

Tema A2a Materiales: Líquido iónico (LI)

Estudio electroquímico de un líquido ionico anfífilo sobre acero grado API

S. Valdez-Rodríguez^a, J.V. González-Sosa^b, S. Robles^c, M.I. Pech-Canul^d

^aUniversidad Nacional Autónoma de México-Instituto de Ciencias Físicas, Av. Universidad 1001, Cuernavaca, Morelos, México, 62210.

^bUniversidad Nacional Autónoma de México-Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados, Ed. Bernardo Quintana 2do piso, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, 04510, Ciudad de México, México.

^cUniversidad Autónoma del Estado de Morelos, Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Av. Universidad 1001, Cuernavaca, Morelos, México, 62210.

^dCentro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Saltillo, Av. Industria Metalúrgica No. 1062, Parque Industrial Ramos Arizpe, Coahuila, México, 25900.

*Autor contacto. S.Valdez-Rodríguez, svaldez@fis.unam.mx

RESUMEN

Los líquidos iónicos (LIs) basados en compuestos cíclicos demandan gran interés como solventes químicos en áreas como la catálisis, nanomateriales, separación de fases y ciencia de materiales. Dentro de los líquidos iónicos, los compuestos arílicos iónicos formados por el catión imidazolio destacan en aplicabilidad debido a su baja masa molar y alta estabilidad térmica y química. En este proyecto se estudia el [1-(2-aminoetil)-2-metil]-1,3-diazaciclopenta-2,4-dieno para determinar la utilidad de la dosis empleada así como su eficiencia ante la degradación química de un acero grado API. La técnica electroquímica utilizada para su evaluación ante la degradación superficial fue la resistencia a la polarización lineal, obteniendo las curvas de polarización y extrapolación de Tafel. Los resultados muestran una alta eficiencia del compuesto arílico previniendo la degradación electroquímica.

Palabras Clave: Líquidos iónicos, Sales Catiónicas, Degradación Electroquímica, Polarización Lineal, Acero.

ABSTRACT

The ionic liquids (ILs) based on cyclic compounds have been increasingly used as chemical solvents in topics as catalysis, nanomaterials, separation of phases and materials science. The aryl compounds of major interest are the cation imidazolium compounds. Due to their unique properties such as chemical stability at high temperature stability. One of the interesting applications of ionic liquids is inhibitor of corrosion. In this work, it has been studied the [1-(2-aminoethyl)-2-metil]-1,3-diazaciclopenta-2,4-dieno in order to describe the optimized reaction conditions for their protective effect on the surface of steel API grade

Keywords: Ionic liquids, Cationic salts, Electrochemical degradation, Lineal Polarization, Steel.

1. Introducción

Los líquidos iónicos son sales orgánicas formadas por componentes iónicos, particularmente por cationes orgánicos y aniones inorgánicos [1-3]. El arreglo atómico de los líquidos iónicos conforma estructuras cristalinas con bajas energías de red, razón por la que estas sales se hallan

en estado líquido a temperatura ambiente [3]. Los líquidos iónicos de mayor interés contienen a alguno de los cationes piridina, pirrolidina, fosfonio, amonio, sulfonio e imidazolio [4-6]. Una importante aplicación de los líquidos iónicos se presente en la industria química como solvente o como electrolito capaz de prevenir la degradación superficial de componentes metálicos susceptibles a la corrosión [7, 8].

Uno de los materiales con alto impacto de sufrir oxidación y deterioro son las estructuras ferrosas, un caso específico es el acero [9, 10]. En particular los aceros de bajo carbono grado API son utilizados en la fabricación de tuberías para el transporte de gas, agua e hidrocarburos. Los aceros son entonces dañados externamente por el medio ambiente e internamente por las propiedades fisicoquímicas del líquido que transportan [11, 12]. Con la intención de proponer una alternativa al daño superficial del acero, se plantea en este trabajo la evaluación electroquímica del líquido iónico [1-(2-aminoetil)-2-metil]-1,3-diazaciclopenta-2,4-dieno. Este azo-compuesto ha sido evaluado a temperatura ambiente mediante la técnica de resistencia a polarización lineal. Se determinó el potencial de corrosión del acero en presencia y ausencia del líquido iónico con la intención de hallar su eficiencia en contra de la oxidación. La solución utilizada en los experimentos corresponde una combinación de agua de mar sintética al 3% NaCl mezclada con diesel, además del líquido iónico y bióxido de carbono a presión atmosférica, y 27°C de temperatura bajo condiciones estáticas.

2. Detalles experimentales

Los ensayos electroquímicos de resistencia a la polarización lineal son utilizados para monitorear la degradación de un material expuesto a un medio corrosivo, en este trabajo, se llevaron a cabo por la polarización de muestra de acero grado API en presencia y ausencia del líquido iónico. La solución electrolítica utilizada como medio corrosivo fue combinada con 20 ppm del líquido iónico, dado que la literatura se reporta la mejor actuación en contra del daño por corrosión [13-15].

Las muestras de acero evaluadas fueron discos de 1.0 cm de diámetro y 0.5 cm de espesor. Una vez cortadas, fueron encapsuladas en resina epóxica y se prepararon metalográficamente en base a la norma ASTM E3-01, el proceso consistió en desbastarla con papel lija de carburo de silicio número 240, 320, 400, 600 y 1200. A continuación fueron pulidas con paño microcloth y abrasivo de alúmina de 1.0 y 0.5 μm . Finalmente, las muestras fueron lavadas con agua bidestilada, desengrasadas con alcohol isopropílico y secadas con aire a 30°C.

Las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo bajo inmersión en dos electrolitos con un potencióstato-galvanostato marca Gamry-interface1000. Se utilizó una celda electroquímica de tres electrodos, en donde el acero de composición química, determinada por espectrometría óptica de chispas y en porcentaje en peso, contiene 0.20C, 1.33Mn, 0.018P, 0.013S, 0.36Si Fe-bal.; éste acero grado API se desempeña como electrodo de trabajo, mientras que un electrodo de platino actuó como electrodo de referencia, y finalmente un electrodo de grafito como electrodo auxiliar. Se utilizaron dos tipos de electrolitos ambos preparados con reactivos químicos de grado analítico.

La primera solución conductora fue preparada utilizando cloruro de sodio al 3.0 % y acidificada al 5.0 %

con HCl 0.2 M. El segundo electrolito contiene además el líquido iónico en una concentración de 20 ppm y mezclado con diesel al 10 % y saturado con CO₂.

La resistencia a la polarización lineal se efectuó aplicando un potencial de $\pm 20\text{mV}$ con respecto al potencial de reposo a fin de no interferir con el sistema electroquímico. Adicionalmente se consideró un registro de la corriente directa en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante 10000 s, para generar las curvas de polarización en un rango de -1000mV a una velocidad de barrido de 1.5mVs^{-1} a una temperatura controlada de 27°C.

Tabla 1 – Resultados de Resistencia a la polarización lineal en ausencia y presencia del líquido iónico.

Solución electrolítica	I _{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R _p ($\text{K}\Omega\text{cm}^2$) @ 24 hr
Con LI	6.21	17.31 \pm 1.35
Sin LI	180.00	0.83 \pm 0.75

3. Resultados y discusión

La tabla 1 contiene los resultados de resistencia a la polarización en presencia y ausencia del líquido iónico (LI). La resistencia a la polarización lineal (RPL), una de las técnicas electroquímicas de mayor uso para conocer las variaciones en la velocidad de corrosión en medios electrolíticos acuosos. Los resultados obtenidos concuerdan con trabajos previos que reportan un comportamiento similar al observado con imidazolina como inhibidor de la corrosión en un acero C1018 [16-18].

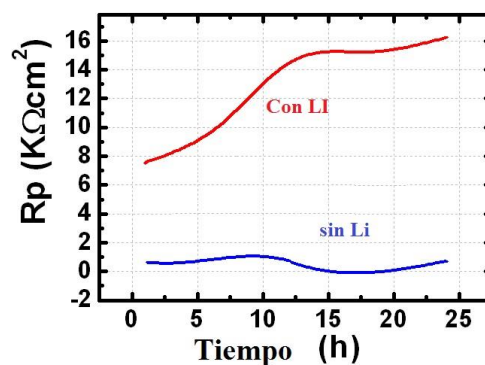


Figure 1 – Resistencia a la polarización en función del tiempo de exposición para un acero grado API en presencia y ausencia del líquido iónico (LI).

Los resultados permiten identificar que una alta resistencia a la polarización a las 24 hr de inmersión especialmente en la solución con el líquido iónico. De acuerdo con lo reportado previamente, la adición del

líquido iónico en pequeñas cantidades permite reducir la velocidad de corrosión [3].

En este caso, el valor de R_p para el electrolito mezclado con el líquido iónico arroja un valor 21.40 veces mayor que la solución sin el líquido iónico para el mismo tiempo de evaluación. Se ha considerado que este valor es originado cuando el líquido iónico es adsorbido sobre la superficie metálica formando una película que protege al material de la degradación superficial. Esta película actúa como una barrera que interfiere con la reacción electroquímica de oxidación inhibiendo o retardando el proceso de corrosión.

La figura 1 presenta las curvas de resistencia a la polarización generadas durante las 24 h de inmersión. Con estos resultados es posible identificar que la adición del líquido iónico propicia una mejora en el potencial de corrosión así como valores de densidad de corriente bajos.

El incremento en los valores de R_p a medida que el tiempo de exposición aumenta puede asociarse a la formación de una película con menor porosidad y mas compacta. La i_{corr} fue determinada con los datos de R_p y utilizando la ecuación de Stearn-Geary (1):

$$R_p = \frac{B}{i_{corr}} = \frac{(\Delta E)}{\Delta i_{\Delta E \rightarrow 0}} \quad (1)$$

$$B = \beta_a \beta_c / 2.303 * (\beta_a + \beta_c) \quad (2)$$

En donde B es la constante determinada por las pendientes de Tafel anódica (β_a) y catódica (β_c).

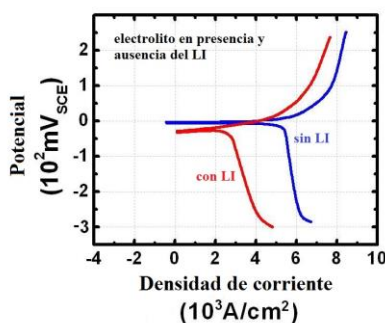


Figure 2 – Ramas anódicas y catódicas para el acero grado API con y sin líquido iónico.

La figura 2 expone las curvas de polarización potenciodinámica. Se observa una reducción en el proceso anódico y catódico en presencia del líquido iónico. Efecto que tiende a inhibir el proceso de degradación electroquímica mediante la combinación de las especies químicas del líquido iónico y la superficie metálica.

Varios autores coinciden en la protección a través de un mecanismo de absorción [5]. Para el cual, tanto los centros

activos en las moléculas del líquido iónico, la densidad de carga de heteroátomos tales como oxígeno, nitrógeno y azufre, y la estructura espacial contribuyen a la eficiencia del líquido iónico en su actuación como inhibidor [13, 14].

Se deduce de la curva de polarización sin disolución del líquido iónico, que la superficie ferrosa sufre un comportamiento de corrosión activo, considerado por el aumento de la densidad de corriente en la región anódica, y que se ha asociado a una disolución superficial del acero.

La adición de la solución conteniendo el líquido iónico disminuye el valor de la densidad de corriente para el acero, sugiriendo que el líquido iónico protege el ataque corrosivo del electrolito sobre el electrodo de trabajo disminuyendo la degradación superficial del acero. Estos resultados indican que este compuesto químico con heteroátomo de nitrógeno tiende a absorberse sobre la superficie del acero y a reducir el ataque corrosivo.

La eficiencia inhibitoria del líquido iónico, η (%) fue calculada a partir de la densidad de corriente de corrosión del acero inmerso en el electrolito en presencia del líquido iónico y utilizando los valores obtenidos de la curva de polarización.

La degradación superficial del acero corresponde solamente a un 4.92 %, en tanto la eficiencia del líquido iónico η (%) determinado a partir de la ecuación (3) corresponde a un 95.08 %,

$$\eta (\%) = [(i_o - i) / i_o] \times 1000 \% \quad (3)$$

El valor que representa la eficiencia del líquido iónico sugiere que se trata de un compuesto que ofrece una excelente protección sobre la superficie del acero. En algunas investigaciones se reporta que los compuestos de amina e imidazol y las sales correspondientes a ellos pueden ser mejores inhibidores [3]. La razón de esta eficiencia está asociada a los átomos de nitrógeno unidos al grupo amina, los cuales, son donadores fuertes de electrones, adicionalmente presentan una solubilidad relativamente alta en solución acuosa propiciando la formación de fuerzas atractivas entre los iones y la superficie metálica [19].

Estudios previos han comprobado la presencia de una película que cubre a la superficie metálica [3, 20, 21]. Esta película es originada por la interacción de los iones sobre la interface metálica la distribución iónica y el mecanismo de interacción; los cuales serán temas de estudio que nos permitirán ahondar en el mecanismo de absorción. Adicionalmente es necesario profundizar en el estudio de líquidos iónicos con tendencia hacia los polielectrolitos, considerado la investigación sobre polímeros que considera su actuación como mejores inhibidores de corrosión con respecto a sus monómeros iniciales.

Los resultados obtenidos refieren a un líquido iónico constituido por una molécula orgánica de anillo heterocíclico unida a un heteroátomo. El líquido iónico adicionado a un electrolito en pequeñas concentraciones

puede ser considerado como un excelente inhibidor de la degradación electroquímica o corrosión. En particular durante el transporte y conducción mediante tuberías de líquidos agresivos.

4. Conclusión

A partir de los resultados con la adición del líquido iónico al electrolito en presencia de un acero grado API, se obtienen las siguientes conclusiones

La adición de 20 ppm del líquido iónico [1-(2-aminoetil)-2-metil-1,3 diazaiclopenta-2, 4-dieno incrementa la resistencia a la polarización, R_p del acero inmerso en una solución electrolítica agresiva, por ello, actúa como inhibidor de la degradación electroquímica,

Se identificó que la molécula orgánica [1-(2-aminoetil)-2-metil-1,3 diazaiclopenta-2, 4-dieno despliega una eficiencia inhibitoria del 95.08%.

Finalmente, concluimos que la molécula orgánica [1-(2-aminoetil)-2-metil-1,3 diazaiclopenta-2, 4-dieno adicionada en concentraciones de 20 ppm es un excelente candidato para proteger el acero grado API utilizado en el transporte de hidrocarburos.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero por DGAPA PAPIIT-UNAM y CONACyT-.

REFERENCIAS

- [1] Madhulata Shukla, *Journal of Molecular Structure* **1131** (2017) 275-280.
- [2] Yingjie Xu, *Journal of CO₂ Utilization* **12** (2017) 1-8.
- [3] Hani Nasser Abdelhamid, *Trends in Analytical Chemistry* **89** (2017) 68-98.
- [4] Mojtaba Rezaei, Mohammad Izadyar, *Journal of Molecular Liquids* **224** (2016) 460-465.
- [5] Ali Ounissi, Yacine Benguerba, Nadia Ouddai, *Computational and Theoretical Chemistry* **1052** (2016) 68-73.
- [6] Wei Liu, Yongsang Ri, Kang Ma, Xicai Xu, Zhaoyou Zhu, Yinglong Wang, *Fluid Phase Equilibria* **443** (2017) 44-49.
- [7] Ramzi Zarrougui, Raouf Mdimagh, Noureddine Raouaf, *Separation and Purification Technology* **175** (2017) 87-98.
- [8] Chandrabhan Verma, Eno E. Ebenso, M.A. Quraishi, *Journal of Molecular Liquids* **233** (2017) 403-414.
- [9] M.A. Suárez, O. Álvarez, M.A. Alvarez-Perez, R. Herrera, C. Zorrilla, S. Valdez, J.A. Juárez-Islas, *Revista Mexicana de Física* **58** (2012) 417-421.
- [10] Mahendra Yadav, Laldeep Gope, Nilam Kumari, Premanand Yadav, *Journal of Molecular Liquids* **216** (2016) 78-86.
- [11] Tamer Can Bayram, Nese Orbey, Ramesh Y. Adhikari, Mark Tuominen, *Progress in organic Coatings* **88** (2015) 54-63.
- [12] S. Valdez, B. Mena, J.A. Juárez-Islas, J. Genesca, *Journal of Materials Engineering and Performance* **10** (2001) 596-601.
- [13] Hwa-Sung Ryu, Jitendra Kumar Singh, Hyun-Min Yang, Han-Seung Lee, Mohamed A. Ismail, *Construction and Building Materials* **114** (2016) 223-231.
- [14] Hasan R. Obayes, Ahmed A. Al-Amiery, Ghadah H. Alwan, Thamer Adnan Abdullah, Abdul Amir H. Kadhum, Abu Bakar Mohamad, *Journal of Molecular Structure* **1138** (2017) 27-34.
- [15] E. Naveen, B. Vijaya Ramnath, C. Elanchezian, S.S. Mohamed Nazirudeen, *Journal of Alloys and Compounds* **685** (2017) 3299-3309.
- [16] Hany M. Abd El-Lateef, *Corrosion Science* **92** (2015) 104-117.
- [17] Hany M. Abd El-Lateef, Ahmed M. Abu-Dief, Mounir A.A. Mohamed, *Journal of Molecular Structure* **1130** (2017) 522-542.
- [18] K. Zakaria, A. Hamdy, M.A. Abbas, O.M. Abo-Elenien, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **65** (2016) 530-543.
- [19] M.E. Belghiti, Y. Karzazi, A. Dafal, I.B. Obot, E.E. Ebenso, K.M. Emra, I. Bahadur, B. Hammouti, F. Bentiss, *Journal of Molecular Liquids* **216** (2016) 874-886.
- [20] Hany M. Abd El-Lateef, Mai M. Khalaf, *Materials Characterization* **108** (2015) 29-41.
- [21] S. Valdez, A. Bautista, M. Villanueva, M.I. Pech-Canul, *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology* **5** (2016) 5235-5242.