fuego, etc., lo que les permitió una mejor supervivencia. Hace unos 10.000 años, en el Neolítico, los seres humanos pasamos de ser nómadas a sedentarios, por lo que se hizo necesaria una **evolución tecnológica** que nos permitió desarrollar **máquinas** entendiendo estas, de acuerdo a la RAE, como "artificio para aprovechar, dirigir o regular la acción de una **fuerza**".

Aunque estos artificios o artefactos o máquinas eran en un principio, desde nuestro punto de vista actual, tan simples como un carro de guerra egipcio con unos pocos componentes, han ido evolucionando a lo largo de los siglos hasta máquinas tan complejas como un transbordador espacial. Pero si algo tienen en común prácticamente todas las máquinas que trabajan con fuerzas, tanto antiguas como modernas, es que tienen elementos en movimiento relativo entre ellos y, por lo tanto, desgaste por **rozamiento**.

El **desgaste**, como puede intuirse, es perjudicial en cualquier máquina puesto que las fuerzas de rozamiento eliminan parte del material de los componentes y durante ese proceso se genera un perjudicial aumento de temperatura en los componentes y un mayor consumo energético. Para evitar, o más correctamente «atenuar», los efectos perjudiciales de las fuerzas de rozamiento (que se manifiestan como fricción) ya civilizaciones tan antiguas como

la Egipticia, hace 3400 años [4], emplearon grasa de animales en los ejes de sus carros de guerra y los romanos empleaban aceites vegetales con distintos orígenes en sus diferentes máquinas [5]. Estas sustancias, grasas o aceites animales, se adhieren a las superficies en contacto separándolas mediante una fina *película* que atenúa los efectos del rozamiento: nació así la **lubricación**. Pero los primeros experimentos científicos sobre fricción se realizaron, hace más de 500 años, por Leonardo da Vinci que planteó las leyes básicas del rozamiento en seco que posteriormente fueron verificadas y completadas por Amontons y Coulomb. Mientras que las leyes fundamentales de la lubricación fueron formuladas por Isaac Newton mediante el estudio de la viscosidad de los fluidos.

La lubricación experimentó un gran desarrollo de uso y normalización durante la Revolución Industrial empleando productos con origen en el petróleo e incluso, en 1855, Petrof ya puso de manifiesto las excelentes propiedades lubricantes de los aceites minerales destilados del petróleo. También supuso en su momento un importante impulso a la tribología incipiente, a principios del siglo pasado, el físico e ingeniero Reynolds que demostró el carácter de la acción hidrodinámica de los lubricantes [5].

Pero durante la Segunda Guerra Mundial se hizo patente la necesidad de mejoras técnicas en los lubricantes que permitiesen aumentar sus propiedades. Se incluyeron entonces **aditivos** para mejorar las propiedades físicas, químicas y físico-químicas de los lubricantes (viscosidad, oxidación, corrosión, etc.) [6]. Estos aditivos tienen componentes metálicos como el fósforo, azufre, zinc, molibdeno, boro, magnesio, calcio, silicio y aditivos formulados como parafinas, metilsiliconas, copolímeros y dialquilditiofosfato de zinc (ZDDP) que, en mayor o menor medida, son contaminantes [7].

Debido a la importancia que tienen las máquinas en nuestro mundo y, consecuentemente la lubricación, en el «Informe Jost», en 1966, se acuñó por primera vez el término **TRIBOLOGÍA** como una rama de la «ciencia y la tecnología asociada a las superficies en contacto con movimiento relativo» [8]. Desde entonces cada vez más se ha empleado el término tribología para definir las soluciones de lubricación empleadas en las máquinas.

1.2.2.- Máquina, fuerza y rozamiento.

Observemos las garruchas (poleas) de la Ilustración 1 y, de acuerdo a su forma de trabajo, podremos apreciar que cuando aplicamos una fuerza (F_A) en el cabo libre, la propia garrucha dirige la fuerza en la dirección adecuada y la regula. Si atendemos a la definición dada en el apartado anterior, una garrucha es un artificio que dirige y regula una fuerza y, por lo tanto, aunque de una manera muy simple y básica, es una máquina.

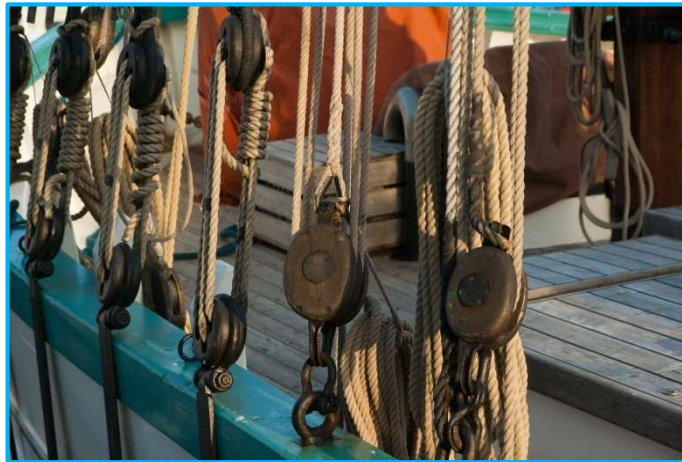


Ilustración 1: Garruchas de fijación de la jarcia móvil en un barco de vela.

Para el correcto funcionamiento de una garrucha, la roldana debe girar sobre su eje que está alojado en el zuncho y al cual transmite la fuerza de trabajo. Debido a las cargas de trabajo entre los elementos en movimiento relativo se genera una *fuerza de rozamiento o de fricción*, entendida esta en un sentido general como la resistencia mecánica contra el movimiento relativo de dos superficies.

1.2.2.1.- Tipos de rozamiento.

De acuerdo a mostrado en la Tabla 1 de la página siguiente, podemos distinguir entre diversos tipos de rozamiento, según este sea estático o dinámico.

El **rozamiento estático**, también denominado rozamiento de reposo o de adherencia, generado por una fuerza de fricción estática (F_e), está provocado por los enlaces de las moléculas en aquellos lugares donde las superficies están en contacto y actúa en dirección paralela a las superficies pero en sentido contrario a

la fuerza aplicada que genera el movimiento [9]. Este rozamiento estático, y su fuerza de fricción asociada, genera una resistencia que puede variar desde cero hasta un valor máximo $F_{e,máx}$ (en función de la fuerza aplicada) a partir del cual se produce el movimiento relativo. Cuando esto sucede, los enlaces de las moléculas se están destruyendo y formando continuamente con la consiguiente ruptura de pequeños fragmentos de las superficies en movimiento. El resultado es una fuerza de fricción cinética (F_c) o fricción por deslizamiento que se opone al movimiento mediante **rozamiento dinámico**.

Tabla 1: Tipos de rozamiento de acuerdo a Azzm H.T. [10]

Rozamiento estático	Rozamiento dinámico
Roz. estático de deslizamiento.	Roz. dinámico uniforme.
Roz. estático de rodadura.	- Rozamiento de deslizamiento.
Roz. estático de deslizamiento y rodadura.	- Rozamiento de deslizamiento y rodadura.
Roz. estático de pivotamiento.	- Rozamiento de pivotamiento.
	Roz. dinámico no uniforme.
	- Roz. de inicio del movimiento.
	- Roz. de cese de movimiento.
	Roz. de movimiento intermitente.

Si estudiamos en primer lugar el rozamiento estático, podríamos pensar que la fuerza máxima de fricción estática debería estar en función del área de las superficies de contacto. Sin embargo, se demuestra experimentalmente como buena aproximación que, esta fuerza máxima es proporcional a la *fuerza normal* (N) ejercida por una superficie sobre la otra.

La Ilustración 2 de la página siguiente representa una visión ampliada del contacto entre un objeto y una superficie mostrando que el área real microscópica de contacto es solo una pequeña fracción del área macroscópica total de contacto. La fuerza máxima de fricción estática es proporcional al área microscópica de contacto, pero esta área microscópica es proporcional al área total macroscópica A y a la fuerza normal por unidad de área N/A ejercida entre las superficies. El producto de A y N/A es, consecuentemente, independiente del área macroscópica.

La **fuerza máxima de fricción estática** es proporcional a la fuerza normal entre las superficies y su valor es [9]:

$$F_{e,m\acute{a}x} = \mu_e \cdot N \quad [1.1]$$

donde:

F_e es la fuerza máxima de fricción estática.

μ_e es el coeficiente de fricción estática (depende de las superficies en contacto).

N es la fuerza normal.

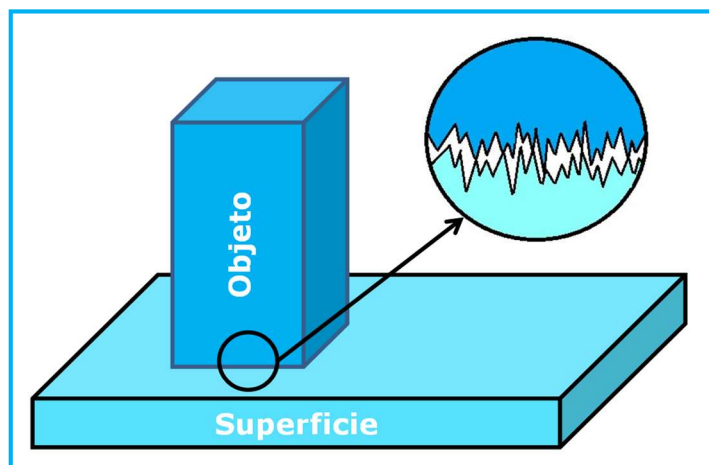


Ilustración 2: Área microscópica de contacto entre superficies.

La **fuerza de fricción cinética**, como ya se ha mencionado, se opone al sentido del movimiento y, de forma análoga a cómo se define la fuerza de fricción estática, su valor es:

$$F_c = \mu_c \cdot N \quad [1.2]$$

donde:

F_c es la fuerza de fricción cinética.

μ_c es el coeficiente de fricción cinética.

N es la fuerza normal.

1.2.2.2.- Coeficiente de fricción.

El **coeficiente de fricción** (μ) o de rozamiento, tanto estático como dinámico, es una propiedad característica de cada sistema y está sujeta a variaciones de los parámetros que regulan el mismo (como, por ejemplo, la temperatura), siendo pues un valor ligeramente variable. El coeficiente de fricción

en un determinado estado es el cociente entre la fuerza aplicada, paralela al plano de deslizamiento, y la fuerza normal, lo que resulta un parámetro adimensional. La reducción del coeficiente de fricción, que es lo que se busca con las aplicaciones tribológicas, puede reducirse decenas de veces con la aplicación de una película de una sustancia lubricante [11].

$$\mu = \frac{F_A}{N} \quad [1.3]$$

donde:

μ es el coeficiente de fricción cinética.

F_A es la fuerza aplicada.

N es la fuerza normal.

Relacionando los diferentes coeficientes de fricción, experimentalmente resulta [9]:

1. μ_c es menor que μ_e .
2. μ_c es función directa de la velocidad de desplazamiento entre superficies, pero para velocidades comprendidas entre 0,01 m/s y varios metros por segundo μ_c permanece aproximadamente constante.
3. Como ya se ha comentado anteriormente, tanto μ_c como μ_e dependen de la naturaleza de las superficies, pero son independientes del área macroscópica de contacto.

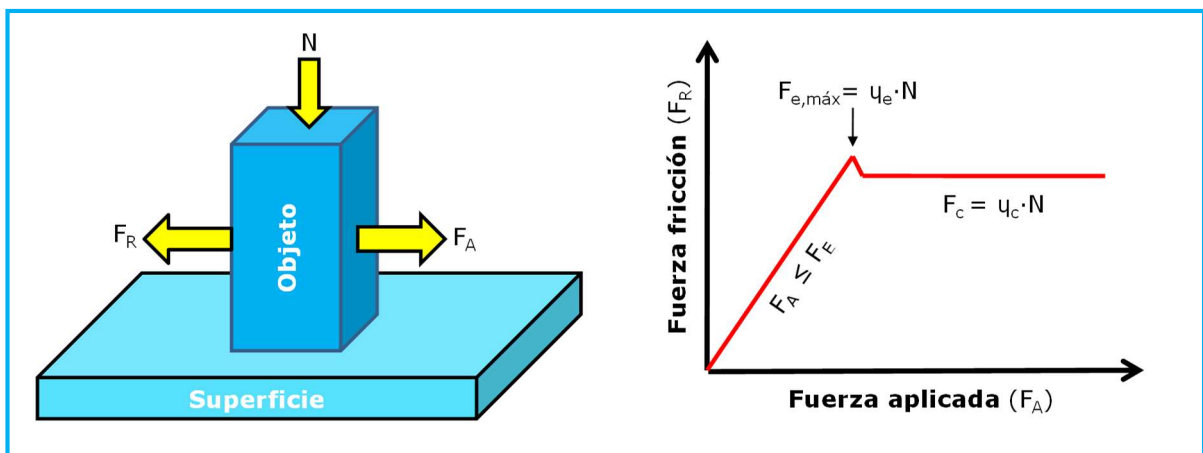


Ilustración 3: Gráfico de la fuerza de fricción que actúa sobre un objeto en función de la fuerza aplicada al mismo.

Si despreciamos cualquier oscilación de μ_c con la variación de velocidad y suponemos que es una constante que depende solo de la naturaleza de la

superficie, la Ilustración 3 muestra cómo se comporta la fuerza de fricción en función de la fuerza aplicada sobre un objeto. Como podemos observar, la fuerza de fricción (estática) equilibra la fuerza aplicada hasta que esta alcanza el valor de $\mu_e \cdot N$, en cuyo momento el objeto comienza a deslizarse y la fuerza de fricción (cinética) es constante y de valor $\mu_c \cdot N$ [9]. En el inicio del movimiento, el coeficiente de fricción estático o de adherencia se transforma en coeficiente de fricción cinética o deslizamiento de un valor algo menor (Ilustración 4). En los casos de rozamiento estático de rodadura, rodadura, deslizamiento y pivotamiento, se da un comportamiento semejante.

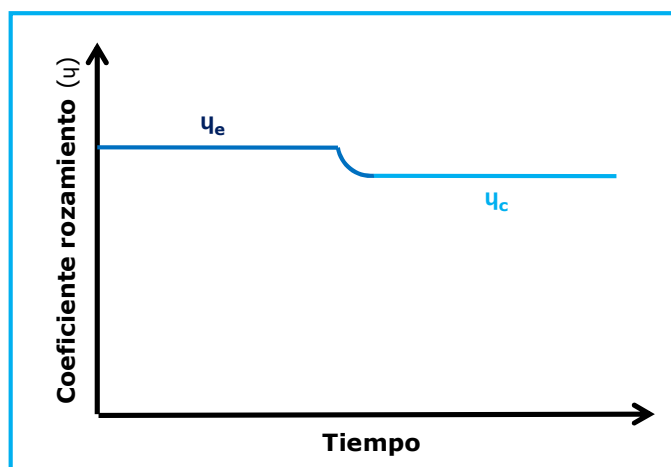


Ilustración 4: Variación del coeficiente estático (μ_e) a coeficiente cinético (μ_c) al iniciarse el movimiento relativo entre dos superficies.

1.2.2.3.- Rugosidad superficial.

Como se ha mencionado anteriormente, más interesante que el área macroscópica de las superficies en contacto es tener en cuenta el área microscópica y más concretamente los puntos de contacto entre superficies para determinar el coeficiente de fricción en un momento concreto. Las superficies de los cuerpos son irregulares y sumamente complejas de describir puesto que presentan una diversidad de particularidades geométricas debido, entre otros motivos, a que la composición química en general es ligeramente diferente en la periferia del objeto que en su interior así como el ordenamiento atómico también presenta alteraciones [12].

Desde el punto de vista de la ingeniería de materiales, la topografía de superficies emplea el concepto de rugosidad superficial para caracterizar las

constante (Ilustración 6b) mientras que, por el contrario, si la fuerza de rozamiento es variable (como ocurre en la realidad) la velocidad del objeto no es constante e incluso podría ser intermitente presentando máximos y mínimos periódicos (Ilustración 6c) [10].

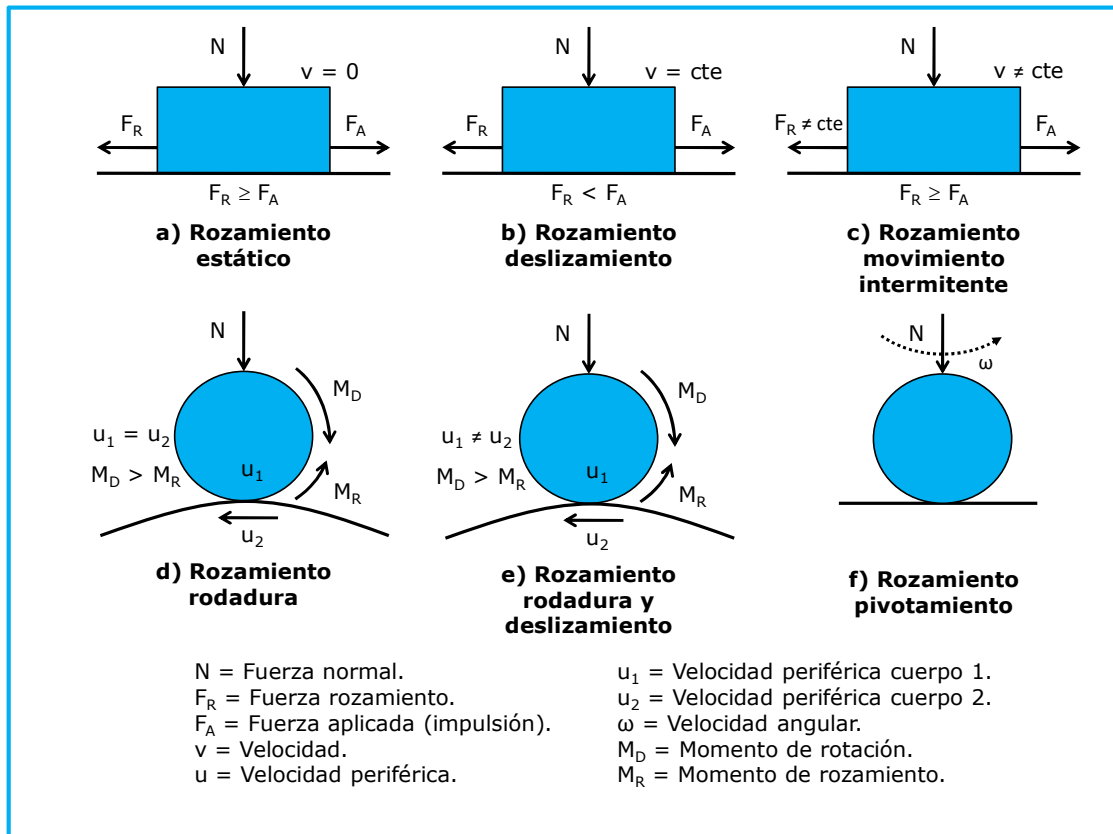


Ilustración 6: Representación esquemática de los efectos de las fuerzas de rozamiento de acuerdo a Azzm H.T.

Si entendemos que las superficies ya tienen movimiento relativo entre sí, y por lo tanto el deslizamiento es uniforme, dependiendo del tipo de movimiento relativo se diferencian:

- Rozamiento de rodadura: movimiento de rotación en caso de contacto puntual o lineal (Ilustración 6d).
- Rozamiento de deslizamiento y rodadura: combinación de ambos movimientos (Ilustración 6e).
- Rozamiento de pivotamiento: movimiento de rotación en el sentido del eje perpendicular a la superficie de contacto (Ilustración 6f).

1.2.2.5.- Estados de rozamiento.

Los diferentes estados de rozamiento se pueden analizar en un diagrama de Stribeck como el de la Ilustración 7, donde se muestran los diferentes estados y coeficientes de rozamiento durante el funcionamiento de, por ejemplo, un cojinete lubricado de deslizamiento hidrodinámico (donde se presentan todos los estados de rozamiento por deslizamiento desde el inicio del movimiento):

- Para un régimen de giro del cojinete igual a cero, se produce contacto entre los cuerpos sólidos produciéndose el rozamiento estático.
- Al incrementarse ligeramente el régimen de giro, y una vez sobrepasado la adherencia o rozamiento estático, se produce el denominado rozamiento límite aun con contacto entre los cuerpos sólidos.

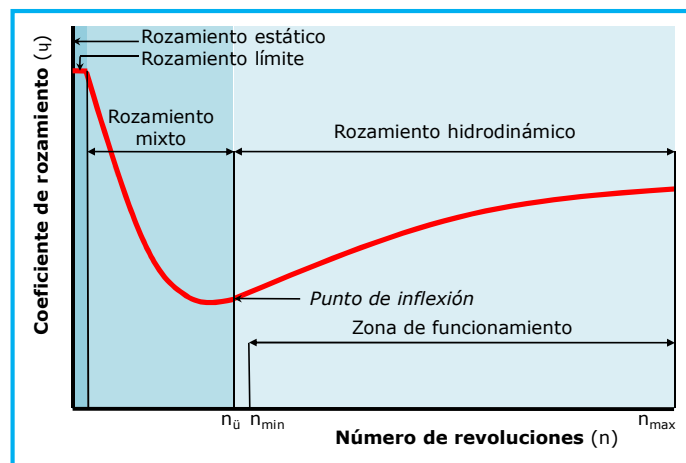


Ilustración 7: Variación del coeficiente de rozamiento en un cojinete de deslizamiento hidrodinámico (Diagrama de Stribeck).

- Con el progresivo aumento de la velocidad de giro el lubricante se introduce de una forma más eficiente entre las irregularidades superficiales y en este momento el deslizamiento entre las superficies se produce en parte entre los cuerpos sólidos y el lubricante, estado que se denomina de rozamiento mixto. A medida que la velocidad de giro aumenta, aproximándose a la velocidad mínima de diseño del cojinete, se introduce cada vez más lubricante entre los cuerpos sólidos formándose una película hidrodinámica de soporte. En esta circunstancia el coeficiente de rozamiento disminuye proporcionalmente con el

aumento de la velocidad alcanzando un mínimo (en el punto de inflexión) en la zona de transición del rozamiento mixto al hidrodinámico.

- Desde el punto de vista físico, el aumento de velocidad una vez sobrepasado el punto de inflexión genera un aumento de presión en la «cuña del lubricante» cuyo efecto es la separación completa de las superficies. En esta situación nos encontramos las velocidades hidrodinámicas efectivas con valores de coeficientes de rozamiento variables (aumentan ligeramente con la velocidad) que define la zona de rozamiento hidrodinámico y con ello la zona de funcionamiento del cojinete.

El aumento del coeficiente de rozamiento en la zona hidrodinámica es debido al *rozamiento viscoso* dentro del propio lubricante que, al aumentar la velocidad de trabajo, aumenta ocasionando pérdidas por rozamiento que implican el calentamiento de los diferentes elementos.

Al aumentar la temperatura del lubricante (en el caso de rozamiento continuo), disminuye su viscosidad y por ende el rozamiento viscoso decrece de manera que en funcionamiento continuo el coeficiente de rozamiento se atenúa. Después de un funcionamiento continuado y estacionario se alcanza el equilibrio entre la producción de calor por rozamiento y la disipación de calor por los elementos alcanzándose así un coeficiente de rozamiento constante.

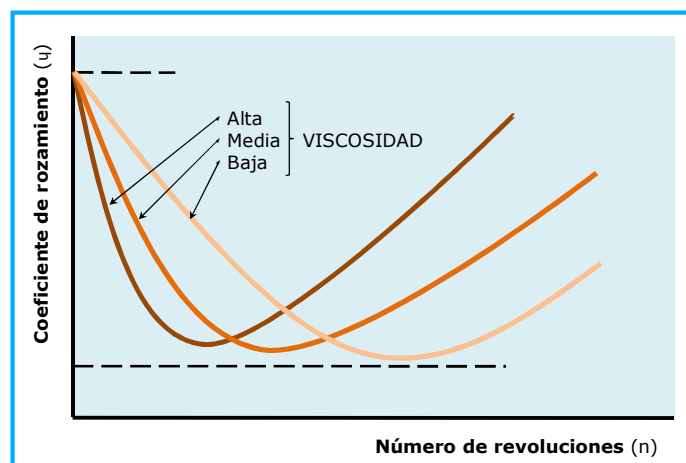


Ilustración 8: Variación del coeficiente de rozamiento para diferentes valores de viscosidad del lubricante.

En la Ilustración 8 se representa las curvas de Stribeck genéricas para tres lubricantes con diferentes viscosidades en las cuales se aprecia que un lubricante

de alta viscosidad sobrepasa el punto de inflexión a bajas revoluciones pero, por el contrario, su trabajo en la zona hidrodinámica implica mayor pérdida de energía por rozamiento viscoso y, en el caso de funcionamiento estacionario, un aumento de temperatura y disminución de viscosidad.

Existe un cuarto tipo de rozamiento que se produce, entre otros mecanismos, en ruedas dentadas, contactos de topes de topes de levas o en rodamientos de rodillos, cuando existen altas presiones de lubricación que generan micro-deformaciones en las superficies metálicas sometidas a fricción y que es la denominada lubricación elasto-hidrodinámica (lubricación-EHD).

1.2.3.- El sistema tribológico.

Cualquier tipo de rozamiento por contacto entre superficies en movimiento puede reducirse a los cuatro elementos del denominado "sistema tribológico":

1. Sólido principal.
2. Sólido opuesto.
3. Sustancia intermedia.
4. Medio ambiente.

Generalmente, dentro del sistema tribológico, se entiende como **sólido principal** el elemento más importante que, usualmente, carece de movimiento (aunque pueda tenerlo) mientras que el **sólido opuesto** es elemento que tiene una menor entidad que el sólido principal (normalmente diseñado como elemento de desgaste). Como **sustancia intermedia** se emplea generalmente un lubricante cuya misión principal es la creación de una fina película que separa las superficies de contacto, esto es el sólido principal del opuesto, reduciendo así el desgaste. En cuanto al **medio ambiente**, habitualmente será el aire, pero también podría ser, dependiendo de las máquinas, el vapor de agua, sustancias químicas, disolventes, lacas o incluso el vacío; pero como norma general se ha de realizar un estudio de la resistencia del lubricante utilizado frente a materiales y sustancias presentes en el medio ambiente circundante [14].

Respecto al **índice de desgaste** en el sistema tribológico, este depende de las interacciones de los elementos bajo la naturaleza de las cargas externas a la

que es sometido el sistema. Para reflejar de la forma más concretamente posible la forma de desgaste comúnmente se estudian las *modificaciones superficiales* (que forma tiene el desgaste aparecido) y la cantidad de *material perdido* (la magnitud del desgaste).

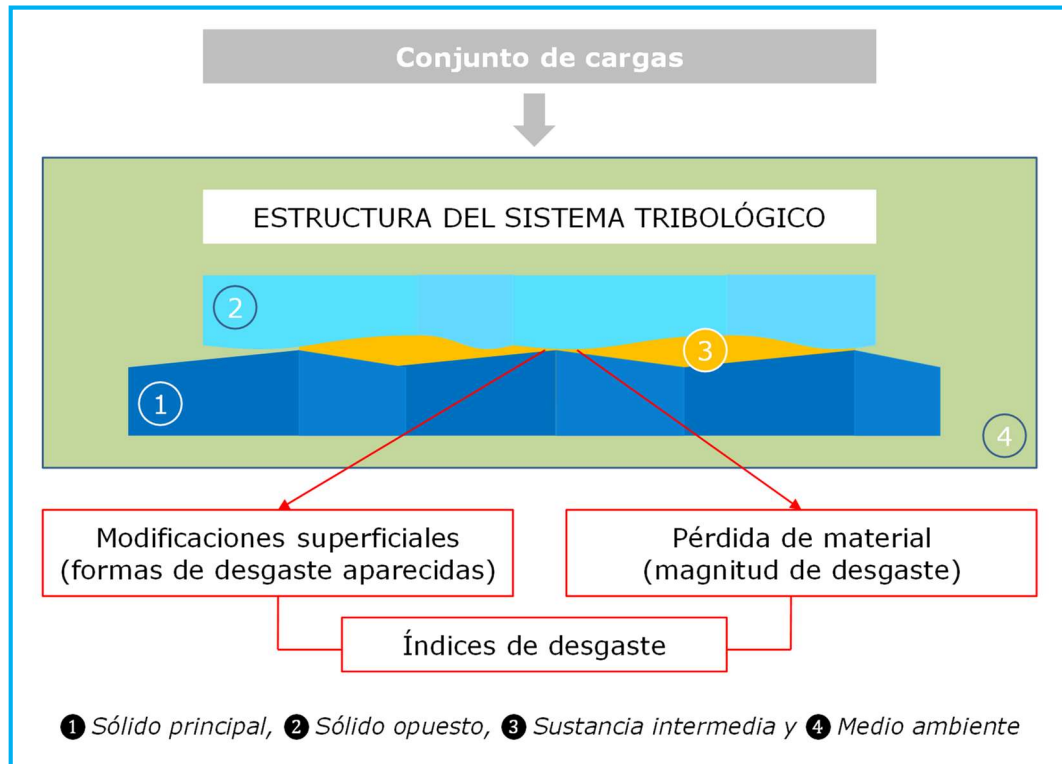


Ilustración 9: Sistema tribológico de acuerdo a DIN 50320.

1.2.4.- Desgaste.

1.2.4.1.- Introducción.

De acuerdo a la RAE, el desgaste es la "acción y efecto de desgastar o desgastarse", entendiendo a su vez «desgastar» como "quitar o consumir poco a poco por el uso o el roce parte de algo".

Desde un punto de vista más tecnológico podemos definir desgaste como pérdida de parte de la superficie de un material como resultado de una acción mecánica, química o electroquímica [7]. Y desde un punto de vista más técnico podemos intuir que el desgaste es un proceso continuo de pérdida de material de la superficie de un cuerpo debido a las cargas tribológicas resultantes de la acción conjunta de todos los elementos de un sistema tribológico [15].

Como se ha mencionado en el epígrafe anterior, el desgaste puede presentarse de diversas formas (mecanismos de desgaste) y en magnitudes diferentes (cuantificación del desgaste) que han de ser estudiadas conjuntamente para valorar qué proceso de desgaste está ocurriendo en el sistema tribológico.

A nivel práctico, el desgaste en las máquinas se produce, entre otras, por las siguientes causas en mayor o menor medida relacionadas con las variaciones del rozamiento:

- ❖ Desalineación.
- ❖ Corrosión.
- ❖ Presencia de agua.
- ❖ Partículas abrasivas.
- ❖ Erosión.
- ❖ Fatiga.
- ❖ Falta de película lubricante.
- ❖ Sustancias químicamente agresivas.

Los efectos del desgaste son principalmente:

- Hasta un 70% de la maquinaria falla por degradación de las superficies [16].
- Reducción del ciclo de vida útil de las máquinas.
- Baja confiabilidad.
- Pérdida de productividad.

1.2.4.2.- Mecanismos de desgaste.

Para valorar el desgaste dentro de un sistema tribológico han de estimarse sucesivamente los estados de rozamiento entre los diferentes componentes del sistema (rozamiento sólido, rozamiento mixto o rozamiento fluido) y los mecanismos de desgaste [14] que pueden ser:

Adhesión o desgaste adhesivo.

La formación y posterior rotura de enlaces atómicos ("microsoldaduras") entre el sólido principal y el opuesto generan arañazos y desgaste entre las superficies en movimiento relativo cuyo origen está en la no separación (o insuficiente separación) de las superficies debido a un grosor de una película de lubricante inapropiado o a la pérdida puntual de esta.

El desgaste adhesivo se produce normalmente al inicio del movimiento relativo cuando las partículas extrañas al sistema ya disponen de microsoldaduras entre el sólido principal y el opuesto.

Abrasión o desgaste abrasivo.

Se producen arañazos y microvirutas en las diferentes superficies procedentes de la rugosidad del sólido principal (generalmente de mayor dureza que el sólido opuesto) o a la entrada de partículas sólidas presentes en la sustancia intermedia de un tamaño igual o mayor que el claro dinámico generado por la sustancia intermedia.

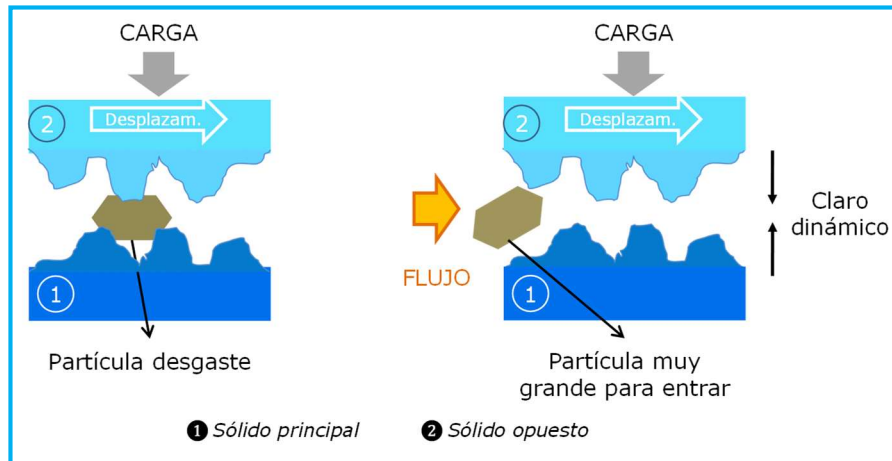


Ilustración 10: Desgastes adhesivo (izda.) y abrasivo (dcha.).

Destrucción de la superficie.

El crecimiento de los rasguños que presentan las superficies genera microfisuras que, en último término, producen la separación de partículas durante el movimiento relativo de funcionamiento. Se debe, básicamente, a los mecanismos variables de tensión que actúan en las áreas superficiales de ambos sólidos del sistema tribológico. Entre los procesos que pueden entrar en funcionamiento con estas características se encuentran el desgaste por fatiga, desgaste por erosión y el desgaste por pulido.

Tribooxidación.

Este fenómeno se produce cuando hay reacciones químicas entre el sólido principal y/o el opuesto con componentes de la sustancia intermedia y/o el medio ambiente. En ocasiones la tribooxidación se presenta como un proceso intermedio del desgaste por corrosión de contacto (muy perjudicial y temido en la industria) y, puntualmente, como facilitador de desgaste por electrocorrosión y desgaste por descarga eléctrica.

1.2.4.3.- Cuantificación del desgaste.

Para valorar el desgaste existen diferentes magnitudes que cuantifican, o al menos comparan, las pérdidas de material existentes.

De una forma básica se puede emplear, por ejemplo, la pérdida de material que se produce en el desplazamiento de deslizamiento. En este caso se puede obtener la *relación pérdida-desplazamiento* como la relación entre el desgaste (en μm) y el desplazamiento (en km) [17]; al ser ambas magnitudes unidades de longitud, la cifra pérdida-desplazamiento puede transformarse en una unidad de desgaste adimensional cuyo factor diferencial es 10^{-9} [18].

Para propósitos de desarrollo de materiales es más recomendable emplear un parámetro cuantitativo de más amplio uso. A tal efecto parece más apropiado cuantificar el volumen de desgaste (huella) y relacionarlo con las condiciones de trabajo alcanzando así la *tasa de desgaste*. La relación entre el volumen de desgaste y los factores que intervienen en su generación fue observada primero por Holm (1946) y posteriormente por Archard (1953) llegando a elaborar la expresión:

$$\text{Vol}_{\text{des}} = \frac{k \cdot W \cdot x}{H} \quad [1.6]$$

donde:

Vol_{des} es el volumen de desgaste.

k es el coeficiente de desgaste (adimensional) dependiente de los materiales de contacto y su limpieza.

W es la carga aplicada.

x es la distancia de deslizamiento.

H es la dureza de la superficie sobre la que se evalúa el desgaste.

Partiendo del volumen de desgaste se puede formular la tasa de desgaste de acuerdo a la expresión:

$$K = \frac{\text{Vol}_{\text{des}}}{W \cdot x} \quad [1.7]$$

donde **K** es la *tasa de desgaste* que representa el desgaste en función del volumen de material sustraído, la carga aplicada y el deslizamiento de las superficies (en condiciones de trabajo), y cuya unidad es $\text{m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$.

1.2.4.5.- Atenuación del desgaste.

Intuitivamente, una de las primeras consecuencias del rozamiento es el calentamiento de las superficies de contacto, con la consecuente pérdida de energía aplicada para producir el movimiento, y el aumento de pérdida de material en los puntos de contacto calientes con el resultado final, más que probable, de la rotura de los componentes de la máquina en la que desarrollan su trabajo [15].

En determinadas condiciones de trabajo de las máquinas, las causas del desgaste de sus elementos pueden estar influenciados por la selección de los materiales utilizados, en su unión o en factores de su fabricación (rugosidad, dureza, etc.). Como los materiales seleccionados responden a cuestiones de otra índole, para optimizar el deslizamiento y, consecuentemente, atenuar el desgaste, una buena selección del lubricante a emplear en las máquinas tiene un alto potencial para alargar el ciclo de vida de los elementos constituyentes de una máquina. En casos particulares, cuando los lubricantes existentes en el mercado no cumplen las expectativas necesarias, es posible desarrollar lubricantes bajo nueva formulación que cumplan con las necesidades de trabajo de las máquinas.

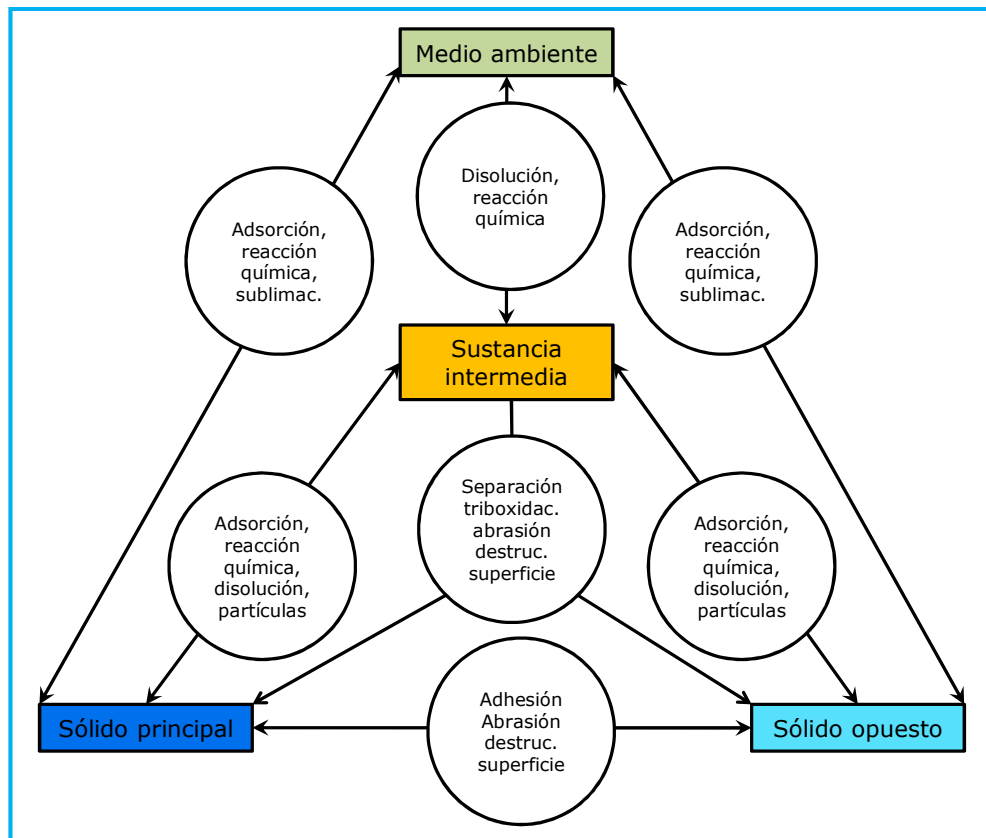


Ilustración 11: Interacciones entre los diferentes elementos del sistema tribológico [14].

1.2.5.- Lubricación.

1.2.5.1.- Introducción.

De acuerdo a la RAE, la **lubricación** es la "acción o efecto de lubricar", entendido «lubricar» (del latín "*lubricare*") como "aplicar a algo una sustancia que disminuya la fricción entre superficies en contacto". De una forma más práctica, para preservar la geometría de las superficies de contacto de los componentes de una máquina, es decir, para evitar el desgaste, los componentes en contacto tribológico han de estar separados de manera efectiva mediante un **lubricante** (identificado por la RAE como "dicho de una sustancia: que lubrica") y que, dentro del sistema tribológico, se identifica como la *sustancia intermedia*.

El contacto metal/metal durante el desplazamiento de las superficies (deslizamiento o rodadura) ha de ser, en la medida de lo posible, minimizado mediante una fina **película** (de grasa o aceite lubricante) resistente y continua (lubricación hidrodinámica) o, en algunas aplicaciones, mediante la aplicación de un recubrimiento superficial (lubricación seca).

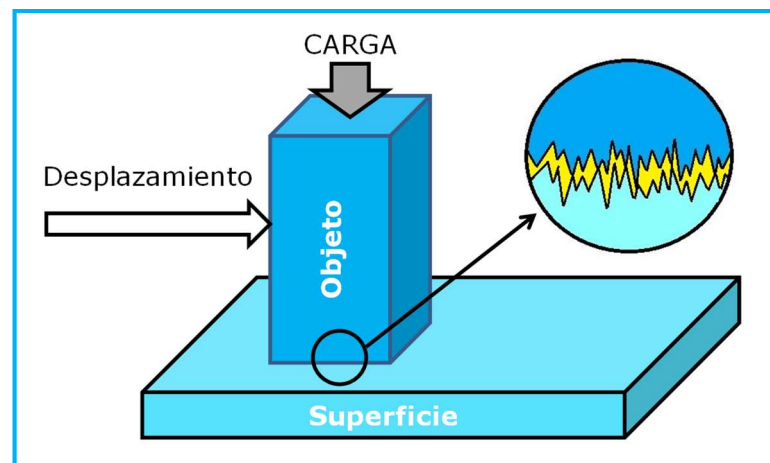


Ilustración 12: Formación de película lubricante (en color amarillo).

Cuando las condiciones de trabajo entre las superficies son exigentes, entre otros factores, a nivel de altas presiones, altos desgastes, elevadas corrosiones y oxidaciones, todos los lubricantes han de mejorar sus prestaciones con la inclusión de **aditivos**. Un aditivo, de acuerdo a la RAE, es una "sustancia que se agrega a otras para darle cualidades de que carecen o para mejorar las que poseen".

Tabla 2: Clasificación de aditivos.

Aditivo	Función	Algunos ejemplos
Extrema presión (EP).	Creación de película por reacción química muy tenaz y resistente.	Fosfitos orgánicos. Olefinas sulfurizadas. Polisulfuros.
Antidesgaste (AW).	Protección de las superficies metálicas con una película formada por reacción química.	ZDDP. Tricresil fosfato. Ditiofosfato de Zinc.
Modificador de fricción.	Son largas moléculas de hidrocarburo con un grupo polar en el extremo que reducen la fricción.	<i>No aplica.</i>
Detergente.	Evita y reduce la formación de depósitos y neutraliza los ácidos orgánicos e inorgánicos.	Sulfonato de calcio. Fenatos de Magnesio. Salicilatos.
Dispersante.	Distribuyen (dispersan) y mantienen en suspensión a los contaminantes en el lubricante.	Copolímeros. Ésteres de alto peso molecular.
Antiespumante.	Facilita el escape del aire atrapado por el lubricante reduciendo la tensión superficial del aceite.	Ceras modificadas. Siloxanos. Metilsiliconas.
Antiherrumbre.	Protegen las superficies metálicas evitando que el flujo de agua actúe corrosivamente.	Sulfonatos. Alquilaminas. Ácidos grasos.
Depresores del punto de fluidez.	Reducen el punto de fluidez de los aceites evitando que dejen de fluir cuando la temperatura se reduce.	Fenoles. Naftalenos. Polimetacrilatos.
Mejoradores del índice de Viscosidad.	Mantener constante la viscosidad cuando varía la temperatura.	Polímeros de isobutileno.
Adhesividad.	Mejorar las propiedades adhesivas del lubricante.	Poliisobutileno.

Para mejorar el comportamiento a altas presiones de carga y potenciar el efecto anti-desgaste se incorporan al lubricante original (lubricante base) aditivos de acción química. Estos aditivos de acción química, cuando por efectos del rozamiento se incrementa suficientemente su temperatura, reaccionan con la superficie del metal formando películas que soportan grandes cargas y son resistentes al desgaste. El empleo de aditivos de acción química implica que con la acumulación de las horas de trabajo el contenido de los mismos disminuye y, por lo tanto, la eficiencia del lubricante disminuye. Aunque también se puede producir, en determinados casos debidos a grandes tensiones de cizallamiento, que estos aditivos se degraden de una forma controlada para mejorar el

comportamiento viscosidad/temperatura, son los llamados optimizadores del índice de viscosidad.

1.2.5.2.- Lubricación hidrodinámica.

Se dispone de lubricación hidrodinámica cuando la película del lubricante (como sustancia intermedia) garantiza la completa separación de las superficies en contacto en el sistema tribológico (sólido principal y sólido opuesto) anulándose, en esta situación, cualquier tipo de desgaste.

Obviamente, el lubricante esta sometido a las cargas de trabajo entre las superficies en movimiento y por lo tanto a de ejercer la suficiente fuerza para mantener separadas las superficies. La responsable de la transmisión de las fuerzas a través del lubricante es la viscosidad efectiva para cada carga de trabajo. Así pues, la primera exigencia que debe cumplir cualquier lubricante para su aplicación en una máquina es la transmisión de fuerzas sin desgaste mediante la separación de las superficies en movimiento por medio de una apropiada viscosidad en cada punto de funcionamiento. Los factores determinantes a este respecto son:

- ✓ Temperatura.
- ✓ Presión.
- ✓ Gradiente de cizallamiento.
- ✓ Velocidad efectiva hidrodinámica y velocidad de deslizamiento.
- ✓ Tiempo de funcionamiento y duración del trabajo.

Una mayor viscosidad del lubricante implica un mayor grosor de la película lubricante entre los sólidos en movimiento garantizándose la formación de película hidrodinámica que evita el desgaste. Pero la alta viscosidad del lubricante también hace que el rozamiento viscoso en el seno del propio fluido sea elevado, produciéndose pérdidas por fricción y aumentando la temperatura. Resumiendo, para la formación de la película hidrodinámica adecuada el lubricante ha de tener una viscosidad suficiente pero no demasiado alta, evitando en la medida de lo posible perdidas innecesarias por rozamiento viscoso, aumento de temperatura y degradación del lubricante.

1.2.5.3.- Comportamiento de un lubricante.

La viscosidad de un lubricante esta íntimamente vinculado a las variaciones de su temperatura. Generalmente el aumento de temperatura disminuye su viscosidad con el resultado de la modificación del estado de la lubricación hidrodinámica. Así pues, para una buena aplicación, la viscosidad debe ser suficiente para trabajar a altas temperaturas pero no debe ser demasiada para trabajar con la máquina en frío.

1.2.5.4.- Propiedades de los lubricantes.

Como para cualquier fluido, dentro de las propiedades físicas, químicas, superficiales y térmicas que presenta un lubricante cabe destacar por su relevancia, entre otras, las siguientes:

Densidad.

Propiedad física que, de acuerdo a la RAE, es la "Magnitud que expresa la relación entre la masa y el volumen de un cuerpo, y cuya unidad en el sistema internacional es el kilogramo por metro cúbico (kg/m³)". Su expresión matemática:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad [1.8]$$

donde:

ρ es la densidad.

m es la masa.

V es el volumen.

Viscosidad dinámica.

La viscosidad dinámica o absoluta, como propiedad física, expresa la resistencia interna entre las moléculas de un fluido determinando las fuerzas que lo mueven y lo deforman, entendiéndose como la relación del esfuerzo cortante y el gradiente de velocidad. Observada esta propiedad por Isaac Newton al realizar experimentos con dos placas (una de ellas con movimiento constante) llegó a expresar la fuerza necesaria, de acuerdo a la denominada Ley de Newton de la viscosidad, como:

$$F_T = \eta \cdot \frac{S \cdot v}{h} \quad [1.9]$$

donde:

F_T es la fuerza tangencial necesaria para mover la superficie.

η es el coeficiente de viscosidad dinámica o absoluta.

S es la superficie.

v es la velocidad de desplazamiento.

h es la distancia entre superficies.

Despejando de la ecuación anterior, podemos expresar el *coeficiente de viscosidad dinámica* como:

$$\eta = \frac{F_T/S}{v/h} = \frac{\text{Tensión de cizallamiento}}{\text{Gradiente de velocidad}} \quad [1.10]$$

Viscosidad cinemática.

Propiedad física que, de acuerdo a la definición de la RAE, se entiende como "Propiedad de los fluidos que caracteriza su resistencia a fluir, debida al rozamiento entre sus moléculas". Conocida la densidad del fluido y su viscosidad dinámica, el cálculo de la viscosidad cinemática viene expresado por:

$$\delta = \frac{\eta}{\rho} \quad [1.11]$$

donde δ es la expresión de la viscosidad cinemática.

Índice de viscosidad (IV).

La viscosidad de los líquidos disminuye con el aumento de la temperatura lo que implica una propiedad a tener muy en cuenta en los lubricantes comerciales puesto que, a priori, deberían mantener su viscosidad lo más estable posible. Para valorar esta propiedad de los lubricantes, Dean y Davis crearon un sistema en 1929 denominado «índice de viscosidad» que da un valor de índice de viscosidad 0 a los aceites que varían mucho con la temperatura (aceites nafténicos del Golfo de México) y un valor de índice de viscosidad 100 a los que varían muy poco (aceites parafínicos de Pensilvania). El índice de viscosidad de un aceite de muestra se calcula en base a las referencias adoptadas [6].

1.2.5.5.- Fabricación de lubricantes.

En la historia reciente la fabricación de lubricantes ha tenido su origen en productos refinados (destilados) del petróleo que dan origen a un **aceite básico**

que es el principal componente de un lubricante. Pero el avance de la tecnología ha permitido aumentar las fuentes de origen de los aceites bases con orígenes:

- Mineral (derivados del petróleo ~ hidrocarburos / de origen parafínico, nafténico o aromático).
- Vegetal.
- Sintéticos (del tipo de hidrocarburos PAO's ~ Polialfaolefinas).
- Sintéticos (no hidrocarburos).
- Nuevas tecnologías.

Normalmente el aceite básico por sí solo no cumple con todos los requisitos para cumplir su función como lubricante industrial y debe mejorarse con mezclas con otros aceites base de distinta naturaleza (normalmente no más de dos) y/o la incorporación de aditivos que actúan sobre las propiedades físicas, químicas y físico-químicas del lubricante final.

1.3.- LÍQUIDOS IÓNICOS.

1.3.1.- Desarrollo histórico.

El primer **líquido iónico** (IL) sintetizado, entendido como tal, fue el nitrato de etilamonio desarrollado por el químico P. Walden en 1914 [19]. Años después, en 1948, los investigadores Hurley y Weir descubren que mezclando cloruro de alquilpirino con cloruro de aluminio se genera un compuesto cuyo resultado final es un IL incoloro [20].

Estos descubrimientos permanecen durante décadas como meras curiosidades químicas hasta que comienzan a valorarse sus propiedades singulares y a realizarse cada vez más estudios electroquímicos, desarrollándose su estudio para aplicaciones tan variadas de los ILs como: disolventes, catalizadores, precursores de síntesis química, agentes de extracción de metales, aplicaciones energéticas, lubricantes, membranas líquidas soportadas e incluso principios activos farmacéuticos.

En cuanto al desarrollo de ILs como lubricantes, o aditivos de los mismos, se inició en 1961 cuando comenzaron a usarse sales fundidas de flúor en ensayos a altas temperaturas con cojinetes [21]. Años más tarde, en 1982, Wilkes apuntó el interés de los ILs con catión alquil-3-metilimidazolio [22] y continuando en la misma línea de investigación Wilkes y Zaworotko consiguieron desarrollar en 1992 un IL estable al agua y al aire con un anión tetrafluoroborato [23]. Ya en el siglo actual, en 2001, investigadores como Ye *et al.* experimentaron directamente con ILs como lubricantes desarrollados a tal efecto [21] y desde ese momento la investigación, a nivel internacional, se ha desarrollado exponencialmente. Paralelamente también se estimuló la experimentación para valorar los ILs como aditivos publicándose algunos estudios, como el realizado por la Dirección de Materiales y Fabricación de la aviación estadounidense en 2004, que valoraban su uso en aplicaciones puntuales con buenos resultados [24].

Para mejorar la tecnología de los lubricantes, también se han comenzado a estudiar, desde 2013, ILs con buenas características de biodegradabilidad y no toxicidad basados, entre otros componentes, en la síntesis de ácidos grasos (FA) que posteriormente constituyen el anión del propio líquido [25]. Esta línea de investigación apunta a excelentes resultados en cuanto a componentes de lubricación, puesto que estudios realizados avalan que algunos ILs en estado puro presentan unas propiedades tribológicas mejores que aceites básicos sintéticos poliésteres "tradicionales" [2, 3]. A partir de los trabajos desarrollados, ya han comenzado a desarrollarse alguna patente que pone de claro manifiesto como lubricante, o aditivos de lubricante, el empleo de IL cuyo catión es un ácido graso y su anión es otro IL [26].

Actualmente la disponibilidad de diferentes aniones y cationes se estima que podría generar 10^{18} posibles combinaciones [2], lo que permitiría crear infinidad de nuevos ILs con características apropiadas a cada aplicación práctica.

1.3.2.- Composición de los líquidos iónicos.

Como se ha mencionado al inicio de este capítulo, los IL están formados por un catión orgánico y un anión orgánico o inorgánico dependiendo de las propiedades que se busque potenciar en dicho IL.

En contraposición a las sales fundidas "convencionales", donde el anión y el catión suelen presentar tamaños y simetrías parejos, en los ILs los tamaños suelen ser bastante diferentes. Así, al estar formados por iones asimétricos las fuerzas de unión catión-anión son más débiles que las presentes en las sales convencionales adquiriendo mayor importancia las «fuerzas de unión más débiles» como los enlaces de hidrógeno y las fuerzas de Van der Waals.

Una gran parte de los *cationes* empleados en los ILs proceden de la familia aromática con átomos de hidrógeno, y si disponen de este, en el anillo. Los más empleados durante los primeros tiempos fueron los cationes alquilimidazolio (el más estudiado), alquilamonio, alquilfosfonio, N-alquilpiridinio y N,N-dialquilpirrolidinio. Actualmente, debido a la búsqueda de propiedades específicas para los ILs y que su naturaleza sea lo menos contaminante posible (origen natural en la medida de lo posible), el estudio de nuevos cationes aumenta progresivamente [27].

En cuanto a los *aniones*, los más empleados al inicio del desarrollo general de los ILs fueron los basados en, a modo de ejemplo, hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, trifluoroacetato, trifluorosulfanato y hexafluoroantimoniato debido a su relativa sencillez de preparar y purificar. Actualmente, al igual que ocurre con los cationes, se están investigando aniones de origen natural [28, 29].

1.3.3.- Familias de líquidos iónicos.

Existen dos grandes familias de líquidos iónicos diferenciadas, básicamente, por su forma de obtención y su estructura química:

- Líquidos iónicos apróticos (AIL).
- Líquidos iónicos próticos (PIL) o líquidos iónicos de Brønsted.

Los PIL son los ILs que se han comenzado a estudiar más recientemente [30] puesto que presentan, en la mayoría de las ocasiones, una síntesis química más sencilla, menor perfil de toxicidad y más facilidad biodegradable [31].

1.3.4.- Características genéricas de los líquidos iónicos.

Una de las características que hace mas atractivo el empleo de ILs es la baja presión de vapor de la mayoría de ellos, por lo que se les puede considerar como disolventes no volátiles, convirtiéndolos así en compuestos de gran valor para su empleo en diferentes aplicaciones. En la Tabla 3 de la página 30 se muestran las principales características de los ILs.

1.3.5.- Líquidos iónicos como lubricantes.

Los estudios realizados sobre ILs empleados en el ámbito de la ingeniería de lubricación se centran en [32]:

- ✓ Líquidos iónicos como aceites base.
- ✓ Líquidos iónicos como aditivos de aceites formulados.
- ✓ Líquidos iónicos como formadores de películas finas.

Los ILs como **aceites base** presentan, como norma general, un coeficiente de fricción mas bajo que los aceites sintéticos [33] (incluso de un 20-35% en aceites de uso en motores [34]) y tienen buen comportamiento tribológico en los pares de sólidos: acero-acero, acero-cobre, acero-aluminio, acero-cerámica y cerámica-cerámica [35]. A pesar de la buenas propiedades como lubricantes base, los ILs ven limitada su aplicación en la industria debido a su elevado precio de producción frente a los aceites base minerales y sintéticos debido, en parte, a que no disponen de una economía de escala y como lubricantes puros solo se limitarían a aplicaciones críticas [36].

En contra de los que ocurre con los ILs empleados como aceites base, cuando se emplean como **aditivos**, los ILs en ocasiones presentan un menor coste [44] dando unas buenas prestaciones.

El empleo como aditivos de los ILs facilita la formación de una buena película en aceites de lubricación convencionales y, debido a su baja concentración, minimizan los problemas de tribocorrosión. El empleo como aditivos también presenta sensibles mejoras respecto a los aditivos convencionales en cuanto a:

- Son aditivos más fácilmente biodegradables al no presentar en su composición ni fósforo ni azufre [37,38].
- Sin presencia de cenizas y con muy baja formación de lodos [39].
- Pueden realizar multifunciones de los aditivos convencionales con naturaleza de detergentes, antiespumantes, antioxidantes, antidesgaste, etc. [40].
- Mejoran el empleo de aceites de baja viscosidad con la mejora de eficiencia (reducción de fricción del fluido).

No obstante, el empleo como aditivos de los ILs se ve limitada por la baja solubilidad de algunos aceites base, especialmente los no polares, como los aceites minerales y los PAO [41].

La tecnología esta evolucionando hacia la miniaturización de las máquinas, dispositivos M/NEMS ("*micro/nanoelectrical mechanical systems*"), donde todos los componentes deben estar integrados y minimizar el consumo energético de la máquina.

Estos dispositivos, al no poder estar lubricados de una manera convencional, emplean **películas finas** de lubricantes (grasas generalmente), de unas decenas de nanómetros, con base en PFPE (perfluorpoliéteres) [44]. El potencial de los ILs en este campo es la sustitución de estas PFPE (puesto que contiene fósforo contaminante) y su estudio se esta llevando a cabo por numerosos investigadores desde principios de siglo.

Tabla 3: Características genéricas de los líquidos iónicos.

Propiedad	Comportamiento
Presión de vapor	Disponen de baja presión de vapor lo que les hace fácilmente manejables y les permite su utilización en destilados.
Estabilidad térmica	El rango del estado líquido es muy amplio desde la temperatura de ambiente hasta los 350-400 °C que comienza su descomposición [42].
Punto de fusión	Presentan un bajo punto de fusión, normalmente por debajo de la temperatura ambiente, en algunos casos incluso -100 °C [43].
Viscosidad	Es una propiedad que afecta a la difusión de los solutos y que, como norma general, es mas alta que los disolventes convencionales. Normalmente sus valores se encuentran entre 10-500 cP (0.01-0.50 Pa·s) [44].
Densidad	Es una de las propiedades que menos varía con la temperatura y los valores estudiados se encuentran entre 1.12-2.24 g/cm ³ (1120-2240 kg/m ³) [45].
Solubilidad	Los Lis son considerados como disolventes polares intermedios entre el agua y los disolventes orgánicos clorados lo que les permite disolver compuestos orgánicos, inorgánicos e incluso materiales poliméricos [46]
Solubilidad gases	Generalmente muy buena en gases como, por ejemplo, Hidrógeno (H ₂), Monóxido de carbono (CO) y Oxígeno (O ₂) [47].
Hidrofilicidad / hidrofobicidad	Gran parte de los ILs son higroscópicos y algunos, dependiendo de la naturaleza del ión, son miscibles en agua en todas las proporciones [48].
Toxicidad	Algunos ILs pueden ser muy tóxicos mientras que otros son completamente inofensivos pero un alto porcentaje de ellos son irritantes. Como ventaja, casi todos no son volátiles [49].
Biodegradabilidad	No es posible realizar una generalización, pero se ha estudiado que los Lis mas biodegradables son aquellos que presentan grupos éster, amida, hidroxilo o aldehído [50].
Conductividad eléctrica	Los ILs presentan, como norma general, una baja conductividad a temperatura ambiente que aumenta progresivamente con el aumento de la temperatura [51].
Conductividad térmica	Aunque es una propiedad que se esta estudiando actualmente, los valores obtenidos se asemejan mas a los disolventes orgánicos que al agua [52].
pH	Su acidez puede ser cualquiera, básico, neutro o ácido.
Color	En estado puro la mayoría son incoloros y cuando presentan ciertas tonalidades pueden ser debidas a impurezas [53].

1.4.- BIODegradabilidad.

1.4.1.- Introducción.

Entre los retos a los que la humanidad se enfrenta actualmente se encuentran la sostenibilidad medioambiental y el consumo energético responsable. Ambos retos impactan directamente sobre los lubricantes, puesto que como ya hemos mencionado, un buen lubricante mejora la eficiencia energética (la energía derrochada por una deficiente aplicación tribológica podría estimarse en el 0.4% del Producto Interior Bruto – PIB - [54]). Una buena formulación de los lubricantes reduce también el impacto medioambiental debido a sus componentes más ecológicos y que, por otra parte, han de cumplir con los Protocolos Internacionales cada vez más restrictivos.

Entre los componentes más contaminantes que nos podemos encontrar en los lubricantes, debido a su amplio uso desde 1941 como aditivo antidesgaste y antioxidante, se encuentra el ZDDP [55] que tiene en su formulación átomos de zinc (Zn), azufre (S) y fósforo (P) no recomendables a nivel medioambiental y que, debido a su toxicidad para la vida acuática, los efectos adversos sobre la salud humana, la emisión de cenizas y la contaminación química [3] debe ser sustituido por componentes cada vez más amigables con el medio ambiente. De igual forma, cualquier componente que tenga en su formulación átomos de plomo (Pb), mercurio (Hg), berilio (Be), bario (Ba), cadmio (Cd), cobre (Cu), manganeso (Mn), níquel (Ni), estaño (Sn), vanadio (V), arsénico (As) y cromo (Cr), todos ellos considerados como metales potencialmente contaminantes y dañinos para la salud humana y de los organismos vivos, deberían ser reducidos, si no eliminados, de la formulación de lubricantes.

Si observamos la Tabla 4, donde se muestra la espectrometría de tres aceites industriales recién formulados, podemos concluir que la mayoría de los componentes de un lubricante son potencialmente contaminantes. Si a esto le sumamos que, de acuerdo a la «memoria de actividades» de la Asociación Española de Lubricantes, en el año 2020 salieron de las 12 Plantas de elaboración algo más de 421.000 toneladas de lubricantes en las que se puede estimar entorno

a unas 1.700 toneladas de potenciales contaminantes en su formulación. Si estas cifras las elevamos a nivel mundial, podemos darnos cuenta del reto global al que nos debemos enfrentar.

Tabla 4: Espectrometría, bajo ASTM D5185, en el punto alfa de tres lubricantes industriales tipo.

Espectrometría	Valores [en ppm] de metales en los lubricantes		
	Motor combustión interna	Hidráulico	Engranajes
Fósforo (P)	1137	267	264
Zinc (Zn)	1373	342	2
Calcio (Ca)	3376	25	7
Magnesio (Mg)	7	27	0
Hierro (Fe)	1	0	0
Sodio (Na)	3	0	3
Boro (B)	4	0	6
Azufre (S)	1279	899	1324
Potasio (K)	20	7	2

1.4.2.- Medio Ambiente y contaminación.

De acuerdo a la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Ambiente, en Estocolmo, en 1973, el **medio ambiente** es "el conjunto de elementos físicos, químicos, biológicos y de factores sociales capaces de causar efectos directos o indirectos, a corto o largo plazo, en los seres vivos y en las actividades humanas". Es decir, nuestro planeta, donde vivimos todos los seres y desarrollamos nuestras actividades sociales, laborales y nos relacionamos con la naturaleza.

Así pues, es necesario cuidar el medio ambiente y desde cualquier ámbito laboral y, especialmente, desde las diferentes ramas de la ciencia ha de apoyar desde el origen de cualquier actividad a la Tecnología del Medio Ambiente, entendida esta como "el estudio de las modificaciones químicas, físicas y biológicas del medio ambiente ocasionado por la contaminación o perturbación de la naturaleza física y el comportamiento biológico del aire, agua suelo, alimentos y

residuos en cuanto a que están influenciados por las actividades humanas agrícolas, industriales y sociales, y la aplicación de la Ciencia y la Tecnología para el control y mejora de la calidad ambiental” [56].

De acuerdo a la RAE, **contaminación** es la “acción y efecto de contaminar”, entendiéndose el concepto de «contaminar» como “alterar nocivamente la pureza o las condiciones normales de una cosa o un medio por agentes químicos o físicos”. De una forma más simple podemos entender contaminar como *introducir un factor extraño o modificar las proporciones de los factores naturales* en el medio ambiente [57]. Primero, al introducir un factor extraño, como la fabricación de nuevas moléculas en los lubricantes, estamos obligando al medio ambiente a asimilar estos componentes con mayor o menor eficacia; un claro ejemplo conocido sería el DDT (diclorodifeniltricloroetano) empleado en insecticidas y que, debido a su baja asimilación, continuará siglos en el medio ambiente. Segundo, al fabricar ingentes cantidades de compuestos “naturales”, una molécula en principio inofensiva puede, por acumulación masiva, convertirse en nociva; otro claro ejemplo sería el dióxido de carbono procedente de combustiones en fábricas, hogares y automóviles y que el medio ambiente no es capaz de asimilar al mismo ritmo que se genera.

1.4.3.- Lubricantes biodegradables o biolubricantes.

Como se ha puesto de manifiesto en los dos epígrafes anteriores, es necesario formular lubricantes, en la medida de lo posible no contaminantes, no tóxicos y biodegradables por el medio ambiente. A tal efecto, cada vez se están estudiando mas los **biolubricantes** derivados de grasas naturales o aceites vegetales ya conocidos, y empleados desde la antigüedad, y que fueron desechados u olvidados a nivel industrial puesto que los aceites vegetales presentan las siguientes desventajas [58, 59]:

- ❖ Baja estabilidad térmica y oxidativa.
- ❖ Altos puntos de congelación.
- ❖ Baja estabilidad hidrolítica.
- ❖ Composición química irregular.
- ❖ Alto deterioro biológico.

No obstante, los biolubricantes también presentan ciertas mejoras, lo que les hace una excelente alternativa respecto a los lubricantes de origen mineral en cuanto a [60, 61, 62]:

- ✓ Mejor lubricidad.
- ✓ Mayor volatilidad.
- ✓ Mayor estabilidad a esfuerzos de cizalla.
- ✓ Índices de viscosidad más altos.
- ✓ Mayor capacidad de soporte de cargas.
- ✓ Mejor poder detergente y dispersante.

Gran parte de los estudios con lubricantes biodegradables se han basado en la formulación con ácidos grasos saturados e insaturados con origen en aceites vegetales como lubricantes puros, ácidos grasos como componentes aditivos en aceites minerales y como componentes de lubricantes modificados químicamente [63,64,65]. El desarrollo de estos lubricantes ha llevado a la obtención de biolubricantes sintéticos modificados químicamente, el empleo de aditivos con carácter estabilizante y a abrir el campo de los ILs como lubricantes [58, 59].

La mayoría de los ILs estudiados a comienzos del desarrollo como lubricantes contaban en su formulación con halógenos, fósforo y azufre tanto en los aniones como en los cationes presentando así propiedades peligrosas en términos medioambientales y, por lo tanto, no deseables como lubricantes. Pero ya desde 2013 [25] se comienza a desarrollar la síntesis de ILs cuyo anión está formado por ácidos grasos no contaminantes y de baja toxicidad.

1.4.4.- Ácidos grasos como integrantes de lubricantes biodegradables.

El empleo de lubricantes cuyo origen son materias primas biológicas tanto vegetales (aceites) como animales (aceites contenidos en sus grasas) están comenzando a ser una realidad debido a su carácter biodegradable y no tóxico para el medio ambiente. Los **ácidos grasos** (FA) saturado o insaturados presentes en estos aceites biológicos favorecen la creación de una fina película resistente a la cizalla que mejora las propiedades tribológicas al proteger contra el desgaste y reducir la fricción. Los ácidos grasos son biomoléculas de naturaleza lipídica (compuesta por carbono, hidrógeno, oxígeno y, en ocasiones, por fósforo, azufre

y nitrógeno) formada por una cadena hidrocarbonada lineal en cuyo extremo hay un grupo carboxilo (-COOH).

La elección del FA dependerá en gran medida de la longitud de la cadena y de su grado de insaturación puesto que estos factores condicionan la viscosidad y las propiedades térmicas del lubricante final. A efectos de estudio y experimentación con FA en la Tabla 5 de la página 38 se muestran algunos ácidos grasos disponibles comercialmente (a partir de precios suministrados por Sigma-Aldrich).

1.5.- OBJETIVOS.

Como se ha puesto de manifiesto en los anteriores epígrafes, la lubricación es la "sangre" de las máquinas y a tal efecto debe encontrarse el lubricante más apropiado para cada aplicación en cada máquina. En este punto, los líquidos iónicos debido principalmente a su gran variedad presentan unas propiedades de adecuación muy recomendables.

Tampoco hay que descuidar el medio ambiente, así que tanto el aceite lubricante base como sus aditivos deberían ser lo más biodegradables y menos tóxicos posibles. A este respecto, cualquier sustancia con origen natural, como los ácidos grasos, es, en principio, más recomendable de utilizar que las formuladas químicamente.

Parece pues oportuno resaltar que el objetivo principal de esta tesis es **estudiar líquidos iónicos sintetizados a partir de ácidos grasos que desarrollen unas buenas propiedades tribológicas**. A tal efecto, para realizar un completo estudio comparativo, se procederá de la siguiente forma:

- Seleccionar tres ácidos grasos (FA) de origen natural entre los disponibles comercialmente.
- Seleccionar un líquido iónico (IL) precursor del catión entre los disponibles comercialmente.

Con los tres FA y el IL precursor obtendremos tres nuevos **líquidos iónicos procedentes de ácidos grasos** (FAIL). Obviamente, es necesario verificar tanto la composición química de estos FAILs como su caracterización medioambiental de acuerdo a:

- Para verificar la composición química de los nuevos compuestos se les somete a estudio mediante Resonancia Magnética Nuclear (NMR) y Espectrometría de Infrarrojos por Transformada de Fourier (FTIR).
- Para valorar su impacto medioambiental de los compuestos sintetizados se les somete a ensayos de toxicidad sobre bacterias tipo y biodegradabilidad por demanda de oxígeno.

Una vez los FAILs debidamente caracterizados químicamente y valorada su capacidad medioambiental han de valorarse sus propiedades como potencial aceite base o aditivo mediante estudios de:

- Caracterización físico-química: determinación, para cada FAIL, de su densidad, viscosidad, solubilidad y contenido en agua.
- Análisis térmico: caracterización termogravimétrica y punto de fusión.
- Mojabilidad: valoración de su tensión superficial y el ángulo de contacto.
- Estudio de corrosión de cada FAIL sobre diferentes superficies.
- Caracterización tribológica: estudios del coeficiente de fricción, resistencia eléctrica de contacto y volumen de desgaste.

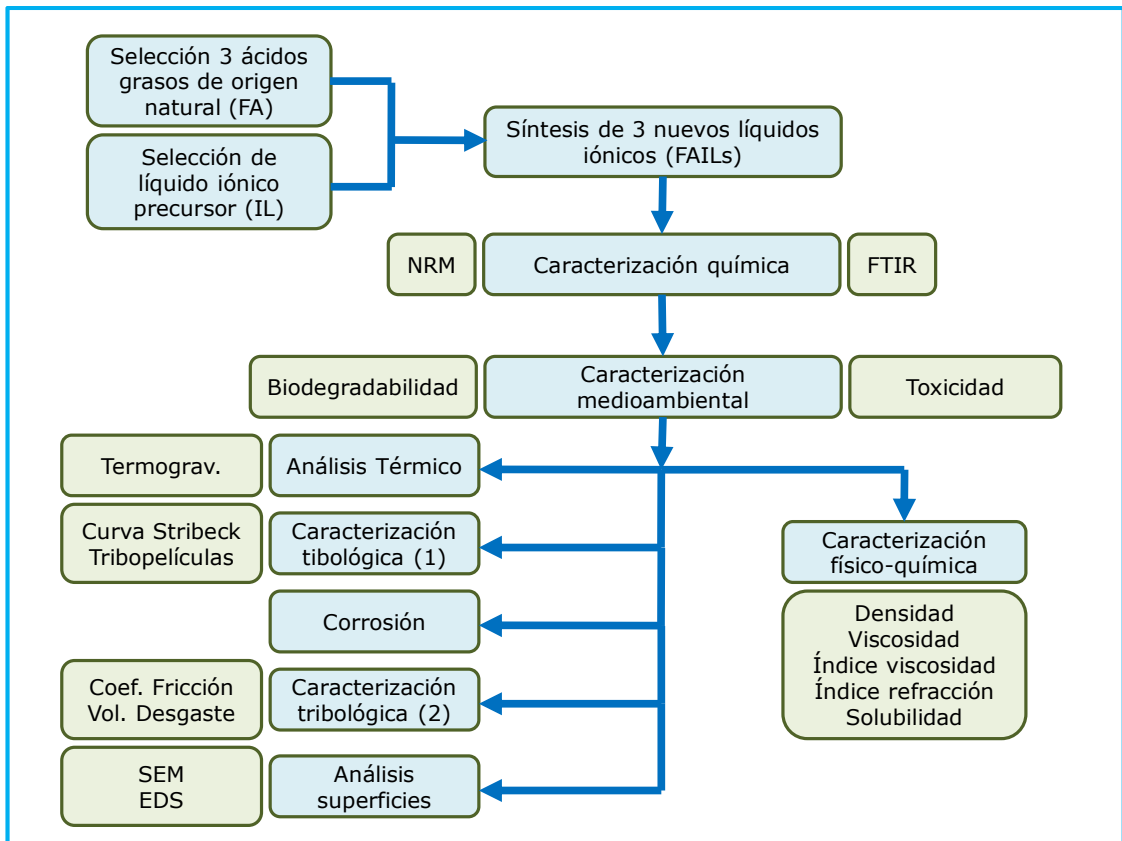


Ilustración 13: Estudio y caracterización de nuevos líquidos iónicos.

Tabla 5: Ácidos grasos de origen natural comerciales [Sigma-Aldrich].

Nombre común	Átomos de C	Dobles enlaces	IUPAC	Principa l fuente natural	Coste relativo
Ácido Butírico	4	0	ácido butanoico	mantequilla	€
Ácido Caproico	6	0	ácido hexanoico	mantequilla	€€
Ácido Caprílico	8	0	ácido octanoico	aceite de coco	€
Ácido Cáprico	10	0	ácido decanoico	aceite de coco	€
Ácido Láurico	12	0	ácido dodecanoico	aceite de coco	€
Ácido Mirístico	14	0	ácido tetradecanoico	aceite palmiste	€€
Ácido Palmítico	16	0	ácido hexadecanoico	aceite de palma	€€
Ácido Palmitoleico	18	1	ácido 9-hexadecenoico	grasas animales	€€€€
Ácido Esteárico	18	0	ácido octadecanoico	grasas animales	€€
Ácido Oleico	18	1	ácido 9-octadecenoico	aceite de oliva	€€€
Ácido Ricinoleico	18	1	ácido 12-hidroxi-9-octadecenoico	aceite de ricino	€€€€
Ácido Vaccénico	18	1	ácido 11-octadecenoico	mantequilla	€€€€
Ácido Linoleico	18	2	ácido 9,12-octadecadienoico	aceite de semilla de uva	€€€
Ácido Alfa-Linolénico(ALA)	18	3	ácido 9,12,15-octadecatrienoico	aceite de lino (linaza)	€€€€
Ácido Gamma-Linolénico(GLA)	18	3	ácido 6,9,12-octadecatrienoico	aceite de borraja	€€€€
Ácido Araquídico	20	0	ácido eicosanoico	aceites cacahuete y pescado	€€€
Ácido Gadoleico	20	1	ácido 9-eicosenoico	aceite de pescado	€€€€
Ácido Araquidónico	20	4	ácido 5,8,11,14-eicosatetraenoico	grasas del hígado	€€€€
EPA	20	5	ácido 5,8,11,14,17-eicosapentaenoico	aceite de pescado	€€€€
Ácido Behénico	22	0	ácido docosanoico	aceite de colza	€€€
Ácido Erúxico	22	1	ácido 13-docosenoico	aceite de colza	€€€€
DHA	22	6	ácido 4,7,10,13,16,19-docosahexaenoico	aceite de pescado	€€€€
Ácido Lignocérico	24	0	ácido tetracosanoico	En grasas	€€€€

1.6.- BIBLIOGRAFÍA.

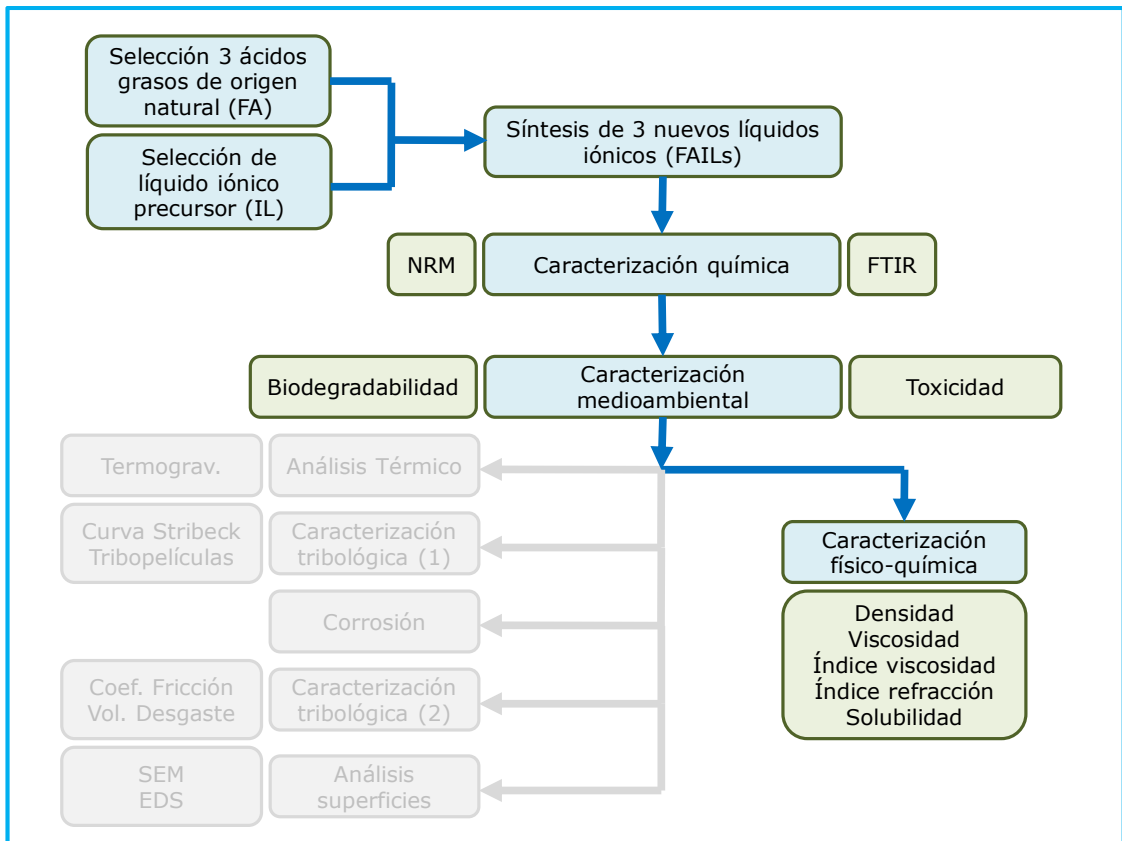
- 1 Earle, M.J. & Seddon K.R., Pure Applications Chemical, 2000, 72, 1391.
- 2 Gusain, R., Dhingra, S. y Khatri, O.P., Fatty-acid-constituted halogen-free ionic liquids as renewable, environmentally friendly, and high-performance lubricant additives. Ind. Eng. Chem. Res 55. 2016. Pág. 856-865.
- 3 Gusain, R. y Khatri, O.P. Fatty acid ionic liquids as environmentally friendly lubricants for low friction and wear. RSC Adv 6. 2016. Pág. 3462-3469.
- 4 Mounton, R. Marine Diesel Lubrication. British & Commonwealth. London. 1980.
- 5 Gran Enciclopedia Universal. Ediciones Asuri. Bilbao.
- 6 Los Lubricantes. Ediciones CEAC. Barcelona. 1997.
- 7 Parámo, J. Tribología centrada en confiabilidad. Nivel II. Techgnosis. Guanajuato. 2015.
- 8 Jost, P. Lubrication (Tribology). Education and research report. London. Dep. Education and Science, Her Majesty's Stationary Office. 1966.
- 9 Tipler, P.A. Física. Editorial Reverté, S.A. Bilbao. 1995.
- 10 Azzm, H.T., Métodos de evaluación y técnicas de lubricantes sólidos. Notes of solid lubricants. R.P.I. 1996.
- 11 Plint, G. Guidance notes on friction. Development. 2005.
- 12 Hijonosa, R. y Reyes, M.E. La rugosidad de las superficies: topometría. Ingenierías. Vol IV, No 11. 2001.
- 13 Hirani, H. Video: Course on Tribology. Prof. Dr. Harish Hirani. Department of Mechanical Engineering Indian Institute of Technology. Delhi. 2012.
- 14 Habig, K. Bases del desgaste de materiales y líneas maestras para el tratamiento en caso de desgaste. Desgaste de superficies metálicas y su reducción mediante capas superficiales. Hrsg, H. Chichos. Expert-Verlag, Grafenau. 1982. Pág. 15-32.
- 15 Bartz, W.J., Tribología y técnica de lubricación. Proc. Tribologie und Schmierungstechnik. Technische Akademie Esslingen. Ortfildem. 1985.
- 16 Rabinowicz, E. Friction and Wear of Materials. Second Edition. John Wiley & Sons, Inc. 1995 (First Edition 1965).
- 17 Vogelpohl, G. Medida y espectro del desgaste. Forsch. Ing. Wes. 35. 1969.

- 18 Holland, J. Las bases del rozamiento y su influencia en la funcionalidad de elementos de máquinas. Rozamiento y desgaste de materiales, piezas y construcciones. Hrsg. Chichos. Expert-Verlag, Grafenau. 1982. Pág. 36-52.
- 19 Amiril, E.A., Rahim, S. y Syahrullail, A. A review on ionic liquids as sustainable lubricants in manufacturing and engineering: Recent research, performance and applications. J. Clean. Prod. 168. 2017. 1571-1589.
- 20 Hurley, F.H. y Weir, T.P. The electrodeposition of aluminium from non aqueous solutions at room temperature. J. Electrochem. Soc. 1951. Pág. 98-207.
- 21 Ye, C., Liu, W., Chen, Y. y Yu, L. Room-temperature ionic liquids: a novel versatile lubricant. Chem Commun. 2001. Pág. 2244-2245.
- 22 Wilkes, J.S., Levisky, J.A., Wilson, R.A. y Hussey, C.L. Dialkylimidazolium Chloroaluminate melts: a new class of room-temperature Ionic Liquids for electrochemistry, spectroscopy, and synthesis. Inorg. Chem. 1982. Vol. 21, no. 3, Pág. 1263-1264.
- 23 Wilkes, J.S. y Zaworotko, M.J. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1992. Pág. 965-967.
- 24 Phillips, B.S. y Zabinski, J.S. Ionic liquid lubrication effects on ceramics in water environment. 2004.
- 25 Parmentier, D., Metz, S.J. y Kroon, M.C. Tetraalkylammonium oleate and linoleate based ionic liquids: promising extractants for metal salts. Green Chem. 2013.
- 26 Khatri, O.P. y Gusain, R. Halogen free ionic liquids as lubricant of lubricant additives and a process for the preparation thereof. 2015.
- 27 Weingartner, H. Understanding ionic liquids at the molecular level: facts, problems, and controversies. Angew. Chem. Int. Ed. 2008.
- 28 Rogers, R.D. y Seddon, K. Ionic Liquid as Green Solvents. Progress and Prospects. J. Am. Chem. Soc. 2003.
- 29 Imperato, G., König, B. y Chiappe, C. Ionic Green Solvents from Renewable Resources. Eur. J. Org. Chem. 2007. Pág. 1049.
- 30 Greaves, T.L. Protic ionic liquids: solvents with unusual phase behavior and physicochemical properties. J. Phys. Chem. B. 2006.
- 31 Ghandi, K. A Review of Ionic Liquids, their Limits and applications. Green and Sustainable Chemistry. 2014.

-
- 32 Zhou, F., Liang, Y. y Liu, W. Ionic liquid lubricants: designed chemistry for engineering applications. *Chem. Soc. Rev.* 2009. Pág. 2590-2599.
- 33 Ye, C.F., Liu, W.M., Chen, Y.X. y Yu, L.G. *Chem. Commun. Highlighted by C & Eng. News.* 2001.
- 34 Qu, J. *et al.* Ionic liquids as novel lubricants and additives for diesel engine applications. *Tribol. Lett.* 35: 181-189. 2009.
- 35 Reeves, C.J. y Menezes, P.L. Advances in Eco-friendly lubricants for tribological applications: past, present, and future. In: *Ecotribology, Materials Forming, Machining and Tribology.* J.P. Davim (ed). 2016.
- 36 Somers, A., Howlett, P., MacFarlane, D. y Forsyth, M. *A Review of Ionic Liquid Lubricants.* Lubricants. 2013.
- 37 Schneider, A. *et al.* Capacity of selected ionic liquids as alternative EP/AW additive. *Lubr.* 2010. Pág. 215-223.
- 38 Shah, F.U. *et al.* Novel halogen-free chelated orthoborate-phosphonium ionic liquids: synthesis and tribophysical properties. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. Pág. 12865-12873.
- 39 Qu, J. *et al.* Antiwear performance and mechanism of an oil-miscible ionic liquid as a lubricant additive. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2012. Pág. 997-1002.
- 40 Qu, J. *et al.* Ionic liquids with ammonium cations as lubricants or additives. *Tribol. Lett.* 22: 207-214. 2006.
- 41 Jimenez, A.E. *et al.* Room temperature ionic liquids as lubricant additives in steel-aluminium contacts: Influence of sliding velocity, normal load and temperature. *Wear.* 2006.
- 42 Bonhôte, P., Dias, A.P., Papageorgiou, N., Kalyanasundaram, K., y Grätzel, M. Hydrophobichighly conductive ambient temperatura molten-sals. *Inorg. Chem.*1996. Pág. 1168.
- 43 Díaz, J.C., Martínez, R., y Barrero, R. Líquidos iónicos: propiedades fisicoquímicas y aplicación potencial en el mejoramiento de crudospesados. *Revista ION.* 2012.
- 44 Baker, N., Baker, G.A., Kane, M.A. y Bright, F.V. The cybotactic región surrounding fluorescent probes dissolved in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: effects of temperature and added carbondioxide. *J. Phys. Chem.*2001.Pág. 9663.

- 45 García, E., Ríos, A.P., Hernández, F.J., Larrosa-Guerrero, A., Ginestá, A., Sánchez, S., Lozano, L.J. y Godínez, C. Jornadas de introducción a la investigación de la UPCT. 2011. Pág. 66.
- 46 Koel, M. Physical and chemical properties of ionic liquids based on the dialkylimidazolium cation. Proc. Estonian Acad. Sci. Chem. 2000. Pág. 145.
- 47 Sheldon, R.A. Catalytic reactions in ionic liquids. Chem. Commun. 2001. Pág. 2399.
- 48 Cammarata, L., Kazarian, S.G., Salter, P.A. y Welton, T. Molecular states of water in room temperature ionic liquids. Phys. Chem. Chem. 2001. Pág. 5192.
- 49 Matzke, M., Stolte, S., Thiele, K., Jufferholz, T., Arning, J., Ranke, J., Welz-Biermann, U. y Jastorff, B. The influence of anion species on the toxicity of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquid observed in an (eco) toxicological test battery. Green Chem. 2007. Pág. 1198.
- 50 Coleman, D. y Gathergood, N. Biodegradation studies of ionic liquids. Chem. Soc. Rev. 2010. Pág. 600.
- 51 Greaves, T.L. y Drummond, C.J. Protic Ionic Liquids: Properties and Applications. Chem. Rev. 2008.
- 52 Van Valkenburg, M.E., Vaughn, R.L., Williams, M. y Wilkes, J.S. Thermochemistry of ionic liquid heat-transfer fluids. Acta. 2005.
- 53 Wilkes, J.S. Properties of ionic liquid solvents for catalysis. J. Mol. Catal. A. Chem. 2004.
- 54 Mang, T. y Dresdel, W. Lubricants and lubrication. Wiley, 2006.
- 55 Spikes, H. The history and mechanisms of ZDDP. Tribol. Lett: 17. 2004. Pág. 469-489.
- 56 Metcalf y Pitts. Ciencia del medio ambiente y tecnología. 1980.
- 57 Bueno, J.L., Satre, H. y Lavin, A.G. Contaminación e ingeniería ambiental. Tomo I: Principios generales y actividades contaminantes. Ed. FICYT. 1997.
- 58 Kumar, A. y Sharma, S. An evaluation of multipurpose oil seed crop for industrial uses (*Jatropha Curcas* L.): a review. Ind. Crops. Prod. 28. 2008.
- 59 Reeves, C.J., Menezes, P.L., Lovell, M.R. y Jen, T.C. Science and technology of environmentally friendly lubricants. Environmentally friendly and biobased lubricants. CRC Press. Boca Raton. 2015.
- 60 Reeves, C.J., Menezes, P.L., Jen, T.C. y Lovell, M.R. Evaluating the tribological performance of Green liquid lubricants and powder additive

- based Green liquid lubricants. STLE Annual Meeting and Exhibition. St. Louis, USA. 2012.
- 61 Bennion, M. y Scheule, B. Introductory foods. Prentice Hall. 2010.
- 62 Duzcukoglu, H. y Sahin, O. Investigation of wear performance of canola oil containing boric acid under boundary friction condition. Tribol. Trans. 2011.
- 63 Lovell, M.R., Menezes, P.L., Kabir, M.A. y Higgs, C.F. Influence of boric acid additive size on Green lubricant performance. Philos Trans R Soc. A Math Phys. Eng. Sci. 2010. Pág. 4851-4868.
- 64 Lovell, M.R., Menezes, P.L., Kabir, M.A., Higgs, C.F. y Rohatgi, P.K. Green lubricants: role of additive size. In: Nosonovsky M., Bhushan B. (eds) Green Tribology. Springer. Berlin. Pág. 265-286, 2012.
- 65 Fox, N.J., Tyrer, B. y Stachowiak, G.W. Boundary lubrication performance of free fatty acids in sunflower oil. Tribol Lett. 16. 2004. Pág. 275-281.



2.- Síntesis y caracterización de nuevos líquidos iónicos.

2.1.- ANTECEDENTES.

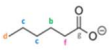
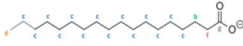
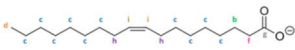
Continuando con el Proyecto de Investigación «Líquidos iónicos a partir de fuentes biológicas renovables para la formulación de lubricantes verdes» (REF: DPI2016-79690-R) dependiente del Ministerio de Economía y Competitividad, cuyos investigadores principales son D. Antolín Esteban Hernández Battez y D. Rubén González Rodríguez, dentro del grupo de investigación LuSuTec (“*Lubrication and Surface Technology*”) formado por investigadores de la Universidad de Oviedo, se procede a la selección de tres ácidos grasos (FA) de origen natural y un líquido iónico precursor (IL) de entre los disponibles comercialmente en el mercado.

2.1.1.- Ácidos grasos precursores.

La selección de FA naturales precursores del anión del líquido iónico para el procedimiento experimental está bastante acotada, puesto que la longitud de la cadena y el grado de insaturación de dichas sustancias pueden alterar la viscosidad y las propiedades térmicas. También es imprescindible que los ILs obtenidos no contengan fósforo, azufre o halógenos para que, posteriormente, puedan formularse como lubricantes, o constituyentes de los mismos, respetuosos con el medio ambiente en caso de derrame accidental o vertidos, especialmente en cursos de agua o suelos, y que sean cada vez más «sostenibles» de acuerdo con las regulaciones progresivamente más exigentes [1].

Teniendo en cuenta las premisas anteriores, se seleccionan tres FA naturales fácilmente disponibles como precursores con distintas longitudes de cadena y distintos grados de saturación para explorar así el mayor número de posibilidades. A tal efecto, se seleccionan los **ácidos grasos hexanoico** o caproico ($\geq 98.0\%$ / principal fuente de origen: grasas animales), **esteárico** ($\geq 98.0\%$ / principal fuente de origen: grasas animales) y **oleico** ($\geq 95.0\%$ / principal fuente de origen: aceite de oliva) cuyas fuentes, como se puede apreciar de su origen, son naturales y cuyas principales características identificativas se muestran en la Tabla 6. Estos ácidos grasos fueron suministrados por Sigma-Aldrich S.A y empleados sin purificación adicional.

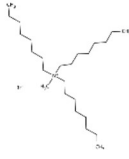
Tabla 6: Principales características de los ácidos grasos a evaluar.

CARACTERÍSTICA	ÁCIDO GRASO		
	Hexanoico	Esteárico	Oléico
Nombre IUPAC:	Ácido n-hexanoico	Ácido octadecanoico	Ácido octadec-9-enoico
Fórmula química:	C ₆ H ₁₂ O ₂	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Fórmula semidesarrollada:	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	COOH-(CH ₂) ₇ -CH=CH(CH ₂) ₇ -CH ₃
Fórmula estructural:			
Densidad:	920 kg/m ³	941 kg/m ³	895 kg/m ³
Punto fusión:	270 K (-3 °C)	342 K (69 °C)	288 K (15 °C)
Punto ebullición:	475 K (202 °C)	634 K (361 °C)	633 K (360 °C)

2.1.2.- Líquido iónico precursor.

Como precursor del catión se empleó el IL **bromuro de metiltrioctilamonio** ($\geq 97.0\%$) proporcionado por Sigma-Aldrich S.A y empleado sin purificación adicional puesto que esta, una vez sintetizado el IL, resulta complicada [2]. Este líquido iónico precursor no contiene en su formulación fósforo, azufre o halógenos disponiendo a su vez de una baja toxicidad y una alta biodegradabilidad.

Tabla 7: Principales características del líquido iónico precursor.

CARACTERÍSTICA	CARACTERIZACIÓN
Nombre:	Bromuro de metiltrioctilamonio
Número de CAS:	35675-80-0
Fórmula química:	C ₂₅ H ₅₄ BrN/ [N _{8,8,8,1}][Br]
Fórmula semidesarrollada:	[CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₂] ₃ N(Br)CH ₃
Fórmula estructural:	$\begin{array}{c} \text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3 \end{array} \quad \text{Br}^-$ 
Peso molecular:	448.61 g/mol

2.2.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

2.2.1.- Productos químicos para la síntesis y caracterización de los ILs.

2.2.1.1.- Productos químicos para la síntesis de líquidos iónicos.

Cada uno de los tres FA precursores, para facilitar la síntesis de sus respectivos FAILs, se disuelve en **etanol** en una disolución al 70.0%.

Durante el pre-tratamiento de cada FA, una vez disuelto en etanol para su posterior síntesis, se empleó **hidróxido sódico**. Este compuesto también se empleará posteriormente, durante los ensayos de biodegradabilidad, para ajustar el pH en las soluciones acuosas.

Para la reacción de síntesis de los diferentes FAILs a estudio se hace imprescindible adecuar el líquido iónico precursor disolviendo este en **tolueno** (99.8%).

Tabla 8: Productos químicos empleados en la síntesis y caracterización de ILs.

NOMBRE COMÚN	NOMBRE IUPAC	FÓRMULA MOLECULAR
Alcohol etílico	Etanol	C ₂ H ₅ OH
Sosa cáustica	Hidróxido de Sodio	NaOH
Tolueno	1-metil-1,3,5-ciclohexatrieno	C ₇ H ₈
Cloroformo deuterado	Tricloro (deuterio) metano	CDCl ₃
-	Acetato de sodio Etanoato de sodio	NaC ₂ H ₃ O ₂

2.2.1.2.- Productos químicos empleados como disolventes en ensayos.

Para realizar la identificación química de los nuevos ILs, mediante ensayo de Resonancia Magnética Nuclear, se emplea como disolvente **cloroformo deuterado** (> 99.0%) para evitar así registrar una gran señal de interferencia o señales de los protones presentes en el propio disolvente.

2.2.1.3.- Productos químicos empleados como control.

Para medir la demanda bioquímica de oxígeno, como caracterización de biodegradabilidad de cada líquido iónico, se emplearon soluciones acuosas de cada uno de los líquidos iónicos y, como muestra de control de las mismas, una solución de **acetato de sodio** libre de tóxicos.

2.2.2.- Síntesis de nuevos líquidos iónicos.

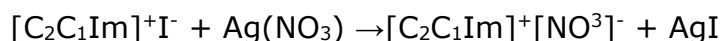
2.2.2.1.- Introducción a la reacción de metatésis.

En líneas generales la síntesis de ILs se compone de dos etapas: primera, la formación del catión y segunda, las reacciones de intercambio iónico para generar el producto final. La formación del catión puede llevarse a cabo por protonación de un ácido o por cuaternización de una amina o una fosfina. Las reacciones de intercambio iónico pueden llevarse a cabo con tratamientos de ácidos de Lewis o mediante reacciones de metatésis aniónica.

Las **reacciones de metatésis** o doble sustitución evolucionaron a partir de los estudios de Wilkes [3] permitiendo realizar síntesis de ILs estables al aire mediante el intercambio de enlaces entre dos especies químicas que reaccionan de la forma:



En las primeras reacciones se emplearon sales de plata como $AgNO_3$, $AgNO_2$, $AgBF_4$, $Ag[CO_2CH_3]$ y Ag_2SO_4 disueltas en metanol, o sus disoluciones acuosas, de acuerdo a la reacción:



La reacción de metatésis es un método muy eficiente para la síntesis de ILs miscibles en agua, pero tiene como inconveniente las relativamente altas cantidades de subproducto generado y el alto coste de las sales de plata. A lo largo de los años han ido apareciendo nuevas sales que reducen progresivamente los inconvenientes de las empleadas inicialmente. Incluso algunos autores han sugerido la utilización de resinas para el intercambio aniónico [4].

2.2.2.2.- Síntesis de nuevos líquidos iónicos (FAILs).

Partiendo de los tres ácidos grasos naturales definidos en el epígrafe 2.2.1. (hexanoico, esteárico y oleico) se procede respectivamente a la síntesis química de tres nuevos líquidos iónicos mediante una reacción de metatésis (o doble sustitución). Este proceso se desarrolla de acuerdo a una metodología básica de tres etapas [5]:

- I. Pre-tratamiento: formación del jabón o **formación del éster** (compuesto orgánico) que resulta de sustituir un átomo de hidrógeno de un ácido por un radical alcohólico.

Inicialmente se prepara una muestra de 25 mmol de cada FA disuelto en etanol y a esta muestra inicial se incorpora 25 mmol de hidróxido sódico en una solución acuosa y la mezcla resultante se la mantiene en agitación a 800 r.p.m. durante 12 horas. Una vez finalizado el proceso de agitación, mediante destilación por vacío en un rotovapor, se elimina el etanol de la muestra inicial. Para eliminar el contenido de agua de la muestra inicial, hasta obtener el peso estequiométrico del éster, se introduce la muestra en una estufa a 65 °C.



Ilustración 15: Agitador.



Ilustración 14: Rotovapor.

- II. Reacción de doble sustitución o **reacción de metatésis.**

Se preparan tres muestras de 25 mmol con el IL precursor disuelto en tolueno y estas se combinan con las mezclas iniciales compuestas por los respectivos ésteres disueltos en medio acuoso. Las mezclas intermedias resultantes se dejan bajo agitación continua a 800 r.p.m. durante 24 horas.

Una vez finalizado el proceso de agitación, se procede al lavado de las diferentes muestras intermedias con agua ultrapura para separar las fases orgánicas de las fases acuosas.

III. Post-tratamiento: **eliminación del disolvente.**

Se introducen las muestras finales en el rotovapor que, por medio de destilación por vacío, elimina el tolueno presente en las mismas. Una vez finalizado el proceso se obtiene el líquido iónico, derivado del ácido graso natural origen, con un color naranja brillante y un rendimiento del 85.0% al 95.0% (al que se le realizaran posteriores pruebas de pureza y rendimiento).

Los nuevos IL procedentes de los FA obtenidos mediante la reacción de metatésis descrita anteriormente se denominan respectivamente:

- ✓ **Metiltrioctilamonio caproato** $[N_{8,8,8,1}][C_{6:0}]$,
- ✓ **Metiltrioctilamonio estearato** $[N_{8,8,8,1}][C_{18:0}]$, y
- ✓ **Metiltrioctilamonio oleato** $[N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]$.

2.2.3.- Caracterización química de los FAILs.

Para verificar la composición de los nuevos líquidos iónicos se hace necesario caracterizar su composición mediante dos técnicas complementarias: Resonancia Magnética Nuclear (siglas en inglés: NRM) y Espectroscopía de Transmisión de Infrarrojo con Transformada de Fourier (siglas en inglés: FTIR).

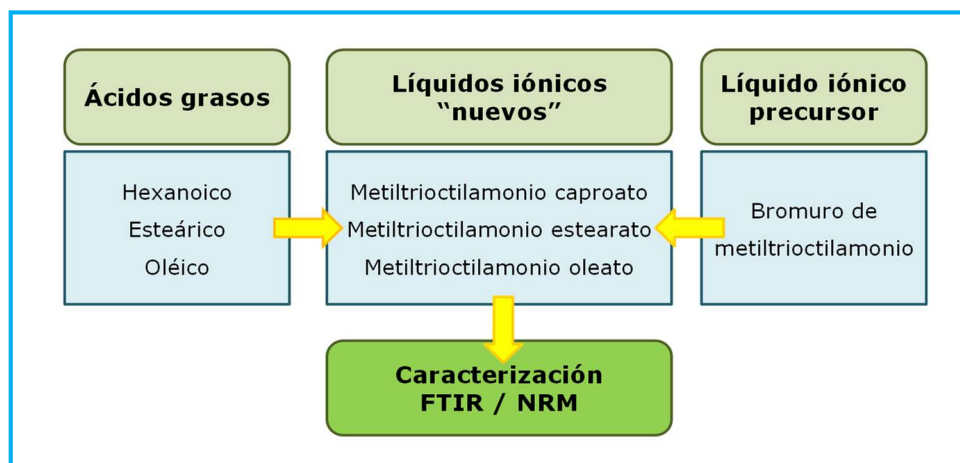


Ilustración 16: Esquema de selección de IL y FA precursores para la síntesis de nuevos FAIL y su posterior caracterización química.

2.2.3.1.- Caracterización química mediante «NRM».

La espectroscopia de **Resonancia Magnética Nuclear** (NMR) estudia el comportamiento de ciertos núcleos atómicos en presencia de un campo magnético externo. Este campo magnético aplicado produce variaciones de energía emitida por el núcleo del átomo excitado debido a la absorción de una radiación electromagnética determinada que es registrada en función del tiempo (FID: “*free induction decay*”). Puesto que la disposición de los niveles de energía es una propiedad tanto del núcleo de una molécula como de su entorno electrónico, la forma, intensidad y posición de las señales en el espectro (frecuencias de resonancia) caracterizan la estructura de una determinada molécula en disolución.

Para realizar la caracterización de los nuevos líquidos iónicos, en disolución de cloroformo deuterado, se empleó un Espectrómetro «Bruker Serie Avance AV400» que permite, dentro de un cañón de 5 mm, excitar la muestra con pulsos de radiofrecuencia a 600.15 MHz y 150.92 MHz. Los resultados obtenidos fueron adquisiciones monodimensionales de los núcleos ^1H y ^{13}C .

El ensayo realizado a cabo con el equipo NRM se puede resumir en tres fases:

- a. Ubicación de la muestra dentro del campo magnético estable.
- b. Excitación de la muestra con un pulso de radiofrecuencia conocido.
- c. Registro, en función del tiempo, de las señales emitidas por los núcleos y conversión a frecuencias por medios matemáticos basados en la Transformada de Fourier (siglas en inglés: FT).



Ilustración 17: Espectrómetro.

2.2.3.2.- Caracterización química mediante «FTIR».

La Espectroscopia por Infrarrojo se basa en que los compuestos absorben la luz infrarroja del espectro electromagnético y convierten esta energía en vibración molecular. Obviamente, la absorción es característica individual de cada enlace químico presente en la muestra y se mide como una función de longitud de onda que se puede emplear a modo de "huella digital molecular" individualizada para cada compuesto. Para aumentar la velocidad de adquisición de espectros y mejorar la relación señal/ruido la luz infrarroja pasa a través de un interferómetro (antes de dirigirse a la muestra) y la Transformada de Fourier permite producir una representación más precisa de la longitud de onda.

Para la caracterización química de los nuevos líquidos iónicos se empleó un Espectrofotómetro de Infrarrojos por Transformada de Fourier que permite focalizar la muestra y, en caso necesario, realizar desplazamientos micrométricos controlados digitalmente. La imagen de alta calidad se obtiene por medio de una lente «Cassegrain» y el área de análisis se selecciona por medio de un diafragma variable. Acoplado al espectrofotómetro disponemos de un microscopio «Varian 620-IR» con sistema de formación de imágenes.

Las condiciones de la toma de datos de las diferentes muestras fueron sobre la toma de 16 espectros de cada una de ellas con una resolución espectral de 4 cm^{-1} y una ventana espectral de $600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ en una reflectancia total atenuada (siglas en inglés: ATR) por medio de un sistema "Golden Gate".



Ilustración 18: Microscopio.

2.2.4.- Caracterización medioambiental.

Aun cuando los nuevos líquidos iónicos sintetizados, debido a su origen natural, se les podría caracterizar como «ecológicamente amigables», se hace necesario un estudio básico de toxicidad donde se valore los efectos tóxicos de los productos químicos constituyentes de estos líquidos iónicos sobre los organismos en el medio ambiente.

Debido a que no es posible investigar los efectos tóxicos sobre todos los organismos en laboratorio, comúnmente se emplean algunas especies estándar de organismos que representan ciertos niveles de la cadena alimenticia para evaluar la toxicidad sobre las mismas. En esta línea, se utilizan bacterias del tipo Gram-negativa (como la *Vibro Fischeriy* la *EscherichiaColi*) de acuerdo a las indicaciones de la norma ISO-11348-3 de calidad de aguas (ante la posibilidad de que los líquidos iónicos puedan llegar a estas).

Caracterizar medioambientalmente los nuevos líquidos iónicos a partir de ensayos de **toxicidad aguda** y de medidas del **índice de biodegradabilidad** permitirá valorar de una forma objetiva, mediante el indicador asociado, la toxicidad de estos nuevos compuestos en relación con los ya existentes.



Ilustración 19: Mezclador vórtex y muestras preparadas para los ensayos.



Ilustración 20: Centrifugador.

2.2.4.1.- Soluciones acuosas para la caracterización medioambiental.

Las soluciones acuosas, para cada nuevo líquido iónico, se preparan mezclando 2 gramos de líquido con 4 gramos de agua destilada y llevando la

muestra resultante a un mezclador vórtex donde se homogeneiza durante 2 minutos.

Para poder separar las diferentes fases de la muestra, esta se centrifuga a 10.000 r.p.m. durante 10 minutos. La fase principal obtenida (acuosa) es la que se empleará en la determinación de la toxicidad bacteriana y la biodegradabilidad.

Para determinar la concentración (en g/L) de líquido iónico en la concentración acuosa es necesario, como base, el cálculo del Carbono Orgánico Total (siglas en inglés: TOC) mediante el empleo de un analizador «Shimadzu TOC-VCSH». La concentración del nuevo líquido iónico sintetizado para el estudio de caracterización medioambiental se calcula de acuerdo a la expresión [6]:

$$FAIL_{conc} = TOC_{conc} \cdot \frac{1 \text{ mol} - \text{g C}}{12 \text{ g C}} \cdot \frac{1 \text{ mol} - \text{g FAIL}}{n \text{ mol} - \text{g C}} \cdot \frac{IL_{MW}}{1 \text{ mol} - \text{g FAIL}} \quad [2.2]$$

Donde:

FAIL_{conc} es la concentración del nuevo líquido iónico sintetizado a partir de cada ácido graso [g/L].

TOC_{conc} es la concentración de carbono orgánico total.

n es el número de átomos de carbono en el líquido iónico.

IL_{MW} es el peso molecular del líquido iónico.



Ilustración 21: Analizador «Shimadzu TOC-VCSH».

2.2.4.2.- Biodegradabilidad: demanda química y bioquímica de oxígeno.

Inicialmente se prepara una solución acuosa, para cada muestra de nuevo líquido iónico, de 0.1 g/L y se ajusta, por medio de 0.5 M de NaOH, el pH a 7±0.2

empleando un medidor de pH «Crison Basic 20». Como muestra de control se empleó 0.1 g/L de acetato de sodio libre de tóxicos.



Ilustración 22: Medidor de pH.

Para medir la Demanda Bioquímica de Oxígeno durante 5 días (siglas en inglés: BOD₅) se registró por medio de un método respirométrico empleando un sistema «Lovibond BD 600». A cada solución preparada anteriormente (de 94 ml), se inoculó 1 ml de un efluente biorreactor aeróbico. La mezcla obtenida se mezcló y se vertieron en recipientes BOD en donde se mantuvieron 5 días en condiciones de oscuridad y a temperatura constante 20 °C.



Ilustración 23: Respirómetro.

Las Concentraciones de la Demanda Química de Oxígeno (siglas en inglés: COD) de registraron mediante el procedimiento de ensayo por dicromato de potasio a 600 nm empleando un espectrofotómetro «Varian 50MPR/50Bio». Para la correcta validación de resultados, todos los registros se realizaron por triplicado.



Ilustración 24: Espectofotómetro.

2.2.4.3.- Toxicidad bacteriana: ensayo *Vibro Fischeri*.

Inicialmente se prepara una solución acuosa, para cada muestra de nuevo líquido iónico, de 0.5 g/L sobre las que se realizaron diluciones en serie de 1:2 a 1:1024. A estas mezclas se les ajusto la salinidad al 2.0% y el pH neutro (valor 7). Durante estos ajustes las muestras se mantuvieron en un baño termostático a 15 °C.

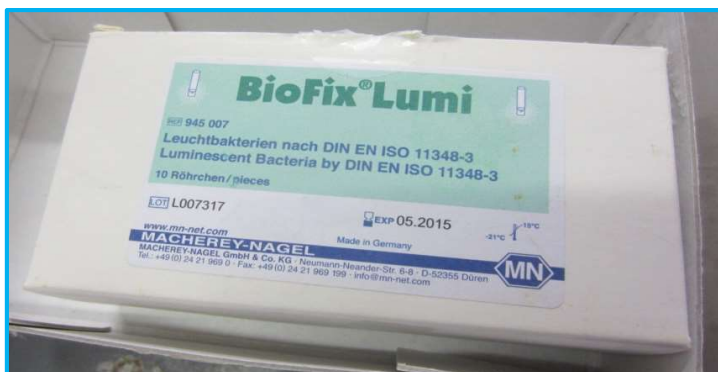


Ilustración 25: "Test" «Biofix®Lumi-10» y cepa liofilizada de Vibro Fischeri.



Ilustración 26:
Analizador
«Biofix®Lumi-10».

Para este bioensayo de toxicidad se emplea un "test" comercializado por «Biofix®Lumi-10» y una cepa liofilizada de Vibro Fischeri (NRRL B-11177) de acuerdo a las especificaciones de la norma ISO 11348-3 [70]. A su vez, los resultados obtenidos se expresan de acuerdo a la anterior norma ISO mencionada.

El porcentaje de inhibición de cada muestra se calculó por comparación con la caída de emisión lumínica de una muestra de NaCl (al 2.0%) después de 15 minutos de contacto con la bacteria del estudio. Teniendo en cuenta que la

respiración celular está íntimamente vinculada con la luminiscencia bacteriana, una disminución de la emisión de luz implica una disminución de la respiración bacteriana debido, generalmente, por compuestos tóxicos para las bacterias. En este sentido se calcularon las Concentraciones Efectivas Medias Máximas (siglas en inglés: EC_{50}) que reduce la luminiscencia de las bacterias al 50.0% después de 15 minutos de exposición [7].

De acuerdo a los valores EC_{50} , para la vida acuática, los compuestos químicos pueden clasificarse:

- No tóxico: $EC_{50} > 100$ mg/L.
- Nociva (aguda 3): EC_{50} 10-100 mg/L.
- Tóxico (aguda 2): EC_{50} 1-10 mg/L.
- Muy tóxico (agudo 1): $EC_{50} < 1$ mg/L.

Por otra parte, también hay que tener en cuenta las Unidades Tóxicas (siglas en inglés: TU), que al igual que el parámetro anterior se calcula después de 15 minutos de contacto [8]; este parámetro adicional es equivalente a la concentración del nuevo líquido iónico que causa la muerte al 50% de las bacterias expuestas a contacto. Debido a que el aumento de toxicidad está directamente relacionado con el aumento de TU, una forma más intuitiva de medir la toxicidad se obtiene dividiendo la concentración del líquido iónico en estudio (FAIL al 100%) entre la concentración media de acuerdo a la expresión:

$$TU = \frac{1}{EC_{50}} \cdot 100 \quad [2.3]$$

De acuerdo a los valores TU los compuestos químicos, referenciado a su toxicidad, pueden clasificarse en [9]:

- No tóxico: valor TU < 1 .
- Tóxico: valor TU de 1 a 10.
- Muy tóxico, valor TU de 10 a 100.
- Extremadamente tóxico, TU > 100 .

Para la correcta validación de resultados, todos los registros se realizaron por triplicado.

2.2.4.4.- Toxicidad bacteriana: ensayo *Escherichia coli*.

Para completar el ensayo de toxicidad de los nuevos líquidos iónicos se realizó también un "Test" de Toxicidad por colorimetría. Este ensayo calorimétrico está basado en la capacidad de varios compuestos de inhibir la enzima β -galactosidasa en una cepa de alta sensibilidad de la bacteria *Escherichia coli*.

Inicialmente se prepara una solución acuosa, para cada muestra de nuevo líquido iónico, de 0.5 g/L sobre las que se realizaron diluciones en serie de 1:2 a 1:1024. Las diferentes soluciones se ponen en contacto con la bacteria durante 90 minutos de incubación tras los cuales se le añade un sustrato cromogénico azul que indica el grado toxicidad (en función del color que adquiere la solución / la desaparición progresiva del color implica el aumento de toxicidad).

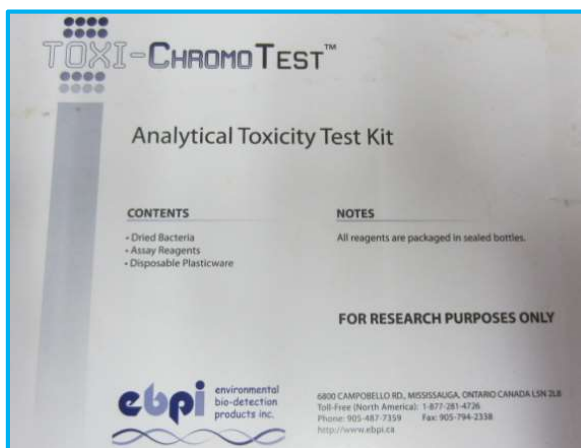


Ilustración 28: "Test" de Toxicidad por colorimetría.



Ilustración 27: Refractómetro.

Para poder valorar la coloración (densidad óptica) del ensayo se emplea un refractómetro «WYA-IS» a 615 nm por comparación de cada muestra (la degradación de color) con una muestra de referencia inocua, calculándose así la correspondiente toxicidad.

2.2.5.- Caracterización físico-química.

Debido a lo novedoso de los líquidos iónicos y a los limitados estudios previos se hace necesario un estudio exhaustivo de las propiedades físico-químicas de los nuevos compuestos obtenidos. Los resultados permitirán valorar su

idoneidad (o falta de ella) para su empleo como lubricantes, o parte de ellos, en función de propiedades características que atenúen la fricción y el desgaste.

2.2.5.1.- Ensayos de densidad y viscosidad.

Los ensayos para la determinación de la **densidad** (magnitud física que expresa la relación entre la masa y el volumen de un cuerpo) y **viscosidad** (propiedad física de un fluido que caracteriza su resistencia a fluir) de los nuevos líquidos iónicos sintetizados a partir de ácidos grasos naturales se realizan de acuerdo a la norma ASTM D7042 en un rango de temperaturas de 20 a 100 °C (en intervalos de 10 °C) y a presión atmosférica.

Los ensayos se realizarán empleando un viscosímetro rotacional de alta presión «Stabinger™ SVM3001» que emplea el principio de medición de Coutte con una célula integrada de medición de densidad que permite obtener los datos de densidad y *viscosidad dinámica*. A partir de los datos inicialmente obtenidos, el equipo calcula de forma automática la viscosidad cinemática y proporciona el índice de Viscosidad de acuerdo a la norma ASTM D2270-04.

2.2.5.2.- Ensayo de solubilidad.

La **solubilidad** (entendiendo esta como capacidad de una sustancia para disolverse en otra llamada disolvente) es una propiedad interesante de los nuevos líquidos iónicos formulados puesto que permitirá valorar el empleo de los mismos como parte constituyentes de lubricantes formulados a partir de lubricantes industriales ya formulados.

Para valorar la solubilidad de los nuevos líquidos iónicos, y analizar su posible uso como aditivo, se emplea como disolvente un aceite base empleado comercialmente en diversas aplicaciones: el aceite «Priolube 3970» (formulado por Repsol S.A.), un poliéster de baja viscosidad y estable a la oxidación. A cada muestra de aceite base se le añadieron los diferentes líquidos iónicos creando mezclas en concentraciones al 0.5, 1.0 y 2.0% en peso y agitándolas para su correcta homogeneización.

Para realizar el ensayo se emplea una estación de envejecimiento «Turbiscan» que emplea una tecnología de medida "Multiple Light Scattering" que permite adquirir datos, en intervalos de 40 micras, sobre una célula de 55 mm.

con un rango de concentración de muestra de 0.0 al 95.0% en volumen. Las mezclas se introdujeron en la sección termorregulada (a 30 °C) de la estación, realizándose extracciones a intervalos de 24 horas durante 14 días. Para la valoración de la solubilidad se comprueba la aparición o no de fases durante cada extracción.



Ilustración 29: Turbiscan.



Ilustración 30:
Coulombímetro.

2.2.5.3.- Ensayo de contenido de agua.

Es interesante conocer el **contenido de agua** de los nuevos líquidos iónicos sintetizados. A este efecto se determina el correspondiente contenido mediante valoración volumétrica según el método Karl Fischer empleando un «coulombímetro Methohm 899».

2.2.5.4.- Ensayo de índice de refracción.

El **índice de refracción** define la rapidez con la que la luz viaja a través de un medio siendo función directa de la temperatura debido a que la variación de esta modifica la «densidad óptica» y con ello el ángulo de refracción con el que se determina la pureza del líquido en estudio. Para realizar este estudio se emplea, a 30 °C, el método del ángulo crítico empleando una fuente monocromática (lámpara de sodio) con un refractómetro Abbe WYA-15.



Ilustración 31: Refractómetro.

2.3.- RESULTADOS Y DISCURSIÓN.

2.3.1.- Identificación química de los FAILs mediante «NMR».

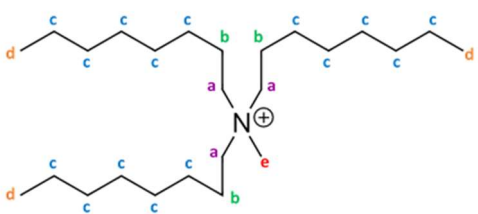
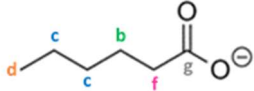
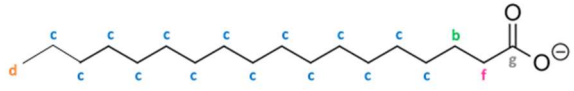
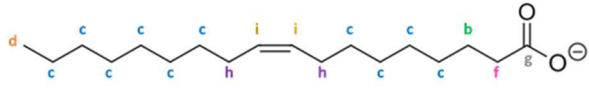
El análisis de los espectros de **Resonancia Magnética Nuclear** (protón ^1H y carbono ^{13}C) los FAILs sintetizados confirman la estructura molecular prevista en base a los resultados obtenidos en función de los desplazamientos químicos del espectro mostrados en las tablas 9 y 10.

En el espectro NMR para el protón ^1H los valores deben interpretarse como [10]:

- Señales entre 0.8 y 0.9 ppm indican la presencia de grupo metilo terminal (d) en los aniones y el catión.
- Señales entre 1.2 y 1.4 ppm son debidos a la presencia de hidrógeno en grupos intermedios (c).
- Señales entre 1.6 y 1.7 ppm son característicos de hidrógeno en posiciones intermedias (b), pero influenciados por átomos electronegativos como pudieran ser el nitrógeno o el oxígeno.
- Señales entre 2.14 y 2.15 ppm indican la presencia de hidrógenos del grupo metilo adyacente a un grupo carbonilo.
- Señales entre 3.28-3.3 ppm y 3.3-3.4 ppm corresponden a los hidrógenos vinculados al átomo de nitrógeno del grupo metilo (a) y del grupo metilo terminal (e).

- Señales a 1.95 y 5.3 ppm son indicativos de dobles enlaces en el FA oleico (h, i).

Tabla 9: Valores de los desplazamientos químicos del espectro de NMR para el protón ^1H .

Abrev.	Protones	δ (ppm)		
		$[\text{N}_{8,8,8,1}][\text{C}_{6:0}]$	$[\text{N}_{8,8,8,1}][\text{C}_{18:0}]$	$[\text{N}_{8,8,8,1}][\text{C}_{18:1}]$
a	N-CH ₂	3.4 (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)	1.6 (m, 8H)
c	-CH ₂	1.3 (m, 34H)	1.2-1.3 (m, 58H)	1.3 (m, 56H)
d	-CH ₃	0.85 (m, 12H)	0.85 (m, 12H)	0.85 (m, 12H)
e	N-CH ₃	3.3 (s, 3H)	3.3 (s, 3H)	3.2 (s, 3H)
f	-CH ₂ COO	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)
Catión		Aniones		
<p>$\text{C}_{25}\text{H}_{54}\text{N}^+$ ~ Metiltrioctilamonio</p> 		<p>$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2^-$ ~ Hexanoico</p> 		
		<p>$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2^-$ ~ Esteárico</p> 		
		<p>$\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2^-$ ~ Oléico</p> 		

El estudio del espectro NMR para el carbono ^{13}C indica que los valores obtenidos deben interpretarse en concordancia y sintonía con los obtenidos para el protón ^1H .

Tabla 10: Valores de los desplazamientos químicos del espectro de NMR para el carbono ^{13}C .

Abrev.	Protones	δ (ppm)		
		$[\text{N}_{8,8,8,1}][\text{C}_{6:0}]$	$[\text{N}_{8,8,8,1}][\text{C}_{18:0}]$	$[\text{N}_{8,8,8,1}][\text{C}_{18:1}]$
a	N-CH ₂	61.34 (3C)	61.19 (3C)	61.3 (3C)
b	-CH ₂ -N / -CH ₂ -O	22.4 (4C)	22.3 (4C)	22.3 (4C)
c	-CH ₂	22.5-32.2 (17C)	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)
e	N-CH ₃	48.8 (1C)	48.7 (1C)	49 (1C)
f	-CH ₂ COO	38.6 (1C)	38.84 (1C)	38.9 (1C)
g	-C	179.35 (1C)	179.44 (1C)	179.8 (1C)
h	-CH ₂ -CH	-	-	27.1-27.2 (2C)
i	-CH-CH	-	-	129.8-129.9 (2C)

2.3.2.- Identificación química de los FAILs mediante «FTIR».

Al igual que en el análisis «NMR», el estudio de los resultados obtenidos mediante **Espectroscopía de Transmisión de Infrarrojo mediante Transformada de Fourier** confirma la estructura molecular de los nuevos FAILs.

El análisis de los grupos funcionales presentes en las muestras a partir de los espectros vibracionales, mostrados en la ilustración 33, para cada uno de los FAILs permite identificar:

- Picos fuertes en el intervalo 2954-2850 cm^{-1} , asignables a frecuencias de resonancia tanto simétricas como asimétricas de C-H, sugiriendo pues presencia de grupos metilo de las cadenas alquílicas [11].
- Desplazamiento en la posición 1573 cm^{-1} que puede deberse a un enlace N-H por la presencia de aminas [12].
- Los picos agudos en las proximidades de 1465 cm^{-1} y 1379 cm^{-1} se asignan a vibraciones del enlace C-H debido al grupo alquilo [11].
- La pequeña señal en torno a 1301 cm^{-1} se debe a la presencia del carboxilo [12].
- El pico que aparece a 721 cm^{-1} es característico de la vibración del enlace C-H de las cadenas alifáticas [13].

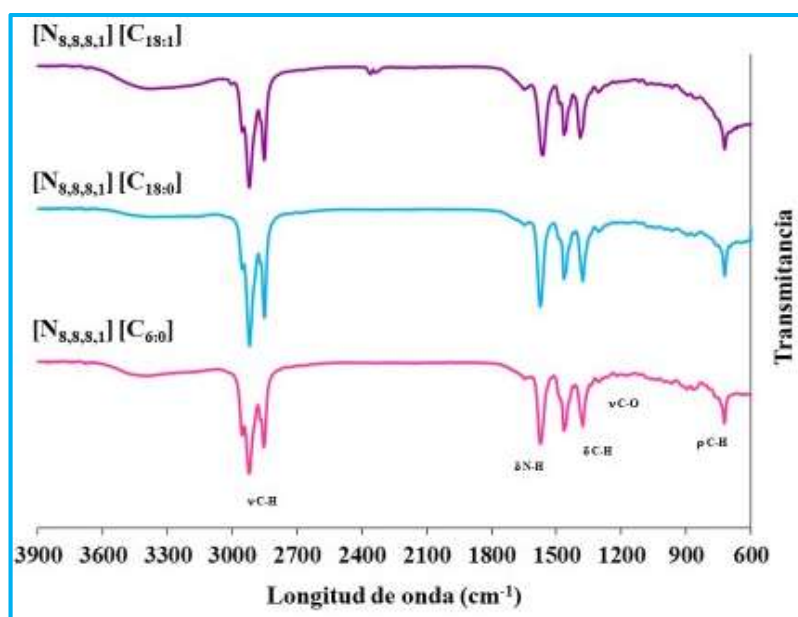


Ilustración 32: Espectros «FTIR» de los nuevos FAILs.

2.3.3.- Caracterización medioambiental: biodegradabilidad.

Los parámetros de biodegradabilidad estudiados para los FAILs, Demanda Bioquímica de Oxígeno durante cinco días (BOD_5), Concentraciones de la Demanda Química de Oxígeno (COD) e Índice de Biodegradabilidad (BOD_5/COD), se muestran en la tabla 11.

Analizando la relación BOD_5/COD , se desprende que solo es fácilmente biodegradable el FAIL metiltriocetilamonio caproato ($[N_{8,8,8,1}][C_{6:0}]$), debido a que el valor de la relación es superior 0.2 [14].

2.3.4.- Caracterización medioambiental: toxicidad.

Los valores de toxicidad estudiados, Concentraciones Efectivas Medias Máximas (EC_{50}) y Unidades Tóxicas (TU), sobre las bacterias *Vibro Fischeri* y *Escheria Coli* se muestran en la tabla 12.

De acuerdo a los valores indicados en el epígrafe 2.2.4.3, en términos de toxicidad, todos los FAILs pueden considerarse compuestos nocivos puesto que los valores EC_{50} están en el rango 10 a 100 mg/L y los valores TU se encuentran entre 1 y 10 elevando los compuestos a tóxicos.

Tabla 11: Valores BOD₅ y COD para los FAILs estudiados.

Líquido iónico	BOD ₅ (mg O ₂ /L)	COD (mg O ₂ /L)	BOD ₅ /COD
[N _{8,8,8,1}][C _{6:0}]	89.0 1	416±3	0.22±0.02
[N _{8,8,8,1}][C _{18:0}]	62.0±1	424±2	0.15±0.02
[N _{8,8,8,1}][C _{18:1}]	56,5±0.7	431±5	0.13±0.02

Tabla 12: Valores EC₅₀ y TU para los FAILs estudiados.

Líquido iónico	Vibro Fischeri		Escheria Coli	
	EC ₅₀ (mg/L)	TU	EC ₅₀ (mg/L)	TU
[N _{8,8,8,1}][C _{6:0}]	66.8 ± 0.5	1.50 ± 0.01	61.3 ± 0.9	1.63 ± 0.02
[N _{8,8,8,1}][C _{18:0}]	41.6 ± 0.3	2.40 ± 0.03	38.1 ± 0.2	2.63 ± 0.02
[N _{8,8,8,1}][C _{18:1}]	11.6 ± 0.5	8.7 ± 0.4	10.4 ± 0.5	9.6 ± 0.5

2.3.5.- Caracterización físico-química: densidad.

2.3.5.1.- Estudio de la densidad.

En la tabla 13 se muestran los valores de densidad para los nuevos FAILs en estudio y en la ilustración 34 se muestran la variación de la densidad con el aumento de la temperatura.

Se confirma, de forma análoga a lo que ocurre con otros FAILs estudiados en el grupo LuSuTec, que la densidad disminuye con el aumento de la longitud de la cadena alquílica del anión en la línea de lo expuesto en trabajos previos de Gusain et. al [15], salvo el metiltrioctilamonio oleato ([N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]) que tiene una densidad próxima al metiltrioctilamonio caproato ([N_{8,8,8,1}][C_{6:0}]) que dispone de la densidad más alta de los estudiados.

Tabla 13: Valores de densidad, viscosidad cinemática e índice de viscosidad para los FAILs estudiados.

Líquido iónico	Densidad 40 °C	Viscosidad cinemática (mm ² /s)		Índice Viscosidad
	(g/cm ³)	40 °C	100 °C	
[N _{8,8,8,1}][C _{6:0}]	0.916	1284.90	56.49	92
[N _{8,8,8,1}][C _{18:0}]	0.871	524.21	35.12	102
[N _{8,8,8,1}][C _{18:1}]	0.909	627.22	39.27	101

En cuanto a la evolución de la densidad con el aumento de la temperatura, esta disminuye de forma lineal en todos los casos manteniendo siempre los valores más altos el metiltrioctilamonio caproato ($[N_{8,8,8,1}][C_6:0]$).

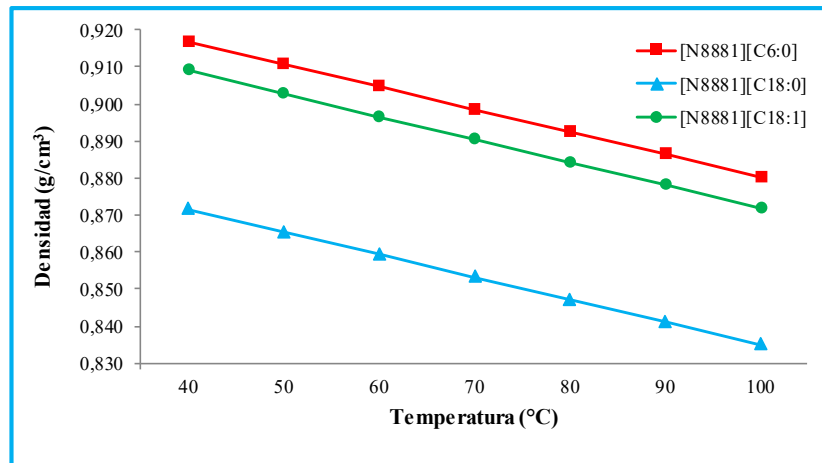


Ilustración 33: Variación de la densidad de los FAILs en función del aumento de la temperatura.

2.3.5.2.- Biodegradabilidad y toxicidad con la variación de la densidad.

El índice de biodegradabilidad (BOD_5/COD) de los FAILs se incrementa con el aumento de la densidad. Se observa también una función bastante lineal de biodegradabilidad en función de la densidad para los FAILs saturados, sin embargo para el FAIL no saturado ($[N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]$) la tendencia no es lineal.

Por el contrario, la tendencia en el caso de la toxicidad (unidades tóxicas – TU-) es la contraria a la registrada para el índice de viscosidad. La linealidad de la toxicidad fue pobre con ambas bacterias con los FAILs saturados mientras que no fue lineal con el FAIL no saturado.

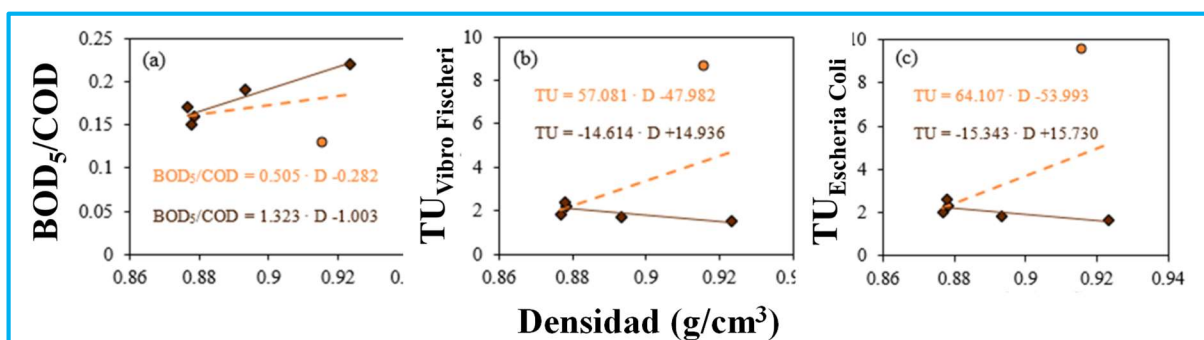


Ilustración 34: Índice de Biodegradabilidad (a), toxicidad Vibro Fischeri (b) y toxicidad Escheria Coli (c) en función de la densidad para FAILs saturados (◆) e insaturado (●).

En consecuencia, la presencia de un doble enlace genera una débil tendencia lineal en el índice de biodegradabilidad pero no en la toxicidad con la variación de la densidad. Si observamos el ajuste lineal realizado, la densidad puede usarse adecuadamente para estimar la biodegradabilidad pero no tanto para la toxicidad.

2.3.6.- Caracterización físico-química: viscosidad.

2.3.6.1.- Estudio de la viscosidad.

Al igual que el comportamiento de la densidad la viscosidad, mostrada en la tabla 13, disminuye con el aumento de la longitud de la cadena alquílica del anión en la línea de trabajos previos de Saurin *et. al* [16], salvo el metiltrioctilamonio oleato ($[N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]$) que sufre un pequeño repunte en relación con FAILs similares.

La evolución de la viscosidad, con el aumento de la temperatura, hace que esta disminuya hasta converger como ya demostraron trabajos previos de Reeves *et al* [17], manteniendo siempre la viscosidad más alta el metiltrioctilamonio caproato ($[N_{8,8,8,1}][C_{6:0}]$).

2.3.6.2.- Biodegradabilidad y toxicidad con la variación de la viscosidad.

El índice de biodegradabilidad (BOD_5/COD) de los FAILs incrementa con el aumento de la viscosidad. Por el contrario, la tendencia en el caso de la toxicidad (unidades tóxicas -TU-) para ambas bacterias *Vibro Fischeri* y *Escheria Coli* disminuye ligeramente.

También se ha puesto de relieve que las relaciones entre el índice de viscosidad, la toxicidad y el logaritmo de la viscosidad son lineales y que el FAIL metiltrioctilamonio oleato ($[N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]$) presenta unas propiedades ligeramente diferentes a los otros del estudio probablemente debido a que se sintetizó a partir de un ácido graso insaturado (ácido oleico).

La relación entre biodegradabilidad y viscosidad difiere de los estudios de Haus *et al* [18] respecto a que la biodegradabilidad de los aceites comerciales parafínicos disminuye con la viscosidad. Este cambio de comportamiento puede explicarse considerando las diferencias de composición de los FAILs y las bases comerciales.

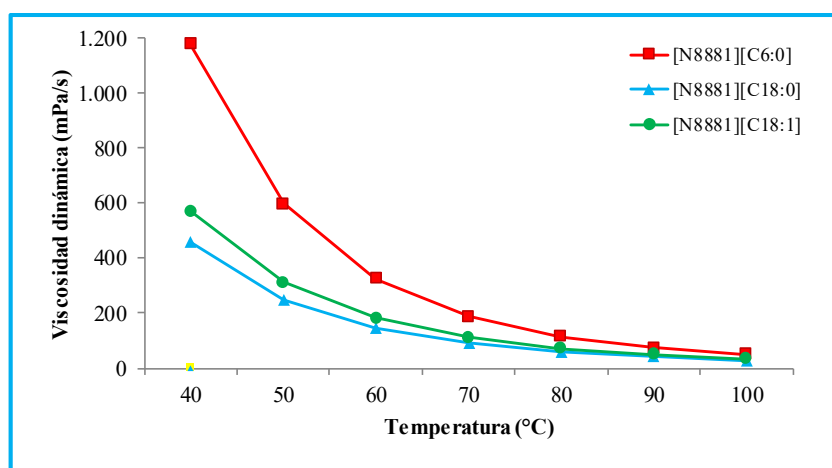


Ilustración 35: Variación de la viscosidad de los FAILs en función del aumento de la temperatura.

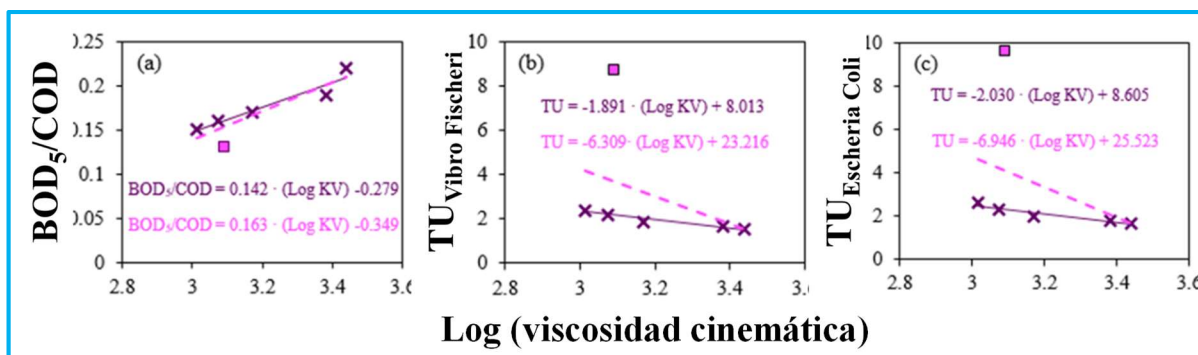


Ilustración 36: Índice de Biodegradabilidad (a), toxicidad Vibro Fischeri (b) y toxicidad Escheria Coli (c) en función de la viscosidad para FAILs saturados (x) e insaturado (■).

2.3.7.- Caracterización físico-química: índice de viscosidad.

2.3.7.1.- Estudio del índice de viscosidad.

Los valores del índice de viscosidad varían entre 92 y 102 (ver tabla 13) similares a los valores que presentarían aceites minerales tradicionales comercializados en la industria y relativamente lejos de los aceites industriales sintéticos. Cuanto mayor valor tengan, menos influencia tendrá la temperatura de trabajo en su viscosidad.

2.3.7.2.- Biodegradabilidad y toxicidad en función del índice de viscosidad.

El índice de biodegradabilidad (BOD₅/COD) es una función decreciente del índice de viscosidad presentando una tendencia casi lineal salvo en el FAIL metiltrioctilamonio caproato ([N_{8,8,8,1}][C_{6:0}]). El comportamiento del IL sintetizado

a partir del ácido graso natural hexanoico puede deberse a la existencia de algunas impurezas que hace que su índice de viscosidad sea superior al esperado.

En cuanto la toxicidad (unidades tóxicas –TU–), esta aumenta a medida que aumenta el logaritmo del índice de viscosidad para ambas bacterias mostrándose una relación lineal excluyéndose, como en apartados anteriores, el FAIL metiltrioctilamonio oleato ($[N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]$) debido a la presencia de impurezas que presenta la menor pureza del precursor.

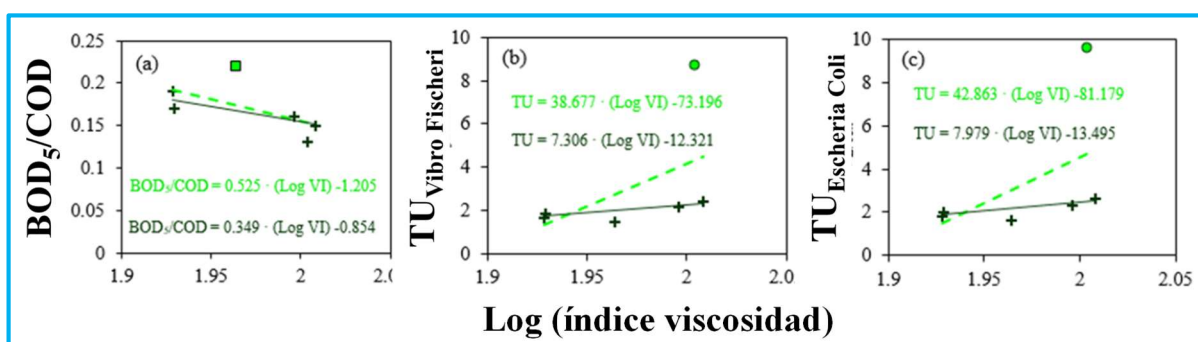


Ilustración 37: Índice de Biodegradabilidad (a), toxicidad Vibro Fischeri (b) y toxicidad Escheria Coli (c) en función del índice de viscosidad para $[N_{8,8,8,1}][C_{6:0}]$ (■), $[N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]$ (●) y $[N_{8,8,8,1}][C_{18:0}]$ (+).

2.3.8.- Caracterización físico-química: índice de refracción.

El índice de refracción, de acuerdo a los valores mostrados en la tabla 14, disminuye con el aumento de la longitud de la cadena alquílica del anión en el caso de los FAILs saturados excepto, al igual que ocurre con la mayoría de las propiedades estudiadas, en el caso del FAIL saturado ($[N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]$).

Tabla 14: Valores del índice de refracción y solubilidad para los nuevos FAILs.

Líquido iónico	Índice de refracción	Solubilidad a 30 °C (g_{FAIL}/mL de H_2O)
$[N_{8,8,8,1}][C_{6:0}]$	1.4750 ± 0.0001	$2.80 \cdot 10^{-3} \pm 8.5 \cdot 10^{-3}$
$[N_{8,8,8,1}][C_{18:0}]$	1.4620 ± 0.0001	$1.34 \cdot 10^{-3} \pm 2.3 \cdot 10^{-3}$
$[N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]$	1.4683 ± 0.0007	$1.30 \cdot 10^{-3} \pm 6 \cdot 10^{-3}$

El índice de biodegradabilidad (BOD_5/COD) aumenta con el índice de refracción manteniendo una buena relación lineal para los FAILs saturados

mientras que dicha correlación empeora con el FAIL insaturado debido quizás a la presencia del doble enlace que le hace menos propenso a degradarse biológicamente. Esta particularidad contrasta con los resultados expuestos por Haus *et al* [19] que contrastaron que la biodegradabilidad de los aceites base parafínicos minerales comerciales disminuía con el índice de refracción.

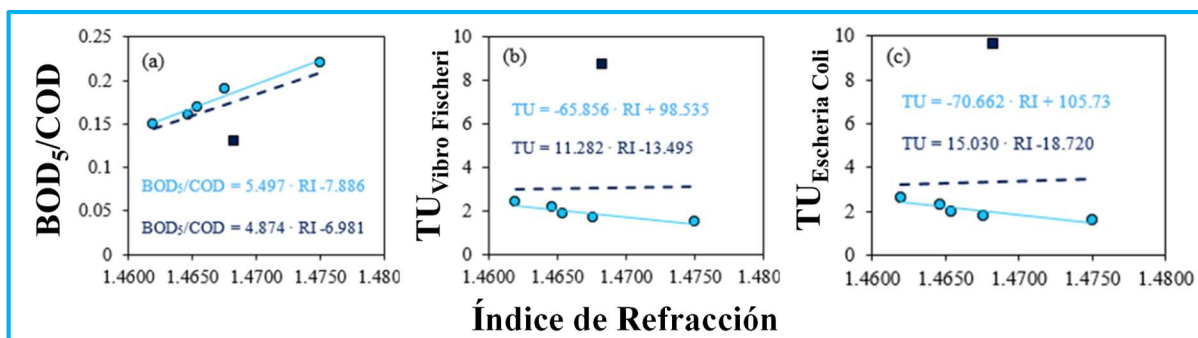


Ilustración 38: Índice de Biodegradabilidad (a), toxicidad Vibrio Fischeri (b) y toxicidad Escheria Coli (c) en función del índice de refracción para FAILs saturados (●) e insaturado (■).

Por otra parte, la toxicidad (unidades tóxicas –TU–) disminuye con el aumento del índice de refracción y la relación puede considerarse casi lineal para los FAILs saturados mientras que para el no saturado la linealidad no se mantiene pudiendo explicarse esta situación por: primero, la existencia de un doble enlace en la estructura, lo que provoca un aumento significativo de la toxicidad y, segundo, la presencia de impurezas debido a la menor pureza del ácido precursor.

Estos resultados se pueden interpretar como que la biodegradabilidad es fácilmente predecible mediante el índice de refracción pero, sin embargo, solo sirve como indicador de la toxicidad.

2.3.9.- Solubilidad.

De acuerdo a los valores mostrados en la tabla 14, el índice de biodegradabilidad (BOD₅/COD) aumenta con el aumento de la solubilidad en agua mientras que, por el contrario, la toxicidad (unidades tóxicas –TU–) disminuye. Cabe señalar que una disminución en la longitud de la cadena alquilo provoca un aumento de la hidrofilia aumentando así la solubilidad en el agua. Queda patente la linealidad entre el índice de biodegradabilidad y la solubilidad así como la casi

linealidad para la toxicidad, excluyendo de este comportamiento al FAIL no saturado debido a su doble enlace.

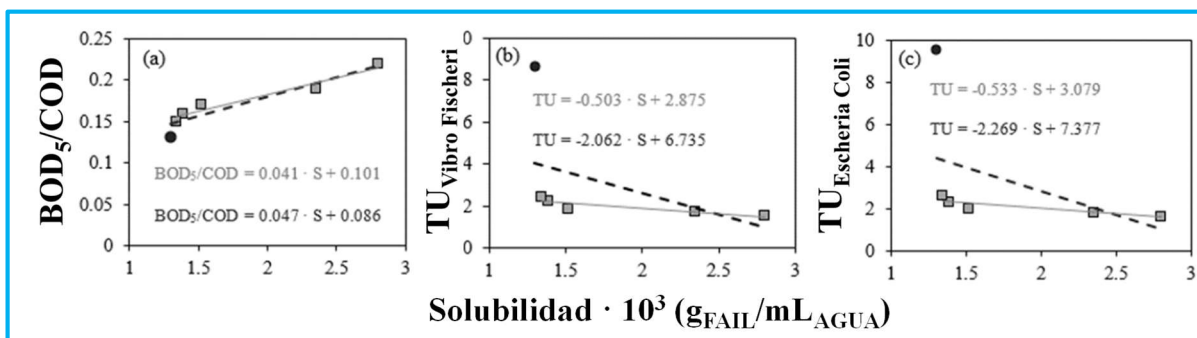


Ilustración 39: Índice de Biodegradabilidad (a), toxicidad Vibro Fischeri (b) y toxicidad Escheria Coli (c) en función de la solubilidad para FAILs saturados (■) e insaturado (●).

2.4.- CONCLUSIONES.

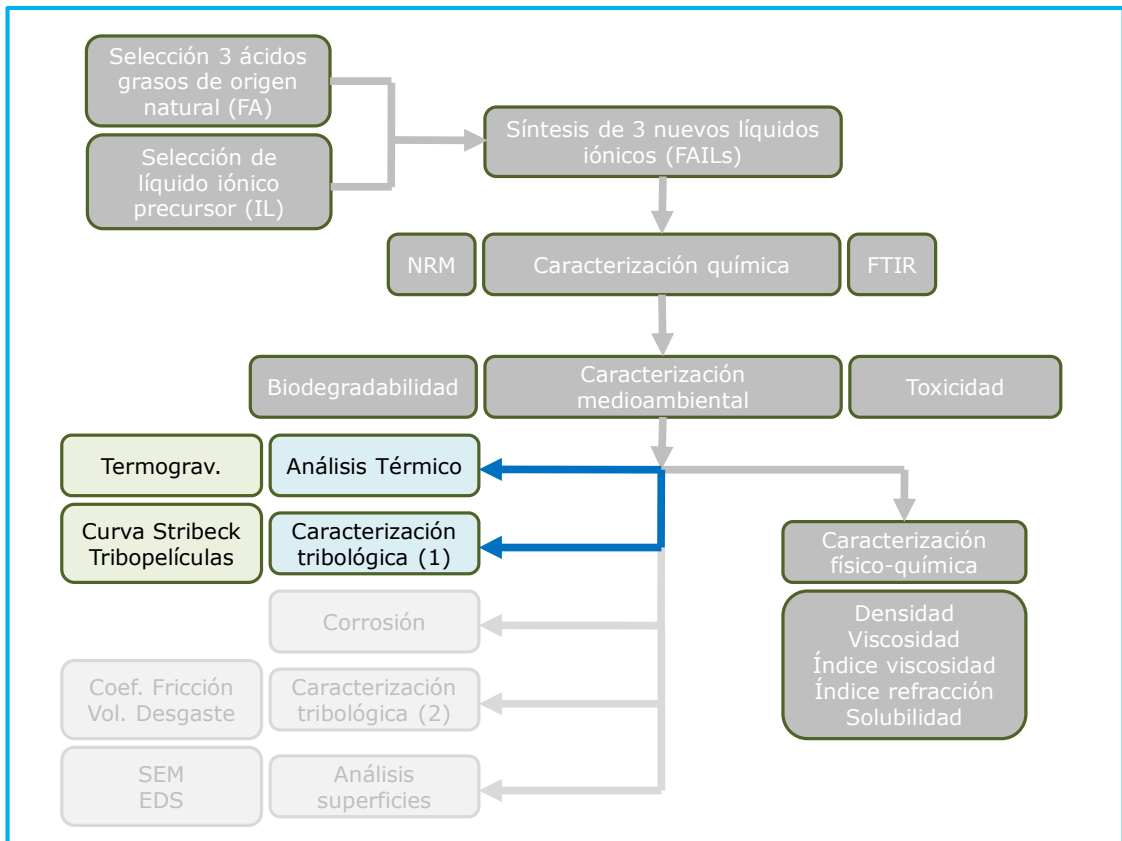
Existe una clara división en las propiedades estudiadas entre los FAILs saturados (Metiltrioctilamonio caproato $[N_{8,8,8,1}][C_{6:0}]$ y Metiltrioctilamonio estearato $[N_{8,8,8,1}][C_{18:0}]$) y el no saturado (Metiltrioctilamonio oleato $[N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]$) debido a los ácidos grasos naturales como precursores de los aniones. De los resultados obtenidos se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- El índice de biodegradabilidad de los FAILs saturados aumenta con el aumento de la viscosidad, el índice de refracción y la solubilidad en agua manteniéndose una buena relación lineal entre los mismos.
- La unidades tóxicas (TU), para ambas bacterias estudiadas, disminuyeron con el aumento de la viscosidad.
- Otras propiedades físicas, incluido el índice de refracción, la densidad, la solubilidad en agua, solo pueden servir como indicadores para estimar la toxicidad.
- La presencia de un doble enlace en la estructura del FAIL no saturado modifica sus propiedades implicando un empeoramiento significativo en la dependencia lineal entre propiedades ambientales y físicas.

2.5.- BIBLIOGRAFÍA.

- 1 Madanhire, I. y Mbohwa, C. *Mitigating Environmental Impact of Petroleum Lubricants*: Springer International Publishing. 2016.
- 2 Stark, A., Behrend, P., Braun, O., Müller, A., Ranke, J., Ondruschka, B. y Jastorff, B. Purity specification methods for ionic liquids. *Green Chem.* 2008. Pág. 1152.
- 3 Wilkes, J.S. y Zaworotko, M.J. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992. Pág. 965–967.
- 4 Wasserscheid, P. y Keim, W. Ionic Liquids - New "Solutions" for Transition Metal Catalysis. *Angew. Chem. Int.* 2000. Pág. 3772.
- 5 Battez, A.H., Rivera, N., Blanco, D., Oluengo, P., Viesca, J.L. y González, R. Physicochemical tribology and tribofilm formation properties of the octanoate-, laurate- and palmitate-anion based ionic liquids as potential lubricant additives. *J Mol. Liq.* 2019.04.050.
- 6 Oluengo, P., Blanco, D., Viesca, J.L., Diaz, M. y Battez, A.H. Environmental properties of phosphonium, imidazolium and ammonium cation-based ionic liquids as potential lubrication additives. *J Mol. Liq.* 2018.10.106.
- 7 Oliveira, M.V.S., Vidal, V.T., Melo, C.M. de Miranda, R.C.M., Soares, C.N.F., Coutinho, J.P.A. et al. (Eco)toxicity and biodegradability of protonic ionic liquids. *Chemosphere.* 2015.11.016.
- 8 Thomsom, K.C., Wadhia, K. y Loibner, A.P. *Environmental toxicity testing*. 1st edition, Blackwell publishing, CRC Press, Uk. 2005.
- 9 Oliveira, M.V.S., Vidal, V.T., Melo, C.M. de Miranda, R.C.M., Soares, C.N.F., Coutinho, J.P.A. et al. (Eco)toxicity and biodegradability of protonic ionic liquids. *Chemosphere.* 2015.11.016.
- 10 Hernández, A., Rivera, N., Faes, J., Blanco, D., Viesca, J.L., García, A. y González, R. Comportamiento tribológico de líquidos iónicos derivados de ácidos grasos. XIII Congreso Nacional de Ingeniería Mecánica. 2021.
- 11 Khan, A., Gusain, R. y Khatri, O.P. Organophosphate anion based low viscosity ionic liquids as oil-miscible additives for lubrication enhancement. *Journal of Molecular Liquids.* 272 (2018) 430-438.
- 12 Socrates, G. *Infrared Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*. 3rd edition. Wiley: New York, NY, 2001.

- 13 Cheah, H., Yuen May, C., Zakaria, Z. y Daik, R. 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.
- 14 Metcalf and Eddy. *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*, 4th. Ed. McGraw- Hill Inc. New York. USA. 2003.
- 15 Gusain, R., Panda, S., Bakshi, P.S., Gardas, R.L. y Khatri, O.P. Thermophysical properties of triocylalkylammonium bis (salicylate) biorate ionic liquids: effect of alkyl chain length. *J. Mol. Liq.* 269. 540-546. 2018.
- 16 Saurin, N., Minami, I., Sanes, J. y Bermudez, M. D. Study of the effect of tribo-materials and surface finish on the lubricant performance of new halogen-free ionic liquids. *Appl. Surf. Sci.* 366, 464-474. 2016.
- 17 Reeves, C.J., Menezes, P.L., Jen, T.C. y Lovell, M.R. The influence of fatty acids on tribological and thermal properties of natural opils as sustainable biolubricants. *Tribol. Int.* 90. 123-134.2015.
- 18 Haus, F., Junter, G.A. y German, J. Viscosity properties of mineral paraffinic base oils as a key factor in their primary biodegradability. *Biodegradation*. 2000;11(6):365. doi:10.1023/a:1011672016757.
- 19 Haus, F., German, J. y Junter, G.A. Primary biodegradability of mineral base oils in relation to their chemical and physical characteristics. *Chemosphere*. 2001;45(6):983-90. doi:10.1016/S0045-6535(01)00027-3.



3.- Análisis térmico y propiedades tribológicas.

3.1.- INTRODUCCIÓN.

Se puede considerar que el primer trabajo que caracterizó a los ILs con propiedades lubricantes se publicó en 2001 [1]. Desde entonces, el interés científico por los ILs en el campo de la lubricación se ha incrementado publicándose numerosos artículos [2, 3, 4, 5] que demuestran que los ILs tienen muy buenas propiedades lubricantes.

Algunos autores han identificado que los mecanismos de acción de los ILs en la lubricación están asociados a su capacidad de reaccionar con las superficies a las que lubrican formando tribopelículas, las cuales reducen la fricción y/o el desgaste [6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18].

Como se ha ido desarrollando a lo largo de los capítulos anteriores, actualmente los lubricantes requieren, además de un buen comportamiento tribológico, ser capaces de minimizar su impacto medioambiental [19]. Por esta razón se están sintetizando nuevos ILs libres de halógenos, grupos aromáticos o metales en su estructura química. Un enfoque en esta dirección son los FAILs a estudio en este trabajo que presentan una baja toxicidad y una moderada biodegradabilidad [20] como se constató en el capítulo anterior.

En trabajos anteriores de grupos diferentes de investigación, los ILs con aniones derivados de ácidos grasos se emplearon como lubricantes puros o como aditivos de aceites sintéticos (éster) [21, 22, 23, 24], lo que condujo a la formación de tribopelículas en las superficies de acero de los pares tribológicos. Además, los coeficientes de fricción y de desgaste se redujeron en un 60% y 28%, respectivamente, cuando se adiciono el éster con un 2% en peso del IL [22] y hasta un 65% y 33%, respectivamente, cuando se emplearon líquidos iónicos puros como lubricantes [24].

En este capítulo se estudia el comportamiento lubricante (formación de tribopelículas y el coeficiente de tracción frente a curvas de velocidad media de arrastre) de los tres FAILs sintetizados. Además, también se determinará la estabilidad térmica para complementar las características físico-químicas y ambientales estudiadas previamente [20, 25]. El objetivo final de este capítulo es

disponer de una caracterización lo más completa posible para emplear estos FAILs en lubricantes (puros o aditivos) más respetuosos con el medio ambiente.

3.2.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.2.1.- Productos químicos empleados para limpieza.

En la caracterización tribológica, para limpiar las superficies metálicas sobre las que ensayar los FAILs, junto con un baño ultrasónico de 10 minutos, se empleó **heptano** (para la determinación de la curva de Stribeck) por sus buenas propiedades como disolvente y **éter** (para la determinación de la tribopelícula) y se enjuagaron con **etanol**. Las probetas se secaron finalmente con aire caliente.

Tabla 15: Productos químicos empleados para limpieza de superficies.

NOMBRE COMÚN	NOMBRE IUPAC	FÓRMULA MOLECULAR
-	Heptano	C ₇ H ₁₆
Éter	Éter de petróleo (bencina)	C ₂ H _{2n+2}
Alcohol etílico	Etanol	C ₂ H ₅ OH

3.2.2.- Caracterización térmica.

3.2.1.- Estabilidad térmica.

Puesto que generalmente los lubricantes, en sus ciclos de trabajo, sufren variaciones de temperatura, su composición química y su estructura puede modificarse con estas variaciones. Estas modificaciones pueden estudiarse midiendo la variación de masa de una muestra, en atmósfera controlada, lo que permite identificar si la muestra se descompone o reacciona con otros componentes. A tal efecto, es pertinente realizar un **análisis termogravimétrico** (TGA) de los nuevos FAILs para valorar su estabilidad térmica y, consecuentemente, posibles aplicaciones como lubricantes

Para valorar la estabilidad térmica se empleó una muestra de 6 mg de cada FAIL en un analizador termogravimétrico SDT Q600 TA que permite exploraciones

dinámicas, desde la temperatura ambiente hasta los 600 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. La atmósfera se mantiene controlada mediante un flujo de oxígeno de 50 mL/min.



Ilustración 40:
Analizador TGA.



Ilustración 41: Analizador DSC.

3.2.2.- Punto de fusión.

Para una caracterización térmica más completa de los FAILs se les sometió a estudio para determinar el punto de fusión mediante análisis de **calorimetría diferencial de barrido** (DSC) que permite el registro de la diferencia del cambio de entalpía de la muestra y un material inerte de referencia cuando estos se calientan de forma independiente mediante la medición directa del flujo de calor para mantener las temperaturas constantes.

Para calcular el punto de fusión se empleó un analizador DSC Mettler Toledo 822 que permite estudios con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min y una precisión de temperatura de ± 0.2 °C.

3.2.3.- **Caracterización tribológica.**

3.2.3.1.- Determinación curvas Stribeck.

La caracterización, para cada FAIL, de su curva de Stribeck es clave para poder estudiar los diferentes regímenes de lubricación de cada una de las muestras trabajando como lubricante.

Para el estudio se empleó un tribómetro «Mini Traction Machine» (MTM), del fabricante «PCS Instruments», con una configuración de bola-disco (datos generales en tabla 16). El ensayo parte de una muestra de 10 mL de cada FAIL y, durante sesenta minutos, se pone en contacto la bola de acero con un disco del mismo material cubierto por la muestra de aceite a ensayar para lubricar el contacto. Las medidas se realizaron a 40 °C, 60 °C, 80 °C y 100 °C, bajo una carga de 30 N (equivalente a una presión de contacto media de 0.64 GPa), con una velocidad media de arrastre entre 2500 mm/s y 10 mm/s (en escalones de 100 mm/s desde 2500 mm/s a 100 mm/s y escalones de 10 mm/s desde 100 mm/s a 10 mm/s) y una relación de rodadura deslizamiento (SSR) del 50%.

Considerando u_b la velocidad de la bola y u_d la velocidad del disco, para estos ensayos la velocidad media de arrastre se calculó como $(u_b + u_d)/2$, la velocidad de deslizamiento se calculó como $u_d - u_b$ y la relación de rodadura deslizamiento:

$$SSR (\%) = 2 \cdot \frac{u_d - u_b}{u_d + u_b} \cdot 100$$

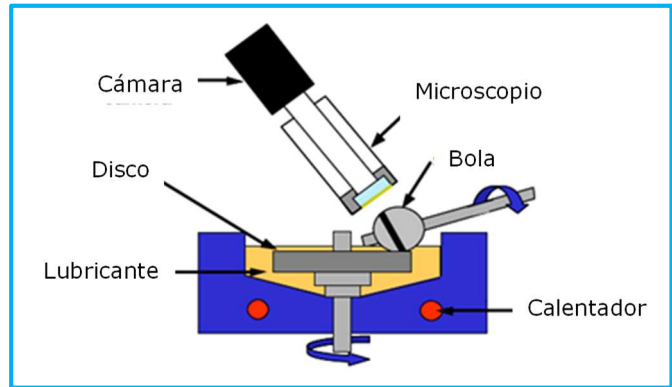
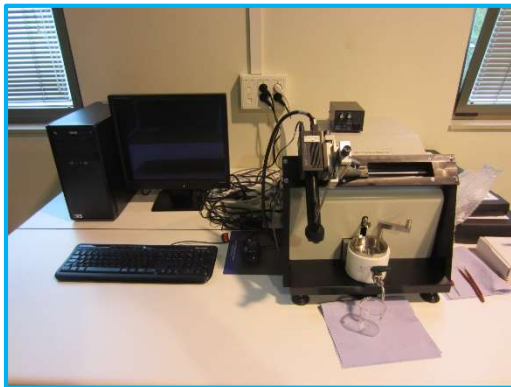


Ilustración 42: Tribómetro configurado para curva de Stribeck.

Tabla 16: Características de las probetas empleadas en la caracterización tribológica.

Elemento	Diámetro	Material	Dureza	Rugosidad
Bola	19.05 mm	AISI 52100	820-920 HV	Ra < 0.02 μm
Disco	40.00 mm	AISI 52100	720-780 HV	Ra < 0.02 μm

La resistencia de contacto eléctrico (ECR) también se registró simultáneamente durante estos ensayos.

3.2.3.2.- Película superficial protectora (tribopelícula).

Para medir la tribopelícula se emplean las mismas probetas que para la determinación de la curva de Stribeck y el mismo tribómetro (MTM) cambiando ligeramente la configuración, lo que permite realizar pruebas por medio de interferometría óptica, lo que permite realizar ensayos en condiciones de movimiento rodante/deslizante.

El ensayo parte de una muestra de 10 mL de cada FAIL, durante sesenta minutos, tomándose las medidas a 100 °C, bajo una carga de 50 N (equivalente a una presión de contacto media de 0.75 GPa), con una velocidad media de arrastre entre 2500 mm/s y 150 mm/s y una relación de rodadura deslizamiento (SSR) del 50%.

Los ensayos se detienen de forma periódica y la bola se coloca contra un disco de vidrio con capas de sílice y cromo, e iluminado por una fuente de luz blanca, se obtiene una imagen de interferencia que puede ser analizada para medir el espesor de la película.

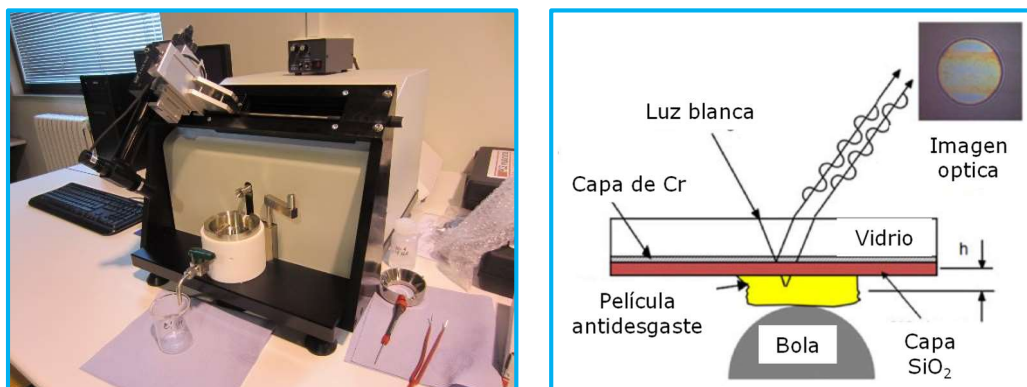


Ilustración 43: Tribómetro configurado para tribocapa.

3.3.- RESULTADOS Y DISCURSIÓN.

3.3.1.- Análisis térmico.

En la ilustración 44 se representa la degradación térmica de los tres FAILs en estudio. Como puede apreciarse, su estabilidad térmica no difiere demasiado y todos ellos se degradan completamente (pérdida de masa > 90%) a temperaturas

inferiores a 300 °C. A bajas temperaturas, incluso por debajo de los 100 °C, los tres líquidos iónicos experimentan una cierta pérdida de masa, más evidente en el caso del FAIL $[N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]$. Sin embargo, esto no representa una verdadera descomposición de los nuevos líquidos iónicos, sino que es el resultado de la evaporación del agua y la descomposición del material volátil de los reactivos utilizados y el proceso de síntesis realizado [26, 27].

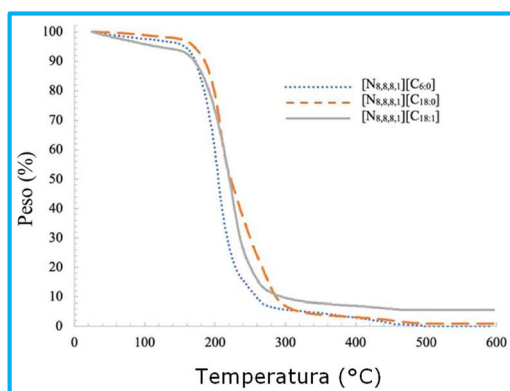


Ilustración 44: Análisis térmico de los FAILs en atmósfera de O₂.

En la tabla 17 se muestra la temperatura de descomposición inicial (T_{onset}) de los FAILs, determinada como el punto de intersección de la línea de base inicial y la tangente a la curva TGA en el punto de máxima pendiente; las diferentes temperaturas características de pérdida de masa ($T_{10\%}$, $T_{20\%}$ y $T_{50\%}$), así como la temperatura de degradación final (T_{offset}), se determinan como el punto de intersección de la línea de masa final y la tangente de la curva TGA en el punto de máxima pendiente.

Tabla 17: Temperatura de descomposición de los nuevos FAILs.

Líquido iónico	Temperaturas de referencia (°C)				
	T_{onset}	$T_{10\%}$	$T_{20\%}$	$T_{50\%}$	T_{offset}
$[N_{8,8,8,1}][C_{6:0}]$	179.6	171.9	187.4	204.6	232.1
$[N_{8,8,8,1}][C_{18:0}]$	190.4	183.3	198.1	221.6	258.9
$[N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]$	181.3	170.3	190.0	220.5	253.7

Analizando la influencia de la longitud de la cadena alquílica del anión sobre la estabilidad térmica de los líquidos iónicos en estudio se observa que el T_{onset} es de 190.4 °C para el FAIL de cadena más larga ($[N_{8,8,8,1}][C_{18:0}]$) y el FAIL de cadena

corta ($[N_{8,8,8,1}][C_{6:0}]$) tiene un T_{onset} de 179.6 °C ligeramente inferior y esta diferencia se mantiene a medida que aumenta la temperatura. Esta conclusión concuerda con los resultados obtenidos en un trabajo previo [28], realizado dentro del grupo LuSuTec, donde la estabilidad térmica de otros dos FAIL ($[N_{6,6,6,6}][C_{16:0}]$ y $[N_{6,6,6,6}][C_{8:0}]$) estaba en la misma sintonía.

Sin embargo, no fue posible encontrar una relación clara entre la estabilidad térmica y la longitud de la cadena alquílica del anión en otros trabajos de investigación [23, 24].

Por otro lado, los líquidos iónicos "tradicionales" (no sintetizados a partir de ácidos grasos) tienen valores de T_{onset} más altos [22, 29]. Cabe señalar que, en estos casos, la diferente estabilidad térmica de los líquidos iónicos no solo depende de las diferentes estructuras químicas del anión, sino también del catión [30, 31, 32]. Analizando el efecto del doble enlace de la estructura química del anión en el FAIL $[N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]$ sus valores de descomposición térmica fueron inferiores al FAIL sin doble enlace y misma longitud de cadena alquílica ($[N_{8,8,8,1}][C_{18:0}]$); la presencia del doble enlace disminuye la estabilidad térmica del FAIL.

Analizando la curva TGA (ilustración 44) a altas temperaturas (incluso de 600 °C) se observa que el $[N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]$ no se degrada completamente. Esto probablemente se deba a la presencia de impurezas metálicas (Arsenio, cadmio y mercurio) en el anión precursor utilizado en su formulación original y que no se degradan.

3.3.2.- Análisis tribológico.

3.3.2.1.- Curvas de Stribeck.

Las ilustraciones 45, 46, 47 y 48 muestra los valores del coeficiente de tracción frente a la velocidad media de arrastre (curvas de Stribeck), así como la resistencia de contacto eléctrico frente a la velocidad media de arrastre, de los tres FAIL a estudio a temperaturas de ensayo de 40°C, 60°C, 80°C y 100°C.

Como puede observarse de los resultados obtenidos, todos los FAILs exhibieron un comportamiento similar para la temperatura más baja ensayada con ellos (a 40 °C), con valores de coeficiente de tracción bajos aún a bajas

velocidades, donde la mayor viscosidad de los FAILs a esta temperatura permite un espesor suficiente de película lubricante la cual permite lograr una separación suficiente de las superficies que impide el contacto metal-metal.

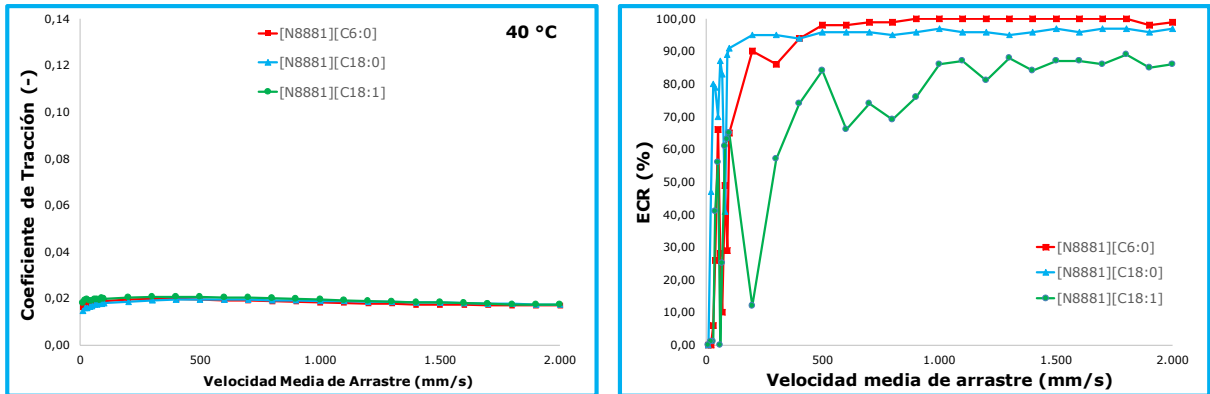


Ilustración 45: Coeficiente de tracción y resistencia de contacto eléctrica para los FAILs a estudio (40 °C).

Los FAILs [N_{8,8,8,1}][C_{6:0}] y [N_{8,8,8,1}][C_{18:0}] presentaron coeficientes de tracción similares a 60 °C para las diferentes velocidades ensayadas con ellos, mientras que, por el contrario, el FAIL [N_{8,8,8,1}][C_{18:1}] presentó un comportamiento ligeramente diferente. Para el FAIL [N_{8,8,8,1}][C_{18:1}] se pueden observar mayores valores de fricción a menores velocidades no alcanzando el régimen elastohidrodinámico hasta velocidades de 300 mm/s. En contraposición, los otros dos FAILs estudiados logran este régimen a más bajas velocidades.

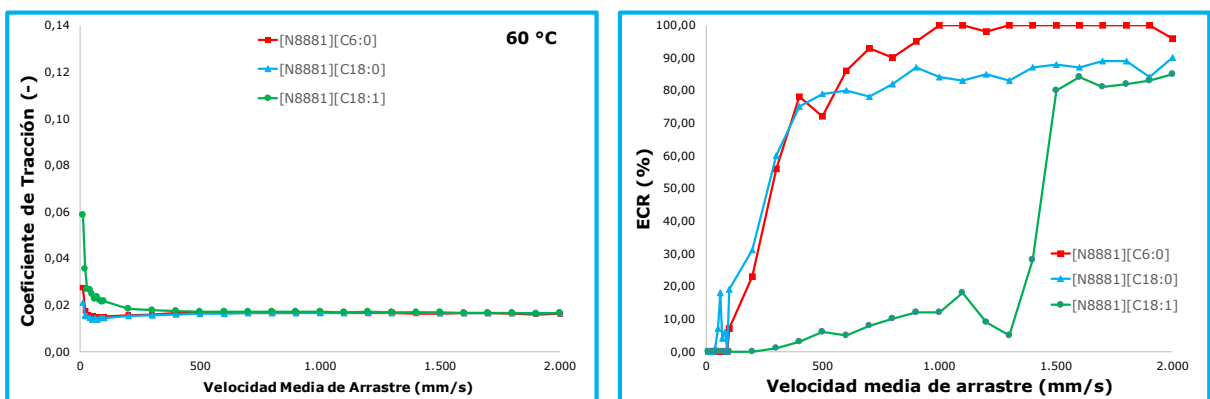


Ilustración 46: Coeficiente de tracción y resistencia de contacto eléctrica para los FAILs a estudio (60 °C).

Los resultados anteriores concuerdan con el comportamiento ECR obtenido a esta temperatura, aunque el FAIL [N_{8,8,8,1}][C_{18:1}] muestra valores sorprendentemente

bajos de ECR frente a los otros dos FAILs. El diferente comportamiento de este FAIL, especialmente frente a la IL $[N_{8,8,8,1}][C_{18:0}]$, podría estar relacionado con la existencia de un doble enlace en la estructura química del anión y su relación con las propiedades físicas, que influyen en el comportamiento como lubricante.

A medida que aumenta la temperatura de los ensayos (80 °C y 100 °C) se puede observar un incremento de los valores del coeficiente de tracción a velocidades más bajas. Estos resultados lógicos se deben a la reducción del espesor de película que se produce con la disminución de la viscosidad con el incremento de la temperatura.

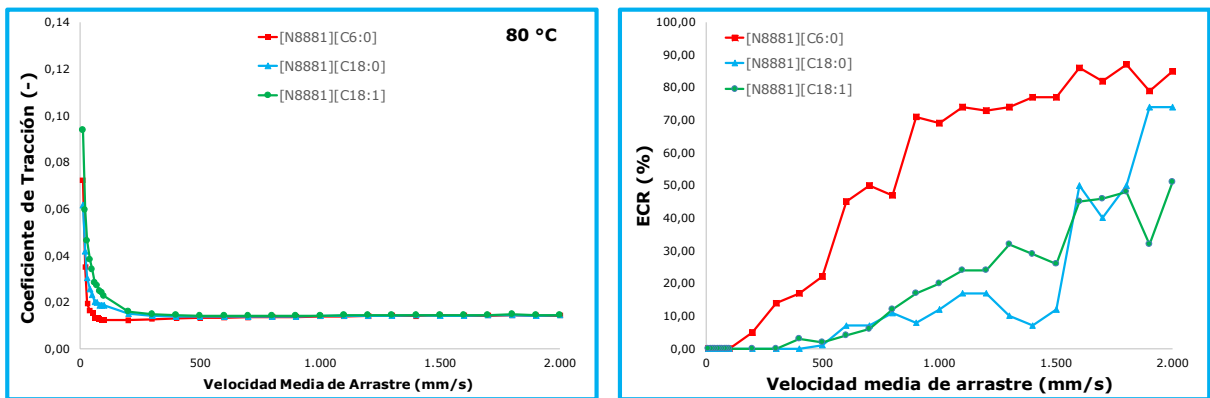


Ilustración 47: Coeficiente de tracción y resistencia de contacto eléctrica para los FAILs a estudio (80 °C).

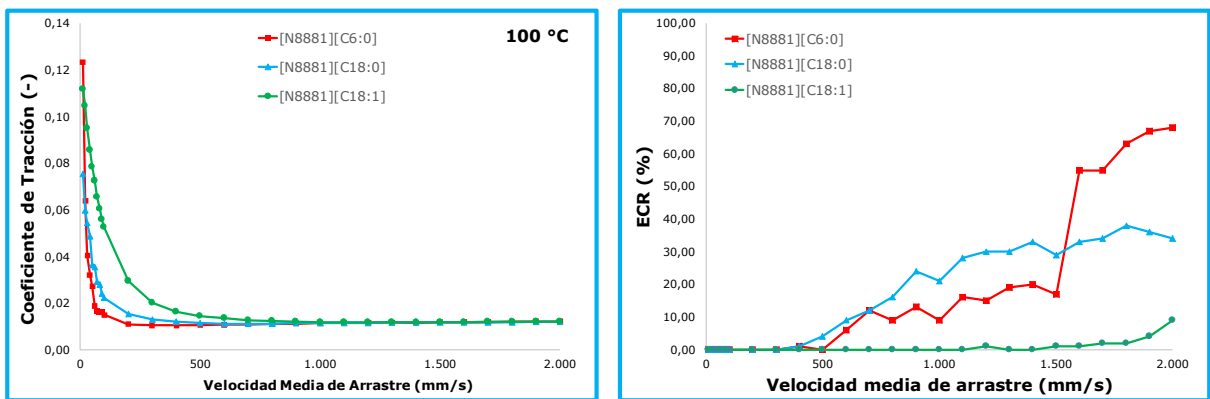


Ilustración 48: Coeficiente de tracción y resistencia de contacto eléctrica para los FAILs a estudio (100 °C).

Todos los FAILs mostraron también la transición entre regímenes de lubricación mixtos y elastohidrodinámicos a velocidades más altas a medida que aumentaba la temperatura. Este hecho fue especialmente notorio para el $[N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]$, exhibiendo los valores mas altos del coeficiente de tracción a temperaturas mal

altas y velocidades más bajas y alcanzando el régimen de lubricación elastohidrodinámica por encima de los 500 mm/s. Este comportamiento podría estar influenciado por la menor estabilidad térmica del IL a las temperaturas más altas ensayadas.

Cabe reseñar que el FAIL [N_{8,8,8,1}][C_{6:0}] muestra, a más altas temperatura de ensayo, un coeficiente de tracción más bajo y una transición de régimen de lubricación mixta a elastohidrodinámica a velocidades más bajas que las observadas para los IIs de cadena más larga. Los valores de viscosidad más altos encontrados [20] justifican el comportamiento de este IL, especialmente a las velocidades más bajas ensayadas.

Los valores de ECR obtenidos disminuyen con el aumento de la temperatura, lo que indica un empeoramiento de las condiciones de lubricación debido a un mayor contacto entre las superficies. El IL [N_{8,8,8,1}][C_{6:0}] mostró los valores más altos de ECR, especialmente a las velocidades más altas, mientras que por el contrario el IL [N_{8,8,8,1}][C_{18:1}] mostro valores relativamente bajos a 100 °C.

3.3.2.2.- Formación de tribopelículas.

La ilustración 49 muestra las imágenes de interferencia óptica durante la formación de la tribocapa en los ensayos realizados a los FAILs en estudio. Se puede observar que todas las muestras reaccionaron con la superficie de acero generando una capa superficial, la cual aumenta con el tiempo. Este resultado concuerda con trabajos previos [21] donde se constataba la formación de películas químicas sobre superficies de acero lubricadas con aniones derivados de ácidos grasos contribuyen a la reducción de la fricción y mejoran el rendimiento antidesgaste.

La evolución del grosor de las películas formadas durante los ensayos, en función del tiempo, se muestran en la Ilustración 50 donde se aprecia que todos los FAILs del estudio mostraron la formación de películas con el paso del tiempo observándose que el grosor de la película, una vez iniciada, aumenta con el paso del tiempo aunque el doble enlace del IL [N_{8,8,8,1}][C_{18:1}] parece que favorece el aumento del grosor.

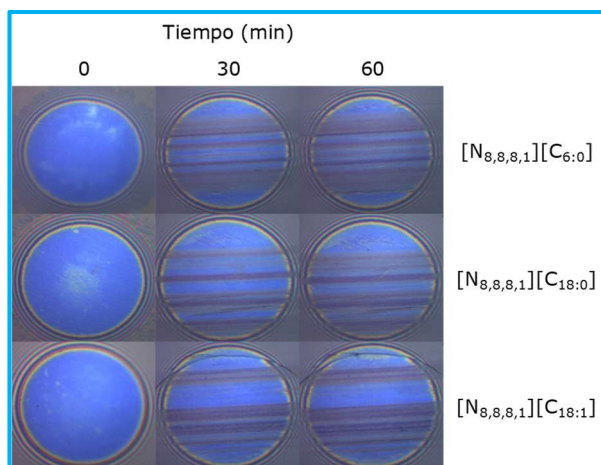


Ilustración 49: Superficie de la bola durante la formación de tribopelícula.

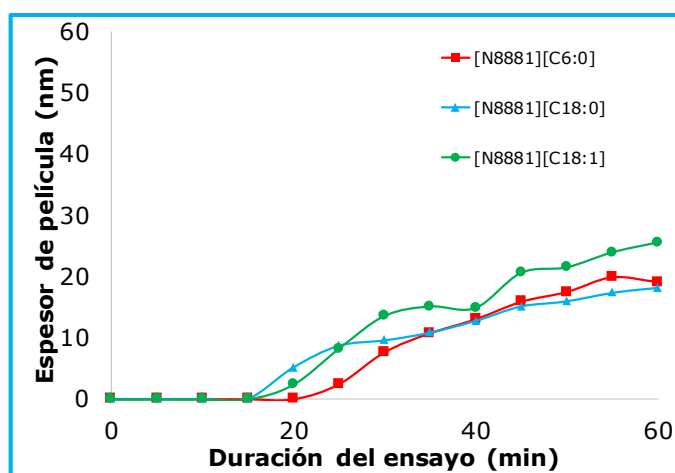


Ilustración 50: Evolución de la tribopelícula a lo largo del tiempo.

3.4.- CONCLUSIONES.

Una vez realizado el estudio de algunas de las propiedades de lubricación de los FAILs Metiltriocilamonio caproato $[N_{8,8,8,1}][C_{6:0}]$, Metiltriocilamonio estearato $[N_{8,8,8,1}][C_{18:0}]$ y Metiltriocilamonio oleato $[N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]$, así como su estabilidad térmica, podemos concluir:

- Los tres FAILs muestran una estabilidad térmica similar y todos ellos se degradan completamente (pérdida de masa > 90%) a temperaturas inferiores a los 300 °C.

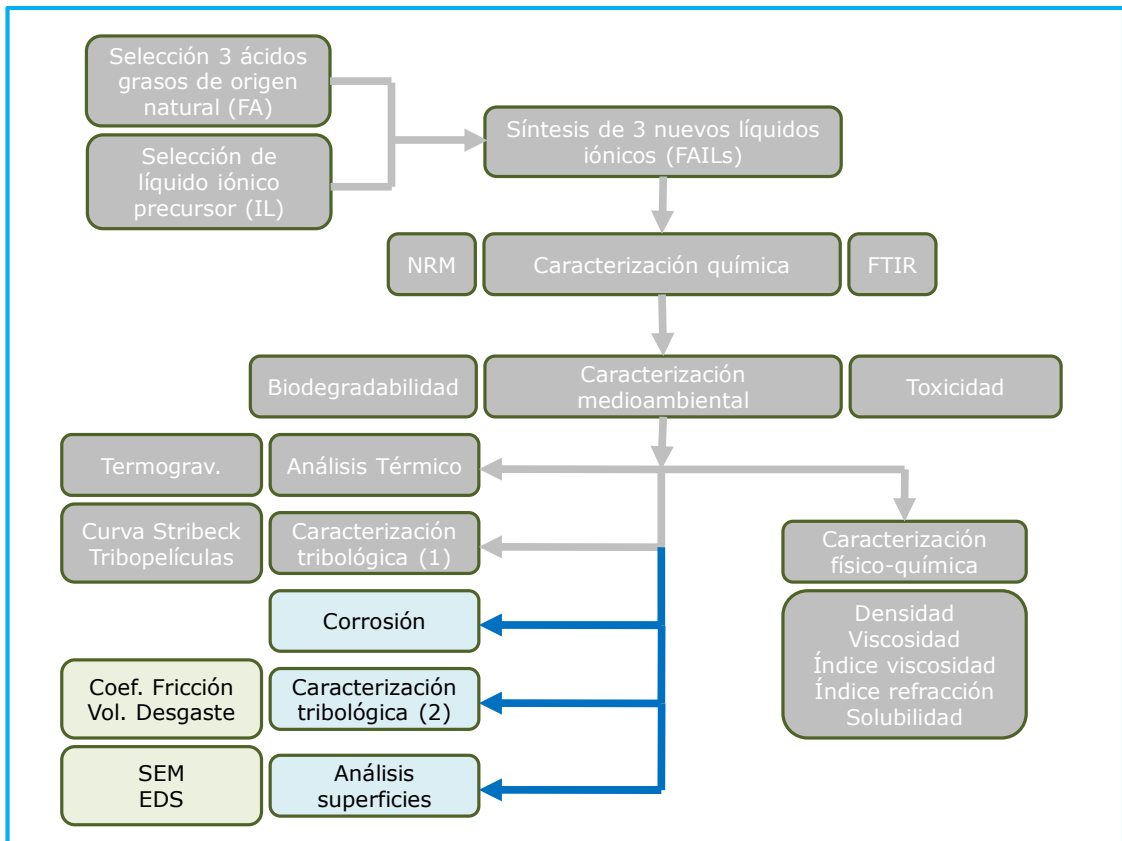
- La estabilidad térmica aumento con la cadena alquílica más larga del anión y disminuyó con la presencia del doble enlace en el anión. Así, el IL $[N_{8,8,8,1}][C_{18:0}]$ tuvo los mejores valores de estabilidad térmica.
- Los FAILs $[N_{8,8,8,1}][C_{6:0}]$ y $[N_{8,8,8,1}][C_{18:0}]$ mostraron un comportamiento de tracción (fricción) similar a bajas temperaturas (40 °C y 60 °C). Sin embargo, el FAIL $[N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]$ mostró valores de tracción más altos a bajas velocidades a medida que aumenta la temperatura. A altas temperaturas y bajas velocidades el FAIL $[N_{8,8,8,1}][C_{6:0}]$ mostró los valores de tracción más bajos.
- Todos los FAILs reaccionaron con las superficies de acero creando una tribopelícula que aumento de espesor con el paso del tiempo. Los FAILs más rápidos para la formación de película fueron los de cadena larga y la más gruesa el $[N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]$.

3.5.- BIBLIOGRAFÍA.

- 1 Ye, C., Liu, W., Chen, Y. y Yu, L. Room-temperature ionic liquids: a novel versatile lubricant. *Chem Commun* 2001:2244–5.
- 2 Minami, I. Ionic liquids in tribology. *Molecules* 2009;14:2286–305.
- 3 Bermúdez, M.D., Jiménez, A.E., Sanes, J. y Carrión, F.J. Ionic liquids as advanced lubricant fluids. *Molecules* 2009;14:2888–908.
- 4 Somers, A., Howlett, P., MacFarlane, D. y Forsyth, M. A review of ionic liquid lubricants. *Lubricants* 2013;1:3–21.
- 5 Zhou, Y. y Qu, J. Ionic liquids as lubricant additives – a review. *ACS Appl Mater Interfaces* 2017;9(4):3209–22.
- 6 Viesca, J.L., Mallada, M.T., Blanco, D., Fernández-González, A., Espina-Casado, J., González, R., *et al.* Lubrication performance of an ammonium cation-based ionic liquid used as an additive in a polar oil. *Tribol Int* 2017;116:422–30.
- 7 Otero, I., López, E.R., Reichelt, M. y Fernández, J. Friction and anti-wear properties of two tris(pentafluoroethyl) trifluorophosphate ionic liquids as neat lubricants. *Tribol Int* 2014;70:104–11.
- 8 González, R., Bartolomé, M., Blanco, D., Viesca, J.L., Fernández-González, A. y Battez, A.H. Effectiveness of phosphonium cation-based ionic liquids as lubricant additive. *Tribol Int* 2016;98:82–93.
- 9 Somers, A.E., Biddulph, S.M., Howlett, P.C., Sun, J., MacFarlane, D.R. y Forsyth, M. A comparison of phosphorus and fluorine containing IL lubricants for steel on aluminium. *Phys Chem Chem Phys* 2012;14:8224.
- 10 Jiménez, A.E. y Bermúdez, M.D. Imidazolium ionic liquids as additives of the synthetic ester propylene glycol dioleate in aluminium-steel lubrication. *Wear* 2008;265: 787–98.
- 11 Somers, A.E., Khemchandani, B., Howlett, P.C., Sun, J., Macfarlane, D.R. y Forsyth, M. Ionic liquids as antiwear additives in base oils: influence of structure on miscibility and antiwear performance for steel on aluminium. *ACS Appl Mater Interfaces* 2013;5: 11544–53.
- 12 Qu, J., Blau, P.J., Dai, S., Luo, H. y Meyer, H.M. Ionic liquids as novel lubricants and additives for diesel engine applications. *Tribol Lett* 2009;35:181–9.

- 13 Battez, A.H., González, R., Viesca, J.L., Fernández-González, A. y Hadfield, M. Lubrication of PVD coatings with ethyl-dimethyl-2-methoxyethylammonium tris (pentafluoroethyl) trifluorophosphate. *Tribol Int* 2013;58:71–8.
- 14 González, R., Battez, A.H., Viesca, J.L., Higuera-Garrido, A. y Fernández-González, A. Lubrication of DLC coatings with two tris (pentafluoroethyl) trifluorophosphate anion-based ionic liquids. *Tribol Trans* 2013;56:887–95.
- 15 Blanco, D., González, R., Battez, A.H., Viesca, J.L. y Fernández-González, A. Use of ethyl-dimethyl-2-methoxyethylammonium tris (pentafluoroethyl) trifluorophosphate as base oil additive in the lubrication of TiN PVD coating. *Tribol Int* 2011;44:645–50.
- 16 García, A., González, R., Battez, A.H., Viesca, J.L., Monge, R., Fernández-González, A. y *et al.* Ionic liquids as a neat lubricant applied to steel-steel contacts. *Tribol Int* 2014;72:42–50.
- 17 Totolin, V., Minami, I., Gabler, C. y Dorr, N. Halogen-free borate ionic liquids as novel lubricants for tribological applications. *Tribol Int* 2013;67:191–8.
- 18 Viesca, J.L., García, A., Battez, A.H., González, R., Monge, R., Fernández-González, A. y *et al.* FAP- anion ionic liquids used in the lubrication of a steel steel contact. *Tribol Lett* 2013;52:431–7.
- 19 Madanhire, I. y Mbohwa, C. Mitigating environmental impact of petroleum lubricants. Springer International Publishing; 2016.
- 20 Oulego, P., Faes, J., González, R., Viesca, J.L., Blanco, D. y Battez, A.H. Relationships between the physical properties and biodegradability and bacteria toxicity of fatty acid-based ionic liquids. *J Mol Liq* 2019;292:111451.
- 21 Gusain, R., Dhingra, S. y Khatri, O. Fatty-acid-constituted halogen-free ionic liquids as renewable friendly, and high-performance lubricant additives. *Ind Eng Chem Res* 2016;55:856–65.
- 22 Battez, A.H., Rivera, N., Blanco, D., Oulego, P., Viesca, J.L. y González, R. Physicochemical, traction and tribofilm formation properties of three octanoate-, laurate- and palmitate-anion based ionic liquids. *J Mol Liq* 2019;284:639–46.
- 23 Gusain, R. Khan, A. y Khatri, O.P. Fatty acid-derived ionic liquids as renewable lubricant additives: effect of chain length and unsaturation. *J Mol Liq* 2020;301: 112322.

- 24 Khan, A., Gusain, R., Sahai, M. y Khatri, O.P. Fatty acids-derived protic ionic liquids as lubricant additive to synthetic lube base oil for enhancement of tribological properties. *J Mol Liq* 2019;293:111444.
- 25 Blanco, D., Rivera, N., Oulego, P., Díaz, M., González, R. y Battez, A.H. Novel fatty acid anion-based ionic liquids: contact angle, surface tension, polarity fraction and spreading parameter. *J Mol Liq* 2019;288:110995.
- 26 Gusain, R., Panda, S., Bakshi, P.S., Gardas, R.L. y Khatri, O.P. Thermophysical properties of trioctylalkylammonium bis (salicylato) borate ionic liquids: effect of alkyl chain length. *J Mol Liq* 2018;269:540–6.
- 27 Yu, J., Wheelhouse, R.T., Honey, M.A. y Karodia, N. Synthesis and characterisation of novel nopyl-derived phosphonium ionic liquids. *J Mol Liq* 2020;316:113857.
- 28 Sernaglia, M., Blanco, D., Battez, A.H., Viesca, J.L., González, R. y Bartolomé, M. Two fatty acid anion-based ionic liquids - part I: physicochemical properties and tribological behavior as neat lubricants. *J Mol Liq* 2020;305:112827.
- 29 Jiao, P.C., Zhang, Y., Yuan, W.L., Tao, G.H. y Cai, H.Q. Synthesis, structure and properties of water-free pentanitratoyttrate (III) ionic liquids. *J Mol Struct* 2020;1222:128953.
- 30 Carvalho, P.J., Ventura, S.P., Batista, M.L., Schröder, B., Gonçalves, F., Esperança, J., *et al.* Understanding the impact of the central atom on the ionic liquid behavior: phosphonium vs ammonium cations. *J Chem Phys* 2014;140:064505.
- 31 Tsunashima, K., Niwa, E., Kodama, S., Sugiya, M. y Ono, Y. Thermal and transport properties of ionic liquids based on benzyl-substituted phosphonium cations. *J Phys Chem* 2009;113:15870–4.
- 32 Khan, A., Yasa, S.R., Gusain, R. y Khatri, O.P. Oil-miscible, halogen-free, and surface-active lauryl sulphate-derived ionic liquids for enhancement of tribological properties. *J Mol Liq* 2020;318:114005.



4.- Comportamiento frente a la corrosión, el desgaste y la fricción.

4.1.- INTRODUCCIÓN.

Debido al alto coste de los líquidos iónicos, la mayoría de los estudios relacionados con su uso en la lubricación se han centrado en el empleo de los ILs como aditivos, especialmente los ILs basados en cationes de amonio y fosfonio debido a su buena solubilidad en aceites base comunes [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13]. Sin embargo, el uso de ILs como lubricantes podría proponerse en pares tribológicos en condiciones de trabajo extremas, como alta temperatura, alta carga, alto vacío, ambiente corrosivo y aplicaciones a baja presión, en las que los lubricantes tradicionales no trabajen de una forma adecuada [10, 14, 15, 16, 17].

Por otro lado, el contacto acero-acero ha sido la pareja de materiales mas empleada en los estudios mencionados, probablemente debido al uso tan extendido del acero en la industria [18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25]. Sin embargo, otros materiales empleados en aplicaciones de ingeniería, como aluminio, silicio, titanio, cobre, cerámica y otros recubrimientos, también se están probando bajo lubricación de ILs [26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39].

En base a lo anterior, y continuando con la línea de investigación de LuSuTec, parece oportuno realizar ensayos tribológicos con los nuevos FAILs sobre pares de materiales diferentes (acero-acero, acero-aluminio [aleación], acero-bronce, acero-hierro fundido y acero-carburo de tungsteno) [40]

4.2.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

4.2.1.- Productos químicos empleados para la limpieza de probetas.

En el estudio de corrosión, para limpiar las superficies metálicas sobre las que ensayar los FAILs, junto con un baño ultrasónico de 10 minutos, se empleó **heptano** (ver tabla 15) por sus buenas propiedades como disolvente y se eliminaron los posibles restos secando las superficies con aire seco en cada uno de los procesos que fue necesario.

4.2.2.- Probetas metálicas empleadas en los ensayos.

Para la realización de los diferentes ensayos de caracterización frente a la corrosión, desgaste y la fricción, empleando como lubricante los nuevos FAILs sintetizados durante este estudio, se eligen cinco materiales diferentes para generar las probetas (discos de 10 mm de diámetro y 3 mm de espesor) de acuerdo a lo indicado en la tabla 18.

Tabla 18: Material de las probetas empleadas en los ensayos.

Material	Rugosidad superficial	Dureza
	Ra (μm)	
Acero inoxidable AISI 52100	< 0.018	225 HV _{0.1}
Aluminio 6082 T6	< 0.025	116 HV _{0.1}
Bronce PB1 BS 1400	< 0.027	219 HV _{0.1}
Carburo Tungsteno WC6Co	< 0.022	1843 HV _{0.3}
Hierro fundido BS1452 240	< 0.053	225 HV _{0.1}

La composición química de los materiales de las probetas empleadas en los ensayos puede encontrarse en la tabla 19.

Tabla 19: Composición química del material de las probetas.

Material	Composición química (5)
Acero inoxidable AISI 52100	C: 0.93-1.05; Mn: 0.25-0.45; P: 0.015; Si: 0.15-0.35; Ni: 0.25; Cr: 1.35-1.60; Cu: 0.30; Mo: 0.10.
Aluminio 6082 T6	Mn: 0.40-1.00, Fe: 0.0-0.50, Mg: 0.60-1.20, Si: 0.70-1.30; Cu: 0.0-0.10; Zn: 0.0-0.20; Ti: 0.0-0.10; Cr: 0.0-0.25; Al: equilibrado.
Bronce PB1 BS 1400	Sn: 10-12; Zn: 0.05; Ni: 0.10; Pb: 0.25; P: 0.5-1.2; Al 0.005; Fe: 0.10; Cu: equilibrado.
Carburo Tungsteno WC6Co	WC: 94; Co: 6.
Hierro fundido BS1452 240	C: 2.90-3.65; Si: 1.80-2.90; Mn: 0.40-0.70; S: 0.10; P: 0.30; Fe: equilibrado

Las propiedades humectantes de los FAILs pueden encontrarse en estudios previos realizados por el grupo LuSuTec [41].

4.2.3.- Estudio de corrosión.

Conocer el potencial corrosivo de los nuevos FAILs es crucial para valorar su potencial uso como lubricantes.

Para conocer la corrosión sobre los diferentes materiales (probetas indicadas en la tabla 18) se depositaron 5 μ L de cada FAIL sobre cada una de las superficies de las diferentes probetas y se expusieron estas al aire, a una temperatura ambiente, con una humedad relativa entre 50-65% durante tres semanas. Una vez finalizado el tiempo de ensayo se limpian las superficies realizando una valoración ocular inicial tras lo cual se valora el estado superficial de las mismas (epígrafe 4.2.5).

4.2.4.- Coeficiente de fricción.

Como prueba tribológica adicional se realizó un estudio para valorar el **coeficiente de fricción** (COF) mediante un tribómetro Bruker UMT-3 ("Bruker Corporation") con una configuración bola-disco, en la cual la bola es de acero inoxidable AISI 52100 (de 6 mm de diámetro, rugosidad superficial < 0.05 μ m y dureza 58-66HRC) y los discos (probetas) tienen las características indicadas en las tablas 18 y 19.

La prueba consiste en depositar 25 μ L de cada FAIL en contacto bola-disco y, durante 30 minutos a 25 °C y humedad relativa 50-65%, se mantuvo en movimiento relativo la bola a una frecuencia de 15 Hz, con un desplazamiento de 4 mm bajo una carga de 50 N (correspondiente a una presión de contacto media de 1.03 GPa para el par acero-aluminio; 1.62 GPa para el par acero-acero; 2.14 GPa para el par acero-carburo de Tungsteno; 1,29 GPa para el par acero-hierro fundido; 1.22 GPa para el par acero-bronce).

4.2.5.- Estudio de superficies.

Después de las pruebas de corrosión y tribológicas las superficies de los discos se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y

espectroscopía de dispersión de energía (EDS) con el fin de detectar alteraciones superficiales y determinar los mecanismos de desgastes predominantes.

Para las pruebas SEM se empleó un microscopio electrónico de barrido JEOL 6610LV SEM con un cañón de electrones de filamento de Tungsteno y con una resolución máxima de 3.0 nm (modo de alto vacío) y de 5 a 50000 aumentos. Para el análisis superficial EDS y espectroscopía fotoeléctrica de rayos X (XPS) se empleo un espectrómetro SPECS con un analizador Phoibos 100 MCD 5.



Ilustración 52: Microscopio de barrido.

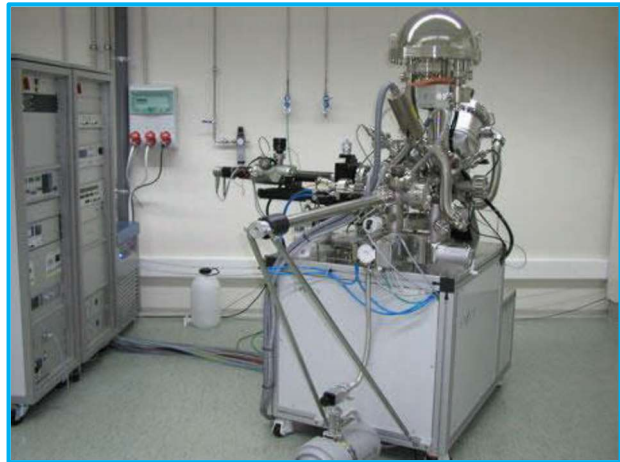


Ilustración 51: Espectrómetro.

Para valorar el volumen de desgaste sobre la superficie de los discos se empleo también un microscopio confocal e interferómetro Leica 3D DCM.



Ilustración 53: Microscopio confocal.

4.3.- RESULTADOS Y DISCURSIÓN.

4.3.1.- Análisis de corrosión.

La ilustración 54 muestra imágenes de la evolución de las superficies de los diferentes materiales durante los ensayos de corrosión. Como puede apreciarse, no se observó visualmente ninguna señal de presencia de corrosión en casi todas las superficies estudiadas (salvo en la de bronce) después de 21 días de duración del ensayo y estos resultados fueron posteriormente confirmados por los análisis SEM-EDS, no encontrándose cambios en las superficies.

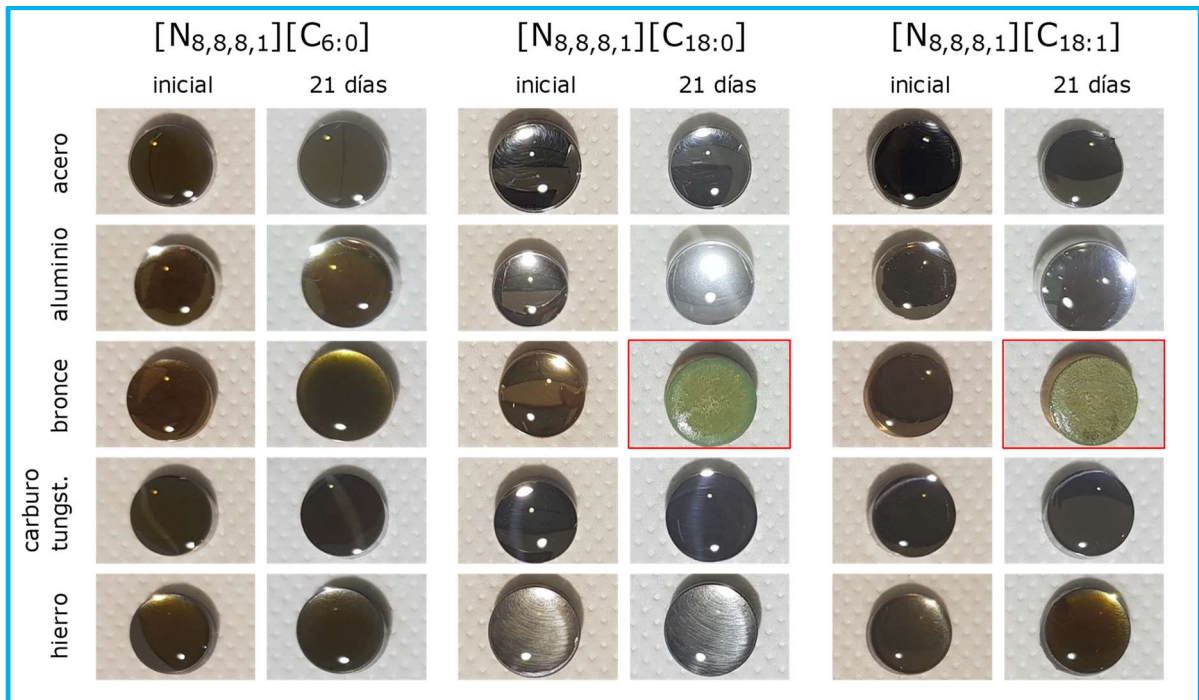


Ilustración 54: Discos de metal al inicio y al final del ensayo de corrosión.

Tan solo en la superficie de bronce se apreciaron cambios visualmente (recuadro rojo en la ilustración 54) con la interacción de los FAILs [N_{8,8,8,1}][C_{18:0}] y [N_{8,8,8,1}][C_{18:1}] que luego fueron confirmados por el ensayo EDS (ilustración 55) que revelaron un alto contenido en oxígeno (tabla 20) en la superficie del disco de bronce expuesta a los dos FAILs mencionados, lo que es indicativo de fenómenos de oxidación.

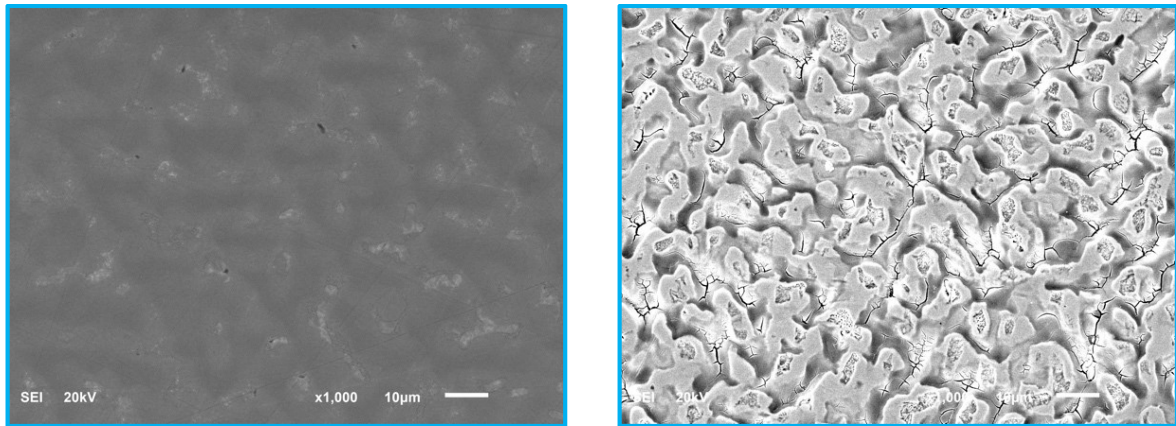


Ilustración 55: Análisis EDS de la superficie del disco de bronce limpia (izquierda) y después de 21 días de ensayo de corrosión (derecha) con FAIL [N_{8,8,8,1}][C_{18:1}].

Tabla 20: Análisis EDS de la superficie del disco de bronce antes y después del ensayo de corrosión.

Tiempo	Ensayo	C (%)	O (%)	Cu (%)	Sn (5)	total
Inicial	Superficie limpia	19.84	-	75.45	4.71	100.00
Final (21 días)	[N _{8,8,8,1}][C _{18:0}]	22.56	19.76	47.63	10.05	100.00
	[N _{8,8,8,1}][C _{18:1}]	19.58	26.44	38.38	15.60	100.00

4.3.2.- Análisis del coeficiente de fricción y el volumen de desgaste.

En la ilustración 56 se muestra la evolución del coeficiente de fricción durante los ensayos tribológicos realizados para cada uno de los pares de materiales. Adicionalmente también se incluyen los valores medios del coeficiente de fricción obtenidos para cada combinación superficie-FAIL.

En general, el coeficiente de fricción tiene un comportamiento constante durante los ensayos, solo detectándose una disminución durante la prueba del par acero-aluminio lubricado con [N_{8,8,8,1}][C_{6:0}], probablemente debido al proceso de rodaje.

Los diferentes coeficientes de fricción obtenidos para los cinco pares de materiales se pueden relacionar con la dureza de la probeta fija (el disco). Asimismo, la rugosidad y los valores del módulo de Young de los cinco materiales también promueven diferentes modos de fricción. Cuanto mayor sea el módulo de Young, mayores serán las presiones de contacto de Hertz, lo que se traduce en

menores espesores de película lubricante, con el correspondiente aumento de la fricción.

El par acero-carburo de tungsteno mostro el valor más alto de los cinco materiales probados siendo, por el contrario, el par acero-aluminio el que mostro los valores más bajos mientras que el par acero-acero tuvo un resultado intermedio. Todos los resultados obtenidos concuerdan con sus presiones de contacto de Hertz.

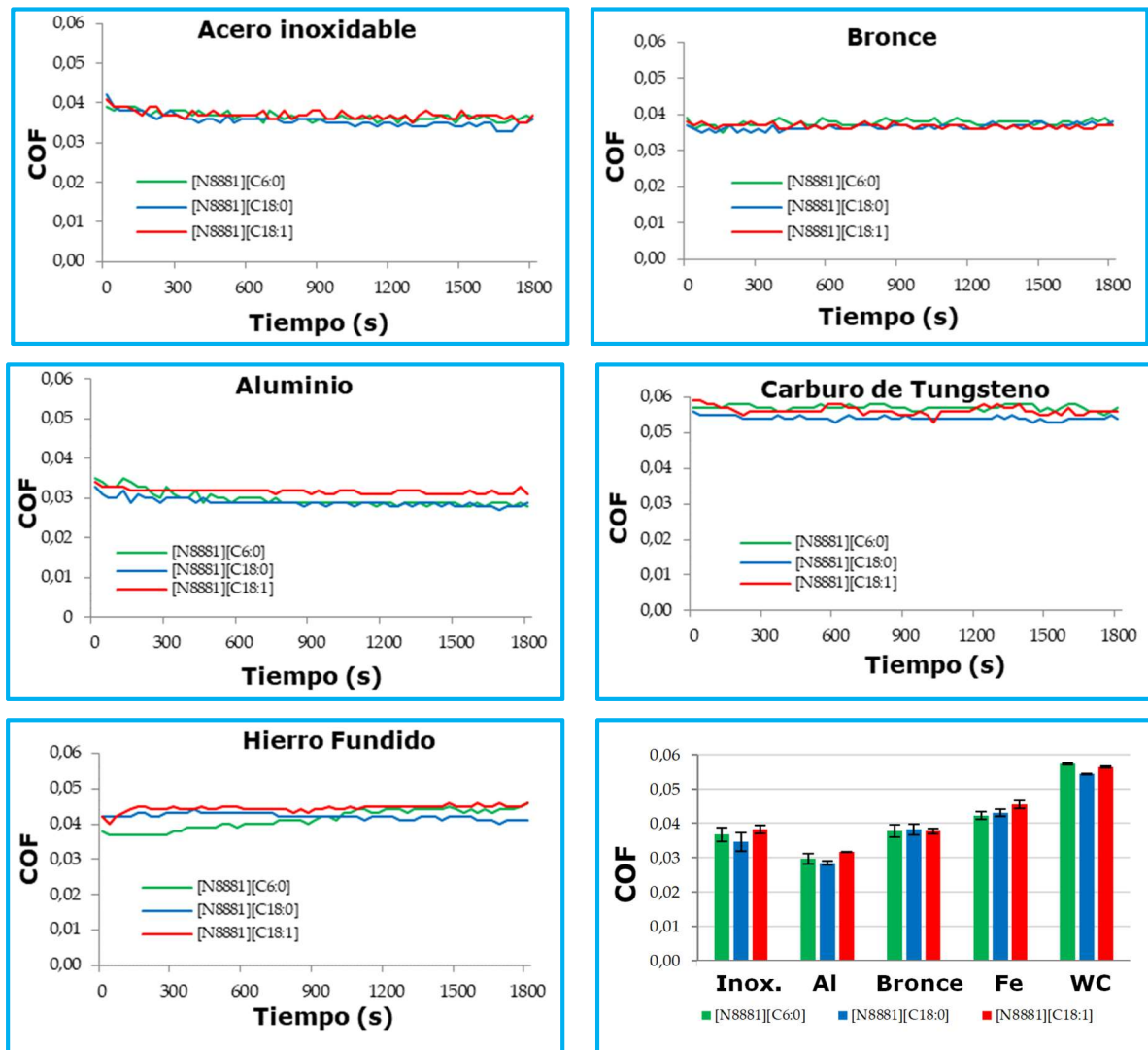


Ilustración 56: Evolución del coeficiente de fricción a lo largo del ensayo en las diferentes probetas y los valores medios agrupados.

En cuanto a los FAILs, todos exhibieron un comportamiento de fricción similar cuando se usaron como lubricantes para los mismos pares de materiales. Aunque el $[N_{8,8,8,1}][C_{18:0}]$ mostro valores de fricción ligeramente más bajos en acero, aluminio y carburo de tungsteno.

Por otro lado, la tabla 21 muestra el desgaste promedio de las muestras sometidas a ensayos.

Los valores de desgaste medios para el carburo de tungsteno indican un desgaste casi insignificante en comparación con las otras superficies, mostrando el FAIL $[N_{8,8,8,1}][C_{18:0}]$ el menor desgaste en este material.

En cuanto a los otros materiales, el par acero-acero mostro los valores de desgaste más bajos seguidos, de forma muy similar, por el aluminio, el bronce y el hierro fundido.

En cuanto a los FAILs como lubricantes, no se pudieron señalar diferencias significativas en cuanto al uso de uno u otro. Aunque en el caso del aluminio, bronce y carburo de tungsteno el desgaste medio fue mayor en las superficies lubricadas con $[N_{8,8,8,1}][C_{6:0}]$ que con las lubricadas con $[N_{8,8,8,1}][C_{18:0}]$ y $[N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]$.

Tabla 21: Volumen de desgaste ($\times 10^6 \mu\text{m}^3$).

Probeta	$[N_{8,8,8,1}][C_{6:0}]$	$[N_{8,8,8,1}][C_{18:0}]$	$[N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]$
Acero inoxidable	6.472298	6.516671	7.036670
Aluminio	8.235090	6.949583	7.763727
Bronce	8.957983	9.277544	7.536865
Hierro fundido	9.205816	8.198145	7.871593
Carburo de tungsteno	0.275168	0.078149	0.214120

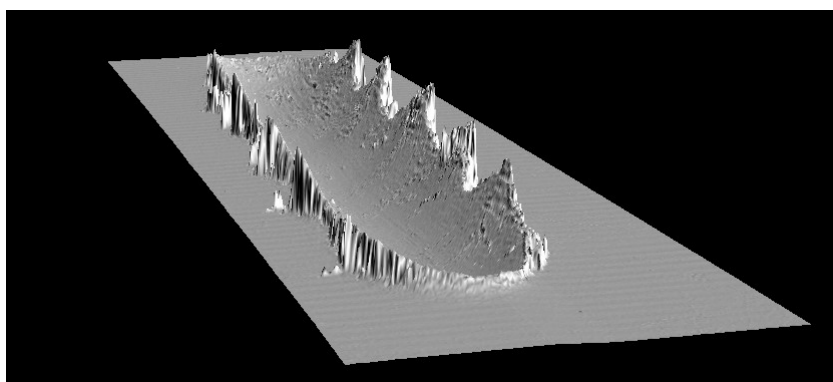


Ilustración 57: "Cicatriz" (huella) de desgaste empleada para el cálculo del volumen de desgaste mediante microscopio confocal.

4.3.3.- Análisis de superficies.

La ilustración 58 muestra las imágenes obtenidas en el SEM del desgaste de las superficies una vez realizadas las pruebas tribológicas. Como puede apreciarse, no se encontraron diferencias apreciables entre el empleo de los diferentes FAILs con los pares de los diversos materiales de las probetas.

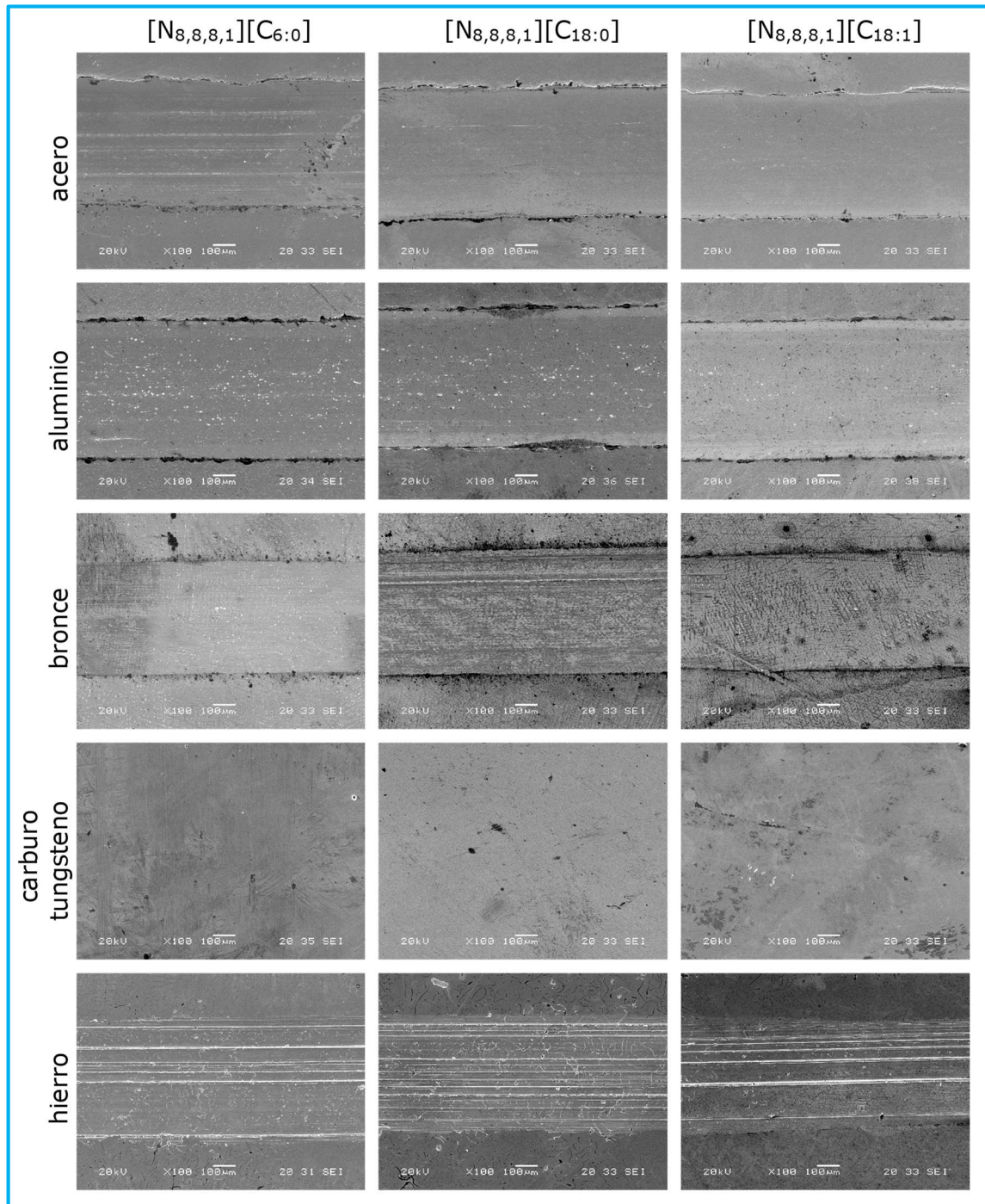


Ilustración 58: Micrografías de las marcas de desgaste en las probetas empleadas para los ensayos tribológicos con los nuevos FAILs.

Teniendo en cuenta los valores de los volúmenes de desgaste mostrados en el apartado anterior, no se detectó ningún daño superficial en las superficies de carburo de titanio después de los ensayos. Estos resultados, junto con los valores de fricción obtenidos para esta superficie, indican que el comportamiento antidesgaste del carburo de tungsteno está más relacionado con su dureza inherente que con la viscosidad y las interacciones tribo-químicas entre la superficie y los FAILs.

Para el resto de materiales, se pudo observar en la superficie de la probeta una cicatriz de desgaste bien definida con adherencia que conduce a la deformación plástica como mecanismo de desgaste predominante. El aluminio, el bronce y el acero mostraron una superficie desgastada uniforme, mientras que el hierro fundido, además, mostro signos de abrasión.

Se detectó una cicatriz de desgaste ligeramente mayor cuando el bronce se lubrico con $[N_{8,8,8,1}][C_{18:0}]$.

En el caso del aluminio, la cicatriz y el volumen de desgaste no fueron tan grandes como cabría esperar debido a su dureza inherente. Esto puede deberse a un rápido aumento inicial del área de contacto con la consiguiente reducción de la presión de contacto de Herz, lo que favorece una película de lubricante más espesa.

La ilustración 59 muestra los espectros N1s de alta resolución del análisis XPS para las muestras como lubricante del FAIL $[N_{8,8,8,1}][C_{6:0}]$. El contenido N1s de las superficies de bronce y aluminio es demasiado bajo para permitir un análisis óptimo de los picos mientras que, por el contrario, el pico N1s para las otras tres muestras (carburo de tungsteno, acero y hierro fundido) aparece entre 399.4 eV y 399.6 eV; valores de energía de enlace mucho más bajos que para los descritos en otros líquidos iónicos, como por ejemplo el catión $[N_{8,8,8,1}]^+$ que ronda los 402.0 eV [42]. Sin embargo, el valor parece es ligeramente superior para un nitruro metálico que se encuentra entre los 398.0 eV (FeN) [43] y los 397.8 (W₃N₄) [44]. Es interesante señalar que la relación señal/ruido en el caso de las muestras analizadas para los FAILs $[N_{8,8,8,1}][C_{18:0}]$ y $[N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]$ es muy pobre en todos los casos (ilustraciones 60 y 61), lo que sugiere que la interacción entre el líquido iónico y la superficie es peor.

También se estudió las superficies en cuanto a sus elementos característicos de cada probeta (Fe para fundición y acero, Al para aluminio, W para carburo de

tungsteno y Cu y Sn para bronce) y se comparó el espectro de alta resolución de estos elementos con cada uno de los FAILs como lubricantes.

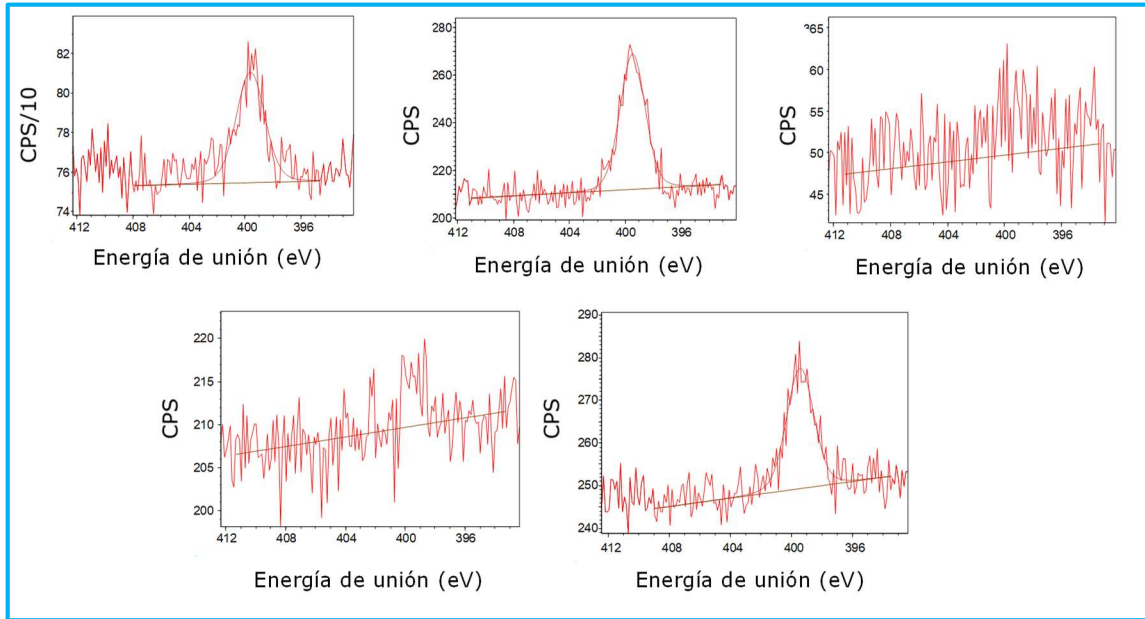


Ilustración 59: Espectros N1s del FAIL [N_{8,8,8,1}][C_{6:0}] sobre las superficies de carburo de tungsteno (arriba izquierda), hierro fundido (arriba centro), bronce (arriba derecha), aluminio (abajo izquierda) y acero (abajo derecha).

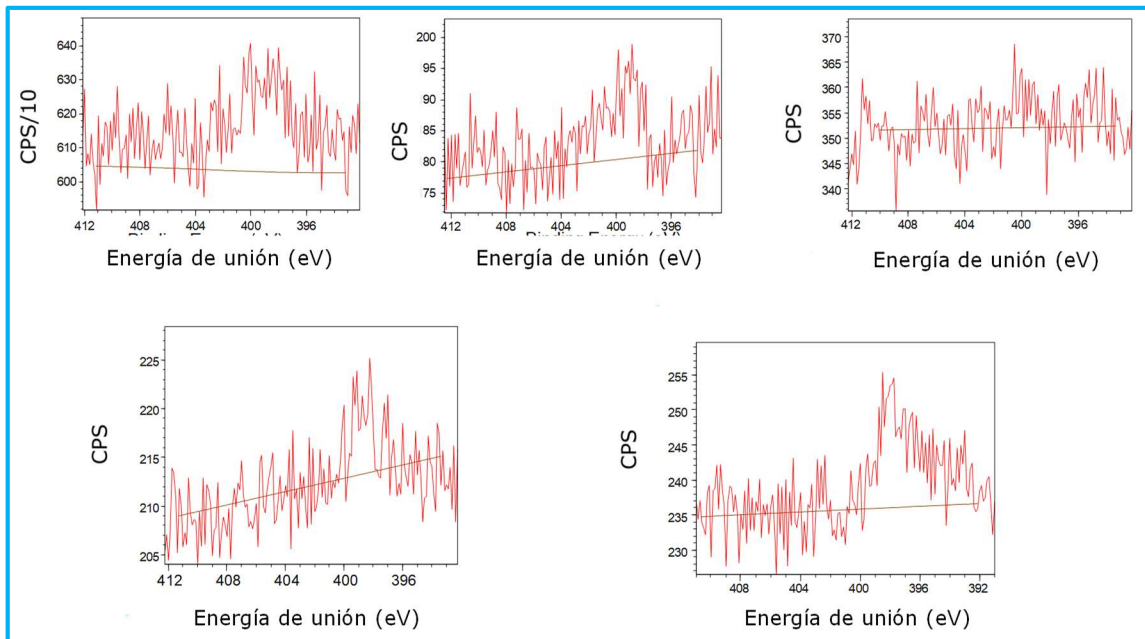


Ilustración 60: Espectros N1s del FAIL [N_{8,8,8,1}][C_{18:0}] sobre las superficies de carburo de tungsteno (arriba izquierda), hierro fundido (arriba centro), bronce (arriba derecha), aluminio (abajo izquierda) y acero (abajo derecha).

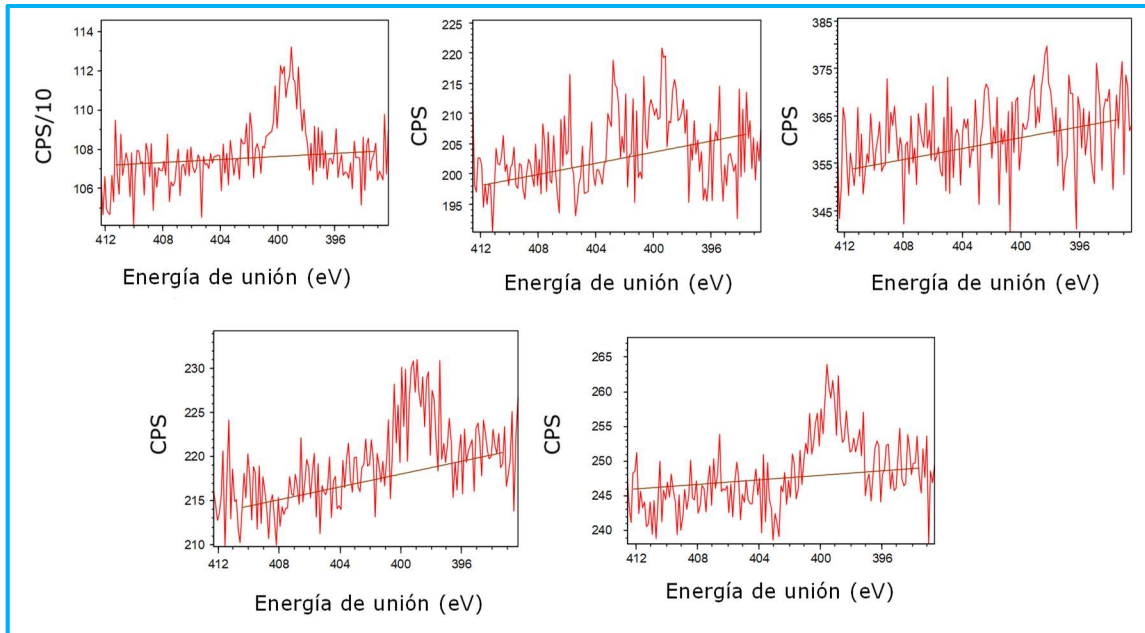


Ilustración 61: Espectros N1s del FAIL $[N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]$ sobre las superficies de carburo de tungsteno (arriba izquierda), hierro fundido (arriba centro), bronce (arriba derecha), aluminio (abajo izquierda) y acero (abajo derecha).

En el caso del acero (ilustración 63) el FAIL $[N_{8,8,8,1}][C_{18:0}]$ muestra una ligera diferencia en comparación con los otros dos FAILs a estudio que consiste en un cambio de pico a energías de unión más bajas, lo que suele indicar un grado de oxidación más bajo. Sin embargo, teniendo en cuenta las despreciables diferencias de los valores del coeficiente de fricción y el volumen de desgaste en las muestras de acero ensayadas, la diferencia encontrada no parece ser significativa. Esta diferencia no aparece en el hierro fundido (ilustración 62) donde las tres superficies en comparación parecen muy similares.

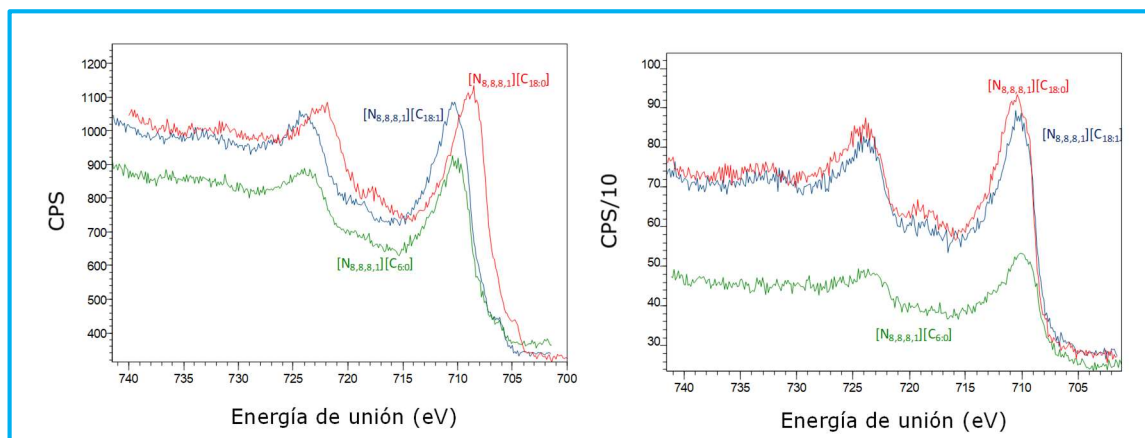


Ilustración 62: Espectro de alta resolución Fe2p para los tres FAILs sobre las superficies de acero (izquierda) y hierro fundido (derecha).

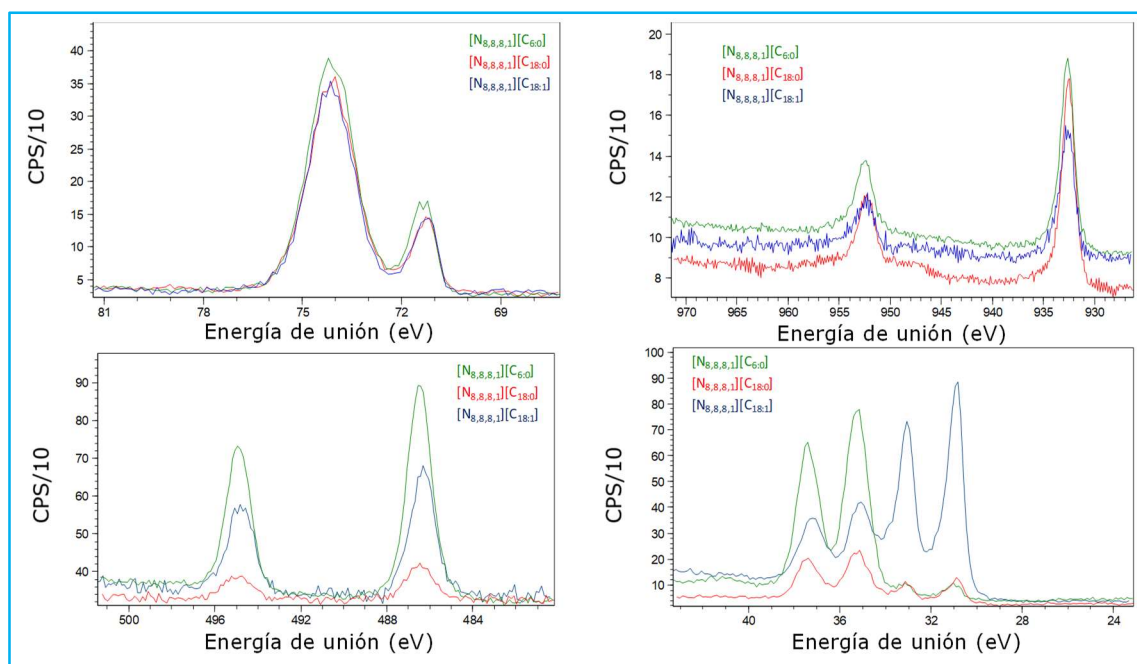


Ilustración 63: Espectros de alta resolución Al2p, Cu2p, Snd2 y W4f para los tres FAILs sobre las superficies de aluminio (arriba izquierda), bronce (arriba derecha y abajo izquierda) y carburo de tungsteno (abajo derecha).

La posición de los dobletes de tungsteno 4f7/2 se encuentran entre 31.0 y 31.1 eV para el primer doblete y entre 34.9 y 35.3 eV para el segundo. El que tiene las energías de enlace más bajas, de acuerdo a algunos autores, puede interpretarse como el carburo de tungsteno que lo describen con valores alrededor de 30.2-32.4 eV [45], mientras que las energías más altas se corresponden con un carburo de tungsteno más oxidado que, probablemente, sea el WO_3 [46]. De acuerdo a este planteamiento, parece que cuanto más larga es la cadena carbonada del anión, menor es la oxidación que sufre. Así, el FAIL $[N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]$ muestra la relación WC/WO_3 más alta mientras que el FAIL $[N_{8,8,8,1}][C_{6:0}]$ muestra la más baja. Sin embargo, esta capacidad antioxidante no parece afectar las propiedades tribológicas, ya que no se observan diferencias de COF ni de desgaste entre las muestras de carburo de tungsteno.

4.4.- CONCLUSIONES.

Una vez realizado los estudios de corrosión, desgaste y fricción de los FAILs Metiltrioctilamonio caproato $[N_{8,8,8,1}][C_{6:0}]$, Metiltrioctilamonio estearato $[N_{8,8,8,1}][C_{18:0}]$ y Metiltrioctilamonio oleato $[N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]$, podemos concluir:

- Existen fenómenos de corrosión en la superficie de las probetas de bronce bajo la presencia de los tres FAILs. Sin embargo, para el resto de los materiales no se revelaron modificaciones superficiales después de las pruebas de corrosión.
- Los tres FAILs presentaron un comportamiento tribológico similar, sin que se registraran diferencias notables en los valores de fricción y desgaste actuando los mismos como lubricantes para los diferentes pares de materiales ensayados.
- El bajo desgaste registrado por el par carburo de tungsteno-acero esta más relacionado con la dureza del carburo que con la interacción con los FAILs. Por otro lado, los mayores valores de fricción encontrados para este material están relacionados con su presión de contacto.
- Para el binomio aluminio-acero se registró un bajo coeficiente de fricción producto de la baja presión de contacto que favoreció una mejor lubricación.
- El análisis XPS indicó que el comportamiento de los tres FAILs en cada par de materiales fue similar y con baja interacción química.

4.5.- BIBLIOGRAFÍA.

- 1 Amiril, S.A.S., Rahim, E.A. y Syahrullail, S. A review on ionic liquids as sustainable lubricants in manufacturing and engineering: Recent research, performance, and applications. *Journal of Cleaner Production*. 2017, 168, 1571-1589.
- 2 Qu, J., Bansal, D.G., Yu, B., Howe, J.Y., Luo, H., Dai, S., Li, H., Blau, P.J., Bunting, B.G., Mordukhovich, G. y Smolenski, D.J. Antiwear performance and mechanism of an oil-miscible ionic liquid as a lubricant additive. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2012, 4(2), 997-1002.
- 3 Viesca, J.L., Battez, A.H., González, R., Reddyhoff, T., Torres Pérez, A. y Spikes, H.A. Assessing boundary film formation of lubricant additivised with 1-hexyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate using ECR as qualitative indicator. *Wear* 2010, 269(1-2), 112-117,
- 4 Battez, A.H., González, R., Viesca, J.L., Blanco, D., Asedegbega, E. y Osorio, A. Tribological behaviour of two imidazolium ionic liquids as lubricant additives for steel/steel contacts. *Wear* 2009, 266(11-12), 1224-1228.
- 5 Barnhill, W.C., Qu, J., Luo, H., Meyer, H.M., Ma, C., Chi, M. y Papke, B.L. Phosphonium-organophosphate ionic liquids as lubricant additives: effects of cation structure on physicochemical and tribological characteristics. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014, 6, 22585-22593.
- 6 Anand, M., Hadfield, M., Viesca, J.L., Thomas, B., Battez, A.H. y Austen, S. Ionic liquids as tribological performance improving additive for in-service and used fully-formulated diesel engine lubricants. *Wear* 2015, 334-335, 67-74.
- 7 Otero, I., López, E. R., Reichelt, M., Villanueva, M., Salgado, J. y Fernández, J. Ionic liquids based on phosphonium cations as neat lubricants or lubricant additives for a steel/steel contact. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2014, 6(15), 13115-13128.
- 8 Qu, J., Luo, H., Chi, M., Ma, C., Blau, P.J., Dai, S. y Viola, M.B. Comparison of an oil-miscible ionic liquid and ZDDP as a lubricant anti-wear additive. *Tribol. Int.* 2014, 71, 88-97.
- 9 Totolin, V., Minami, I., Gabler, C., Brenner, J. y Dörr, N. Lubrication mechanism of phosphonium phosphate ionic liquid additive in alkylborane-imidazole complexes. *Tribol. Lett.* 2014, 53, 421-432.

- 10 Zhang S, H.L., Qiao, D., Feng, D. y Wang, H. Vacuum tribological performance of phosphonium-based ionic liquids as lubricants and lubricant additives of multialkylated cyclopentanes. *Tribol. Int.* 2013, 66:289–95.
- 11 Barnhill, W.C., Luo, H., Meyer, H.M., Ma, C., Chi, M. y Papke, B.L. Tertiary and quaternary ammonium-phosphate ionic liquids as lubricant additives. *Tribol. Lett.* 2016, 63, 22.
- 12 Qu, J., Barnhill, W.C., Luo, H., Meyer, H.M., Leonard, D.N., Landauer, A.K., Kheireddin, B., Gao, H., Papke, B.L. y Dai, S. Synergistic effects between phosphonium-alkylphosphate ionic liquids and zinc dialkyldithiophosphate (ZDDP) as lubricant additives. *Adv. Mater.* 2015, 27, 4767–4774.
- 13 González, R., Bartolomé, M., Blanco, D., Viesca, J.L., Fernández-González, A. y Battez, A.H. Effectiveness of phosphonium cation-based ionic liquids as lubricant additive. *Tribol. Int.* 2016, 98, 82–93.
- 14 Bermúdez, M.D., Jiménez, A.E., Sanes, J., y Carrión, F.J. Ionic liquids as advanced lubricant fluids. *Molecules.* 2009, 14 (8), 2888-2908.
- 15 Somers, A., Howlett, P., MacFarlane, D. y Forsyth, M. A review of ionic liquid lubricants. *Lubricants.* 2013, 1, 3-21.
- 16 García, A., González, R., Battez, A.H., Viesca, J.L., Monge, R., Fernández-González, A. y Hadfield, M. Ionic liquids as a neat lubricant applied to steel-steel contacts. *Tribol. Int.* 2014, 72, 42–50.
- 17 Bandeira, P., Monteiro, J., Baptista, A.M. y Magalhães, F.D. Tribological performance of PTFE-based coating modified with microencapsulated [HMIM][NTf₂] ionic liquid. *Tribol. Lett.* 2015, 59, 13.
- 18 Liu, W., Ye, C., Gong, Q., Wang, H. y Wang, P. Tribological performance of room-temperature ionic liquids as lubricant. *Tribol. Lett.* 2002, 13, 81–85.
- 19 Sanes, J., Carrión, F.J., Bermúdez, M.D. y Martínez-Nicolás, G. Ionic liquids as lubricants of polystyrene and polyamide 6-steel contacts. Preparation and properties of new polymer-ionic liquid dispersions. *Tribol. Lett.* 2006, 21, 121.
- 20 Otero, I., López, E.R., Reichelt, M. y Fernández, J. Friction and anti-wear properties of two tris (pentafluoroethyl) trifluorophosphate ionic liquids as neat lubricants. *Tribol. Int.* 2014, 70, 104–111.
- 21 Lu, Q., Wang, H., Ye, C., Liu, W. y Xue, Q. Room temperature ionic liquid 1-ethyl-3-hexylimidazoliumbis (trifluoromethylsulfonyl)-imide as lubricant for steel/steel contact. *Tribol. Int.* 2004, 37, 547–552.

- 22 Battez, A.H., Bartolomé, M., Blanco, D., Viesca, J.L., Fernández-González, A. y González, R. Phosphonium cation-based ionic liquids as neat lubricants: Physicochemical and tribological performance. *Tribol. Int.* 2016, 95, 118–131.
- 23 Otero, I., López, E. R., Reichelt, M. y Fernández, J. Tribo-chemical reactions of anion in pyrrolidinium salts for steel-steel contact. *Tribol. Int.* 2014, 77, 160–170.
- 24 Battez, A.H., Blanco, D., Fernández-González, A., Mallada, M.T., González, R. y Viesca, J.L. Friction, wear and tribofilm formation with a [NTf₂] anion-based ionic liquid as neat lubricant. *Tribol. Int.* 2016, 103, 73–86.
- 25 Itoga, M., Aoki, S., Suzuki, A., Yoshida, Y., Fujinami, Y. y Masuko, M. Toward resolving anxiety about the accelerated corrosive wear of steel lubricated with the fluorine-containing ionic liquids at elevated temperature. *Tribol Int* 2016, 3, 640–650.
- 26 Somers, A.E., Biddulph, S.M., Howlett, P.C., Sun, J., MacFarlane, D.R. y Forsyth, M. A comparison of phosphorus and fluorine containing IL lubricants for steel on aluminium. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, 14, 8224.
- 27 Viesca, J.L., Anand, M., Blanco, D., Fernández-González, A, García, A. y Hadfield, M. Tribological behaviour of PVD coatings lubricated with a FAP–anion-based ionic liquid used as an additive. *Lubricants* 2016, 4, 8.
- 28 Qu, J., Blau, P.J., Dai, S., Luo, H., Meyer III, H.M. y Truhan, J.J. Tribological characteristics of aluminum alloys sliding against steel lubricated by ammonium and imidazolium ionic liquids. *Wear* 2009, 267(5–8), 1226–1231.
- 29 Zhang, H., Xia, Y., Yao, M., Jia, Z. y Liu, Z. The influences of methyl group at C2 position in imidazoleium ring on tribological properties. *Tribol. Lett.* 2009, 36, 105–111.
- 30 Jiménez, A.E., Bermúdez, M.D., Carrión, F.J., y Martínez-Nicolás G. Room temperature ionic liquids as lubricant additives in steel- aluminium contacts: Influence of sliding velocity, normal load and temperature. *Wear* 2006, 261, 347–359.
- 31 Mo, Y., Zhao, W., Zhu, M. y Bai, M. Nano/microtribological properties of ultrathin functionalized imidazolium wear-resistant ionic liquid films on single crystal silicon. *Tribol. Lett.* 2008, 32, 143–151.

- 32 Iglesias, P., Bermúdez, M.D., Carrión, F.J. y Martínez-Nicolás, G. Friction and wear of aluminium–steel contacts lubricated with ordered fluids-neutral and ionic liquid crystals as oil additives. *Wear* 2004, 256, 386–392.
- 33 Han, Y., Qiao, D., Zhang, L. y Feng, D. Study of tribological performance and mechanism of phosphonate ionic liquids for steel / aluminum contact. *Tribol. Int.* 2015, 84, 71–80.
- 34 Zeng, Z., Chen, Y., Wang, D. y Zhang, J. Tribological behaviors of amorphous Cr coatings electrodeposited from Cr (III) baths under ionic liquid lubrication. *Electr. Solid-State Lett.* 2007, 10(8), D85–D87.
- 35 Espinosa, T., Sanes, J., Jiménez, A.E. y Bermúdez, M.D. Protic ammonium carboxylate ionic liquid lubricants of OFHC copper. *Wear* 2013, 303(1), 495–509.
- 36 Xia, Y., Sasaki, S., Murakami, T., Nakano, M., Shi, L. y Wang, H. Ionic liquid lubrication of electrodeposited nickel-Si₃N₄ composite coatings. *Wear* 2007, 262, 765–771.
- 37 Kondo, Y., Koyama, T., Tsuboi, R., Nakano, M., Miyake, K. y Sasaki, S. Tribological performance of halogen-free ionic liquids as lubricants of hard coatings and ceramics. *Tribol. Lett.* 2013, 51, 243–9.
- 38 Jiménez, A.E. y Bermúdez, M.D. Ionic liquids as lubricants of titanium–steel contact. *Trib. Lett.* 2009, 33(2), 111–126.
- 39 Liu, W., Ye, C., Chen, Y., Ou, Z. y Sun, D.C. Tribological behavior of sialon ceramics sliding against steel lubricated by fluorine-containing oils. *Tribol. Int.* 2002, 35, 503–509.
- 40 Rivera, N., García, A., Fernández-González, A., Blanco, D., González, R. y Battez, A.H. Tribological behavior of three fatty acid ionic liquids in the lubrication of different material pairs. *J. Mol. Liq.* 2019, 296, 111858.
- 41 Blanco, D., Rivera, N., Oulego, P., Díaz, M., González, R. y Battez, A.H. Novel fatty acid anion-based ionic liquids: Contact angle, surface tension, polarity fraction and spreading parameter. *J. Mol. Liq.* 2019, 288, 110995.
- 42 Liu, Y., Ma, C., Men, S. y Jin, Y. An investigation of trioctylmethylammonium ionic liquids by X-ray photoelectron spectroscopy: The cation-anion interaction. *J. Electron Spec. Phenom.* 2018, 223, 79–83.
- 43 Jiang, Y., Zhang, X., Al Mehedi, A., Yang, M. y Wang, J.P. A method to evaluate α'' -Fe₁₆N₂ volume ratio in FeN bulk material by XPS. *Materials Research Express.* 2015, 2(11), 116103.

- 44 Wang, C., Tao, Q., Li, Y., Ma, S., Dong, S., Cui, T. y Zhu, P. Excellent mechanical properties of metastable c-WN fabricated at high pressure and high temperature. *Int. J Refract. Met. Hard Mater.* 2017, 66, 63–67.
- 45 Wanner, S., Hilaire, L., Wehrer, P., Hindermann, J.P. y Maire, G. Obtaining tungsten carbides from tungsten bipyridine complexes via low temperature thermal treatment. *Applied Catalysis A: General.* 2000, 203, 55-70.
- 46 Lisowski, W., Van den Berg, A.H.J., Kip, G.A.M. u Hanekamp, L.J. Characterization of tungsten tips for STM by SEM/AES/XPS. *Fresenius J. Anal Chem.* 1991, 341, 196–199.



ADENDAS: PUBLICACIONES DERIVADAS DE LA TESIS DOCTORAL.

ADENDA I: «Influencia de las propiedades físicas en la biodegradabilidad y toxicidad bacteriana de líquidos iónicos con base en ácidos grasos».

“Relationships between the physical properties on biodegradability and bacteria toxicity of fatty acid-based ionic liquids”.



Volume 292, 15 October 2019, 111451.



Relationships between the physical properties and biodegradability and bacteria toxicity of fatty acid-based ionic liquids

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

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

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

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

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

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 May 2019

Received in revised form 22 July 2019

Accepted 25 July 2019

Available online 26 July 2019

Keywords:

Bacteria toxicity

Biodegradability

Fatty acids

Ionic liquids

Lubrication

Physical properties

ABSTRACT

This work is focused on the correlation between several physical properties (kinematic viscosity, viscosity index, refractive index, density and water solubility) and biodegradability and bacteria toxicity of a family of ionic liquids synthesized from fatty acids as anion precursor (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}]. To that end, new values of these physical properties, biodegradability and bacteria toxicity were determined, although literature data for the [N₈₈₈₁][C_{8:0}], [N₈₈₈₁][C_{12:0}] and [N₈₈₈₁][C_{16:0}] FAILs were also needed. It was found a good linear relationship ($r^2 > 0.90$) between the biodegradability index (BOD₅/COD) and the logarithm of kinematic viscosity, refractive index and water solubility for the saturated FAILs. Besides, the toxicity on both *Vibrio fischeri* and *Escherichia coli* can be successfully predicted using the logarithm of kinematic viscosity and viscosity index. Therefore, kinematic viscosity, which is an essential parameter for a lubricant, is the most promising physical property to estimate both biodegradability and bacteria toxicity of a family of ionic liquids. The double bond in the structure of the unsaturated FAIL ([N₈₈₈₁][C_{18:1}]) is responsible for the worsening of the linear dependence between physical and environmental properties.

© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Room temperature ionic liquids (ILs) are salts mainly composed of ions, which show melting points below 100 °C. Generally, the cationic part consists of organic substances, whereas the anionic one is made up of organic or inorganic compounds [1–3]. These materials exhibit negligible vapour pressure, non-flammability, good conductivity, inherent polarity and excellent oxidative and thermal stability [4]. For this reason, their use is gaining increasing attention in several applications, such as organic synthesis, catalysis, surface science and electrochemistry, among others [5–8]. These properties also make ILs highly attractive for potential applications in the lubrication field. In this sense, ILs can be used as neat lubricant or lubricant additive in order to decrease friction and wear in various tribological pairs, such as steel-steel, copper-steel, aluminum-steel and steel-composite, among others [1,9–16]. This is due to the fact that ILs can form tribofilms on the surface of these materials improving their tribological behavior [17–19]. Nevertheless, the ILs commonly used in lubrication present in their composition halogen

anions ([PF₆]⁻, [BF₄]⁻, [NTf₂]⁻ and [FAP]⁻, among others), aromatic cations (imidazolium) and metals (zinc), which can cause negative effects in the environment. It should be noted that some ILs are soluble in water, which can cause surface water and groundwater pollution [20]. Taking into account that an important amount of lubricants can come in contact with the environment, especially in watercourses and soils, due to accidental spill or effluent discharges, and the continuous toughening of the EU regulation, it is increasing necessary to develop sustainable ILs [21]. For these reasons, new ionic liquids are being synthesized using various renewable sources including proteins, polysaccharides (cellulose, chitin), lignin, fatty acids and cholinium [22–25]. In order to evaluate the environmental friendliness of the ILs, toxicity assays using different types of (micro)organisms, such as bacteria, fungi, algae, cladoceran and fish, among others were performed [26]. Besides, biodegradability tests were also carried out, since biodegradation is the main route employed by microorganisms to degrade this type of substances from water compartments and soil [27]. The environmental hazard assessment is highly dependent on the species used in the study and requires a great deal of effort to gain an in-depth knowledge. Moreover, physical properties, such as density and viscosity are crucial in the lubrication field to define the thermal operating window. This makes essential the correlation of the physical and environmental

* Corresponding author.

E-mail address: oulegopaula@uniovi.es (P. Oulego).

properties of the ILs. As far as we know, few works studied the correlation of these characteristics, and the existing ones only considered their influence on biodegradability [28–30]. Because of the measurement of the environmental properties can be a complex task, correlating them with physicochemical properties of easy determination can be interesting from the point of view of lubrication. Therefore, the aim of this work is to correlate several physical properties, such as kinematic viscosity, viscosity index, refractive index, density and water solubility with biodegradability and bacteria toxicity of fatty-acid based ionic liquids. For this purpose, kinematic viscosity, water solubility and refractive index were measured for the [N₈₈₈₁][C_{6:0}], [N₈₈₈₁][C_{8:0}], [N₈₈₈₁][C_{12:0}], [N₈₈₈₁][C_{16:0}], [N₈₈₈₁][C_{18:0}] and [N₈₈₈₁][C_{18:1}] FAILs at 30 °C. Besides, density was also measured for the [N₈₈₈₁][C_{6:0}], [N₈₈₈₁][C_{18:0}] and [N₈₈₈₁][C_{18:1}] FAILs at 30 °C and kinematic viscosity at 40 °C and 100 °C in order to calculate viscosity index for the same FAILs. Regarding biodegradability, this parameter was determined for the [N₈₈₈₁][C_{6:0}], [N₈₈₈₁][C_{18:0}] and [N₈₈₈₁][C_{18:1}] FAILs. Considering bacteria toxicity, the values of EC₅₀ and TU for *Escherichia coli* were measured for all of the FAILs here studied: [N₈₈₈₁][C_{6:0}], [N₈₈₈₁][C_{8:0}], [N₈₈₈₁][C_{12:0}], [N₈₈₈₁][C_{16:0}], [N₈₈₈₁][C_{18:0}] and [N₈₈₈₁][C_{18:1}], while the EC₅₀ and TU for *Vibrio fischeri* were only determined for the [N₈₈₈₁][C_{6:0}], [N₈₈₈₁][C_{18:0}] and [N₈₈₈₁][C_{18:1}] FAILs.

2. Materials and methods

2.1. Fatty acid-based ionic liquids

The fatty acid-based ionic liquids (FAILs) were synthesized by means of a salt metathesis reaction according to Battez et al. [31]. The details related to their identification through ¹H and ¹³C NMR and FTIR analyses can also be found in Battez et al. [31] and Blanco et al. [32]. Methyltrioctylammonium bromide ionic liquid (≥97%) was employed as cation precursor and natural fatty acids: hexanoic (≥98%), octanoic (≥98%), lauric (≥98%), palmitic (≥98%), stearic (≥98%) and oleic (≥95%) acids were used as anion precursors. Fig. 1 shows their chemical structure and abbreviation. Each of the precursors were supplied by Sigma-Aldrich and employed without any further purification.

2.2. Determination of physical properties

Density and dynamic viscosity of the fatty acid-based ionic liquids were determined according to ASTM D7042 from 30 to 100 °C at atmospheric pressure using a Stabinger Viscometer SVM3001. From these data, the equipment directly calculates the kinematic viscosity and the viscosity index according to the ASTM D2270-04.

Refractive index was determined at 30 °C by the critical angle method using a monochromatic source (sodium lamp) with an Abbe refractometer WYA-15.

Water solubility data were obtained mixing 2 g of each of the FAILs with 4 g of distilled water and the resulting mixtures were then stirred for 2 min in a vortex mixer and centrifuged (10,000 rpm, 10 min). The main phase (FAIL-poor phase) corresponds to the aqueous one. Since the FAILs are less dense than water, the FAIL-poor aqueous phases were below the FAIL-rich phases. The concentration of the FAILs in the aqueous phase was determined by measuring total organic carbon (TOC) with a Shimadzu TOC-V_{CSH} analyser. The following equation (Eq. (1)) was used to calculate the FAIL concentrations [33]:

$$\text{conc}_{\text{FAIL}} (\text{g/L}) = \text{conc}_{\text{TOC}} \left(\frac{\text{g C}}{\text{L}} \right) \times \frac{1 \text{ mol-g C}}{12.011 \text{ g C}} \times \frac{1 \text{ mol-g FAIL}}{n \text{ mol-g C}} \times \frac{I_{\text{MW}}}{1 \text{ mol-g FAIL}} \quad (1)$$

where: conc_{FAIL} is the FAIL concentration, conc_{TOC} is the TOC concentration, n is the number of carbon atoms of the FAIL and I_{MW} is the molecular weight of the IL.

2.3. Environmental properties of FAILs

2.3.1. Preparation of the aqueous solutions of the FAILs

The aqueous solutions were prepared following the procedure indicated for the determination of water solubility. These solutions were employed to prepare the stock ones used in the determination of toxicity and biodegradability. The FAIL concentrations were determined in the same manner as with water solubility.

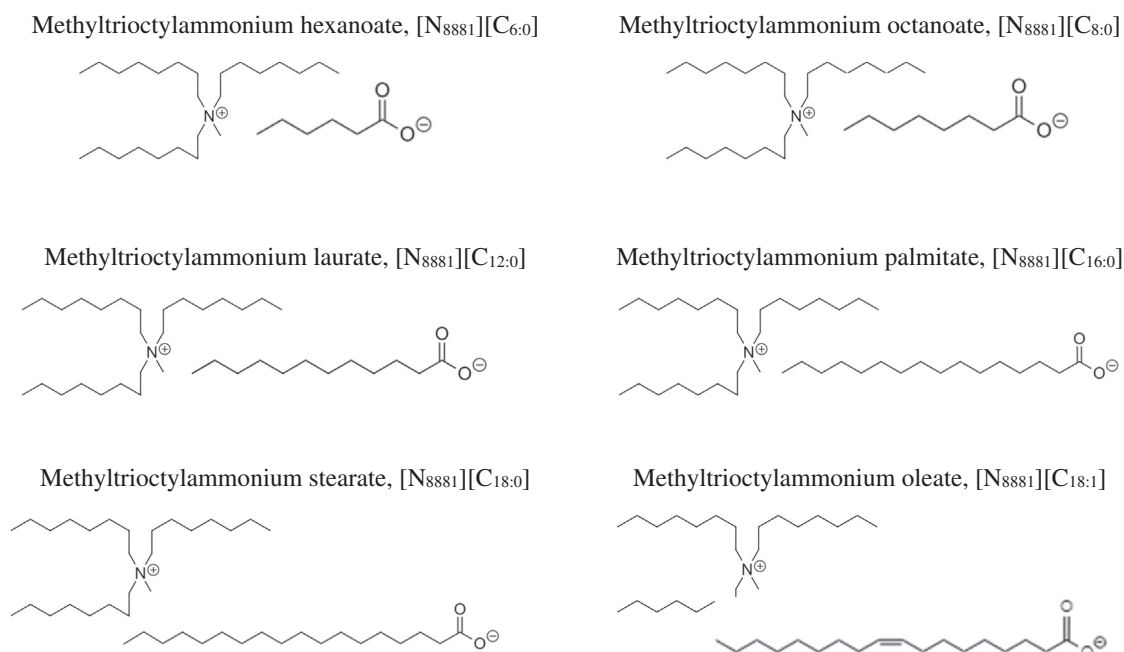


Fig. 1. Chemical structures and abbreviations of the FAILs analysed.

2.3.2. Biodegradability: chemical and biochemical oxygen demand

The biochemical oxygen demand (BOD₅) was measured by means of a Lovibond BOD respirometric system. Aqueous solutions of 0.1 g/L were prepared for each of the FAILs and the pH was adjusted to 7.0 ± 0.2 with 0.5 M NaOH using a Crison Basic 20 pH-meter. A solution of 0.1 g/L of sodium acetate was employed as a control sample. It was necessary to inoculate each FAIL solution (94 mL) with an aerobic bioreactor effluent (1 mL). Then, the samples were incubated for 5 days in dark conditions at 20 °C. Chemical oxygen demand (COD) concentrations were measured using the dichromate method at 600 nm with a Hach DR/2500 spectrophotometer. All analyses were carried out in triplicate.

2.3.3. Bacterial toxicity: *Vibrio fischeri* tests

The assessment of the bacterial toxicity was performed using a commercial test, Biofix@Lumi-10, which employs a lyophilized strain of *Vibrio fischeri* (NRRL B-11177), in accordance with the standard protocol of ISO 11348-3 [33]. To that end, 0.5 g/L of FAIL solutions were diluted in serial dilutions between 1:2 and 1:1024. It was needed to adjust the salinity of the samples to 2‰ and the pH to neutrality. Besides, it was also necessary to keep the temperature at 15 °C using a water bath. Toxicity data were expressed in line with that of the ISO 11348-3 [34]. The inhibition percentage was determined by comparison of the drop in light emission with a control sample (2‰ NaCl solution) after 15 min of contact with the bacteria. Considering that bacterial luminescence, that is to say, light emission, is directly linked to cellular respiration, a fall in light emission is provoked by a reduction in their respiration due to the toxicity of these substances to the bacteria. In this sense, EC₅₀, i.e., the FAIL concentration that reduces 50% the luminescence of bacteria after 15 min of contact time, was determined [27]. Furthermore, the toxic units (TU) were calculated after 15 min of exposure. This unitless parameter is obtained dividing the FAIL concentration (100%), by lethal end-point (EC₅₀), as indicated in the Eq. (2) [35]. This parameter makes easier the understanding of toxicity assessment because a rise in the TU value is associated with a rise in the toxicity.

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

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 [27,36]. All analytical measurements were performed in triplicate.

2.3.4. Bacterial toxicity: *Escherichia coli* tests

A commercial assay, *Toxi-ChromoTest* (epbi - version 3.6), was used to complete the bacterial toxicity assessment of the FAILs. This is a colorimetric test based on the capacity of the various compounds to inhibit the β-galactosidase enzyme in a highly sensitive *Escherichia coli* strain. These tests were also performed with FAIL solutions of 0.5 g/L diluted serially in 2-fold steps from 1:2 to 1:1024. The contact time of the bacteria to the FAIL samples was 90 min. After this incubation period, blue chromogen (chromogenic substance) was added. It should be

noted that blue colour rapidly appears in non-toxic substances, whereas no colour is observed in the toxic ones. This colour was quantified measuring the optical density with a Cary Uv/Vis spectrophotometer at 615 nm. The toxicity (degree of inhibition) was calculated by comparison with the optical density of a toxic-free control sample. A solution of 4 g/L of mercury chloride was employed as a standard toxic substance in order to verify the viability of the *E. coli* strain. Both the values of EC₅₀, that is to say the concentration that inhibits enzymatic activity by 50%, and TU units were calculated after 90 min of incubation.

3. Results and discussion

3.1. Correlation between physical and environmental properties

Tables 1 and 2 show the main physical properties, the biodegradability indices (BOD₅/COD) and the values of EC₅₀ and TU for *Vibrio fischeri* (*V. fischeri*) and *Escherichia coli* (*E. coli*) of the fatty-acid based ionic liquids here studied. It should be noted that these tables contained both new experimental data and literature values for the [N₈₈₈₁][C_{8:0}], [N₈₈₈₁][C_{12:0}] and [N₈₈₈₁][C_{16:0}] FAILs from a previous work [31]. In this sense, the new experimental values determined were: i) water solubility, kinematic viscosity and refractory index for the [N₈₈₈₁][C_{6:0}], [N₈₈₈₁][C_{8:0}], [N₈₈₈₁][C_{12:0}], [N₈₈₈₁][C_{16:0}], [N₈₈₈₁][C_{18:0}] and [N₈₈₈₁][C_{18:1}] FAILs at 30 °C, ii) density for the [N₈₈₈₁][C_{6:0}], [N₈₈₈₁][C_{18:0}] and [N₈₈₈₁][C_{18:1}] FAILs at 30 °C, iii) kinematic viscosity at 40 °C and 100 °C in order to calculate viscosity index for the same FAILs like in the case of density measurement, iv) biodegradability for the [N₈₈₈₁][C_{6:0}], [N₈₈₈₁][C_{18:0}] and [N₈₈₈₁][C_{18:1}] FAILs, v) *E. coli* toxicity (EC₅₀ and TU values) for the [N₈₈₈₁][C_{6:0}], [N₈₈₈₁][C_{8:0}], [N₈₈₈₁][C_{12:0}], [N₈₈₈₁][C_{16:0}], [N₈₈₈₁][C_{18:0}] and [N₈₈₈₁][C_{18:1}] FAILs and vi) *V. fischeri* toxicity (EC₅₀ and TU values) for the [N₈₈₈₁][C_{6:0}], [N₈₈₈₁][C_{18:0}] and [N₈₈₈₁][C_{18:1}]. Only in the case of [N₈₈₈₁][C_{6:0}] IL, the value of BOD₅/COD was higher than 0.2, thus indicating that this IL is readily biodegradable [37]. In terms of toxicity, all of the FAILs can be considered toxic compounds since EC₅₀ values fell within the range from 10 to 100 mg/L and TU showed values between 1 and 10.

3.1.1. Kinematic viscosity

The FAILs here studied exhibited a wide range of kinematic viscosity values, ranging from around 627 to 1285 mm²·s⁻¹ at 40 °C. In this case, the biodegradability index of the FAILs increased with a rise in kinematic viscosity values, whereas the value of TU for both *V. fischeri* and *E. coli* slightly decreased. These results are interesting since viscosity is a lubricant fundamental parameter for the film formation properties. Besides, the relationships between biodegradability index and TU for both *V. fischeri* and *E. coli* and the logarithm of kinematic viscosity have been found to be linear. The value of r² was 0.92, 0.93 and 0.91, for biodegradability index, TU for *V. fischeri* and TU for *E. coli*, respectively, excluding the [N₈₈₈₁][C_{18:1}] FAIL and 0.81, 0.15 and 0.15 including it (Fig. 2). This can be explained considering that the properties of [N₈₈₈₁][C_{18:1}] can be slightly different from those of the other FAILs, since the former was synthesized from an unsaturated fatty acid (oleic

Table 1
Physical properties of the FAILs studied.

Ionic liquids	Solubility at 30 °C (g _{FAIL} /mL of H ₂ O)	Density at 30 °C (g/cm ³)	Kinematic viscosity (mm ² /s)			Viscosity index ASTM D2270	Refractive index at 30 °C
			30 °C	40 °C	100 °C		
[N ₈₈₈₁][C _{6:0}]	2.80 · 10 ⁻³ ± 8.5 · 10 ⁻³	0.9233	2752.9	1284.9	56.5	92	1.4750 ± 0.0001
[N ₈₈₈₁][C _{8:0}] ^a	2.37 · 10 ⁻³ ± 8.9 · 10 ⁻³	0.8934	2410.3	1121.2	48.6	85	1.4660 ± 0.0002
[N ₈₈₈₁][C _{12:0}] ^a	1.53 · 10 ⁻³ ± 9.1 · 10 ⁻³	0.8768	1475.8	715.7	36.9	85	1.4654 ± 0.0001
[N ₈₈₈₁][C _{16:0}] ^a	1.40 · 10 ⁻³ ± 3.4 · 10 ⁻³	0.8784	1188.3	596.3	37.4	99	1.4647 ± 0.0003
[N ₈₈₈₁][C _{18:0}]	1.34 · 10 ⁻³ ± 2.3 · 10 ⁻³	0.8778	1033.2	524.2	35.1	102	1.4620 ± 0.0001
[N ₈₈₈₁][C _{18:1}]	1.30 · 10 ⁻³ ± 6 · 10 ⁻³	0.9155	1234.7	627.2	39.3	101	1.4683 ± 0.0007

^a Values of density, kinematic viscosity (40 °C and 100 °C) and viscosity index obtained from a previous work [31].

Table 2
Environmental properties of the FAILs studied.

Ionic liquids	<i>V. fischeri</i> EC ₅₀ (mg/L) ^a	<i>V. fischeri</i> TU ^b	<i>E. coli</i> EC ₅₀ (mg/L) ^a	<i>E. coli</i> TU ^b	COD (mg O ₂ /L)	BOD ₅ (mg O ₂ /L)	BOD ₅ /COD
[N ₈₈₈₁][C _{6:0}]	66.8 ± 0.5	1.50 ± 0.01	61.3 ± 0.9	1.63 ± 0.02	416 ± 3	89.0 ± 1	0.22 ± 0.02
[N ₈₈₈₁][C _{8:0}] [*]	59.3 ± 0.7	1.69 ± 0.02	55.1 ± 0.8	1.81 ± 0.03	424 ± 1	83.5 ± 0.7	0.20 ± 0.01
[N ₈₈₈₁][C _{12:0}] [*]	53.9 ± 0.1	1.86 ± 0.01	49.9 ± 0.1	2.00 ± 0.01	430 ± 2	75.0 ± 1	0.17 ± 0.02
[N ₈₈₈₁][C _{16:0}] [*]	45.4 ± 0.4	2.20 ± 0.02	38.1 ± 0.2	2.63 ± 0.02	427 ± 2	69.5 ± 2	0.16 ± 0.03
[N ₈₈₈₁][C _{18:0}]	41.6 ± 0.3	2.40 ± 0.03	38.1 ± 0.2	2.63 ± 0.02	424 ± 2	62.0 ± 1	0.15 ± 0.02
[N ₈₈₈₁][C _{18:1}]	11.6 ± 0.5	8.7 ± 0.4	10.4 ± 0.5	9.6 ± 0.5	431 ± 5	56.5 ± 0.7	0.13 ± 0.02

* Values of *V. fischeri* EC₅₀, *V. fischeri* TU, COD, BOD and BOD₅/COD obtained from a previous work [31].

^a EC₅₀ classification for aquatic life: non-toxic: EC₅₀ > 100 mg/L; harmful (acute 3): EC₅₀: 10–100 mg/L; toxic (acute 2): EC₅₀: 1–10 mg/L; and very toxic (acute 1): EC₅₀ < 1 mg/L.

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

acid) and the rest of them from saturated fatty acids. Besides, the purity of the oleic acid was lower than that of the other fatty acid precursors, which can negatively affect the toxicity of the [N₈₈₈₁][C_{18:1}] IL.

The relation between biodegradability and kinematic viscosity differ from that reported by Haus et al. [29], in which the biodegradability of commercial mineral paraffinic base oils decreased with the kinematic viscosity. Besides, the viscosity of molecular liquids tends to increase with the number of methylene groups and this behavior is also expected with ionic liquids. Using FAILs, Van der Waals interactions between the methylene units causes an increase in the interactive forces and, therefore, the viscosity of these ionic liquids should grow with increasing chain length [22]. However, the opposite trend was found in this research (Table 1), with viscosity rising when the chain length of the anion decreases. Although it is difficult to explain this change in the viscosity trend, at least another research study [38] found similar results working with a different family of ionic liquids (phosphonium phosphinate).

3.1.2. Viscosity index

Regarding the viscosity index, the values varied from 85 to 102 and it seems that the biodegradability index was a decreasing function of this

parameter (Tables 1 and 2). The viscosity index indicates the dependence of viscosity on temperature. Thus, high values of viscosity index are desirable since the higher the value, the less the viscosity is influenced by temperature. Fig. 3a shows a quasi linear tendency ($r^2 = 0.76$) between the biodegradability index and the logarithm of viscosity index, excluding the [N₈₈₈₁][C_{6:0}] FAIL. This can be explained considering that the viscosity index of this FAIL is higher than that expected due to the existence of some impurities because these FAILs are synthesized from natural fatty acids.

Regarding TU, this parameter increased as the logarithm of viscosity index increased for both bacteria studies. It was found a linear relationship between them, the value of r^2 being 0.94 for *V. fischeri* and 0.90 for *E. coli* excluding the [N₈₈₈₁][C_{18:1}] FAIL and 0.25 in both cases including it (Fig. 3b and c). This can be explained taking into account the presence of impurities (arsenic, cadmium, mercury) in the unsaturated FAIL due to the lower purity of its precursor.

3.1.3. Refractive index

The refractive indices of the FAILs varied from 1.4620 to 1.4750 and decreased with the increase of the alkyl length of the anion in the case of the saturated FAILs (Table 1). It was observed that the biodegradability

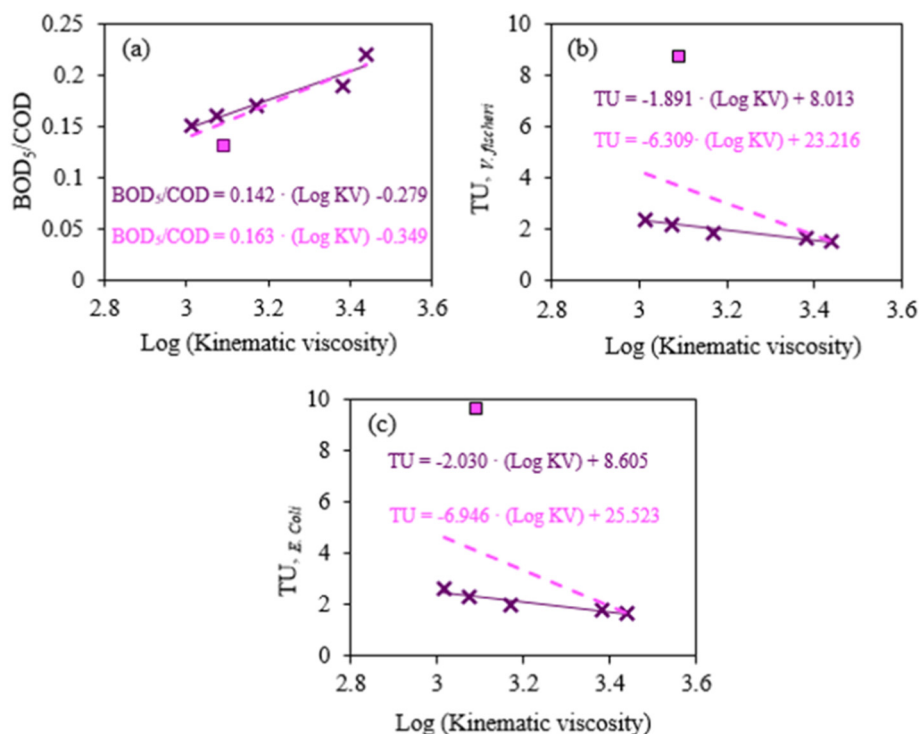


Fig. 2. Biodegradability index (a), TU for *V. fischeri* (b) and TU for *E. coli* (c) of the FAILs as a function of their kinematic viscosity (KV). Saturated FAILs (x) and the unsaturated FAIL (■). Fitting lines: solid, including only saturated FAILs; dashed line, including all FAILs.

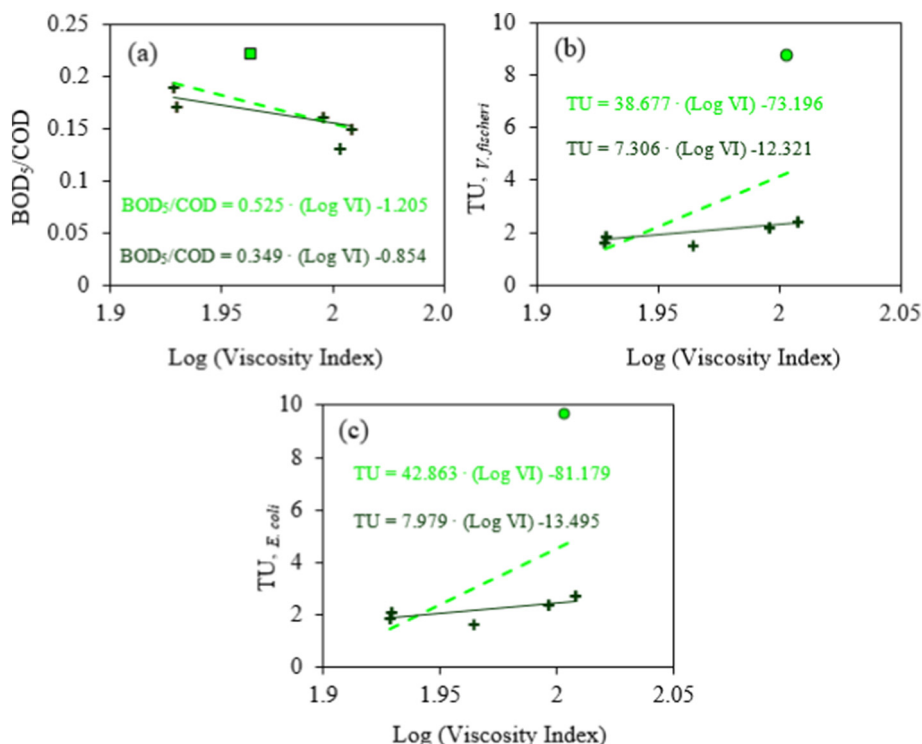


Fig. 3. Biodegradability index (a), TU for *V. fischeri* (b) and TU for *E. coli* (c) of the FAILs as a function of their viscosity index (VI): [N₈₈₈₁][C_{6:0}] FAIL (■), [N₈₈₈₁][C_{18:1}] FAIL (●) and the rest of the FAILs (+). Fitting lines: solid, excluding the [N₈₈₈₁][C_{6:0}] or [N₈₈₈₁][C_{18:1}] FAIL; and dashed line, including all FAILs.

index of the FAILs increased with an increase in the refractive index, whereas the values of TU decreased. Besides, a good linear relationship ($r^2 = 0.96$) between the biodegradability and refractive index was obtained for the saturated FAILs (Fig. 4a). On the contrary, such correlation became significantly worse when the unsaturated FAIL ([N₈₈₈₁][C_{18:1}]) was included ($r^2 = 0.47$). This can be due to the presence of the double

bond in this compound, which makes it less prone to be degraded biologically. This is in contrast with the results reported by Haus et al. [28], who found out that the biodegradability of commercial mineral paraffinic base oils decreased with the refractive index. This can be due to the differences in the composition of the FAILs and the commercial base oils.

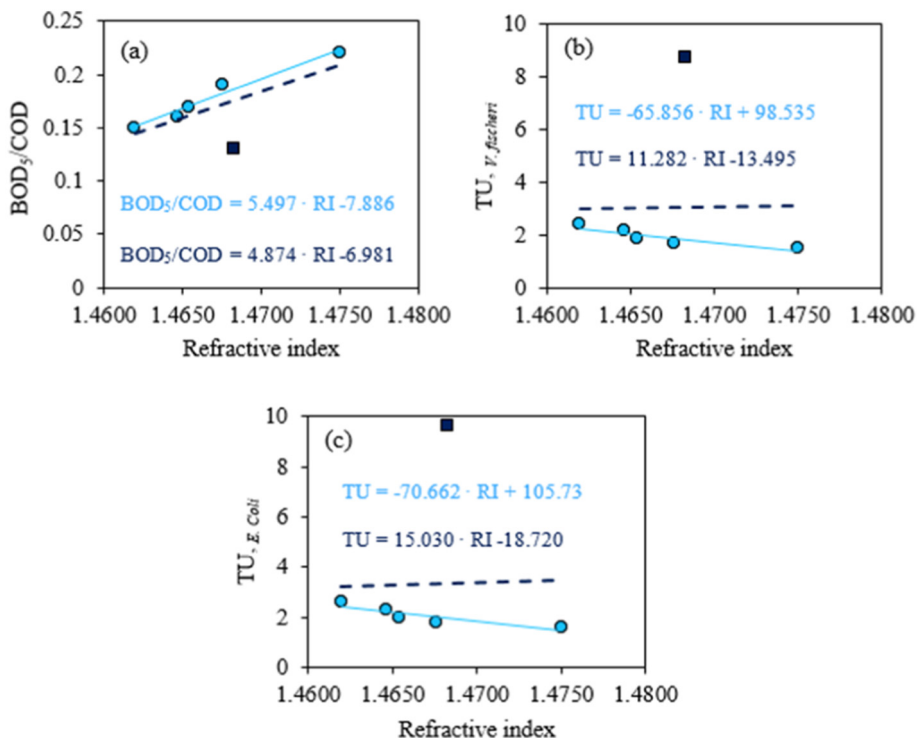


Fig. 4. Biodegradability index (a), TU for *V. fischeri* (b) and TU for *E. coli* (c) of the FAILs as a function of their refractive index (RI). Saturated FAILs (●) and the unsaturated FAIL (■). Fitting lines: solid, including only saturated FAILs; dashed line, including all FAILs.

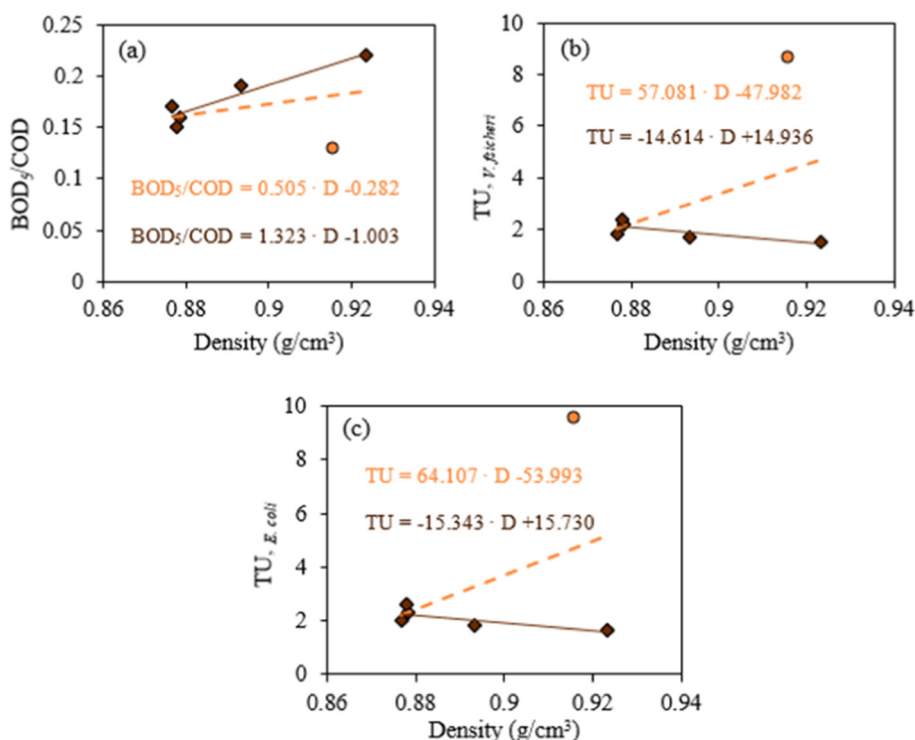


Fig. 5. Biodegradability index (a), TU for *V. fischeri* (b) and TU for *E. coli* (c) of the FAILs as a function of their density (D). Saturated FAILs (◆) and the unsaturated FAIL (●). Fitting lines: solid, including only saturated FAILs; dashed line, including all FAILs.

The relationship between TU units and refractive index proved to be quasi linear for the saturated FAILs on both *V. fischeri* and *E. coli* ($r^2 = 0.79$ and $r^2 = 0.77$, respectively). Conversely, linearity was negligible ($r^2 = 0.0005$) when considering the unsaturated FAIL (Fig. 4b and c). These results can be explained based on: i) the existence of a double

bond in its structure, which caused a significant increase in the toxicity and ii) the presence of impurities due to the lower purity of the fatty acid precursor. These results revealed that the biodegradability behavior can be successfully predicted by the refractive index. However, it only serves as an indicator of the toxicity inherent to the studied FAILs.

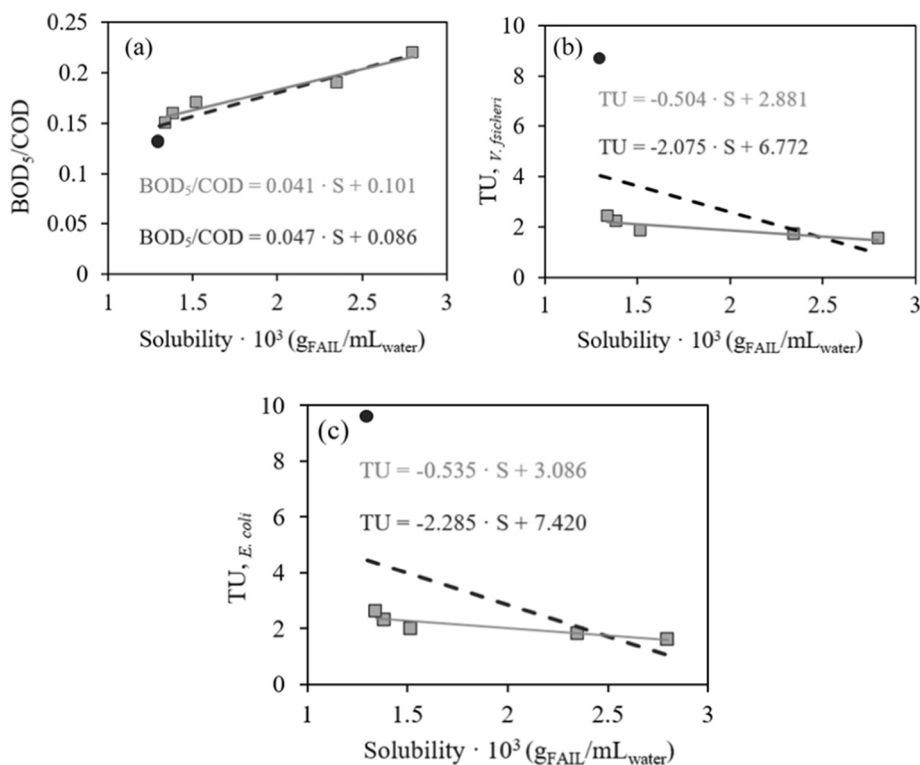


Fig. 6. Biodegradability index (a), TU for *V. fischeri* (b) and TU for *E. coli* (c) of the FAILs as a function of their solubility (S). Saturated FAILs (■) and the unsaturated FAIL (●). Fitting lines: solid, including only saturated FAILs; dashed line, including all FAILs.

3.1.4. Density

Regarding the values of density, it seemed that the biodegradability index increased with a rise in density. However, the tendency in the case of TU was the contrary. A fairly linear function of biodegradability and density ($r^2 = 0.90$) was also found with the saturated FAILs, being non-linear ($r^2 = 0.11$) for the unsaturated one ($[N_{8881}][C_{18:1}]$) (Fig. 5a).

For TU, the linearity with density for the saturated FAILs was poor on both bacteria, the r^2 values being 0.62 for *V. fischeri* and 0.60 for *E. coli* (Fig. 5b and c). In the same way as with biodegradability, the tendency was non-linear when the unsaturated FAIL was included ($r^2 = 0.18$). Hence, the presence of a double bond led to a weak linear tendency of the biodegradability index and the physical properties. On viewing the goodness of the linear fitting, density can be adequately used to estimate biodegradability but not toxicity.

3.1.5. Water solubility

Considering the water solubility of the FAILs, the biodegradability index increased as water solubility increased, whereas the TU values decreased. It should be noted that a decrease in the alkyl chain length of the anion caused a rise in the hydrophilicity. These experimental results are in agreement with the values found in the literature, especially for the imidazolium-based ionic liquids in which the longer the alkyl chain is, the smaller is the solubility of ILs in water [39,40]. This is the responsible for both the increase in water solubility and biodegradability and reduction in toxicity. It was found a linear relationship between the biodegradability index and water solubility, the r^2 value being 0.95 excluding the $[N_{8881}][C_{18:1}]$ FAIL and 0.89 including it (Fig. 6a). For the TU units, the relationship was quasi linear ($r^2 = 0.81$) on both bacteria for the saturated FAILs, this being non-linear ($r^2 = 0.22$) when the $[N_{8881}][C_{18:1}]$ FAIL was considered (Fig. 6b and c). Again, the existence of a double bond modifies the characteristics of this FAIL, which worsens or even removes the linear correlation trend.

4. Conclusions

Several physical properties were correlated with the environmental performance (biodegradability and bacteria toxicity) on a series of ionic liquids synthesized from natural fatty acids as anion precursors. From the results obtained, the following conclusions can be drawn:

- A good linear relationship between the biodegradability index of the saturated FAILs ($[N_{8881}][C_{6:0}]$, $[N_{8881}][C_{8:0}]$, $[N_{8881}][C_{12:0}]$, $[N_{8881}][C_{16:0}]$ and $[N_{8881}][C_{18:0}]$) and the following physical properties were obtained: i) the logarithm of kinematic viscosity, ii) refraction index and iii) water solubility. It was also found that the biodegradability index of the saturated FAILs increased with an increase in the kinematic viscosity, refractive index and water solubility.
- Regarding TU, for both *Vibrio fischeri* and *Escherichia coli*, the best linear relationships ($r^2 > 0.90$) for the saturated FAILs were achieved with the logarithm of kinematic viscosity and viscosity index. Considering that kinematic viscosity is an important parameter for a lubricant, this physical property is promising in evaluating both biodegradability and toxicity.
- Other physical properties, including refractive index, density and water solubility can only serve as indicators to estimate the toxicity.
- The presence of a double bond in the structure of the $[N_{8881}][C_{18:1}]$ FAIL modifies its properties, which caused a significant worsening in the linear dependence between environmental and physical properties.

Acknowledgements

The authors acknowledge the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness and the Foundation for the Promotion in Asturias of

Applied Scientific Research and Technology (FICYT) for granting this research under the framework of the projects FAILs_LUBEs (MINECO-17-DPI2016-79690-R) and LuSuTec (FC-GRUPIN-IDI/2018/000131), respectively.

References

- [1] R. Dong, P. Wen, S. Zhang, C. Zhang, W. Sun, M. Fan, et al., The synthesis and tribological properties of dicarboxylic acid ionic liquids, *Tribol. Int.* 114 (2017) 132–140, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.04.012>.
- [2] F. Federici Canova, H. Matsubara, M. Mizukami, K. Kurihara, A.L. Shluger, Shear dynamics of nanoconfined ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (18) (2014) 8247–8256, <https://doi.org/10.1039/C4CP00005F>.
- [3] 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 (2) (2012) 829–868, <https://doi.org/10.1039/C1CS15146K>.
- [4] M. Petkovic, K.R. Seddon, L.P.N. Rebelo, C. Silva Pereira, Ionic liquids: a pathway to environmental acceptability, *Chem. Soc. Rev.* 40 (3) (2011) 1383–1403, <https://doi.org/10.1039/C004968A>.
- [5] L. Amaral, D.S.P. Cardoso, B. Šljukić, D.M.F. Santos, C.A.C. Sequeira, Electrochemistry of hydrogen evolution in ionic liquids aqueous mixtures, *Mater. Res. Bull.* 112 (2019) 407–412, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.04.041>.
- [6] R.L. Vekariya, A review of ionic liquids: applications towards catalytic organic transformations, *J. Mol. Liq.* 227 (2017) 44–60, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.123>.
- [7] H.-P. Steinrück, J. Libuda, P. Wasserscheid, T. Cremer, C. Kolbeck, M. Laurin, et al., Surface science and model catalysis with ionic liquid-modified materials, *Adv. Mater.* 23 (22–23) (2011) 2571–2587, <https://doi.org/10.1002/adma.2011100211>.
- [8] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan, Ionic liquids and catalysis: recent progress from knowledge to applications, *Appl. Catal. A Gen.* 373 (1) (2010) 1–56, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.10.008>.
- [9] X. Quan, S. Zhang, M. Hu, X. Gao, D. Jiang, J. Sun, Tribological properties of WS₂/MoS₂-Ag composite films lubricated with ionic liquids under vacuum conditions, *Tribol. Int.* 115 (2017) 389–396, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.06.002>.
- [10] 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>.
- [11] 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>.
- [12] A. García, R. González, A. Hernández Battez, J.L. Viesca, R. Monge, A. Fernández-González, et al., 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>.
- [13] 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 (22) (2013) 11544–11553, <https://doi.org/10.1021/am4037614>.
- [14] 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 (22) (2012) 8224–8231, <https://doi.org/10.1039/C2CP40736A>.
- [15] A.H. Battez, R. González, J.L. Viesca, D. Blanco, E. Asedegbega, A. Osorio, Tribological behaviour of two imidazolium ionic liquids as lubricant additives for steel/steel contacts, *Wear* 266 (11) (2009) 1224–1228, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2009.03.043>.
- [16] I. Minami, Ionic liquids in tribology, *Molecules* 14 (6) (2009) 2286, <https://doi.org/10.3390/molecules14062286>.
- [17] Y. Zhou, D.N. Leonard, W. Guo, J. Qu, Understanding tribofilm formation mechanisms in ionic liquid lubrication, *Sci. Rep.* UK 7 (1) (2017) 8426, <https://doi.org/10.1038/s41598-017-09029-z>.
- [18] 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>.
- [19] M. Cai, Y. Liang, M. Yao, Y. Xia, F. Zhou, W. Liu, Imidazolium ionic liquids as antiwear and antioxidant additive in poly(ethylene glycol) for steel/steel contacts, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2 (3) (2010) 870–876, <https://doi.org/10.1021/am900847j>.
- [20] G.E. Yakubov, L. Zhong, M. Li, M.W. Boehm, F. Xie, D.A. Beattie, et al., Lubrication of starch in ionic liquid–water mixtures: soluble carbohydrate polymers form a boundary film on hydrophobic surfaces, *Carbohydr. Polym.* 133 (2015) 507–516, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.06.087>.
- [21] I. Madanhire, C. Mbohwa, *Mitigating Environmental Impact of Petroleum Lubricants*, Springer International Publishing, 2016.
- [22] 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>.
- [23] J. Hulbosch, D.E. De Vos, K. Binnemans, R. Ameloot, Biobased ionic liquids: solvents for a green processing industry? *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4 (6) (2016) 2917–2931, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00553>.
- [24] M.A.A. Rocha, A. van den Bruinhorst, W. Schröer, B. Rathke, M.C. Kroon, Physicochemical properties of fatty acid based ionic liquids, *J. Chem. Thermodyn.* 100 (2016) 156–164, <https://doi.org/10.1016/j.jct.2016.04.021>.

- [25] Z. Li, X. Liu, Y. Pei, J. Wang, M. He, Design of environmentally friendly ionic liquid aqueous two-phase systems for the efficient and high activity extraction of proteins, *Green Chem.* 14 (10) (2012) 2941–2950, <https://doi.org/10.1039/C2GC35890E>.
- [26] C. Pretti, C. Chiappe, I. Baldetti, S. Brunini, G. Monni, L. Intorre, Acute toxicity of ionic liquids for three freshwater organisms: *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Daphnia magna* and *Danio rerio*, *Ecotox. Environ. Safe.* 72 (4) (2009) 1170–1176, <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2008.09.010>.
- [27] M.V.S. Oliveira, B.T. Vidal, C.M. Melo, RdCM de Miranda, C.M.F. Soares, J.A.P. Coutinho, et al., (Eco)toxicity and biodegradability of protic ionic liquids, *Chemosphere* 147 (2016) 460–466, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.016>.
- [28] F. Haus, J. German, G.-A. Junter, Primary biodegradability of mineral base oils in relation to their chemical and physical characteristics, *Chemosphere* 45 (6) (2001) 983–990, [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00027-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00027-3).
- [29] F. Haus, G.-A. Junter, J. German, Viscosity properties of mineral paraffinic base oils as a key factor in their primary biodegradability, *Biodegradation* 11 (6) (2000) 365, <https://doi.org/10.1023/a:1011672016757>.
- [30] A. Willing, Oleochemical esters – environmentally compatible raw materials for oils and lubricants from renewable resources, *Lipid/Fett.* 101 (6) (1999) 192–198, [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1521-4133\(199906\)101:6<192::aid-lipi192>3.0.co;2-w](https://doi.org/10.1002/(sici)1521-4133(199906)101:6<192::aid-lipi192>3.0.co;2-w).
- [31] A.H. 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>.
- [32] 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>.
- [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] 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.
- [35] K.C. Thompson, K. Wadhia, A.P. Loibner, *Environmental Toxicity Testing*, 1st ed. Blackwell publishing, CRC Press, UK, 2005.
- [36] 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>.
- [37] Metcalf and Eddy, *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*, 4th ed. McGraw-Hill Inc., New York, USA, 2003.
- [38] X. Liu, W. Afzal, J.M. Prausnitz, Unusual trend of viscosities and densities for four ionic liquids containing a tetraalkyl phosphonium cation and the anion bis(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinate, *J. Chem. Therm.* 70 (2014) 122–126, <https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.09.037>.
- [39] M.G. Freire, L.M.N.B.F. Santos, A.M. Fernandes, J.A.P. Coutinho, I.M. Marrucho, An overview of the mutual solubilities of water-imidazolium-based ionic liquids systems, *Fluid Phase Equilib.* 261 (1–2) (2007) 449–454, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2007.07.033>.
- [40] T. Kakiuchi, Mutual solubility of hydrophobic ionic liquids and water in liquid-liquid two-phase systems for analytical chemistry, *Anal. Sci.* 24 (10) (2008) 1221–1230, <https://doi.org/10.2116/analsci.24.1221>.

ADENDA II: «Estabilidad térmica, tracción y formación de tribopelículas de tres líquidos iónicos derivados de ácidos grasos».

"Thermal stability, traction and tribofilm formation of three fatty acid-derived ionic liquids".

**TRIBOLOGY
INTERNATIONAL**

Volume 154, February 2021, Article number 106712.



Thermal stability, traction and tribofilm formation of three fatty acid-derived ionic liquids

J.L. Viesca^{a,b,*}, J. Faes^c, N. Rivera^c, E. Rodríguez^a, M. Cadenas^a, R. González^{c,b}

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

^b Faculty of Science and Technology, Bournemouth University, UK

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

ARTICLE INFO

Keywords:

Fatty acid
Ionic liquids
Thermal stability
Lubrication
Friction

ABSTRACT

This work reports thermal stability, traction and tribofilm formation properties of three fatty acid-derived ionic liquids (FAILs) and evaluates the influence of the chemical structure of the anion on the properties indicated above. The results indicated that thermal stability of the FAILs is related with the chemical structure of the anion (longer alkyl chain length increases thermal stability and the presence of double bond decreases it). At high temperatures and low speeds, the $[N_{8,8,8,1}][C_{6:0}]$ led to the lowest traction values and the $[N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]$ had the highest ones. All FAILs reacted with the steel surfaces creating a tribofilm, that increased with time.

1. Introduction

Ionic liquids (IL) are defined as salts whose melting point is below 100 °C. In general, ILs have great thermal stability, very low flammability and practically no volatility. For this reason, ILs have been used in numerous fields of application [1,2]. However, the first scientific work that reported the use of ILs as lubricant dates back to 2001 [3]. Since then, scientific interest in ILs in the field of lubrication has grown enormously [4–7] and numerous papers have been published showing that ILs have very good lubricating properties. Some authors have reported that the mechanisms of action of ILs in lubrication are associated to their ability to react with the lubricated surfaces forming tribofilms, which reduce friction and/or wear [8–21].

Currently, lubricants require more than good tribological behavior and they must be able to minimize their impact on the natural environment [22]. For this reason, novel ILs are being synthesized free of halogens, aromatic groups or metals in their chemical structure. One approach in this direction has been the synthesis of ionic liquids from natural sources, which include the use of natural fatty acids. The ionic liquids studied in this work were synthesized using this approach, resulting in a low toxicity and a moderate biodegradability [23].

In previous works, ILs with anions derived from fatty acids were used as pure lubricant or as additive in a synthetic oil (ester) [24–27] leading to the formation of tribofilms on the steel surfaces of the tribological pairs. Furthermore, the values of friction coefficient and wear were

reduced 60% and 28%, respectively, when the ester was added with 2 wt% of the IL [25] and up to 65% and 33%, respectively, when ionic liquids were used as pure lubricants [27].

The current work studies the lubricating behavior (tribofilm formation and traction coefficient versus mean entrainment speed curves) of three hexanoate-, stearate- and oleate anion-based ILs. In addition, their thermal stability was studied in order to complement previous physicochemical (viscosity, density, miscibility, wettability) and environmental characterizations (biodegradability and toxicity) [23,28]. The main goal of the work is to have a complete characterization of these ionic liquids in order to be used as more environmentally friendly lubricants and to evaluate the influence of the different chemical structures of the anion on the analyzed properties.

2. Experimental details

2.1. Ionic liquids

Methyltrioctylammonium hexanoate ($[N_{8,8,8,1}][C_{6:0}]$), methyltrioctylammonium stearate ($[N_{8,8,8,1}][C_{18:0}]$) and methyltrioctylammonium oleate ($[N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]$) fatty acid derived ILs (Fig. 1) were synthesized employing a salt metathesis reaction, following the method described in a previous authors' work [25]. The molecular structures of the synthesized FAILs were confirmed by FTIR and ¹H and ¹³C NMR analysis [28].

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

E-mail address: viescajose@uniovi.es (J.L. Viesca).

For the synthesis, different reagents (supplied by Sigma-Aldrich S.A.) have been employed such as methyltrioctylammonium bromide ionic liquid ($[N_{8,8,8,1}][Br]$) ($\geq 97\%$) as cation precursor; hexanoic, stearic and oleic acids (natural $\geq 95\%$) as anion precursors; sodium hydroxide, ethanol solution (70%w/w) and toluene (99.8%).

2.2. Thermal stability

A DSC/SDT Q600 thermogravimetric analyzer (TGA) and differential scanning calorimeter (DSC) from TA Instruments was employed to determine thermal stability of the FAILs.

A sample of approximately 6 mg of each FAIL was used, a heating rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ was used, heating the sample from room temperature to $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. The analysis was carried out in an oxygen atmosphere and a flux of $50\text{ mL}/\text{min}$.

2.3. Tribological tests

For the study of tribofilm formation and traction properties of the new synthesized FAILs, two different tests were developed in a Mini Traction Machine (MTM) tribometer from PCS Instruments (see scheme in Fig. 2), with a ball-on-disc configuration. Steel balls of 19.05 mm ($3/4''$) diameter (AISI 52100, hardness $820\text{--}920\text{ HV}$ and surface roughness $R_a < 0.02\text{ }\mu\text{m}$) and 40 mm -diameter steel disc (AISI 52100, hardness $720\text{--}780\text{ HV}$ and surface roughness $R_a < 0.02\text{ }\mu\text{m}$) were employed in both tests.

Firstly, traction coefficient under different lubrication regimes was determined. The tests were performed with a volume of 10 mL of the corresponding FAIL lubricating the contact, a sliding rolling ratio (SSR) of 50% , temperatures of 40 , 60 , 80 and $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, and at 30 N -load (equivalent to a mean contact pressure of 0.64 GPa). Main entrainment

speed was varied between 2000 and $10\text{ mm}/\text{s}$. Considering u_b and u_d as the ball and disc speeds at the contact point, respectively, the mean entrainment speed was calculated as $(u_b + u_d)/2$, while SRR was determined as the ratio sliding speed/mean speed, being $u_d - u_b$ the sliding speed. The electrical contact resistance (ECR) was also recorded during the tests.

Secondly, tests were made under rolling/sliding motion conditions in order to determine the capacity of the three FAILs of forming protective surface tribofilm. For this purpose, Mini Traction Machine was equipped with a 3D spacer layer imaging to determine the formation of tribofilms on the ball's surfaces during tests by means of optical interferometry. In this case, 60-min tests were developed at 50-N load (0.75 GPa of mean contact pressure), $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ of temperature, 50% of SSR, $150\text{ mm}/\text{s}$ of mean entrainment speed and using a sample volume of 10 mL . Tests were periodically paused, and the steel ball was placed against a disc of glass layered with silica and chromium and illuminated by a white light source. That allows to obtain an interference image that could be recorded and analyzed in order to measure the thickness of the tribofilm created.

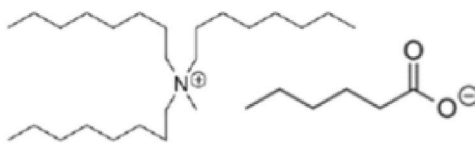
Before both tests petroleum ether was used in order to clean specimens in a 10 min ultrasonic bath, later they were washed with ethanol and dried by hot air.

3. Results and discussion

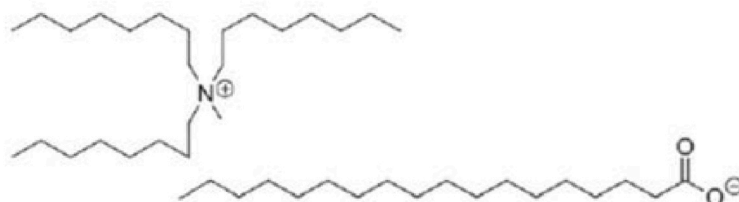
3.1. Thermal stability

Fig. 3 presents the thermal degradation of the three investigated FAILs. As can be seen, their thermal stability does not differ too much and all of them are completely degraded (mass loss $> 90\%$) at temperatures lower than $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. At low temperatures, even below $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, the

Methyltrioctylammonium hexanoate ($[N_{8,8,8,1}][C_{6:0}]$)



Methyltrioctylammonium stearate ($[N_{8,8,8,1}][C_{18:0}]$)



Methyltrioctylammonium oleate ($[N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]$).

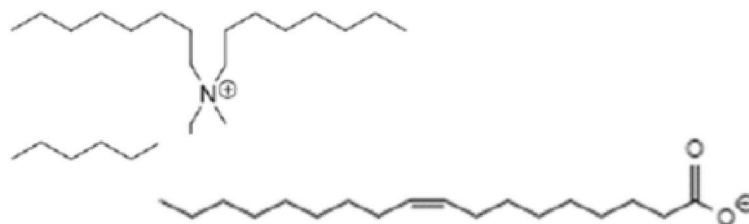


Fig. 1. Names, abbreviations and chemical structures of the FAILs.

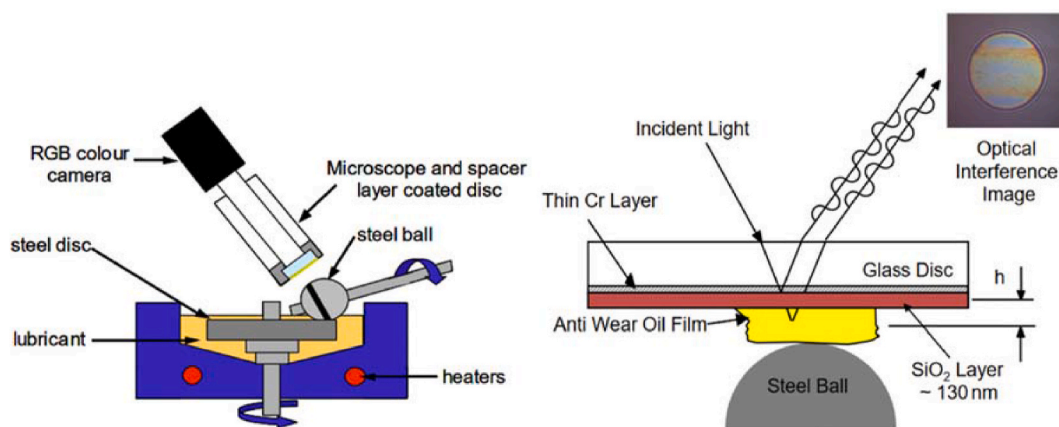


Fig. 2. Scheme of Mini-Traction Machine (Courtesy from PCS Instruments). Left: Ball-on-disk set-up; Right: Tribolayer measurement configuration.

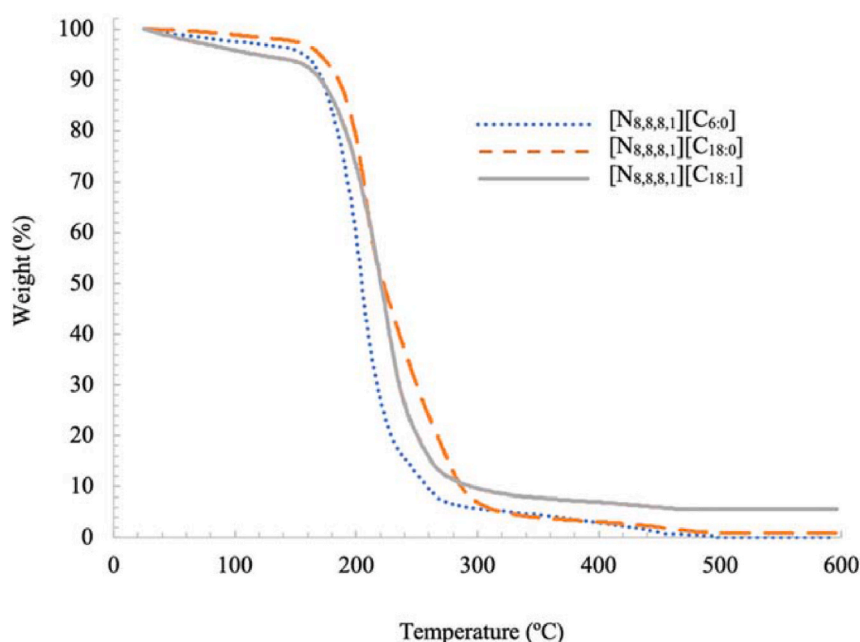


Fig. 3. Thermal analysis of the FAILs (atmosphere: O₂).

three ionic liquids experience a certain loss of mass, which is more evident in the case of [N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]. However, this does not represent a true decomposition of the FAILs, rather it is the result of water evaporation and decomposition of volatile material from reagents used and the proper synthesis process [29,30].

Table 1 shows the initial decomposition temperature (T_{onset}) of the FAILs, determined as the point of intersection of the starting-mass baseline and the tangent to the TGA curve at the point of maximum slope; the different mass loss temperatures ($T_{10\%}$, $T_{20\%}$ and $T_{50\%}$); and the final degradation temperature (T_{offset}) determined as the point of intersection of the final-mass baseline and the tangent to the TGA curve at the point of maximum slope.

Analyzing the influence of the length of the alkyl chain of the anion

Table 1
Decomposition temperature of the ionic liquids.

	T_{onset} (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{20\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	T_{offset} (°C)
[N _{8,8,8,1}][C _{6:0}]	179.6	171.9	187.4	204.6	232.1
[N _{8,8,8,1}][C _{18:0}]	190.4	183.3	198.1	221.6	258.9
[N _{8,8,8,1}][C _{18:1}]	181.3	170.3	190.0	220.5	253.7

on thermal stability of the ionic liquids, it is observed that the T_{onset} is 190.4 °C for the FAIL with the longest chain ([N_{8,8,8,1}][C_{18:0}]) and the FAIL with the shortest chain ([N_{8,8,8,1}][C_{6:0}]) has a T_{onset} of 179.6 °C. This difference is maintained as temperature increases; thus, the temperature for a mass loss of 50% is 221.6 °C and 204.6 °C, respectively. This conclusion agrees with the results obtained in a previous work [31], where thermal stability of other two FAILs ([N_{6,6,6,6}][C_{16:0}] and [N_{6,6,6,6}][C_{8:0}]) was determined. Nonetheless, it was not possible to find a clear relationship between thermal stability and the length of the alkyl chain of the anion in other research works [26,27].

On the other hand, the T_{onset} of the FAILs [N_{6,6,6,6}][C_{16:0}] and [N_{6,6,6,6}][C_{8:0}] was between 167 and 176 °C [31]. These values are below those obtained for the ILs analyzed in this work. On the contrary, traditional ionic liquids (not synthesized from fatty acids) have higher T_{onset} values [25,32]. It should be noted that, in these cases, the different thermal stability of ionic liquids not only depends on the different chemical structures of the anion, but also of the cation [33–35].

Analyzing the effect of the double bond in the chemical structure of the anion in the FAIL [N_{8,8,8,1}][C_{18:1}], its T_{onset} , $T_{10\%}$, $T_{20\%}$, $T_{50\%}$ and T_{offset} were lower than that of the FAIL without double bond and the same alkyl chain length ([N_{8,8,8,1}][C_{18:0}]). The presence of double bond

decreases the thermal stability of the FAIL. Analyzing the TGA curve (Fig. 3) at high temperatures (even at 600 °C) it is observed that the [N_{8,8,8,1}][C_{18:1}] FAIL is not completely degraded. This is probably due to the presence of metallic impurities (arsenic, cadmium and mercury) in the anion precursor used in the formulation of the [N_{8,8,8,1}][C_{18:1}] FAIL, which are not degraded and remain forming ashes.

3.2. Stribeck curves

Fig. 4 shows traction coefficient values versus mean entrainment

speed (Stribeck curves) of the three FAILs at 40, 60, 80 and 100 °C. As can be observed, all the FAILs exhibited similar behavior for the lowest temperature tested (40 °C), with low traction coefficient values even at low speeds, where the higher viscosity of the ILs at that temperature allow sufficient thickness of lubricant film to achieve a separation of the surfaces preventing metal-metal contact.

The [N_{8,8,8,1}][C_{6:0}] and [N_{8,8,8,1}][C_{18:0}] exhibited similar traction coefficient values at 60 °C for all tested speeds, while a different behavior was observed with [N₈₈₈₁][C_{18:1}]. For this latter IL, higher values of friction at the lower speeds can be observed, not reaching the

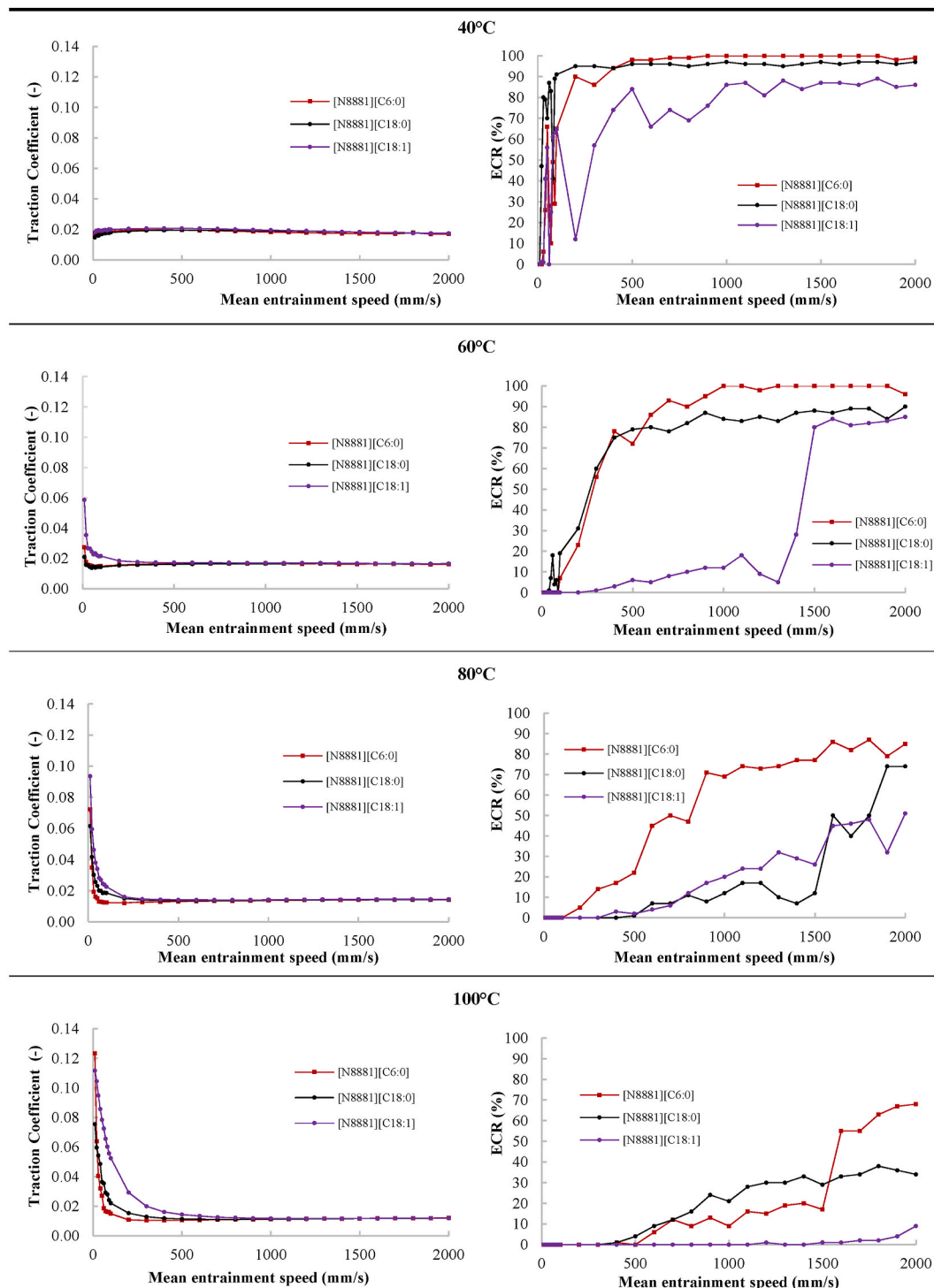


Fig. 4. Stribeck curves and ECR of the ionic liquids at different temperatures during traction tests.

elastohydrodynamic regime up to 300 mm/s. While for the other FAILs this regime is achieved at lower speeds. The above results agree with the ECR behavior obtained at that temperature. As can be observed, the $[N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]$ shows very low ECR values compared with the other two FAILs, especially at low speeds. The different behavior exhibited for this FAIL compared to $[N_{8,8,8,1}][C_{18:0}]$ could be related to the existence of a double bond in the chemical structure of the anion and its relationship with physical properties, which influence on lubricant behavior.

An increment in the traction coefficient values at lower speeds can be observed as the temperature increases (80 and 100 °C). These logical results are due to the reduction of the film thickness that occurs with the decrease in viscosity at higher temperatures. All the FAILs also showed the transition between mixed and elastohydrodynamic lubrication regimes at higher speeds as the temperature increased. This fact was especially noticeable for the $[N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]$, exhibiting the highest traction coefficient values at higher temperatures and lower speeds, and reaching the elastohydrodynamic lubrication regime above 500 mm/s. This may also be influenced by the lower thermal stability of IL at the highest temperatures tested.

Likewise $[N_{8,8,8,1}][C_{6:0}]$ FAIL shows, at the highest temperatures tested, the lowest traction coefficient results, and a transition from mixed to elastohydrodynamic lubrication regime at lower speeds than the observed for the other two ILs, especially with the $[N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]$ ones. The highest values of viscosity reported for this FAIL [23] justified this behavior, specially at the lower speeds studied.

The ECR results at 80 and 100 °C are according with results in the Stribeck curves. Measured ECR values decrease with increasing temperature, indicating a worsening of the lubrication conditions due to more asperities contact between surfaces. The $[N_{8,8,8,1}][C_{6:0}]$ exhibited the higher ECR values, specially at the higher speeds, while the $[N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]$ showed very low ECR values at 100 °C.

3.5. Tribofilm formation

Fig. 5 shows optical interference images during the tribofilm formation in the tests made with the FAILs studied. It can be observed that all the samples reacted with the steel surface, generating a surface tribolayer, which increases with time. This result agrees with a previous work [24], where the formation of chemical tribofilms on steel surfaces lubricated with fatty acid-derived anions was reported. These layers contribute to friction reduction and improve antiwear performance.

The evolution of the thickness of the tribofilms formed during tests versus time is shown in Fig. 6. All the FAILs showed an increasing tribofilm formation with time.

As can be seen in Fig. 4, the $[N_{8,8,8,1}][C_{18:0}]$ and $[N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]$ FAILs have higher friction values in the lubrication regimes boundary and mixed than the FAIL with the shortest chain ($[N_{8,8,8,1}][C_{6:0}]$). This worse lubricating behavior could be caused by the lower viscosity of both FAILs [23]. It causes a thinner lubricant film and, consequently, an

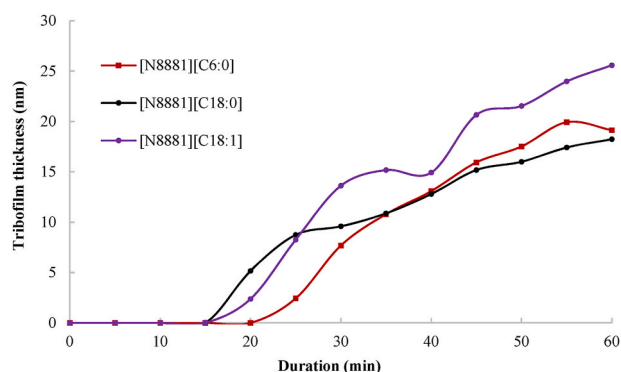


Fig. 6. Evolution of tribofilm thickness against time.

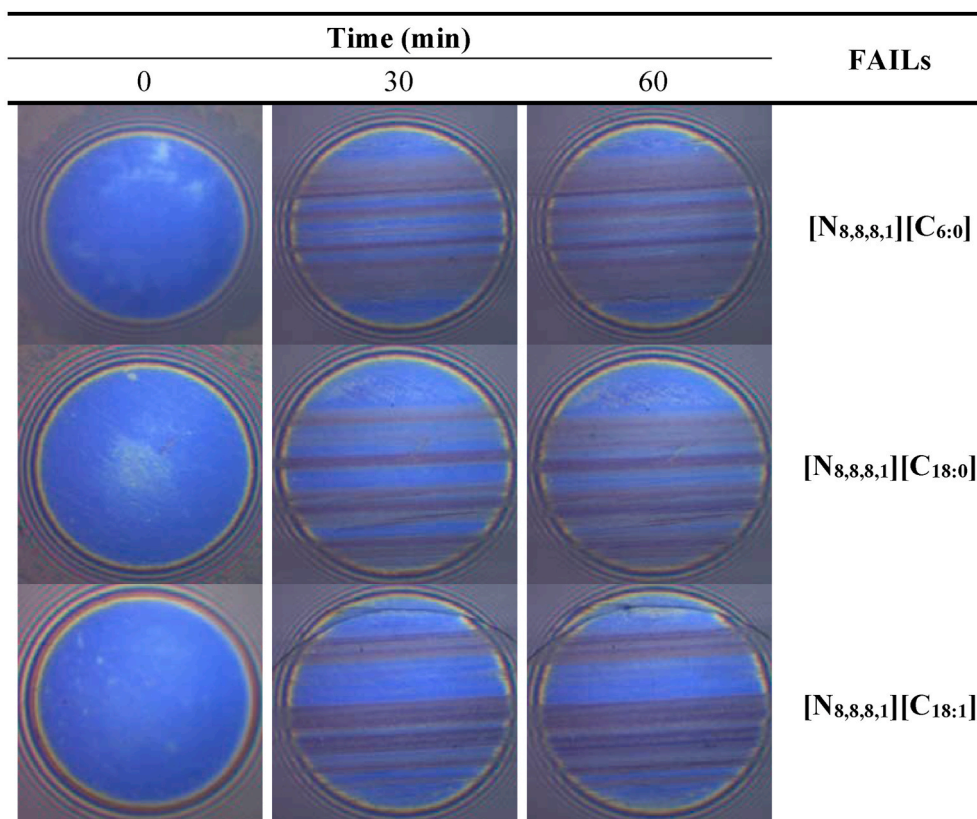


Fig. 5. Images taken on the ball surface from the tribofilm formation tests.

increase in the metal-metal contacts and the temperature at the contact, which has been able to act as a catalyst for IL-surface interaction and therefore for the formation of tribofilms. In any case, once the formation of tribofilms has started, it is observed that the thickness of tribofilm grows in a similar way in the three cases, although the double bond of $[N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]$ FAIL seems favor the increase in thickness.

4. Conclusions

Three hexanoate-, stearate- and oleate anion-based ILs were used in order to study some lubrication properties (traction and tribofilm formation), as well as their thermal stability. The following conclusions were extracted from the obtained results:

- $[N_{8,8,8,1}][C_{6:0}]$, $[N_{8,8,8,1}][C_{18:0}]$ and $[N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]$ FAILs show similar thermal stability and all of them are completely degraded (mass loss > 90%) at temperatures below 300 °C.
- Thermal stability increased with longer alkyl chain of the anion and it decreased with presence of double bond in the anion. Thus, the $[N_{8,8,8,1}][C_{18:0}]$ had the best thermal stability values.
- $[N_{8,8,8,1}][C_{6:0}]$ and $[N_{8,8,8,1}][C_{18:0}]$ FAILs exhibited similar traction (friction) behavior at 40 and 60 °C. However, $[N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]$ showed higher traction values at low speeds as the temperature increases. At high temperatures and low speeds $[N_{8,8,8,1}][C_{6:0}]$ FAIL showed the lowest traction values.
- All FAILs reacted with the steel surfaces creating a tribofilm that increase its thickness along time. The FAILs with faster reaction with the surface were $[N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]$ and $[N_{8,8,8,1}][C_{18:0}]$ and the former led to the thicker tribofilm.

CRedit authorship contribution statement

J.L. Viesca: Conceptualization, Supervision, Methodology, Writing - original draft, Writing - review & editing. **J. Faes:** Resources, Investigation. **N. Rivera:** Formal analysis, Resources, Investigation. **E. Rodríguez:** Data curation, Resources, Formal analysis. **M. Cadenas:** Conceptualization, Methodology, Validation. **R. González:** Conceptualization, Supervision, Methodology, Writing - original draft, Writing - review & editing, Project administration.

Declaration of competing interest

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

Acknowledgements

The authors would like to express their gratitude to the Foundation for the Promotion in Asturias of Applied Scientific Research and Technology (FC-GRUPIN-IDI/2018/000131) and to the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO-17-DPI2016-79690-R) for the financial support under which this research has been carried out.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106712>.

References

- [1] Welton T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. *Chem Rev* 1999;99(8):2071–83. <https://doi.org/10.1021/cr980032t>.
- [2] Plechkova NV, Seddon KR. Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chem Soc Rev* 2008;37(1):123–50. <https://doi.org/10.1039/b006677j>.
- [3] Ye C, Liu W, Chen Y, Yu L. Room-temperature ionic liquids: a novel versatile lubricant. *Chem Commun* 2001:2244–5. <https://doi.org/10.1039/B106935G>.

- [4] Minami I. Ionic liquids in tribology. *Molecules* 2009;14:2286–305. <https://doi.org/10.3390/molecules14062286>.
- [5] Bermúdez MD, Jiménez AE, Sanes J, Carrión FJ. Ionic liquids as advanced lubricant fluids. *Molecules* 2009;14:2888–908. <https://doi.org/10.3390/molecules14082888>.
- [6] Somers A, Howlett P, MacFarlane D, Forsyth M. A review of ionic liquid lubricants. *Lubricants* 2013;1:3–21. <https://doi.org/10.3390/lubricants1010003>.
- [7] Zhou Y, Qu J. Ionic liquids as lubricant additives – a review. *ACS Appl Mater Interfaces* 2017;9(4):3209–22. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b12489>.
- [8] Viesca JL, Mallada MT, Blanco D, Fernández-González A, Espina-Casado J, González R, et al. Lubrication performance of an ammonium cation-based ionic liquid used as an additive in a polar oil. *Tribol Int* 2017;116:422–30. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.08.004>.
- [9] Otero I, López ER, Reichelt M, Fernández J. Friction and anti-wear properties of two tris(pentafluoroethyl) trifluorophosphate ionic liquids as neat lubricants. *Tribol Int* 2014;70:104–11. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2013.10.002>.
- [10] González R, Bartolomé M, Blanco D, Viesca JL, Fernández-González A, Battez AH. Effectiveness of phosphonium cation-based ionic liquids as lubricant additive. *Tribol Int* 2016;98:82–93. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.02.016>.
- [11] Somers AE, Biddulph SM, Howlett PC, Sun J, MacFarlane DR, Forsyth M. A comparison of phosphorus and fluorine containing IL lubricants for steel on aluminium. *Phys Chem Chem Phys* 2012;14:8224. <https://doi.org/10.1039/c2cp40736a>.
- [12] Jiménez AE, Bermúdez MD. Imidazolium ionic liquids as additives of the synthetic ester propylene glycol dioleate in aluminium-steel lubrication. *Wear* 2008;265:787–98. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2008.01.009>.
- [13] Somers AE, Khemchandani B, Howlett PC, Sun J, Macfarlane DR, Forsyth M. Ionic liquids as antiwear additives in base oils: influence of structure on miscibility and antiwear performance for steel on aluminium. *ACS Appl Mater Interfaces* 2013;5:11544–53. <https://doi.org/10.1021/am4037614>.
- [14] Qu J, Blau PJ, Dai S, Luo H, Meyer HM. Ionic liquids as novel lubricants and additives for diesel engine applications. *Tribol Lett* 2009;35:181–9. <https://doi.org/10.1007/s11249-009-9447-1>.
- [15] Hernández Battez A, González R, Viesca JL, Fernández-González A, Hadfield M. Lubrication of PVD coatings with ethyl-dimethyl-2-methoxyethylammonium tris(pentafluoroethyl) trifluorophosphate. *Tribol Int* 2013;58:71–8. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2012.10.001>.
- [16] González R, Battez AH, Viesca JL, Higuera-Garrido A, Fernández-González A. Lubrication of DLC coatings with two tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate anion-based ionic liquids. *Tribol Trans* 2013;56:887–95. <https://doi.org/10.1080/10402004.2013.810319>.
- [17] Blanco D, González R, Hernández Battez A, Viesca JL, Fernández-González A. Use of ethyl-dimethyl-2-methoxyethylammonium tris(pentafluoroethyl) trifluorophosphate as base oil additive in the lubrication of TiN PVD coating. *Tribol Int* 2011;44:645–50. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2011.01.004>.
- [18] García A, González R, Hernández Battez A, Viesca JL, Monge R, Fernández-González A, et al. Ionic liquids as a neat lubricant applied to steel-steel contacts. *Tribol Int* 2014;72:42–50. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2013.12.007>.
- [19] Totolin V, Minami I, Gabler C, Dörr N. Halogen-free borate ionic liquids as novel lubricants for tribological applications. *Tribol Int* 2013;67:191–8. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2013.08.002>.
- [20] Viesca JL, García A, Hernández Battez A, González R, Monge R, Fernández-González A, et al. FAP- anion ionic liquids used in the lubrication of a steel steel contact. *Tribol Lett* 2013;52:431–7. <https://doi.org/10.1007/s11249-013-0226-7>.
- [21] Madanhire I, Mbohwa C. *Mitigating environmental impact of petroleum lubricants*. Springer International Publishing; 2016.
- [22] Oulego P, Faes J, González R, Viesca JL, Blanco D, Battez AH. Relationships between the physical properties and biodegradability and bacteria toxicity of fatty acid-based ionic liquids. *J Mol Liq* 2019;292:111451. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111451>.
- [23] Gusain R, Dhingra S, Khatri O. Fatty-acid-constituted halogen-free ionic liquids as renewable friendly, and high-performance lubricant additives. *Ind Eng Chem Res* 2016;55:856–65. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03347>.
- [24] Hernández Battez A, Rivera N, Blanco D, Oulego P, Viesca JL, González R. Physicochemical, traction and tribofilm formation properties of three octanoate-, laurate- and palmitate-anion based ionic liquids. *J Mol Liq* 2019;284:639–46. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.050>.
- [25] Gusain R, Khan A, Khatri OP. Fatty acid-derived ionic liquids as renewable lubricant additives: effect of chain length and unsaturation. *J Mol Liq* 2020;301:112322. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112322>.
- [26] Khan A, Gusain R, Sahai M, Khatri OP. Fatty acids-derived protic ionic liquids as lubricant additive to synthetic lube base oil for enhancement of tribological properties. *J Mol Liq* 2019;293:111444. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111444>.
- [27] Blanco D, Rivera N, Oulego P, Díaz M, González R, Hernández Battez A. Novel fatty acid anion-based ionic liquids: contact angle, surface tension, polarity fraction and spreading parameter. *J Mol Liq* 2019;288:110995. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.110995>.
- [28] Gusain R, Panda S, Bakshi PS, Gardas RL, Khatri OP. Thermophysical properties of trioctylalkylammonium bis(salicylate) borate ionic liquids: effect of alkyl chain length. *J Mol Liq* 2018;269:540–6. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.083>.
- [29] Yu J, Wheelhouse RT, Honey MA, Karodia N. Synthesis and characterisation of novel nopol-derived phosphonium ionic liquids. *J Mol Liq* 2020;316:113857. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113857>.
- [30] Sernaglia M, Blanco D, Hernández Battez A, Viesca JL, González R, Bartolomé M. Two fatty acid anion-based ionic liquids - part I: physicochemical properties and

- tribological behavior as neat lubricants. *J Mol Liq* 2020;305:112827. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112827>.
- [32] Jiao PC, Zhang Y, Yuan WL, Tao GH, Cai HQ. Synthesis, structure and properties of water-free pentanitratoyttrate(III) ionic liquids. *J Mol Struct* 2020;1222:128953. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128953>.
- [33] Carvalho PJ, Ventura SP, Batista ML, Schröder B, Gonçalves F, Esperança J, et al. Understanding the impact of the central atom on the ionic liquid behavior: phosphonium vs ammonium cations. *J Chem Phys* 2014;140:064505. <https://doi.org/10.1063/1.4864182>.
- [34] Tsunashima K, Niwa E, Kodama S, Sugiya M, Ono Y. Thermal and transport properties of ionic liquids based on benzyl-substituted phosphonium cations. *J Phys Chem* 2009;113:15870–4. <https://doi.org/10.1021/jp908356c>.
- [35] Khan A, Yasa SR, Gusain R, Khatri OP. Oil-miscible, halogen-free, and surface-active lauryl sulphate-derived ionic liquids for enhancement of tribological properties. *J Mol Liq* 2020;318:114005. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114005>.

ADENDA III: «Comportamiento frente a la fricción, el desgaste y la corrosión de líquidos iónicos con base en ácidos grasos respetuosos con el medio ambiente».

"Friction, wear and corrosion behavior of environmentally-friendly fatty acid ionic liquids".



Volume 11, Issue 1, Pages 1-16, January 2021, Article number 21.

Article

Friction, Wear and Corrosion Behavior of Environmentally-Friendly Fatty Acid Ionic Liquids

Javier Faes¹, Rubén González^{1,2,*} , Antolin Hernández Battez^{2,3} , David Blanco³, Alfonso Fernández-González⁴ and José Luis Viesca^{2,3,*} 

¹ Department of Marine Science and Technology, University of Oviedo, 33203 Gijón, Asturias, Spain; faesjavier@uniovi.es

² Faculty of Science and Technology, Bournemouth University, Poole, Dorset BH12 5BB, UK; aehernandez@uniovi.es

³ Department of Construction and Manufacturing Engineering, University of Oviedo, 33203 Gijón, Asturias, Spain; blancoadavid@uniovi.es

⁴ Department of Physical and Analytical Chemistry, University of Oviedo, 33006 Oviedo, Asturias, Spain; fernandezgalfonso@uniovi.es

* Correspondence: gonzalezruben@uniovi.es (R.G.); viescajose@uniovi.es (J.L.V.); Tel.: +34-985-182-350 (R.G.); +34-985-458-044 (J.L.V.)

Abstract: This research deals with the tribological behavior and corrosion performance of three novel fatty acid anion-based ionic liquids (FAILs): methyltrioctylammonium hexanoate ($[N_{8,8,8,1}][C_{6,0}]$), methyltrioctylammonium octadecanoate ($[N_{8,8,8,1}][C_{18,0}]$) and methyltrioctylammonium octadec-9-enoate ($[N_{8,8,8,1}][C_{18,1}]$), employed for the first time as neat lubricant with five different material pairs: steel–steel, steel–aluminum alloy, steel–bronze, steel–cast iron and steel–tungsten carbide. These novel substances were previously obtained from fatty acids via metathesis reactions, identified structurally via NMR (nuclear magnetic resonance) and FTIR (Fourier-transform infrared spectroscopy) techniques, and then characterized from a physicochemical (density, water solubility, viscosity, viscosity index and refractive index) and environmental (bacterial toxicity and biodegradability) points of view. The corrosion behavior of the three FAILs was studied by exposure at room temperature, while friction and wear tests were performed with a reciprocating ball-on-disc configuration. The main results and conclusions obtained were: 1) Corrosion in the presence of the three FAILs is observed only on the bronze surface; 2) All FAILs presented similar tribological behavior as lubricants for each tested material pair; 3) XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) analysis indicated that the surface behavior of the three FAILs in each material pair was similar, with low chemical interaction with the surfaces.

Keywords: lubrication; ionic liquids; fatty acids; wear; friction



Citation: Faes, J.; González, R.; Hernández Battez, A.; Blanco, D.; Fernández-González, A.; Viesca, J.L. Friction, Wear and Corrosion Behavior of Environmentally-Friendly Fatty Acid Ionic Liquids. *Coatings* **2021**, *11*, 21. <https://dx.doi.org/10.3390/coatings11010021>

Received: 30 November 2020

Accepted: 23 December 2020

Published: 27 December 2020

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



Copyright: © 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

In 1914, Peter Walden synthesized, for the first time, the ethylammonium nitrate, an event that nowadays can be considered as the birth of ionic liquids (ILs) [1]. This important discovery was ignored for a long time, a delay that was probably related to the idea that obtaining a liquid instead of the expected solid was a sign of low purity. Ionic liquids can be defined as salts formed by the interaction between a weakly coordinating inorganic anion and an organic cation with a melting point lower than an arbitrary temperature such as 100 °C. The research interest of these salts in the liquid state began to grow in the 1970s with the synthesis of ILs from pyridinium/imidazolium cations and halide/tetrahalogenoaluminate anions, with the aim of employing them as electrolytes in batteries [2,3]. From that moment, the irruption of these novel substances led to a significant growth in research into numerous industrial applications: as solvents for both organic or inorganic materials, and in areas such as chemical synthesis, separation, extraction,

electrochemistry, nanotechnology, catalysts, liquid crystals, biotechnology, engineering, lubrication and many more up to this day [4–11].

In the last two decades, a lot of research has been carried out regarding the use of ionic liquids (ILs) in lubrication. Some properties of the ILs, such as their low flammability, inherent polarity, high thermal stability and negligible volatility, make these salts (with melting points below 100 °C) good candidates for use as a base fluid or additives [12–16]. Bhusan et al. [16] focused on the negligible volatility of ILs. This characteristic meant that contamination issues inherent to regular synthetic lubricating oils could be successfully avoided using ILs. Initially, tribological research into ionic liquids was mostly conducted using imidazolium cations and fluorine-containing anions, especially ILs composed of neutral, weakly coordinating anions such as tetrafluoroborate $[\text{BF}_4]^-$ and hexafluorophosphate $[\text{PF}_6]^-$ [17–25]. Jimenez et al. [22] found that imidazolium ionic liquid lubricants containing these reactive anions produce tribochemical interactions at the aluminum–steel interface. Therefore, these fluorine-based anions tend to produce corrosion in the presence of water, as the hydrolysis products of these substances are highly corrosive and toxic [26–29]. Freire et al. [29] explained that this issue is mainly produced under certain experimental conditions of pH and temperature. This known issue led to research into novel and more stable fluorine-containing anions, such as $[\text{FAP}]^-$ and $[\text{NTf}_2]^-$ [30–49]. Minami et al. [49] worked with several ionic liquids with the $[\text{NTf}_2]^-$ anion, finding a mixture of phosphate and fluoride protective boundary films due to tribochemical reactions occurring at the surface.

Due to the high cost of ILs, most of the studies related to their use in lubrication have focused on their utilization as additives, especially ammonium and phosphonium cation-based ILs, due to their good solubility in common base oils [23,36,50–60]. However, the use of ILs as a neat lubricant could be proposed for tribological pairs under severe conditions such as high temperature, high load, high vacuum, corrosive environment and low-pressure applications in which traditional lubricants do not perform properly [14,15,27,48,57]. Otero et al. [54] studied the tribological performance of two phosphonium cation-based ionic liquids: $[\text{P}_{6,6,6,14}][(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$ and $[\text{P}_{4,4,4,2}][\text{C}_2\text{C}_2\text{PO}_4]$ as neat or lubricants' additives in steel–steel contact, with XPS analysis revealing the formation of tribofilms on the worn surface of both ILs, mainly composed of iron phosphides and oxides. García et al. [27] compared the tribological behavior of $[\text{HEIM}][\text{PF}_6]$ ionic liquid versus a polyalphaolefin (PAO) base oil in steel–steel contact, finding that the protective layer of the absorbed IL film on the steel surface is responsible for the improved tribological behavior of the IL with respect to the PAO. Therefore, steel–steel contact has been the material pair most frequently used in the abovementioned studies, probably due to the widespread use of steel in industry [17,19,35,61–65]. Liu et al. [17] showed that ILs formed a FeF_2 and B_2O_3 surface protective film which contributes to low friction and wear under steel–steel lubricated contact. However, other materials used in engineering applications, such as aluminum, silicon, titanium, copper, sialon ceramics, and different coatings, have also been tested when lubricated with ILs [38,39,66–77]. Qu et al. [66] reported the tribological performance of two $[\text{NTf}_2]^-$ ILs in comparison with formulated SAE 15W40 engine oil, obtaining up to 20% lower COF for different aluminum alloys with a uniform counterpart of AISI 52100 steel.

In addition to facing problems related to the price and solubility of ILs, research is currently directed towards obtaining more environmentally-friendly ILs (without halogens or metals in their composition) [78,79]. The possibility of creating tailored ILs through the combination of existing ions via synthesis is leading to new IL families with improvements in terms of toxicity and biodegradability [80–83]. Among these new ILs are fatty acid anion-based ionic liquids (FAILs), reported for the first time in 2013 [84], and whose use in lubrication studies has greatly increased [85–105]. Gusain et al. [87] proved that several FAILs used as lubricants provide between 20 and 50% COF reduction compared to that of polyol ester base oil, forming a stable tribochemical thin film with the steel surface under boundary lubrication, probably related to the inherent polar nature of these substances.

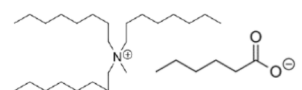
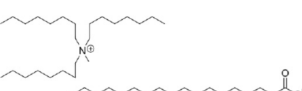
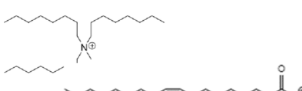
Finally, a research study [95] using three novel FAILs synthesized for lubrication purposes found that the alkyl chain length of the anion affects the chemical composition of the worn surface during tribological tests in four different material pairs (steel–steel, steel–aluminum alloy, steel–bronze and steel–tungsten carbide). Following this research line regarding the alkyl chain length effect, this study deals with three new fatty acid anion-based ionic liquids (FAILs): methyltrioctylammonium hexanoate ($[N_{8,8,8,1}][C_{6:0}]$), methyltrioctylammonium octadecanoate ($[N_{8,8,8,1}][C_{18:0}]$) and methyltrioctylammonium octadec-9-enoate ($[N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]$), synthesized from natural sources and employed for the first time as neat lubricant in five material pairs (four of them used before [95]).

2. Materials and Methods

2.1. Ionic Liquids and Materials

A previously described salt metathesis reaction method was employed to synthesize the three novel ionic liquids derived from fatty acids [104]. Sodium hydroxide, ethanol solution (70% w/w) and toluene (99.8%) were used as chemical reagents for the synthesis, as well as methyltrioctylammonium bromide ionic liquid ($[N_{8,8,8,1}][Br]$) (>97%) as cation precursor, and hexanoic, stearic and oleic acids (natural >98%) as anion precursors. All these reagents were provided by Sigma-Aldrich S.A., and used without further purification. The chemical description of the methyltrioctylammonium hexanoate ($[N_{8,8,8,1}][C_{6:0}]$), methyltrioctylammonium octadecanoate ($[N_{8,8,8,1}][C_{18:0}]$) and methyltrioctylammonium octadec-9-enoate ($[N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]$) ionic liquids is shown in Table 1. The pH measurements were conducted using pH indicator strips.

Table 1. Chemical description of the FAILs (fatty acid anion-based ionic liquids) used in this work.

IUPAC Name	Acronym	Empirical Formula	pH	Chemical Structures
Methyltrioctylammonium hexanoate	$[N_{8,8,8,1}][C_{6:0}]$	$C_{31}H_{65}NO_2$	8–9	
Methyltrioctylammonium octadecanoate	$[N_{8,8,8,1}][C_{18:0}]$	$C_{43}H_{89}NO_2$	8–9	
Methyltrioctylammonium octadec-9-enoate	$[N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]$	$C_{43}H_{87}NO_2$	8–9	

In previous work, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and 1H and ^{13}C nuclear magnetic resonance (NMR) analysis were employed in order to identify the molecular structures of the three FAILs [92]. The bacterial toxicity and biodegradability of the ILs and the relationship with their density, water solubility, viscosity, viscosity index and refractive index were also previously studied [97].

Five different materials have been chosen in order to evaluate the lubricant properties of the FAILs. Discs (10 mm in diameter, 3 mm-thick) of tungsten carbide WC6Co (hardness 1843 HV_{0.3} and surface roughness Ra < 0.022 μm), cast iron BS1452 grade 240 (hardness 225 HV_{0.1} and surface roughness Ra < 0.053 μm), bronze PB1 BS 1400 (hardness 219 HV_{0.1} and surface roughness Ra < 0.027 μm), aluminum 6082 T6 (hardness 116 HV_{0.1} and surface roughness Ra < 0.025 μm) and AISI 52100 steel (hardness 225 HV_{0.1} and surface roughness Ra < 0.018 μm) have been used to test corrosion, friction and wear behavior of the three FAILs. The chemical composition of these materials can be found in Table 2. The wetting properties of these FAILs on the abovementioned materials have been also previously reported [92].

Table 2. Chemical composition (%) of the five materials studied.

Material	Chemical Composition (%)
Tungsten Carbide WC6Co	WC: 94; Co: 6.
Cast iron BS1452	C: 2.90–3.65; Si: 1.80–2.90; Mn: 0.40–0.70; S: 0.10; P: 0.30; Fe: balance
Bronze PB1 BS 1400	Sn: 10–12; Zn: 0.05; Ni: 0.10; Pb: 0.25; P: 0.5–1.2; Al 0.005; Fe: 0.10; Cu: balance
Aluminum 6082 T6	Mn: 0.40–1.00; Fe: 0.0–0.50; Mg: 0.60–1.20; Si: 0.70–1.30; Cu: 0.0–0.10; Zn: 0.0–0.20; Ti: 0.0–0.10; Cr: 0.0–0.25; Al: balance
AISI 52100 Steel	C: 0.93–1.05; Mn: 0.25–0.45; P: 0.015; Si: 0.15–0.35; Ni: 0.25; Cr: 1.35–1.60; Cu: 0.30; Mo: 0.10

2.2. Corrosion Study

The corrosion activity of the FAILs on the five materials was evaluated by depositing 5 μ L of the corresponding FAIL on the surface of the discs (Figure 1), which were exposed in air at room temperature with a relative humidity of 50–65% for three weeks. The discs were previously cleaned with heptane in an ultrasound bath and dried with hot air. At the end of the corrosion test, the disc surfaces were cleaned again with heptane in the ultrasound bath for 10 min and then analyzed by two complementary methods. Initially, a simple visual inspection of the surface of the discs was made, and then scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS) was employed to determine the presence of corrosion.

**Figure 1.** Schematic diagram of the corrosion tests.

2.3. Tribological Tests

Five different tribological pairs were tested in a reciprocating ball-on-disc configuration (Figure 2). AISI 52100 steel balls (6 mm in diameter, $R_a < 0.05$ mm, HRC 58–66) were run against discs of tungsten carbide (WC6Co), cast iron (BS1452 240), bronze (PB1 BS 1400), aluminum (6082 T6) and steel (AISI 52100), respectively. All tests were carried out in a Bruker UMT3 tribometer (Billerica, MA, USA) with a duration of 30 min, at 25 °C and a relative humidity between 50 and 65%, at a frequency of 15 Hz, stroke length of 4 mm and load of 50 N (corresponding to a mean contact pressure of 1.03 GPa for the steel–aluminum pair, 1.62 GPa for the steel–steel pair, 2.14 GPa for the steel–WC pair, 1.29 GPa for the steel–cast iron pair, and 1.22 GPa for the steel–bronze pair). At the beginning of each test, 25 μ L of the corresponding FAIL were deposited in the ball-disc contact. At the end of tests, the specimens were cleaned with heptane in an ultrasound bath for 5 min, rinsed in ethanol and dried with hot air. At least two replicates of each test were made. The friction coefficient was measured during tests.

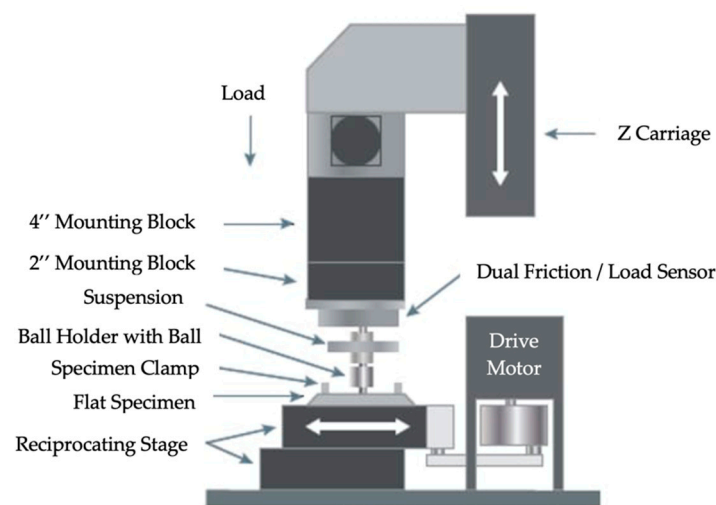


Figure 2. Configuration of the tribological tests.

2.4. Surface Analysis

After corrosion and tribological tests, the disc surfaces were analyzed by scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS). A JEOL JSM 5600 microscope (Akishima, Tokyo, Japan) equipped with an X-ray Energy-dispersive Microanalyser, Oxford, mod Inca Energy 200 was employed. Its characteristics include: acceleration voltage from 0.5 to 30 kV, magnification from 18 to 300.000 with WD of 48 mm, 2.560×1.920 image scanning, detection area of 10 mm^2 , resolution of 138 eV, with an elemental detection range that goes from Be to U. Its software allows for element mapping, analysis of the elemental distribution, spectra comparison and a relatively precise quantification. These analyses were semi-quantitative and were made in order to detect surface alterations and determine the predominant wear mechanism. Additionally, wear scars on the disc surfaces were studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) to evaluate the surface-IL interaction. A photoelectron spectrometer (SPECS) with a hemispherical energy analyzer (Phoibos type) was employed.

3. Results and Discussion

3.1. Corrosion Study

Figure 3 shows images of the evolution of the surfaces of the different materials during corrosion testing. As can be seen, no sign of corrosion activity could be observed on most of the studied surfaces after 21 days of testing. Only the bronze surface changed as a result of its interaction with the $[\text{N}_{8,8,8,1}][\text{C}_{18:0}]$ and $[\text{N}_{8,8,8,1}][\text{C}_{18:1}]$ ILs. These results were later confirmed by SEM-EDS, since changes were not found on the surface or in the EDS spectra of steel, aluminum, cast iron and WC. On the other hand, surface modifications were observed for bronze (Figure 4) after 21 days exposed to $[\text{N}_{8,8,8,1}][\text{C}_{18:0}]$ and $[\text{N}_{8,8,8,1}][\text{C}_{18:1}]$. The EDS revealed a high oxygen content (Table 3) on bronze surface exposed to the two abovementioned FAILs, which is indicative of oxidation phenomena.

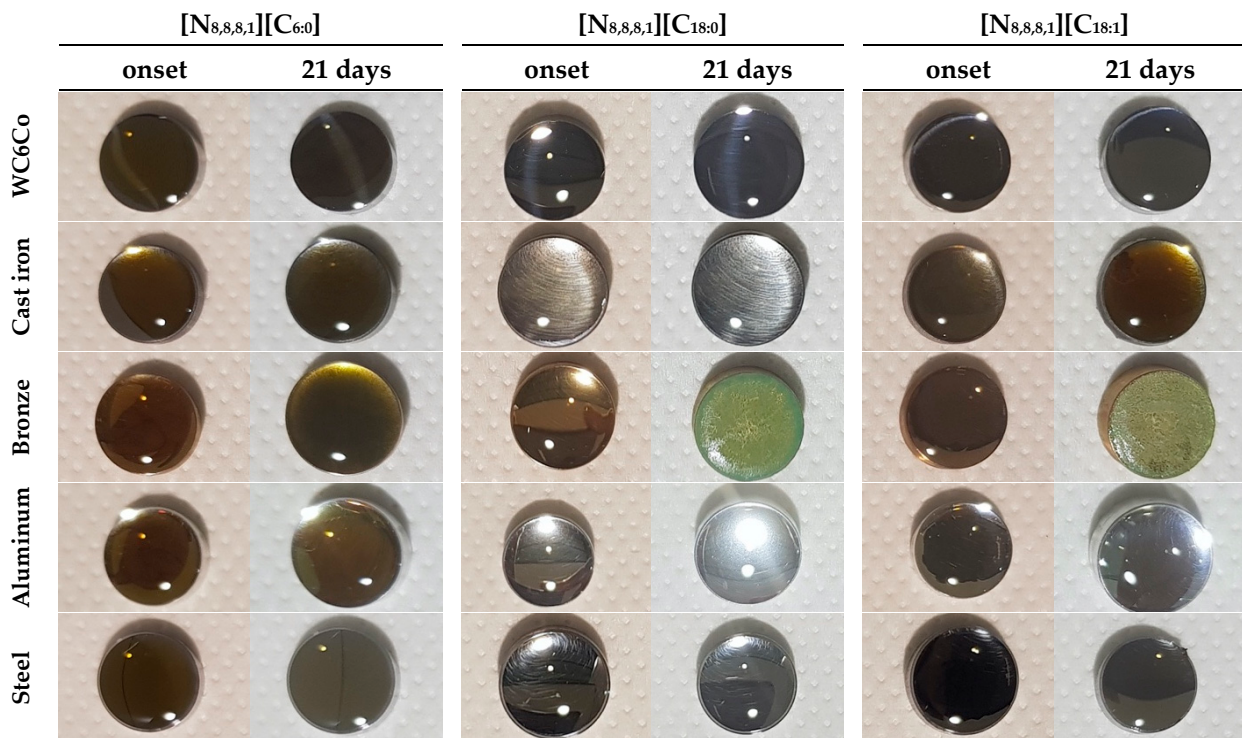


Figure 3. Disc surfaces at the beginning and end of corrosion tests.

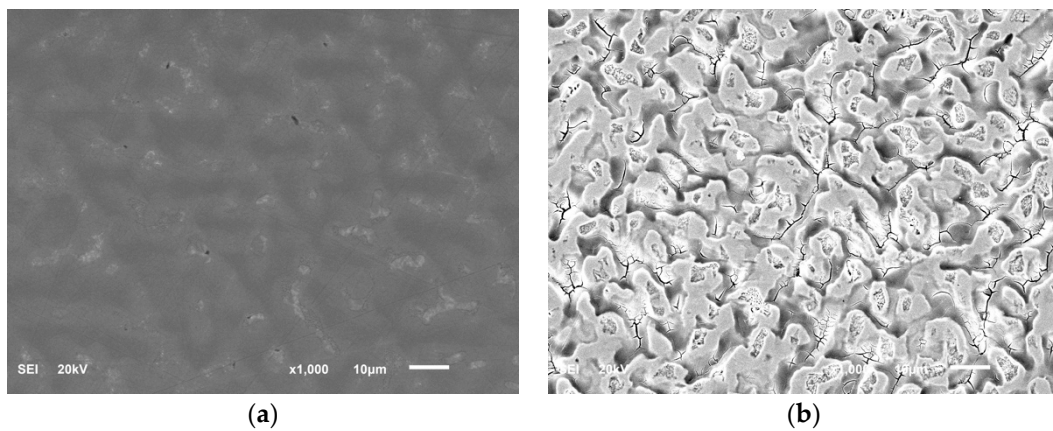


Figure 4. Bronze surface: (a) clean. (b) after 21 days in the presence of $[N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]$.

Table 3. EDS (energy dispersive spectroscopy) analysis of bronze surface (at concentration, %) before and after corrosion tests with $[N_{8,8,8,1}][C_{18:0}]$ and $[N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]$ FAIL.

Corrosion Tests		C	O	Cu	Sn	Total
Before	Clean	19.84	-	75.45	4.71	100.00
After (21 days)	$[N_{8,8,8,1}][C_{18:0}]$	22.56	19.76	47.63	10.05	100.00
	$[N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]$	19.58	26.44	38.38	15.60	100.00

3.2. Tribological Test

Figure 5 shows the evolution of the coefficient of friction during tribological tests carried out for each of the five material pairs. Additionally, the average values of the coefficient of friction obtained for every surface–FAIL combination are also included. In general, the friction coefficient remains steady during the tests, with an appreciable decrease only being detected during testing with the steel–aluminum pair lubricated with

$[N_{8,8,8,1}][C_{6:0}]$, probably due to the running-in process. The different friction coefficients obtained for the five material pairs can be related to the hardness of the lower specimen (disc). Likewise, the roughness and the Young's modulus values of the five materials also led to friction differences. The higher the Young's modulus, the higher the Hertz contact pressures, which results in lower lubricant film thicknesses, with the corresponding friction increase. The tungsten carbide–steel pair showed the highest friction value of the five material pairs tested, aluminum–steel showed the lowest, while steel–steel had an intermediate result. All these results are in agreement with their Hertz contact pressures.

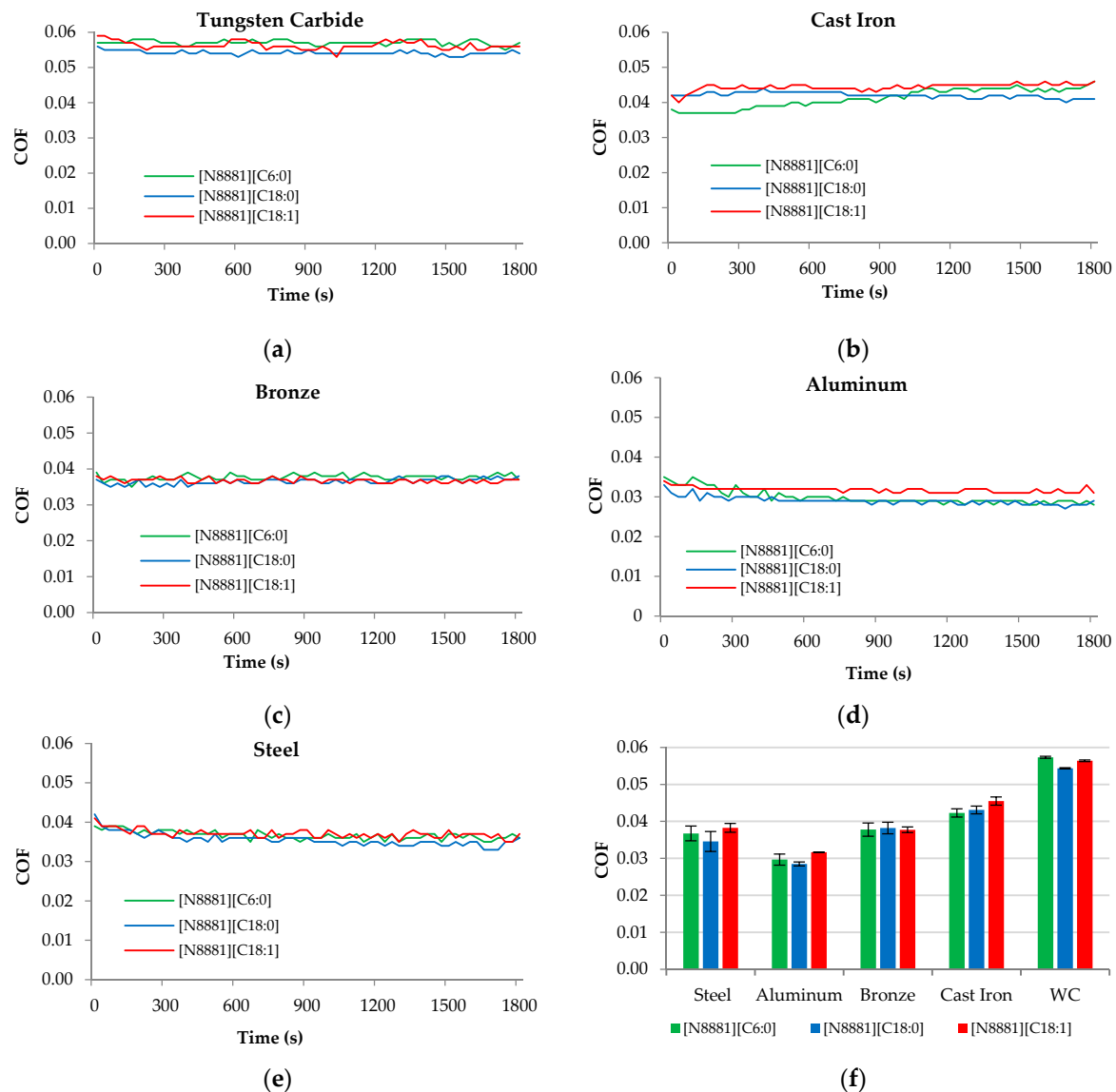


Figure 5. Coefficient of friction(COF) versus testing time and average COF for all tests. (a) Tungsten carbide surface. (b) Cast iron surface. (c) Bronze surface. (d) Aluminum surface. (e) Steel surface. (f) Average coefficients of friction on all surfaces.

Regarding FAILs, all of them exhibited similar friction behavior when used as lubricant for the same material pairs, although the $[N_{8,8,8,1}][C_{18:0}]$ exhibited slightly lower friction values on steel, aluminum and tungsten carbide. In general, friction values obtained when testing with $[N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]$ were higher than those obtained with $[N_{8,8,8,1}][C_{18:0}]$.

Table 4 shows the average wear for all the tests that were carried out. The measured values for tungsten carbide indicate almost negligible wear compared to the other surfaces; the $[N_{8,8,8,1}][C_{18:0}]$ FAIL showing the lowest wear for this material. Of the other four

materials, the steel–steel pair exhibited lower wear values than those of aluminum, bronze and cast iron, which had similar characteristics in this respect. No significant differences between the use of one FAIL or another as a lubricant could be indicated, although in the case of aluminum, bronze and WC, measured wear was higher on surfaces lubricated with $[N_{8,8,8,1}][C_{6:0}]$ than those lubricated with $[N_{8,8,8,1}][C_{18:0}]$ and $[N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]$.

Table 4. Wear volume ($\times 10^6 \mu\text{m}^3$).

FAIL	$[N_{8,8,8,1}][C_{6:0}]$		$[N_{8,8,8,1}][C_{18:0}]$		$[N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]$	
	Average Value	Standard Deviation	Average Value	Standard Deviation	Average Value	Standard Deviation
WC	0.275168	0.009613	0.078149	0.009957	0.214120	0.010297
Cast Iron	9.205816	0.018750	8.198145	1.045135	7.871593	1.150991
Bronze	8.957983	0.774445	9.277544	0.967261	7.536865	0.834904
Aluminum	8.235090	0.557433	6.949583	0.002316	7.763727	0.037912
Steel	6.472298	0.146255	6.558970	0.075222	7.036670	0.086427

3.3. Surface Analysis

Figure 6 shows SEM images of the worn surfaces before and after tribological tests. As can be seen, no marked differences were found between ILs in the lubrication of each material pair. According to the above wear volume results, no appreciable surface damage could be detected on WC surfaces after tribological tests. These results and the previously described friction values obtained for this surface indicate that the antiwear behavior of tungsten carbide is more related to its hardness than to the viscosity and surface–IL tribochemical interactions. For the rest of the materials, a well-defined wear scar could be observed on the surface; this plastic deformation indicating adhesion as the predominant wear mechanism. Aluminum, bronze and steel showed a smooth worn surface, while cast iron also exhibited signs of abrasion. However, a slightly greater wear scar was detected after tests when bronze was lubricated with $[N_{8,8,8,1}][C_{18:0}]$. In the case of aluminum, the wear scar and wear volume were not as big as might be expected from its low hardness. This may be due to a rapid initial increase in the contact area with the consequent reduction of the Hertz contact pressure, which favors a thicker lubricant film. Such a sequence of events would also explain the low friction values observed in steel–aluminum. Regarding the EDS analysis, only the elements present in the different materials were detected on the worn surfaces.

Figure 7 shows the high resolution N1s spectra from the XPS analysis for samples tested with $[N_{8,8,8,1}][C_{6:0}]$. The N1s content of bronze and aluminum surfaces is too low to allow an analysis of the peaks, and the N1s peak for the other three samples appears between 399.4 eV and 399.6 eV, which is definitively much lower than the binding energy described for the $[N_{8,8,8,1}]^+$ cation in different ionic liquids, which lies at around 402 eV [106]. However, the position also seems a little high to be a metal nitride, since these have been described as having peaks at around 398 eV (FeN [107]) and 397.8 eV (W_3N_4 [108]). The position of the peak could be due to a partially degraded cation adsorbed onto the surface.

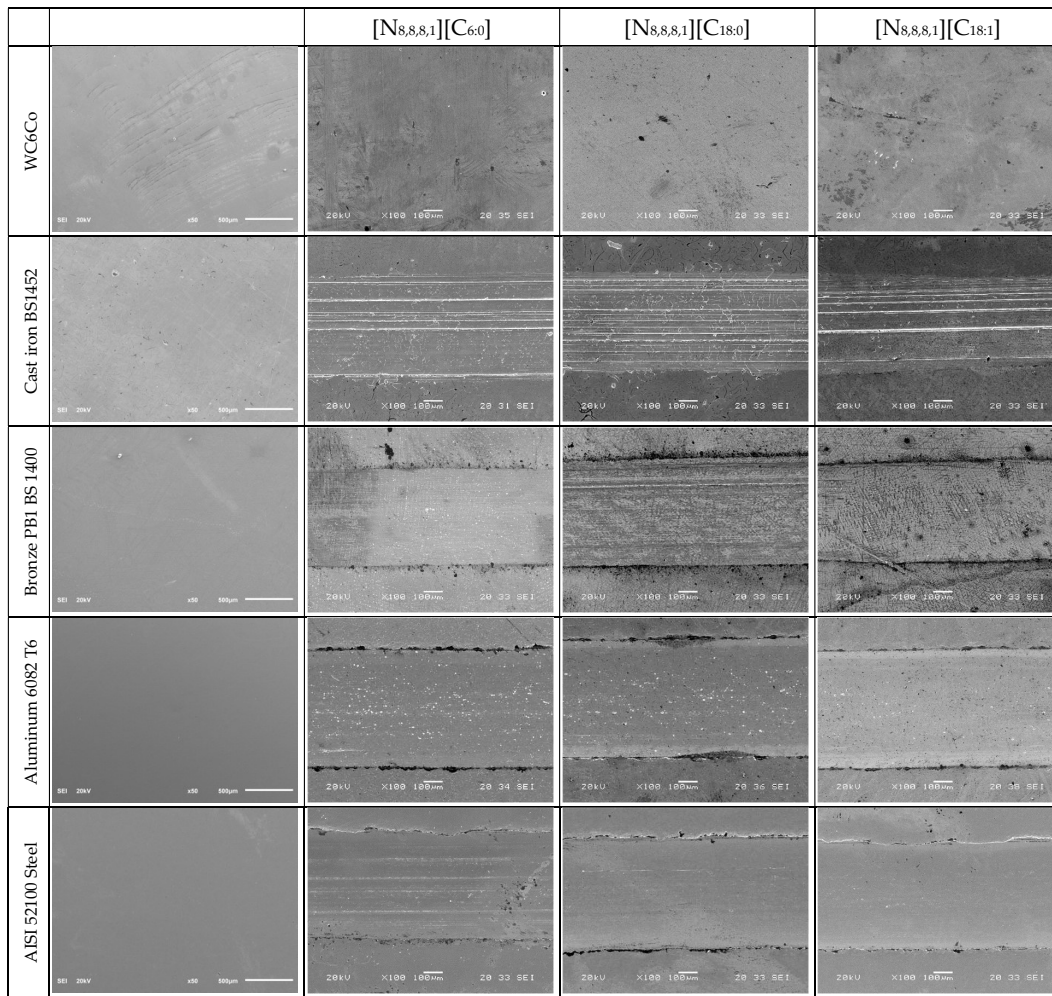


Figure 6. Micrographs of wear scars on the different discs after tribological tests with FAIL lubrication.

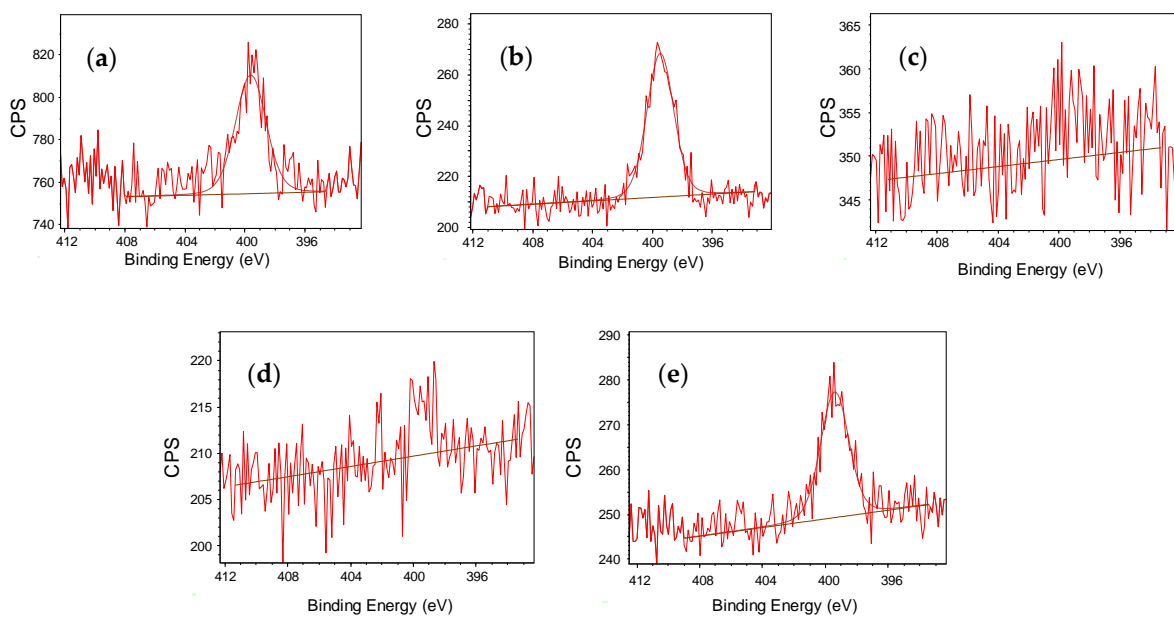


Figure 7. N1s spectra for the different samples lubricated with $[N_{8,8,8,1}][C_{6:0}]$. Images correspond to: (a) WC, (b) cast iron, (c) bronze, (d) aluminum and (e) steel.

It is interesting that the signal-to-noise ratio in the case of samples tested with $[N_{8,8,8,1}][C_{18:0}]$ and $[N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]$ is very poor in every case (Figures 8 and 9), suggesting that the interaction between the ionic liquid and the surface is weaker.

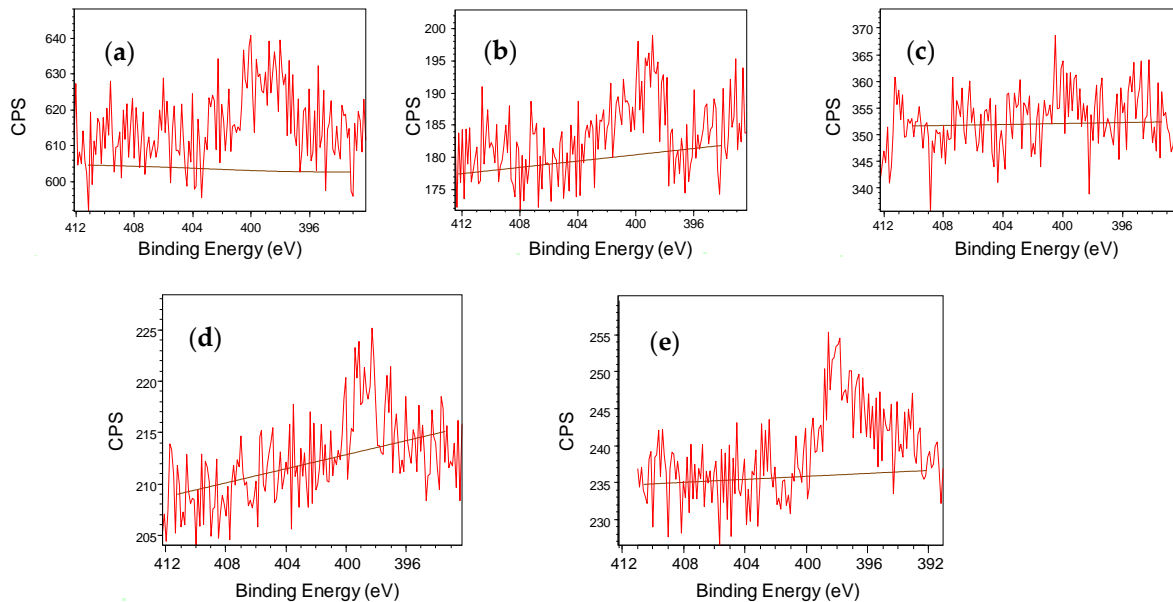


Figure 8. N1s spectra for the different samples lubricated with $[N_{8,8,8,1}][C_{18:0}]$. Images correspond to: (a) WC, (b) cast iron, (c) bronze, (d) aluminum and (e) steel.

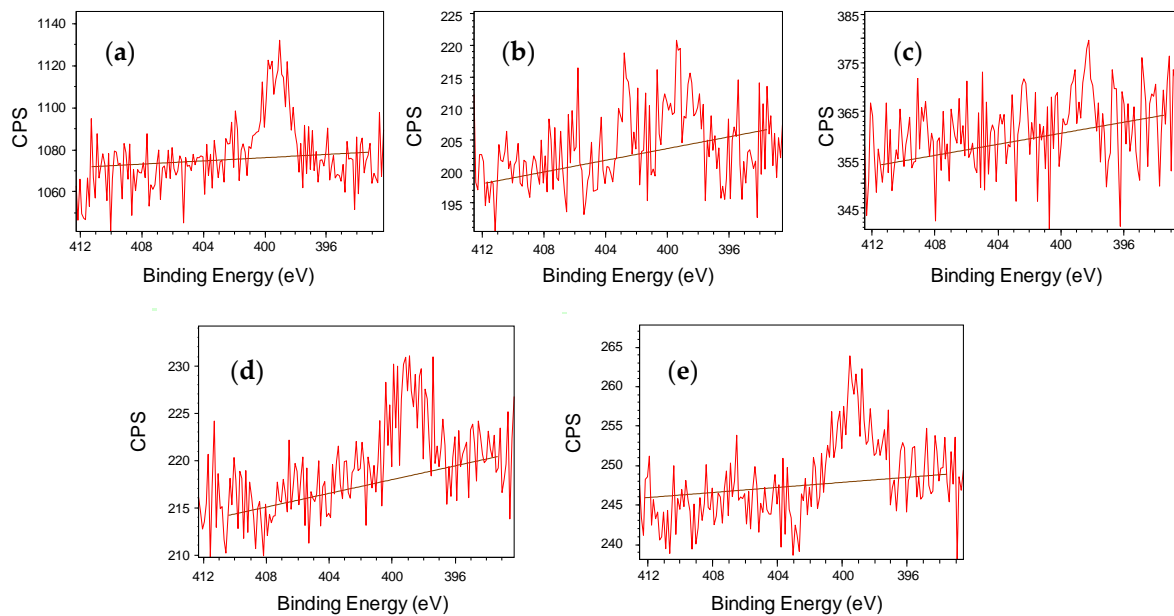


Figure 9. N1s spectra for the different samples lubricated with $[N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]$. Images correspond to: (a) WC, (b) cast iron, (c) bronze, (d) aluminum and (e) steel.

The surface was also studied by investigating the main element in each case (Fe for cast iron and steel, Al for aluminum, W for tungsten carbide and Cu and Sn for bronze), and the high resolution spectra of these elements after testing with each different lubricant were compared. In the case of steel (Figure 10a), $[N_{8,8,8,1}][C_{18:0}]$ shows a difference when compared to $[N_{8,8,8,1}][C_{6:0}]$ or $[N_{8,8,8,1}][C_{18:1}]$, consisting in a peak shift towards lower binding energies, which usually indicates a lower degree of oxidation. However, taking

into account the insignificant differences in the friction coefficient or wear volume of the steel samples tested, the difference that was found does not seem to be significant. This difference does not appear in cast iron (Figure 10b), where the three surfaces seem to be very similar.

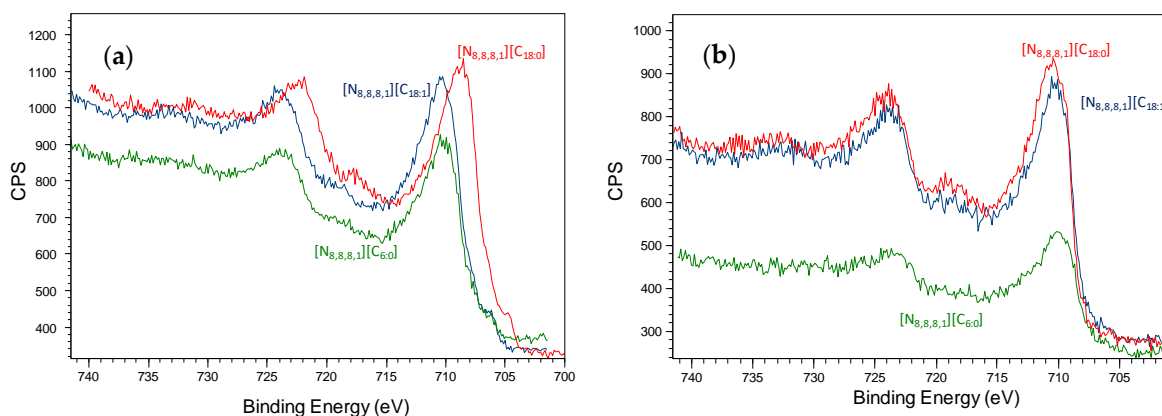


Figure 10. Fe2p high resolution spectra in: (a) steel and (b) cast iron compared for the three ionic liquids.

Regarding the chemical composition of the other tested surfaces (Figure 11), the ionic liquid seems only to cause a difference to the surface in the case of tungsten carbide, although this is not reflected in significant changes in the tribological properties.

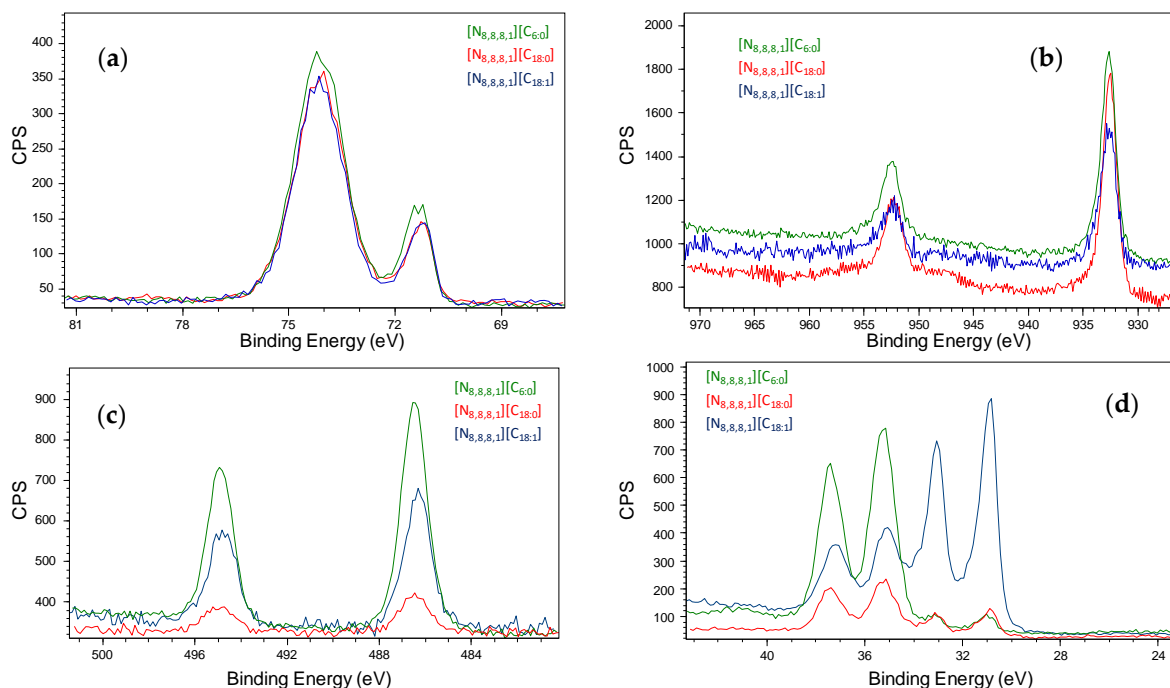


Figure 11. (a) Al2p, (b) Cu2p, (c) Sn3d and (d) W4f high resolution spectra for aluminum, bronze and WC surfaces.

The position of the tungsten 4f7/2 doublets is between 31.0 and 31.1 eV for the first doublet and between 34.9 and 35.3 eV for the second. The one at the lowest binding energies is interpreted as tungsten carbide by some authors, who described it around 30.2–32.4 eV [109], but also as W by other authors [110]. The highest binding energies correspond to a more oxidized tungsten carbide, which is probably WO₃ [99]. According to this explanation, it seems that the longer the carbon chain of the anion, the lower is the oxidation suffered by the surface. Thus, [N_{8,8,8,1}][C_{18,1}] shows the highest WC/WO₃ ratio

whereas $[N_{8,8,8,1}][C_{6:0}]$ shows the lowest one. However, this antioxidant capability does not seem to affect the tribological properties, as no CoF or wear differences can be seen between WC samples.

4. Conclusions

The use of three methyltrioctylammonium cation-based fatty acid ionic liquids (FAILs) as pure lubricants in five tribological pairs (steel–steel, steel–cast iron, steel–aluminum, steel–bronze and steel–tungsten carbide) have been studied. After the research, the following conclusions can be drawn:

- A corrosion phenomenon could be observed in the bronze surface in the presence of the three FAILs. However, for the rest of the materials, no surface modification appeared after corrosion tests.
- The three FAILs presented similar tribological behavior, without notable differences in friction and wear values registered, when used as lubricant with each tested material pair.
- The low wear recorded for the tungsten carbide–steel pair is more related to its hardness than to its interaction with FAILs. The higher friction values found in this case are linked to its higher contact pressure.
- For the aluminum–steel pair, a low coefficient of friction was recorded as a result of the low contact pressure that favored better lubrication.
- The XPS analysis indicated that the behavior of the three FAILs in each material pair was similar, with low chemical interaction with the surfaces.

Author Contributions: Conceptualization, A.H.B., J.L.V. and R.G.; methodology, J.L.V. and J.F.; validation, D.B., J.F. and A.F.-G.; investigation, J.F., A.F.-G. and D.B.; resources, A.H.B. and J.L.V.; writing—original draft preparation, J.F., R.G. and A.F.-G.; writing—review and editing, J.L.V., A.H.B. and R.G.; visualization, D.B., J.F. and A.F.-G.; supervision, J.L.V.; project administration, A.H.B. and R.G.; funding acquisition, J.L.V., A.H.B. and R.G. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO-17-DPI2016-79690-R) and by the Foundation for the Promotion in Asturias of Applied Scientific Research and Technology (FC-GRUPIN-IDI/2018/000131).

Acknowledgments: The authors would like to thank the Electron Microscopy Unit of the Scientific-Technical Services at the University of Oviedo.

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

References

1. Walden, P. Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts. *Bull. Imp.Acad. Sci. (St. Petersburg)* **1914**, *8*, 405–422.
2. Chum, H.L.; Koch, V.; Miller, L.; Osteryoung, R. Electrochemical scrutiny of organometallic iron complexes and hexamethylbenzene in a room temperature molten salt. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3264–3265. [[CrossRef](#)]
3. Wilkes, J.S.; Levisky, J.A.; Wilson, R.A.; Hussey, C.L. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: A new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1263–1264. [[CrossRef](#)]
4. Wilkes, J.S.; Zaworotko, M.J. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *Chem. Commun.* **1992**, *13*, 965–967. [[CrossRef](#)]
5. Wassercheid, P.; Welton, T. *Ionic Liquid in Synthesis*, 2nd ed; Wiley: Weinheim, Germany, 2008.
6. Olivier, H. Recent developments in the use of non-aqueous ionic liquids for two-phase catalysis. *J. Mol. Catal. A Chem.* **1999**, *146*, 285–289. [[CrossRef](#)]
7. Hagiwara, R.; Ito, Y. Room temperature ionic liquids of alkyimidazolium cations and fluoroanions. *J. Fluor. Chem.* **2000**, *105*, 221–227. [[CrossRef](#)]
8. Welton, T. Room-temperature ionic liquids, solvents for synthesis and catalysis. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071–2084. [[CrossRef](#)]
9. Keskin, S.; Kayrak-Talay, D.; Akman, U.; Hortaçsu, Ö. A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications. *J. Supercrit. Fluids* **2007**, *43*, 150–180. [[CrossRef](#)]
10. Berthod, A.; Angel, M.J.R.; Carda-Broch, S. Ionic liquids in separation techniques. *J. Chromatogr. A* **2008**, *1184*, 6–18. [[CrossRef](#)]

11. Zhou, F.; Liang, Y.; Liu, W. Ionic liquid lubricants: Designed chemistry for engineering applications. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2590–2599. [[CrossRef](#)]
12. Ye, C.F.; Liu, W.M.; Chen, Y.X.; Yu, L.G. Room-temperature ionic liquids: A novel versatile lubricant. *Chem Commun (Cambridge)* **2001**, *21*, 2244–2245. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
13. Minami, I. Ionic liquids in tribology. *Molecules* **2009**, *14*, 2286–2305. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
14. Bermúdez, M.D.; Jiménez, A.E.; Sanes, J.; Carrión, F.J. Ionic liquids as advanced lubricant fluids. *Molecules* **2009**, *14*, 2888–2908. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
15. Somers, A.; Howlett, P.; MacFarlane, D.; Forsyth, M. A review of ionic liquid lubricants. *Lubricants* **2013**, *1*, 3–21. [[CrossRef](#)]
16. Palacio, M.; Bhushan, B. A review of ionic liquids for green molecular lubrication in nanotechnology. *Tribol. Lett.* **2010**, *40*, 247–268. [[CrossRef](#)]
17. Liu, W.; Ye, C.; Gong, Q.; Wang, H.; Wang, P. Tribological performance of room-temperature ionic liquids as lubricant. *Tribol. Lett.* **2002**, *13*, 81–85. [[CrossRef](#)]
18. Chen, Y.M.; Zeng, Z.X.; Yang, S.R.; Zhang, J.Y. The tribological performance of BCN films under ionic liquids lubrication. *Diam. Relat. Mater.* **2009**, *18*, 20–26. [[CrossRef](#)]
19. Sanes, J.; Carrión, F.J.; Bermúdez, M.D.; Martínez-Nicolás, G. Ionic liquids as lubricants of polystyrene and polyamide 6-steel contacts. Preparation and properties of new polymer-ionic liquid dispersions. *Tribol. Lett.* **2006**, *21*, 121. [[CrossRef](#)]
20. Kamimura, H.; Kubo, T.; Minami, I.; Mori, S. Effect and mechanism of additives for ionic liquids as new lubricants. *Tribol. Int.* **2007**, *40*, 620–625. [[CrossRef](#)]
21. Qu, J.; Truhan, J.J.; Dai, S.; Luo, H.; Blau, P.J. Ionic liquids with ammonium cations as lubricants or additives. *Tribol. Lett.* **2006**, *22*, 207–214. [[CrossRef](#)]
22. Jiménez, A.E.; Bermúdez, M.D.; Iglesias, P.; Carrión, F.J.; Martínez-Nicolás, G. 1-N-alkyl -3-methylimidazolium ionic liquids as neat lubricants and lubricant additives in steel–aluminium contacts. *Wear* **2006**, *260*, 766–782. [[CrossRef](#)]
23. Hernández Battez, A.; González, R.; Viesca, J.L.; Blanco, D.; Asedegbega, E.; Osorio, A. Tribological behaviour of two imidazolium ionic liquids as lubricant additives for steel/steel contacts. *Wear* **2009**, *266*, 1224–1228. [[CrossRef](#)]
24. Phillips, B.S.; John, G.; Zabinski, J.S. Surface chemistry of fluorine containing ionic liquids on steel substrates at elevated temperature using Mössbauer spectroscopy. *Tribol. Lett.* **2007**, *26*, 85–91. [[CrossRef](#)]
25. Mu, Z.; Liu, W.; Zhang, S.; Zhou, F. Functional room-temperature ionic liquids as lubricants for an aluminum-on-steel system. *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 524–525. [[CrossRef](#)]
26. Torimoto, T.; Tsuda, T.; Okazaki, K.I.; Kuwabata, S. New frontiers in materials science opened by ionic liquids. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1196–1221. [[CrossRef](#)]
27. García, A.; González, R.; Hernández Battez, A.; Viesca, J.L.; Monge, R.; Fernández-González, A.; Hadfield, M. Ionic liquids as a neat lubricant applied to steel-steel contacts. *Tribol. Int.* **2014**, *72*, 42–50. [[CrossRef](#)]
28. Uerdingen, M.; Treber, C.; Balsler, M.; Schmitt, G.; Werner, C. Corrosion behaviour of ionic liquids. *Green Chem.* **2005**, *7*, 321. [[CrossRef](#)]
29. Freire, M.G.; Neves, C.M.S.S.; Marrucho, I.M.; Coutinho, J.A.P.; Fernandes, A.M. Hydrolysis of tetrafluoroborate and hexafluorophosphate counter ions in imidazolium-based ionic liquids. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *114*, 3744–3749. [[CrossRef](#)]
30. González, R.; Hernández Battez, A.; Blanco, D.; Viesca, J.L.; Fernández-González, A. Lubrication of TiN, CrN and DLC PVD coatings with 1-butyl-1- methylpyrrolidinium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate. *Tribol. Lett.* **2010**, *40*, 269–277. [[CrossRef](#)]
31. Blanco, D.; González, R.; Hernández Battez, A.; Viesca, J.L.; Fernández-González, A. Use of ethyl-dimethyl-2-methoxyethylammonium tris(pentafluoroethyl) trifluorophosphate as base oil additive in the lubrication of TiN PVD coating. *Tribol. Int.* **2011**, *44*, 645–650. [[CrossRef](#)]
32. Blanco, D.; Battez, A.H.; Viesca, J.L.; González, R.; Fernández-González, A. Lubrication of CrN coating with ethyl-dimethyl-2-methoxyethylammonium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate ionic liquid as additive to PAO 6. *Tribol. Lett.* **2011**, *41*, 295–302. [[CrossRef](#)]
33. Viesca, J.L.; García, A.; Hernández Battez, A.; González, R.; Monge, R.; Fernández-González, A.; Hadfield, M. FAP- anion ionic liquids used in the lubrication of a steel-steel contact. *Tribol. Lett.* **2013**, *52*, 431–437. [[CrossRef](#)]
34. Minami, I.; Kita, M.; Kubo, T.; Nanao, H.; Mori, S. The tribological properties of ionic liquids composed of trifluoro-tris(pentafluoroethyl) phosphate as a hydrophobic anion. *Tribol. Lett.* **2008**, *30*, 215–223. [[CrossRef](#)]
35. Otero, I.; López, E.R.; Reichelt, M.; Fernández, J. Friction and anti-wear properties of two tris(pentafluoroethyl) trifluorophosphate ionic liquids as neat lubricants. *Tribol. Int.* **2014**, *70*, 104–111. [[CrossRef](#)]
36. Viesca, J.L.; Hernández Battez, A.; González, R.; Reddyhoff, T.; Torres Pérez, A.; Spikes, H.A. Assessing boundary film formation of lubricant additived with 1-hexyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate using ECR as qualitative indicator. *Wear* **2010**, *269*, 112–117. [[CrossRef](#)]
37. Hernández Battez, A.; González, R.; Viesca, J.L.; Fernández-González, A.; Hadfield, M. Lubrication of PVD coatings with ethyl-dimethyl-2-methoxyethylammonium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate. *Tribol. Int.* **2013**, *58*, 71–78. [[CrossRef](#)]
38. Somers, A.E.; Biddulph, S.M.; Howlett, P.C.; Sun, J.; MacFarlane, D.R.; Forsyth, M. A comparison of phosphorus and fluorine containing IL lubricants for steel on aluminium. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 8224. [[CrossRef](#)]
39. Viesca, J.L.; Anand, M.; Blanco, D.; Fernández-González, A.; García, A.; Hadfield, M. Tribological behaviour of PVD coatings lubricated with a FAP- anion-based ionic liquid used as an additive. *Lubricants* **2016**, *4*, 8. [[CrossRef](#)]

40. Kheireddin, B.A.; Lu, W.; Chen, I.C.; Akbulut, M. Inorganic nanoparticle-based ionic liquid lubricants. *Wear* **2013**, *303*, 185–190. [[CrossRef](#)]
41. Pisarova, L.; Gabler, C.; Dörr, N.; Pittenauer, E.; Allmaier, G. Thermo-oxidative stability and corrosion properties of ammonium based ionic liquids. *Tribol. Int.* **2012**, *46*, 73–83. [[CrossRef](#)]
42. Cai, M.; Liang, Y.; Yao, M.; Xia, Y.; Zhou, F.; Liu, W. Imidazolium ionic liquids as antiwear and antioxidant additive in poly(ethylene glycol) for steel/steel contacts. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 870–876. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
43. Gabler, C.; Dörr, N.; Allmaier, G. Influence of cationic moieties on the tribolayer constitution shown for bis(trifluoromethylsulfonyl) imide based ionic liquids studied by X-ray photoelectron spectroscopy. *Tribol. Int.* **2014**, *80*, 90–97. [[CrossRef](#)]
44. Monge, R.; González, R.; Hernández Battez, A.; Fernández-González, A.; Viesca, J.L.; García, A.; Hadfield, M. Ionic liquids as an additive in fully formulated wind turbine gearbox oils. *Wear* **2015**, *328–329*, 50–63. [[CrossRef](#)]
45. Somers, A.E.; Howlett, P.C.; Sun, J.; MacFarlane, D.R.; Forsyth, M. Transition in wear performance for ionic liquid lubricants under increasing load. *Tribol. Lett.* **2010**, *40*, 279–284. [[CrossRef](#)]
46. Murakami, T.; Kaneda, K.; Nakano, M.; Korenaga, A.; Mano, H.; Sasaki, S. Tribological properties of Fe₇Mo₆-based alloy under two ionic liquid lubrications. *Tribol. Int.* **2008**, *41*, 1083–1089. [[CrossRef](#)]
47. Bandeira, P.; Monteiro, J.; Baptista, A.M.; Magalhães, F.D. Tribological performance of PTFE-based coating modified with microencapsulated [HMIM][NTf₂] ionic liquid. *Tribol. Lett.* **2015**, *59*, 13. [[CrossRef](#)]
48. Somers, A.E.; Khemchandani, B.; Howlett, P.C.; Sun, J.; Macfarlane, D.R.; Forsyth, M. Ionic liquids as antiwear additives in base oils: Influence of structure on miscibility and antiwear performance for steel on aluminum. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 11544–11553. [[CrossRef](#)]
49. Minami, I.; Inada, T.; Sasaki, R.; Nanao, H. Tribo-chemistry of phosphonium-derived ionic liquids. *Tribol. Lett.* **2010**, *40*, 225–235. [[CrossRef](#)]
50. Amiril, S.A.S.; Rahim, E.A.; Syahrullail, S. A review on ionic liquids as sustainable lubricants in manufacturing and engineering: Recent research, performance, and applications. *J. Clean. Prod.* **2017**, *168*, 1571–1589. [[CrossRef](#)]
51. Qu, J.; Bansal, D.G.; Yu, B.; Howe, J.Y.; Luo, H.; Dai, S.; Li, H.; Blau, P.J.; Bunting, B.G.; Mordukhovich, G.; et al. Antiwear performance and mechanism of an oil-miscible ionic liquid as a lubricant additive. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 997–1002. [[CrossRef](#)]
52. Barnhill, W.C.; Qu, J.; Luo, H.; Meyer, H.M.; Ma, C.; Chi, M.; Papke, B.L. Phosphonium-organophosphate ionic liquids as lubricant additives: Effects of cation structure on physicochemical and tribological characteristics. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 22585–22593. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
53. Anand, M.; Hadfield, M.; Viesca, J.L.; Thomas, B.; Hernández Battez, A.; Austen, S. Ionic liquids as tribological performance improving additive for in-service and used fully-formulated diesel engine lubricants. *Wear* **2015**, *334–335*, 67–74. [[CrossRef](#)]
54. Otero, I.; López, E.R.; Reichelt, M.; Villanueva, M.; Salgado, J.; Fernández, J. Ionic liquids based on phosphonium cations as neat lubricants or lubricant additives for a steel/steel contact. *ACS Appl. Mater. Interf.* **2014**, *6*, 13115–13128. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
55. Qu, J.; Luo, H.; Chi, M.; Ma, C.; Blau, P.J.; Dai, S.; Viola, M.B. Comparison of an oil-miscible ionic liquid and ZDDP as a lubricant anti-wear additive. *Tribol. Int.* **2014**, *71*, 88–97. [[CrossRef](#)]
56. Totolin, V.; Minami, I.; Gabler, C.; Brenner, J.; Dörr, N. Lubrication mechanism of phosphonium phosphate ionic liquid additive in alkylborane-imidazole complexes. *Tribol. Lett.* **2014**, *53*, 421–432. [[CrossRef](#)]
57. Zhang, S.; Hu, L.; Qiao, D.; Feng, D.; Wang, H. Vacuum tribological performance of phosphonium-based ionic liquids as lubricants and lubricant additives of multialkylated cyclopentanes. *Tribol. Int.* **2013**, *66*, 289–295. [[CrossRef](#)]
58. Barnhill, W.C.; Luo, H.; Meyer, H.M.; Ma, C.; Chi, M.; Papke, B.L. Tertiary and quaternary ammonium-phosphate ionic liquids as lubricant additives. *Tribol. Lett.* **2016**, *63*, 22. [[CrossRef](#)]
59. Qu, J.; Barnhill, W.C.; Luo, H.; Meyer, H.M.; Leonard, D.N.; Landauer, A.K.; Kheireddin, B.; Gao, H.; Papke, B.L.; Dai, S. Synergistic effects between phosphonium-alkylphosphate ionic liquids and zinc dialkyldithiophosphate (ZDDP) as lubricant additives. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 4767–4774. [[CrossRef](#)]
60. González, R.; Bartolomé, M.; Blanco, D.; Viesca, J.L.; Fernández-González, A.; Battez, A.H. Effectiveness of phosphonium cation-based ionic liquids as lubricant additive. *Tribol. Int.* **2016**, *98*, 82–93. [[CrossRef](#)]
61. Lu, Q.; Wang, H.; Ye, C.; Liu, W.; Xue, Q. Room temperature ionic liquid 1-ethyl-3-hexylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)-imide as lubricant for steel/steel contact. *Tribol. Int.* **2004**, *37*, 547–552. [[CrossRef](#)]
62. Hernández Battez, A.; Bartolomé, M.; Blanco, D.; Viesca, J.L.; Fernández-González, A.; González, R. Phosphonium cation-based ionic liquids as neat lubricants: Physicochemical and tribological performance. *Tribol. Int.* **2016**, *95*, 118–131. [[CrossRef](#)]
63. Otero, I.; López, E.R.; Reichelt, M.; Fernández, J. Tribo-chemical reactions of anion in pyrrolidinium salts for steel-steel contact. *Tribol. Int.* **2014**, *77*, 160–170. [[CrossRef](#)]
64. Hernández Battez, A.; Blanco, D.; Fernández-González, A.; Mallada, M.T.; González, R.; Viesca, J.L. Friction, wear and tribofilm formation with a [NTf₂] anion-based ionic liquid as neat lubricant. *Tribol. Int.* **2016**, *103*, 73–86. [[CrossRef](#)]
65. Itoga, M.; Aoki, S.; Suzuki, A.; Yoshida, Y.; Fujinami, Y.; Masuko, M. Toward resolving anxiety about the accelerated corrosive wear of steel lubricated with the fluorine-containing ionic liquids at elevated temperature. *Tribol. Int.* **2016**, *93*, 640–650. [[CrossRef](#)]
66. Qu, J.; Blau, P.J.; Dai, S.; Luo, H.; Meyer, H.M., III; Truhan, J.J. Tribological characteristics of aluminum alloys sliding against steel lubricated by ammonium and imidazolium ionic liquids. *Wear* **2009**, *267*, 1226–1231. [[CrossRef](#)]

67. Zhang, H.; Xia, Y.; Yao, M.; Jia, Z.; Liu, Z. The influences of methyl group at C2 position in imidazole ring on tribological properties. *Tribol. Lett.* **2009**, *36*, 105–111. [[CrossRef](#)]
68. Jiménez, A.E.; Bermúdez, M.D.; Carrión, F.J.; Martínez-Nicolás, G. Room temperature ionic liquids as lubricant additives in steel-aluminium contacts: Influence of sliding velocity, normal load and temperature. *Wear* **2006**, *261*, 347–359. [[CrossRef](#)]
69. Mo, Y.; Zhao, W.; Zhu, M.; Bai, M. Nano/microtribological properties of ultrathin functionalized imidazolium wear-resistant ionic liquid films on single crystal silicon. *Tribol. Lett.* **2008**, *32*, 143–151. [[CrossRef](#)]
70. Iglesias, P.; Bermúdez, M.D.; Carrión, F.J.; Martínez-Nicolás, G. Friction and wear of aluminium–steel contacts lubricated with ordered fluids-neutral and ionic liquid crystals as oil additives. *Wear* **2004**, *256*, 386–392. [[CrossRef](#)]
71. Han, Y.; Qiao, D.; Zhang, L.; Feng, D. Study of tribological performance and mechanism of phosphonate ionic liquids for steel / aluminum contact. *Tribol. Int.* **2015**, *84*, 71–80. [[CrossRef](#)]
72. Zeng, Z.; Chen, Y.; Wang, D.; Zhang, J. Tribological behaviors of amorphous Cr coatings electrodeposited from Cr (III) baths under ionic liquid lubrication. *Electrochem. Solid State Lett.* **2007**, *10*, D85–D87. [[CrossRef](#)]
73. Espinosa, T.; Sanes, J.; Jiménez, A.E.; Bermúdez, M.D. Protic ammonium carboxylate ionic liquid lubricants of OFHC copper. *Wear* **2013**, *303*, 495–509. [[CrossRef](#)]
74. Xia, Y.; Sasaki, S.; Murakami, T.; Nakano, M.; Shi, L.; Wang, H. Ionic liquid lubrication of electrodeposited nickel-Si₃N₄ composite coatings. *Wear* **2007**, *262*, 765–771. [[CrossRef](#)]
75. Kondo, Y.; Koyama, T.; Tsuboi, R.; Nakano, M.; Miyake, K.; Sasaki, S. Tribological performance of halogen-free ionic liquids as lubricants of hard coatings and ceramics. *Tribol. Lett.* **2013**, *51*, 243–249. [[CrossRef](#)]
76. Jiménez, A.E.; Bermúdez, M.D. Ionic liquids as lubricants of titanium–steel contact. *Tribol. Lett.* **2009**, *33*, 111–126. [[CrossRef](#)]
77. Liu, W.; Ye, C.; Chen, Y.; Ou, Z.; Sun, D.C. Tribological behavior of sialon ceramics sliding against steel lubricated by fluorine-containing oils. *Tribol. Int.* **2002**, *35*, 503–509. [[CrossRef](#)]
78. Smiglak, M.; Metlen, A.; Rogers, R.D. The second evolution of ionic liquids: From solvents and separations to advanced materials—energetic examples from the ionic liquid cookbook. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1182–1192. [[CrossRef](#)]
79. Costa, S.P.F.; Azevedo, A.M.O.; Pinto, P.C.A.G.; Saraiva, M.L.M.F.S. Environmental impact of ionic liquids: Recent advances in (eco)toxicology and (bio)degradability. *ChemSusChem* **2017**, *10*, 2321–2347. [[CrossRef](#)]
80. Reeves, C.J.; Garvey, S.; Menezes, P.L.; Dietz, M.; Jen, T.C.; Lovell, M.R. Tribological performance of environmentally friendly ionic liquid lubricants. *Am. Soc. Mech. Eng. Tribol. Div. TRIB.* **2012**, 355–357. [[CrossRef](#)]
81. Wang, A.; Chen, L.; Jiang, D.; Zeng, H.; Yan, Z. Vegetable oil-based ionic liquid microemulsion biolubricants: Effect of integrated surfactants. *Ind. Crops Prod.* **2014**, *62*, 515–521. [[CrossRef](#)]
82. Syahir, A.Z.; Zulkifli, N.W.M.; Masjuki, H.H.; Kalam, M.A.; Alabdulkarem, A.; Gulzar, M.; Khuong, L.S.; Harith, M.H. A review on bio-based lubricants and their applications. *J. Clean. Prod.* **2017**, *168*, 9971016. [[CrossRef](#)]
83. Adawiyah, N.; Hawatulaila, S.; Aini, A.; Vijaya, A.; Ibrahim, M.; Moniruzzaman, M. Synthesis, characterization, ecotoxicity and biodegradability evaluations of novel bio-compatible surface active lauroyl sarcosinate ionic liquids. *Chemosphere* **2019**, *229*, 349–357. [[CrossRef](#)]
84. Parmentier, D.; Metz, S.J.; Kroon, M.C. Tetraalkylammonium oleate and linoleate based ionic liquids: Promising extractants for metal salts. *Green Chem.* **2013**, *15*, 205–209. [[CrossRef](#)]
85. Rocha, M.A.A.; Bruinhorst, A.V.D.; Schröer, W.; Rathke, B.; Kroon, M.C. Physico-chemical properties of fatty acid based ionic liquids. *J. Chem. Thermodyn.* **2016**, *100*, 156–164. [[CrossRef](#)]
86. Gusain, R.; Dhingra, S.; Khatri, O.P. Fatty-acid-constituted halogen-free ionic liquids as renewable, environmentally friendly, and high-performance lubricant additives. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 856–865. [[CrossRef](#)]
87. Gusain, R.; Khatri, O.P. Fatty acid ionic liquids as environmentally friendly lubricants for low friction and wear. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 3462–3469. [[CrossRef](#)]
88. Mezzetta, A.; Guazzelli, L.; Seggiani, M.; Pomelli, C.S.; Puccini, M.; Chiappe, C. A general environmentally friendly access to long chain fatty acid ionic liquids (LCFA-ILs). *Green Chem.* **2017**, *19*, 3103–3111. [[CrossRef](#)]
89. Fan, M.; Ma, L.; Zhang, C.; Wang, Z.; Ruan, J.; Han, M.; Ren, Y.; Zhang, C.; Yang, D.; Zhou, F.; et al. Biobased green lubricants: Physicochemical, tribological and toxicological properties of fatty acid ionic liquids. *Tribol. Trans.* **2017**, *61*, 195–206. [[CrossRef](#)]
90. Khatri, P.K.; Aathira, M.S.; Thakre, G.D.; Jain, S.L. Synthesis and tribological behavior of fatty acid constituted tetramethylguanidinium (TMG) ionic liquids for a steel/steel contact. *Mater. Sci. Eng. C* **2018**, *91*, 208–217. [[CrossRef](#)]
91. Zheng, G.; Ding, T.; Huang, Y.; Zheng, L.; Ren, T. Fatty acid based phosphite ionic liquids as multifunctional lubricant additives in mineral oil and refined vegetable oil. *Tribol. Int.* **2018**, *123*, 316–324. [[CrossRef](#)]
92. Blanco, D.; Rivera, N.; Oulego, P.; Díaz, M.; González, R.; Battez, A.H. Novel fatty acid anion-based ionic liquids: Contact angle, surface tension, polarity fraction and spreading parameter. *J. Mol. Liq.* **2019**, *288*, 110995. [[CrossRef](#)]
93. Rivera, N.; Blanco, D.; Viesca, J.L.; Fernández-González, A.; González, R.; Battez, A.H. Tribological performance of three fatty acid anion-based ionic liquids (FAILs) used as lubricant additive. *J. Mol. Liq.* **2019**, *296*, 111881. [[CrossRef](#)]
94. Khan, A.; Gusain, R.; Sahai, M.; Khatri, O.P. Fatty acids-derived protic ionic liquids as lubricant additive to synthetic lube base oil for enhancement of tribological properties. *J. Mol. Liq.* **2019**, *293*, 111444. [[CrossRef](#)]
95. Rivera, N.; García, A.; Fernández-González, A.; Blanco, D.; González, R.; Battez, A.H. Tribological behavior of three fatty acid ionic liquids in the lubrication of different material pairs. *J. Mol. Liq.* **2019**, *296*, 111858. [[CrossRef](#)]

96. Ali, K.; Moshikur, R.; Wakabayashi, R.; Tahara, Y. Synthesis and characterization of choline—Fatty-acid-based ionic liquids: A new biocompatible surfactant. *J. Colloid. Interface Sci.* **2019**, *551*, 72–80. [[CrossRef](#)]
97. Oulego, P.; Faes, J.; González, R.; Viesca, J.L.; Blanco, D.; Battez, A.H. Relationships between the physical properties and biodegradability and bacteria toxicity of fatty acid-based ionic liquids. *J. Mol. Liq.* **2019**, *292*, 111451. [[CrossRef](#)]
98. Gundolf, T.; Weyhing-Zerrer, N.; Sommer, J.; Kalb, R.; Schoder, D.; Rossmannith, P.; Mester, P. Biological impact of ionic liquids based on sustainable fatty acid anions examined with a tripartite test system. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 15865–15873. [[CrossRef](#)]
99. Gusain, R.; Khan, A.; Khatri, O.P. Fatty acid-derived ionic liquids as renewable lubricant additives: Effect of chain length and unsaturation. *J. Mol. Liq.* **2020**, *301*, 112322. [[CrossRef](#)]
100. Sernaglia, M.; Blanco, D.; Hernández Battez, A.; Viesca, J.L.; González, R.; Bartolomé, M. Two fatty acid anion-based ionic liquids—Part I: Physicochemical properties and tribological behavior as neat lubricants. *J. Mol. Liq.* **2020**, *305*, 112827. [[CrossRef](#)]
101. Reeves, C.J.; Menezes, P.L.; Jen, T.C.; Lovell, M.R. The influence of fatty acids on tribological and thermal properties of natural oils as sustainable biolubricants. *Tribol. Int.* **2015**, *90*, 123–134. [[CrossRef](#)]
102. Saurin, N.; Minami, I.; Sanes, J.; Bermúdez, M.D. Study of the effect of the effect of tribo-materials and surface finish on the lubricant performance of new halogen-free ionic liquids. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *366*, 464–474. [[CrossRef](#)]
103. Gusain, R.; Panda, S.; Bakshi, P.S.; Gardas, R.L.; Khatri, O.P. Thermophysical properties of trioctylalkylammonium bis(salicylate)borate ionic liquids: Effect of alkyl chain length. *J. Mol. Liq.* **2018**, *269*, 540–546. [[CrossRef](#)]
104. Battez, A.H.; Rivera, N.; Blanco, D.; Oulego, P.; Viesca, J.L.; González, R. Physicochemical, traction and tribofilm formation properties of three octanoate-, laurate- and palmitate-anion based ionic liquids. *J. Mol. Liq.* **2019**, *284*, 639–646. [[CrossRef](#)]
105. Sernaglia, M.; Blanco, D.; Hernández Battez, A.; González, R.; Fernández-González, A.; Bartolomé, M. Two fatty acid anion-based ionic liquids—Part II: Effectiveness as an additive to a polyol ester. *J. Mol. Liq.* **2020**, *310*, 113158. [[CrossRef](#)]
106. Liu, Y.; Ma, C.; Men, S.; Jin, Y. An investigation of trioctylmethylammonium ionic liquids by X-ray photoelectron spectroscopy: The cation-anion interaction. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2018**, *223*, 79–83. [[CrossRef](#)]
107. Jiang, Y.; Zhang, X.; Al Mehedi, A.; Yang, M.; Wang, J.P. A method to evaluate α'' -Fe₁₆N₂ volume ratio in FeN bulk material by XPS. *Mater. Res. Express* **2015**, *2*, 116103. [[CrossRef](#)]
108. Wang, C.; Tao, Q.; Li, Y.; Ma, S.; Dong, S.; Cui, T.; Zhu, P. Excellent mechanical properties of metastable c-WN fabricated at high pressure and high temperature. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **2017**, *66*, 63–67. [[CrossRef](#)]
109. Wanner, S.; Hilaire, L.; Wehrer, P.; Hindermann, J.P.; Maire, G. Obtaining tungsten carbides from tungsten bipyridine complexes via low temperature thermal treatment. *Appl. Catal. A Gen.* **2000**, *203*, 55–70. [[CrossRef](#)]
110. Lisowski, W.; van den Berg, A.H.J.; Kip, G.A.M.; Hanekamp, L.J. Characterization of tungsten tips for STM by SEM/AES/XPS. *Fresenius J. Anal Chem.* **1991**, *341*, 196–199. [[CrossRef](#)]

DOCUMENTOS DE TESIS POR COMPENDIO.

FOR-MAT-VOA-033 "Formulario resumen de tesis por compendio".

FOR-MAT-VOA-034-2 "Informe para la presentación de tesis doctoral".

FOR-MAT-VOA-035-2 "Aceptación de coautores".

FOR-MAT-VOA-036-2 "Renuncia coautores".