

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Estudo da corrosividade de líquidos iônicos em aço carbono A 285

¹Rogério Freitas dos Santos, ²Tiago Falcade, ³Leonardo Marasca Antonini, ⁴Silvana Mattedi, ⁵Miguel Iglesias, ⁶Célia de Fraga Malfatti.

Abstract

A variety of applications have been investigated for the ionic liquids, such as petroleum refining, fuels production, biological treatment, supporting electrolyte in electrochemical processes and many others. Ionic liquids present very interesting properties such as high liquidus range, wide electrochemical potential window, good electrical conductivity and good properties as a vehicle for species transport. Besides, ionic liquids present the ability to dissolve and solvate a wide variety of inorganic, organic and organometallic species. However, there are a lot of questions that need to be answered related to the influence of ionic liquids on the reactor components and industrial pipes. The aim of this work is to study the corrosivity of ionic liquids with potential for industrial applications. For this study different ionic liquids were comparatively characterized. This study was conducted on carbon steel A 285 Grade A, a material typically used in industrial distillation tower. For the characterization about the corrosivity of ionic liquids the systems were analyzed by electrochemical techniques (open circuit potential monitoring and potentiodynamic polarization). The results obtained showed that carbon steel A 285 Grade A in contact with the ionic liquids studied (temperature of 25 °C) presented low corrosion rates. The carbon steel A 285 Grade A in ionic liquid 2HEAL presented the higher corrosion rate, while in the 2HEAA it was observed the lower corrosion rate.

Keywords: Ionic liquids, corrosion, carbon steel A 285 Grade A

¹ Mestrando, Engenheiro Químico – Laboratório de Pesquisa em Corrosão – LAPEC - PPGEM/UFRGS.

² Doutorando, MSc, Eng. – Laboratório de Pesquisa em Corrosão – LAPEC - PPGEM/UFRGS.

³ Mestrando, Químico – Laboratório de Pesquisa em Corrosão – LAPEC - PPGEM/UFRGS.

⁴ Doutora, Professora – Química – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal da Bahia.

⁵ Doutor – Engenheiro Químico – Universidad de Santiago de Compostela, Espanha.

⁶ Doutora, Professora – Laboratório de Pesquisa em Corrosão- LAPEC- PPGEM/UFRGS.

Resumo

Uma variedade de aplicações tem sido investigadas para os líquidos iônicos, tais como: refino de petróleo, produção de combustíveis, tratamento biológico, como eletrólito suporte em processos eletroquímicos, dentre muitos outros. Líquidos iônicos apresentam propriedades, como elevado *liquidus range*, larga janela de potenciais eletroquímicos, boa condutividade elétrica, boas propriedades como veículo de transporte de espécies. Além disso, líquidos iônicos apresentam a capacidade de dissolver e solvatar uma grande variedade de espécies inorgânicas, orgânicas e organometálicas. Contudo, existem várias questões que precisam ser respondidas relativas as influências dos líquidos em componentes de reatores e tubulações industriais. O presente trabalho tem por objetivo avaliar a corrosividade de líquidos iônicos com potencial para aplicações industriais. Para este estudo diferentes líquidos iônicos foram comparativamente caracterizados. Este estudo foi conduzido sobre aço carbono A 285 grau A, um material tipicamente empregado em torres de destilação industriais. Para a caracterização quanto à corrosividade dos líquidos iônicos foram empregadas as técnicas eletroquímicas (monitoramento de potencial de circuito aberto e polarização potenciodinâmica). Os resultados obtidos mostraram que o aço A 285 grau A em contato com os líquidos iônicos estudados (à temperatura de 25°C) apresentaram baixas taxas de corrosão. O aço A 285 grau A em líquido iônico 2HEAL apresentou maior taxa de corrosão enquanto no 2HEAA foi observada a menor taxa de corrosão.

Palavras-chaves: Líquidos iônicos, corrosão, aço carbono A 285 grau A.

1 - Introdução

As pesquisas em líquidos iônicos vêm aumentando exponencialmente nos últimos anos, impulsionadas, principalmente, pela grande quantidade de aplicações: desde refino de petróleo, produção de combustíveis e energia, tratamento biológico, como eletrólito suporte em processos eletroquímicos, dentre muitos outros (1).

Dentre as propriedades já conhecidas dos líquidos iônicos está a baixa pressão de vapor. Além disso, não são voláteis, possuem uma faixa de temperatura extensa onde eles são líquidos (*liquidus range*), excelente estabilidade química e térmica, não são inflamáveis, afinidade de propriedades termo físicas por substituição do cátion e/ou do ânion (2), harmonização possível entre características físico-químicas, e capacidade de dissolução seletiva de diferentes compostos orgânicos e inorgânicos, são bastante satisfatórios em reações de interface, simplicidade no controle sobre acidez e basicidade, potencialmente não são tóxicos e recicláveis (3). As diversas propriedades dos líquidos iônicos ampliam as possibilidades de serem empregados na absorção de CO₂ e H₂S de diferentes meios orgânicos (2). Em especial a presença de um ânion com forte caráter básico, como nos Líquidos Iônicos Protônicos, sugere que estes podem ser uma alternativa interessante para aplicações em processos de captura de gases ácidos, como CO₂ e H₂S (1).

Tendo em vista esta aplicação específica, é de suma importância conhecer o comportamento do líquido iônico em contato com o sistema absorvedor, como exemplo, o efeito corrosivo da estrutura metálica deste equipamento quando exposto ao líquido iônico. Muitas empresas detêm a tecnologia para a separação de CO₂ e H₂S de correntes industriais gasosas utilizando de NaOH como solução básica e eficiente. Os processos são desenvolvidos em torres de destilação, onde o material de constituição das paredes é o aço. Em um processo petroquímico escolhido para estudo, o aço específico é o aço carbono A 285 grau A.

Este trabalho visa o estudo do comportamento à corrosão do aço A285, uma classe de aços tipicamente utilizados em equipamentos de absorção de CO₂ e H₂S em processos petroquímicos, quando em contato com Líquidos Iônicos Protônicos (PLIs).

2 – Metodologia

2.1 - Material utilizado

2.1.1 – Preparação do Substrato

Para realização deste trabalho foi utilizada um cupom de aço A 285, cuja composição química, de acordo com o ensaio de espectroscopia de emissão por centelhamento, está descrita na Tabela 1. Os valores encontrados estão dentro do especificado na Norma ASTM A 285 (4).

Tabela 1 - Resultado da análise química (% em massa).

Concentração (%)	0,04	0,023	0,29	0,012	0,015	0,06	99,5
Elemento	C	Si	Mn	P	S	Al	Fe

Os corpos de prova foram cortados com dimensões de 20 mm x 20 mm e foram lixados com lixas de SiC #120, 400 e 600, sem polimento posterior. Antes de cada ensaio as amostras foram desengorduradas com álcool, lavadas em água destilada, e depois secas.

2.1.2 - Líquidos Iônicos

A Tabela 2 mostra a descrição dos Líquidos Iônicos (LIs) utilizados. Esse LIs, foram sintetizados na Universidade Federal da Bahia.

Tabela 2 - Descrição das amostras de Líquidos Iônicos utilizados.

Amostra	Descrição
2 HEAA	2-hidroxiethylamina acetato
2 MHEAA	Metil-2-hidroxiethylamina acetato
2 HEAL	2-hidroxiethylamina lactato

Propriedades e Síntese

Por variação do ânion ou a cadeia de alquil do cátion, uma vasta gama de propriedades, tais como hidrofobicidade, viscosidade, densidade, e poder de solvatação pode ser modulada, abrindo a possibilidade de LIs personalizados desenhados para específicas aplicações industriais (5).

Desta forma, Bicak (6) sintetizou LI formado a partir da neutralização de monoetanolamina com ácido fórmico. Greaves et al. (7) propuseram diferentes LIs práticos obtidos a partir de aminas primárias e de ácidos orgânicos e inorgânicos.

Iglesias e colaboradores (8-10) sintetizaram uma família destes LIs ao modificar a cadeia alifática do ácido orgânico e/ou utilizando hidroxilaminas secundárias e terciárias. Esses autores explicaram o baixo custo, simplicidade de síntese, e diferentes aplicações desta nova família de LI. Além disso, a toxicidade muito baixa e a degradabilidade desse tipo de LI foram verificadas em seu trabalho (11).

Os PILs tem sido formados pela reação ácido-base de Bronsted e a principal diferença para os outros LIs é a presença do próton que está apto a criar uma ponte de hidrogênio (3).

Na síntese e caracterização de novos sais de Bronsted com ânions ramificados (lactato), por exemplo, os líquidos iônicos foram sintetizados por reação direta em proporção estequiométrica da amina com o ácido. A reação de neutralização ácido-base é do tipo Bronsted, é simples e pode ser expressa através da reação mostrada Figura 1:

Figura 1 - Reação de síntese do PIL lactato

O ácido é adicionado lentamente ao balão contendo a amina e mantido resfriado (10 °C) para evitar reações paralelas, conforme Figura 2. As reações químicas são exotérmicas, por isso o um controle adequado da temperatura é essencial em todo o processo de síntese e purificação do material. Apresenta-se um aumento gradual da viscosidade, eliminando-se posteriormente

reagentes em excesso e água absorvida aquecendo ligeiramente e com agitação vigorosa por 48 h.

Um líquido viscoso de coloração amarelo escuro (2-HEAL) foi obtido quando o processo de reação e purificação foi concluído. A fim de diminuir o teor de água, tanto quanto possível, cada LI foi seco por mais 48 horas a 50 °C, sob vácuo de 20 kPa, com agitação, antes de cada utilização experimental (12).



Figura 2 - Síntese dos Líquidos Iônicos (12)

2.2 - Caracterização Eletroquímica

A caracterização eletroquímica foi estudada a partir de curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas em potenciostato Omnimetra PG39A, com velocidades de varredura de $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, em uma faixa de potencial de - 250 mV abaixo do potencial de circuito aberto até 1600 mV acima do potencial de circuito aberto. Os ensaios foram realizados em uma célula eletroquímica de três eletrodos tendo como eletrodo de referência o eletrodo de Ag/AgCl e como contra-eletrodo, um fio de platina (Figura 3). Cada um dos LIs foi utilizado como eletrólito. Monitorou-se também o potencial de circuito aberto durante 1 hora.

Para comparação dos resultados obtidos com os LIs o substrato de aço A 285 também foi caracterizado em meio de NaCl 1M.

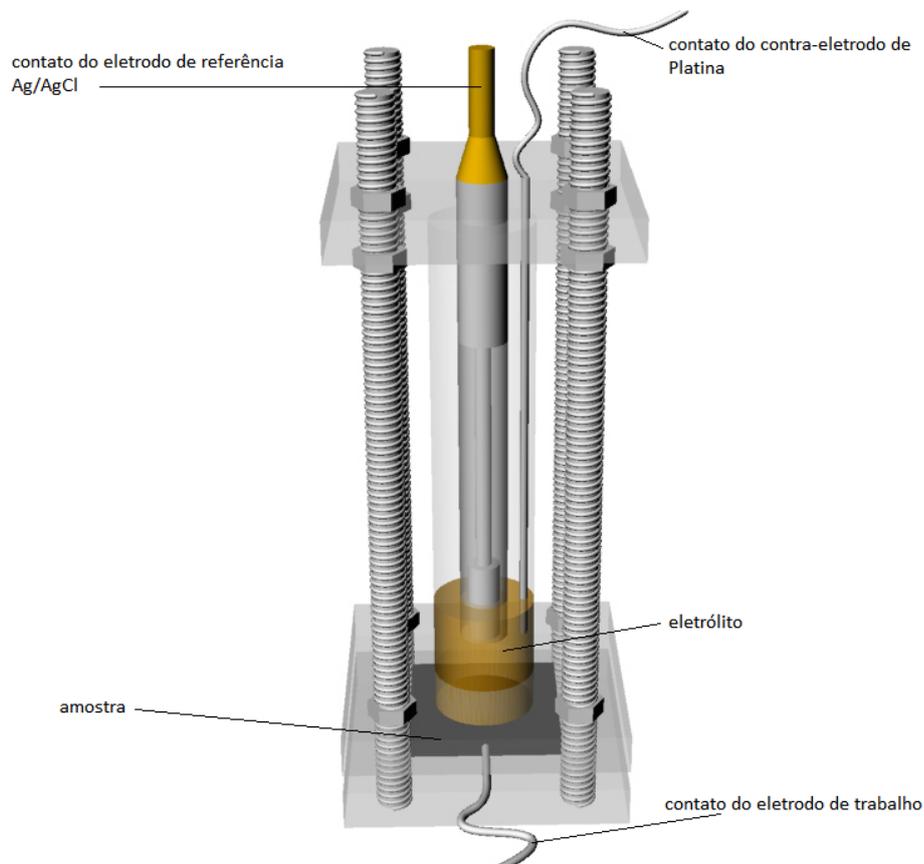


Figura 3 – Representação da montagem da célula empregada para os ensaios eletroquímicos.

2.3 - Caracterização morfológica

A morfologia do substrato após os ensaios de polarização potenciodinâmica foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (JEOL 6060, 20 kV).

2.4 – Determinações da molhabilidade dos líquidos iônicos

A molhabilidade dos LIs foi determinada pela medida do ângulo de contato a partir do método da gota séssil a partir de um aparato desenvolvido pelo Laboratório de Pesquisa em Corrosão - LAPEC da UFRGS.

3- Resultados e discussão

3.1 – Monitoramentos do Potencial de circuito aberto (OCP)

Foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto (OCP) com o objetivo de monitorar a variação do potencial com o tempo de contato em solução de LI, conforme Figura 4.

Analisando-se os valores de OCP, para o aço nos 3 LIs foi possível observar que esses sistemas apresentaram valores de potenciais estáveis e aquele que mostrou-se mais ativo foi o 2HEAL e o menos ativo foi o 2HEAA.

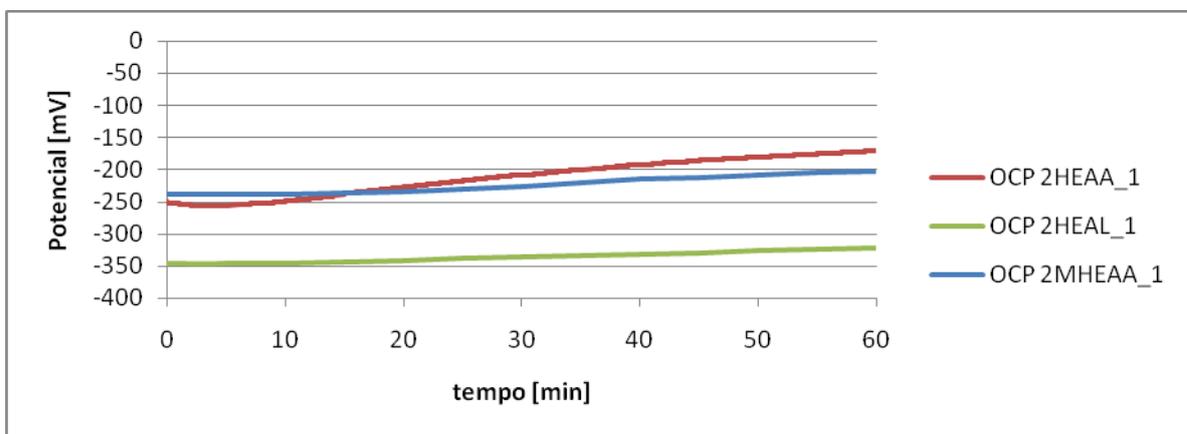


Figura 4 – Monitoramento de potencial de circuito aberto (OCP) com o tempo para o aço A 285 em contato com líquidos iônicos

3.2– Curvas de Polarização Potenciodinâmicas

As curvas de polarização potenciodinâmicas (Figura 5) mostram um comportamento semelhante entre os diferentes líquidos iônicos testados, o que pode estar relacionado com a similaridade nas estruturas químicas de cada um deles.

É possível observar que as curvas de polarização obtidas para os líquidos iônicos apresentaram uma região de passividade e menores densidades de corrente, comparativamente ao aço em NaCl. Esse efeito já foi reportado por Arenas (13), até altos potenciais anódicos, sendo observada a redução do ataque corrosivo, em especial quando comparado a meios bastante agressivos como soluções contendo cloretos.

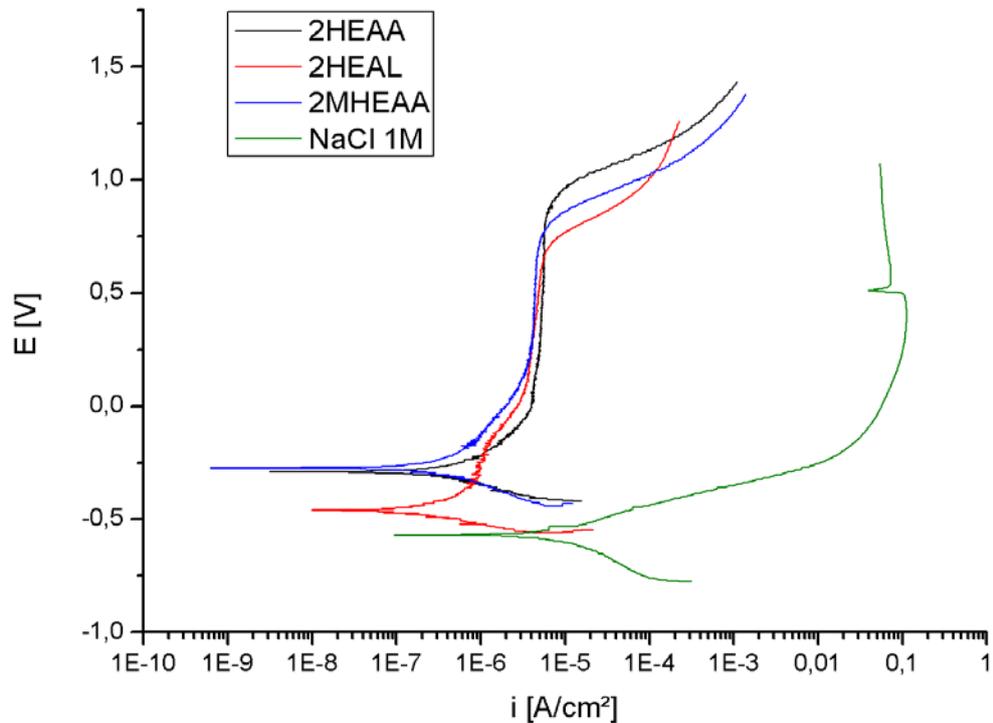


Figura 5 - Curvas de polarização obtidas com o uso dos LIs 2HEAA, 2MHEAA, 2HEAL e NaCl

As extrapolações das retas de Tafel de cada sistema estudado (Tabela 3) mostraram pouca variação nos valores de taxa de corrosão entre cada líquido iônico. A partir da extrapolação das retas de Tafel, aplicada às curvas de polarização da Figura 5, foram determinados o potencial de corrosão (E_{corr}), a densidade de corrente (i_{corr}) e a taxa de corrosão para os sistemas estudados.

Com base em valores i_{corr} , a taxa de corrosão da liga em líquidos iônicos foi calculada segundo a equação:

$$r = \frac{3,27 \times 10^{-3} \times (i_{corr}) \times W}{\rho} \quad (1)$$

onde r é a taxa de corrosão em milímetros por ano, W é o peso equivalente em gramas, ρ é a densidade do metal ou liga em g/cm^3 , e i_{corr} é a densidade de corrente de corrosão em $\mu A/cm^2$. Tendo como peso equivalente para o aço carbono é 27,92 e a densidade é $7,87 g/cm^3$ (13).

Os resultados do cálculo de taxa de corrosão uniforme para cada sistema estão mostrados na Tabela 3. Como pode ser visto na Tabela 3, as taxas de corrosão dos sistemas que utilizaram LI como eletrólito possuem baixa taxa de corrosão, chegando a uma ordem de grandeza menor quando comparados a um meio agressivo como o NaCl.

Materiais com taxa de corrosão inferior a 0,02 mm/ano são geralmente considerados excelentes em resistência à corrosão relativa (13). Todos os sistemas testados apresentaram valores de taxas de corrosão muito inferiores, indicando uma baixa corrosividade dos líquidos iônicos para o aço estudado.

Tabela 3 - Taxas de corrosão de aço A 285 grau A nos diferentes líquidos iônicos

Líquido Iônico	Potencial de Corrosão (mV)	Corrente de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Taxa de Corrosão (mm/ano)
NaCl	-558	$6,50 \times 10^{-6}$	$7,54 \times 10^{-5}$
2 HEAA	-297	$2,40 \times 10^{-7}$	$2,78 \times 10^{-6}$
2 MHEAA	-281	$1,70 \times 10^{-7}$	$1,97 \times 10^{-6}$
2 HEAL	-482	$1,50 \times 10^{-7}$	$1,74 \times 10^{-6}$

3.3- Caracterizações morfológicas

A Figura 6 apresenta a micrografia obtida por MEV da amostra de aço antes do ensaio eletroquímico, é possível observar uma superfície homogênea com apenas marcas da etapa de lixamento na preparação da superfície, estas descontinuidades poderiam agir como nucleadores dos processos corrosivos, comportamento que não foi observado após os ensaios eletroquímicos.

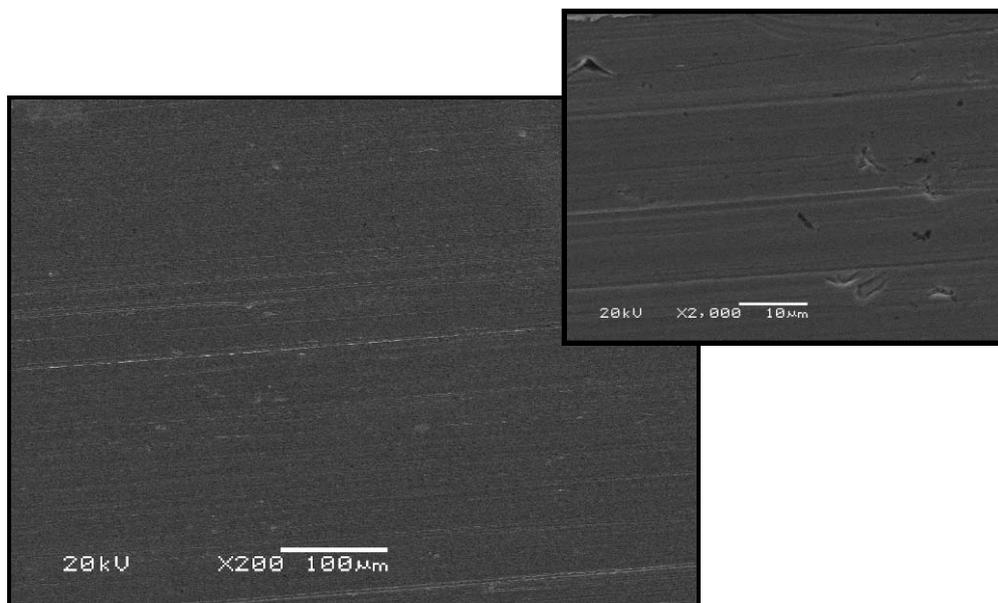


Figura 6 - Micrografia obtida ao MEV para o aço A 285 antes do ensaio eletroquímico.

As figura 7, apresenta a morfologia do aço A 285 após o ensaios eletroquímico utilizando NaCl como eletrólito, o aspecto de corrosão generalizada já era esperado, em virtude da agressividade da solução salina para ligas de aço de baixo carbono.

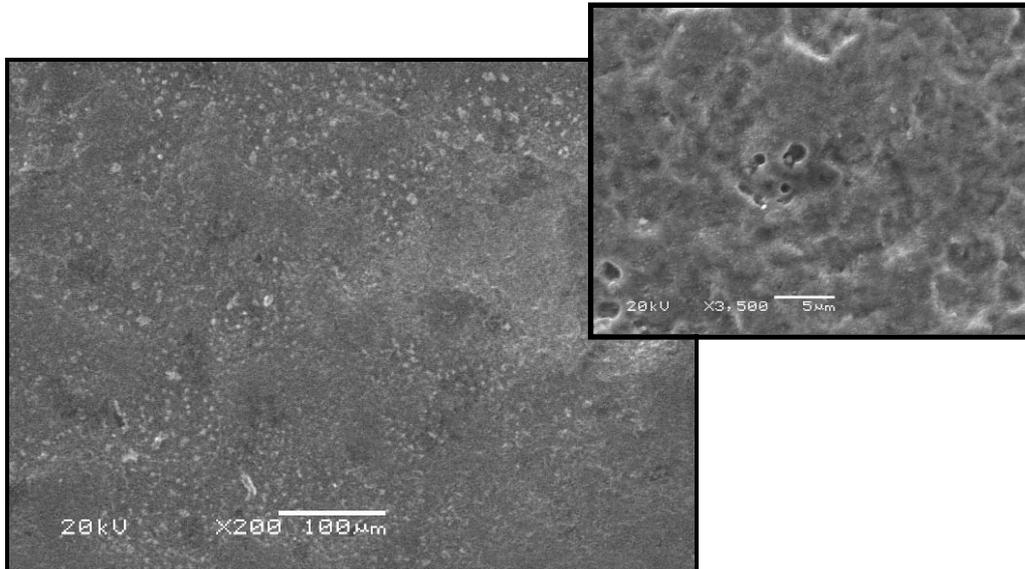


Figura 7 - Micrografia obtida no MEV para o aço A 285 após o ensaio eletroquímico com o NaCl.

A partir de micrografia mostrada na figura 8, observa-se que há a formação de uma região atacada da superfície do aço pelo LI 2HEAA, com formação semelhante a alvéolos. A análise de EDS (figura 9 e figura 10) mostra a presença de ferro e oxigênio, sugerindo a formação de óxido de ferro como produto de corrosão, o que está de acordo com o esperado na formação de uma região passiva na superfície do aço, como indicado nas curvas de polarização.

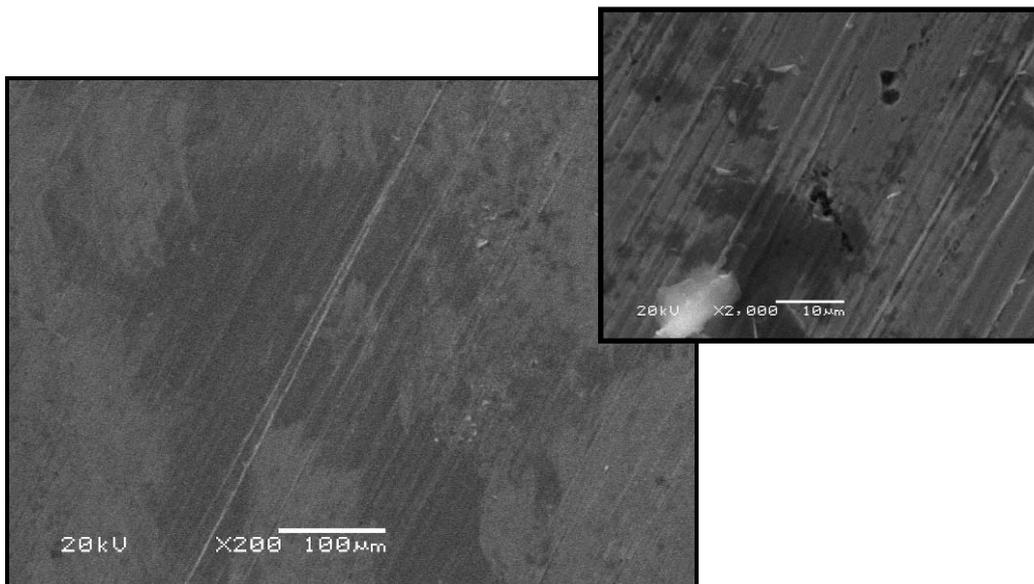


Figura 8 - Micrografia obtida no MEV para o aço A 285 após ensaio eletroquímico com o LI 2HEAA.

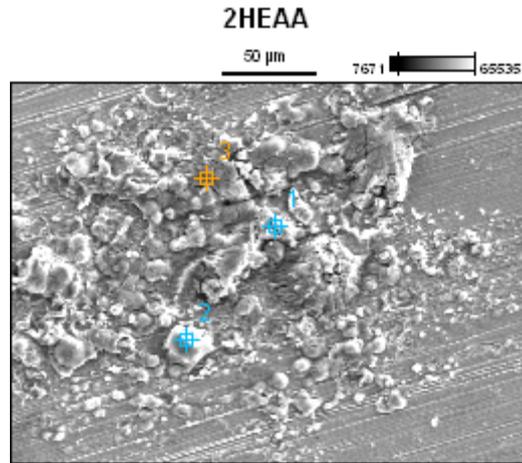


Figura 9 - EDS de formação na região do contato do aço A 285 após o ensaio eletroquímico com o LI 2HEAA.

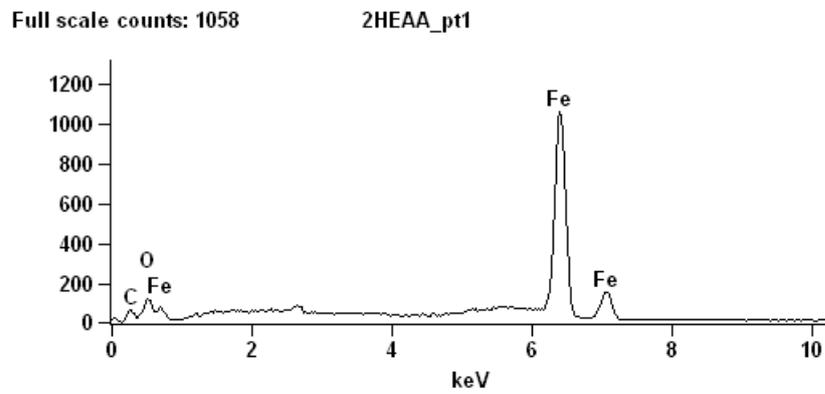


Figura 10 - Gráfico de EDS obtido com o uso do LI 2HEAA no aço A 285

Comportamento semelhante pode ser observado nas micrografias na figura 11 da região atacada do aço A 285, utilizando o LI 2MHEAA como eletrólito. As análises de EDS (figura 12 e figura 13).

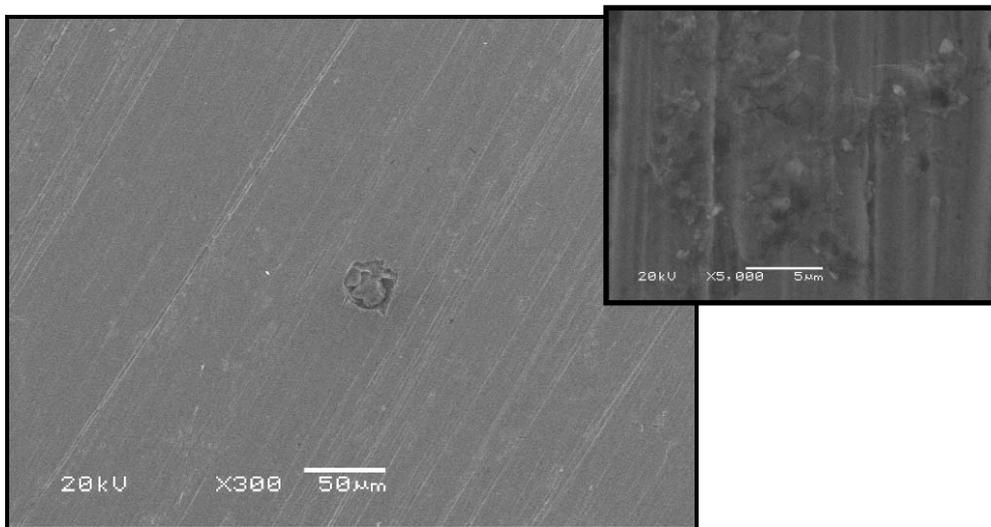


Figura 11 - Micrografia obtida no MEV para o aço A 285 após ensaio eletroquímico com o LI 2MHEAA.

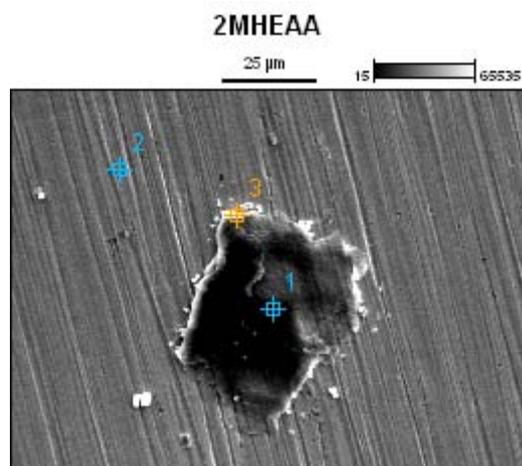


Figura 12 - EDS de formação na região do contato do aço A 285 após o ensaio eletroquímico com o LI 2MHEAA.

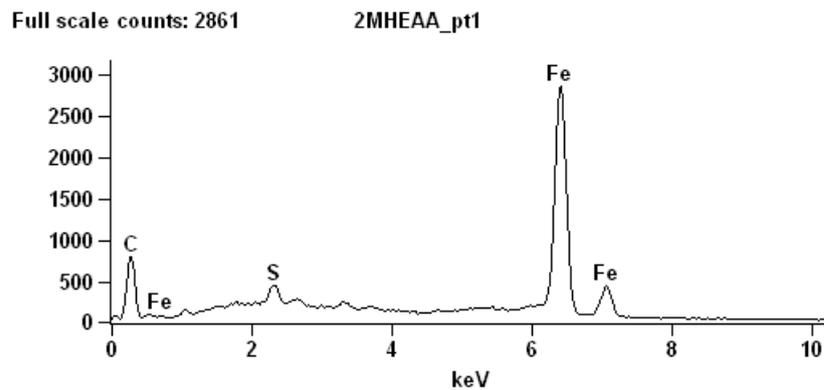


Figura 13 - Gráfico de EDS obtido com o uso do LI 2MHEAA no aço A 285

As micrografias da superfície do aço A 285, utilizando como eletrólito o LI 2HEAL, apresentaram uma região corroída mais significativa (Figura 14), com a formação de placas de óxido de ferro, como mostrado nas análises de EDS (Figura 15 e Figura 16), indicando uma maior corrosividade deste LI, quando comparado com os estudados anteriores, de certa maneira isso pode estar relacionado ao caráter mais ativo deste sistema, como mostrado nos valores de potencial corrosão (Figura 5 e Tabela 3).

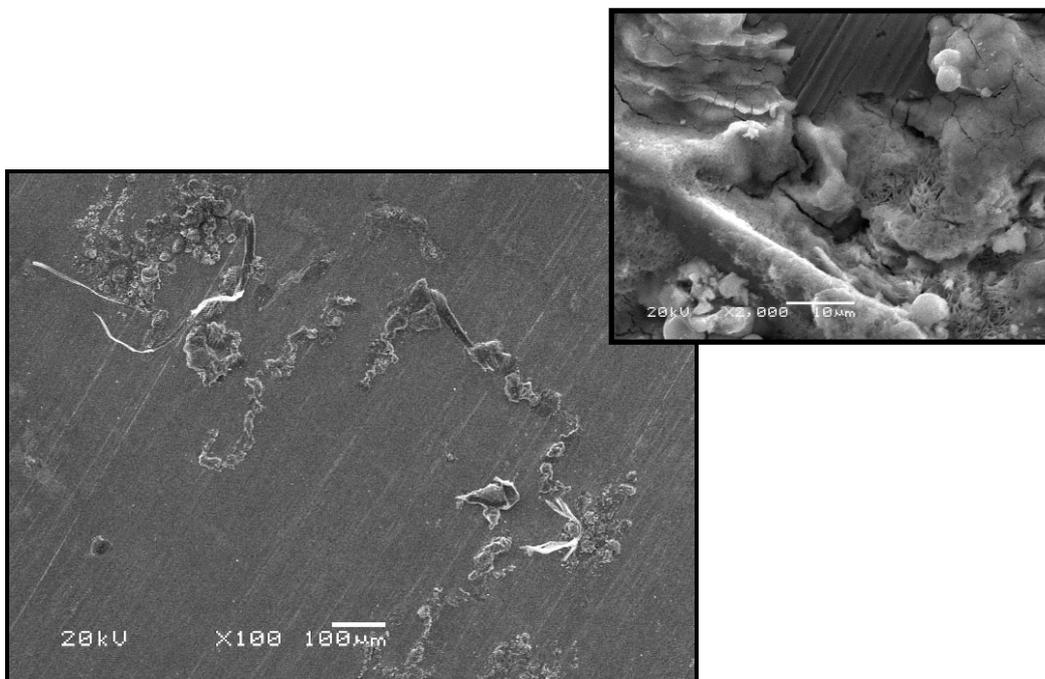


Figura 14 - Micrografia obtida no MEV para o aço A 285 após ensaio eletroquímico com o LI 2HEAL.

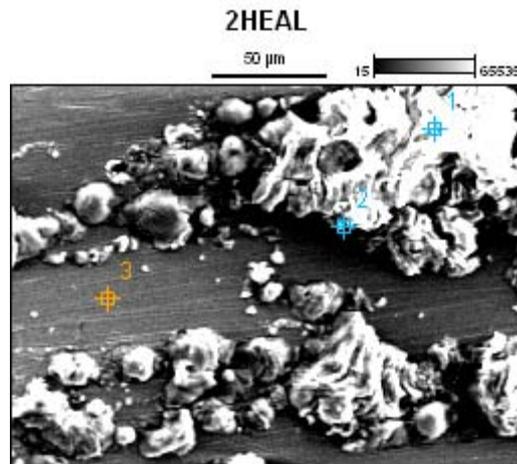


Figura 15 - EDS de formação na região do contato do aço A 285 após o ensaio eletroquímico com o LI 2HEAL.

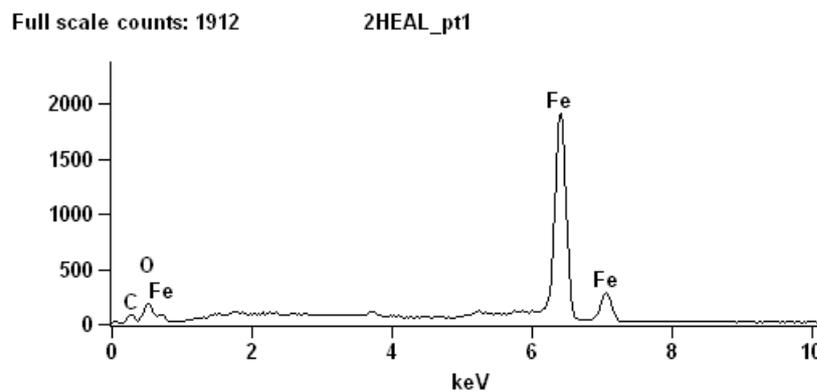


Figura 16 - Gráfico de EDS obtido com o uso do LI 2HEAL no aço A 285

3.4 - Molhabilidade

A Figura 17 mostra as imagens obtidas para a determinação do ângulo de contato após os ensaios eletroquímicos. A partir da Tabela 7 é possível observar os valores dos ângulos de contato determinados para os sistemas estudados.

Pode-se observar, que os LIs 2MHEAA (figura 17-a), e 2HEAL (figura 17-b), apresentaram os mais altos valores para o ângulo de contato, e conseqüentemente a menor molhabilidade. Entretanto, o LI 2HEAA (figura 17-c) apresentou uma apreciável diminuição do ângulo de contato em relação a estes. O NaCl (figura 17-d) apresentou resultado de baixo ângulo de contato.

Esses resultados indicam que os LIs 2MHEAA e 2HEAL possivelmente fiquem adsorvidos na superfície do aço, tornando a mesma hidrofóbica sugerindo uma menor tendência à molhabilidade do substrato por esses LIs. O LI 2HEAA ficou em uma faixa considerada como molhabilidade intermediária e o NaCl apresentou caráter hidrofílico.

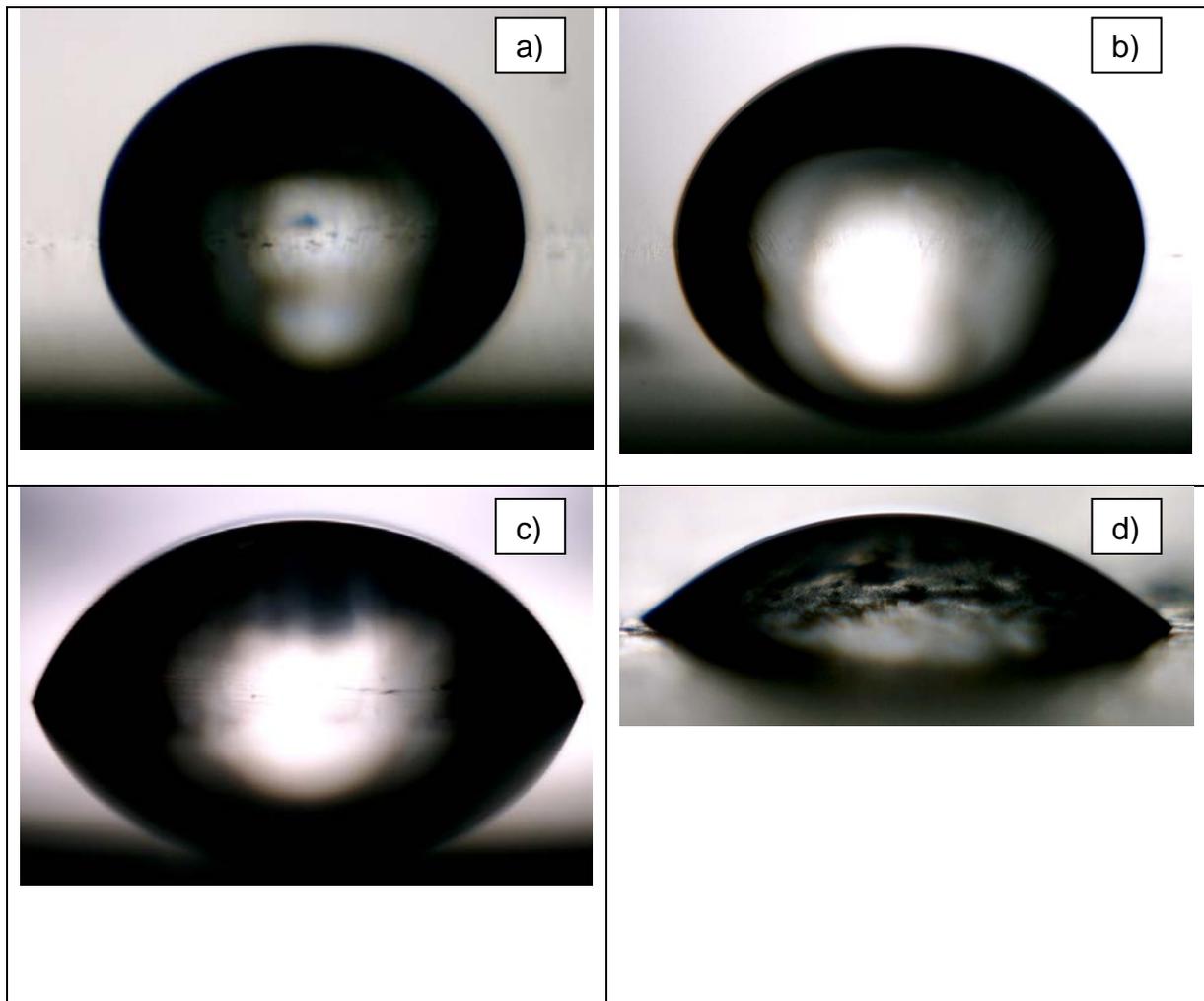


Figura 17 - Imagens do ângulo de contato: (a) 2MHEAA, (b) 2HEAL, (c) 2HEAA, (d) NaCl.

Tabela 4 - Ângulo de contato médio e desvio padrão obtidos.

Eletrólito	Valor
2MHEAA	$85,75 \pm 0,84$
2HEAL	$68,05 \pm 0,20$
2HEAA	$83,53 \pm 0,97$
NaCl	$45,22 \pm 1,03$

4 - Conclusões

As taxas de corrosão apresentadas pelo aço A 285 grau A em contato com os líquidos iônicos estudados (à temperatura ambiente) foram bastante baixas. Os ensaios de polarização potenciodinâmica mostraram a formação de uma região passiva na superfície do aço. Dentre os LIs estudados, o 2HEAL foi aquele que apresentou corrosividade mais elevada, como indicado pelo potencial de corrosão e mostrado pelas imagens em MEV. Enquanto o LI 2HEAA foi aquele em que aço A 285 grau A apresentou menor corrosividade.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com o apoio da CAPES e do CNPq que são entidades do Governo Brasileiro voltadas para a formação de recursos humanos.

Referências bibliográficas

- (1) BRENNECKE, J., et al.; **In Ionic Liquids IV**. ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 2007.
- (2) MATTEDI, S. et al. **High pressure CO₂ solubility in N-methyl-2-hydroxyethylammonium protic ionic liquids**, J. Supercrit. Fluids (2010), doi: 10.1016/j.sup<0094>u.2010.10.043
- (3) OLIVEIRA, L.; JOSÉ, N. M.; BOAVENTURA, J.; IGLESIAS, M.; MATTEDI, S. **Proton Conducting Polymer Membrane Using The Ionic Liquid 2-Hydroxyethylammonium Lactate For Ethanol Fuel Cells**. AIP Conf. Proc. 1400, pp. 149-153; doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3663103> INTERNATIONAL CONGRESS ON ADVANCES IN APPLIED PHYSICS AND MATERIALS SCIENCE. Antalya, (Turkey), 2011.
- (4) ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **A 285/A 285M - 03 (2007)**. Standard Specification for Pressure Vessel Plates, Carbon Steel, Low - and Intermediate – Tensile Strength.
- (5) KATO, R.; GMEHLING, J. **Activity coefficients at infinite dilution of various solutes in the ionic liquids [MMIM]⁺[CH₃SO₄]⁻, [MMIM]⁺ [CH₃OC₂H₄SO₄]⁻,**

[MMIM]⁺[(CH₃)₂PO₄], [C₅H₅NC₂H₅]⁺[(CF₃SO₂)₂N]⁻ and [C₅H₅NH]⁺[C₂H₅OC₂H₄OSO₃]⁻. Fluid Phase Equilib. 2004, 226, 37–44.

(6) BICAK, N. **A new ionic liquid: 2-hydroxyethylammonium formate.** J. Mol. Liq. 2005, 116, 15–18.

(7) GREAVES, T. L.; WEERAWARDENA, A.; FONG, C.; KRODKIEWSKA, I.; DRUMMOND, C. **Protic ionic liquids: solvents with tunable phase behavior and physicochemical properties.** J. Phys. Chem. B 2006, 110, 22479–22487.

(8) IGLESIAS, M.; TORRES, A.; GONZALEZ-OLMOS, R.; SALVATIERRA, D. **Effect of temperature on mixing thermodynamics of a new ionic liquid: {2-Hydroxyethylammonium formate (2-HEAF) + short hydroxylic solvents}.** J. Chem. Thermodyn. 2008, 40, 119–133.

(9) COTA, I.; GONZALEZ-OLMOS, R.; IGLESIAS, M.; MEDINA, F. **New short aliphatic chain ionic liquids: synthesis, physical properties, and catalytic activity in aldol condensations.** J. Phys. Chem. B 2007, 111, 12468–12477.

(10) IGLESIAS, M.; GARCIA, R.; GONZALEZ-OLMOS, R.; SALVATIERRA, D.; MATTEDI, S. **Synthesis and influence of temperature on thermodynamic properties of new ionic liquids.** Presented at the 1st International Congress on Green Process Engineering (GPE 2007), Toulouse, France, April 24–26, 2007.

(11) ALVAREZ, V. H.; DOSIL, N.; GONZALEZ-CABALEIRO, R.; MATTEDI, S.; MARTIN-PASTOR, M.; IGLESIAS, M.; NAVAZA, J. M.. **Bronsted Ionic Liquids for Sustainable Processes: Synthesis and Physical Properties.** Journal Chemical Engineering 2010, 55, 625 – 632. Published on Web 01/08/2010.

(12) OLIVEIRA, L. M. C.; IGLESIAS, M.; MATTEDI, S.; BOAVENTURA, J. S. **Síntese e caracterização de novos líquidos iônicos.** CBECIMat 2010.

(13) ARENAS, M. F.; REDDY, R. G. **Corrosion of steel in ionic liquids.** Journal of Mining and Metallurgy, 39 (1-2) B (2003) 81-91. Department of Metallurgical and Materials Engineering. The University of Alabama, Tuscaloosa, USA, 2003.