

Ionic liquids (IL) corrosion on A285 carbon steel Corrosión de líquidos iónicos (LI) sobre acero al carbón A285

Rogério F. Dos Santos ^a, Tiago Falcade ^b, Leonardo M. Antonini ^c, Maria R. Ortega V. ^d, Silvana Mattedi ^e
Miguel Iglesias ^f & Célia F. Malfatti ^g

^a Ingeniero Químico, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Brasil. cooperenge@gmail.com

^b MSc., Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Brasil. tiago.falcade@ufrgs.br

^c MSc., Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Brasil. leomantonini@gmail.com

^d Ingeniera Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Brasil. mortegavega811@gmail.com

^e Dra. Universidade Federal da Bahia. Salvador, Brasil. silvana@ufba.br

^f Dr. Universidad Santiago de Compostela. Santiago de Compostela, España. miguel.iglesias@ufba.br

^g Dra. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Brasil. celia.malfatti@ufrgs.br

Received: August 14th, 2013. Received in revised form: October 28th, 2013. Accepted: November 20th, 2013

Abstract

In this work, corrosion caused by different ionic liquids on Grade A – A285 carbon steel plates at room temperature (25°C) is studied. Ionic liquids were prepared via acid – base neutralization. The ionic liquid hydrophilic or hydrophobic character was determined by the wettability technique. Corrosion behavior for each system was analyzed by electrochemical measurements (open circuit potential monitoring and potentiodynamic polarization). Substrate morphology was analyzed by scanning electron microscope and energy dispersive X-ray spectroscopy before and after the electrochemical measurements. The results obtained showed that Grade A – A285 carbon steel in contact with the ionic liquids presented low corrosion rates, being the highest one the corresponding for the 2-hydroxyethylammonium lactate system and the lowest corrosion rate for 2-hydroxyethylammonium acetate system.

Keywords: Ionic liquids; corrosion; Grade A - A285 carbon steel.

Resumen

En el presente trabajo, se llevó a cabo un estudio de corrosión causada por distintos líquidos iónicos sobre placas de acero al carbón A285 grado A, a temperatura ambiente. Se prepararon los líquidos iónicos por neutralización de monoetanolamina con ácidos carboxílicos. El carácter hidrofílico o hidrofóbico de los líquidos se determinó a través de la técnica de humectabilidad. El análisis de corrosión se llevó a cabo por técnicas electroquímicas (potencial de circuito abierto y polarización potenciodinámica). Se realizó un análisis de la morfología del sustrato, antes y después de los análisis electroquímicos, por microscopía electrónica de barrido acoplada con espectroscopía de rayos X por dispersión de energía. Los resultados muestran pequeñas tasas de corrosión para el acero al carbono A285 grado A en contacto con los líquidos iónicos, de las cuales la superior se mostró con lactato de 2-hidroxietanolamina y la más baja con acetato de 2-hidroxietanolamina.

Palabra Clave: Líquidos iónicos; corrosión; acero al carbono A285 – grado A.

1. Introducción

Los líquidos iónicos poseen baja presión de vapor, poca volatilidad, son líquidos dentro de un amplio intervalo de temperaturas, excelente estabilidad química y térmica, y no son inflamables. Además, presentan afinidad de propiedades termofísicas por sustitución de cationes y/o aniones [1], capacidad de disolución selectiva de diversos compuestos orgánicos e inorgánicos y buen desempeño en reacciones de superficie. El control de la acidez y la basicidad de los líquidos iónicos es bastante sencillo. Estos líquidos no son potencialmente tóxicos y pueden ser reutilizados [2, 3].

Tal diversidad de propiedades hacen que estos líquidos iónicos tengan también diversas aplicaciones en procesos de refinamiento de petróleo, producción de combustibles y

energía, tratamiento biológico, electrolito en procesos electroquímicos, procesos de separación, entre otras [1 – 5].

Debido a tales propiedades, los líquidos iónicos son susceptibles de ser utilizados en la absorción de CO₂ y H₂S de diferentes medios orgánicos. La presencia de un anión con un fuerte carácter básico los convierte en una alternativa interesante para esta aplicación [1 – 4], donde tradicionalmente se utiliza una solución de NaOH, con buenos resultados.

Para tal aplicación, es necesario considerar el comportamiento de los líquidos iónicos en contacto con los materiales de los sistemas de absorción. Este artículo versa sobre los efectos de corrosión sobre la estructura metálica de los equipos, cuando entra en contacto con los diferentes líquidos iónicos. El estudio se realizó sobre placas de acero al carbón A285 – grado A, de uso extendido en operaciones de absorción.

2. Metodología experimental

2.1. Preparación del sustrato

Se utilizaron placas de acero al carbón A285 – grado A, cuya composición química, según los análisis de espectrometría de emisión óptica por chispa, aparece en la Tabla 1. Los valores se encuentran dentro de los criterios especificados en la norma ASTM A285 [6].

Tabla 1.
Composición química del acero al carbón A285(A).

% en peso	0,04	0,023	0,29	0,012	0,015	0,06	99,5
Elemento	C	Si	Mn	P	S	Al	Fe

Las placas tienen 20 mm de alto y 20 mm de ancho. Se lijaron las muestras con papel de SiC # 120, 400 y 600, sin posterior pulimento. Antes de cada ensayo, se limpiaron con alcohol, se enjuagaron con agua destilada y, finalmente, fueron secadas.

2.2. Síntesis de los líquidos iónicos

La tabla 2 muestra una descripción de los líquidos iónicos (LI) utilizados. Estos LI fueron sintetizados en la Universidade Federal da Bahía.



Figura 1. Reacción de síntesis del 2HEAL.

Los LI se sintetizaron por reacción directa, en proporción estequiométrica, de amina con ácido. La figura 1 muestra la reacción de síntesis de la sal de Brønsted para aniones ramificados (lactato).

Lentamente, el ácido se adiciona al balón que contiene la amina y se mantiene frío (10°C) para evitar reacciones paralelas. La figura presenta una imagen del montaje de la síntesis. Es necesario un control adecuado de la temperatura, debido a que las reacciones químicas son exotérmicas. El líquido que se encuentra dentro del balón presentó un aumento gradual de la viscosidad. Posteriormente, se elimina el reactivo en exceso y el agua absorbida, mediante calentamiento y agitación durante 48 h.

Finalmente, se obtiene un líquido amarillo oscuro al concluir el proceso de reacción y purificación. Con el fin de reducir el contenido de agua, cada líquido fue sometido a secado por más de 48 horas, a 50°C, a una presión de vacío de 20 kPa con agitación antes de cada utilización experimental [14].

2.3. Caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica se realizó a través de curvas de polarización potenciodinámicas obtenidas en un potenciostato Omnimetra PG39A con velocidad de barrido de 1 mV.s⁻¹, en un intervalo de potencial de -250 y 1600 mV por debajo y por encima del potencial de circuito abierto (PCA). Para los ensayos, se utilizaron celdas electroquímicas de tres electrodos: placas de acero al carbón

Tabla 2.
Líquidos iónicos utilizados en los ensayos.

LI	Descripción
2 HEAA	Acetato de 2-hidroxiethylamina
2 MHEAA	Acetato de metil-2-hidroxiethylamina
2 HEAL	Lactato de 2-hidroxiethylamina

A través de la variación del anión o de la cadena alquílica catiónica, se puede obtener una vasta gama de propiedades (viscosidad, densidad, poder de solvatación, hidrofobicidad) para los LI, de acuerdo con sus futuras aplicaciones [7].

Bicak [8] sintetizó LI a partir de la neutralización de monoetanolamina con ácido fórmico. Greaves et al. [9] propusieron diferentes LI próticos obtenidos a partir de aminas primarias y ácidos orgánicos e inorgánicos.

Iglesias y colaboradores [10 - 13] sintetizaron una familia de LI al modificar la cadena alifática del ácido orgánico, con hidroxilaminas secundarias y terciarias. Esta nueva familia de LI cuenta con bajo costo, sencilla vía de síntesis y diferentes aplicaciones, además de su posible baja toxicidad y degradabilidad.

Los LI se forman por la reacción ácido – base de Brønsted. Su principal característica es la presencia de un protón, que puede crear puentes de hidrógeno [2].

A285 – grado A de 20 mm x 20 mm como electrodo de trabajo, Ag/AgCl como electrodo de referencia y Pt como contraelectrodo. La figura 3 muestra una representación de la celda electroquímica utilizada. Se utilizó cada uno de los LI como electrólito y NaCl 1M como electrólito para efectos comparativos. Se llevó a cabo un monitoreo del potencial de circuito abierto durante una hora.

2.4. Caracterización morfológica

La evaluación morfológica del sustrato, luego de los ensayos de polarización potenciodinámica, se realizó por microscopía electrónica de barrido (JEOL 6060, 20 kV).



Figura 1. Síntesis de los líquidos iónicos [14].

2.5. Ensayos de humectabilidad de los LI

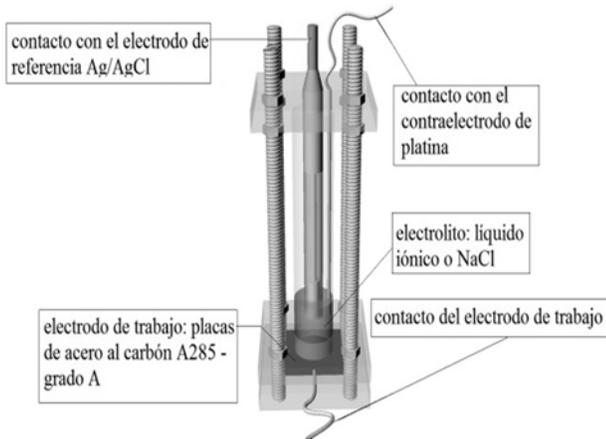


Figura 2. Representación de la célula utilizada para los ensayos electroquímicos.

3. Resultados y discusión

3.1. Variación del potencial de circuito abierto (PCA)

Se realizaron medidas de PCA, con el objetivo de evaluar la variación de potencial con el tiempo de contacto con la solución de LI. Los resultados obtenidos se encuentran en la figura 4. Los valores de PCA indican que el 2HEAL (con los menores valores de PCA) es el LI más activo; mientras tanto, que el 2HEAA es el líquido menos activo, con los mayores valores de PCA. Esto significa que el sustrato será más susceptible a corrosión cuando se encuentra en contacto con 2HEAL, en comparación con los otros líquidos estudiados.

3.2. Curvas de polarización potenciodinámicas

Las curvas de polarización potenciodinámicas (figura 5) muestran un comportamiento semejante entre los diferentes LI. Esto puede estar relacionado con sus estructuras químicas semejantes. En comparación con el anión del 2HEAA, 2MHEAA incluye un grupo metilo y el HEAL tiene un grupo hidroxilo más.

Se puede observar que las curvas de polarización de los LI presentaron una región de pasividad, entre 0.1 y 0.7 V, donde el potencial aumenta sin aumentar la densidad de corriente.

Este efecto fue reportado por Arenas [15], con altos potenciales anódicos, donde se observa la reducción del ataque corrosivo, especialmente cuando se compara con medios agresivos, como soluciones de cloruros, en este caso, NaCl.

Las extrapolaciones de las rectas de Tafel de cada sistema estudiado (Tabla 3) muestran poca variación de la tasa de corrosión entre cada LI. Al aplicar tal extrapolación a las curvas de polarización de la figura 5, se determinaron el potencial de corrosión E_{corr} , la densidad de corriente i_{corr} y la tasa de corrosión para los sistemas estudiados.

Con base en los valores de i_{corr} , la tasa de corrosión del acero en los IL se calculó con la ecuación (1):

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

En la que r corresponde a la tasa de corrosión en milímetros por año, W es el peso equivalente en gramos, ρ es la densidad del metal o aleación en g/cm³ e i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión en $\mu A/cm^2$. Para el acero al carbón, el peso equivalente es de 27,92 y la densidad corresponde a 7,87 g/cm³ [15].

Los resultados de los cálculos de la tasa de corrosión uniforme aparecen en la tabla 3. Las tasas de corrosión de los sistemas que utilizaron LI como electrolito demuestran poco grado de corrosión, consiguiendo un orden de magnitud menos que para el NaCl, que es un medio agresivo.

Los materiales con tasas de corrosión inferiores a 0,02 mm/año se consideran excelentes en resistencia a la corrosión relativa [15]. Todos los sistemas estudiados presentan tasas de corrosión al menos tres órdenes inferiores a este valor de referencia, lo que indica una baja corrosividad de los líquidos iónicos para el acero estudiado.

Tabla 3. Tasas de corrosión para acero A285 en contacto con IL y NaCl 1M.

Líquido Iónico	Potencial de Corrosión (mV)	Corriente de corrosión ($\mu A/cm^2$)	Tasa de Corrosión (mm/año)
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	$1,50 \times 10^{-7}$	$1,74 \times 10^{-6}$

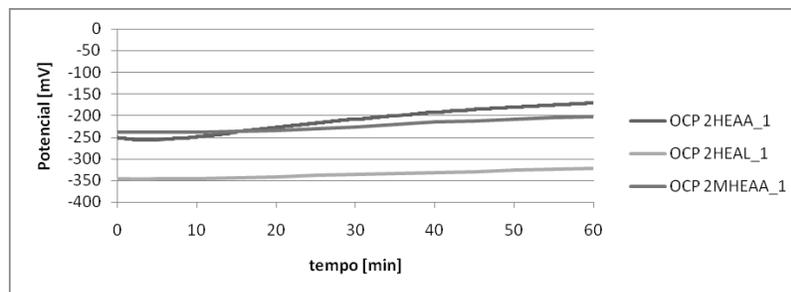


Figura 4. Variación de PCA con el tiempo para acero A285 en contacto con los IL.

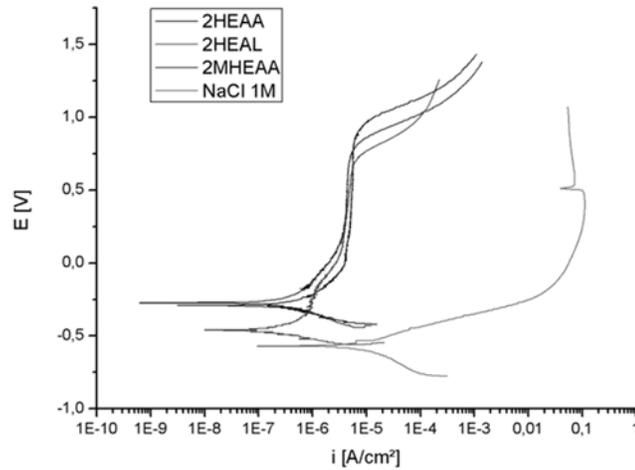


Figura 5. Curvas de polarización para acero A285 en contacto con IL y NaCl 1M. Potenciales medidos con electrodo de referencia de Ag/AgCl.

3.3. Caracterización morfológica

La figura 6 presenta una microfotografía obtenida por microscopía electrónica de barrido de la muestra de acero antes de los ensayos electroquímicos. Es posible observar una superficie homogénea, con marcas de lija, como resultado de la preparación de la muestra. Tales discontinuidades pueden actuar como núcleos de los procesos corrosivos, comportamiento que no se observó después de los ensayos electroquímicos.

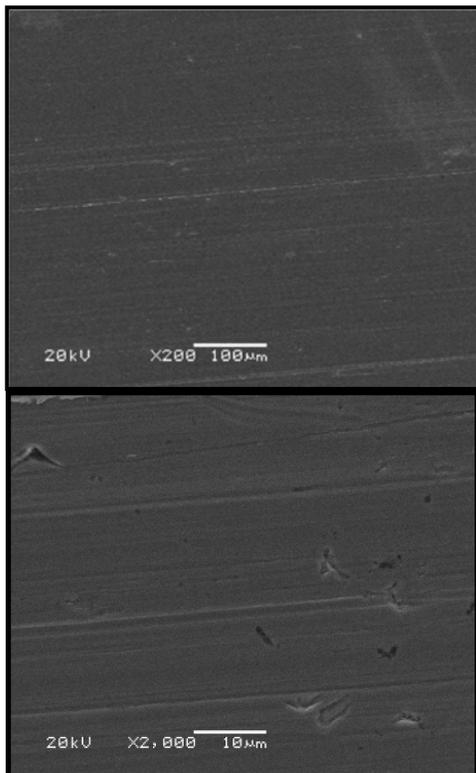


Figura 6. Microfotografía obtenida para acero A285 antes de los ensayos electroquímicos.

La figura 7 muestra la morfología del acero A285 luego de los ensayos electroquímicos, utilizando NaCl como

electrólito. Se esperaba un aspecto de corrosión general, en virtud de la solución salina, agresiva para aceros con bajo contenido de carbono.

A partir de la microfotografía mostrada en la figura 8, se observa la formación de una región atacada por el 2HEAA, con aspecto de alvéolos.

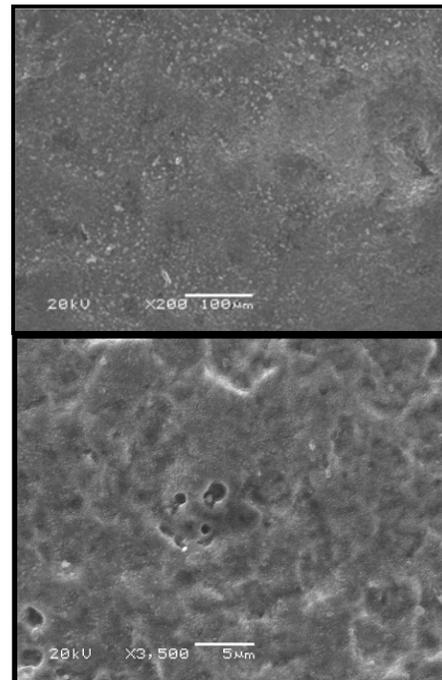


Figura 7. Microfotografía obtenida para acero A285 después de los ensayos electroquímicos. Electrólito: NaCl 1M.

Los resultados de rayos X por dispersión de energía (EDS) (figuras 9 y 10) muestran la presencia de hierro y oxígeno, lo que sugiere la formación de óxido de hierro como producto de corrosión. Se esperaba la formación de esta región pasiva en el sustrato, a partir de los resultados de las curvas de polarización. Se puede observar un comportamiento semejante en las microfotografías de la figura 11. El electrolito de 2MHEAA produjo una región de acero atacada. Los resultados de EDS para esta muestra aparecen en las figuras 12 y 13.

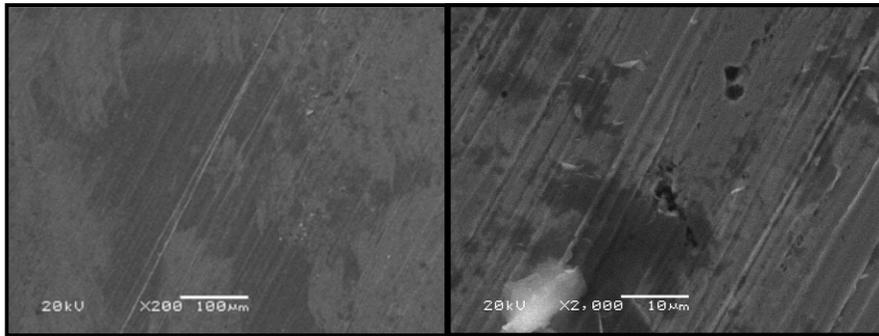


Figura 8. Microfotografía obtenida para acero A285 después de los ensayos electroquímicos. Electrólito: 2HEAA.

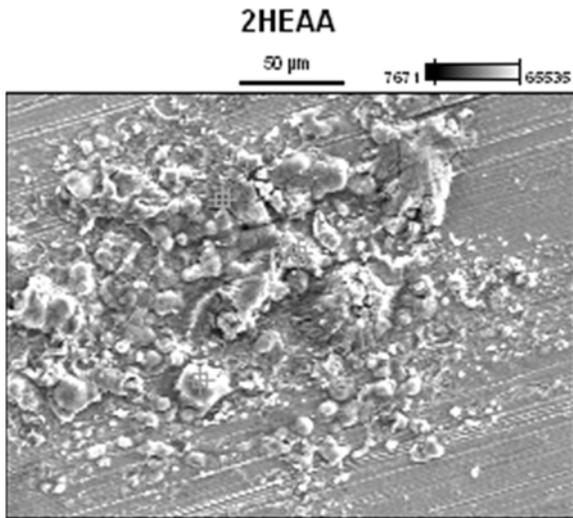


Figura 9. EDS de la región atacada del sustrato después de los ensayos electroquímicos con 2HEAA.

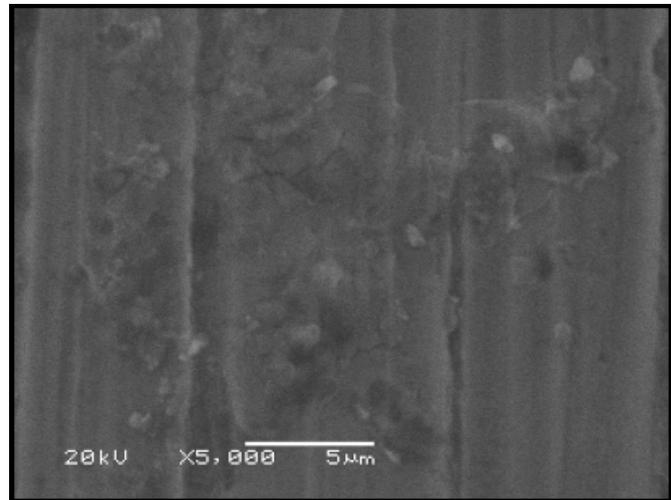
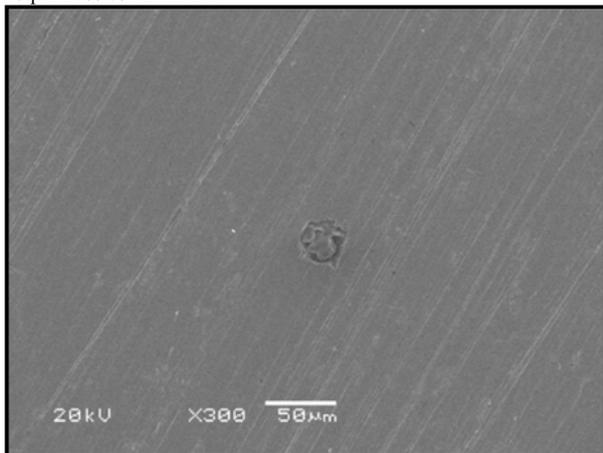


Figura 11. Microfotografía obtenida para acero A285 luego de los ensayos electroquímicos. Electrólito 2MHEAA.



Full scale counts: 1058 2MHEAA_pt1

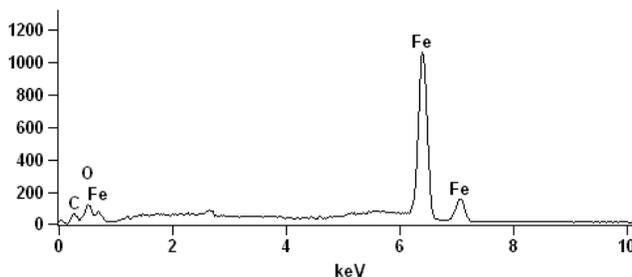


Figura 10. EDS para acero A285 en contacto con 2HEAA.

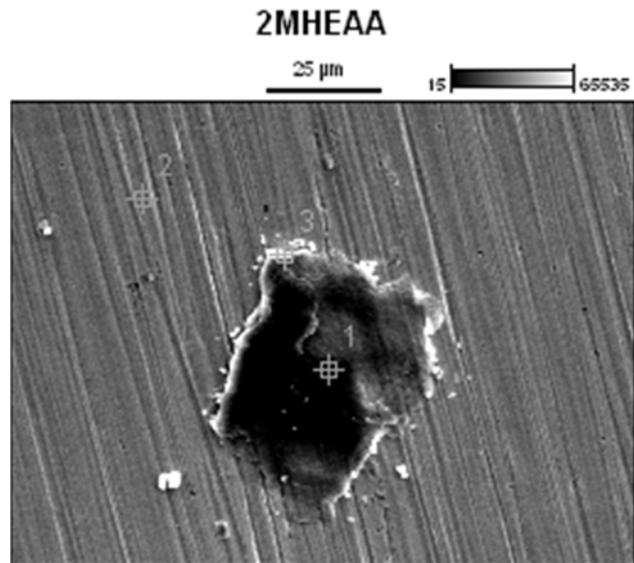


Figura 12. EDS de la región atacada del sustrato después de los ensayos electroquímicos con 2MHEAA.

Las microfotografías de la superficie de acero A285 y 2HEAL como electrolito presentaron una región corroída más importante, con formación de placas de óxido de hierro (figuras 14 – 16). Por lo tanto, hay mayor corrosión para este líquido. Cuando se compara con los demás electrolitos,

se puede asociar este comportamiento al carácter más activo de este sistema, en concordancia con los valores de potencial de corrosión (Tabla 3 y Figura 5).

Los resultados indican una tendencia de menor humectabilidad del sustrato para los líquidos 2MHEAA y 2HEAL, los cuales, posiblemente, quedaron absorbidos en la superficie del acero y la tornaron hidrofóbica. El 2HEAA presentó un valor de humectabilidad intermedia, mientras que el NaCl 1M se mostró hidrofílico.

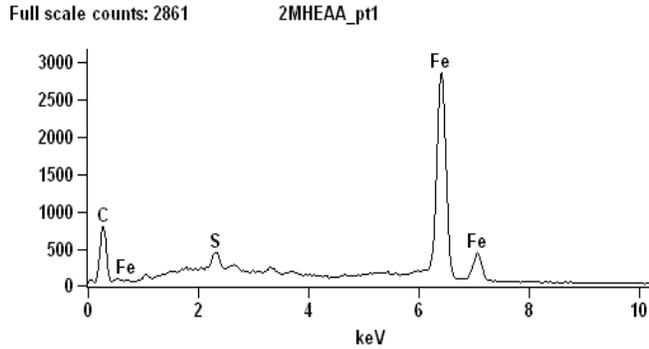


Figura 13. EDS para acero A285 en contacto con 2MHEAA.

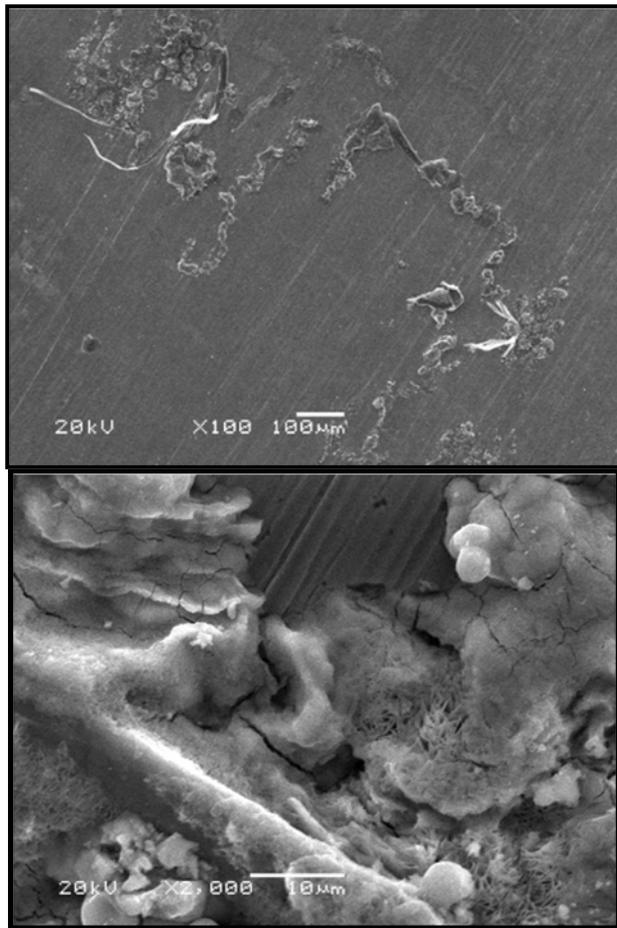


Figura 14. Microfotografía obtenida para acero A285 luego de los ensayos electroquímicos. Electrolito: 2HEAL.

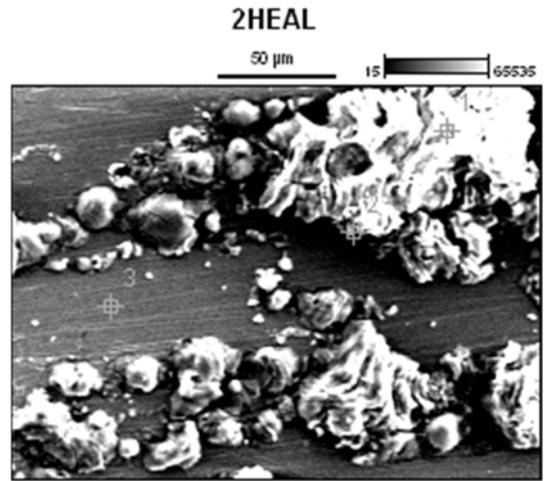


Figura 15. EDS para acero A285 en contacto con 2HEAL.

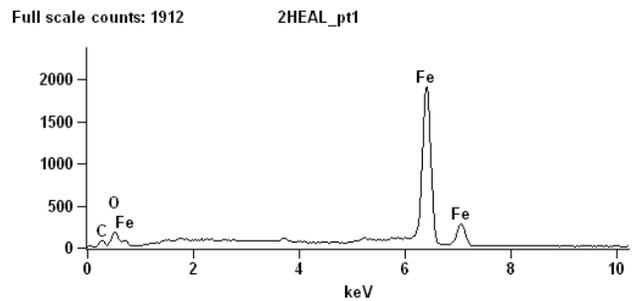


Figura 16. EDS para acero A285 en contacto con 2HEAL.

3.4. Humectabilidad

La figura 17 muestra las imágenes obtenidas para la determinación del ángulo de contacto luego de los ensayos electroquímicos, cuyos valores se encuentran en la tabla 4.

Se puede observar que el 2MHEAA (figura 17-a) y el 2HEAL

(figura 17-b) presentan los valores más altos para el ángulo de contacto; por lo tanto, su humectabilidad es menor. Por el contrario, el 2HEAA (figura 17-c) mostró un ángulo de contacto menor que los anteriores IL. El ángulo de contacto para la solución de NaCl (figura 17-d) presentó un bajo valor.

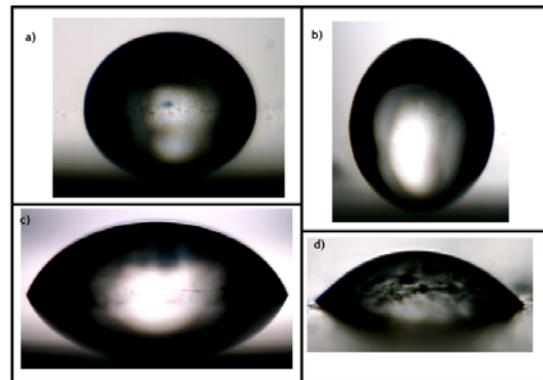


Figura 17. Humectabilidad de los electrolitos sobre una placa de acero A285. a) 2MHEAA. b) 2HEAL. c) 2HEAA. d) NaCl 1M.

4. Conclusión

Las tasas de corrosión presentadas por una muestra de acero inoxidable A285 – grado A, en contacto con los LI estudiados, a temperatura ambiente, fueron bastante bajas. Los ensayos de polarización potenciodinámica mostraron la formación de una región pasiva en la superficie del acero. De los líquidos estudiados, el 2HEAL fue el más corrosivo, como indican el potencial de corrosión y las microfotografías. El líquido que generó menor corrosión fue el 2HEAA.

Tabla 4. Ángulos de humectabilidad.

Electrólito	Valor
<u>2MHEAA</u>	85,75 ± 0,84
<u>2HEAL</u>	83,53 ± 0,97
<u>2HEAA</u>	68,05 ± 0,20
<u>NaCl</u>	45,22 ± 1,03

Agradecimientos

El presente trabajo fue realizado con el apoyo de la CAPES y CNPq, entidades del Gobierno Brasileño.

Referencias

[1] Mattedi, S., Carvalho, P. J., Coutinho, J. A. P., Alvarez, V. H. and Iglesias, M., High pressure CO₂ solubility in N-methyl-2-hydroxyethylammonium protic ionic liquids, *J. Supercrit. Fluids*, 56, pp. 224–230, 2011.

[2] Oliveira, L., José, N. M., Boaventura, J., Iglesias, M. and Mattedi, S., Proton Conducting Polymer Membrane Using The Ionic Liquid 2-Hydroxyethylammonium Lactate For Ethanol Fuel Cells. *Memorias International Congress on Advances in Applied Physics and Materials Science. Antalya, Turquía AIP Conf. Proc.*, 1400, pp. 149-153, 2011.

[3] Anouti, M., Jacquemin, J. and Porion, P., Transport Properties Investigation of Aqueous Protic Ionic Liquid Solutions through Conductivity, Viscosity, and NMR Self-Diffusion Measurements. *J. Phys. Chem. B* 116, pp. 4228–4238, 2012.

[4] Muldoon, M. J., Aki, S. N. V., Anderson, J. K., Dixon, J. K. and Brennecke, J. F., Improving Carbon Dioxide Solubility in Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B*, 111, 30, pp. 9001-9009, 2007.

[5] Pérez-De Los Ríos, A., Hernández-Fernández, F., Ginesta-Anzola, A., Sánchez-Segado, S., Lozano-Blanco, L. J. y Godínez-Seoane, C., Nuevos procesos de separación basados en membranas líquidas iónicas soportadas. *DYNA*, 86-6, pp. 686-692, 2011.

[6] Standard Specification for Pressure Vessel Plates, Carbon Steel, Low - and Intermediate – Tensile Strength. ASTM – American Society for Testing and Material. A 285/A 285M - 03 (2007).

[7] Kato, R. and 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.*, 226, 37–44, 2004.

[8] Bicak, N., A new ionic liquid: 2-hydroxyethylammonium formate. *J. Mol. Liq.*, 116, pp. 15–18, 2005.

[9] Greaves, T. L., Weerawardena, A., Fong, C., Krodziewska, I. and Drummond, C., Protic ionic liquids: solvents with tunable phase behavior and physicochemical properties. *J. Phys. Chem. B*, 110, pp. 22479–22487, 2006.

[10] Iglesias, M., Torres, A., Gonzalez-Olmos, R. and Salvatierra, D., Effect of temperature on mixing thermodynamics of a new ionic liquid: {2-Hydroxyethylammonium formate (2-HEAF) + short hydroxylic solvents}. *J. Chem. Thermodyn.*, 40, pp. 119–133, 2006.

[11] Cota, I., Gonzalez-Olmos, R., Iglesias, M. and Medina, F., New short aliphatic chain ionic liquids: synthesis, physical properties, and catalytic activity in aldol condensations. *J. Phys. Chem. B*, 111, pp. 12468–12477, 2007.

[12] Iglesias, M., Garcia, R., Gonzalez-Olmos, R., Salvatierra, D. and Mattedi, S., Synthesis and influence of temperature on thermodynamic properties of new ionic liquids. *Memorias 1st International Congress on Green Process Engineering (GPE 2007)*, Toulouse, Francia, Abril, pp. 24-26, 2007.

[13] Alvarez, V. H., Dosil, N., Gonzalez-Cabaleiro, R., Mattedi, S., Martin-Pastor, M., Iglesias, M. and Navaza, J. M., Brønsted Ionic Liquids for Sustainable Processes: Synthesis and Physical Properties. *J. Chem. Eng.*, 55, pp. 625 – 632, 2010.

[14] Oliveira, L. M. C., Iglesias, M., Mattedi, S. and Boaventura, J. S., Síntese e caracterização de novos líquidos iônicos. *CBECIMat*, 2010.

[15] Arenas, M. F. and Reddy, R. G., Corrosion of steel in ionic liquids. *J. Min. Metal.*, 39 (1-2) B, pp. 81-91, 2003.