

# Corrosione in acqua di mare

## Caratterizzazione della resistenza a corrosione di leghe ferrose in liquidi ionici a base imidazolo

### Characterization of the corrosion resistance of steel alloys in imidazolium based ionic liquids

M.V. Diamanti, S. Noori, MP. Pedferri, M. Ormellese - Politecnico di Milano

La possibilità di utilizzare i liquidi ionici (LI) in ambiti industriali molto diversificati, dalla galvanica all'elettronica, alla cattura della CO<sub>2</sub> prodotta da operazioni di combustione, richiede un approfondimento della compatibilità dei LI di maggiore interesse con i materiali metallici che costituiscono gli impianti in cui andrebbero a lavorare. Questa memoria propone la valutazione del comportamento a corrosione di un acciaio al carbonio (API 5L X52) e un acciaio inossidabile (AISI 316) in presenza di liquidi ionici a base metilimidazolo. L'analisi è stata incentrata sulla dipendenza della corrosività di tali LI dalla composizione chimica, in particolare, dalla composizione dell'anione e dalla lunghezza della catena del catione imidazolo.

**Parole chiave:** Acciaio; Imidazolo; Liquidi ionici; Passivazione

The possibility to use ionic liquids (ILs) in several industrial applications, from galvanic to electronics, to CO<sub>2</sub> capture in combustion processes, requires a deeper understanding of the compatibility of the ILs of major interest with metallic materials that currently compose industrial plants. This work proposes the evaluation of the corrosion behavior of a carbon steel (API 5L X52) and a stainless steel (AISI 316) in presence of methyl imidazolium based ILs. The analysis focuses on the dependence of ILs corrosiveness on their chemical formulation, with particular reference to the anion composition and to the chain length of the imidazolium cation.

**Keywords:** Steel; Imidazolium; Ionic liquids; Passivation

#### INTRODUZIONE

Le tecnologie di cattura e stoccaggio della CO<sub>2</sub> a valle di processi di combustione prevedono al momento l'assorbimento da parte di solventi amminici, quali monoetanolammina (MEA), dietanolammina (DEA) e N-metildietanolammina (MDEA) [1]. Tuttavia, questi processi presentano alcuni svantaggi, tra cui l'alto costo energetico delle operazioni di rigenerazione del solvente, la limitata possibilità di riutilizzo e il rischio di corrosione degli impianti metallici in contatto con tali solventi in presenza di CO<sub>2</sub> disciolta [2,3].

Alcune famiglie di liquidi ionici (LI) sono state proposte come alternative alle ammine per la cattura della CO<sub>2</sub>, grazie alla loro buona capacità di assorbimento selettivo della CO<sub>2</sub> anche in presenza di altri gas (ad es. metano o altri idrocarburi), elevata efficienza di carico e scarico, bassa pressione di vapore ed alta stabilità chimica e al calore, che permette infatti una piena rigenerazione senza perdita di materiale in condizioni di flusso [4]. Il più rilevante inconveniente al momento riscontrato, ossia l'alto costo dei LI, può essere controbilanciato dall'elevata capacità di assorbimento e di riutilizzo ciclico senza necessità di reintegrazione o fermo dell'impianto [5].

Un'applicazione industriale su larga scala dei LI basati sul catione imidazolo, identificati come più adatti per la cattura della CO<sub>2</sub> [6,7], richiede però una caratterizzazione della loro compatibilità con i materiali utilizzati negli impianti esistenti. Studi recenti su LI di composizione simile hanno dimostrato una corrosività limitata nei confronti dell'acciaio al carbonio, tanto da suggerirne l'utilizzo come inibitore di corrosione grazie a proprietà filmanti che dipendono dalla lunghezza della catena alchilica [8-12]. Tuttavia, maggiori informazioni sono necessarie per completare il quadro. Questa memoria si propone di fornire un punto di partenza per valutare la resistenza a corrosione di acciai di largo utilizzo in LI contenenti il catione alchil-metilimidazolo [C<sub>n</sub>C<sub>1</sub>Im], con catena alchilica di varia lunghezza (da quattro a otto atomi di carbonio: n = 4, 6 e 8) e vari anioni fluorurati.

#### MATERIALI E METODI

È stata testata la resistenza a corrosione di un acciaio inossidabile (sigla: Inox) AISI 316 (UNS S31600) e di un acciaio al carbonio da tubazione interrata (sigla: Fe) API 5L X52 in presenza di diversi LI (IOLITEC GmbH).

# Seawater corrosion

Tutti i LI utilizzati hanno purezza dichiarata superiore al 99%. Le formulazioni scelte, allo scopo di indagare l'effetto sia dell'anione che del catione sulla loro corrosività, sono riassunte in Tab. 1 insieme alle loro proprietà fisiche, e includono il catione alchil-metilimidazolo con diverse lunghezze di catena (C4, C6 e C8) e gli anioni  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  e bis(trifluorometilsulfonile) (TFSI<sup>-</sup>). I LI considerati sono stati preliminarmente essiccati in vuoto a 70°C per 5 ore e poi stoccati in atmosfera di azoto; dopodiché sono stati riesposti all'aria del laboratorio al fine di ottenere un contenuto d'acqua di equilibrio con l'atmosfera del laboratorio (25°C, 50% UR). Così facendo, il contenuto d'acqua non è variato di molto seguendo tale procedura nei LI con anione  $\text{PF}_6^-$ , mentre il LI con anione  $\text{BF}_4^-$  ha subito un incremento di acqua di un ordine di grandezza e in presenza dell'anione TFSI<sup>-</sup> il contenuto d'acqua è raddoppiato.

Tab. 1 – Composizione e proprietà fisiche dei LI studiati (dati forniti dal produttore) – *Composition and physical properties of studied ILs (data from producer)*

COMPOSIZIONE	DENSITÀ (g/mL)	VISCOSITÀ (cP)	ACQUA (mg/L)
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> IM] [BF <sub>4</sub> ]	1,17	108	150
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> IM] [TFSI]	1,43	61,41	50
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> IM] [PF <sub>6</sub> ]	1,37	285	120
[C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> IM] [PF <sub>6</sub> ]	1,26	707	190
[C <sub>8</sub> C <sub>1</sub> IM] [PF <sub>6</sub> ]	1,20	1052	180

I campioni sono stati sottoposti a prove potenziodinamiche anodiche, effettuate nei diversi LI puri in una cella di capienza massima 8 ml, riempita con 3 ml del LI considerato, utilizzando un campione di area 0,785 cm<sup>2</sup>, un contro elettrodo in titanio attivato e un filo di argento rivestito con AgCl (A-M Systems) come elettrodo di riferimento. La velocità di scansione del potenziale è stata posta a 10 mV/min, per un range di scansione da E<sub>corr</sub> a +0,3 V Ag/AgCl (per il materiale attivo) o a +1,1 V Ag/AgCl (per il materiale passivo).

Le prove potenziodinamiche catodiche in LI sono invece state effettuate utilizzando come elettrodo di lavoro un elettrodo di platino, e come range di scansione da E<sub>corr</sub> a -1 V Ag/AgCl.

Tutte le prove sono state svolte in doppio, nel seguito si riportano i dati di una sola delle due curve se coincidenti; i casi particolari di non coincidenza sono invece discussi a parte.

## RISULTATI E DISCUSSIONE

In Fig. 1 sono riportate le curve catodiche acquisite in [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im] [PF<sub>6</sub>] a confronto con il comportamento dello stesso elettrodo di platino in acqua. È possibile osservare una nobilitazione di circa 400 mV del potenziale di corrosione libera del platino, e un incremento di circa un ordine di grandezza della corrente nel tratto di curva in controllo di diffusione. Queste valutazioni portano ad ipotizzare una maggiore velocità e nobiltà della reazione catodica in LI rispetto all'acqua, che potrebbe essere dovuto ad una diversa solubilità e/o mobilità dell'ossigeno nel LI considerato. La corrente che si misura in controllo di diffusione è infatti proporzionale alla quantità di ossigeno presente e al suo coefficiente di diffusione, secondo la legge di Fick: pertanto, sia la diversa solubilità dell'ossigeno nei LI rispetto all'acqua sia la sua mobilità possono essere responsabili dei diversi valori di corrente osservati.

Da un'analisi della letteratura recente è possibile notare come il coefficiente di diffusione dell'ossigeno in LI a base imidazolo con catene C<sub>4</sub> sia intorno a 10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>/s, un ordine di grandezza inferiore rispetto all'acqua, e la solubilità dell'ossigeno circa 3.6×10<sup>-3</sup> mol/L, due ordini di grandezza superiore all'acqua [13]. L'aumento della densità di corrente è di poco inferiore (>0,1 A/m<sup>2</sup> in acqua, circa 1 A/m<sup>2</sup> in LI), effetto imputabile ad un diverso valore anche dello strato limite in LI dovuto alla loro maggiore viscosità.

# Corrosione in acqua di mare

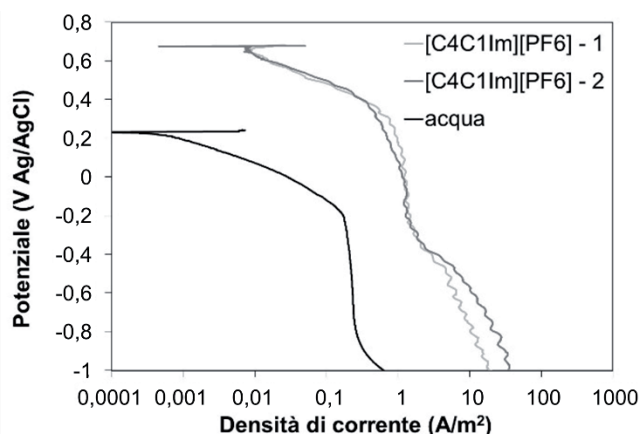


Fig. 1 – Polarizzazione potenziodinamica catodica in acqua e in  $[C_4C_1Im][PF_6]$  registrata su elettrodo di lavoro in platino – *Cathodic potentiodynamic tests in water and in  $[C_4C_1Im][PF_6]$  recorded on a Pt working electrode*

La Fig. 2 mostra le curve anodiche acquisite in  $[C_4C_1Im][BF_4]$ ,  $[C_4C_1Im][PF_6]$  e  $[C_4C_1Im][TFSI]$ , ossia nei LI a uguale lunghezza di catena del catione e diverso anione. Il potenziale di corrosione libera  $E_{corr}$  dell'acciaio al carbonio in tutti i LI considerati subisce una nobilitazione di circa 500 mV, raggiungendo valori analoghi a quelli dell'acciaio inossidabile, il cui  $E_{corr}$  invece incrementa di soli 100 mV. Sempre su acciaio al carbonio la velocità di corrosione sembra non subire grandi variazioni in presenza degli anioni  $BF_4^-$  e  $TFSI^-$ , mentre in presenza dello ione  $PF_6^-$  si osserva una transizione della curva da attiva a passiva, sebbene a valori di densità di corrente più elevate rispetto all'acciaio inossidabile nello stesso elettrolita. Quest'ultimo metallo si dimostra passivo in tutti i LI considerati, ma subisce un aumento della densità di corrente di corrosione passando da acqua a  $[C_4C_1Im][BF_4]$  e  $[C_4C_1Im][TFSI]$ , a  $[C_4C_1Im][PF_6]$  dove si riscontrano i valori maggiori. Questi peggioramenti sono correlabili con una decrescente presenza di acqua e ossigeno, nell'ordine dato, nei LI: pertanto si può supporre che il film passivo dell'acciaio inossidabile si indebolisca negli elettroliti a minore contenuto di acqua aerata, e che non subisca particolari variazioni in presenza di una quantità di acqua aerata sufficiente. È inoltre interessante notare come in nessuno dei casi si verificano attacchi localizzati nonostante la presenza di fluoro, che è quindi da ritenersi non libero di interagire con la superficie metallica, ma legato all'anione del LI.

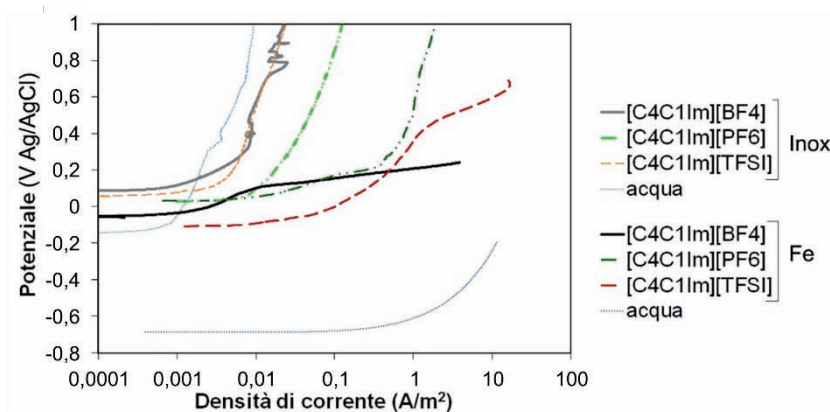


Fig. 2 – Polarizzazione potenziodinamica anodica in acqua e nei 3 LI considerati su acciaio al carbonio e acciaio inossidabile – *Anodic potentiodynamic tests in water and in the 3 studied ILs on carbon steel and stainless steel*

Dato il comportamento dell'acciaio al carbonio in  $[C_4C_1Im][PF_6]$ , si è scelto di ripetere le analisi in LI a base  $PF_6^-$  con lunghezze crescenti della catena cationica. Si conferma lo svilupparsi di un controllo anodico nel processo corrosivo (Fig. 3), che è imputabile all'aumento delle sovratensioni anodiche – ad esempio, a causa dell'adsorbimento di sostanze presenti in soluzione, o della formazione di uno strato di passivazione. L'effetto è tuttavia limitato, con densità di corrente anodica dell'ordine di  $1 A/m^2$ , pertanto permette di escludere una possibile passivazione. La parziale protezione è stata attribuita all'adsorbimento dei LI considerati, che produce un incremento di potenziale del metallo su cui si adsorbe; si ipotizza un meccanismo di inibizione

# Seawater corrosion

anodica. Queste considerazioni richiederebbero ulteriori approfondimenti, in particolare relativi all'influenza del contenuto d'acqua dei LI sulla loro corrosività nei confronti dei materiali metallici.

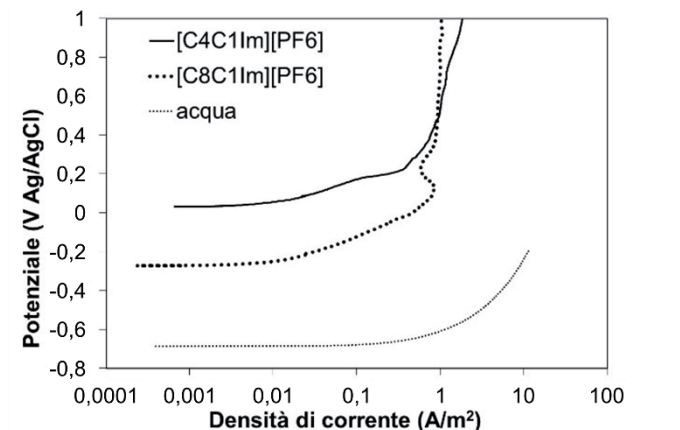


Fig. 3 – Potenziodinamiche anodiche in acqua e nei LI con anione  $\text{PF}_6^-$  e diversa lunghezza di catena alchilica su acciaio al carbonio – *Anodic potentiodynamic tests in water and in ILs with  $\text{PF}_6^-$  anion and different alkyl chain lengths on carbon steel*

## CONCLUSIONI

I liquidi ionici a base imidazolo sono tra i composti di maggiore interesse in questa ormai ampia classe di sostanze chimiche, e pertanto è fondamentale avere una maggiore consapevolezza di come essi interagiscano con i materiali metallici di uso comune. Questo studio ha presentato i risultati di una valutazione preliminare di alcuni liquidi ionici a base metilimidazolo nei confronti di un acciaio al carbonio e un acciaio inossidabile, nell'ottica di una possibile applicazione in impianti per la cattura della  $\text{CO}_2$ . Ne è emersa una ridotta corrosività delle sostanze considerate, in particolare un miglioramento della resistenza a corrosione dell'acciaio al carbonio rispetto all'utilizzo in contatto con acqua e un leggero aumento della corrente di passività dell'acciaio inossidabile 316 rispetto a quanto osservabile sempre in acqua. L'acciaio al carbonio in particolare ha potuto contare sull'effetto protettivo del liquido ionico con anione  $\text{PF}_6^-$ , grazie ad una nobilitazione del potenziale del metallo e ad una parziale inibizione delle reazioni di corrosione. Ulteriori indagini dovranno determinare come queste interazioni siano modificate in presenza di acqua, nonché di  $\text{CO}_2$  disciolta nel liquido ionico di interesse.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] D.M. D'ALESSANDRO, B. SMIT, J.R. LONG, *Angew. Chem. Int.* 2010, 49, 6058–6082.
- [2] P. WATTANAPHAN, T. SEMA, R. IDEM, Z. LIANG, P. TONTIWACHWUTHIKUL, *Int. J. Greenh. Gas Control* 2013, 19, 340-349.
- [3] J. RAWAT, P.V.C. RAO, N.V. CHOUDARY, *GAS* 2011, 1000410.
- [4] X. ZHANG, X. ZHANG, H. DONG, Z. ZHAO, S. ZHANG, Y. HUANG, *Energy Environ. Sci.* 2012, 5, 6668-6681.
- [5] X.L. PAPTARYFON, N.S. HELIOPOULOS, I.S. MOLCHAN, et al, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014, 53, 12083-12102.
- [6] C. CADENA, J.L. ANTHONY, J.K. SHAH, T.I. MORROW, J.F. BRENNECKE, E.J. MAGINN, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 5300-5308.
- [7] S.N.V.K. AKI, B.R. MELLEIN, E.M. SAURER, J.F. BRENNECKE, *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 20355-20365.
- [8] M. HASIB-UR-RAHMAN, F. LARACHI, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013, 52, 17682–17685.
- [9] N. LIKHANOVA, M.A. DOMÍNGUEZ-AGUILAR, O. OLIVARES-XOMETL, N.E. NAVA-ENTZANA, E. ARCE, E. DORANTES, *Corros. Sci.* 2010, 52, 2088–2097.
- [10] M. UERDINGEN, C. TREBER, M. BALSER, G. SCHMITT, C. WERNER, *Green Chem.* 2005, 7, 321–325.
- [11] I.S. MOLCHAN, G.E. THOMPSON, R. LINDSAY, et al, *RSC Adv.* 2014, 4, 5300-5311.
- [12] M.V. DIAMANTI, U.V. VELARDI, A. BRENNA, A. MELE, M. PEDEFERRI, M. ORMELLESE, *Electrochim. Acta*, 2016, 192, 414-421.
- [13] I.M. ALNASHEF, M.L. LEONARD, M.C. KITTLE, M.A. MATTHEWS, J.W. WEIDNER, *Electrochem. Solid-State Lett.* 2001, 4, D16.