

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais

PPGE3M

Estudo da corrosividade de líquidos iônicos base

2-hidroxietilamina em aço carbono AISI 1004

Rogério Freitas dos Santos

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre – RS

2014

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica, e de
Materiais

PPGE3M

Estudo da corrosividade de líquidos iônicos base

2-hidroxietilamina em aço carbono AISI 1004

Rogério Freitas dos Santos

Engenheiro Químico Industrial

Trabalho desenvolvido no Laboratório de Pesquisa em Corrosão – LAPEC, da
Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos
para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre – RS

2014

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de mestre em engenharia, área de concentração ciência e tecnologia dos materiais e avaliada em sua forma final, pela orientadora e pela banca examinadora do curso de pós-graduação.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Célia de Fraga Malfatti

Banca examinadora:

Prof^a. Dr^a. Silvana Mattedi e Silva – Universidade Federal da Bahia - BA

Prof^a. Dr^a. Cláudia Trindade Oliveira – Universidade Feevale – RS

Prof. Dr. Hugo Marcelo Veit - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - RS

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGE3M

A minha companheira
Marilda Fernanda Pereira Ritzel, à
minha mãe Inês Freitas dos Santos e
demais amigos, pela compreensão,
apoio, amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC), ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais e a Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela oportunidade de realizar o mestrado.

À Professora Doutora Célia de Fraga Malfatti pela orientação, experiência, dedicação, paciência e amizade.

A Professora Silvana Mattedi e ao Professor Miguel Iglesias pelo apoio sobre os Líquidos Iônicos Próticos, desde o fornecimento das matérias primas, colaboração nos ensinamentos básicos sobre os mesmos, e colaboração na elaboração dos trabalhos em Congressos.

Ao Msc. Tiago Falcade por toda a ajuda desde o início com a formatação e direcionamento com as pesquisas que deveriam ser conduzidas para esta Dissertação.

Aos Msc. Leonardo Antonini, Msc. Sandra Raquel Kunst, Msc. Matias Korb e Msc. Gustavo Ludwig com as trocas de informações e realizações de ensaios apoiados.

A Engenheira Química Maria Rita Ortega Vega com as realizações das Sínteses dos Líquidos Iônicos no Lapec, realização de análises eletroquímicas entre outras.

Aos alunos de iniciação científica Matheus Espíndola de Souza, Leonardo Simoni, Karine Parise, Simoni Milesi, Igor Ghignatti e Leandro Brunholi, pelo apoio, colaboração para realização deste trabalho e amizade durante todo o mestrado.

A Professora Naira Maria Balzaretto em análises de Espectroscopia, e ao Laboratório de Estudos Avançados em Materiais da Feevale pelas análises de Morfologia, agradeço pela colaboração e parceria com o LAPEC.

Ao amigo Edyel Robson pela ajuda com os desenhos da célula confeccionada.

A todos meus amigos e profissionais pela amizade, principalmente, com os momentos de descontração que aliviaram a carga mental do dia-a-dia de pesquisador LAPEC e Operador de turnos da indústria petroquímica.

Sumário

RESUMO.....	17
ABSTRACT	18
1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVOS	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1. Líquidos Iônicos.....	22
3.1.1. Introdução aos Líquidos Iônicos.....	22
3.1.2. Aplicações industriais dos Líquidos Iônicos	24
3.1.3. Síntese dos LIPs a base 2-hidroxietilamina	26
3.1.4. Propriedades dos LIPs a base 2-hidroxietilamina.....	27
3.1.4.1. Água nos LIPs	27
3.1.4.2. pH dos LIPs.....	28
3.1.4.3. Condutividade dos LIPs	28
3.1.5. LIP base 2-hidroxietilamina como absorvedor de gases ácidos	29
3.2. Corrosão na indústria petroquímica	32
3.2.1. Corrosão por CO ₂	32
3.2.2. Corrosão por Líquidos Iônicos	38
3.3. Técnicas utilizadas para monitoramento da corrosão	38
3.3.1. Estudo da corrosividade com o emprego da EIE.....	38
3.3.1.1. Diagramas EIE para a influência do tamanho da cadeia.....	40
3.3.1.2. Diagramas EIE para a influência da água presente no eletrólito	42
3.3.2. Espectroscopia de Infravermelho por Transformadas de Fourier .	44
3.3.3. Espectroscopia Raman.....	49
4. MATERIAIS E ANÁLISES UTILIZADAS	50
4.1. Preparação do Substrato e dos Eletrólitos.....	50

4.1.1.	Preparação do Substrato.....	50
4.1.2.	Preparação dos Líquidos Iônicos Próticos	51
4.2.	Caracterização Físico-Química dos Líquidos Iônicos	53
4.2.1.	Análise de Karl Fisher	53
4.2.2.	pH.....	54
4.2.3.	Molhabilidade	54
4.3.	Caracterização Eletroquímica do Contato do Substrato com os LIs.....	56
4.3.1.	Monitoramentos do potencial de circuito aberto (PCA).....	57
4.3.2.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	58
4.4.	Caracterização morfológica e química.....	58
4.4.1.	Microscopia Ótica, Microscopia Eletrônica de Varredura e MEV/EDS.....	58
4.4.2.	Espectroscopia no Infravermelho por Transformadas de Fourier .	58
4.4.3.	Espectroscopia Raman.....	59
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
5.1.	Caracterização Físico-Química.....	60
5.1.1.	Análise de Karl Fisher, pH e Condutividade	60
5.1.2.	Molhabilidade	61
5.2.	Caracterização Eletroquímica	62
5.2.1.	Monitoramento do PCA.....	62
5.2.2.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	64
5.3.	Caracterização morfológica	69
5.3.1.	Microscopia Ótica.....	69
5.3.2.	Microscopia Eletrônica de Varredura	71
5.4.	Caracterização química.....	75
5.4.1.	Espectroscopia no Infravermelho	75
5.4.2.	Espectroscopia Raman.....	78
6.	CONCLUSÃO	86
7.	TRABALHOS FUTUROS.....	88

8. TRABALHOS PUBLICADOS.....	90
9. BIBLIOGRAFIA	91

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - cátions e ânions comuns para LIs [7]	23
Figura 2 - Reação de Síntese do LIP Lactato de 2-hidroxi-etilamina [25]	26
Figura 3 - Síntese dos Líquidos Iônicos [25]	27
Figura 4 – Desenho esquemático do Tratamento de Gás Craqueado para a separação de gases ácidos CO ₂ e H ₂ S utilizando NaOH [32]	31
Figura 5 - Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H ₂ O-CO ₂ a 51 °C, com valores diferentes de atividade iônica, mostrando a região do FeCO ₃ [36]	34
Figura 6 - Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H ₂ O [43]	34
Figura 7 – representação de camada pura de cementita selada pela siderita, formando um filme protetor [35]	37
Figura 8 - Diferentes morfologias observadas para camadas de corrosão protetoras e não protetoras [adaptado de 38]	37
Figura 9 – Representação esquemática do circuito equivalente em dupla camada eletroquímica [48]	39
Figura 10 – Diagrama de Bode de aço em solução aerada de 0,1M de carboxilatos com $n = 4$,	41
Figura 11 – Diagrama de Bode de aço em solução aerada de 0,1 M carboxilatos com $n = 7$,	41
Figura 12 - Diagrama de Impedância para líquidos C ₈ MIMPF ₆ (●) e mistura de C ₈ MIMPF ₆ saturado de água (Δ). (a) Nyquist e (b) Bode diagramas [56]	43
Figura 13 - Deformações angulares [59]	45
Figura 14 - Espectro do ácido propanóico. [59]	47
Figura 15 - Espectro da propanolamina [59]	48

Figura 16 - Espectro IR para o 2-HEAPe	48
Figura 17 - Cupom de aço utilizado para o corte dos corpos de prova.....	50
Figura 18 - montagem da síntese dos LIs realizada no LAPEC	52
Figura 19 - Frasco de estocagem do líquido iônico 2-HEAF	52
Figura 20 - Aparelho de Análise de Karl Fisher	53
Figura 21 - Definição de ângulo de contato θ entre uma gota líquida e uma superfície plana e horizontal. γ_S e γ_{LV} são a energia de superfície do sólido e a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor; γ_{SL} é a energia da interface sólido-líquido [61]	54
Figura 22 - Representação do ângulo formado entre a gota e a superfície: (a) Superfície hidrofóbica (b) Superfície hidrofílica [adaptada de 13].	55
Figura 23 - Representação da montagem da célula empregada para os ensaios eletroquímicos.....	56
Figura 24 - Molhabilidade do Aço AISI 1004 com gota dos eletrólitos (tamanho das barras indicam as suas variações de resultados).....	61
Figura 25 - Resultados de PCA após dias de imersão das chapas de aço AISI 1004 com os LIPs e com o NaOH	62
Figura 26 - Diagrama de Bode – Módulo da Impedância x frequência após 24 horas de imersão das chapas de aço AISI 1004 nos LIPs sintetizados e no NaOH	66
Figura 27 - Diagrama de Bode – Módulo da Impedância x frequência após 1 semana de imersão das chapas de aço AISI 1004 nos LIPs sintetizados e no NaOH.....	66
Figura 28 - Diagrama de Bode – Módulo da Impedância x frequência após 2 semanas de imersão das chapas de aço AISI 1004 nos LIPs sintetizados e no NaOH.....	67

Figura 29 - Diagrama de Bode - Ângulo de Fase x frequência após 24 horas de imersão das chapas de aço AISI 1004 nos LIPs sintetizados e no NaOH	67
Figura 30 - Diagrama de Bode - Ângulo de Fase x frequência após 1 semana de imersão das chapas de aço AISI 1004 nos LIPs sintetizados e no NaOH	68
Figura 31 - Diagrama de Bode - Ângulo de Fase x frequência após 2 semanas de imersão das chapas de aço AISI 1004 nos LIPs sintetizados e no NaOH	68
Figura 32 - Micrografias Óticas em ampliação de 100x (a) amostra referência do aço AISI 1004 antes da imersão e após 2 semanas de imersão com os LIs (b) 2-HEAF, (c) 2-HEAA, (d) 2-HEAPr, (e) 2-HEABu, (f) 2-HEAPe, (g) 2-HEAHx e (h) NaOH	70
Figura 33 - Imagens obtidas por MEV (a) amostra referência do aço AISI 1004 antes da imersão e após 2 semanas de imersão com os LIs (b) 2-HEAF, (c) 2-HEAA, (d) 2-HEAPr, (e) 2-HEABu, (f) 2-HEAPe, (g) 2-HEAHx e (h) NaOH	72
Figura 34 - Espectros EDS da amostra referência do aço AISI 1004 sem imersão nos LIs (a) e após 2 semanas de imersão nos LIs: 2-HEAF (b), 2-HEAA (c) 2-HEAPr (d).....	73
Figura 35 - Espectros EDS do aço AISI 1004 após 2 semanas de imersão nos LIs: 2-HEABu (a) 2-HEAPe (b) 2-HEAHx (c) e NaOH (d)	74
Figura 36 – Espectro FTIR dos LIPs sintetizados	75
Figura 37 - espectros de FTIR dos LIPs sintetizados sobre o aço AISI 1004 após 2 semanas de imersão	77
Figura 38 - espectros Raman do LI 2-HEAF: o LI sintetizado e a interação deste com o aço AISI 1004	79
Figura 39 - espectros Raman do LI 2-HEAA: o LI sintetizado e a interação deste com o aço AISI 1004	80
Figura 40 - espectros Raman do LI 2-HEAPr: o LI sintetizado e a interação deste com o aço AISI 1004	81

Figura 41 - espectros Raman do LI 2-HEABu: o LI sintetizado e a interação deste com o aço AISI 1004	82
Figura 42 - espectros Raman do LI 2-HEAPe: o LI sintetizado e a interação deste com o aço AISI 1004	83
Figura 43 - espectros Raman do LI 2-HEAHx: o LI sintetizado e a interação deste com o aço AISI 1004	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Frequência de absorção de alguns grupos funcionais [58].....	46
Tabela 2 - Frequência de absorção de algumas ligações específicas dos óxidos de ferro [adaptado de [65]]	46
Tabela 3 - impressão Raman dos principais óxidos de ferro [adaptado de [64]]	49
Tabela 4 - Resultado da análise química (% em massa).....	50
Tabela 5 - Descrição das amostras de Líquidos Iônicos utilizados	51
Tabela 6 – Características dos LIPs sintetizados	60
Tabela 7 - Bandas IR identificáveis no espectro da figura 54	76
Tabela 8 - Bandas IR identificáveis no espectro da figura 55	78

LISTA DE ABREVIATURAS

AISI	Instituto Americano do Ferro e Aço
ASTM	Associação Americana para Testes e Materiais
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
LAPEC	Laboratório de Pesquisa em Corrosão
LIs	Líquidos Iônicos
LIPs	Líquidos Iônicos Próticos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PCA	Potencial de Circuito Aberto
% p/v	concentração peso por volume
R _P	Resistência de Polarização
R _s	Resistência da Solução
R _{TC}	Resistência a Transferência de Carga
RTIL	Líquido Iônico a Temperatura Ambiente
UFBA	Universidade Federal da Bahia

LISTA DE SÍMBOLOS

"	polegada
%	porcentagem
°	ângulo
°C	graus Celsius
2-HEAA	2-hidroxiethylamina acetato
2-HEABu	2-hidroxiethylamina butanoato
2-HEAF	2-hidroxiethylamina formiato
2-HEAHx	2-hidroxiethylamina hexanoato
2-HEAPe	2-hidroxiethylamina pentanoato
2-HEAPr	2-hidroxiethylamina propanoato
A	Ampère
A/cm ²	Ampère por centímetro quadrado
C	carbono
C ₈ MIMPF ₆	1-octil-3-metilimidazólio hexafluorofosfato
cm ⁻¹	por centímetro
CO ₂	dióxido de carbono
E _{corr}	potencial de corrosão
Fe	ferro
Fe ₃ C	carbeto de ferro
FeCO ₃	carbonato de ferro
H	hidrogênio
H ₂ O	água
H ₂ S	ácido sulfídrico
Hz	Hertz
i	densidade de corrente
mm	milímetro

NaCl	cloreto de sódio
NaOH	hidróxido de sódio
O	oxigênio
O ₂	gás oxigênio
Ohm	resistência elétrica
s	segundos
t	tempo
θ	ângulo theta
ω	frequência

RESUMO

Na produção de eteno na indústria petroquímica é utilizado NaOH (hidróxido de sódio) para a absorção de gases contaminantes do processo, como CO₂ (gás carbônico) e H₂S (gás sulfídrico). Um possível substituto para a absorção destes gases ácidos é a utilização de líquidos iônicos (LIs). No entanto, a fim de desenvolver novos processos envolvendo líquidos iônicos, é necessário compreender melhor a relação entre estes e o seu potencial de causar a corrosão do aço. Entre os diferentes conjuntos de ânions e cátions, existem alguns chamados líquidos iônicos próticos (LIPs), que, devido à presença de um ânion com um forte caráter básico e pelo menos um próton disponível, tem a capacidade de promover pontes e criar uma extensa rede de hidrogênio. Esta propriedade dos LIPs permite a sua utilização na absorção de CO₂ e H₂S em diferentes meios orgânicos. Contudo, os efeitos dos líquidos iônicos aos equipamentos industriais, como por exemplo, torres de destilação, bombas e tubulações são, ainda, desconhecidos. Este estudo tem como objetivo avaliar o comportamento eletroquímico do aço AISI 1004 em diferentes LIPs com diferentes comprimentos da cadeia do ânion e mantendo o 2-hidroxiethylamina como cátion, desde 2-hidroxiethylamina formiato (2-HEAF), até 2-hidroxiethylamina hexanoato (2-HEAHx). O comportamento eletroquímico das amostras foi analisado por monitoramento do potencial de circuito aberto e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Após ensaio eletroquímico as amostras de aço foram observadas em microscópio óptico e em microscópio eletrônico de varredura (MEV). Os resultados obtidos indicaram menor corrosividade para o LIP 2-HEABu o qual apresentou uma camada de adsorção com efeito mais eficaz como barreira comparativamente aos demais LIPs estudados, os quais parecem apresentar uma camada de adsorção permeável, através da qual a água continuou permeando e promovendo a corrosão do substrato. O LIP 2-HEAHx, foi aquele que apresentou-se mais permeável, ou seja, com menor propriedade de barreira, sendo o sistema que apresentou comportamento mais corrosivo. Embora, alguns autores tenham observado uma dependência da passivação em função do tamanho da cadeia, no presente estudo, para os LIPs analisados não é possível fazer essa relação direta. Além do tamanho da cadeia outras características do LIP parecem influenciar na passivação, principalmente o que diz respeito à estabilidade e eficiência como barreira da camada adsorvida do LIP sobre o substrato metálico.

ABSTRACT

In ethylene production in the petrochemical industry, NaOH (sodium hydroxide) is used to absorb contaminants gases resulting from the process, such as CO₂ (carbon dioxide) and H₂S (hydrogen sulfide). A possible replacement for the absorption of these acid gases is to use ionic liquids (ILs). However, in order to develop new processes involving ionic liquids, it is necessary to better comprehend the relation between them and their potential to cause steel corrosion. Among the different sets of cations and anions, there are the protic ionic liquids (PIL), which, due to the presence of an anion with a strong basic character and at least one proton available, has the ability to build bonds and create an extensive hydrogen network. This property allows the use of the PILs in the absorption of CO₂ and H₂S in different organic means. Nevertheless, the effects of the ionic liquids to industrial equipment, such as distillation towers, pumps and pipes are still unknown. This study aims to evaluate the electrochemical behavior of AISI 1004 steel in different PILs with different anion chain lengths, and with the 2-hydroxyethylammonium as cation, ranging from 2-hydroxyethylammonium formate (2-HEAF), up to hydroxyethylammonium hexanoate (2-HEAH_x). The electrochemical behavior of the samples was analyzed by monitoring the open circuit potential and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). After the electrochemical tests, the steel samples were observed under an optical microscope and scanning electron microscope (SEM). The results showed less corrosivity on the PIL 2-HEABu, which presented an adsorption layer with a more effective effect as a barrier in comparison to the other PILs in this study, which seem to have an permeable adsorption layer, through which the water continued to permeate, thus promoting the corrosion of the substrate. The PIL-2-HEAH_x, was the one that was found to be more permeable, that is, with the lower barrier property, being the system which showed the most corrosive behavior. Although some authors have observed dependence on the passivation due to the size of the chain, in this study it was not possible to make this direct relationship. Besides the size of the chain, other PIL characteristics seem to influence the passivation, mainly in regards to the stability and efficiency as a barrier of the PIL adsorbed layer on the metallic substrate.

1. INTRODUÇÃO

É crescente a importância que os LIs têm tido no meio acadêmico. Conforme as pesquisas se desenvolvem, as propriedades que se afirmam dão caminho a novos usos ou necessidades de novas adaptações. Estas são facilitadas pelas possibilidades de combinações de uma série de ânions e/ou cátions.

Líquidos Iônicos têm sido empregados em diversas áreas, tais como: indústria petrolífera, produção de combustíveis, conversão de energia, como eletrólito suporte em processos eletroquímicos, entre outros. Apresentam uma faixa de temperatura extensa onde eles são líquidos, elevado *liquidus range*, comportamento satisfatório em sistemas bifásicos e têm afinidade de propriedades termo físicas, por substituição do cátion e/ou do ânion, como por exemplo, a temperatura de transição vítrea, ponto de fusão, e propriedades de transporte.

Há líquidos iônicos que são indicados para a absorção de gases. Dentre estes gases estão os ácidos, como o CO_2 e o H_2S , que estão presentes em fluxos petroquímicos e precisam ser removidos dos produtos finais. Sabe-se que a separação dos gases ácidos dos líquidos iônicos, em nível piloto é facilitada pela diferença de pressão de equilíbrio entre eles [1].

Para a escolha do melhor LIP da cadeia estudada para uso na absorção de gases as seguintes características devem ser levadas em conta [2][3]:

- Baixa viscosidade: quanto maior, menor será a transferência de massa;
- Quanto maior a cadeia pelo lado do ânion, em função do maior caráter apolar, mais será hidrofóbico, e assim, menos absorverá água;
- Quanto menor a pressão de equilíbrio, maior a absorção.

Ainda que os líquidos iônicos tenham despertado o interesse para aplicação em diferentes áreas, com desempenhos favoráveis, ainda pouco se sabe sobre a corrosividade dos mesmos.

Nesse contexto, o presente trabalho tem por objetivo avaliar o comportamento eletroquímico do aço AISI 1004 em diferentes tipos de líquidos iônicos à base de 2-

hidroxietilamina no cátion e utilizando uma variação do comprimento da cadeia de um ácido orgânico como ânion, no caso, desde o formiato até o hexanoato. Para efeito de comparação será avaliado também o comportamento do aço AISI 1004 em NaOH, já que, na indústria, no equipamento onde ocorre a adsorção dos gases (na torre de destilação), emprega-se normalmente no processo uma solução de NaOH em três níveis de concentração conforme o ponto de injeção na torre de destilação, sendo no topo a concentração máxima em 12 %.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo principal avaliar a influência dos LIs na corrosão do aço AISI 1004.

Pretende-se avaliar o comportamento eletroquímico do aço AISI 1004 em uma série de líquidos iônicos com variação do tamanho da cadeia.

Objetivos específicos:

- determinar as propriedades físico-químicas e estruturais dos LIPs usados;
- avaliar o comportamento eletroquímico do aço AISI 1004 em LIPs à base de 2-hidroxiethylamina no cátion com variação do comprimento da cadeia de um ácido orgânico como ânion, no caso, desde o formiato até o hexanoato.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Líquidos Iônicos

3.1.1. Introdução aos Líquidos Iônicos

O primeiro líquido iônico a temperatura ambiente, RTIL, foi identificado e caracterizado por Walden em 1888, que examinou a condutividade elétrica do nitrato de etanolamina [2].

Este grupo de sais orgânicos primeiramente foi caracterizado como líquido à temperatura ambiente. Atualmente, são designados Líquidos Iônicos (LIs) os sais orgânicos com ponto de fusão menor que 100 °C. Devido à arquitetura assumida pela combinação de seus ânions e cátions, esta molécula mantém um impedimento espacial a qualquer arranjo cristalino que existe nos sais inorgânicos, não conseguindo assim apresentar-se na forma sólida, a temperatura ambiente.

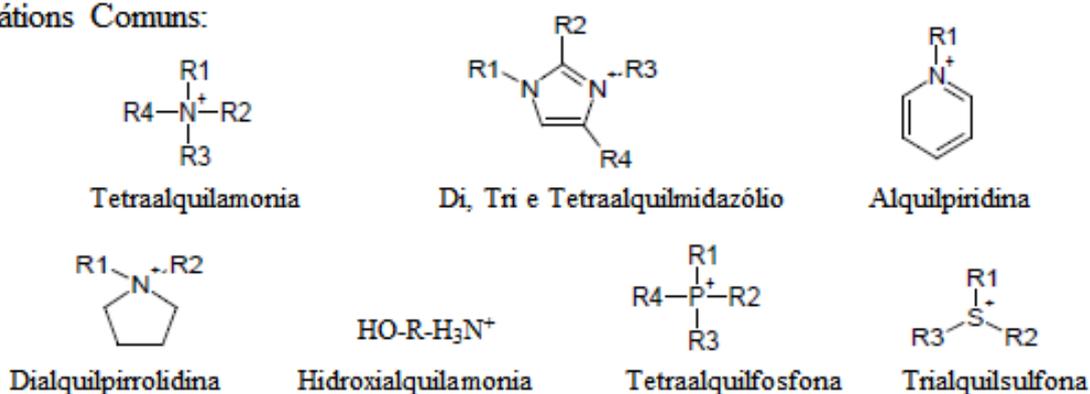
Dentre as propriedades já conhecidas dos líquidos iônicos estão: a baixa pressão de vapor e a baixíssima ou nula volatilidade. LIs apresentam a capacidade de dissolver e solvatar uma grande variedade de espécies inorgânicas, orgânicas e organometálicas, conferindo assim, boas propriedades como veículo de transporte de espécies. Além disso, possuem uma faixa de temperatura extensa onde eles são líquidos (*liquidus range*), possuem excelente estabilidade química e térmica, não são inflamáveis, afinidade de propriedades termo físicas, por substituição do cátion e/ou do ânion [3], como por exemplo, a temperatura de transição vítrea, ponto de fusão, e propriedades de transporte [4]. Nos LIs há a harmonização possível entre características físico-químicas e capacidade de dissolução seletiva de diferentes compostos orgânicos e inorgânicos. São satisfatórios em reações de interface, têm simplicidade no controle sobre acidez e basicidade; e são, potencialmente, não tóxicos e recicláveis [5].

Apresentam, além disso, propriedades como larga janela de potenciais eletroquímicos e boa condutividade elétrica. Do ponto de vista da eletroquímica, LIs estão sob investigação como solventes para aplicações tecnológicas, tais como acabamento de superfícies metálicas, baterias, capacitores, células de combustível, eletrólitos, e tratamento de resíduos nucleares.

As pesquisas em líquidos iônicos também vêm aumentando exponencialmente nos últimos anos, impulsionadas, principalmente, pelas aplicações em: refino de petróleo, produção de combustíveis e energia, tratamento biológico, dentre muitos outros [6].

Um grande número de diferentes LIs têm sido relatados na literatura, contudo, a maior parte pode ser classificada, com base nas suas estruturas catiônicas, em uma das famílias representadas na Figura 1, onde também estão indicados alguns ânions comumente empregados [7].

Cátions Comuns:



Ânions Comuns:

BF₄⁻, B(CN)₄⁻, CH₃BF₃⁻, CF₃BF₃⁻, PF₆⁻, CF₃CO₂⁻, CF₃SO₃⁻, N(SO₂CF₃)₂⁻, N(COCF₃)(SO₂CF₃)⁻, SCN⁻, CuCl₂⁻, AlCl₄⁻, CH₃(COO)⁻

Figura 1 - cátions e ânions comuns para LIs [7]

Uma vantagem de ter uma variedade de ânions e cátions é a possibilidade de "manipular" as propriedades físico-químicas dos LIs pela escolha dos componentes iônicos.

A síntese destes compostos é normalmente executada através de reações de quaternização, a qual permite obter o cátion pretendido, seguido de uma reação de metástase (dupla troca) com o ânion desejado. A adição do ânion pode ocorrer através da adição de um sal metálico (ocorrendo à remoção do ânion indesejado por precipitação), através da adição de um ácido forte de Brönsted (para libertar o ânion na forma de um ácido volátil), ou ainda, através do tratamento com ácidos de Lewis (o qual vai levar à formação de ânions complexos) [8].

O potencial impacto ambiental dos líquidos iônicos é reduzido devido às propriedades anteriormente referidas, pressão de vapor e estabilidade térmica. Estes

compostos são considerados por muitos como solventes verdes, apresentando um baixo risco não só para o ambiente, mas também para a saúde [7]. A aplicação industrial destes fluidos, como solventes, fluidos térmicos ou mesmo fluidos de lubrificação, apresenta baixo risco de emissões gasosas. No entanto, alguns estudos efetuados demonstraram que a toxicidade provocada em sistemas aquáticos, por parte dos líquidos iônicos, pode ser superior àquela verificada pelos solventes atualmente utilizados. O risco associado a emissões líquidas deve ser gerido de forma adequada [8][9].

3.1.2. Aplicações industriais dos Líquidos Iônicos

No nível industrial, a grande vantagem na aplicação dos líquidos iônicos é a capacidade de desenvolver fluidos para funções específicas (*task-specific*).

Devido à diversidade de propriedades apresentadas pelos líquidos iônicos, a sua crescente aplicação na indústria começa agora a ser uma realidade.

Alguns exemplos de potenciais aplicações de líquidos iônicos na indústria [10]:

1. Dessulfurização: alguns líquidos iônicos que apresentam um interesse promissor na dessulfuração da gasolina são o 1-butil-3-metilimidazólio octilsulfato ([BuImMe][OctSO₄]) e o 1-etil-3-metilimidazólio etilsulfato ([EtImMe][EtSO₄]), uma vez que, ao contrário dos tradicionais compostos utilizados, estes são livres de haletos e são obtidos através de materiais pouco dispendiosos [11].

2. Absorção de gases: um dos aspectos mais impressionantes e atrativos na utilização industrial de líquidos iônicos é o armazenamento e distribuição de gases altamente tóxicos, inflamáveis ou reativos. A indústria eletrônica, que utiliza gases tóxicos como o fosfina (PH₃), o trifluoreto de boro (BF₃) e a arsina (AsH₃), para dopar silicone com íons de fósforo, boro e arsênico. Verificou-se que a complexação química poderia ser uma alternativa mais vantajosa para a adsorção desses compostos. A complexação química pode ser realizada com uso dos líquidos iônicos. A natureza do ânion utilizado, no desenvolvimento do líquido iônico para esta aplicação, demonstra maior influência na solubilidade dos gases [12].

3. Dissolução de Carbohidratos e Macromoléculas: foi verificado que os líquidos iônicos demonstram grande facilidade em dissolver compostos polares, como os carbohidratos, tornando-se assim um excelente meio reacional para este tipo de moléculas. Um excelente exemplo disso é a celulose, o componente biodegradável mais abundante na terra. A dissolução eficiente da celulose é o principal objetivo desta área. Atualmente existem diversos líquidos iônicos conhecidos para este processo. A celulose é assim processada diretamente por dissolução para obter as fibras. Após a dissolução da celulose no líquido iônico, esta pode ser facilmente recuperada através do contato com água ou álcool. Isto permite obter um sistema simples e amigável, para processar a celulose em fibras, monólitos ou filmes, através da formação de diferentes fases aquosas [13].

4. Obtenção de ácidos de Brønsted à base de líquidos iônicos: obtidos através da combinação controlada de um ácido monoprótico, com uma base orgânica, na ausência de solvente. Esta técnica veio permitir a junção do bis (trifluorometanosulfonyl)imida $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ e o imidazólio $[\text{Im}]^+$. O líquido iônico de Brønsted apresenta uma elevada capacidade de condução de prótons, esta característica permite a sua utilização em células combustíveis, que operem a temperaturas elevadas e condições anidras [14].

5. Extração de íons metálicos: líquidos iônicos preparados com um cátion de imidazólio ($[\text{Im}]^+$), composto por grupos substituintes de ureia, tiourea e tioéter, conjugados com o ânion $[\text{PF}_6]^-$, foram utilizados para remover o mercúrio e o cádmio presentes na água [15].

6. Armazenamento térmico: devido à pressão de vapor apresentada pelos líquidos iônicos, é possível utilizar estes fluidos para armazenamento de energia térmica. A baixa pressão de vapor apresentada permite reduzir as perdas de energia térmica, por perda de massa [16].

Uma vez que a correta utilização dos líquidos iônicos, nas suas diversas aplicações, depende fortemente das suas propriedades, o conhecimento destas torna-se um fator crucial, e justifica a necessidade de estudos mais detalhados para cada tipo específico de líquido iônico.

3.1.3. Síntese dos LIPs a base 2-hidroxi-etilamina

Por variação do ânion ou da 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 especialmente desenvolvidos para aplicações industriais específicas [17].

Desta forma, [18] sintetizou-se um LI formado a partir da neutralização de monoetanolamina com ácido fórmico. Outros pesquisadores [19] propuseram diferentes LIs próticos obtidos a partir de amins primárias e de ácidos orgânicos e inorgânicos.

Os autores [2][20][21][22] sintetizaram uma família destes LIs ao modificar a cadeia alifática do ácido orgânico e/ou utilizando hidroxilaminas secundárias e terciárias, amins substituídas. Esses autores explicaram o baixo custo, simplicidade de síntese, e diferentes aplicações para esta nova família de LI. Além disso, a possível baixa toxicidade e degradabilidade desse tipo de LI foram verificadas em seu trabalho [23].

Os LIPs são obtidos pela reação ácido-base de Brønsted e a principal diferença para os outros LIs é a presença de um próton apto a criar uma ponte de hidrogênio [5].

Na síntese e caracterização de novos sais de Brønsted com ânions ramificados, lactato, por exemplo, os líquidos iônicos foram sintetizados por reação direta em proporção estequiométrica da amina com o ácido.

Estes LIPs diferem em muito dos LIs base Imidazóils, principalmente por serem estes últimos muito mais pesquisados e aplicados devido a serem mais estáveis, portanto, menos degradáveis.

A reação de Brønsted [24][25], consiste de uma simples neutralização ácido-base e pode ser expressa através da reação mostrada na Figura 2:



Figura 2 - Reação de Síntese do LIP Lactato de 2-hidroxi-etilamina [25]

Para a síntese, foi utilizada a metodologia que consiste em colocar a amina em um balão de vidro equipado com um condensador de refluxo [23]. O ácido é adicionado lentamente ao balão contendo a amina e mantido resfriado (10 °C) para evitar reações paralelas, conforme Figura 3. A agitação deverá ser contínua por período longo (em geral, 24 horas) para obter o produto final. A reação é uma neutralização ácido-básica simples que forma um sal.

Um líquido viscoso de coloração amarelo escuro foi obtido quando o processo de reação e purificação foi concluído.



Figura 3 - Síntese dos Líquidos Iônicos [25]

3.1.4. Propriedades dos LIPs a base 2-hidroxiethylamina

3.1.4.1. Água nos LIPs

Os líquidos iônicos (LIs) devem muitas de suas propriedades à sua natureza anfifílica, como eles são construídos por uma cauda oleosa alquil, uma cabeça de carga positiva, e um ânion. A molécula anfifílica tem na sua estrutura uma parte hidrofílica (solúvel em água – solvente polar) e outra parte lipofílica (solúvel em lipídios: solvente apolar).

A presença de água em LIs, como um contaminante ou deliberadamente adicionado, pode afetar fortemente as suas propriedades físicas e químicas, tais como a condutividade, viscosidade, e polaridade. Como consequência, as informações sobre as estruturas de LI e de sua interação com a água são importantes para compreender a relação entre as propriedades moleculares e macroscópicas destes sistemas e para o desenvolvimento do novo processo envolvendo estes materiais [26].

3.1.4.2. pH dos LIPs

Quando do emprego em equipamentos metálicos, LIPs base carboxilatos precisam de uma atenção quanto ao pH resultante de sua interação. Considerando o meio metal-gás ácido, deve-se empregar um LIP dentro dos valores de controle de corrosão usuais.

Existe um pH descrito como crítico, onde abaixo deste valor os carboxilatos são apenas fracamente adsorvidos e a taxa de dissolução da camada de óxido inicial é mais elevada do que a taxa de formação de uma camada de óxido passivo [27].

Atualmente, os valores de pH utilizados em controle de corrosão de águas de caldeiras e nas torres absorvedoras de gases ácidos, variam de 8,0 a 9,0 quando da utilização de aminas para formarem uma película sobre a superfície metálica, impedindo a corrosão por CO₂ e O₂, quando uniformemente distribuídas.

3.1.4.3. Condutividade dos LIPs

As diferenças nas propriedades proporcionadas pelas alterações no tamanho da molécula do ânion de cada LIP estudado são proporcionais às diferenças nos seus volumes moleculares. Íons menores possivelmente diminuem a viscosidade e influenciam a LIs de maiores condutividades.

Esta observação sugere que específicas interações entre íons em dadas combinações tem importante papel a serem consideradas quando se pretende utilizar os LIPs em eletrólitos para baterias ou como aditivos promotores de permeabilidade protônica em membrana polimérica de células a combustível, por exemplo. Um valor considerado como referência para essas aplicações fica na ordem de 6 mS.cm⁻¹, limite para a transferência de uma quantidade de carga expressiva [28][29].

Em relação à condutividade, verificou-se que os líquidos iônicos etanolaminas carboxilatos melhoraram as capacidades de transporte de carga. As suas condutividades dependem fortemente da estequiometria, crescendo os valores de condutividade nas

concentrações mais elevadas de ácido carboxílico a temperatura constante. A condutividade iônica também depende da temperatura e aumenta exponencialmente com o aumento desta até valores tão altos como 57 mS cm^{-1} a 50°C , que é um valor de condutividade razoável em comparação com alguns líquidos iônicos imidazólio ou pirrolidinas disponíveis no mercado [30].

3.1.5. LIP base 2-hidroxietilamina como absorvedor de gases ácidos

As diversas propriedades dos líquidos iônicos ampliam as possibilidades de serem empregados na absorção de CO_2 e H_2S de diferentes meios orgânicos [1][31]. Em especial a presença de um ânion com forte caráter básico, como nos Líquidos Iônicos Próticos (LIPs) sugere que estes podem ser uma alternativa interessante para aplicações em processos de captura de gases ácidos, como CO_2 e H_2S [6].

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. Estes equipamentos podem ser: torres de destilação, vasos de pressão, reatores e tubulações industriais petroquímicas.

A tecnologia aplicada hoje por muitas empresas petroquímicas de obtenção e purificação de eteno para a separação de CO_2 e H_2S de correntes industriais gasosas faz uso de hidróxido de sódio (NaOH).

Em um processo petroquímico de obtenção de eteno, a matéria-prima é um derivado do petróleo, a nafta. Esta é basicamente constituída de parafinas de longa cadeia de carbonos e hidrogênio. A nafta é direcionada a fornos de craqueamento para a quebra da cadeia de carbonos, com ajustes em termos de temperatura, vazão e pressão para que seja possível a obtenção, neste agora gás craqueado, da maior quantidade possível em corte C_2 (etano, eteno e etino).

Entretanto, além do corte C_2 diversos subprodutos são gerados no processo de refino. E dentre estes, estão os gases ácidos CO_2 e H_2S . Estes gases precisam ser retidos em etapa posterior do processo petroquímico.

O CO₂ se seguir no processo, encontrará uma área de separação de hidrocarbonetos leves que trabalha com temperaturas de até -165 °C. Nesta temperatura o gás carbônico irá congelar e bloquear o fluxo do gás craqueado, ocasionando uma emergência operacional.

O H₂S que conseguir passar a frente no processo será contaminante dos catalisadores dos reatores de hidrogenação. O reator de hidrogenação de acetileno (etino) tem a função de transformar acetileno em eteno. O acetileno não reagido, por sua vez, é inibidor por apagar a reação dos reatores que transformam eteno em polietileno.

O contato do hidróxido de sódio com os gases ácidos é por contra fluxo. A vazão de gás do processo de olefínicos flui do fundo ao topo de uma torre de destilação e os gases ácidos que estão presentes nesta corrente precisam ficar absorvidos. Do topo desta coluna escoam NaOH em concentração de 12 % p/v, conforme Figura 4.

As reações que acontecem são as seguintes [32]:



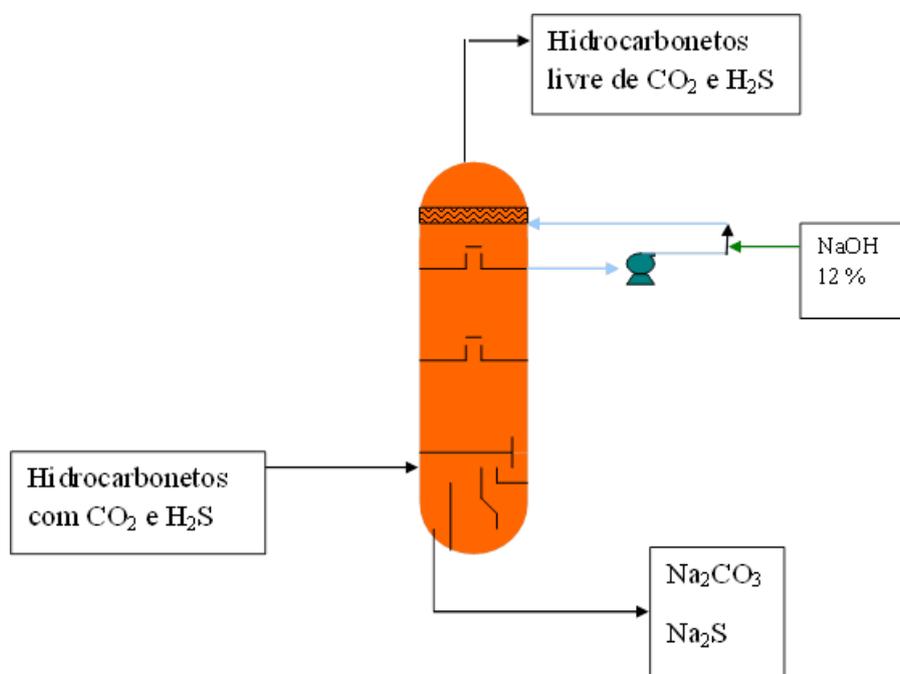


Figura 4 – Desenho esquemático do Tratamento de Gás Craqueado para a separação de gases ácidos CO₂ e H₂S utilizando NaOH [32]

Apesar de realizar efetivamente o seu propósito, o uso do hidróxido de sódio nos sistemas de refino ocasiona diversos problemas operacionais, dentre eles:

- polimerização e/ou cristalização de soda NaOH nas torres, acarretando paradas para limpeza;
- Controles de equipamentos de processos com baixa confiabilidade;
- Dificuldade de liberação para limpeza – exposição aos hidrocarbonetos que tem potencial deletério à segurança e saúde humana.

Devido a estes fatores, a possibilidade de substituição do hidróxido de sódio por um absorvedor de gases ácidos que não seja poluente ao meio ambiente e danoso a saúde humana deve ser considerada. Como possíveis alternativas estão os líquidos iônicos próticos.

É bem verdade que a modificação de um componente dentro de um sistema industrial pode vir acompanhada de problemas inerentes à natureza do mesmo. Tendo em vista que o material das torres é um aço baixo carbono, equivalente ao AISI 1004 [33] um profundo estudo dos processos corrosivos associados ao contato deste tipo de

material com líquidos iônicos deve ser conduzido, visando avaliar a viabilidade desta mudança no processo.

O contato entre o líquido iônico e o aço, um eletrodo, se dá em interfaces que podem influenciar grandemente os processos eletroquímicos. Assim, é necessário estudar estes sistemas interfaciais, especialmente para se obter uma perspectiva a nível molecular.

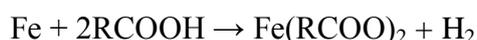
Enquanto a química de superfície dos sistemas eletrolíticos aquosos tem estado sob extenso estudo por quase um século, o estudo de íons puros no estado líquido é muito novo e deve ser altamente investigado [34].

3.2. Corrosão na indústria petroquímica

Dentre os principais causadores da corrosão na indústria petroquímica estão os ácidos naftênicos.

Essa corrosão ocorre devido às altas temperaturas utilizadas nos processos de refino, ou seja, a corrosão naftênica ocorre nos equipamentos de refino onde a temperatura de trabalho varia de 220 a 400 °C, acima disso os ácidos naftênicos se decompõem formando um filme protetor sobre o metal impedindo a corrosão.

A corrosão naftênica ocorre via reação química do ácido naftênico com o ferro, de acordo com a seguinte reação [35]:



3.2.1. Corrosão por CO₂

A adição de petróleo e derivados pode ter efeitos significativos na corrosão do aço. O petróleo não é corrosivo, promovendo uma barreira entre a superfície metálica e a água e protegendo o metal enquanto estiver na sua superfície. O primeiro efeito do

petróleo na corrosão do aço, em meio com óleo e água salina, é aparentemente de proteção [36].

A corrosão por CO₂ é frequentemente encontrada na indústria de petróleo e gás [37] e ocorre em todos os estágios de produção, desde a prospecção até as instalações de processamento [38][39]. A perda de produção e os custos de reparo ocasionados pela corrosão do aço carbono em contato com gases úmidos e linhas com múltiplas fases tornam indispensável a adoção de técnicas adequadas para monitoramento do processo corrosivo por CO₂ [38][40].

Os métodos de prevenção incluem a reposição das tubulações de aço carbono por ligas resistentes à corrosão e o uso de inibidores e revestimentos não metálicos [36].

O CO₂ se dissolve na água formando ácido carbônico (H₂CO₃), o qual é agressivo ao aço carbono [37]. A corrosividade do ácido carbônico pode ser superior a qualquer outro ácido completamente dissociado em um mesmo pH [40].

A formação de um produto de corrosão sobre a superfície metálica sofre influência da composição do aço, dos aspectos metalúrgicos ou materiais [37]. Aspectos do eletrólito, como composição química, supersaturação, a sua vazão; e as condições ambientais, o pH, a temperatura, a pressão, a pressão parcial do CO₂, a contaminação com O₂, e a existência de inibidores também afetam a formação de produtos de corrosão [37][39].

O pH da solução, por exemplo, influencia tanto as reações eletroquímicas que levam à dissolução do ferro quanto a precipitação das camadas protetoras que governam os fenômenos de transporte associados à estas reações. Sob certas condições, os constituintes da solução na fase aquosa tamponam o pH, o que pode levar à precipitação da camada de corrosão e a uma possível diminuição nas taxas de corrosão [41].

Como um exemplo, pelo incremento do pH de 4 para 5, a solubilidade do Fe²⁺ é reduzida 5 vezes. Já para um acréscimo do pH de 5 para 6, a redução da solubilidade do Fe²⁺ é de cerca de 100 vezes. Uma baixa solubilidade pode corresponder a uma maior supersaturação, a qual acelera o processo de precipitação do filme de FeCO₃ [41]. Além disso, valores elevados de pH resultam na diminuição da quantidade de íons H⁺ disponíveis e da diminuição da taxa de reação de redução de H [42].

O Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H₂O-CO₂ a 51 °C [36] é mostrado na Figura 5, onde se verifica que a formação do carbonato de ferro é possível para pH maiores que 6.

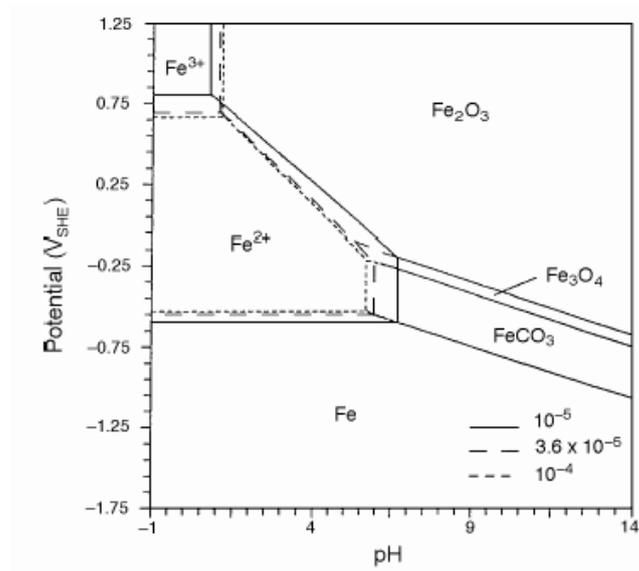


Figura 5 - Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H₂O-CO₂ a 51 °C, com valores diferentes de atividade iônica, mostrando a região do FeCO₃ [36]

Para fins de comparação, o Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H₂O [43] é mostrado na Figura 6 a seguir.

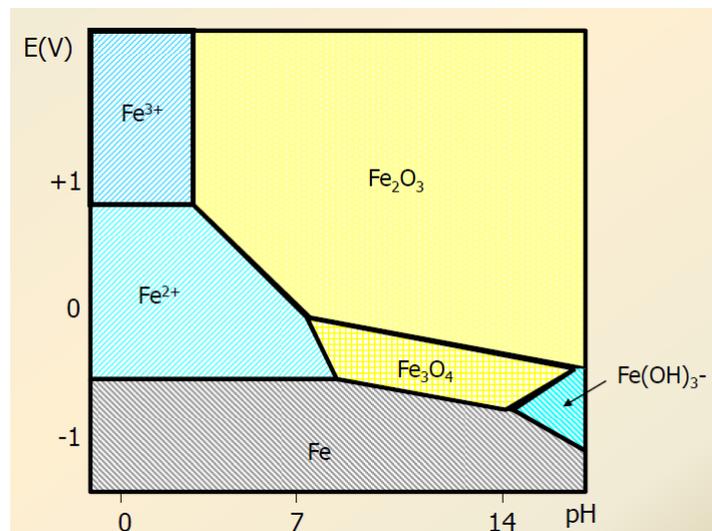


Figura 6 - Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H₂O [43]

A corrosão por CO_2 em aços carbono e de baixa liga é fortemente dependente da formação de filmes na superfície durante os processos de corrosão. A proteção, a taxa de formação/precipitação e a estabilidade do filme controlam a taxa de corrosão e a sua natureza [37]. A cinética de precipitação do filme de FeCO_3 é afetada pelas concentrações do ferro e de carbonato e sua subsequente formação e crescimento são extremamente sensíveis à temperatura.

Sabe-se que a camada de produto de corrosão tem papel fundamental no mecanismo, na cinética e no tipo de corrosão por CO_2 . Quando existe uma camada protetora, a transferência de massa de e para a superfície metálica se torna o fator de controle da taxa de corrosão, antes da evolução catódica do hidrogênio [37].

Baseado em extensivas observações feitas por muitos pesquisadores, os filmes de corrosão formados entre 5 e 150 °C em água com CO_2 podem ser divididos genericamente em quatro classes principais [41]:

- filmes transparentes;
- filmes de carbeto de ferro (Fe_3C);
- filmes de carbonato de ferro (FeCO_3);
- filmes de carbonato de ferro com carbeto de ferro ($\text{FeCO}_3 + \text{Fe}_3\text{C}$).

Destacando:

A dissolução anódica do aço carbono leva à formação de íons de ferro dissolvidos.

Este processo deixa para trás um filme de Fe_3C não corroído (cementita) que se acumula na superfície. Este filme pode ser frágil, poroso e susceptível às condições de fluxo, ou pode ser uma rede resistente.

O filme de Fe_3C afeta o processo de corrosão e aumenta a taxa de corrosão em 3 a 10 vezes pela quantidade de vazios existentes na camada.

Sua atuação ocorre da seguinte forma [41]:

1. Par galvânico: o Fe_3C com o substrato;

2. Acidificação local: as reações catódicas podem acontecer preferencialmente nos pontos de Fe_3C . Nas regiões catódicas a mudança na composição da fase aquosa torna-as mais alcalinas e as regiões anódicas mais ácidas. Isto pode causar acidificação interna localizada e promover corrosão na superfície do metal;

3. Enriquecimento de Fe^{2+} ;

4. Ancoramento do filme: em certas condições o filme de corrosão consiste na combinação de Fe_3C e FeCO_3 . Nestes filmes, o Fe_3C age como uma estrutura, ancorando o FeCO_3 precipitado na superfície do filme. Com isto há uma melhora na resistência mecânica em altas taxas de fluxo. Nestas situações, a corrosão localizada é diminuída.

Uma taxa de corrosão local tende a aumentar a diferença de pH entre as regiões anódicas e catódicas adjacentes, o que favorece o desenvolvimento de filmes não protetores [41].

Invariavelmente, a microestrutura governa a distribuição do carbeto, afetando a estabilidade do filme [41].

A formação de carbonato de ferro (FeCO_3) + carbeto de ferro (Fe_3C) é o mais comumente encontrada em superfícies de aços carbono e de baixa liga em meios com CO_2 . Durante a corrosão por CO_2 de aço carbono, a fase Fe_3C é catódica (resistente à corrosão), podendo ser entrelaçada com o filme de FeCO_3 . A estrutura do filme, portanto, depende de onde e quando a precipitação de FeCO_3 ocorre. De um lado, se isto ocorre diretamente e o carbonato integra-se com a fase carbeto, então é formado um filme estável e protetor, que suporta altos fluxos (Figura 7).

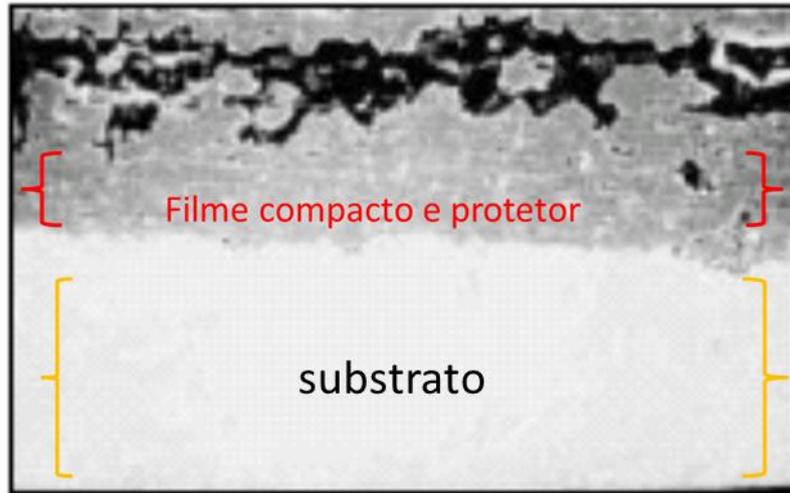


Figura 7 – representação de camada pura de cementita selada pela siderita, formando um filme protetor [35]

As morfologias de formação de filme de corrosão como influenciadoras da sua ação protetora, foram categorizadas como demonstrado na Figura 8 [44].

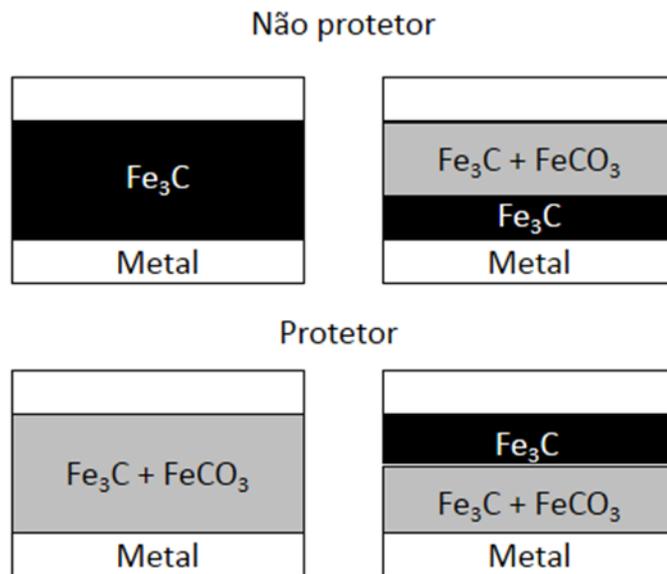


Figura 8 - Diferentes morfologias observadas para camadas de corrosão protetoras e não protetoras [adaptado de 38]

3.2.2. Corrosão por Líquidos Iônicos

Em 2007, estudos relataram os testes de imersão de três ligas de alumínio em sete eletrólitos a base de alquilimidazólio, onde foi observada uma boa resistência à corrosão [45].

Os poucos estudos sobre corrosão de metais na presença de LI a base do cátion imidazólio mostram que o anel aromático tem propriedades inibidoras de corrosão [45][46][47].

Ensaio com o 1-butil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato ([BMIM][BF₄]) atestaram ser este eletrólito não corrosivo, com ótimo desempenho para uso na impregnação em capacitores e indicação de alta condutividade [48].

Verificou-se que o aço carbono 1018 tem excelente resistência à corrosão uniforme causada pelos líquidos iônicos à temperatura ambiente. Os testes potenciodinâmicos realizados em cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ([C₄mim]Cl), 1-hexil-3-metilimidazólio hexafluorofosfato ([C₆mim]PF₆), 1-octil-3-metilimidazólio hexafluorofosfato ([C₈mim]PF₆), e 1-butil-3-metilimidazólio bis-(trifluorometanosulfonil) imida ([C₄mim][Tf₂N]) mostraram na maioria dos casos, um comportamento de corrosão ativo/passivo [49].

Estes testes também demonstraram que os líquidos iônicos que contém íons cloro previnem a formação de um filme passivo estável em aço inoxidável 316. O 1-alquil-3-metilimidazólio hexafluorofosfato mostrou passividade relativamente evidente [49].

3.3. Técnicas utilizadas para monitoramento da corrosão

3.3.1. Estudo da corrosividade com o emprego da EIE

Quando um eletrodo é inserido em um eletrólito ocorrem reações químicas que causam desequilíbrio de cargas. Este desequilíbrio é compensado pelo movimento de íons carregados para o eletrodo até que o desequilíbrio estará totalmente compensado.

Junto ao eletrodo surge uma dupla camada formada por íons carregados e opostos à carga do eletrodo. Esta dupla camada atua como capacitor (capacitância na dupla camada – C_{dl} – *double layer*) carregado em certo potencial [50][51]. A passagem de cargas através de dupla camada é retardada pela velocidade da mudança de elétrons entre íons e eletrodo.

Este evento tem caráter de resistência elétrica e é chamado de resistência de transferência de carga [50][51][52]. No esquema da Figura 9 é representado pela resistência de transferência de carga R_{TC} . Onde, Z_w é a impedância de Warburg e é causada pela velocidade de difusão limitada de íons de eletrólito para o eletrodo [50][53].

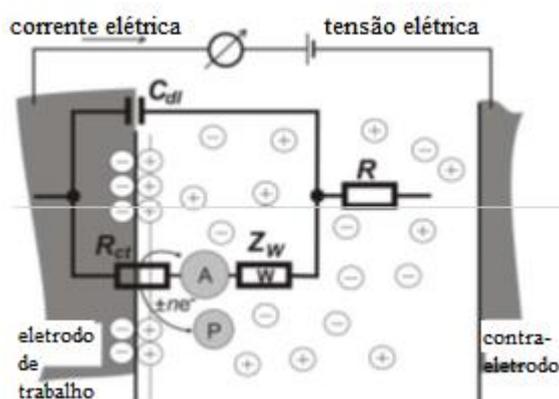


Figura 9 – Representação esquemática do circuito equivalente em dupla camada eletroquímica [48]

A variação de parâmetros obtidos dos diagramas de impedância em função do tempo de ensaio pode refletir na cinética de deterioração de um revestimento. Quando uma tinta, por exemplo, apresenta uma propriedade de barreira perfeita, ela tem um comportamento igual a um capacitor ideal, ou seja, apresenta uma reta paralela ao eixo Z_{img} .

Contudo, com o aumento do tempo de exposição do revestimento em meios corrosivos, espera-se que a tinta comece a se degradar devido à permeação de água e íons agressivos que, ao entrarem em contato com a interface metal/revestimento iniciam o processo corrosivo. Quando isso ocorre, a resposta encontrada no diagrama de impedância engloba diferentes constantes de tempo.

Constantes de tempo em baixa frequência indicam a degradação do revestimento, associado à presença de produtos de corrosão, que pode ser um óxido.

Constantes de tempo de média frequência indicam uma possível associação a fenômenos de permeabilidade do eletrólito através de um filme.

Constantes de tempo de alta frequência associam-se a um efeito barreira de um filme, o qual pode indicar a adsorção de um inibidor de corrosão, por exemplo.

Devido a seu caráter inovador o estudo sobre a corrosividade dos LIPs à base 2-hidroxiethylamina com cadeia de ânion ácido orgânico de 1 a 6 carbonos (de formiato a hexanoato) sobre o aço carbono AISI 1004, procurou-se exemplos bibliográficos que mais se aproximam dos LIPs estudados, considerando-se que pode ocorrer a formação de um filme adsorvido sobre a superfície do aço em contato com o LIPs estudados.

Pela revisão bibliográfica realizada, não foram encontrados estudos envolvendo estes LIPs à base 2-hidroxiethylamina com cadeia de ânion ácido orgânico de 1 a 6 carbonos (de formiato a hexanoato) sobre o aço carbono AISI 1004.

Descreve-se a seguir casos de estudos com moléculas de características químicas similares.

3.3.1.1. Diagramas EIE para a influência do tamanho da cadeia

Investigou-se a habilidade de monocarboxilatos promoverem a passivação de aço em solução saturada de ar [27]. O comportamento da solução foi investigado na dependência do tamanho da cadeia dos carboxilatos de sódio $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COONa}$ com variação de $n = 0$ a $n = 8$.

Diagramas de Bode de aço carbono em solução de carboxilatos de sódio 0,1 M com diferentes comprimentos da cadeia são apresentados na Figura 10 e na Figura 11.

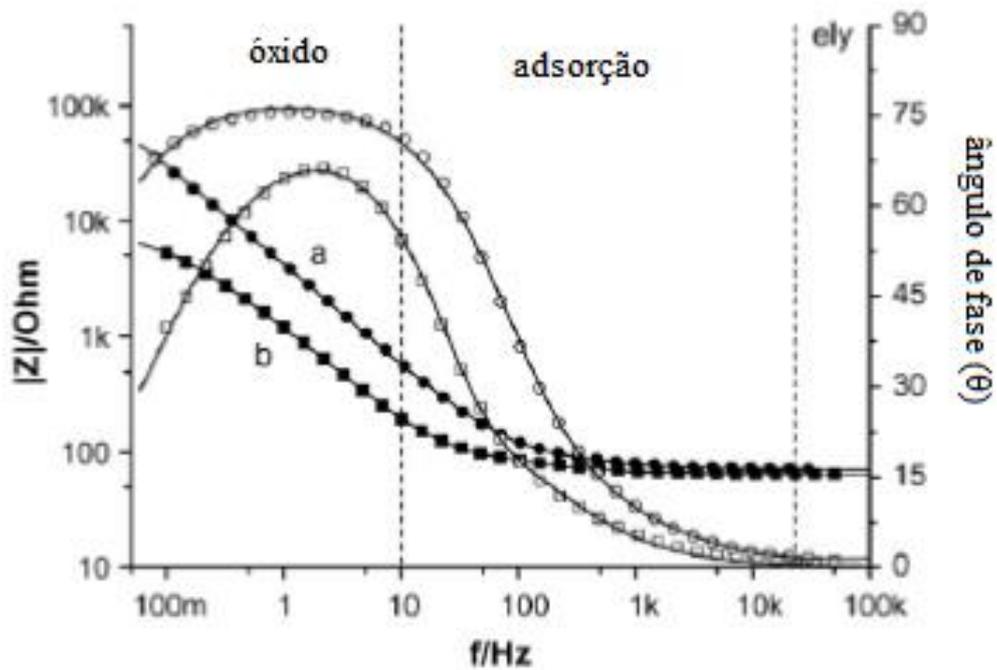


Figura 10 – Diagrama de Bode de aço em solução aerada de 0,1M de carboxilatos com $n = 4$, em (a): pH 7,2 ($\bullet|Z|$; $\circ\theta$) e (b): pH 6,5 ($\blacksquare|Z|$; $\square\theta$) [27]

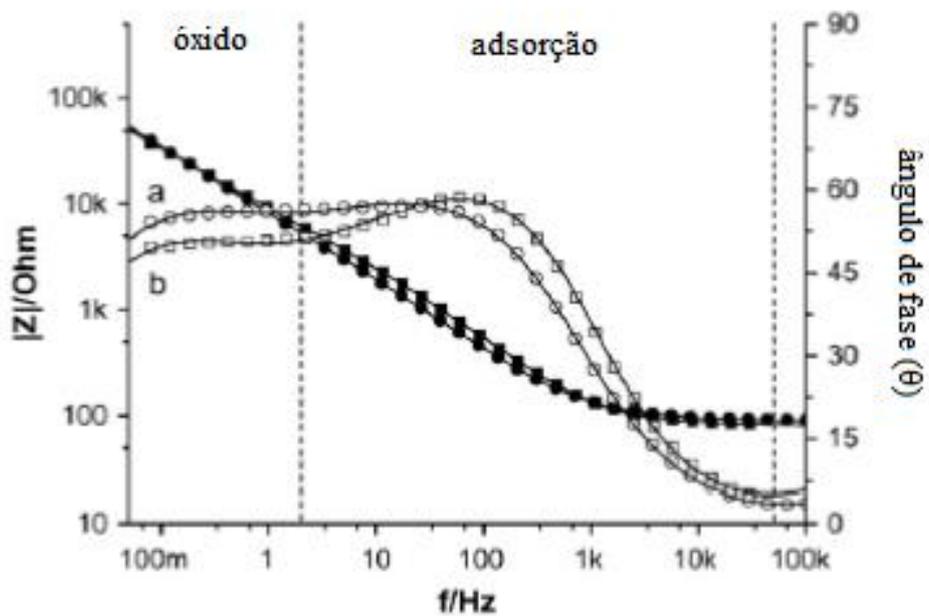


Figura 11 – Diagrama de Bode de aço em solução aerada de 0,1 M carboxilatos com $n = 7$, em (a): pH 7,2 ($\bullet|Z|$; $\circ\theta$) e (b): pH 6,5 ($\blacksquare|Z|$; $\square\theta$) [27]

Observou-se que o fenômeno de passivação é possível numa solução arejada de monocarboxilatos se $n \geq 4$ (hexanoato - decanoato).

As curvas de Bode podem ser divididas em três regiões. Em frequências > 10 kHz, apenas a resistência elétrica do eletrólito é medida. Na região de alta frequência (cerca de 10 kHz a 10 Hz) e na região de baixa frequência (10 Hz a 0,05 Hz) duas constantes de tempo são visíveis.

Carboxilatos de um comprimento de cadeia de $n \geq 4$ podem formar produtos insolúveis com íons férricos em áreas anódicas localizadas no ar - camada de óxido formada e facilita a passivação de aço em uma solução arejada, recobrindo os defeitos. O processo de passivação é reforçado por adsorção dos carboxilatos na superfície coberta de óxido. No caso de hexanoato ($n = 4$) a adsorção é fraca se comparável com a capacidade de adsorção de benzoato de ($n = 9$).

Com o aumento do comprimento da cadeia a adsorção é muito mais forte, de modo que a parte de alta frequência no diagrama de Bode de carboxilato com $n = 7$ (Figura 11) é muito mais pronunciada do que no caso de hexanoato (Figura 10).

A eficácia dos carboxilatos com $n < 4$ (a partir de acetato de $n = 0$ até valerato com $n = 3$) é reduzida [54]. Os sítios do defeito ou poros na camada de óxido original não são apenas preenchidos com carboxilatos, mas também com os produtos de corrosão, que não agem como uma barreira de difusão.

Com o aumento da adsorção o número de portadores de carga móvel é reduzido e, por conseguinte, a resistência elétrica aumenta.

3.3.1.2. Diagramas EIE para a influência da água presente no eletrólito

Uma comparação dos semicírculos apresentados na Figura 12 (a) mostra o forte efeito da água sobre os parâmetros elétricos associados ao líquido iônico C_8MIMPF_6 , sendo a resistência elétrica do C_8MIMPF_6 saturado em água aproximadamente 30% daquela observada para o LI seco [55].

Além disso, os dados desenhados na Figura 12 (b) (impedância real como uma função da frequência) também mostram diferenças na interface líquido-eletrodo ($f < 1000$ Hz) entre os dois sistemas.

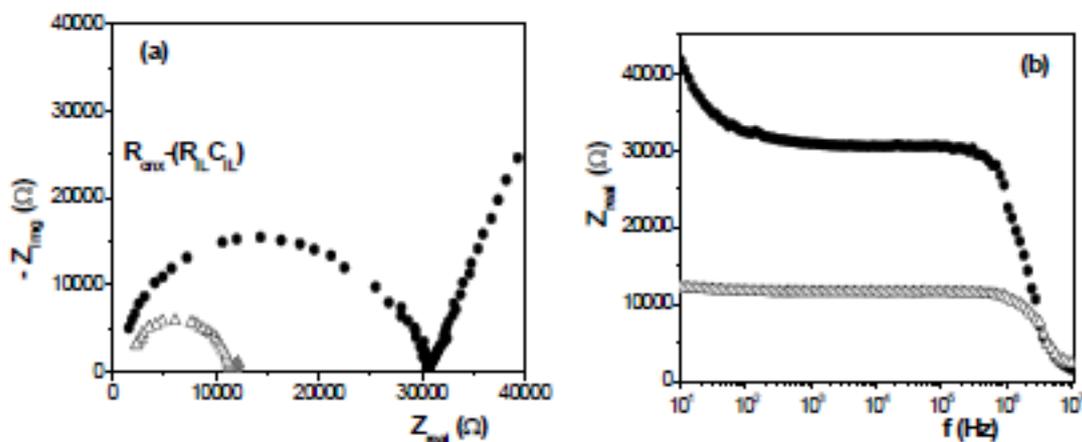


Figura 12 - Diagrama de Impedância para líquidos C_8MIMPF_6 (●) e mistura de C_8MIMPF_6 saturado de água (Δ). (a) Nyquist e (b) Bode diagramas [56]

A redução da resistência elétrica (ou o aumento de condutividade) com adição de água pode ser um ponto de interesse para medições realizadas com LIs em aplicações eletroquímicas, devido à umidade ambiente (células abertas) ou contato com soluções aquosas [55].

Devido a alta concentração de água, os semi-círculos de média e baixa frequência tendem a diminuir, evidenciando a alteração da composição química da camada de adsorção rica em espécies orgânicas para uma composição rica em sais, na interface do eletrodo [56].

Além de submeter os corpos de prova a testes acelerados, obter diagramas de impedância em função do tempo e verificar a diminuição da resistência elétrica e aumento da capacitância com o tempo permite avaliar a resistência à corrosão de um sistema. Contudo, existem compostos (por exemplo, tintas alquídicas) que apresentam comportamentos “não clássicos”, ou seja, sua impedância aumenta em vez de diminuir com o tempo. Há casos também em que não há correlação dos resultados de impedância com a inspeção visual (por exemplo, tinta poliuretano) [57].

A técnica de impedância eletroquímica é uma excelente ferramenta para monitoramento do comportamento eletroquímico de eletrólitos sendo eles pouco agressivos, ou às vezes benéficos à resistência à corrosão, ou agentes de dissolução metálica.

Contudo, explicações para a variação dos parâmetros eletroquímicos exigem conhecimentos sobre os processos físico-químicos na interface durante a exposição. Para tanto, existe a necessidade do emprego de outras técnicas de análises para que a soma destes conhecimentos aumente a precisão das respostas dadas a uma conclusão sobre o estudo [57].

Nesta dissertação as técnicas complementares para a interpretação dos efeitos da interação dos eletrólitos, LIPs a base 2-hidroxiethylamina desde formiato a hexanoato (1 a 6 carbonos), com o substrato aço carbono AISI 1004, são: Karl Fisher, pH, condutividade, molhabilidade, potencial de circuito aberto (PCA), microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva (EDS), infravermelho e Raman.

3.3.2. Espectroscopia de Infravermelho por Transformadas de Fourier

A radiação infravermelha quando absorvida por uma molécula orgânica, converte-se em energia de vibração molecular. O espectro reflete o movimento vibracional e costuma aparecer em forma de bandas.

As posições das bandas no espectro de infravermelho são apresentadas em número de onda, ν (cm^{-1}) e, as intensidades das bandas são expressas como transmitância (T) ou absorbância (A). A identificação destas bandas de vibração das ligações químicas correspondentes ao composto em análise foi obtida através da comparação com tabelas de espectroscopia [58].

Quando a deformação ocorre na direção do eixo da molécula, a distância interatômica aumenta e diminui alternadamente e o modo de vibração é denominado estiramento ou deformação axial. As vibrações de deformação angular correspondem ao movimento de um grupo de átomos em relação ao resto da molécula, sem que as

posições relativas dos átomos do grupo se alterem. Essas deformações recebem a denominação de deformação angular simétrica e assimétrica no plano e deformação angular simétrica e assimétrica fora do plano, conforme Figura 13.

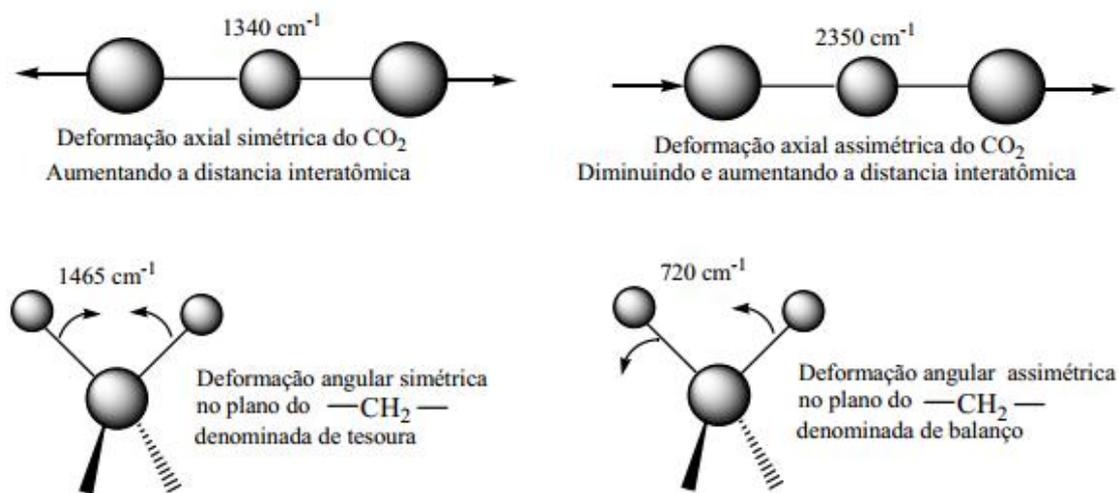


Figura 13 - Deformações angulares [59]

Átomos leves vibram a frequências mais altas do que os átomos mais pesados. As ligações triplas são mais rígidas do que as duplas, que são mais rígidas que as ligações simples, logo as ligações triplas vibram a frequências mais altas.

A frequência de estiramento de alguns grupos envolvendo o hidrogênio (átomo leve) ocorre a frequências relativamente altas.

As frequências de absorção de alguns grupos funcionais estão na Tabela 1.

Tabela 1 - Frequência de absorção de alguns grupos funcionais [58].

Ligação	Função	Faixa de absorção(cm^{-1})
–O–H	Acool, fenol, enol, acido carboxilico	3650 –3200, aguda aberta
–R ₂ NH	Aminas secundarias, 1 banda	3400 – 3140, media
–NH ₂	Amina primarias. 2 bandas	3400 – 3350, media
–C–H	Em alcanos	2962 – 2853, forte
–C–H	Em alcenos	3095 –3010
–CO–C–H	Em aldeidos	2900 – 2800, 2700 – 2775
–C≡C–, C≡N	Alcinos e nitrilas	2500 – 2000
R ₂ C=O	Em carbonilas	1630 – 1850
H ₂ C=CH ₂	Em alcenos	1680 – 1650
–C=C–	Em aromáticos	1600 – 1650, 1450 – 1500

Bandas fortes na região de estiramento axial, 3600–3200 cm^{-1} , indicam a presença do grupo –OH, –NH– e carbono-hidrogênio. Bandas fortes em torno de 2900 cm^{-1} aparecem em quase todos os espectros de compostos orgânicos, pois são decorrentes da presença do estiramento C–H. A região de estiramento da carbonila é 1850–1650 cm^{-1} (Tabela 1). Bandas fortes nesta região indicam a presença do grupo carbonila dos diversos compostos carboxilatos. Bandas fortes na região de estiramento de –C–O, 1200–1000 cm^{-1} indicam presença da ligação –C–O– de álcool, éteres e etc. exemplo para ácidos: ácido carboxílico, 1710 cm^{-1} .

A ausência de bandas fortes na região de 900-690 cm^{-1} indica ausência de esqueleto aromático na estrutura. A região intermediária, que compreende a faixa de 1300-900 cm^{-1} é conhecida como região de impressão digital por ser muito importante para a determinação da estrutura.

Outras bandas de interesse a este trabalho estão na Tabela 2 abaixo.

Tabela 2 - Frequência de absorção de algumas ligações específicas dos óxidos de ferro [adaptado de [65]]

Número de onda da banda (cm^{-1})	Atribuição da banda ao grupo
880	FeO
460 – 630; 1480; 1680; 3350	Fe ₂ O ₃
580 e 640	Fe ₃ O ₄

Espectro de Ácidos carboxílicos

Os ácidos carboxílicos produzem uma absorção de deformação axial do grupo hidroxila de forma intensa e muito larga na região de $3300 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 14). As bandas de estiramento ou deformação axial aparecem superpostas com a banda da hidroxila. A banda de estiramento axial de carbonila, para ácidos carboxílicos alifáticos saturados é cerca de 1760 cm^{-1} [59].

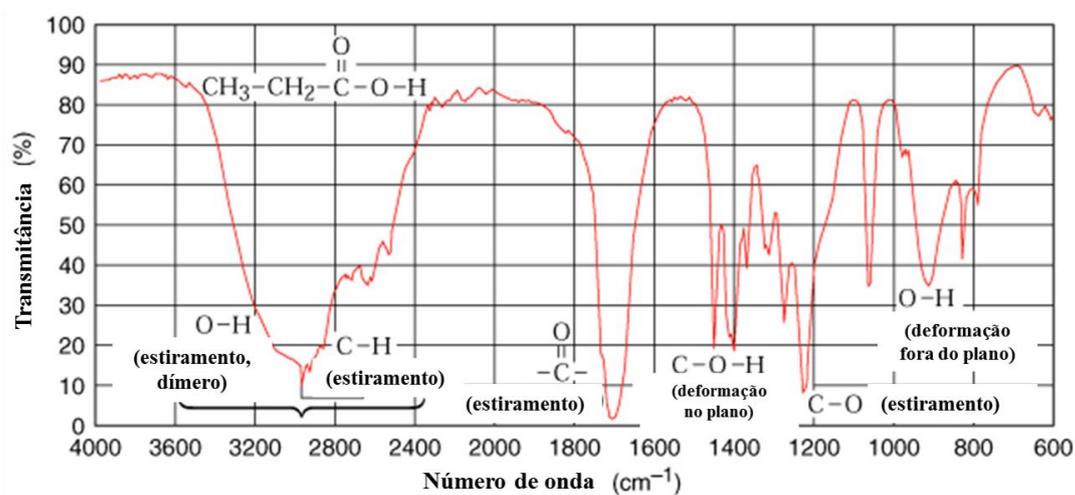


Figura 14 - Espectro do ácido propanóico. [59]

Aminas

Soluções muito diluídas de aminas primárias e secundárias também fornecem picos pronunciados na região de $3300-3500 \text{ cm}^{-1}$ originários de vibrações de estiramento N – H livres. A amina primária fornece dois picos pronunciados originários do estiramento simétrico e assimétrico das duas ligações N – H (Figura 15) [59].

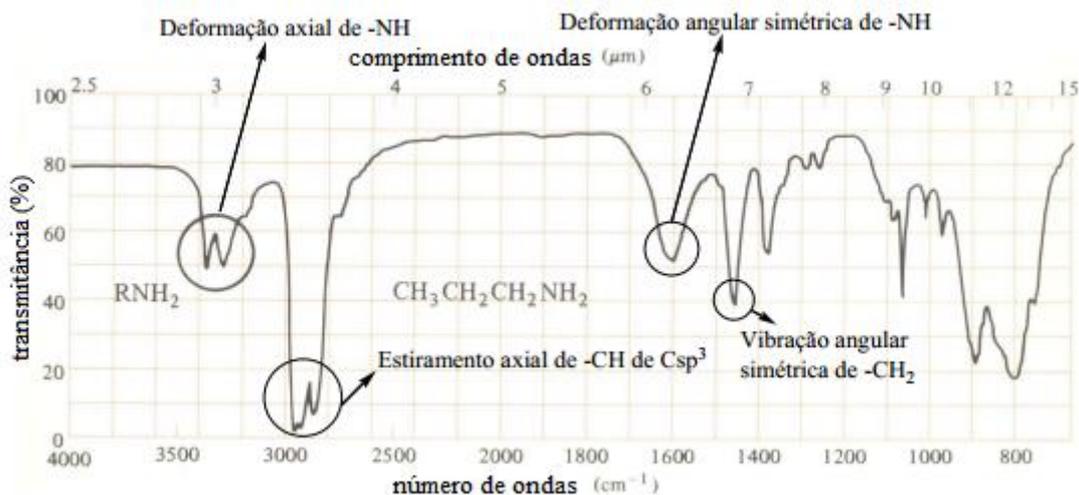


Figura 15 - Espectro da propanolamina [59]

A resposta encontrada pela análise IR, como mostrado na Figura 16, indicou claramente que a síntese realizada chegou ao resultado esperado. Uma banda em 3500-2400 cm^{-1} exibe características da estrutura da amônia. A vibração OH está encoberta na banda. A banda centrada em 1600 cm^{-1} está combinada do estiramento carbonila e vibração N-H [20].

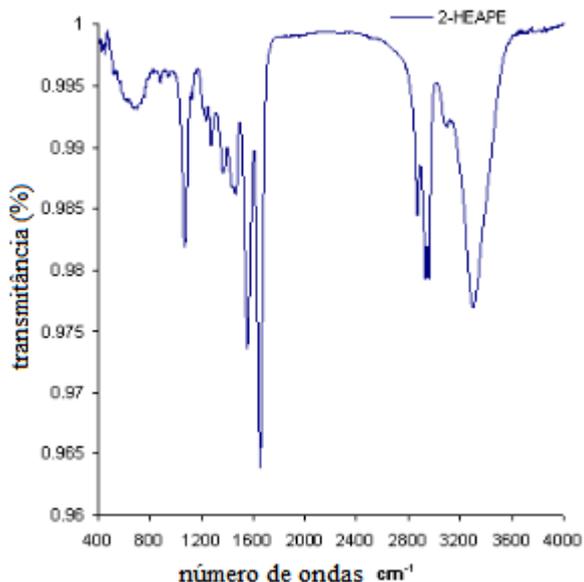


Figura 16 - Espectro IR para o 2-HEAPE

3.3.3. Espectroscopia Raman

Assim como na espectroscopia de infravermelho, a espectroscopia Raman fornece informações sobre níveis de energia vibracionais e sobre a estrutura molecular, porém os processos físicos envolvidos são diferentes. Na espectroscopia Raman ocorre o espalhamento de luz. No entanto, pode-se dizer que as espectroscopias Raman e no Infravermelho são técnicas complementares.

A radiação inelasticamente espalhada pode ser maior que a energia incidente (espalhamento Raman anti-Stokes) ou menor que a energia incidente (espalhamento Raman Stokes). Essa diferença é igual à transição vibracional da molécula. Se as energias espalhada e incidente tiverem o mesmo valor, o espalhamento será elástico e nenhuma informação vibracional molecular será obtida. Esse espalhamento é também conhecido como Rayleigh.

A técnica Raman foi escolhida por ser muito empregada em pesquisas de reconhecimento de óxidos. A Tabela 3 lista os mais frequentes óxidos de ferro e suas características impressões Raman.

Tabela 3 - impressão Raman dos principais óxidos de ferro [adaptado de [64]]

Componente	Fórmula	Número de onda (cm ⁻¹)
wustita	FeO	655
hematita/maguemita	Fe ₂ O ₃	220, 290, (670-720), 1320
magnetita	Fe ₃ O ₄	670
goetita	FeOOH	390

4. MATERIAIS E ANÁLISES UTILIZADAS

4.1. Preparação do Substrato e dos Eletrólitos

4.1.1. Preparação do Substrato

Para realização deste trabalho foi utilizado um cupom de aço AISI 1004 (Figura 17), cuja composição química, de acordo com o ensaio de espectroscopia de emissão por centelhamento, está descrita na Tabela 4. Os valores encontrados estão dentro do especificado na Norma ASTM A 285 [60]. O aço ASTM A 285 é equivalente ao AISI 1004.

Tabela 4 - Resultado da análise química (% em massa)

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



Figura 17 - Cupom de aço utilizado para o corte dos corpos de prova

Corpos de prova com dimensões de 20 mm x 20 mm foram lixados com lixas de SiC #120, #400 e #600. Antes de cada ensaio as amostras foram desengraxadas com etanol, lavadas em água destilada, e depois secas. Não foi realizado o polimento das peças, pois a idéia era não influenciar na superfície, apenas remover possíveis sujidades.

Foram utilizados sete corpos de provas que serviram para a análise de Molhabilidade, e outros sete que serviram para a sequencia das análises de PCA, EIE, MO, MEV/EDS, Infravermelho e Raman, para cada um dos seis LIP, e também para o NaOH.

4.1.2. Preparação dos Líquidos Iônicos Próticos

A Tabela 5 mostra a descrição dos Líquidos Iônicos Próticos (LIPs) utilizados. Esses LIPs foram sintetizados na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, no LAPEC, conforme procedimento descrito no capítulo 3.1.3.

Tabela 5 - Descrição das amostras de Líquidos Iônicos utilizados

Amostra	Descrição	Nº carbonos no ânion
2-HEAF	2-hidroxietilamina formiato	1
2-HEAA	2- hidroxietilamina acetato	2
2-HEAPr	2- hidroxietilamina propanoato	3
2-HEABu	2- hidroxietilamina butanoato	4
2-HEAPe	2- hidroxietilamina pentanoato	5
2-HEAHx	2- hidroxietilamina hexanoato	6

É necessário grande pureza dos reagentes para que se obtenha a máxima eficiência nos produtos. As aminas e os ácidos foram fornecidos pela Sigma-Aldrich com pureza superior a 99%.

Na Figura 18 está representada a montagem da síntese dos LIs realizada no Lapec.



Figura 18 - montagem da síntese dos LIs realizada no LAPEC

Na Figura 19 é possível observar um frasco âmbar onde é guardado o resultado da síntese.



Figura 19 - Frasco de estocagem do líquido iônico 2-HEAF

4.2. Caracterização Físico-Química dos Líquidos Iônicos

Após as sínteses dos LIs, análises físico-químicas foram programadas para se conhecer algumas de suas características.

Para comparação dos resultados obtidos com os LIs, o substrato de aço AISI 1004 também foi caracterizado no meio em que a torre de absorção de gases ácidos trabalha atualmente, ou seja, NaOH a 12% coletado diretamente do processo industrial.

Então, ensaios de pH e Molhabilidade também foram programados para o NaOH.

4.2.1. Análise de Karl Fisher



Figura 20 - Aparelho de Análise de Karl Fisher

Como os líquidos iônicos práticos têm como característica conhecida na literatura a capacidade de absorção de água [27], medidas de quantidade de água foram conduzidas com o intuito de monitorar os níveis de água presentes nos líquidos iônicos antes dos testes eletroquímicos. Dois procedimentos foram propostos, visando uniformizar a quantidade de água para testes comparativos: manter todos os LIs com uma mesma proporção de água ou saturá-los à máxima quantidade de água.

Levando em conta a aplicação como substitutos ao NaOH como absorvedor de gases ácidos, e sabendo que este processo ocorre em uma torre de destilação que tem a presença de água, optou-se pela ação de saturar cada LI.

Em um primeiro momento, as amostras foram expostas a um ambiente úmido controlado, para provocar a absorção de água nos LIs, acompanhando a variação de massa até que esta não se alterasse mais.

Com o passar do tempo verificou-se que a maioria dos LIs não apresentava uma perspectiva de saturação natural em curto período de tempo. Então, optou-se por levar todos os LIs a um valor de $50 \% \pm 10\%$ de água.

O conteúdo de água foi determinado através da técnica de titulação Karl Fischer (Metrohm 831), Figura 20.

Visando aumentar a precisão das medidas, levando em conta as limitações experimentais do método de Karl Fischer, foram realizadas diluições com etanol anidro a um máximo de 2 % de água.

4.2.2. pH

Para adequação do eletrodo ao eletrólito (orgânico), foi adquirido da Mettler-Toledo uma solução de LiCl 1 mol/L em etanol, que é o que torna o eletrodo específico para orgânicos por fornecer leituras mais amplificadas do que o tradicional NaCl. A membrana e o diafragma também são característicos para estas medidas.

4.2.3. Molhabilidade

É uma técnica que envolve a medida do ângulo formado na interface líquido-ar-superfície; sendo o ângulo formado entre um plano tangente a uma gota do líquido e um plano contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado, conforme Figura 21.



Figura 21 - Definição de ângulo de contato θ entre uma gota líquida e uma superfície plana e horizontal. γ_S e γ_{LV} são a energia de superfície do sólido e a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor; γ_{SL} é a energia da interface sólido-líquido [61]

A molhabilidade é um parâmetro que indica o quanto um líquido pode se espalhar sobre uma superfície. Quando este ângulo de contato estiver acima de 90° , a superfície é considerada hidrofóbica; se o ângulo estiver abaixo de 90° , a superfície é considerada hidrofílica. Logo, quanto menor o ângulo formado entre a gota e o substrato, mais hidrofílica será a superfície [62].

Uma única superfície pode se comportar de maneira diversa quando em contato com diferentes líquidos; assim o mesmo fluido pode este apresentar também um comportamento distinto ao estar em contato com diferentes superfícies [63].

Abaixo está representada a Figura 22, mostrando a diferença de uma superfície hidrofóbica e hidrofílica.

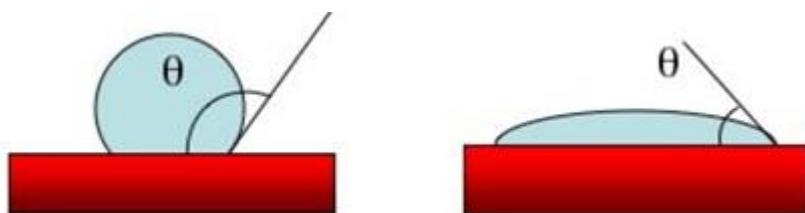


Figura 22 - Representação do ângulo formado entre a gota e a superfície: (a) Superfície hidrofóbica (b) Superfície hidrofílica [adaptada de 13].

O teste é realizado pelo método da gota séssil a partir de um aparato desenvolvido pelo Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC) que determina o ângulo de contato formado através da interação entre a gota de água e o substrato analisado.

Nessa técnica é analisado a maior ou menor capacidade hidrofílica do substrato. O ângulo de contato foi determinado por meio de um programa de análise de imagens.

No caso específico desta dissertação, os LIs substituíram o papel da água.

Cada LI e o NaOH tiveram uma gota depositada sobre uma diferente placa preparada do aço AISI 1004.

4.3. Caracterização Eletroquímica do Contato do Substrato com os LIs

Montagem das células de contato

O comportamento eletroquímico dos LIs sintetizados em contato com os corpos de prova preparados das amostras de aço carbono AISI 1004 foi avaliado por potencial de circuito aberto (PCA) e por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

Os seguintes LIs foram utilizados como eletrólitos os LIs: 2-HEAF, 2-HEAA, 2-HEAPr, 2-HEABu, 2-HEAPe, 2-HEAHx, além do NaOH.

Para as análises do PCA e da EIE utilizou-se a montagem de sete células eletroquímicas iguais, modificando-se somente o eletrólito, Figura 23.

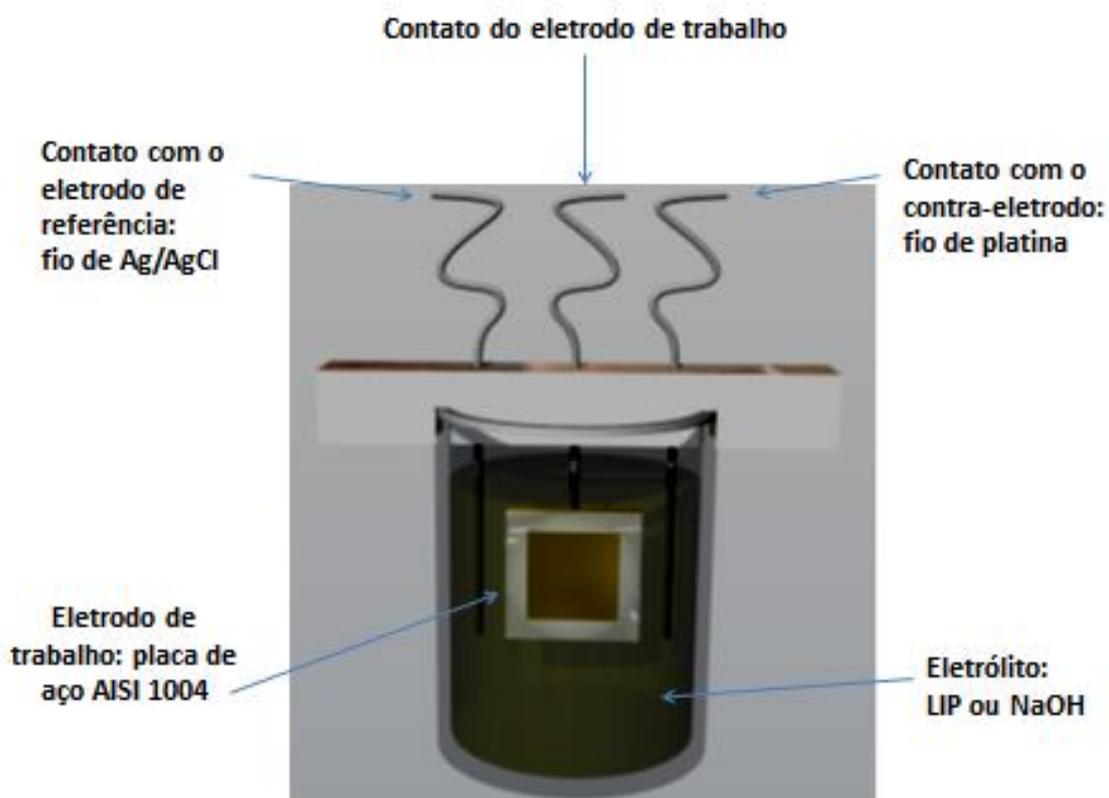


Figura 23 - Representação da montagem da célula empregada para os ensaios eletroquímicos

Para a célula eletroquímica aberta de três eletrodos, procedeu-se a seguinte montagem:

- Primeiramente, em um dos lados do corpo-de-prova do aço carbono AISI 1004, uma área central previamente delimitada por fita teflon, foi cuidadosamente medida;
- Em um copo de Bécker contendo um dos eletrólitos, um corpo-de-prova foi preso na vertical por uma armação de isopor na parte superior deste copo, de modo a garantir que a área previamente medida estivesse submersa no eletrólito;
- Na armação de isopor do topo do copo existiam furos por onde eram passados e presos os eletrodos;

A temperatura do laboratório foi controlada em 23°C, na presença de oxigênio, sem agitação dentro das células.

Nestas células foram empregados um fio de platina como contra-eletrodo e o eletrodo de referência foi o Ag/AgCl.

Somente ao final de todos os dias programados para as leituras dos dois tipos de ensaios é que foi removido o corpo-de-prova do contato com o seu eletrólito. Os LIPs foram descartados e os corpos-de-prova foram reservados para os testes morfológicos e químicos seguintes.

4.3.1. Monitoramentos do potencial de circuito aberto (PCA)

Foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto (PCA) com o objetivo de monitorar a variação do potencial com o tempo de contato com cada LIP.

Utilizou-se multímetro digital Minipa ET-2231 e como eletrodo fio de Ag/AgCl.

As leituras pontuais foram realizadas no início de cada ensaio de EIE, e em alguns outros momentos escolhidos pela equipe do LAPEC.

4.3.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A amplitude do sinal de perturbação EIE foi 10 mV (rms) e a faixa de frequência estudada foi de 100 kHz a 10 MHz, com 10 pontos por década de frequência utilizando um modelo de analisador de resposta de frequência Solartron 1255 e um potenciostato PAR273.

Para a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) as leituras foram realizadas nos seguintes tempos de imersão (24 h, 07 dias e 14 dias).

4.4. Caracterização morfológica e química

4.4.1. Microscopia Ótica, Microscopia Eletrônica de Varredura e MEV/EDS

Foram realizadas análises em microscópio ótico Olympus CX31 sobre substrato com o propósito de observar alguma alteração na superfície das amostras, ocasionadas por algum possível depósito ou alteração/degradação do substrato.

A morfologia dos substratos, após EIE, também foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em um equipamento JEOL 6060, empregando-se 15 kV.

Análise de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) foi realizada com uma sonda acoplada a um MEV JEOL 5800 com intuito de conhecer os elementos químicos presentes na superfície do substrato.

4.4.2. Espectroscopia no Infravermelho por Transformadas de Fourier

As medidas de absorção no infravermelho (IR) foram realizadas a pressão e temperatura ambiente, utilizando um espectrofotômetro FT-IR Bomem, modelo MB

100, disponível no LAPMA do Instituto de Física da UFRGS. Os espectros foram obtidos dentro da faixa 350 a 4500 cm^{-1} .

4.4.3. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos com um microscópio Olympus, uma única passagem de monocromador (Horiba Jobin Yvon Modelo HR320, a análise foi de 200 até 3500 cm^{-1}). A excitação foi fornecida por radiação de 632 nm a partir de um laser laser polarizado a 10 mW He-Ne, focado em 3-4 μm de diâmetro.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização Físico-Química

5.1.1. Análise de Karl Fisher, pH e Condutividade

Tabela 6 – Características dos LIPs sintetizados

Identificação	Nº carbonos no ânion	% H ₂ O	pH	Condutividade K 10 (mS.cm ⁻¹)
2-HEAF	1	57	9,38	6,25
2-HEAA	2	53	9,54	5,45
2-HEAPr	3	59	8,05	5,25
2-HEABu	4	59	8,53	5,79
2-HEAPe	5	60	8,52	6,35
2-HEAHx	6	57	7,5	6,33
NaOH	-	88	13,4	148,4

Os valores de pH e condutividade dos LIs foram medidos após alcançarem os valores de água apresentados na Tabela 6.

Segundo o diagrama Pourbaix, da Figura 5 e a faixa de controle de pH em torres adsorvedoras de gases ácidos, um valor ideal para evitar a corrosão seria de pH entre 8 e 9, sendo acima de 6 um valor suficiente para reduzir o efeito oxidativo.

Como se pode observar (Tabela 6), todos os LIs estão bem enquadrados, dentro de uma faixa de pH onde o processo corrosivo é reduzido.

Segundo os valores encontrados nos ensaios de condutividade, comparando com o limite de transferência de carga referenciado na metodologia, capítulo 3.1.4.3 (6mS.cm⁻¹), os LIs 2-HEAA, 2-HEAPr e 2-HEABu estão logo abaixo deste limite. Já os LIs 2-HEAF, 2-HEAPe e 2-HEAHx mostraram-se logo acima deste limite, para os dois grupos sintetizados.

Todos os LIPs estão numa mesma ordem de grandeza, o que para a condutividade indica que todos são muito similares e alcançam o limite mínimo que os caracterize como condutores iônicos.

5.1.2. Molhabilidade

Quanto maior o ângulo de contato menor a molhabilidade, isto é, menos o líquido molha a superfície sólida em contato. Como se pode observar, Figura 24, o ângulo de contato diminuiu com o aumento da cadeia. Entre os LIPs estudados o 2-HEAF apresentou a menor molhabilidade e o 2-HEAHx a maior, indicando a influência do tamanho da mesma para esta caracterização.

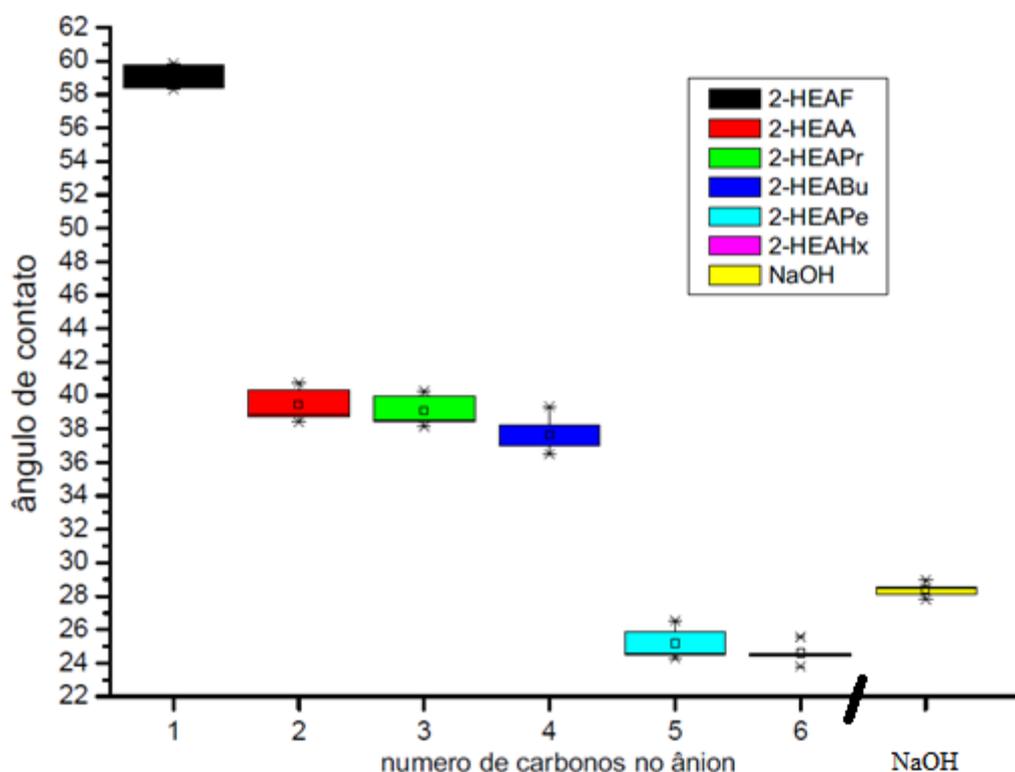


Figura 24 - Molhabilidade do Aço AISI 1004 com gota dos eletrólitos (tamanho das barras indicam as suas variações de resultados)

5.2. Caracterização Eletroquímica

5.2.1. Monitoramento do PCA

Acompanhou-se o potencial de circuito aberto com o tempo de imersão para os LIPs (Figura 25), após equalização da concentração de água destes, conforme valores para concentração de água apresentados na Tabela 6.

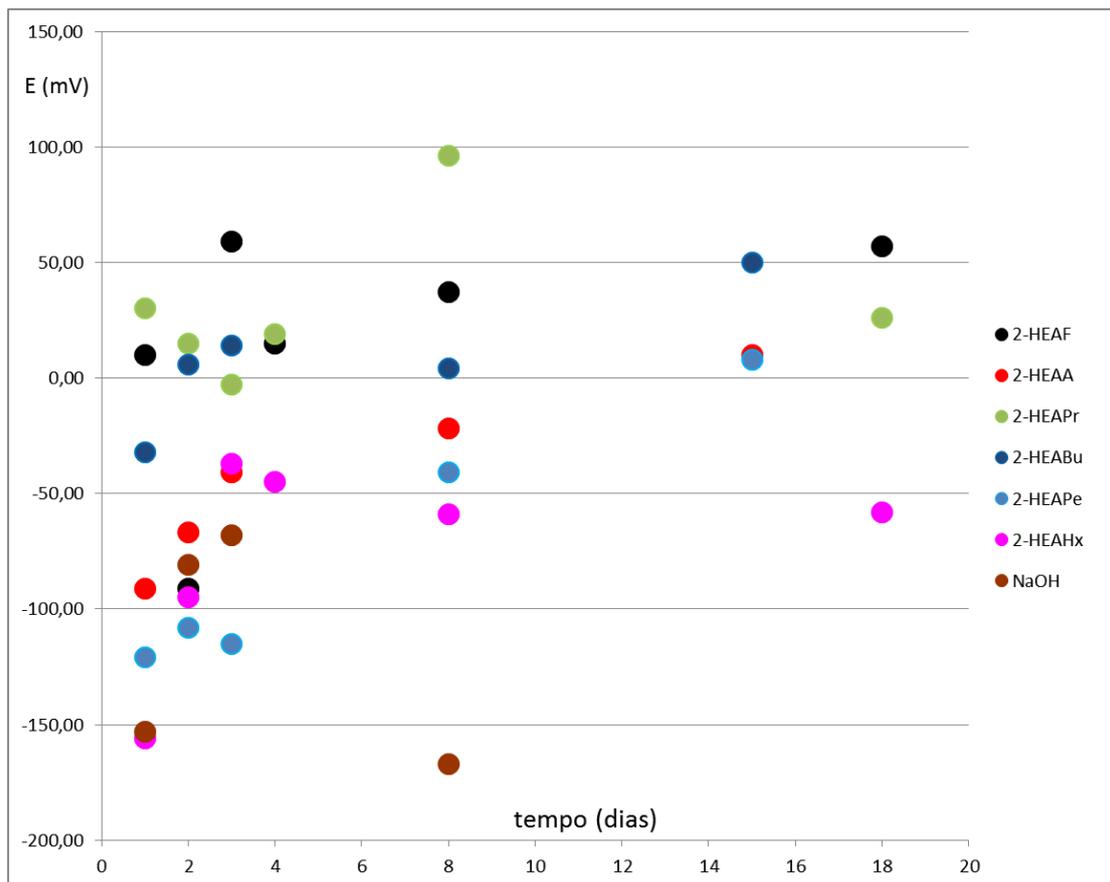


Figura 25 - Resultados de PCA após dias de imersão das chapas de aço AISI 1004 com os LIPs e com o NaOH – eletrodo: fio de Ag/AgCl

Como se pode observar na Figura 25, de um modo geral, os corpos de prova do aço AISI 1004 a partir de 5 dias de imersão nos LIPs apresentam-se menos ativos (apresentam valores de potenciais de circuito aberto mais positivos) em relação aos corpos de prova do aço AISI 1004 imerso em hidróxido de sódio a 12 %.

A variação dos valores está entre +100 e -150 mV. O pH muito elevado do NaOH compromete a resistência a corrosão do aço AISI 1004 por esta substância.

Esta propriedade deve ser a responsável por deixar os LIPs menos ativos que o NaOH, sendo que mecanismos associados a adsorção do NaOH devem estar trabalhando na dissolução do substrato.

Os valores de potencial de circuito aberto dos LIs 2-HEAF e 2-HEAHx (nº carbonos no ânion, respectivamente 1 e 6) tendem a estabilizar para tempos mais longos de imersão, e com valores de potenciais que indicam comparativamente ao NaOH, potenciais onde o aço estaria protegido contra à corrosão. Contudo os valores de potencial de circuito aberto dos LIs: 2-HEAA, 2-HEABu e 2-HEAPe (nº carbonos no ânion, respectivamente 2, 4 e 5), apresentam-se em tendência de deslocamento do potencial em direção a potenciais menos ativos ainda, o que pode indicar o crescimento de uma camada protetora com o tempo, devido provavelmente à adsorção progressiva do LI na superfície do aço, promovendo dessa forma o espessamento dessa camada protetora. Alguns autores [28] evidenciaram o fenômeno de adsorção no estudo de monocarboxilatos e verificaram a dependência da passivação em função do tamanho da cadeia dos carboxilatos $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COONa}$ que variou de $n = 0$ a $n = 8$. No entanto, para o líquido 2-HEAPr (nº carbonos no ânion igual a 3) observa-se após oito dias de imersão, o deslocamento do potencial de circuito aberto em direção a potenciais mais ativos, indicando o comprometimento e a desestabilização dessa camada protetora resultante da adsorção dos LIs. Ainda assim esse sistema apresenta potenciais menos ativos comparativamente aqueles observados para o 2-HEAHx, que parece ser dentre todos os sistemas estudados com LI, o mais ativo, ao final de 2 semanas de imersão.

Os resultados obtidos quanto ao monitoramento do potencial de circuito aberto com o tempo não indicam uma relação direta entre o caráter protetivo dos LIs estudados e o número carbonos no ânion, ainda que, aparentemente, em função da evolução desse potencial com o tempo, o caráter protetivo esteja associado à adsorção e estabilização da camada adsorvida sobre o substrato metálico.

As leituras pontuais, definidas pela equipe do LAPEC por motivos de logística de pessoal, podem ter escondido algum fenômeno, principalmente no espaço existente entre o oitavo e décimo oitavo dia.

5.2.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os diagramas a seguir apresentam os resultados de EIE para as amostras de aço AISI 1004 em LIPs.

Na Figura 26, a partir do diagrama de Bode (frequência x módulo da impedância), é possível observar que o LI 2-HEABu foi aquele que, comparativamente aos demais sistemas, apresentou o maior valor do módulo de impedância.

O comportamento observado para o aço com 24 h de imersão se mantém com uma e duas semanas de imersão, ou seja, o aço em contato com o LI 2-HEABu, é o sistema que apresenta maior módulo de impedância (Figura 27 e Figura 28), ou seja, maior resistência total do sistema.

O 2-HEAF não está presente nos resultados para 2 semanas devido a maioria dos pontos apresentarem os valores muito abaixo das escalas escolhidas como melhor representativas para os demais eletrólitos.

A partir do diagrama da Figura 29 (frequência x ângulo de fase) é possível verificar que todos os sistemas apresentam um fenômeno em média e outro em alta frequência, sendo que para o sistema 2-HEAPe os dois fenômenos parecem estar acoplados.

De acordo com alguns autores [47] o fenômeno em baixa frequência pode estar associado à quebra de um filme óxido, o fenômeno em média frequência estaria associado ao fenômeno de permeação, enquanto que o fenômeno de alta frequência estaria associado a adsorção de um filme protetor.

Com 24 h de imersão, Figura 29 (frequência x ângulo de fase), os LIs estão adsorvidos à superfície do aço, contudo, o LI 2-HEABu é aquele que parece ter efetivamente uma camada adsorvida com melhores características de barreira, o que pode ser constatado pelo maior ângulo em alta frequência em relação aos demais LIs.

No entanto, como se pode observar, após uma semana de imersão (Figura 30) o aço em NaOH e no LI 2-HEAHx não apresentam mais uma componente bem definida em média frequência, indicando que no caso do LI 2-HEAHx a camada devido a adsorção do líquido, observada nas primeiras 24h se desestabiliza, sendo o principal

fenômeno observado nesse caso em baixa frequência, e portanto, possivelmente associado à corrosão do substrato.

Após duas semanas de imersão (Figura 31) o fenômeno em média reaparece para o aço em NaOH e no LI 2-HEAHx, indicando que a camada de adsorção se refaz.

Embora, alguns autores (47) tenham observado uma dependência da passivação em função do tamanho da cadeia dos carboxilatos $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COONa}$ (estudaram $n = 0$ a $n = 8$), tendo verificado que para $n > 4$ ocorre o fenômeno de adsorção, no presente estudo, para o LIs analisados não é possível fazer essa relação direta.

Como já foi mencionado a partir do monitoramento do PCA, no caso do LIs analisados, além do tamanho da cadeia outras características do LI parecem influenciar na passivação, principalmente com respeito à estabilidade e eficiência como barreira da camada adsorvida do LI sobre o substrato metálico.

Os valores dos ângulos de contato (Figura 29 a Figura 31) observados para o fenômeno em média frequência e associados à camada adsorvida do LI, ficaram na ordem de 45° a 65° para todos os LIs com exceção do LI 2-HEABu que apresentou ângulo na ordem 80° nas primeiras 24 horas de imersão, e permanecendo nesse valor após 2 semanas de imersão.

Isso indica que a camada de adsorção formada pelo LI 2-HEABu tem um efeito mais eficaz como barreira comparativamente aos demais sistemas, que parecem apresentar uma camada de adsorção permeável, através da qual a água continuou permeando e promovendo a corrosão do substrato.

Para o sistemas aço em LI 2-HEAHx, foi aquele que apresentou menor ângulo de fase, indicando que esse é o sistema mais permeável, ou seja, com menor propriedade de barreira.

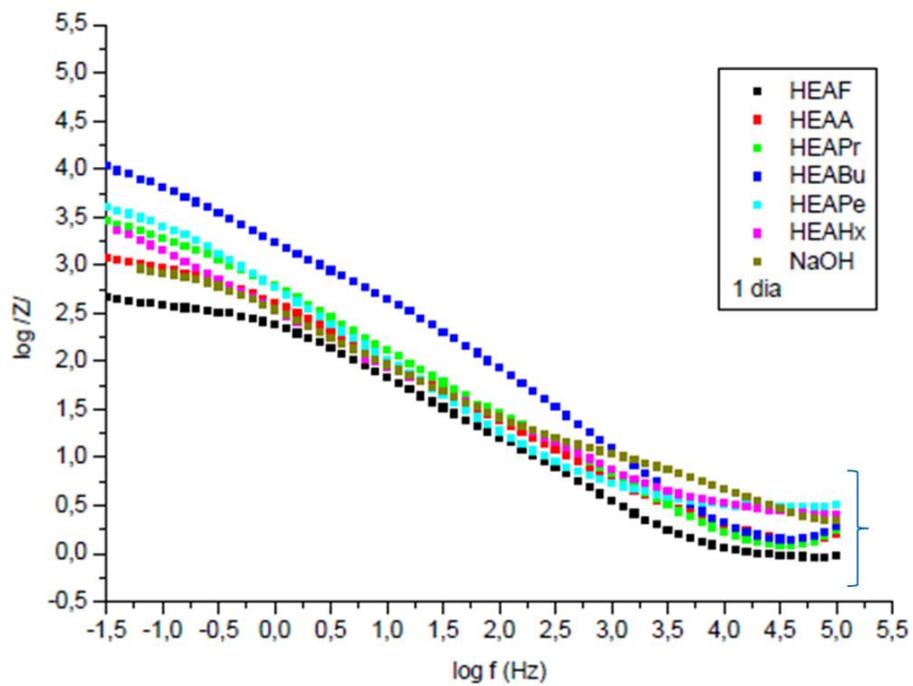


Figura 26 - Diagrama de Bode – Módulo da Impedância x frequência após 24 horas de imersão das chapas de aço AISI 1004 nos LIPs sintetizados e no NaOH

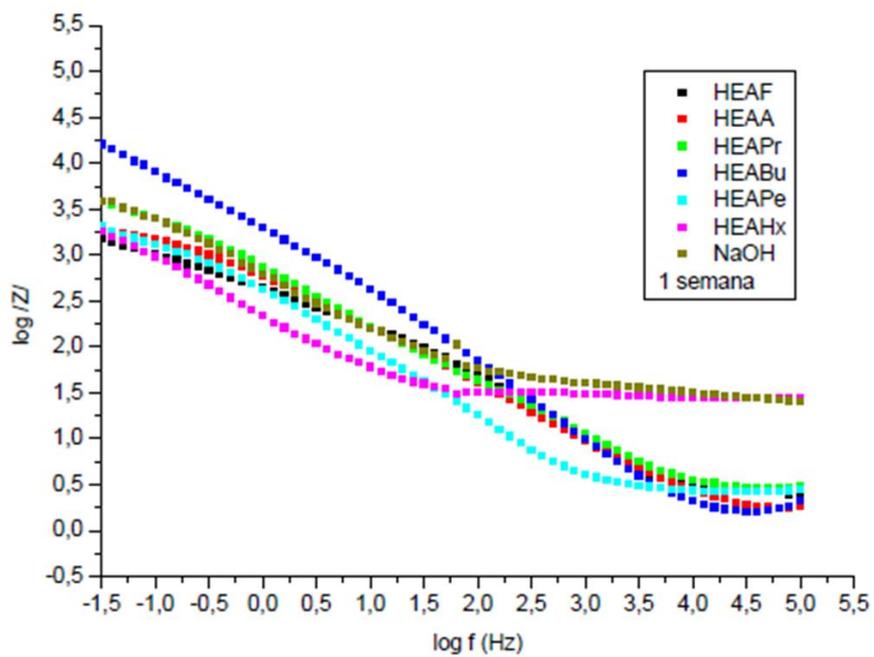


Figura 27 - Diagrama de Bode – Módulo da Impedância x frequência após 1 semana de imersão das chapas de aço AISI 1004 nos LIPs sintetizados e no NaOH

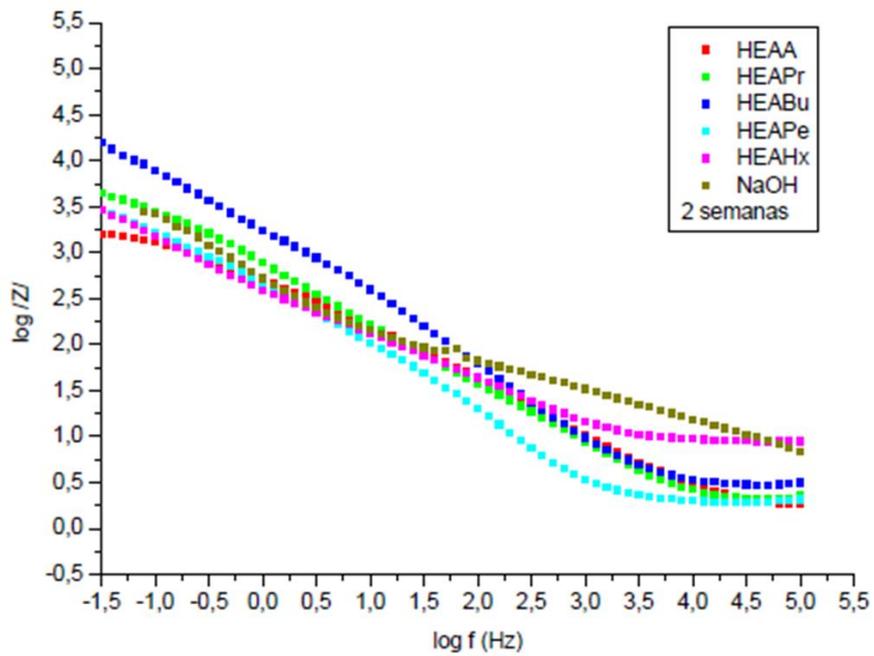


Figura 28 - Diagrama de Bode – Módulo da Impedância x frequência após 2 semanas de imersão das chapas de aço AISI 1004 nos LIPs sintetizados e no NaOH

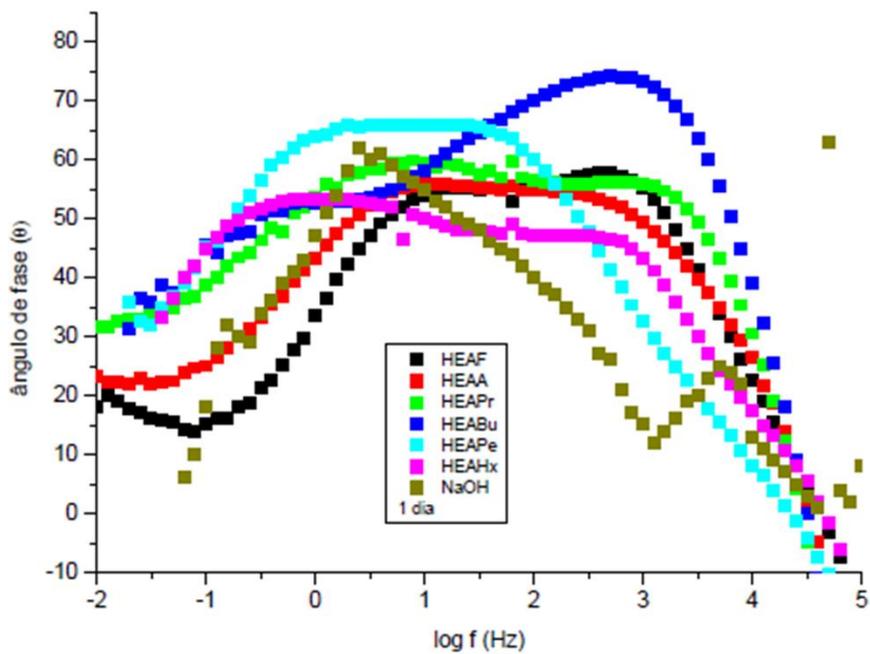


Figura 29 - Diagrama de Bode - Ângulo de Fase x frequência após 24 horas de imersão das chapas de aço AISI 1004 nos LIPs sintetizados e no NaOH

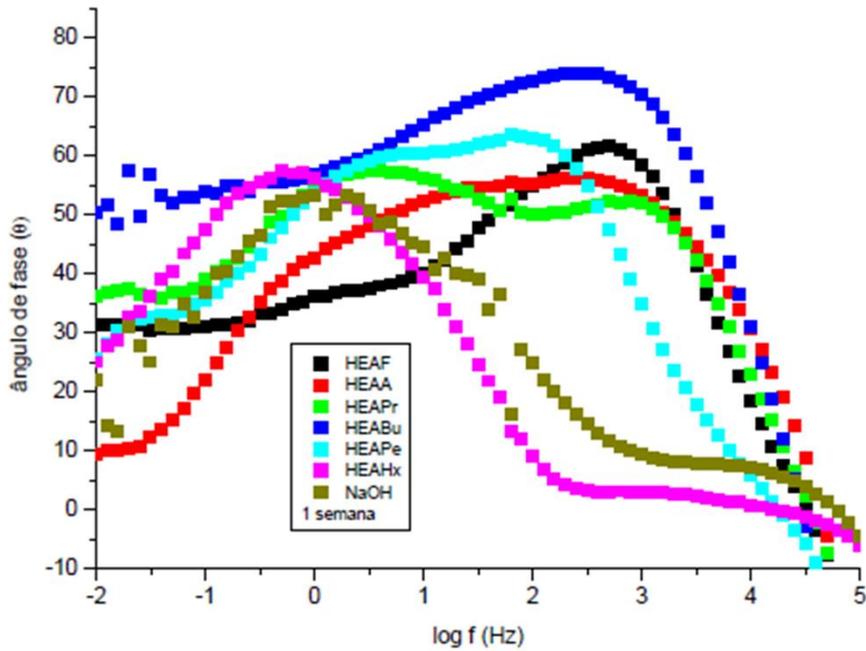


Figura 30 - Diagrama de Bode - Ângulo de Fase x frequência após 1 semana de imersão das chapas de aço AISI 1004 nos LIPs sintetizados e no NaOH

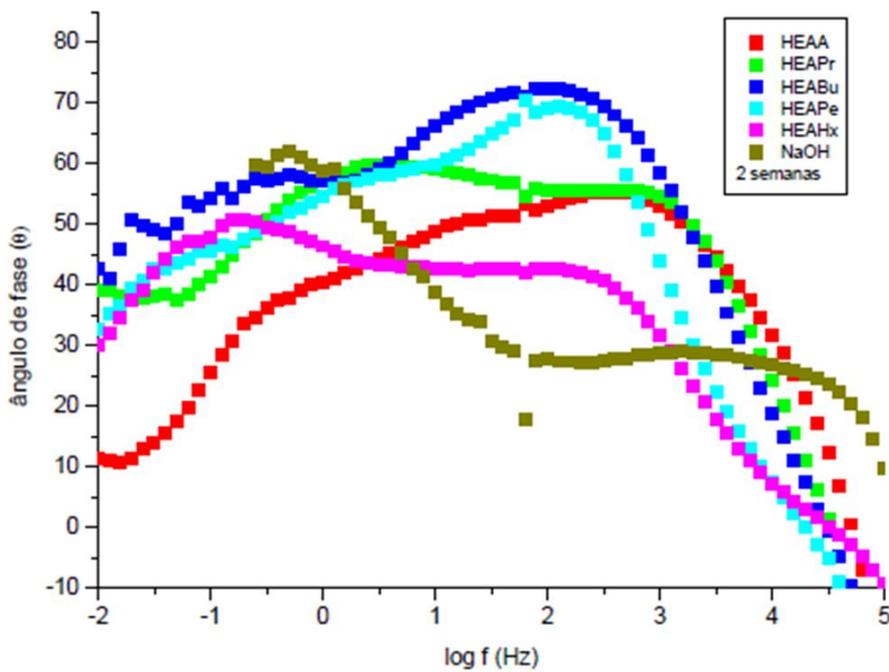


Figura 31 - Diagrama de Bode - Ângulo de Fase x frequência após 2 semanas de imersão das chapas de aço AISI 1004 nos LIPs sintetizados e no NaOH

5.3. Caracterização morfológica

5.3.1. Microscopia Ótica

Nas micrografias apresentadas na Figura 32, é possível observar as imagens por microscopia ótica das amostras de aço AISI 1004 após duas semanas de imersão nos LIPs estudados. Observam-se apenas as ranhuras do substrato devido à etapa de preparação dos substratos, contudo, nenhuma diferença importante, quanto ao aspecto superficial é observado entre os sistemas. A Figura 33 (a) é da amostra de aço AISI 1004 limpa, sem ter passado por nenhum ensaio anterior.

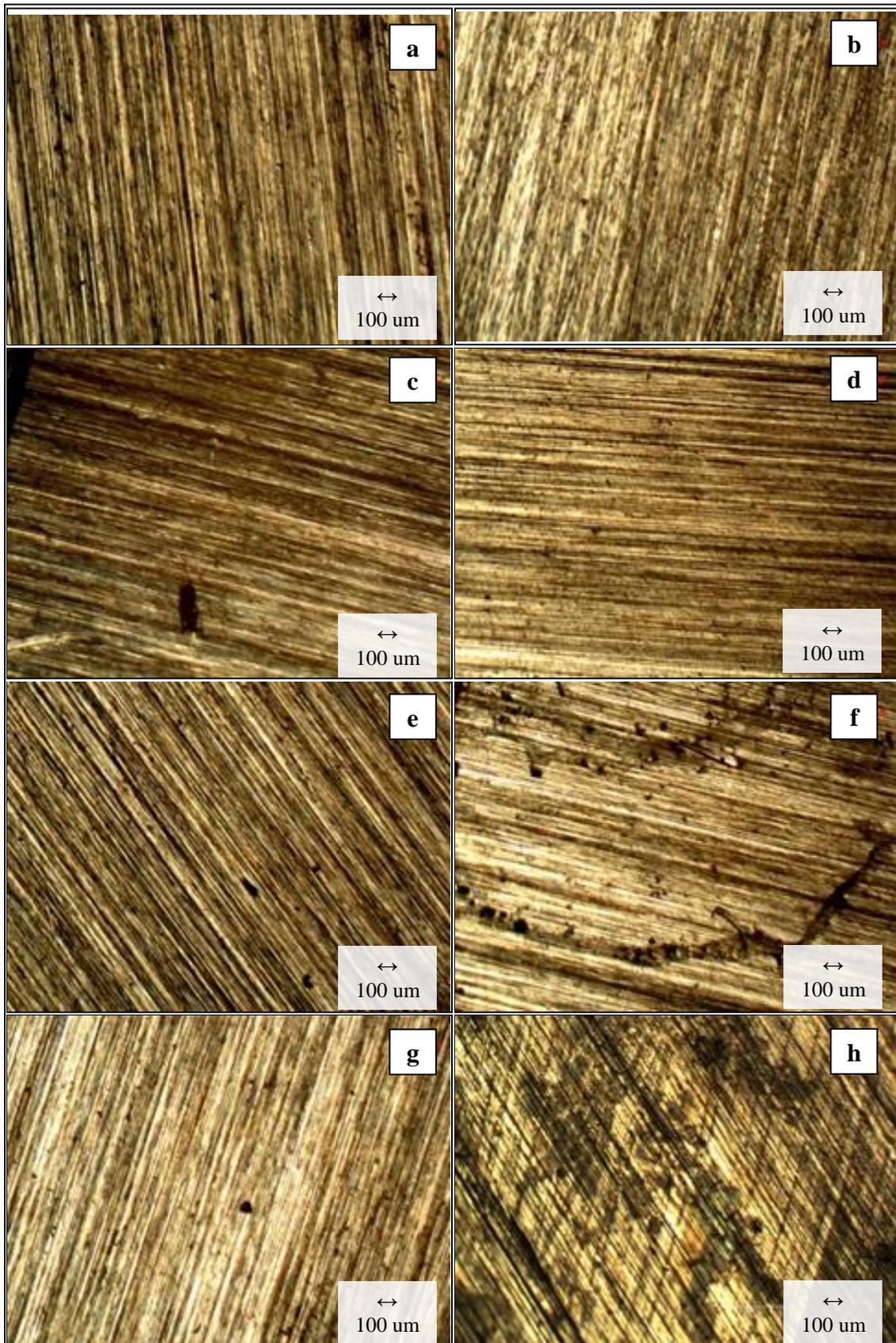


Figura 32 - Micrografias Óticas em ampliação de 100x (a) amostra referência do aço AISI 1004 antes da imersão e após 2 semanas de imersão com os LIs (b) 2-HEAF, (c) 2-HEAA, (d) 2-HEAPr, (e) 2-HEABu, (f) 2-HEAPe, (g) 2-HEAHx e (h) NaOH

5.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 33, estão representadas as imagens em MEV das superfícies do aço AISI 1004 após duas semanas de imersão nos LIPs estudados. Estas apresentaram um aspecto regular, superfícies homogêneas com apenas marcas da etapa de lixamento na preparação da superfície, não sendo observados diferentes aspectos superficiais entre os sistemas avaliados.

Pelas análises de EDS (Figura 34 e Figura 35) foi possível observar apenas a presença dos elementos Fe, C e O.

O ferro deve ser oriundo do substrato. O carbono oriundo do substrato, ou ainda, da adsorção do líquido iônico sobre o substrato. E, o oxigênio associado à corrosão do substrato, ou mesmo oriundo do líquido iônico adsorvido sobre o substrato.

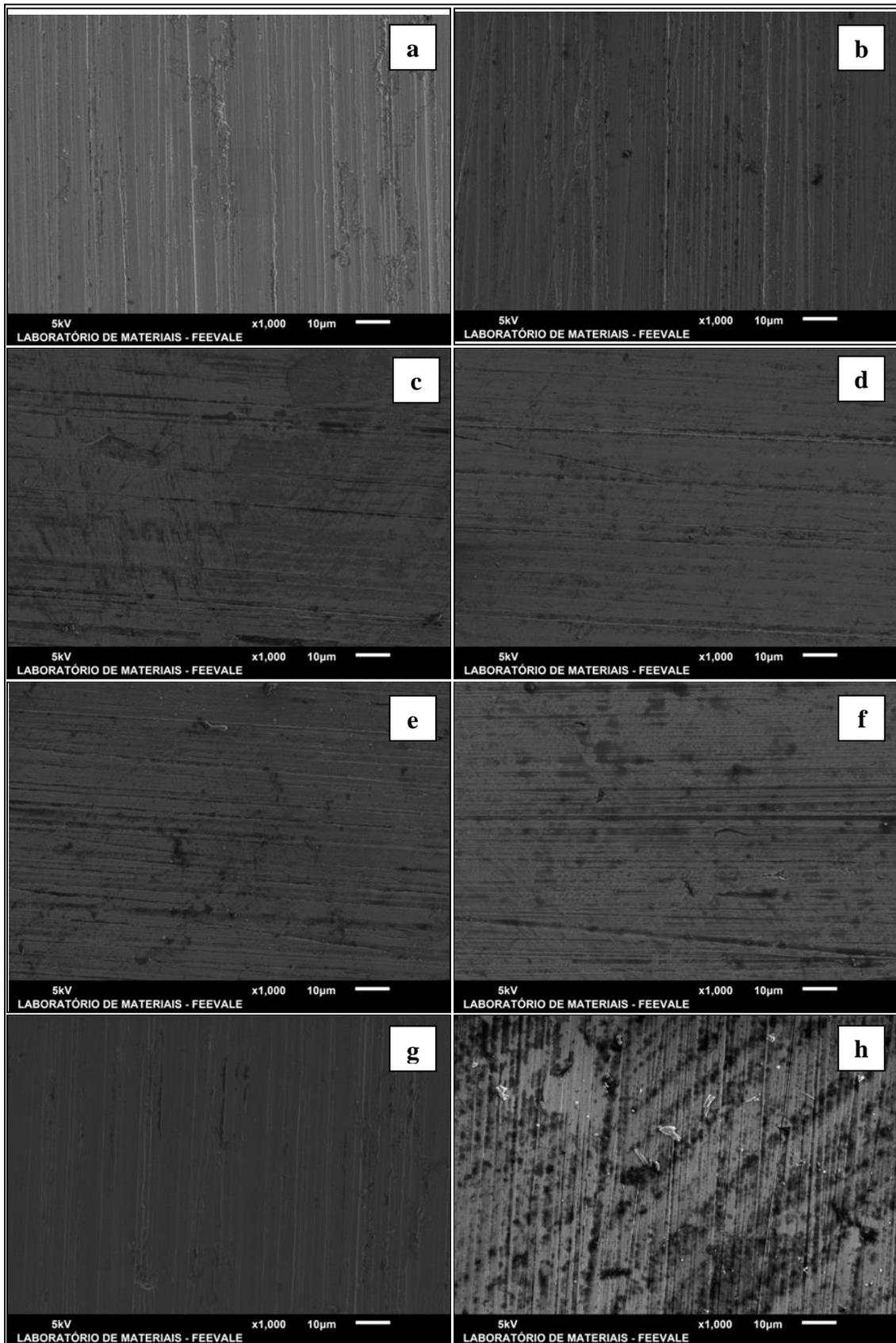


Figura 33 - Imagens obtidas por MEV (a) amostra referência do aço AISI 1004 antes da imersão e após 2 semanas de imersão com os LIs (b) 2-HEAF, (c) 2-HEAA, (d) 2-HEAPr, (e) 2-HEABu, (f) 2-HEAPe, (g) 2-HEAHx e (h) NaOH

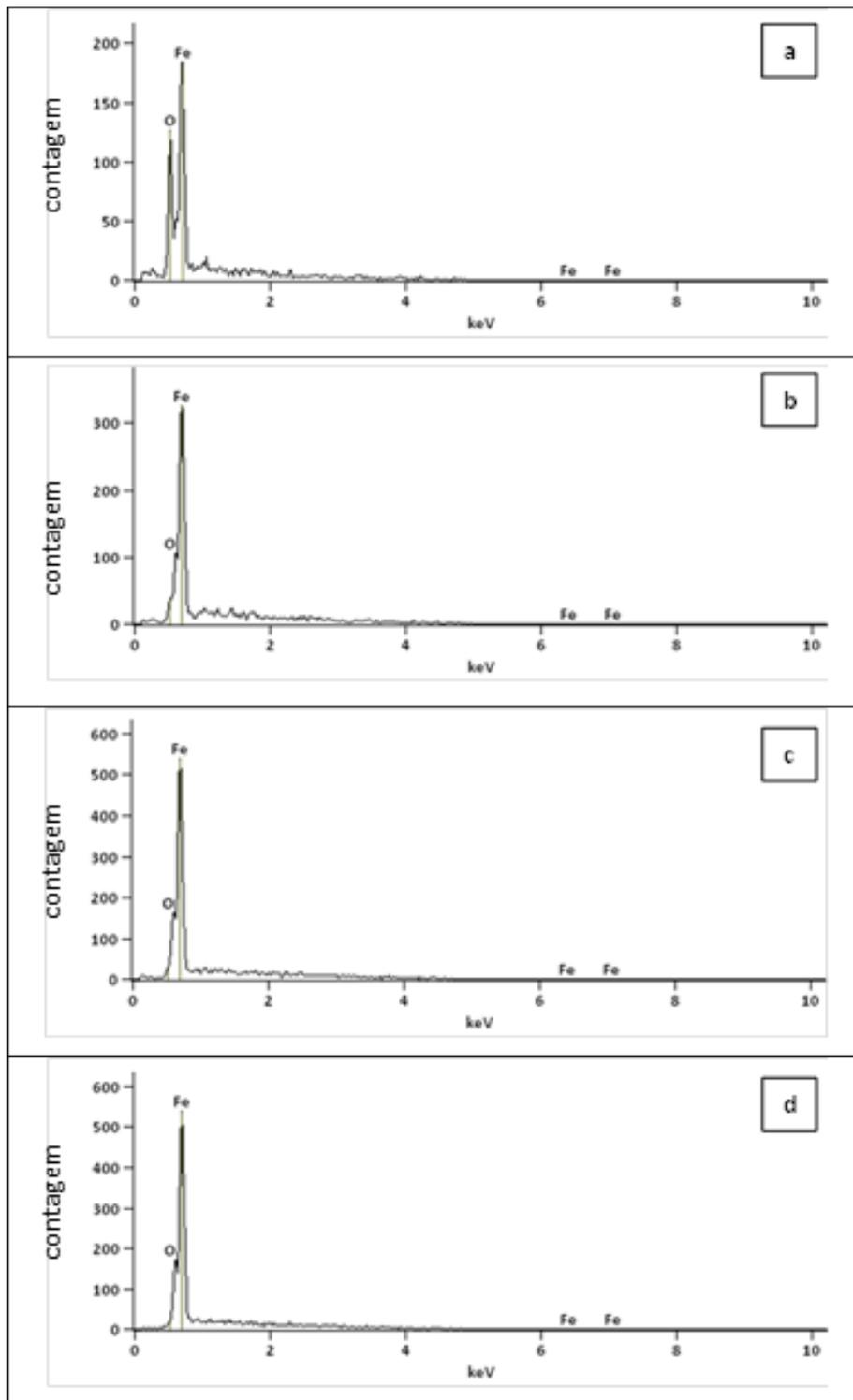


Figura 34 - Espectros EDS da amostra referência do aço AISI 1004 sem imersão nos LIs (a) e após 2 semanas de imersão nos LIs: 2-HEAF (b), 2-HEAA (c) 2-HEAPr (d)

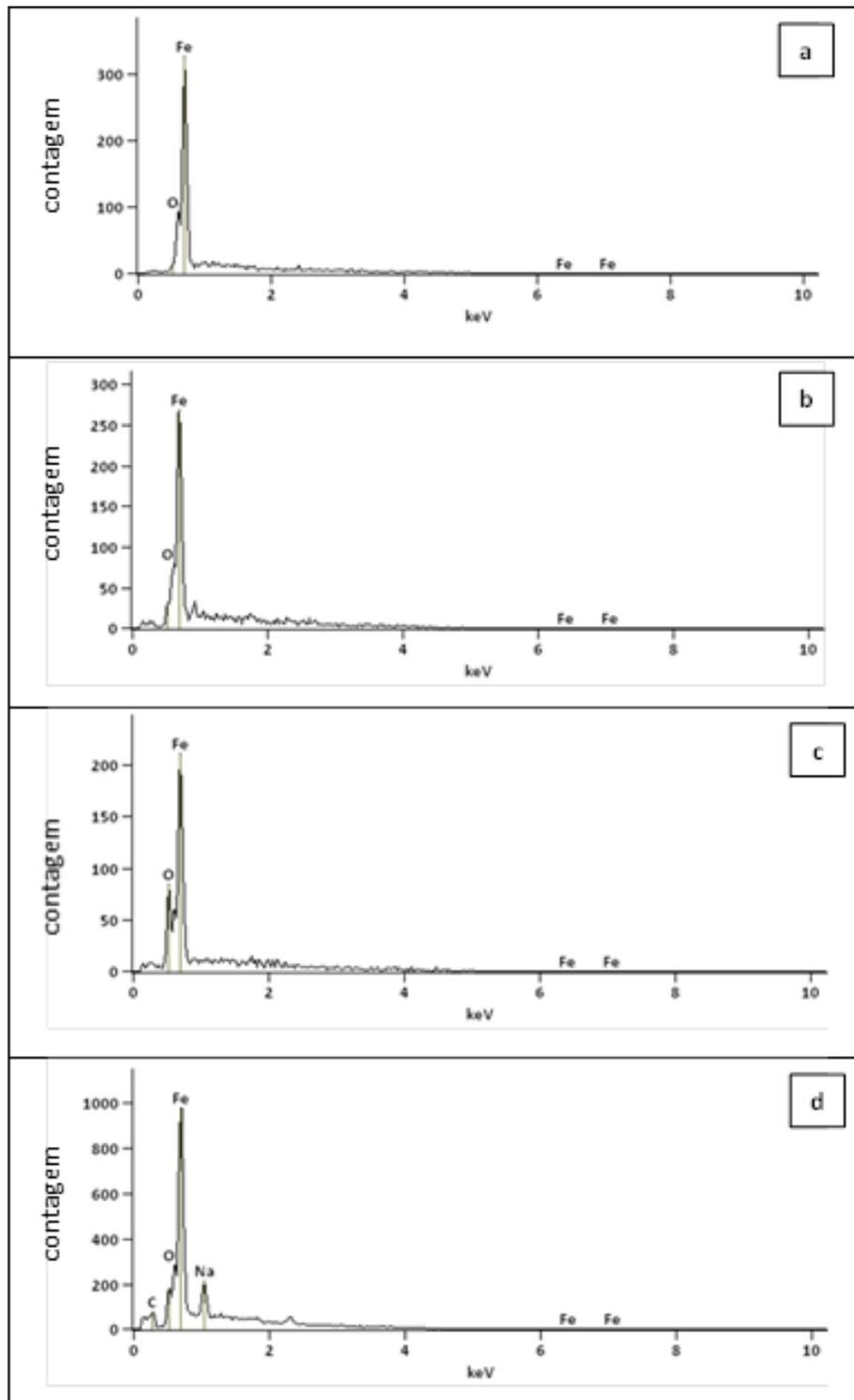


Figura 35 - Espectros EDS do aço AISI 1004 após 2 semanas de imersão nos LIs: 2-HEABu (a) 2-HEAPe (b) 2-HEAHx (c) e NaOH (d)

5.4. Caracterização química

5.4.1. Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho foi utilizada para identificar as estruturas químicas presentes, bem como, para verificar se houve um processo corrosivo e/ou passivo, na superfície do aço AISI 1004 em contato com o LIP e caracterizar se ocorreu alguma mudança no eletrólito orgânico.

Os espectros de FTIR dos LIPs e sobre o aço AISI 1004 após duas semanas de imersão nos LIs estudados foram caracterizados entre 500 e 4500 cm^{-1} , e estão identificados na Figura 36 e Figura 37, respectivamente.

As curvas foram deslocadas para que cada uma possa ser vista de forma independente das demais.

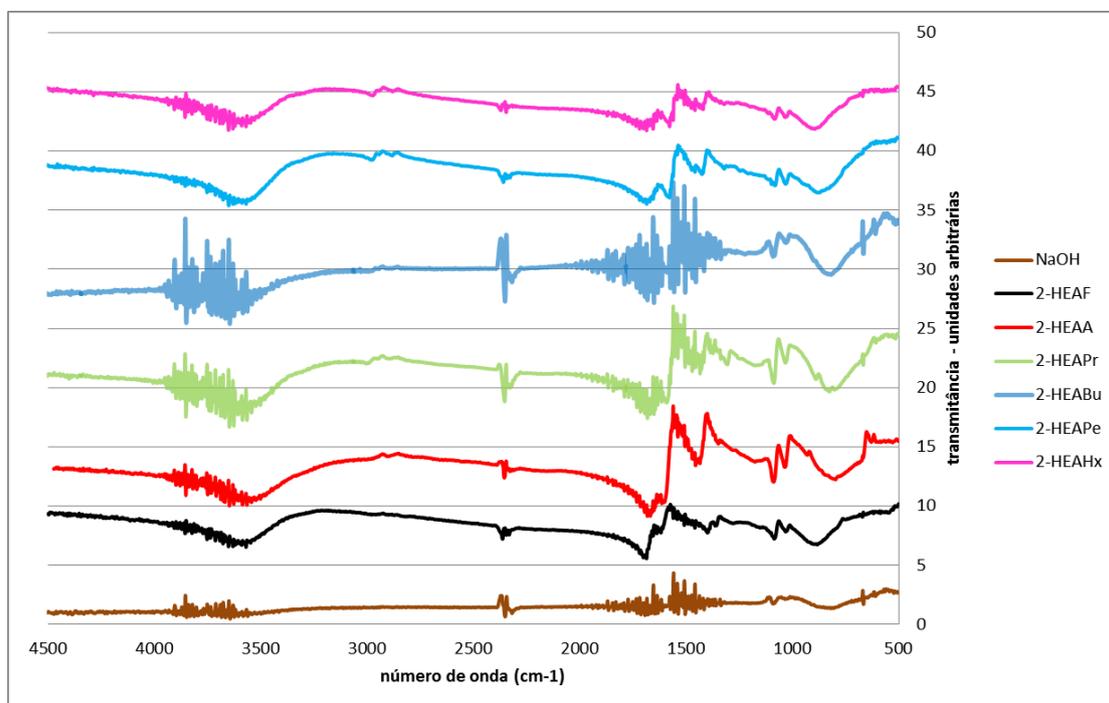


Figura 36 – Espectro FTIR dos LIPs sintetizados

Tabela 7 - Bandas IR identificáveis no espectro da figura 54

Nº de onda da banda (cm ⁻¹)	Atribuição da banda a ligação
870	OH
1050	C-N (amina alifática)
1380	C-H (metil)
1440	C-N, CH ₃
1580	C=O (amino ácido)
1700	C=O (ácido saturado)
2880	N-C-H, CH ₃
2980	CH ₃ , N-H amina secundária
3440	O-H (ácido carboxílico)

Na Figura 36 observa-se a presença de água adsorvida em algumas amostras, especialmente no 2-HEAPr e 2-HEABu, identificada pelo ruído intenso na faixa de 3500-4000 cm⁻¹ e próximo a 1400-2000 cm⁻¹.

Conforme os dados da Tabela 7 nota-se que os picos observados revelaram que os Líquidos Iônicos do LAPEC, apresentam a estrutura esperada,.

Os valores em nº de onda encontrados dos picos representam as ligações químicas esperadas da teoria para os LIs aqui trabalhados

Esta etapa de pesquisa é muito importante para que se tenha a segurança que os eletrólitos utilizados nos ensaios eletroquímicos eram realmente os LIs indicados.

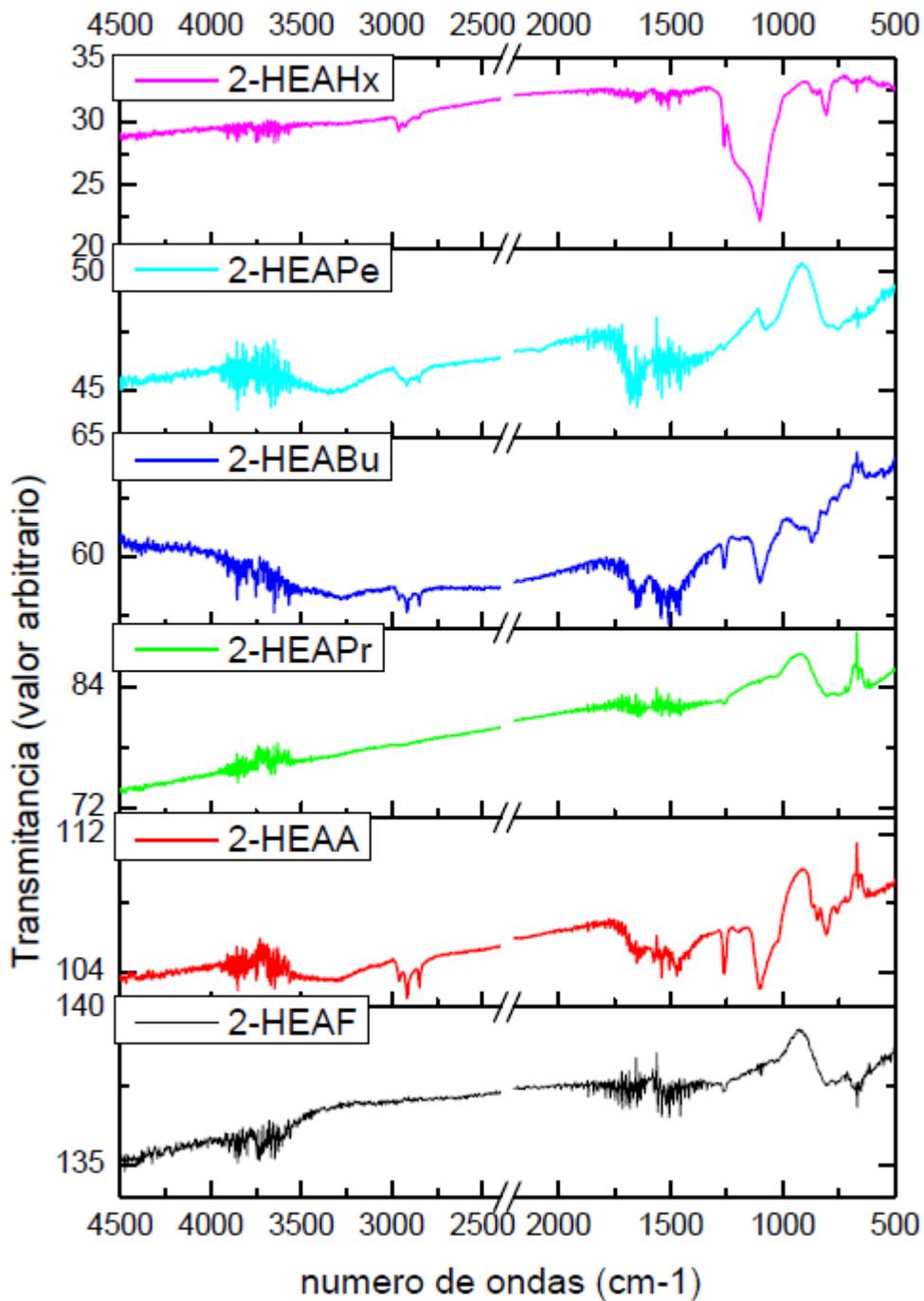


Figura 37 - espectros de FTIR dos LIPs sintetizados sobre o aço AISI 1004 após 2 semanas de imersão

As medidas são feitas descontando a amostra do aço AISI 1004 como background. A região entre 2400 e 2200 cm^{-1} foi descartada por estar representando somente a contaminação de CO_2 do ambiente.

Na Figura 37, observam-se após a ampliação do espectro de cada LI, os seguintes picos e atribuição de bandas indicados na Tabela 8.

Tabela 8 - Bandas IR identificáveis no espectro da figura 55

Nº de onda da banda (cm ⁻¹)	Atribuição da banda a ligação
870	OH
1090	C-N (amina alifática), -C-O- (ácido carboxílico)
1260	-C-O-
1640	-C-O- (carbonila), N-H
2360	CO ₂
2925	CH (alcano)
3300	OH (ácido carboxílico), -R ₂ NH (amina secundária)

Dentre dos valores obtidos, as amostras que tiveram contato com os líquidos 2-HEAA, 2-HEABu e 2-HEAPe apresentaram todos os picos que caracterizam os LIs, indicando assim que nas suas superfícies o que ocorreu foi a adsorção destes elementos orgânicos. As demais amostras apresentaram alguns picos que indicam ligações que estão presentes nos respectivos LIs, como as apresentadas na Tabela 8. Os grupos de picos que poderiam caracterizar algum óxido, como os que representam os compostos FeO, Fe₂O₃ e Fe₃O₄, não estavam presentes, ou estavam incompletos. Como exemplo, para existir a hematita (Fe₃O₄), há a necessidade da visualização da ligação Fe-O com banda característica de estiramento em 880 cm⁻¹, como mencionado na Tabela 2.

5.4.2. Espectroscopia Raman

As figuras 38-43 apresentam os espectros Raman obtidos para as amostras das áreas onde o aço AISI 1004 após as duas semanas de imersão esteve em contato com cada LIPs estudado. Para efeito de comparação, leituras em separado foram realizadas em uma amostra da superfície de um aço AISI 1004 limpo e em uma alíquota de cada LIP separadamente, e depois relacionadas em gráficos, conforme cada respectivo LIP. As linhas finas e intensas são espúrias.

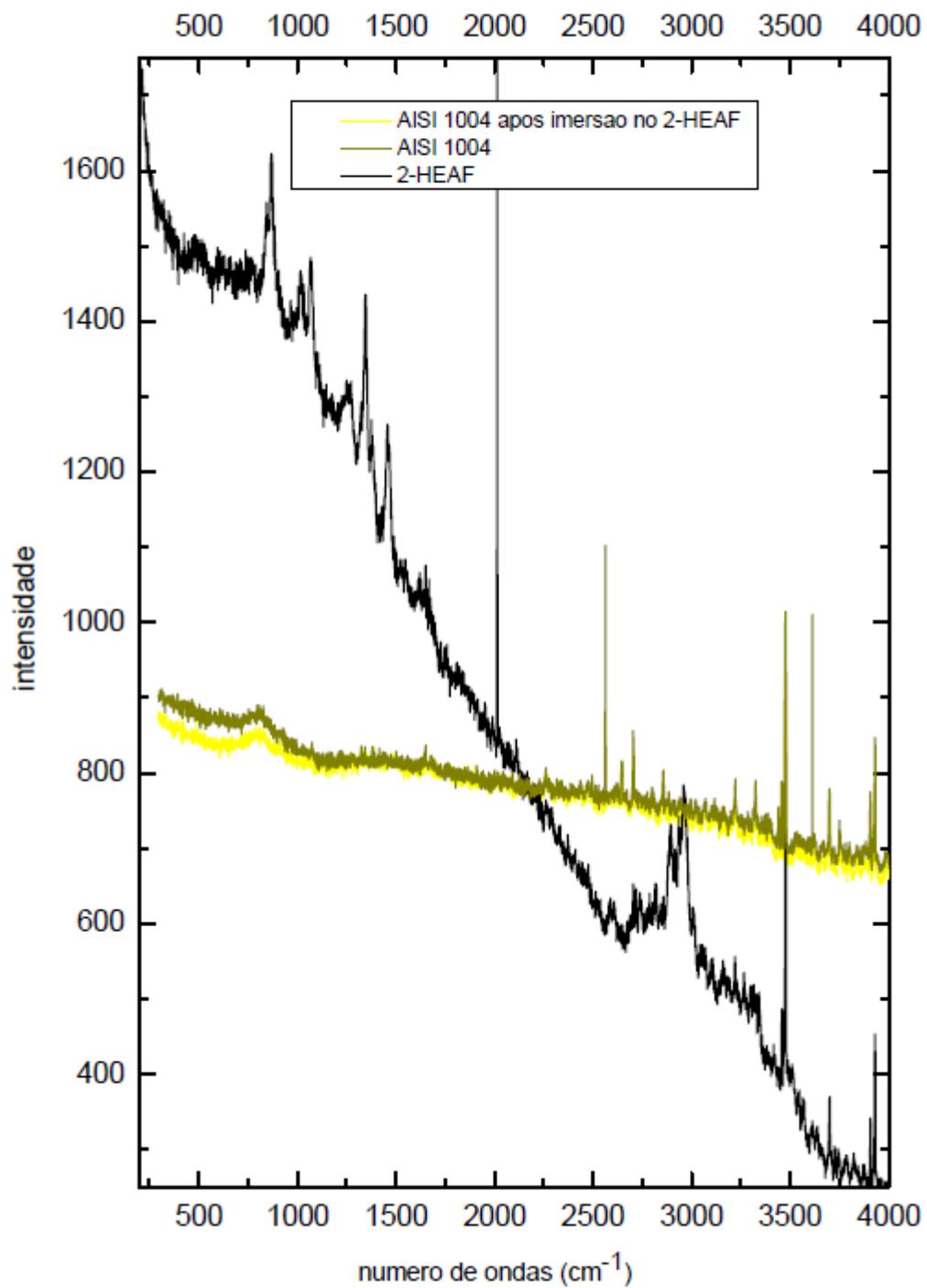


Figura 38 - espectros Raman do LI 2-HEAF: o LI sintetizado e a interação deste com o aço AISI 1004

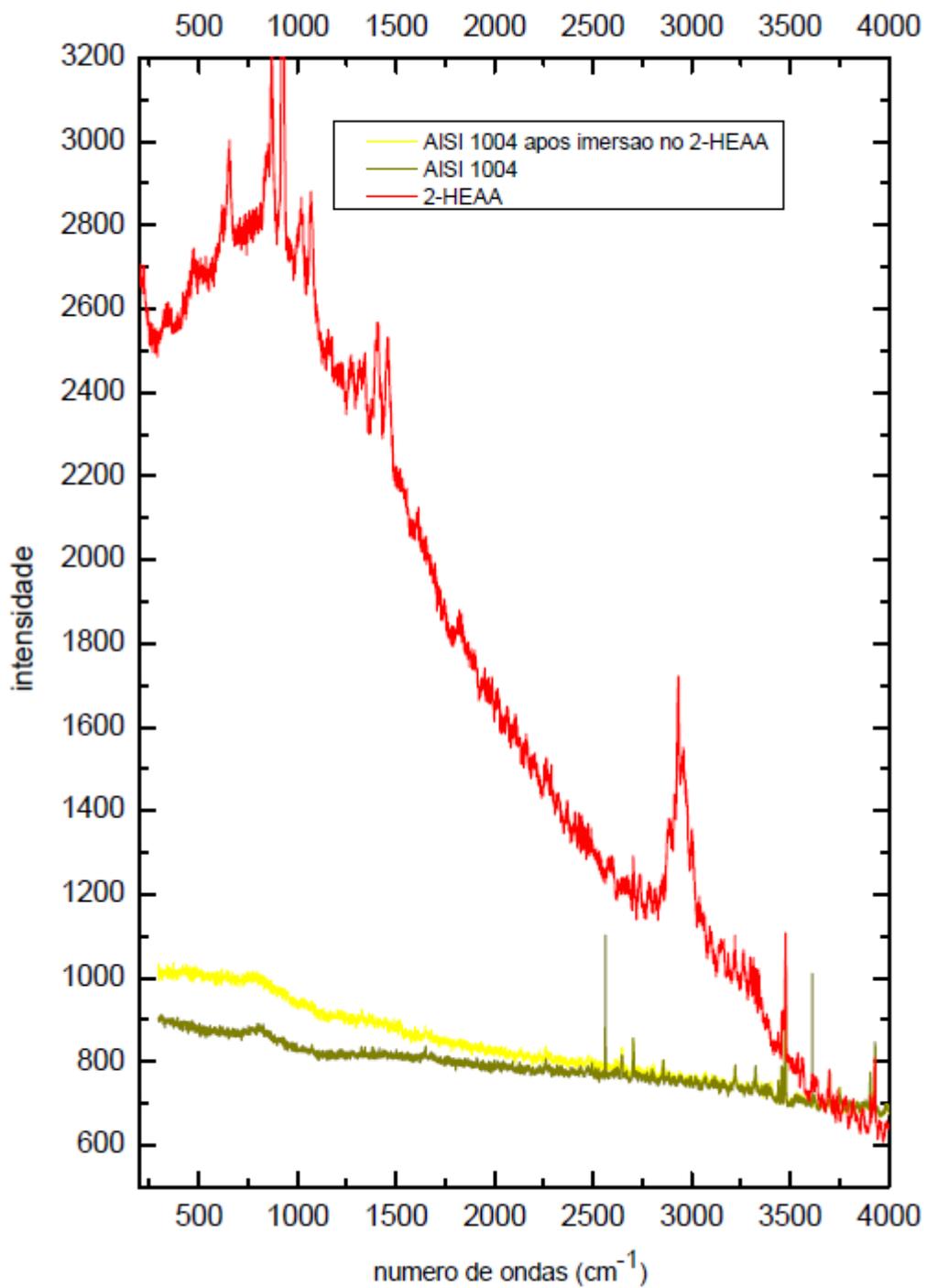


Figura 39 - espectros Raman do LI 2-HEAA: o LI sintetizado e a interação deste com o aço AISI 1004

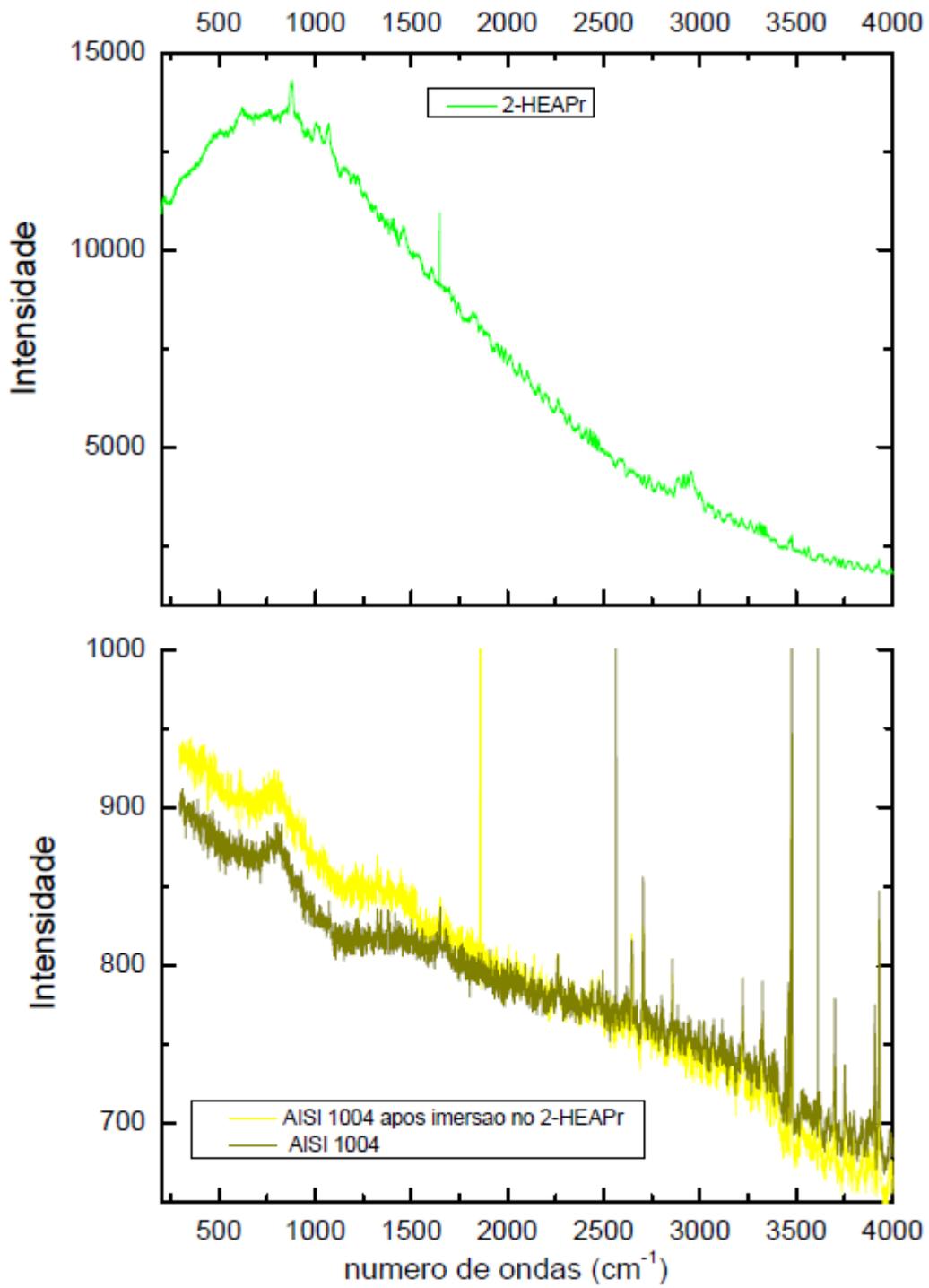


Figura 40 - espectros Raman do LI 2-HEAPr: o LI sintetizado e a interação deste com o aço AISI 1004

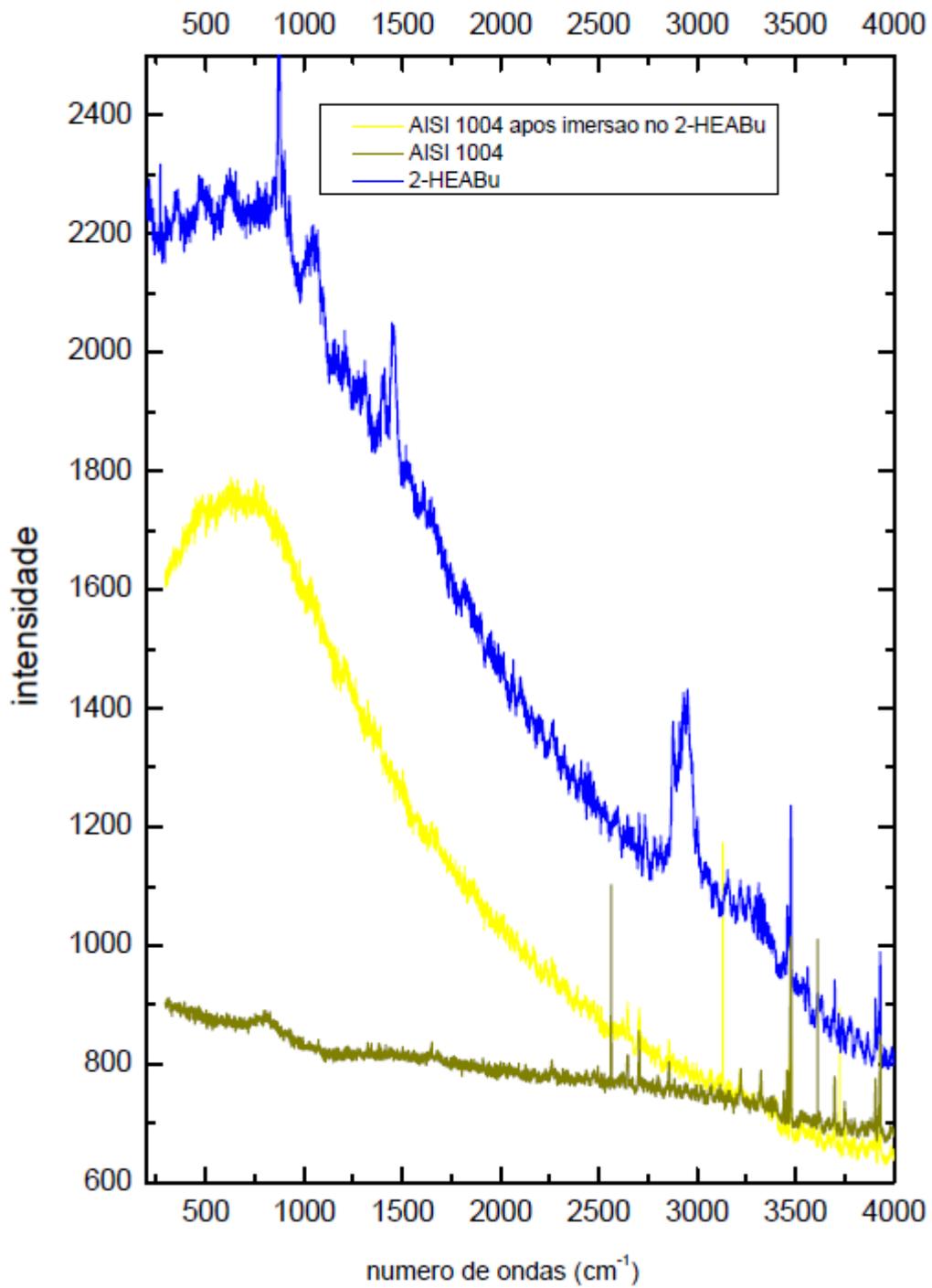


Figura 41 - espectros Raman do LI 2-HEABu: o LI sintetizado e a interação deste com o aço AISI 1004

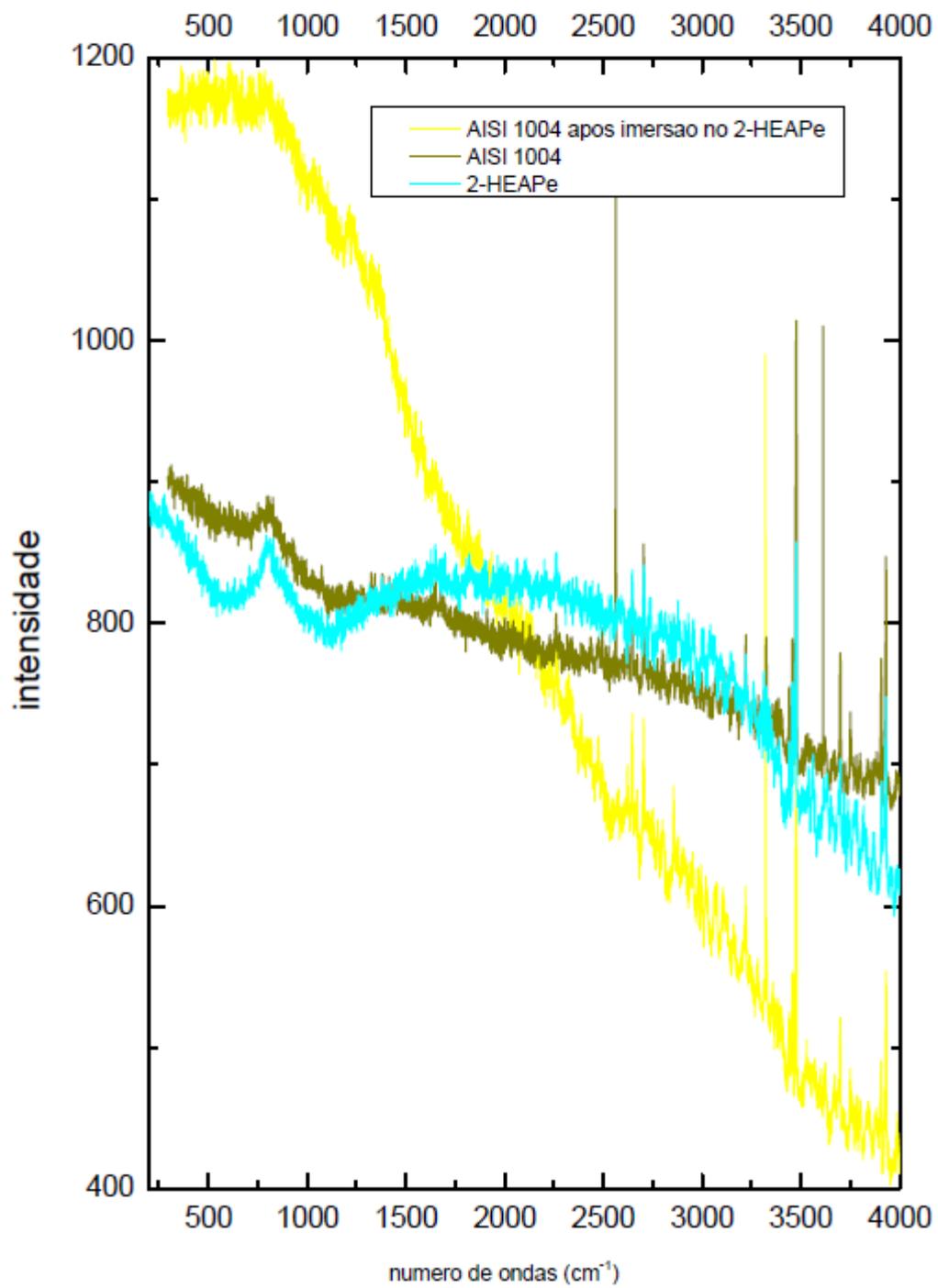


Figura 42 - espectros Raman do LI 2-HEAPe: o LI sintetizado e a interação deste com o aço AISI 1004

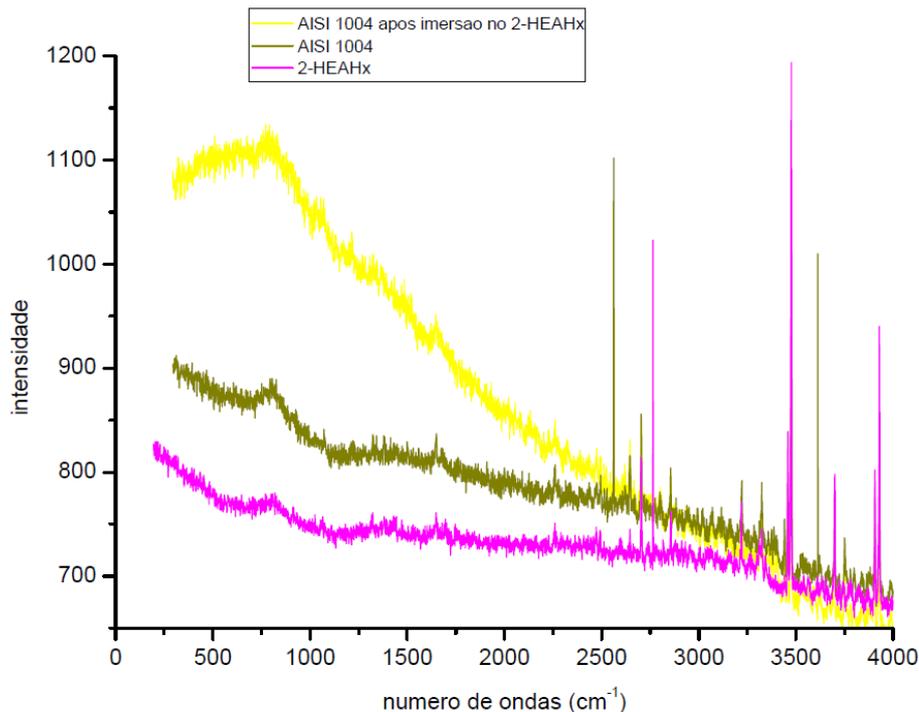


Figura 43 - espectros Raman do LI 2-HEAHx: o LI sintetizado e a interação deste com o aço AISI 1004

A amostra referência do aço AISI 1004 apresentou picos em 807 e 1610 cm^{-1} .

Observa-se um pequeno aumento na luminescência, intensidade da luz espalhada, para a maioria dos LIPs em contato com o aço AISI 1004.

A luminescência é um indício de que algo ocorreu na estrutura dos LIPs: sem interagir com o aço, eles tem um espectro pouco luminescente, com alguns picos fracos. Depois de interagirem, tornam-se luminescentes (criação de centros de espalhamento - defeitos).

Não é possível afirmar, entretanto, se a interação deu-se no LIP, ou na superfície do aço.

A amostra que apresentou redução na luminescência após as duas semanas de imersão foi o 2-HEAF, indicando que este LI não interagiu com o aço.

Já para o aço imerso duas semanas no LI 2-HEABu observou-se a maior luminescência entre todos os estudados, indicando que este LI interagiu mais com o aço.

O resultado obtido para o LI 2-HEABu reforça o resultado obtido nos ensaios de imersão, onde foi observada a formação de uma camada adsorvida mais efetiva para esse LI sobre o aço.

De um modo geral, os resultados de baixa intensidade indicam que não houve praticamente nenhuma alteração na superfície do aço após a interação com os LIPs.

Uma possível causa para estas baixas intensidades de resposta desta técnica pode ser explicada por uma quantidade insuficiente de LIP adsorvido na superfície metálica.

A inexistência de picos novos nos resultados do contato LIP com o aço AISI 1004 (além dos que pertencem a chapa de aço e ao LIP exclusivamente) pode refletir que este contato não gera nenhum produto novo.

6. CONCLUSÃO

O pH dos LIPs, tomando como comparativo os valores controlados em uma torre de destilação petroquímica, está numa faixa que garantiria a proteção contra corrosão do aço AISI 1004.

Para a condutividade, no geral, todos os LIPs estudados neste trabalho alcançaram o limite mínimo que os caracterize como condutores iônicos. Estes LIPs estão numa mesma ordem de grandeza, o que indica que todos são muito similares.

Entre os LIPs estudados o 2-HEAF apresentou a menor molhabilidade e o 2-HEAHx a maior, indicando a influência do tamanho da cadeia. Esse resultado também indica a maior tendência da superfície se deixar molhar pelo 2-HEAHx.

Contudo, a partir dos ensaios eletroquímicos pode-se observar a menor corrosividade para o LIP 2-HEABu o qual apresentou uma camada de adsorção com efeito mais eficaz como barreira comparativamente aos demais LIPs estudados, os quais apresentaram uma camada de adsorção, aparentemente mais permeável, através da qual a água continuou permeando e promovendo a corrosão do substrato.

Os resultados obtidos por Raman mostraram que o aço imerso duas semanas no LIP 2-HEABu apresentou maior luminescência comparativamente a todos os demais LIPs estudados, indicando que este LI interagiu mais com o aço.

O LIP 2-HEAHx, foi aquele que apresentou-se mais permeável, ou seja, com menor propriedade de barreira e conseqüentemente, foi o sistema que apresentou comportamento mais corrosivo, ainda que de modo geral nenhuma alteração importante da superfície do aço tenha sido observada nesses casos, por microscopia óptica, microscopia eletrônica, ou ainda por infravermelho.

Embora, alguns autores tenham observado uma dependência da passivação, ou seja, do caráter corrosivo do LIP em função do tamanho da cadeia, no presente estudo, para os LIPs analisados não foi possível fazer essa relação direta.

Além do tamanho da cadeia outras características do LIP parecem influenciar na passivação, principalmente o que diz respeito a estabilidade e a eficiência como barreira da camada adsorvida do LIP sobre o substrato metálico.

O comportamento do LIP 2-HEAA, verificado pelos resultados fora da ordem que os demais LIPs apresentaram – levando em conta o número de carbonos no ânion – além de aspectos da própria molécula, é possível que tenha sofrido a influência da diferença de concentração de água que este LI teve em relação aos demais na finalização do processo de saturação e equalização em água.

De um modo geral os resultados obtidos nesse trabalho, principalmente relacionados com a formação de produto de corrosão e alteração da morfologia da superfície indicam que estes LIPs, dentro das condições testadas, em contato com o aço AISI 1004 não provocam uma degradação significativa do substrato metálico, o que permitiria o emprego destes líquidos iônicos em um equipamento industrial, como por exemplo, uma torre de destilação petroquímica.

Contudo uma análise mais detalhada considerando a constituição do meio deverá ser considerada no estudo neste caso.

7. TRABALHOS FUTUROS

Pendências para a Continuação desta Pesquisa

- Mais estudos são necessários para que se verifique que os fenômenos das frequências encontrados nas análises de EIE não possam ser reversíveis ao longo de um maior tempo de contato metal/LIP;
- Realizar medidas de impedância eletroquímica em CO₂;
- Após cada sequência de testes eletroquímicos, guardar este eletrólito para análises químicas onde se analisem quais são os produtos de corrosão e para estudos do melhor processo para recuperação destes LIPs para reutilização;
- Caracterizado um filme de LIP formado sobre a superfície do aço como protetor, é preciso trabalhar para que seja possível cobrir qualquer porosidade desta película (diminuindo as superfícies expostas comparadas com a superfície do aço e, portanto, menos áreas para serem corroídas).
- É necessário estudar em uma célula adaptada a interação metal/LIP/hidrocarbonetos, principalmente a temperatura e pressão de uma torre que hoje opera com NaOH;
- E, principalmente, conhecer se é dentro destas faixas de temperatura que melhor trabalhará o processo de adsorção de gases ácidos, CO₂ e H₂S, ou se é necessário alterações que forcem o sistema para um lado mais propício a corrosão.
- Em uma torre de destilação de absorção de gases ácidos, caso decida-se por uma atuação de maior precaução quanto a possibilidade de o LIP empregado ficar degradado e perder o seu perfil protetor, é possível deixar um alinhamento de produto anti-corrosivo em reserva, alinhá-lo ao processo somente quando algum sintoma de degradação do LIP for sentido, o que pode ser realizado por uma coleta de amostra do LIP do processo e análise química em laboratório (IR, Raman, DSC, etc...).

- Análises como polarização potenciodinâmica, espectroscopia de fotoelétron e difração de raios-x serão importantes para reconhecimento de alguma fase de um possível óxido formado.

8. TRABALHOS PUBLICADOS

Artigo completo publicado em periódico

R. F. Santos, T. Falcade, L. M. Antonini, M. R. Vega, S. Mattedi, M. Iglesias, C. F. Malfatti. “Corrosión de líquidos iónicos (LI) sobre acero al carbón A285”, DYNA (Medellín), v. 81, p. 122-128, 2014.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

R. F. Santos, T. Falcade, L. M. Antonini, S. Mattedi, M. Iglesias, C. F. Malfatti. “Estudo da corrosividade de líquidos iônicos em aço carbono A 285”, INTERCORR 2012, 14 a 18 de maio de 2012, Salvador – Bahia.

R. F. Santos, T. Falcade, M. R. Vega, S. Mattedi, M. Iglesias, C. F. Malfatti. “Electrochemical study of AISI 1004 steel in protic ionic liquids: Influence of carbon chain”, EUROCORR 2013 - European Corrosion Congress, 1 a 5 de setembro de 2013. Lisboa – Portugal.

9. BIBLIOGRAFIA

- [1] S. Mattedi, P. J. Carvalho, J. A. P. Coutinho, V. H. Alvarez, and M. Iglesias, "High pressure CO₂ solubility in N-methyl-2-hydroxyethylammonium protic ionic liquids", *J. Supercrit. Fluids*, vol. 56, n^o. 3, pp. 224–230, Apr. 2011.
- [2] M. Iglesias, A. Torres, R. Gonzalez-Olmos, and D. Salvatierra, "Effect of temperature on mixing thermodynamics of a new ionic liquid: 2-Hydroxyethylammonium formate (2-HEAF) + short hydroxylic solvents", *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 40, n^o. 1, pp. 119–133, Jan. 2008.
- [3] V. H. Alvarez, S. Mattedi, M. Martin-Pastor, M. Aznar, and M. Iglesias, "Thermophysical properties of binary mixtures of ionic liquid 2-hydroxyethylammonium acetate + (water, methanol, or ethanol)", *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 43, n^o. 7, pp. 997–1010, Jul. 2011.
- [4] A. Matic, H. M. J. C. Pitawala, J. K. K. Per Jacobsson, and P. Johansson, "Phase behaviour, transport properties and coordination in Li-salt doped ionic liquids", presented at the **International Conference on Ionic Liquids for Electrochemical Devices ILED-2 2010**, Rome, Italy.
- [5] L. Oliveira, N. M. José, J. Boaventura, M. Iglesias, and S. Mattedi, "Proton Conducting Polymer Membrane Using The Ionic Liquid 2-Hydroxyethylammonium Lactate For Ethanol Fuel Cells", **International Congress On Advances In Applied Physics And Materials Science**, pp. 149–153, 2011.
- [6] J. F. Brennecke, R. D. Rogers, and D. of I. and E. C., American Chemical Society (ACS) national meeting, Symposium "Ionic Liquids: Not Just Solvents Anymore or Ionic Liquids: Parallel Futures" American Chemical Society, *Ionic liquids IV: not just solvents anymore; [key papers presented at the American Chemical Society (ACS) national meeting symposium "Ionic Liquids: Not Just Solvents Anymore or Ionic Liquids: Parallel Futures", held at the 231st ACS national meeting in Atlanta, Georgia, March 26 - 30, 2006]*. Washington, DC: American Chemical Soc., 2007.
- [7] S. P. Ong and G. Ceder, "Investigation of the Effect of Functional Group Substitutions on the Gas-Phase Electron Affinities and Ionization Energies of Room-Temperature Ionic Liquids Ions using Density Functional Theory", *Electrochimica Acta*, vol. 55, n^o. 11, pp. 3804–3811, Apr. 2010.
- [8] G. Laus, G. Bentivoglio, H. Schottenberger, V. Kahlenberg, H. Kopacka, T. Röder, and H. Sixta, "*Ionic liquids: current developments, potential and drawbacks for industrial applications*", pp. 71–85, 2005.
- [9] S. V. Dzyuba and R. A. Bartsch, "Efficient Synthesis of 1-Alkyl(aralkyl)-3-methyl(ethyl)imidazolium Halides: Precursors for Room Temperature Ionic Liquids", *J. Heterocycl. Chem.*, pp. 265-268, 2001.
- [10] Ionic Liquids – Wikipedia, http://en.wikipedia.org/wiki/Ionic_liquid (13/09/11).
- [11] V. P. Natalia and R. S. Kenneth, "Applications of ionic liquids in the chemical industry", *Chem. Soc. Rev.*, n^o. 37, pp. 123–150, 2008.
- [12] Y. Li, C. Huang, B. Chen, Z. Liu, and J. Zhang, "Desulfurization of gasoline by extraction with new ionic liquids", *Energy Fuels*, pp. 1862–1864, 2004.
- [13] M. Freemantle, "Ionic liquids make splash in industry", *Chem. Eng. News*, n^o. 83, pp. 33–38, 2005.

- [14] H. Zhang, J. Z. Wu, and J. He, “1-Allyl-3-methylimidazolium chloride room temperature ionic liquid: A new and powerful nonderivatizing solvent for cellulose”, *Macromolecules*, pp. 8272–8277, 2005.
- [15] A. Noda, M. A. B. H. Susan, K. Kudo, S. Mitsushima, K. Hayamizu, and M. Watanabe, “Brønsted Acid–Base Ionic Liquids as Proton-Conducting Nonaqueous Electrolytes”, *J. Phys. Chem. B*, pp. 4024–4033, 2003.
- [16] K. Nakashima, F. Kubota, T. Maruyama, and M. Goto, “Feasibility of ionic liquids as alternative separation media for industrial solvent extraction processes”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, pp. 4368 – 4372, 2005.
- [17] B. Wu, R. G. Reddy, and R. D. Rogers, “Solar Energy: The Power to Choose”, presented at the **Proc. Solar Forum 2001**, 2001.
- [18] R. Kato and J. Gmehling, “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.*, pp. 226, 37–44, 2004.
- [19] N. Bicak, “A new ionic liquid: 2-hydroxyethylammonium formate”, *J. Mol. Liq.*, pp. 116, 15–18, 2005.
- [20] T. L. Greaves, A. Weerawardena, C. Fong, I. Krodzewska, and C. Drummong, “Protic ionic liquids: solvents with tunable phase behavior and physicochemical properties,” *J. Phys. Chem.*, pp. 110, 22479–22487, 2006.
- [21] I. Cota, R. Gonzalez-Olmos, M. Iglesias, and F. Medina, “New short aliphatic chain ionic liquids: synthesis, physical properties, and catalytic activity in aldol condensations”, *J. Phys. Chem.*, pp. 111, 12468–12477, 2007.
- [22] M. Iglesias, R. Garcia, R. Gonzalez-Olmos, D. Salvatierra, and S. Mattedi, “Synthesis and influence of temperature on thermodynamic properties of new ionic liquids”, *Ist Int. Congr. Green Process Eng. GPE 2007 Toulouse Fr.*, Apr. 2007.
- [23] V. H. Álvarez, N. Dosil, R. Gonzalez-Cabaleiro, S. Mattedi, M. Martin-Pastor, M. Iglesias, and J. M. Navaza, “Brønsted Ionic Liquids for Sustainable Processes: Synthesis and Physical Properties”, *J. Chem. Eng. Data*, vol. 55, n^o. 2, pp. 625–632, Feb. 2010.
- [24] M. D. Bermúdez Olivares, A. E. Jiménez Ballesta, and J. Sanes Molina, “*Líquidos iónicos próticos*”, 2012.
- [25] L. Oliveira, M. Iglesias, S. Mattedi, and J. Boaventura, “Síntese e caracterização de novos líquidos iônicos”, in *19^o CBECiMat*, 2010.
- [26] F. C. Marincola, C. Piras, A. Lai, P. D’Angelo, and A. Triolo, “A multinuclear NMR investigation of aqueous solutions of N,N’-Dialkylimidazolium ionic liquids,” presented at the International Conference on Ionic Liquids for Electrochemical Devices ILED-2, Italy, 2010.
- [27] U. Rammelt, S. Köhler, and G. Reinhard, “EIS characterization of the inhibition of mild steel corrosion with carboxylates in neutral aqueous solution”, *Electrochimica Acta*, vol. 53, n^o. 23, pp. 6968–6972, Oct. 2008.
- [28] M. G. Bogdanov, B. Iliev, and W. Kantlehner, “The residual volume approach II: Simple prediction of ionic conductivity of ionic liquids”, *Z. Für Naturforschung B, J. Chem. Sci.*, vol. 64, n^o. 6, p. 756, 2009.
- [29] L. M. C. de Oliveira, “**Síntese e caracterização de novos eletrólitos a base de líquidos iônicos para aplicação em pilha a combustível de membrana de troca protônica**”, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.
- [30] E. Cuara-Díaz, R. Ortega-Borges, G. Trejo-Córdova, Y. Meas, G. M. Brissard, A. Laszia, and S. Delpech, “Influence of the chemical composition on the

- conductivity, viscosity and electrochemical behavior of carboxylate-based ionic liquids”, *Electrochem. Soc.*, n.º. 216th ECS Meeting.
- [31] X. Yuan, S. Zhang, and X. Lu, “Hydroxyl ammonium ionic liquids: Synthesis, properties and Solubility of SO₂”, *J. Chem. Eng.*, p. 1150, 2007.
- [32] B. Copesul, *Manual de Operação da Área 13 Unidade Criogênica. Apostila de Treinamento Interno*. Triunfo, 2005.
- [33] ASTM and SAE-AMS Standards and Specifications for Stainless Steel.
- [34] Y.-S. Liu and G.-B. Pan, “Ionic liquids for the future electrochemical applications”, *Ion. Liq. Appl. Perspect.*, pp. 627–42, 2011.
- [35] J. D. C. B. Faccin, “**Avaliação das Fases Estacionárias para Fracionamento de Compostos Ácidos Presentes no Petróleo**”, Universidade Tiradentes – Unit, Aracajú, SE – Brasil, 2011.
- [36] S. Mishra and et al, “Development of a Predictive Model for Activation-Controlled Corrosion of steel in Solutions Containing Carbon Dioxide”, *Corrosion*, vol. 53, n.º. 11, pp. 852–859, 1997.
- [37] Y. J. Kinsella, Y. J. Tan, and S. Bailey, “Electrochemical Impedance Spectroscopy and Surface Characterization Techniques to Study Carbon Dioxide Corrosion Product Scales”, *Corrosion*, vol. 54, n.º. 10, pp. 835–842, 1998.
- [38] W. Durnie and et al, “Harmonic Analysis of Carbon Dioxide Corrosion”, *Corros. Sci.*, n.º. 44, pp. 1213–1221, 2002.
- [39] J. L. Mora-Mendoza and S. Turgoose, “Fe₃C Influence on the Corrosion Rate of Mild Steel in Aqueous CO₂ Systems under Turbulent Flow Conditions”, *Corros. Sci.*, n.º. 44, pp. 1223–1246, 2002.
- [40] C. de Waard and D. E. Milliams, “Carbonic Acid Corrosion of Steel”, *Corrosion*, vol. 31, n.º. 5, pp. 177–181, 1975.
- [41] M. B. Kermani and A. Morshed, “Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production”, *Corrosion*, vol. 59, n.º. 8, pp. 659–683, 2003.
- [42] S. Netic and L. Lunde, “Carbon Dioxide Corrosion of Carbon Steel in Two-Phase Flow”, *Corrosion*, vol. 50, n.º. 9, pp. 717–727, 1994.
- [43] Lapec, “*Apresentação Curso de Aperfeiçoamento para Operadores em Distribuição de Gás*”, Ufrgs, Porto Alegre, 15/07/2011.
- [44] J. L. Crolet, N. Thevenot, and S. Netic, Role of Conductive Corrosion Products in the Protectiveness of Corrosion Layers, *Corrosion*, vol. 54, 3 vols. 1998.
- [45] M. Bermúdez, A. Jiménez, and G. Martínez-Nicolás, *Appl. Surf. Sci.*, n.º. 253, p. 7295, 2007.
- [46] B. Garcia and M. Armand, *J. Power Sources*, n.º. 132, p. 206, 2004.
- [47] J. Leys, M. Wubbenshorst, C. P. Menon, R. Rajesh, J. Thoen, C. Glorieux, P. Nockemann, B. Thijs, K. Binnemans, and S. Longuemart, *J. Chem. Phys.*, n.º. 128, 2008.
- [48] F. Trombeta, “**Eletrólitos à base de Líquido Iônico Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio para aplicação em capacitores eletrolíticos de alumínio**”, UFRGS, Porto Alegre, 2010.
- [49] M. F. Arenas and R. G. Reddy, “Corrosion of steel in ionic liquids”, *J. Min. Metall. Sect. B Metall.*, vol. 39, n.º. 1–2, pp. 81–91, 2003.
- [50] P. H. Rieger, *Electrochemistry*. New Jersey: Prentice-Hall, Inc., A Division of Simon & Schuster, Englewood Cliffs, 1987.
- [51] D. D. MacDonald, *Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy in Electrochemistry and Corrosion Science. Techniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes*. Toronto: Varma, R. and Selman, J.R., 1991.

- [52] J. Jossinet, J. A. McLaughlin, and D. Macken, *The linear and non-linear electrical properties of the electrode-electrolyte interface*. **Biosensors & Bioelectronics**. 1995.
- [53] M. Moussavi, E. T. Schwan, and H. H. Sun, *Harmonic distortion caused by electrode polarisation*. **Med. & Biol. Eng. & Comput.** 1994.
- [54] G. Reinhard, M. Radtke, and U. Rammelt, "Corrosion Science 33", **Corros. Sci.**, p. 307, 1992.
- [55] J. Benavente and E. Rodríguez-Castellón, "Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) to the Characterization of RTILs for Electrochemical Applications."
- [56] E. da C. Rios, "**Estudo da Corrosão do aço AISI 1020 em meio de petróleo**", UFSCar, São Carlos, 2011.
- [57] M. C. S. Silva, "**Correlação entre impedância eletroquímica e propriedades de revestimentos orgânicos**," Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.
- [58] R. M. Silverstein, G. C. Bassler, and T. C. Morrill, **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Rio de Janeiro, RJ: Editora Guanabara Koogan S.A., 1979.
- [59] T. W. G. Solomons and B. F. Craig, **Organic chemistry**, 10th ed. United States of America, 2005.
- [60] A. S. F. T. A. M. ASTM, **Standard Specification for Pressure Vessel Plates, Carbon Steel, Low - and Intermediate – Tensile Strength**. 2007.
- [61] A. R. SANTOS, "**Efeito da oxidação anódica de titânio comercialmente puro revestido ou não com fibronectina na interface osteoblastos humanos-superfície de titânio**", Tese de Doutorado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2008.
- [62] E. Burkarter, "**Construção de imagens por padrões hidrofóbico/hidrofílico**", Dissertação de Mestrado em Ciências, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2006.
- [63] N. J. Shirtcliffe, G. McHale, M. I. Newton, and S. Atherton, **An introduction to superhydrophobicity**. *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 161.
- [64] P. Colombar, "Potential and Drawbacks of Raman (Micro) Spectrometry for the Understanding of Iron and Steel Corrosion", **New Trends Dev. Automot. Syst. Eng.**, 2011.
- [65] T. C. Coelho, "**Desenvolvimento de fluídos e filmes magnéticos a partir de óxidos de ferro para aplicações biomédicas**", Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2011.