



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**ADIÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO [BMIM] [BF<sub>4</sub>] EM SOLUÇÕES  
AQUOSAS DE AMINAS: INFLUÊNCIA SOBRE A CORROSÃO DO  
AÇO CARBONO EM ALTA PRESSÃO E CAPACIDADE DE  
ABSORÇÃO DE CO<sub>2</sub>**

**FRANCIELE LONGARAY BERNARD**  
QUÍMICA INDUSTRIAL E LICENCIADA

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM  
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**Porto Alegre**

**Março, 2014**



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**ADIÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO [BMIM] [BF<sub>4</sub>] EM SOLUÇÕES  
AQUOSAS DE AMINAS: INFLUÊNCIA SOBRE A CORROSÃO DO  
AÇO CARBONO EM ALTA PRESSÃO E CAPACIDADE DE  
ABSORÇÃO DE CO<sub>2</sub>**

**FRANCIELE LONGARAY BERNARD**  
QUÍMICA INDUSTRIAL E LICENCIADA

ORIENTADOR: PROF(a). DR(a). SANDRA MARA DE OLIVEIRA EINLOFT

CO-ORIENTADOR: Prof(a). Dr(a). ELEANI MARIA DA COSTA

Dissertação realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

*O presente trabalho de dissertação foi alcançado em cooperação com a Hewlett-Packard Brasil Ltda. e com recursos provenientes da Lei de Informática (Lei nº 8.248, de 1991).*

**Porto Alegre  
Março, 2014**



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul  
FACULDADE DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**ADIÇÃO DE LÍQUIDO IÔNICO [BMIM] [BF<sub>4</sub>] EM SOLUÇÕES  
AQUOSAS DE AMINAS: INFLUÊNCIA SOBRE A CORROSÃO  
DO AÇO CARBONO EM ALTA PRESSÃO E CAPACIDADE DE  
ABSORÇÃO DE CO<sub>2</sub>**

**CANDIDATA: FRANCIELE LONGARAY BERNARD**

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

**DRA. SANDRA MARA OLIVEIRA EINLOFT - ORIENTADORA**

**DRA. ELEANI MARIA DA COSTA - CO-ORIENTADORA**

**BANCA EXAMINADORA**

**DRA. DENISE SCHERMANN AZAMBUJA - DO INSTITUTO DE QUÍMICA - UFRGS**

**DR. CARLOS ALEXANDRE DOS SANTOS - DO PGETEMA/FENG - PUCRS**

**PUCRS**

Campus Central  
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Sala 103 - CEP: 90619-900  
Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625  
E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br  
www.pucrs.br/feng

*“A mente que se abre a uma nova  
ideia jamais voltará ao seu  
tamanho original”  
(Albert Einstein)*

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho ao meu amado esposo Diego, pois todo o seu apoio, incentivo, compreensão, companheirismo e amor foram imprescindíveis para a realização deste trabalho e a minha querida mãe Liége pelos ensinamentos, apoio, carinho, amor e por estar sempre ao meu lado, durante todos os momentos da minha vida.

## **AGRADECIMENTOS**

Por acreditar que na vida ninguém constrói nada sozinho e que saber reconhecer a importância da ajuda do outro e manifestar-se em relação a isto é essencial na vida de qualquer ser humano, não poderia deixar de expressar o meu agradecimento.

Agradeço primeiramente a Deus, que além da vida, proporcionou-me a realização de mais uma conquista.

Ao meu amado esposo Diego, pelo apoio, incentivo, compreensão, companheirismo e amor em todos os momentos.

A minha família que sempre me incentivou a lutar pelos meus objetivos, apoiou minhas decisões e ensinou-me a importância de ser honesto, humilde, ético e persistente e que um trabalho sério abre muitas portas.

A minha orientadora, professora Sandra, pessoa pela qual tenho grande admiração e carinho, pois sempre acreditou em meu potencial, sempre contribuiu e continua contribuindo para o meu desenvolvimento pessoal e profissional. Além de ter oportunizado o desenvolvimento deste trabalho e de ser a pessoa com que aprendi a ser uma pesquisadora.

A minha co-orientadora professora Eleani, por todo apoio, atenção e valiosas contribuições.

A professora Rosane Ligabue por todo o apoio, ensinamentos e por sua contribuição no desenvolvimento do artigo.

Ao grande amigo Professor Felipe, responsável por despertar o interesse pela área de corrosão, por sempre me incentivar a continuar na área de pesquisa desde os tempos em que era sua estagiária e pela sua efetiva contribuição no desenvolvimento deste trabalho com suas ideias, sugestões e conhecimento.

Aos membros da banca examinadora, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Denise S. Azambuja e Prof. Dr. Carlos Alexandre dos Santos pela disponibilidade em participar da banca e pelas suas valiosas contribuições acerca deste trabalho.

A minha querida amiga Fabiana Gonçalves por todo o seu apoio, carinho, parceria, momentos de descontração, incentivo e grande amizade desde os tempos de graduação.

As colegas do projeto Líquidos iônicos, Jessica Borges, Aline Aquino e Michele Vieira pelo apoio e ajuda na síntese do líquido iônico.

Ao amigo Martimiano de Moraes pela enorme paciência em ensinar a uma química um pouco do seu grande conhecimento de engenheiro e pela grande e indispensável ajuda na montagem e manutenção dos reatores.

A amiga Juliane Marcolino, pelas intermináveis horas de discussões sobre corrosão e ajuda nos experimentos eletroquímicos.

Ao Nelson Goes pelas suas grandes ideias, boa vontade, bom humor, disposição em ajudar e pelo desenvolvimento dos suportes utilizados neste trabalho. Ao Serginho pelo apoio na montagem dos reatores e corpos de prova.

Aos colegas do Laboratório de Organometálicos e Resinas, em especial a Fabiana Gonçalves, Leonardo Moreira, Aline Aquino, Jessica Borges, Marisol Fernandez, Carlos Carone, Michele Vieira, Emanuelli Cabral, Renata Rocha, Evandro Pereira, Cristiane Valente, Rafael Duczinski, Manoela Prado, Wesley Formentin, Guilherme Dias, Júlia Scopel e Carol pelo apoio e os diversos momentos de descontração, indispensáveis em um dia a dia de pesquisa.

Ao Eduardo Thadeu Rodrigues, técnico de Microscopia eletrônica e Análise de materiais do ITT FUSE pelo parceria, bom humor, profissionalismo e empenho na obtenção das melhores imagens de MEV.

Ao CEPAC, em especial ao professor João Marcelo Medina Ketzer, professor Rogério Vescia Lourega e ao pesquisador Luis Frederico Rodrigues por disponibilizar a PTGA para realização dos experimentos de Absorção de CO<sub>2</sub>.

A todos os funcionários da Faculdade de Química pela colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

A PETROBRAS pelo financiamento parcial deste projeto.

A Hewlett-Packard Brasil Ltda (HP) pela bolsa de mestrado.

Ao PGETEMA, à FAQUI e ao CEPAC pela estrutura oferecida para o desenvolvimento deste trabalho.

Enfim, a todas as pessoas amigas que, de alguma forma, colaboraram para a realização deste trabalho e se fizeram presentes nesta jornada.

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA .....</b>	<b>5</b>
<b>AGRADECIMENTOS .....</b>	<b>6</b>
<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>9</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>11</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>13</b>
<b>LISTA DE QUADROS .....</b>	<b>14</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS E NOMENCLATURAS .....</b>	<b>15</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>16</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>17</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>18</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>21</b>
<b>2.1. Objetivos específicos.....</b>	<b>21</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>22</b>
<b>3.1. Emissão de CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>22</b>
<b>3.2. Tecnologias de captura de CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>24</b>
3.2.1. Processos convencionais de Captura de CO <sub>2</sub> .....	25
3.2.1.1. Processo de Absorção Química do CO <sub>2</sub> em soluções de Aminas ...	27
3.2.1.2. Soluções de aminas empregadas em plantas de captura de CO <sub>2</sub> ...	28
<b>3.3. Líquidos iônicos, uma alternativa para captura de CO<sub>2</sub> .....</b>	<b>32</b>
3.3.1. Solubilidade do CO <sub>2</sub> em líquidos iônicos.....	35
3.3.2. Estudos de corrosão em metais e ligas, em especial em aço carbono frente a líquidos iônicos.....	37
<b>3.4. Mistura de soluções aquosas de Aminas e LIs .....</b>	<b>39</b>
3.4.1. Solubilidade de CO <sub>2</sub> em Mistura de soluções aquosas de Alcanolamina e LIs .....	39
3.4.2. Processo de corrosão do aço carbono frente a misturas de líquidos iônicos e aminas em presença de CO <sub>2</sub> .....	40
<b>3.5. Corrosão por CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>43</b>
3.5.1. Tipos de corrosão por CO <sub>2</sub> .....	43
3.5.2. Processo de corrosão do aço frente ao CO <sub>2</sub> , em meio aquoso .....	45

	10
3.5.3. Filmes de produtos de corrosão.....	46
3.5.4. Parâmetros que influenciam a corrosão por CO <sub>2</sub> .....	47
3.5.4.1. Parâmetros ambientais .....	48
3.5.4.2. Aspectos Metalúrgicos .....	54
<b>4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E RESULTADOS.....</b>	<b>55</b>
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>87</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>89</b>
<b>7. PUBLICAÇÕES RELACIONADAS A ESTE TRABALHO .....</b>	<b>99</b>
<b>ANEXOS A.....</b>	<b>100</b>

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1. Concentração atmosférica global de CO<sub>2</sub> e variação média da temperatura global. Fonte : Adaptação de IEA, 2013.....23
- Figura 3.2. Fluxograma das tecnologias de captura de CO<sub>2</sub>. Fonte: Adaptação Ketzer et al., 2012.....24
- Figura 3.3. Fluxograma dos processos de separação de CO<sub>2</sub> empregados na captura de CO<sub>2</sub> em correntes gasosas. ....26
- Figura 3.4. Fluxograma típico de uma planta de absorção de CO<sub>2</sub> que utiliza soluções aquosas de aminas. Adaptação: Ogawa et al., 2009 .....28
- Figura 3.5: comparativo entre as taxas de corrosão do aço carbono, exposto a soluções aquosas de aminas na presença de CO<sub>2</sub>. Condições: pressão atmosférica, temperatura de 98,89 °C durante 7 dias. Fonte: Dupart et al., 1993.....31
- Figura 3.6. Aumento do número de publicações sobre líquidos iônicos no período de 1994-2012. Fonte: McCrary and. Rogers, 2013. ....32
- Figura 3.7. Cátions comumente empregados em sínteses de líquidos iônicos. Fonte: Sun e Armstrong, 2010. ....33
- Figura 3.8. Ânions comumente empregados em sínteses de líquidos iônicos. Fonte: Sun e Armstrong, 2010. ....34
- Figura 3.9. Solubilidade de vários gases em [bmim] [PF<sub>6</sub>] a 25 ° C. Fonte: Antony e colaboradores 2002.....35
- Figura 3.10. Solubilidade do CO<sub>2</sub> em Líquidos iônicos a base do cátion [bmim] com diferentes ânions a 60 °C. Fonte: AKi et al., 2004.....36
- Figura 3.13. Efeito das concentrações [bmim] [DCA] na taxa de corrosão do aço carbono em solução de 4M (MEA) e na mistura MEA 4M e [bmim] [DCA] em 0,55mol/mol de CO<sub>2</sub> a temperatura de 40°C. Fonte: Hamah-Ali et al (2011).....41
- Figura 3.14. Morfologia típica do processo de corrosão do tipo mesa na superfície interna de tubos utilizados para transporte de CO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos. Fonte: Kermani e Morshed (2003).....44

- Figura 3.15. Morfologia de um filme de produtos de corrosão de carbonato de ferro formado sobre o aço carbono. Condições: temperatura 80 °C, pH 6,6 e  $p\text{CO}_2 = 0,5$  bar. Fonte: Nesic, 2012. ....47
- Figura 3.16. Efeitos da presença do  $\text{O}_2$  e  $\text{SO}_2$  sobre a taxa de corrosão do aço carbono em água saturada de  $\text{CO}_2$ . Condições do teste: Temperatura = 50 °C; pressão = 80 bar  $\text{CO}_2$ ; 3.3 bar  $\text{O}_2$ ; 0.8 bar  $\text{SO}_2$  e imersão de 24 horas. Fonte: Choi et al (2010).....48
- Figura 3.17: Efeito da pressão parcial de  $\text{CO}_2$  na taxa de corrosão em meios que favorecem o surgimento de filmes de produto de corrosão protetores na parte superior (topo) e inferior (fundo) de um tubo. Condições: Temperatura = 90°C, em 1% NaCl. Fonte: Nesic ( 2007). ....50
- Figura 3.19. Morfologia dos filmes de produto de corrosão formados em aço API J55 em solução de  $\text{CaCl}_2$  15 g/l;  $\text{NaHCO}_3$  e  $\text{CO}_2$  supercrítico, duração de 96 horas, nas temperaturas : (a) 60°C, (b) 90°C, (c) 120°C, (d) 150 °C .Fonte Cui et al.( 2006).....52
- Figura 3.20. Efeito da adição de  $\text{O}_2$  na taxa de corrosão do aço carbono, em meios de  $\text{CO}_2$  supercrítico. Condições: Temperatura = 50°C e tempo de 24 horas. Choi et al., 2010. ....53

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Taxas de corrosão do aço carbono (obtidas pelo método de perda de massa) quando imerso em solução carbonatada MEA 4M ou mistura de MEA 4M e [bmim] [BF <sub>4</sub> ] nas temperaturas de 40 e 80 °C. ....	42
--	----

## LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1. Relação das alcanolaminas comumente utilizadas para absorção CO <sub>2</sub> , suas estruturas e classificação.....	29
---	----

## LISTA DE SÍMBOLOS E NOMENCLATURAS

ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais (do inglês American Society for Testing and Materials)
AISI	Instituto Americano de Ferro e Aço (do inglês American Iron and Steel Institute)
API	Instituto Americano do Petróleo
[bmim][BF <sub>4</sub> ]	Tetrafluoroborato de 1-Butil-3-metilimidazol
[bmim][Cl]	Cloreto de 1-Butil-3-metilimidazol
[bmim][PF <sub>6</sub> ]	Hexafluorofosfato de 1-Butil-3-metilimidazol
[bmim][TF <sub>2</sub> N]	bis (trifluorometilsulfonil) imida 1-butil-3-metilimidazol
[bmim][HSO <sub>4</sub> ]	sulfato de hidrogénio 1-butil-3 metilimidazól
[bmim][DCA]	Dicianodiamida 1-butil-3 metilimidazól
[bmim][AC]	Acetato de 1-Butil-3-metilimidazol
Bicine	2-(bis(2-hidroxietil) amino)-acético
Cps	centipoise
DEA	Dietanolamina
DMPEG	Mistura de polietilenoglicol e dimetilésteres
K <sub>ads</sub>	Constante de equilíbrio
$\Delta G_{ads}$	Energia padrão livre de absorção
$\Delta H_{abs}$	Entalpia de absorção
IPCC	Painel Intergovernamental sobre Mudança do Clima (do inglês, <i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i> )
LIs	Líquidos iônicos
MDEA	Metildietanolamina
MEA	Monoetanolamina
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Mteo	Equivalente a 1 milhão de tonelada de petróleo
pH	Potencial Hidrogeniônico

## RESUMO

**BERNARD, FRANCIELE. L. Adição do líquido iônico [bmim] [BF<sub>4</sub>] em soluções aquosas de aminas: Influência sobre a corrosão do aço carbono em alta pressão e capacidade de absorção de CO<sub>2</sub>.** Porto Alegre. 2014. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL

Tecnologias de captura e armazenamento de carbono são apontadas como uma das principais tecnologias para reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> e mitigar o efeito das mudanças climáticas. Entre as técnicas de captura de CO<sub>2</sub>, o processo de absorção química que utilizam as soluções aquosas de aminas tem sido extensivamente estudado e utilizado por décadas. No entanto, estes processos apresentam uma série de inconvenientes. A fim de lidar com estes inconvenientes, recentemente, misturas de soluções de amina aquosas e LIs (Líquidos Iônicos) tem sido apontado como solventes potenciais para captura, pois permitem combinar as propriedades e os benefícios de LIs com capacidade de absorção de gás das soluções aquosas de amina. Neste trabalho foi investigado o comportamento de corrosão do aço carbono em misturas de soluções aquosas de aminas (MEA ou MDEA) e [bmim] [BF<sub>4</sub>] em condições típicas de pressão e temperatura (45 °C e 27 bar) empregadas em plantas de captura de CO<sub>2</sub>, bem como o efeito da adição de LIs em soluções aquosas de aminas sobre a capacidade de absorção do CO<sub>2</sub>. A taxa de corrosão foi determinada por medidas de perda de massa. A composição química, a morfologia e as características dos filmes de produtos de corrosão formados foram analisados usando técnicas de superfície (MEV e EDS). As propriedades dos filmes de produtos de corrosão também foram avaliadas pela técnica de polarização potenciodinâmica. A absorção de CO<sub>2</sub> foi medida a 45 ° C e pressões de 1-27 bar, usando uma balança de suspensão magnética (MSB). Os resultados mostraram que a adição de 10% de [bmim] [BF<sub>4</sub>] em massa nas soluções aquosas de aminas pode proporcionar um solvente viável e eficiente para a captura, pois na MEA (M0) foi observado uma redução considerável na taxa de corrosão (72%) e os valores de absorção de CO<sub>2</sub> ficaram próximos aos obtido para MDEA (MD0), enquanto que para MDEA (MD0), a adição de 10 % de [bmim] [BF<sub>4</sub>] não alterou consideravelmente a absorção de CO<sub>2</sub> e também proporcionou a redução de 26% na taxas de corrosão.

Palavras-Chaves: Líquidos iônicos, aminas, corrosão, CO<sub>2</sub>, captura de CO<sub>2</sub>.

## ABSTRACT

BERNARD, FRANCIELE.L. **Addition of ionic liquid [bmim] [BF<sub>4</sub>] in aqueous alkanolamines solutions: Influence on carbon steel corrosion in high pressure and CO<sub>2</sub> absorption capacity.** Porto Alegre. 2014. Master Thesis. Pos-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL

The carbon capture and storage technologies are listed among the important strategies for reducing the CO<sub>2</sub> emissions and mitigate climate change in a fossil fuel-dependant world. Among CO<sub>2</sub> capture techniques, chemical absorption process which uses aqueous amines solutions has been extensively studied and used in the industry for decades. However, this process has a number of drawbacks. In order to deal with the great number of drawbacks caused by amines, recently, mixtures of aqueous amine solutions and ILs (Ionic Liquids) have been appointed as potential solvents for CO<sub>2</sub> capture, because allow to combine the properties and benefits of ILs with gas absorption capacity of aqueous amine solutions. In this work, carbon steel corrosion behavior in mixtures of aqueous amines solutions (MEA or MDEA) and 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [bmim] [BF<sub>4</sub>] in typical conditions of temperature and pressure of CO<sub>2</sub> capture process (45 °C and 27 bar) was investigated. The corrosion rate was determined by weight loss measurements. The chemical composition, morphology and characteristics of the corrosion product scales formed on the surface of steel were analyzed by using surface techniques (SEM and EDS). The properties of the corrosion product scales were also evaluated by potentiodynamic polarization technique. The CO<sub>2</sub> absorption was measured at 45 °C and pressures from 1 to 27 bar using a Magnetic Suspension Balance (MSB). The results showed that the addition of 10 % of [bmim] [BF<sub>4</sub>] in weight at the aqueous amine solutions can provide a feasible and efficiently opportunity for CO<sub>2</sub> capture, because in MEA (M0), a considerably decrease of 72% on the corrosion rate was observed and the CO<sub>2</sub> absorption values were close to the ones obtained for MDEA (MD0), whereas for MDEA (MD0), the addition of 10 % of [bmim] [BF<sub>4</sub>] did not change considerably the CO<sub>2</sub> absorption and also the corrosion rate decreased (26%).

Key-words: ionic liquid, amines, corrosion, carbon dioxide, Capture of CO<sub>2</sub>

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, o mundo passa por um processo importante de conscientização com relação à necessidade de preservação do meio ambiente, o que tem estimulado a crescente busca por tecnologias e materiais para mitigação dos impactos ambientais. Uma das questões ambientais que mais preocupa a sociedade é o aquecimento global, em função do aumento dos fenômenos naturais excepcionais que ocorrem no planeta Terra (IPCC, 2007; Licks 2008; Monteiro, 2009; IEA, 2010; IEA, 2011; Li et al., 2011; IEA 2013).

Os gases do efeito estufa (dióxido de carbono, metano e óxido nitroso) são essenciais para a manutenção da vida no planeta Terra, pois formam uma camada protetora na atmosfera que impedem a perda total da energia proveniente do Sol, propiciando as condições ideais para o surgimento e manutenção da vida, com temperaturas mais amenas e adequadas. Entretanto, o aumento da concentração desses gases na atmosfera está relacionado com o aquecimento global (IPCC, 2007; Monteiro, 2009 ; Montzka et al., 2011).

As concentrações atmosféricas globais dos gases causadores do efeito estufa aumentaram bastante em consequência das atividades humanas desde 1750 e agora ultrapassam em muito os valores pré-industriais determinados com base em testemunhos de gelo de milhares de anos. Os aumentos globais da concentração de CO<sub>2</sub> devem se principalmente ao uso de combustíveis fósseis e as mudanças no uso da terra. Já os aumentos da concentração de metano e óxido nitroso são devidos principalmente da criação de gado e agricultura (IPCC, 2007).

O dióxido de carbono é o gás do efeito estufa antrópico mais importante e principal responsável pelo efeito estufa e, conseqüentemente, pelo aquecimento Global (IPCC, 2007; Montzka et al., 2011). Processos de captura e armazenamento de CO<sub>2</sub> surgem como uma das principais tecnologias para a redução da emissão deste gás (Tinoco e Bouallou, 2010).

Por ser um processo economicamente viável, a absorção química por meio de soluções de aminas é o processo disponível comercialmente para a captura de CO<sub>2</sub> (Tinoco e Bouallou, 2010). No entanto, este processo apresenta algumas dificuldades operacionais, sendo as mais preocupantes a grande quantidade de energia necessária para o processo de regeneração das aminas (Hasib-ur-Rahmana et al., 2012; Ketzer et al., 2012), degradação / evaporação de aminas e a corrosão dos equipamentos (Ali et al., 2012; Hasib-ur-Rahmana et al., 2012; Ketzer et al., 2012). Desta forma, o aprimoramento dos materiais já existentes e o desenvolvimento de novos, que possam ser aplicados ao processo de captura e armazenamento de CO<sub>2</sub>, torna-se de extrema importância.

Os líquidos iônicos (LIs), materiais que pertencem a uma classe de compostos orgânicos iônicos, vêm despertando grande interesse da comunidade científica, por serem versáteis e menos danosos ao meio-ambiente do que os solventes orgânicos convencionais, além de apresentarem grandes expectativas de potencial de aplicação em diversos segmentos, tais como, em plantas de captura de dióxido de carbono (Anthony, 2004; Bara et al., 2009).

Anthony et al. (2002) realizaram estudos de solubilidade de diversos gases em vários líquidos iônicos, destacando que o CO<sub>2</sub> possui maior solubilidade e interação quando comparado com os demais, o que reforça o potencial de aplicação destes compostos em tecnologias de captura. No entanto, estes solventes não parecem ser suficientemente competitivos quando comparados com a absorção de gás pelas soluções aquosas de amina, além de serem considerados materiais caros e viscosos, o que dificultaria sua aplicação. Portanto, esforços ainda são necessários

para melhorar a eficiência e aplicabilidade dos LIs no processo de captura (Ahmady et al., 2011).

Recentemente, misturas de LIs e aminas tem sido relatadas em diversos trabalhos como uma forma eficiente para lidar com as desvantagens das aminas, pois permite aliar as propriedades peculiares dos líquidos iônicos com a capacidade de absorção das aminas (Ahmady et al., 2011; Hasib-ur-Rahmana et al., 2012; Ali et a., 2012; Ahmady et AL., 2012; Yang et al., 2014).

Neste contexto, o presente trabalho se propõe a avaliar o processo de corrosão do aço carbono frente a misturas de soluções aquosas de aminas e Líquido iônico, em ambientes similares aos encontrados em plantas de captura de CO<sub>2</sub>, assim como o efeito da adição de Líquido iônico em soluções aquosas de aminas sobre a capacidade de absorção do CO<sub>2</sub>.

## 2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo principal avaliar o processo de corrosão do aço carbono de baixo frente a misturas de soluções aquosas de aminas e líquido iônico, em condições típicas de pressão e temperatura (45 °C e 27 bar) empregadas em plantas de captura de CO<sub>2</sub>, assim como o efeito da adição de líquido iônico em soluções aquosas de aminas sobre a capacidade de absorção do CO<sub>2</sub>.

### 2.1. Objetivos específicos

- Avaliar a influência da concentração do líquido iônico Tetrafluoroborato de 1-Butil-3-metilimidazol– [bmim][BF<sub>4</sub>] adicionado em soluções aquosas de aminas sobre o processo de corrosão do aço carbono e absorção do CO<sub>2</sub>;
- Analisar a morfologia e característica dos filmes de produto de corrosão formados no aço carbono em função da composição do meio e concentração de líquido iônico;
- Investigar a influência dos filmes de produto de corrosão formados no aço carbono sobre a resistência à corrosão do mesmo, por meio de medidas eletroquímicas de polarização potenciodinâmica;

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1. Emissão de CO<sub>2</sub>**

A crescente aceitação mundial de que as mudanças climáticas ou aquecimento global estão diretamente ligadas ao aumento da emissão de gases de efeito estufa e, em particular de CO<sub>2</sub>, aliados a estudos que apontam a contribuição deste fenômeno para acidificação do oceano, aumento do nível do mar e do número de espécies em extinção, cria a necessidade de ações que visam a redução ou mitigação dessas emissões (IPCC, 2007; Licks 2008; Monteiro, 2009; IEA, 2010; IEA, 2011; Li et al., 2011; Montzka et al., 2011; IEA 2013). O setor de energia é responsável por cerca de dois terços das emissões de gases de efeito estufa na atmosfera, visto que 80% do consumo mundial de energia é baseado em combustíveis fósseis. Apesar da evolução positiva de alguns países, globalmente as emissões de CO<sub>2</sub> relacionadas com a produção de energia sofreram um aumento de 1,4 % atingindo 31,6 gigatoneladas (Gt) em 2012, um recorde histórico (IEA 2013).

De acordo com o IEA (2013), a estabilização dos valores de concentração atmosférica global de CO<sub>2</sub> em até 450 (ppm), elevaria em 50% as chances da temperatura média global subir no máximo 2°C, o que ajudaria a reduzir os impactos ambientais causados pelas mudanças climáticas (IEA 2013).

As emissões de CO<sub>2</sub> para atmosfera continuam aumentando em ritmo acelerado, conforme pode-se verificar na Figura 3.1. Estima-se que a concentração atmosférica global de dióxido de carbono tenha aumentado de um valor pré-industrial de cerca de 280 ppm para 379 ppm em 2005, ultrapassando em muito a faixa natural dos últimos 650.000 anos (180 a 300 ppm), como determinado a partir de testemunhos de gelo (IPCC, 2007). Nos dias atuais, a concentração atmosférica

de dióxido de carbono encontra-se em torno de 397,80 ppm (NOAA, 2014), com tendência de aumento, devido a crescente demanda global por energia.

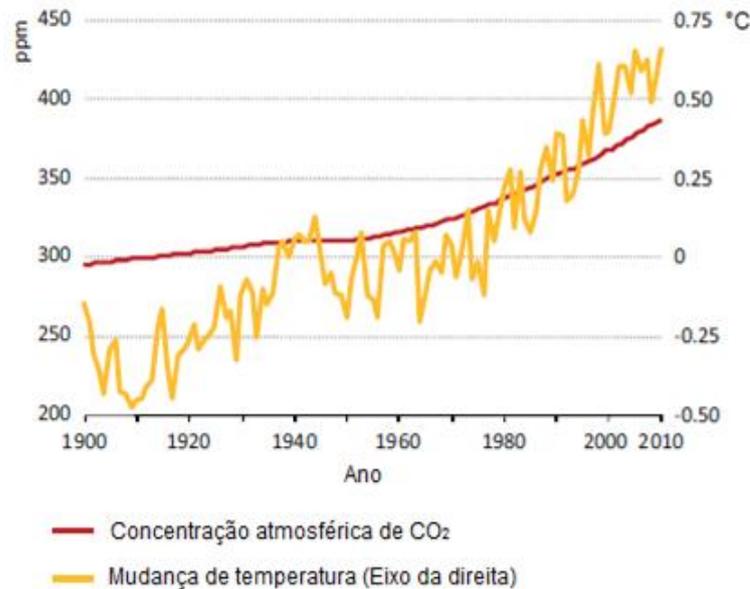


Figura 3.1. Concentração atmosférica global de CO<sub>2</sub> e variação média da temperatura global. Fonte : Adaptação de IEA, 2013.

A temperatura média global aumentou bastante, em comparação com os níveis pré-industriais. Além disso, se não forem tomadas medidas adicionais que visem a redução ou mitigação dessas emissões, as temperaturas globais devem aumentar cerca de 2,8°C a 4,5°C (IEA 2013).

Nos últimos anos tem havido um aumento significativo na implementação de energias renováveis, como a eólica e a solar. Além disso, após alguns anos de crescimento modesto, a eficiência energética de vários países voltou a crescer significativamente, devido ao aumento de investimentos públicos na área de pesquisa e desenvolvimento energético. No setor de transporte, grandes fabricantes de automóveis têm acrescentado às suas linhas de produtos veículos híbridos e totalmente elétricos e alguns países lançaram planos de incentivo para a compra desses veículos (IEA, 2010).

Estas iniciativas representam apenas os primeiros passos de uma longa caminhada para transformar a maneira de fornecer e utilizar a energia, é provável

que por várias décadas ainda os combustíveis fósseis sejam responsáveis por grande parte da produção de energia. Desta forma, a captura e o armazenamento de CO<sub>2</sub> surgem como uma opção viável para mitigar as emissões de gases do efeito estufa (Mofarahi, 2008; IEA, 2010).

### 3.2. Tecnologias de captura de CO<sub>2</sub>

A Pós - combustão, Pré - combustão e Combustão com Oxigênio são as rotas tecnológicas para captura de CO<sub>2</sub> mais discutidas atualmente, para instalações que utilizam combustíveis fósseis ou biomassa, para geração de energia (Figura 3.2). A principal diferença entre estas tecnologias está na etapa de separação do dióxido de carbono.

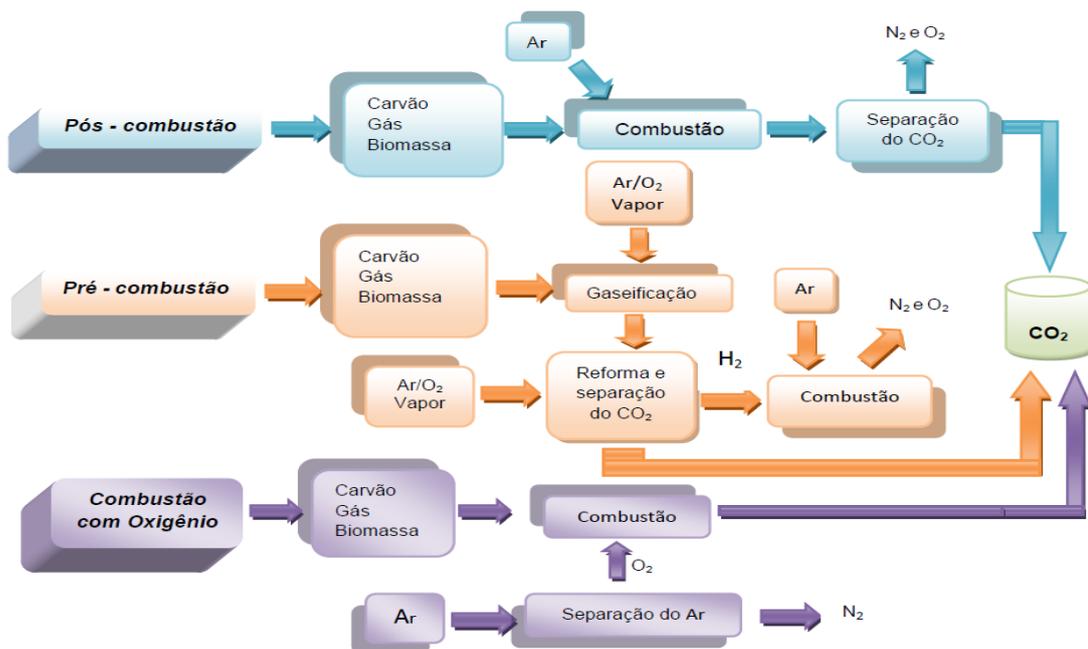


Figura 3.2. Fluxograma das tecnologias de captura de CO<sub>2</sub>. Fonte: Adaptação Ketzer et al., 2012.

A Pós-combustão envolve a remoção de CO<sub>2</sub> de gases produzidos e emitidos para a atmosfera após o processo de queima de um combustível fóssil ou biomassa. A mistura gasosa, ou seja, produtos da combustão possuem baixas concentrações de CO<sub>2</sub> (3 a 15 % vol.). Além disso, ocorrem a altas temperaturas (>100 °C) e a

pressão atmosférica (IPCC, 2005; Figueroa et al., 2008; Arshad, 2009 ; Ketzer et al., 2012; Markewitz et al., 2012).

Na Pré-combustão em uma primeira etapa o combustível (carvão, gás natural ou biomassa) reage com vapor e ar (ou oxigênio) para produzir uma mistura gasosa que contém principalmente CO e H<sub>2</sub> (gás de síntese). O monóxido de carbono produzido é colocado em contato com vapor de água em um segundo reator, desta reação resulta hidrogênio e CO<sub>2</sub> a alta pressão (20 a 70 bar) e com teores na faixa de 15 a 60 % vol, o qual é então separado por um processo de absorção física ou química. O hidrogênio pode ser utilizado como combustível em muitas aplicações, tais como caldeiras, fornos, turbinas a gás, motores e células de combustível (IPCC, 2005; Figueroa et al., 2008;; Arshad, 2009 ; Ketzer et al., 2012; Markewitz et al, 2012).

A terceira opção é conhecida como combustão com oxigênio, na qual o combustível é queimado com o oxigênio quase puro (pureza superior a 95%) obtido pelo processo de separação do ar. O gás de combustão produzido é composto principalmente por CO<sub>2</sub> com teor superior a 80 % vol e vapor de água, o qual pode ser facilmente removido por condensação (IPPC, 2005; Figueroa et al., 2008 Markewitz et al., 2012; Arshad, 2009; Ketzer et al., 2012).

### **3.2.1. Processos convencionais de Captura de CO<sub>2</sub>**

Uma ampla gama de processos pode ser empregada na captura de CO<sub>2</sub> das correntes gasosas (Figura 3.3); adsorção, criogenia, separação por membranas, absorção física e absorção química (Rao e Rubin, 2002; IPCC, 2005; Monteiro, 2009; Wang et al., 2011).

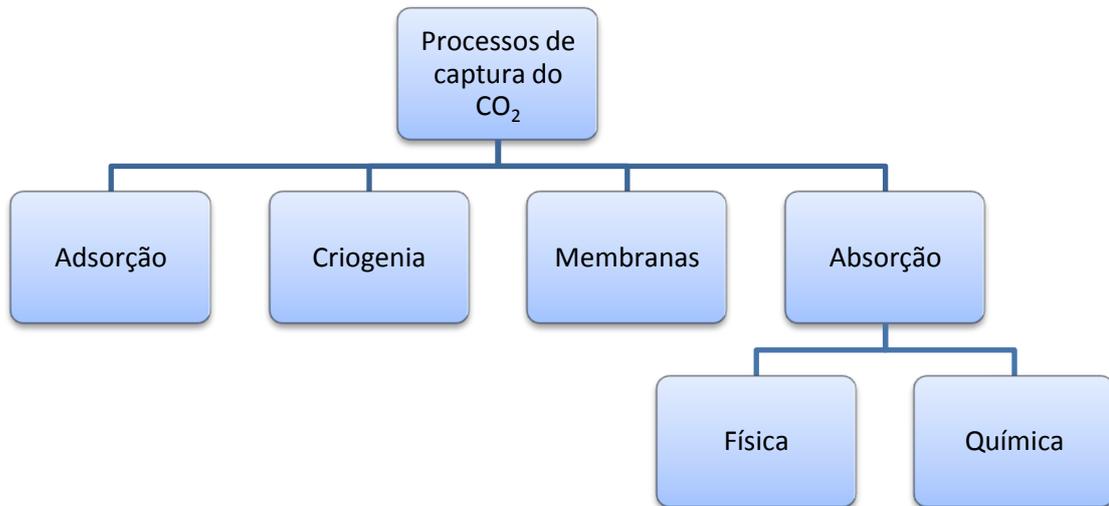


Figura 3.3. Fluxograma dos processos de separação de CO<sub>2</sub> empregados na captura de CO<sub>2</sub> em correntes gasosas.

Adsorção envolve a fixação de um gás ou líquido a uma superfície sólida. A regeneração do adsorvente pode ser por meio da redução da pressão ou aplicação de calor ( Mofarahi, 2008; Wang et al., 2011). Adsorventes que podem ser empregados neste processo incluem carvão ativado, alumina, óxidos metálicos e zeólitas (Wang et al., 2011).

A separação do CO<sub>2</sub> pelo processo de criogenia consiste na liquefação do CO<sub>2</sub>, por meio de temperatura baixa e pressão elevada. Quando existe a necessidade de obtenção de CO<sub>2</sub> com alto teor de pureza realiza-se ainda a etapa de destilação. Este processo é adequado para tratamento de fluxos de gases de combustão com altas concentrações de CO<sub>2</sub>, considerando os custos de refrigeração (Mofarahi et al., 2008, Wang et al., 2011).

Membranas são estruturas porosas ou semi-porosas, através das quais algumas espécies químicas permeiam mais facilmente do que outras. O processo de separação de gases baseia-se nas diferenças físicas ou químicas entre as moléculas que compõem o gás (Licks, 2008; Monteiro, 2009).

De acordo com Licks (2008), existem diversos tipos de materiais permeáveis de origem polimérica, metálica ou cerâmica que podem ser aplicadas em sistemas de captação do CO<sub>2</sub>. As membranas são utilizadas para separar preferencialmente o H<sub>2</sub> de gás combustível, CO<sub>2</sub> de processos com altas vazões ou O<sub>2</sub> do ar.

Na absorção física o CO<sub>2</sub> é fisicamente absorvido em um solvente (Licks, 2008, Wang et al., 2011). Este processo é mais utilizado em correntes gasosas que apresentem elevadas pressões parciais de CO<sub>2</sub>, pois isto favorece a absorção. As interações das partículas absorvidas são do tipo Van der Waals, que embora sejam de longo alcance, são fracas, não formam ligações químicas e estão geralmente associadas a pequenas entalpias de absorção (Licks, 2008).

A principal vantagem dos solventes físicos em relação aos químicos é a etapa de regeneração do solvente que é relativamente simples, podendo ser realizada por meio de redução de pressão, utilizando pouca energia (Licks, 2008; Figueroa et al., 2008; Mofarahi et al., 2008; Wang et al., 2011). De acordo com Aquino (2010), os principais solventes físicos utilizados são: o Rectisol, a base de metanol; o Purisol, n-metil-2-pirrolidona; Selexol, mistura de polietilenoglicol e dimetil-ésteres (DMPEG); e Flúor, que utiliza carbonato de propileno.

Na absorção química, o CO<sub>2</sub> (ácido) reage com um solvente líquido (básico). Este processo pode ser empregado em correntes gasosas que apresentem baixa pressão parcial de CO<sub>2</sub> (Licks, 2008; Monteiro, 2009). Soluções de aminas destacam-se como os solventes mais utilizados atualmente em plantas comerciais para captura de CO<sub>2</sub> (Licks, 2008; Monteiro, 2009).

#### 3.2.1.1. Processo de Absorção Química do CO<sub>2</sub> em soluções de Aminas

O fluxograma de uma planta típico de absorção de CO<sub>2</sub> que utiliza como solvente uma solução de amina é apresentado na Figura 3.4.

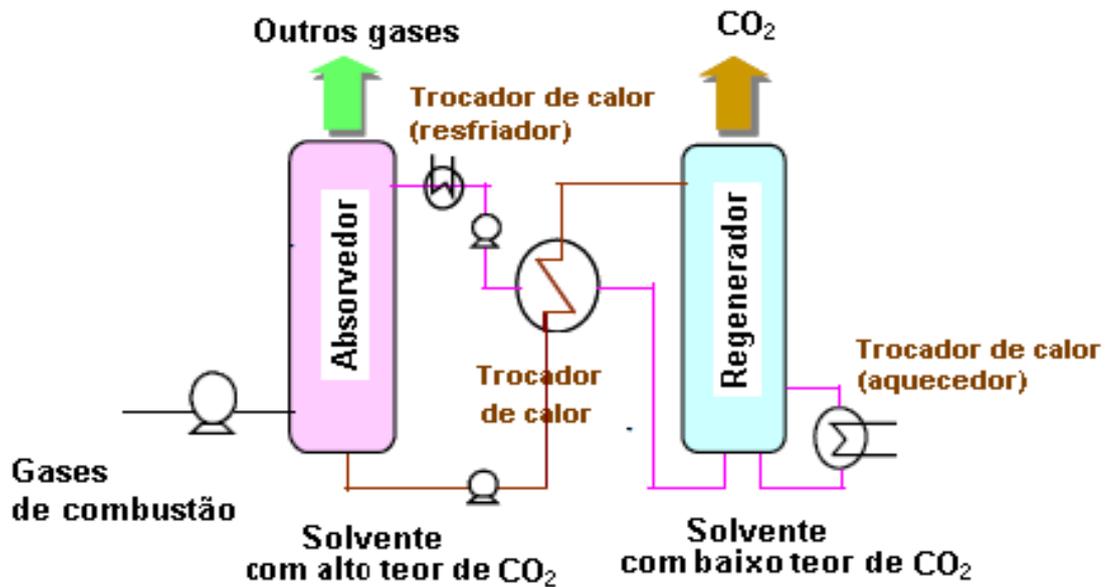


Figura 3.4. Fluxograma típico de uma planta de absorção de  $\text{CO}_2$  que utiliza soluções aquosas de aminas. Adaptação: Ogawa et al., 2009

Na torre de absorção, em contracorrente, o fluxo de gás a ser tratado entra em contato com a solução aquosa de amina, a temperatura de operação do absorvedor varia de  $40^\circ\text{C}$  a  $60^\circ\text{C}$ . Após o processo de absorção, a solução aquosa de amina, rica em  $\text{CO}_2$ , é bombeada para a coluna de regeneração. A regeneração do solvente ocorre através de redução de pressão e aquecimento, o  $\text{CO}_2$  flui para cima, e deixa o regenerador pelo topo, enquanto que o solvente recuperado retorna para a torre (Neves et al., 2007; Ogawa et al., 2009; Wang et al., 2011).

### 3.2.1.2. Soluções de aminas empregadas em plantas de captura de $\text{CO}_2$

Dentre as aminas mais empregadas industrialmente como absorventes químicos de  $\text{CO}_2$ , destacam-se as alcanolaminas, as quais são espécies de aminoálcoois. Dependendo do número de átomos hidrogênio adjacentes ao átomo de nitrogênio estes absorventes podem ser classificados em aminas primárias, secundárias e terciárias (Quadro 3.1). A seleção do composto mais adequado depende das condições específicas do processo de absorção (Neves et al., 2007)

Quadro 3.1. Relação das alcanolaminas comumente utilizadas para absorção CO<sub>2</sub>, suas estruturas e classificação.

Abreviação	Nome	Fórmula Estrutural	Classificação
MEA	Monoetanolamina	$  \begin{array}{c}  \text{H} \\    \\  \text{H}-\text{N}: \\    \\  \text{HO}-\text{C}-\text{C}  \end{array}  $	Primária
DEA	Dietanolamina	$  \begin{array}{c}  \text{HO}-\text{C}-\text{C} \\    \\  \text{H}-\text{N}: \\    \\  \text{HO}-\text{C}-\text{C}  \end{array}  $	Secundária
MDEA	Metildietanolamina	$  \begin{array}{c}  \text{HO}-\text{C}-\text{C} \\    \\  \text{H}_3\text{C}-\text{N}: \\    \\  \text{HO}-\text{C}-\text{C}  \end{array}  $	Terceária

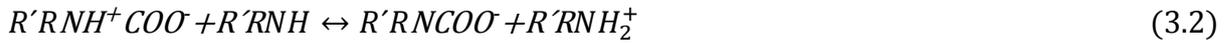
Fonte: Baseado em Neves et al, 2007.

Aminas primárias e secundárias, como a monoetanolamina (MEA) e a dietanolamina (DEA), respectivamente são muito reativas, o que gera altas taxas de remoção de gases ácidos. No entanto, o uso destas alcanolaminas apresenta algumas desvantagens importantes, tais como elevada quantidade de energia para regenerar o solvente após o processo de absorção, degradação e alta corrosividade (Neves et al., 2007).

As reações químicas entre o CO<sub>2</sub> e alcanolaminas primárias e secundárias podem ser representadas pela formação do carbamato/bicarbonato, equações 3.2 e 3.3, respectivamente. O carbamato formado por estes compostos possui maior estabilidade, devido à possibilidade de rotação do átomo de carbono em torno do grupo amino carbamato (Veawab et al., 1999; Souza, 2007).

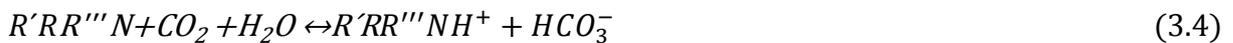
A estabilidade do carbamato é responsável pela alta energia necessária para a regeneração de alcanolaminas primárias como, por exemplo, a MEA (Neves et al., 2007). Segundo Neves et al. (2007) a reação de formação do carbamato (Equação 3.2) é bem entendida e tem sido bastante estudada para a MEA. Acredita-se que seu mecanismo dá-se em duas etapas, apresentadas nas equações 3.1 e 3.2, sendo

que a determinante (lenta) (Equação 3.1) é a formação do zwitterion ( $R'R''NH^+COO^-$ ).



Onde  $R'$  é um grupo alquila, enquanto  $R''$  pode ser um átomo de hidrogênio, quando a amina em questão for primária, ainda ou outro grupo alquila para aminas secundárias.  $R'R''NH^+COO^-$ ,  $R'R''NCOO^-$ ,  $R'R''NH_2^+$ ,  $R'R''NH$ ,  $HCO_3^-$  indicam o íon zwitterion, íon carbamato e a amina protonada, amina e íon bicarbonato respectivamente (Veawab et al., 1999; Souza, 2007).

Quando a reação do  $CO_2$  ocorre com alcanolaminas terciárias, como a MDEA, a reação entre MDEA e o  $CO_2$  não é direta, devido ao fato de não possuírem ligação química entre o hidrogênio e o nitrogênio em sua estrutura molecular, tornando inviável a formação de carbamatos. No entanto, em meio aquoso tais compostos apresentam considerável reatividade em relação ao  $CO_2$ , logo, a reação global para alcanolaminas terciárias pode ser escrita conforme equação 3.4, na qual observa-se a formação de uma amina protonada ( $R'R''R'''NH^+$ ) e um ânion bicarbonato ( $HCO_3^-$ ) (Souza, 2007).



A MDEA é comumente utilizada em concentrações que variam de 20 a 50% em peso (Mofarahi et al., 2008). Esta alcanolamina destaca-se como o absorvente químico mais empregado em plantas de captura de  $CO_2$  que utilizem a tecnologia de pré-combustão, conforme discutido anteriormente no capítulo 3.2, nesta tecnologia o dióxido de carbono é produzido a altas pressões (IPCC, 2005; Figueroa et al., 2008; Arshad, 2009; Ketzer et al., 2012; Markewitz et al., 2012), o que favorece o aumento da solubilidade do  $CO_2$  em solventes físicos e possibilitaria a substituição desta alcanolamina pelos líquidos iônicos.

Entre os tipos de aminas mais empregadas em plantas de captura de CO<sub>2</sub>, a MDEA apresenta a menor taxa de corrosão, conforme pode-se observar na Figura 3.5.

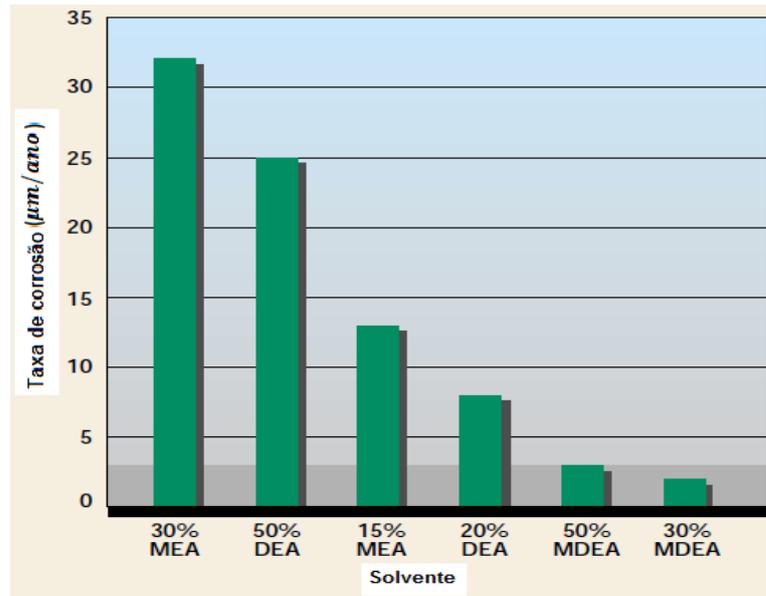


Figura 3.5: comparativo entre as taxas de corrosão do aço carbono, exposto a soluções aquosas de aminas na presença de CO<sub>2</sub>. Condições: pressão atmosférica, temperatura de 98,89 °C durante 7 dias. Fonte: Dupart et al., 1993.

O valor de taxa de corrosão menor encontrado para MDEA em relação às outras aminas, deve-se ao fato da mesma não formar carbamatos e possivelmente a formação de uma camada uniforme de FeCO<sub>3</sub>, a qual proporciona uma barreira passiva contra a corrosão, diminuindo as taxas de corrosão, mesmo em altas concentrações de CO<sub>2</sub> (Cummings et al., 2005, Hamah-Ali, 2011; Si Ali et al., 2012). Porém, a presença de contaminantes, como por exemplo, oxigênio, ácidos mais fortes que o CO<sub>2</sub>, formados por meio de componentes presentes na corrente gasosa, e produtos derivados do processo de degradação da MDEA (sais estáveis ao calor) podem acelerar o processo de corrosão comprometendo a integridade das plantas de absorção. Neste sentido, o emprego desta amina em plantas de captura de CO<sub>2</sub> deve ser avaliado com cautela, bem como, a substituição do mesmo por materiais menos corrosivos (Rooney et al., 1997; Duan et al., 2010; Arkema).

### 3.3. Líquidos iônicos, uma alternativa para captura de CO<sub>2</sub>

Líquidos iônicos são sais formados por cátions orgânicos e ânions inorgânicos ou orgânicos, comumente líquidos a temperatura ambiente, que possuem temperatura de fusão inferior a da água (100°C) (Wilkes, 2002; Lee e Outealt, 2006; Figueroa et al., 2008; Dean et al., 2010; Xue et al., 2011).

No século 21, tem havido grande interesse nestes compostos, as publicações e patentes acerca deste assunto aumentaram bastante em relação ao século 20, conforme pode-se observar na Figura 3.6 (El Seoud et al., 2007; Plechkova et al., 2007; Wasserscheid e Welton, 2008; McCrary and Rogers, 2013).

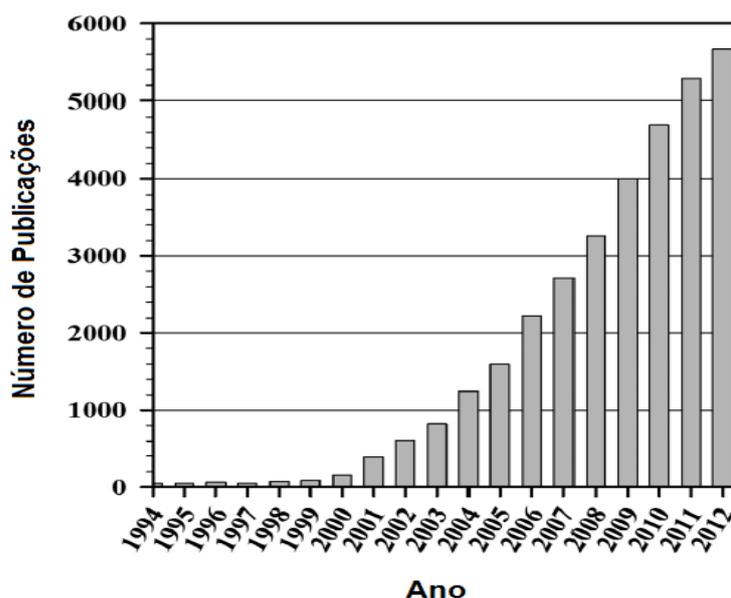


Figura 3.6. Aumento do número de publicações sobre líquidos iônicos no período de 1994-2012. Fonte: McCrary and. Rogers, 2013.

A razão para o grande interesse é a percepção de que estes materiais, anteriormente usados para aplicações eletroquímicas, podem ter grande utilidade como solvente e catalisadores em reações ou fluidos de trabalho em aplicações mecânicas, devido a suas propriedades e características peculiares ( El Seoud et al., 2007; Plechkova et al., 2007; Wasserscheid e Welton, 2008).

A variabilidade estrutural dos líquidos iônicos é enorme. Entretanto os mais estudados e empregados em sínteses são baseados nos cátions 1,3-dialquilimidazólio, 1,1-dialquilpirrolidina, 1-alquiperidina, alquilamônio e alquilfósforo (Figura 3.7) (Kärkkäinen, 2007, Sun e Armstrong, 2010).

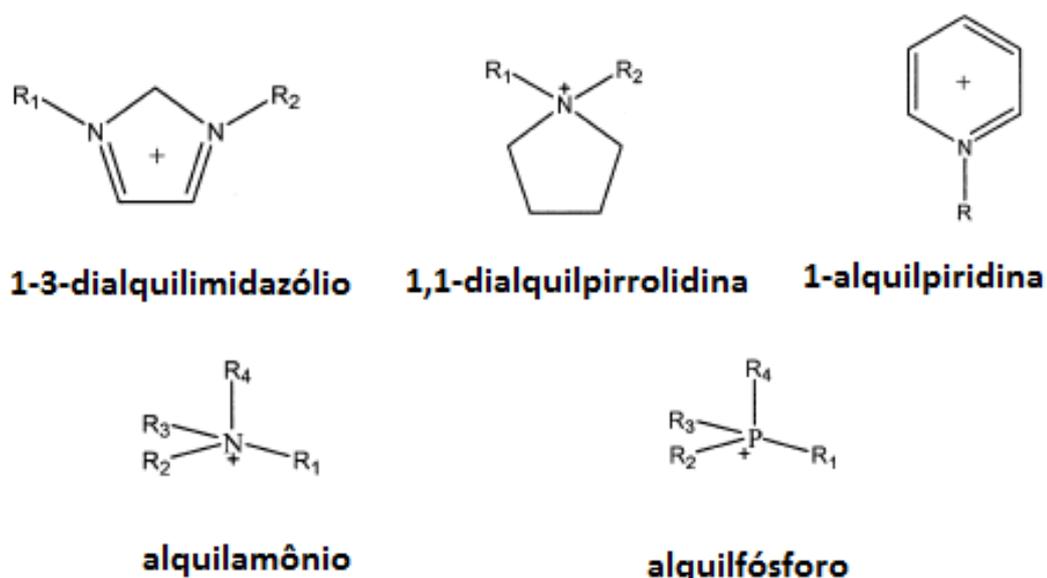


Figura 3.7. Cátions comumente empregados em sínteses de líquidos iônicos. Fonte: Sun e Armstrong, 2010.

Estes cátions combinam-se com ânions inorgânicos ou orgânicos, sendo os mais comumente utilizados na formação de líquidos iônicos os hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, bis(trifluorometilsulfonil)imida e os elementos da família dos halogênios. Além destes, os ânions trifluoroacetato, alquilsulfato, alquilsulfonato, p-toluenossulfonato (tosilato) e trifluoroacetato também são amplamente encontrados na literatura e usados na síntese destes compostos. A Figura 3.8 apresenta as estruturas de alguns ânions comumente empregados em sínteses de líquidos iônicos (Kärkkäinen, 2007; Sun e Armstrong, 2010).

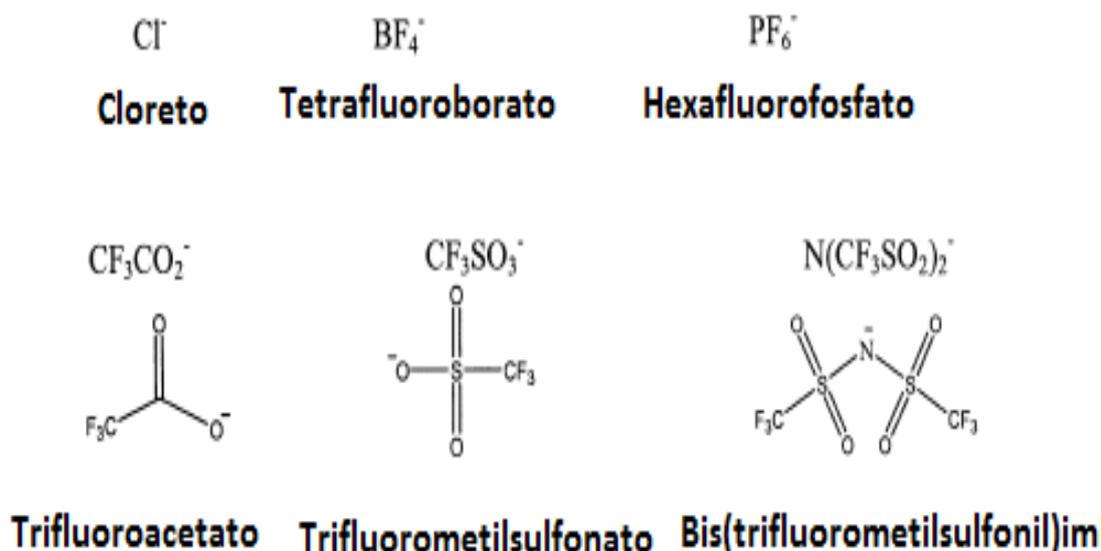


Figura 3.8. Ânions comumente empregados em sínteses de líquidos iônicos. Fonte: Sun e Armstrong, 2010.

Em geral os líquidos iônicos são materiais não inflamáveis, que possuem elevada polaridade, pressão de vapor extremamente baixa, alta estabilidade térmica (superior a 200°C), miscibilidade com solventes orgânicos e propriedades eletroquímicas (Plechkova et al., 2007; Koel, 2009; Bermúdez, 2009; Freudenmann et al., 2011).

Outra característica importante apresentada por estes compostos está na possibilidade de variar suas propriedades físicas e químicas, por meio da combinação de cátions e ânions distintos. Neste sentido, é possível a criação de compostos com características e propriedades específicas, para uma determinada aplicação (Koel, 2009; Freudenmann et al., 2011).

São grandes as expectativas em torno da aplicação dos líquidos iônicos, em especial para a captura de dióxido de carbono, devido às propriedades peculiares destes materiais e a sua solubilidade em diversos gases, principalmente em CO<sub>2</sub>. Neste sentido, apresentam-se como excelentes candidatos para substituírem as aminas, substâncias mais utilizadas em plantas de captura atualmente (Koel, 2009; Figueroa et al., 2008; Arshad, 2009; Li et al., 2011).

Os líquidos iônicos possuem um custo elevado em comparação aos solventes tradicionais, como por exemplo, as alcanolaminas, normalmente utilizadas em plantas de captura. Desta forma, para aplicações futuras, estudos são necessários para reduzir o custo e melhorar a solubilidade do dióxido de carbono nestes compostos (Li et al., 2011).

### 3.3.1. Solubilidade do CO<sub>2</sub> em líquidos iônicos

Líquidos iônicos baseados nos cátions 1,3-dialquil-imidazólio são os mais investigados para utilização em processo de absorção de gases, em especial para o CO<sub>2</sub>, devido as suas propriedades físico-químicas.

Anthony e colaboradores, em 2002, utilizando a técnica gravimétrica, por meio de uma microbalança gravimétrica (IGA 003, Hiden Analytical) investigaram a solubilidade do dióxido de carbono, etileno, metano, etano, argônio, oxigênio, monóxido de carbono, hidrogênio e nitrogênio em hexafluorofosfato de 1- butil-3- metilimidazol [bmim] [PF<sub>6</sub>] em pressões de até 13 bar nas temperaturas de 10°C, 25°C e 50°C. A Figura 3.9 apresenta a solubilidade de vários gases (CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>4</sub>, Ar, O<sub>2</sub>) em [bmim] [PF<sub>6</sub>] a 25 °C em diferentes pressões.

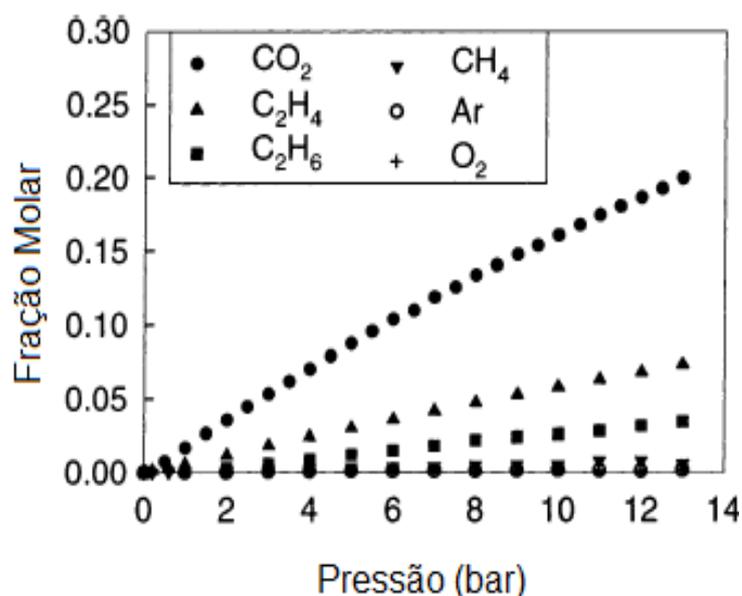


Figura 3.9. Solubilidade de vários gases em [bmim] [PF<sub>6</sub>] a 25 °C. Fonte: Antony e colaboradores 2002.

Conforme pode-se observar na Figura 3.9, o estudo mostrou que o  $\text{CO}_2$  possui maior solubilidade, seguido do  $\text{C}_2\text{H}_4$  e  $\text{C}_2\text{H}_6$ . Enquanto que o Ar e  $\text{O}_2$  apresentaram solubilidades muito baixas. Por este método não foi possível determinar a solubilidade dos gases  $\text{H}_2$ , CO e  $\text{N}_2$ , pois estes apresentaram solubilidades abaixo do limite de detecção do equipamento.

Diversos estudos que buscam compreender os fatores pelo qual o  $\text{CO}_2$  possui alta solubilidade nos líquidos iônicos à base de 1,3-dialquil-imidazólio tem sido realizados e apontam que a solubilidade depende principalmente da força de interação do ânion com o  $\text{CO}_2$  (Cadena et al., 2004; Anthony et al., 2005). No entanto, em menor proporção, alterações no cátion imidazólio envolvendo grupos alquílicos podem influenciar na solubilidade de  $\text{CO}_2$  (Blanchard et al., 2001).

Aki e colaboradores (2005) investigaram a influência do ânion na solubilidade do  $\text{CO}_2$  através da comparação de medidas de solubilidade deste gás a  $60^\circ\text{C}$  entre diversos líquidos iônicos de mesmo cátion 1-butil-3 metilimidazólio, porém com ânions distintos, ou seja, tetrafluoroborato  $[\text{BF}_4]$  hexafluorofosfato  $[\text{PF}_6]$  e bis trifluorometilsulfonilo imida  $[\text{Tf}_2\text{N}]$  etc. Os resultados mostraram que a solubilidade do  $\text{CO}_2$  é dependente da natureza do ânion, conforme pode-se observar na Figura 3.10.

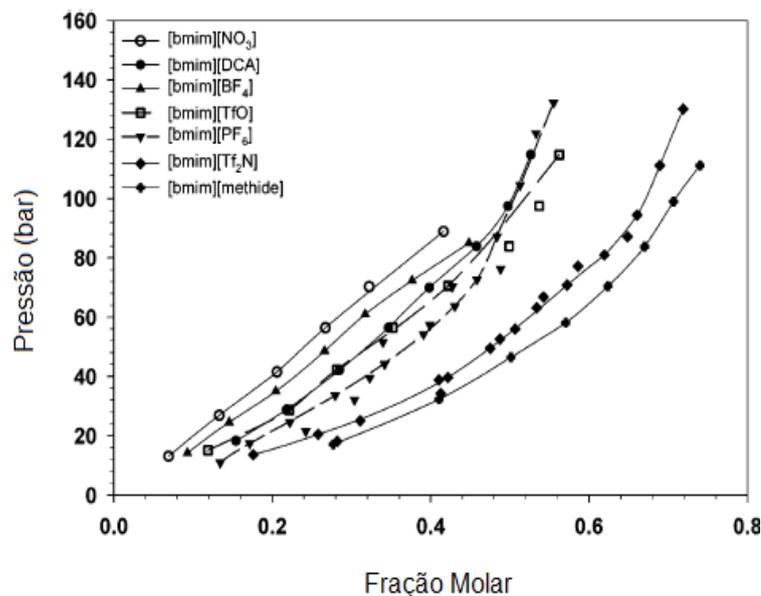


Figura 3.10. Solubilidade do  $\text{CO}_2$  em Líquidos iônicos a base do cátion [bmim] com diferentes ânions a  $60^\circ\text{C}$ . Fonte: AKi et al., 2004.

Pesquisas também apontam que a fluoração do ânion e do cátion podem contribuir significativamente para o aumento da solubilidade do CO<sub>2</sub> nestes compostos, o que pode explicar a maior solubilidade obtida com o ânion bis(trifluorometilsulfonilo) imida [Tf<sub>2</sub>N] (Antony et al., 2005; Muldoon et al., 2007).

### **3.3.2. Estudos de corrosão em metais e ligas, em especial em aço carbono frente a líquidos iônicos**

São raros os estudos da corrosão de metais ou ligas envolvendo líquidos iônicos ou soluções contendo esta substância. Embora os líquidos iônicos tenham sido apontados como, excelentes inibidores de corrosão para metais e ligas em diferentes meios (Zhang e Hua., 2009; Likhanova et al., 2010; Likhanova et al., 2011; Shukla et al., 2011), pouco se sabe ainda sobre o seu comportamento frente a materiais metálicos em meios ricos em CO<sub>2</sub>.

A influência da temperatura na corrosão de vários metais e ligas (cobre, níquel, bronze, aço AISI 1018, latão, Inconel 600) quando exposto ao bis-(1-butil-3-metil-imidazólio trifluorometanossulfonil) imida, [bmim] [Tf<sub>2</sub>N] foi avaliada por Perissi et al. (2006). Neste estudo o tempo de imersão foi de 48 horas e as temperaturas de trabalho variaram entre 25 e 325°C.

Na temperatura de 25°C todos os metais e ligas investigados obtiveram baixa densidade de corrente de corrosão (0.1–1.2  $\mu\text{A cm}^{-2}$ ), indicando boa resistência à corrosão. No entanto, medidas eletroquímicas realizadas a 70°C demonstraram que a temperatura afeta drasticamente o comportamento de corrosão do cobre, pois a densidade de corrente de corrosão medida foi seis vezes maior do que valor a 25°C (Perissi et al, 2006).

Em temperaturas mais elevadas ( $\geq 275^\circ\text{C}$ ), a amostra de cobre se desintegrou e ocorreu corrosão localizada em todos os outros metais e ligas, exceto para o bronze. Para Perissi et al. (2006) os resultados do presente estudo mostram que se o [bmim][Tf<sub>2</sub>N] for utilizado a temperaturas elevadas, a superfície do interior de vasos e tubos, devem ser protegidos contra a corrosão ou deve-se escolher materiais distintos aos estudados neste trabalho.

Recentes estudos mostraram que líquidos iônicos baseados em imidazólio possuem boas propriedades para serem usados como inibidores de corrosão para o aço carbono em meio ácido (Likhanova et al, 2010; Likhanova et al, 2011; Shukla et al, 2011; Zhang e Hua, 2009).

Zhang e Hua (2009) investigaram o processo de inibição da corrosão do aço em ácido clorídrico na presença [bmim][Cl] e [bmim][HSO<sub>4</sub>] em concentrações de  $5 \times 10^{-4}$  a  $1 \times 10^{-2}$ , nas temperaturas de 29,85 °C (303 K) a 59,85°C (333 K). Os resultados indicaram que a eficiência de inibição aumentou com a concentração e que o [bmim] [HSO<sub>4</sub>] é mais eficaz como inibidor, quando comparado ao [bmim][Cl] e que a adsorção destes compostos sobre a superfície do aço são relativamente elevadas e obedecem a isoterma de Langmuir.

Outra importante constatação obtida por Zhang e Hua (2009) por meio das curvas de polarização potenciodinâmica foi que os líquidos iônicos estudados inibem tanto a dissolução anódica do metal, como as reações catódicas de evolução do hidrogênio, atuando como um tipo misto de inibidor em solução de HCl 1M.

Neste trabalho Zhang e Hua (2009) estudaram os potenciais termodinâmicos, os quais fornecem informações importantes sobre o processo de inibição. Os valores de energia padrão livre de adsorção ( $\Delta G_{ads}$ ) encontrados foram abaixo de - 40 kJ/mol indicando que [bmim][Cl] e [bmim] [HSO<sub>4</sub>] são fisicamente adsorvidos na superfície do metal.

A redução do valor da constante de equilíbrio ( $K_{ads}$ ) observado com o aumento da temperatura, também corrobora para esta conclusão e sugere que o processo de dessorção aumenta com a elevação da temperatura. Além disso, o aumento da energia de ativação ( $E_a$ ) e entalpia ( $\Delta H_{ads}$ ) foram maiores na presença dos líquidos iônicos, indicando que a corrosão é dificultada na presença destes compostos.

### 3.4. Mistura de soluções aquosas de Aminas e LIs

Recentemente, misturas de soluções aquosas de amina e LIs tem sido apontadas como solventes potenciais de captura de CO<sub>2</sub>, pois permitem combinar as propriedades e os benefícios de LIs com capacidade de absorção de gás de soluções aquosas de aminas. No entanto, os valores de solubilidade de CO<sub>2</sub> relatados na literatura para estas misturas ainda são escassos, bem como os dados sobre a corrosividade em aço carbono, que, além disso, são em sua maioria obtidos a pressão atmosférica (Ahmady et al.,2011; Hamah-Ali et al.,2011; Ali et al.,2012; Shojaeian e Haghtalab, 2013).

#### 3.4.1. Solubilidade de CO<sub>2</sub> em Mistura de soluções aquosas de Alcanolamina e LIs

Yang et al. (2014), avaliaram a degradação de uma solução aquosa de 30% MEA (m/m) em comparação com uma mistura de 30 % MEA + 40 % [bmim][BF<sub>4</sub>] + 30 % H<sub>2</sub>O (m/m) durante o processo de captura de CO<sub>2</sub>. Os resultados revelaram que a adição de [bmim][BF<sub>4</sub>] reduz consideravelmente a perda de amina no processo de captura de CO<sub>2</sub>, conforme pode-se observar na Figura 3.11.

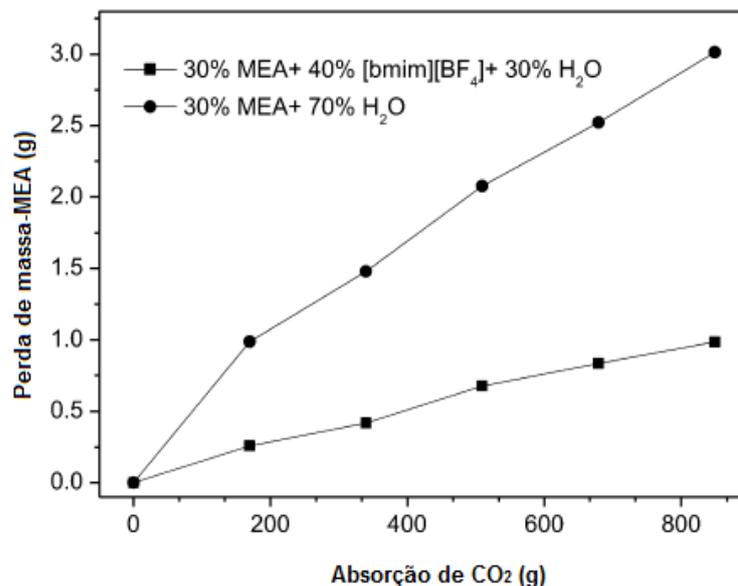


Figura 3.11. Perda de massa de MEA nas diferentes soluções estudadas, em função da quantidade de CO<sub>2</sub> absorvido. Fonte: Yang et al. (2014).

Yang et al. (2014), observaram também uma redução de 32,7 % no consumo de energia necessário para o processo de regeneração, quando o absorvente empregado é a mistura de 30 % MEA + 40 % [bmim][BF<sub>4</sub>] + 30 % H<sub>2</sub>O (m/m). Além disso, não foi detectada nenhuma perda de líquido iônico.

Estudos desenvolvidos por Ahmady et al. (2011), investigaram a solubilidade de CO<sub>2</sub> em 4 mol / L de solução aquosa de MDEA misturada com três tipos diferentes de líquidos iônicos: 1-Butil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato ([bmim][BF<sub>4</sub>]), 1-Butil-3-metilimidazólio acetato (bmim) [Ac]) e 1-Butil-3-metilimidazólio dicianamida. As concentrações de LI variaram de 0 a 2 mol / L. Os resultados mostram que para todas as misturas a absorção de CO<sub>2</sub> aumenta com o aumento da pressão parcial de CO<sub>2</sub> e diminui com o aumento da temperatura. Além disso, o aumento da concentração de LIs reduz a solubilidade de CO<sub>2</sub>, conforme pode-se verificar na Figura 3.12.

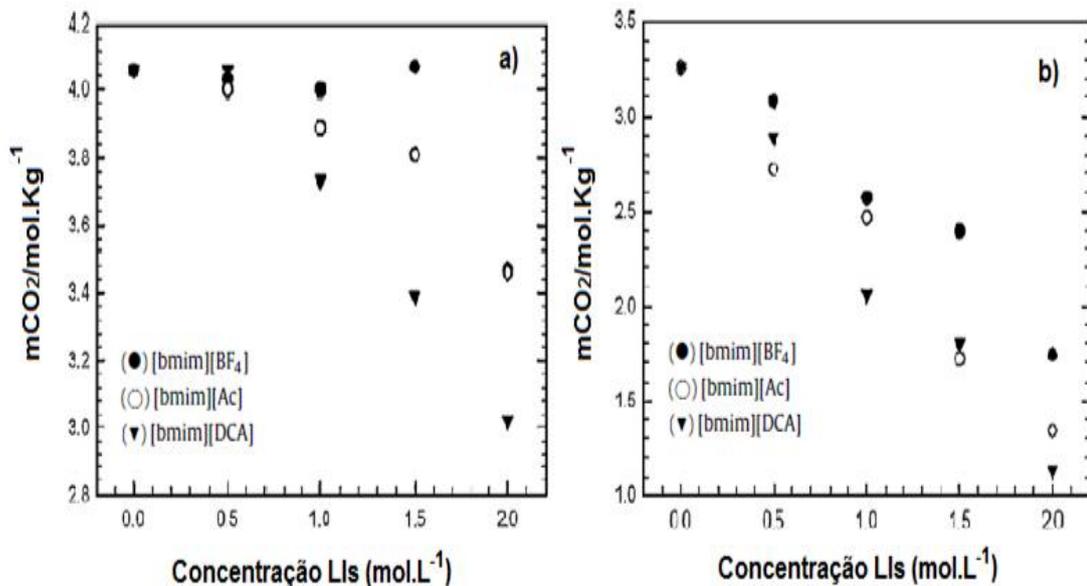


Figura 3.12. Solubilidade de CO<sub>2</sub> em mistura aquosa de MDEA ( 4 mol / L) e LIs em 7 bar de pressão e diferentes temperaturas: (a) 29,85 °C (303 K) e (b) 59,85 °C (333 K). Fonte: Ahmady et al (2011).

### 3.4.2. Processo de corrosão do aço carbono frente a misturas de líquidos iônicos e aminas em presença de CO<sub>2</sub>

Os estudos de corrosão do aço carbono, que é comumente empregado em construções de plantas de captura de dióxido de carbono, frente a mistura de líquidos iônicos e aminas na presença de  $\text{CO}_2$ , evidenciaram que a adição de líquido iônico em soluções de aminas provoca uma diminuição nas taxas de corrosão, evitando assim a utilização de inibidores de corrosão (Hamah-Ali et al., 2011; Ali et al., 2012; Hasib-ur-Rahmana et al., 2012).

A adição de líquido iônico em solução de amina provoca o deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos (nobre), sugerindo que o líquido iônico atua na superfície do aço carbono como um bloqueador das espécies oxidantes, causando uma diminuição na taxa de corrosão, conforme pode ser evidenciado na Figura 3.13.

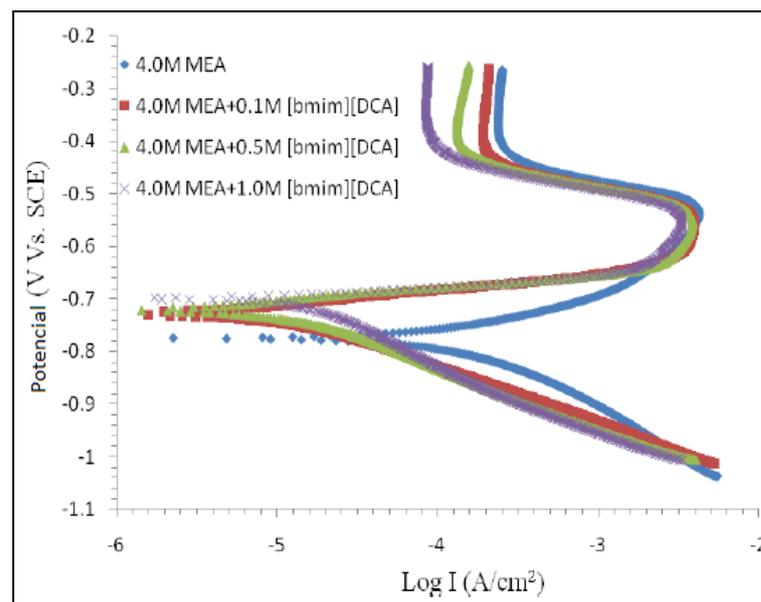


Figura 3. 13. Efeito das concentrações [bmim] [DCA] na taxa de corrosão do aço carbono em solução de 4M (MEA) e na mistura MEA 4M e [bmim] [DCA] em 0,55mol/mol de  $\text{CO}_2$  a temperatura de  $40^\circ\text{C}$ . Fonte: Hamah-Ali et al (2011).

É relatado na literatura que a inibição do processo de corrosão por parte dos líquidos iônicos a base de imidazol, depende da interação específica entre os grupos funcionais e a superfície da amostra de aço, devido à presença do grupo  $-\text{C}=\text{N}-$  e a eletronegatividade do átomo de nitrogênio na molécula (Zhang e Hua, 2010).

Além disso, a presença de átomos eletronegativos no ânion de líquido iônicos pode aumentar a densidade de elétrons no átomo de nitrogênio da ligação - C=N-, resultando em uma maior eficiência de inibição (Zhang e Hua, 2009).

Sabe-se ainda a partir da literatura que a adição de LIs em soluções aquosas de aminas pode aumentar a viscosidade da mistura. Isto reduz a difusão das espécies oxidantes no fluido, retardando o movimento das espécies oxidantes em direção à superfície do metal e, por conseguinte, a corrosão (Zhang e Hua, 2010).

A temperatura possui grande influência sobre a taxa de corrosão do aço carbono, pois o potencial de corrosão é deslocado para potenciais mais ativos, causando a intensificação do processo de corrosão e consecutivamente a elevação da taxa de corrosão, devido ao aumento do processo de dessorção do líquido iônico da superfície do aço carbono (Hamah-Ali et al, 2011; Ali et al.,2012). Na Tabela 3.1 é possível observar que a adição de 1M de [bmim] [BF<sub>4</sub>] na solução de MEA 4M reduz a taxa de corrosão. No entanto, à medida que eleva-se a temperatura, ocorre um acréscimo na taxa de corrosão, porém a adição de 1M de [bmim] [BF<sub>4</sub>] diminui a taxa de corrosão (Ali et al.,2012).

Tabela 3.1. Taxas de corrosão do aço carbono (obtidas pelo método de perda de massa) quando imerso em solução carbonatada MEA 4M ou mistura de MEA 4M e [bmim] [BF<sub>4</sub>] nas temperaturas de 40 e 80 °C.

T (°C)	MEA (M)	[bmim] [BF <sub>4</sub> ] (M)	Taxa de corrosão (mm/ano)
40	4	0,0	1,20
		0,1	1,75
		0,5	1,44
		1,0	1,12
80	4	0,0	2,90
		0,1	3,02
		0,5	2,10
		1,0	2,04

Fonte. Adaptação: Ali et al. (2012).

Os trabalhos desenvolvidos atualmente sobre a influência da adição de líquidos iônicos em soluções de aminas na presença de CO<sub>2</sub>, ainda não conseguiram propor mecanismos do processo de corrosão, pois segundo os pesquisadores, isto só será possível quando informações sobre as interações entre espécies e de interface forem conhecidas (Hamah-Ali et al., 2011; Ali et al., 2012; Hasib-ur-Rahmana et al., 2012).

### **3.5. Corrosão por CO<sub>2</sub>**

De acordo com Gentil (2003), pode-se definir corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliada ou não a esforços mecânicos.

Todos os metais estão sujeitos ao ataque corrosivo, se o meio for suficientemente agressivo. Desta forma, deve-se inicialmente buscar compreender os mecanismos dos processos corrosivos, a fim de indicar métodos mais adequados de proteção ou modificação de projetos (Gentil, 2003).

A corrosão de aços na presença de CO<sub>2</sub> é um problema antigo na indústria do Petróleo e gás natural, ao qual pode comprometer a integridade das plantas de absorção, resultando em manutenções dispendiosas, perdas de rendimento ou contaminações.

#### **3.5.1. Tipos de corrosão por CO<sub>2</sub>**

A aparência da superfície corroída do metal determina as formas pelas quais a corrosão pode manifestar-se. A corrosão por CO<sub>2</sub> pode apresentar-se sob a forma de corrosão generalizada que se processa uniformemente em toda a superfície metálica, ou ainda em três variações de corrosão localizada (pites, ataque do tipo mesa, corrosão localizada induzida pelo fluxo). O tipo de corrosão dependerá das condições de operação, entre os quais destacam-se a velocidade do fluxo e a temperatura (Kermani e Morshed, 2003, Domingues, 2010).

A corrosão por pite se processa em áreas localizadas na superfície do metal sob a forma de cavidades com fundo arredondado e profundidade geralmente maior que seu diâmetro. Normalmente, as condições de operação necessárias para o aparecimento deste tipo de corrosão são baixas velocidades de fluxo e temperaturas em torno do ponto de orvalho em poços de produção de gás. A susceptibilidade a este tipo de corrosão aumenta com a temperatura e com a pressão parcial do  $\text{CO}_2$  (Kermani e Morshed, 2003; Domingues, 2010).

O ataque tipo mesa ocorre quando as condições de fluxo são moderadas, pois nestas condições forma-se um filme, de produtos de corrosão de carbonato de ferro com características protetoras. No entanto, o mesmo é instável nas condições de operação, o que pode estar relacionado com a morfologia, conforme pode-se visualizar na Figura 3.14. Este tipo de corrosão forma pequenas cavidades de fundo liso e bordas afiadas (Kermani e Morshed, 2003; Domingues, 2010).

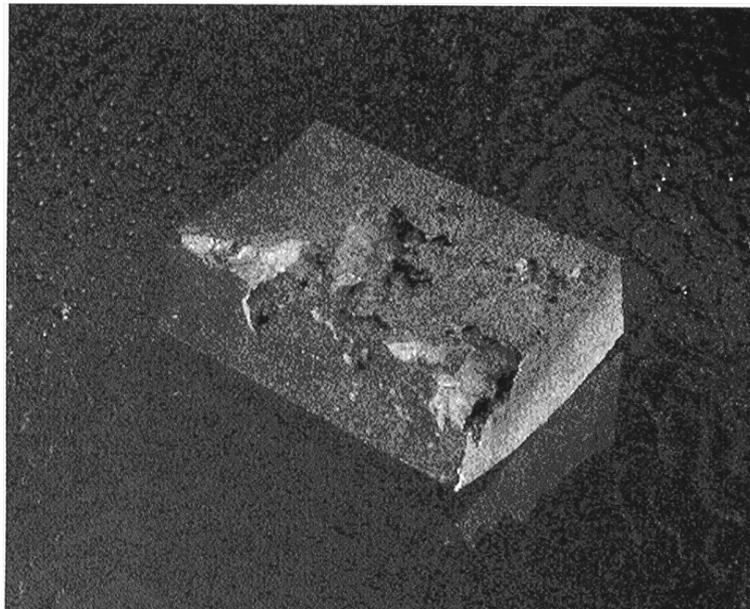


Figura 3.14. Morfologia típica do processo de corrosão do tipo mesa na superfície interna de tubos utilizados para transporte de  $\text{CO}_2$  e hidrocarbonetos. Fonte: Kermani e Morshed (2003).

A corrosão localizada induzida por fluxo inicia-se por pite ou áreas de ataque tipo mesa acima das condições críticas de fluxo, propagando-se através da turbulência local provocada pelos pites, pelas cavidades do ataque tipo mesa ou geometria dos materiais. A tensão produzida durante o crescimento de filmes de

produtos de corrosão aliada à turbulência local pode ocasionar a destruição dos filmes de produtos de corrosão já formados e o fluxo pode dificultar ou impedir o surgimento de novos filmes protetores sob a superfície metálica (Kermani e Morshed, 2003; Domingues, 2010).

### 3.5.2. Processo de corrosão do aço frente ao CO<sub>2</sub>, em meio aquoso

Quando dissolvido em água, o dióxido de carbono é hidratado para formar ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), o qual é agressivo ao aço carbono (reação 3.13) (Lopes et al., 2003; Zhang et al., 2006, Zhang et al., 2012).



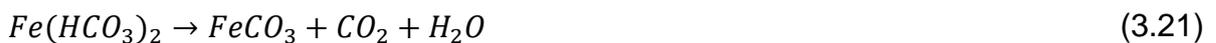
Tipicamente, a corrosão do aço carbono ocasionada por CO<sub>2</sub> em meio aquoso na ausência de O<sub>2</sub>, envolve a dissolução anódica do ferro (Reação 3.14) e a evolução catódica do hidrogênio (Reações 3.15 – 3.17). A reação global do processo de corrosão do aço carbono por CO<sub>2</sub>, em meio aquoso, pode ser escrita conforme a reação 3.18 (Lopes et al., 2003; Zhang ET AL 2006, Netic, 2007; Song, 2010; Zhang et al., 2012 Netic, 2012).



A taxa de dissolução do ferro (Reação 3.14) é um mecanismo composto por vários passos, a qual é afetada pelo pH e pela concentração do CO<sub>2</sub> (Netic, 2007).

Em soluções com  $\text{pH} > 4$ , a concentração de  $\text{H}^+$  é pequena e conseqüentemente é a presença de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  que permite a evolução do hidrogênio a taxas mais elevadas e portanto aumenta a taxa de corrosão (Nesic, 2007). Quando o pH aumenta de 4 para 6, a redução direta do  $\text{H}_2\text{CO}_3$  e  $\text{HCO}_3^-$  (reações 3.15-3.16) torna-se significativa (Zhang, et al., 2006).

Estas reações eletroquímicas mostradas nas reações 3.13 – 3.18, são muitas vezes acompanhadas pela formação de filmes de produtos de corrosão de  $\text{FeCO}_3$  e ou  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (especialmente em temperaturas elevadas). Isto ocorre quando as concentrações dos íons de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  excedem o limite de solubilidade e então combinam-se para formar o filme, dependendo das condições experimentais sob as quais foram formados, podem favorecer ou reduzir o processo de corrosão dos aços. A formação do filme de  $\text{FeCO}_3$  pode ser explicada por meio das reações 3.19-3.21 (Lopes et al., 2003, Gomes, 2005; Zhang et al., 2006, Nesic, 2007, Zhang et al., 2012; Nesic, 2012).



### 3.5.3. Filmes de produtos de corrosão

Sabe-se que a camada de produtos de corrosão tem papel fundamental na taxa e no tipo de corrosão causada por  $\text{CO}_2$ , pois quando a formação da camada do filme de carbonato de ferro é irregular, instável e pouco protetora, sua destruição é a principal responsável pela intensificação da corrosão localizada por  $\text{CO}_2$ . Na Figura 3.15 pode ser visualizada a morfologia de um filme de produtos de corrosão formada por carbonato de ferro sobre o aço carbono (Gomes, 2005; Nësic, 2007; Nesic, 2012).

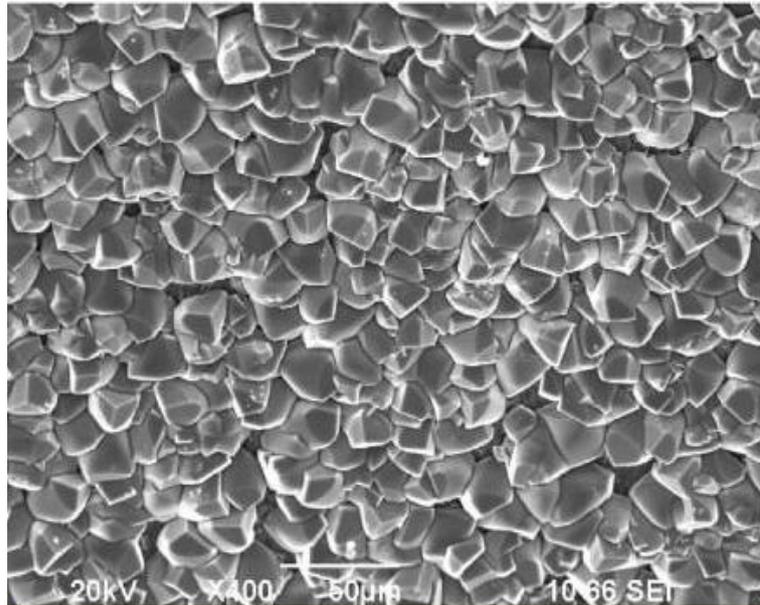


Figura 3.15. Morfologia de um filme de produtos de corrosão de carbonato de ferro formado sobre o aço carbono. Condições: temperatura 80 °C, pH 6,6 e  $p\text{CO}_2 = 0,5$  bar. Fonte: Netic, 2012.

Entretanto, se o filme de carbonato de ferro formado for significativamente protetor, a taxa de corrosão inicial pode diminuir em até 3 vezes, levando até a taxa nula de corrosão com o passar do tempo (Gomes, 2005; Netic, 2007; Netic, 2012).

A formação de filmes de carbonato de ferro e sua proteção dependem principalmente, mas não exclusivamente, da taxa de precipitação. Quando a taxa de precipitação dos carbonatos de ferro na superfície do aço excede a taxa de dissolução, o preenchimento de vazios inicialmente formados será favorecido, ocorrendo a formação de um filme compacto e protetor, que por vezes, pode possuir camadas muito finas, com espessuras na ordem de  $1 \mu\text{m}$  e ainda assim ser protetor. Entretanto, se o processo de corrosão do metal for mais rápido do que a precipitação do carbonato de ferro, haverá o crescimento de um filme de carbonato de ferro poroso e não protetor, mesmo que a camada de filme formada seja espessa ( $100 \mu\text{m}$ ) (Netic, 2007).

#### 3.5.4. Parâmetros que influenciam a corrosão por $\text{CO}_2$

A corrosão por  $\text{CO}_2$  é influenciada por muitos parâmetros e aspectos, os quais destacam-se os ambientais e as variáveis metalúrgicas (Kermani e Morshed, 2003;

Nesic, 2007, Domingues, 2010). Segundo Domingues (2010), todos esses parâmetros são interdependentes e podem interagir de diversas formas para influenciar a corrosão por CO<sub>2</sub>.

#### 3.5.4.1. Parâmetros ambientais

A composição e a concentração das espécies dissolvidas no meio afetam de forma significativa as taxas de corrosão, pois as espécies presentes no meio, bem como, sua concentração podem favorecer ou desestabilizar a precipitação de filmes de corrosão com características protetora, ou ainda, proporcionar a formação de filmes porosos e não protetores (Nesic, 2007; Domingues, 2010).

Os pesquisadores Choi et al.( 2010) investigaram o efeito da composição química do meio sobre a taxa de corrosão do aço carbono, para isto realizaram ensaios em água saturada de CO<sub>2</sub> na ausência e presença de oxigênio (O<sub>2</sub>) e enxofre (SO<sub>2</sub>) (Figura 3.16).

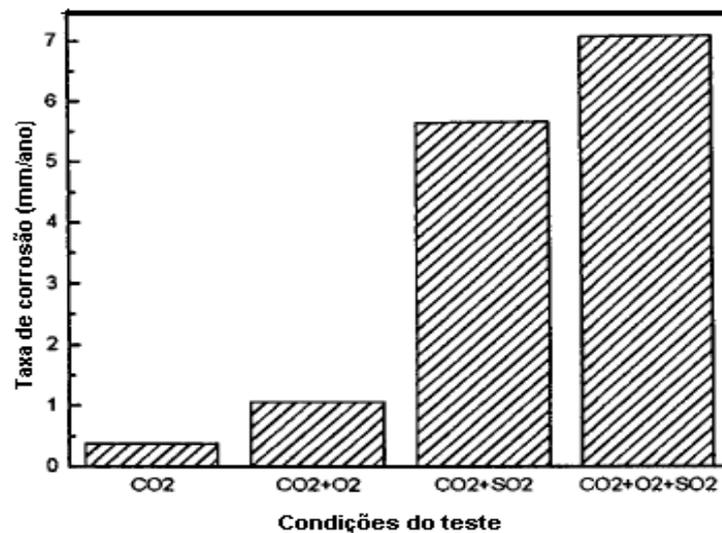


Figura 3.16. Efeitos da presença do O<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> sobre a taxa de corrosão do aço carbono em água saturada de CO<sub>2</sub>. Condições do teste: Temperatura = 50 °C; pressão = 80 bar CO<sub>2</sub>; 3.3 bar O<sub>2</sub>; 0.8 bar SO<sub>2</sub> e imersão de 24 horas. Fonte: Choi et al (2010).

Conforme pode-se observar na Figura 3.16, os resultados mostraram que em condições supercríticas (acima de 31,1°C e 73,8 bar) a presença destas substâncias em meios ricos em CO<sub>2</sub>, contribui para a elevação da taxa de corrosão.

Choi et al., 2010 também observaram que em todos os meios após 24 horas ocorreu a formação de filmes de produtos de corrosão, porém, todos os filmes obtidos possuíam características distintas. No meio que continha apenas CO<sub>2</sub> e água o filme formado na superfície foi de FeCO<sub>3</sub> com características protetoras, o que pode explicar a baixa taxa de corrosão neste meio, já na solução em que foi adicionado O<sub>2</sub> não foi possível definir uma morfologia cristalina, o mesmo consistia principalmente de ferro e oxigênio.

Segundo os pesquisadores isto pode indicar que, neste meio, o oxigênio possa estar atuando como inibidor da formação de filmes de FeCO<sub>3</sub>. A presença de SO<sub>2</sub> promoveu a precipitação de sulfito de ferro hidratado (FeSO<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O) na superfície do aço, o qual é menos protetor que filmes de carbonato de ferro (FeCO<sub>3</sub>), elevando assim as taxas de corrosão do aço carbono. Além disso, a adição de SO<sub>2</sub> juntamente com O<sub>2</sub> favorece a oxidação do FeSO<sub>4</sub> em oxihidróxido férrico FeO(OH) (reação 3.19) (Choi et al., 2010).



De acordo com Nesic (2007), normalmente o aumento da pressão parcial do CO<sub>2</sub> (pCO<sub>2</sub>) leva a uma elevação na taxa de corrosão. A explicação comumente aceita é a de que, em elevadas pressões parciais do CO<sub>2</sub>, maiores são as concentração de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, o qual acelera a reação catódica e conseqüentemente o processo de corrosão. Entretanto, quando as outras condições são favoráveis para a formação de filmes de carbonato de ferro, o aumento da pCO<sub>2</sub> pode ter um efeito benéfico, como por exemplo, em um pH elevado, em que maiores pressões parciais de CO<sub>2</sub> proporcionam um aumento da concentração de íons bicarbonato e carbonato, os quais aceleram a precipitação e a formação de camadas de filmes protetores .

Na Figura 3.17 pode-se observar a influência do aumento da pressão parcial na taxa de corrosão do aço em condições favoráveis à formação de filmes de produto de corrosão protetores. (Nesic, 2007).

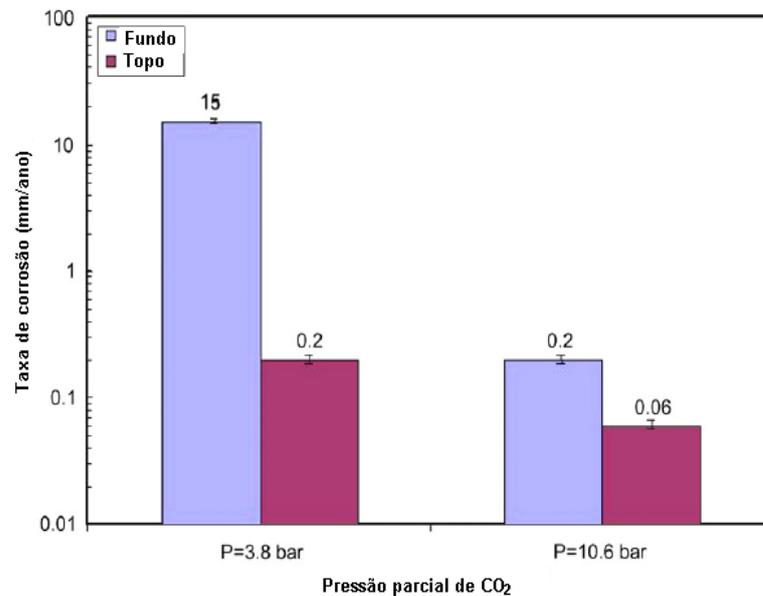


Figura 3.17: Efeito da pressão parcial de CO<sub>2</sub> na taxa de corrosão em meios que favorecem o surgimento de filmes de produto de corrosão protetores na parte superior (topo) e inferior (fundo) de um tubo. Condições: Temperatura = 90°C, em 1% NaCl. Fonte: Nesic ( 2007).

O pH é um parâmetro de grande influência no processo de corrosão do aço frente ao CO<sub>2</sub>, pois ele interfere tanto nas reações eletroquímicas que permitem a dissolução do ferro quanto na precipitação de filmes protetores, os quais comandam diversos fenômenos de transportes associados a sua formação (Kermani e Morshed, 2003; Gomes, 2005; Nesic, 2007; Domingues, 2010; Nesic, 2012). Em pH elevado ocorre uma diminuição da solubilidade dos filmes de produtos de corrosão de carbonato de ferro, resultando em uma maior taxa de precipitação (Nesic, 2007). Para valores de pH > 5 a probabilidade de se formar um filme aumenta, o que pode contribuir para a redução das taxas de corrosão. (Kermani e Morshed, 2003; Nesic, 2012).

O aumento da temperatura eleva consideravelmente a corrosividade de sistemas em que o pH é baixo e a precipitação de carbonato de ferro ou de outros tipos de filmes de produtos de corrosão protetores não ocorrem (Kermani e Morshed, 2003; Cui et al., 2006; Nesic, 2007; Domingues, 2010; Dalla Vecchia, 2012).

A razão para o aumento da corrosividade pode ser explicado com base na cinética de reação que é influenciada pela temperatura. No entanto, em sistemas em que o pH é elevado, ocorre a formação de filmes de produtos de corrosão protetores e as taxas de corrosão normalmente diminuem com o aumento da temperatura (Kermani e Morshed, 2003; Cui et al., 2006; Netic, 2007; Domingues, 2010; Dalla Vecchia, 2012). A Figura 3.18 apresenta a influência da temperatura na taxa de corrosão dos aços API P110, N80 e J55 em solução com pH entre 4 e 6, em estudos realizados por Cui et al. (2006). Pode-se observar que nestas condições ocorreu uma redução significativa nas taxas de corrosão em temperaturas acima de 80°C.

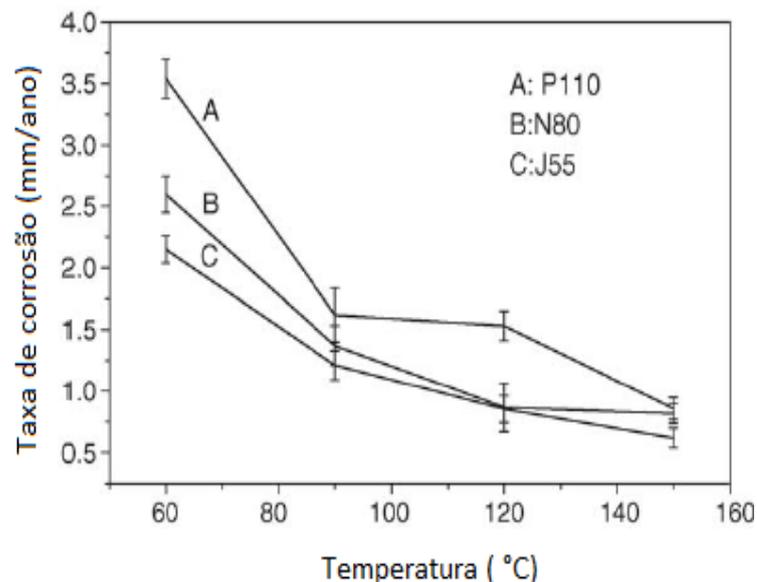


Figura 3.18. Taxas de corrosão em função da temperatura para diferentes aços. Condições do teste: solução de  $\text{CaCl}_2$  15 g/l;  $\text{NaHCO}_3$  1,1 g/l e  $\text{CO}_2$  supercrítico, duração de 96 horas. Fonte Cui et al.( 2006).

As morfologias dos filmes de produtos de corrosão do aço API J55 obtidos nos testes de Cui et al. (2006) para cada temperatura podem ser visualizadas na Figura 3.19. As análises destas imagens mostram que em temperatura baixa (60°C) o filme formado não possui característica protetora, pois não é compacto, podendo ser facilmente removido. Entretanto, com a elevação da temperatura o filme tornou-se compacto e protetor. Este comportamento evidêcia que a taxa de corrosão está relacionada com a característica dos filmes, pois com o aumento da temperatura verificou-se uma redução das taxas de corrosão (Kermani e Morshed, 2003; Netic, 2007; Domingues, 2010; Dalla Vecchia, 2012).

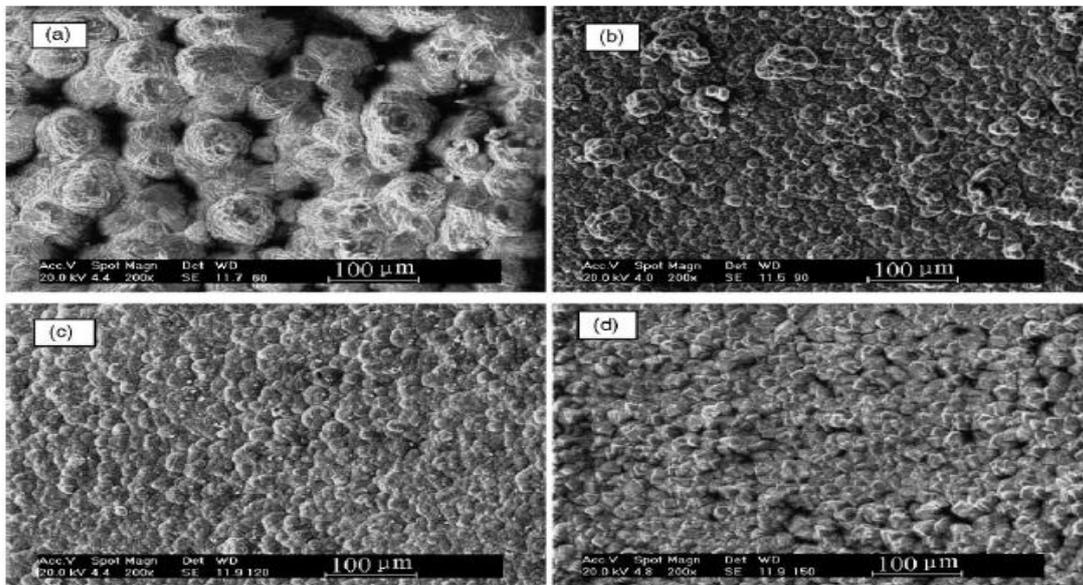


Figura 3.19. Morfologia dos filmes de produto de corrosão formados em aço API J55 em solução de  $\text{CaCl}_2$  15 g/l;  $\text{NaHCO}_3$  e  $\text{CO}_2$  supercrítico, duração de 96 horas, nas temperaturas : (a) 60°C, (b) 90°C, (c) 120°C, (d) 150 °C .Fonte Cui et al.( 2006).

Os estudos de Cui et al. 2006 também evidenciaram que quando os filmes de produtos de corrosão formados são protetores, o aumento do tempo de exposição contribui para a redução da taxa de corrosão. A explicação para tal comportamento deve-se ao fato de que normalmente a elevação do tempo de exposição favorece o crescimento e compactação dos filmes, promovendo um bom recobrimento do substrato.

Em temperaturas abaixo de 40 °C, a formação dos filmes de produto de corrosão de  $\text{FeCO}_3$  é muito lenta, o que ocasiona a formação de filmes irregulares porosos e pouco protetores (Mora-Mendoza e Turgoose, 2002). A 60 °C, a precipitação de  $\text{FeCO}_3$  aumenta, porém a quantidade de  $\text{FeCO}_3$  formado não é capaz de reduzir a taxa de corrosão de forma significativa, devido a característica porosa e irregular do mesmo (Mora-Mendoza e Turgoose, 2002). Em temperaturas acima de 80 °C, a solubilidade do  $\text{FeCO}_3$  na solução diminui e a supersaturação permite a precipitação de um filme de  $\text{FeCO}_3$  compacto e protetor, reduzindo significativamente as taxas de corrosão (Kermani e Morshed, 2003; Nesic, 2007; Domingues, 2010; Dalla Vecchia, 2012).

De acordo com Domingues (2010), a contaminação por  $O_2$  é uma das maiores dificuldades no estudo da corrosão por  $CO_2$  em laboratório, pois traços de  $O_2$  podem entrar no sistema. Normalmente, filmes  $FeCO_3$  passivos formam-se em condições anaeróbicas. A adição de  $O_2$  provoca a instabilidade do filme de  $FeCO_3$  e resulta em um acréscimo moderado da taxa de corrosão, devido a uma reação catódica alternativa. Desta forma, a concentração de  $O_2$  deve ser mantida abaixo de 40 ppb de modo a reduzir a oxidação do íons Ferrosos ( $Fe^{+2}$ ) a íons férricos ( $Fe^{+3}$ ) (Lopez et al., 2003; Domingues 2010).

Choi et al., 2010 investigaram o efeito da adição do gás oxigênio em ambientes com presença de  $CO_2$ . Neste trabalho, foi possível observar que o aumento da pressão parcial de  $O_2$  provoca uma elevação na taxa de corrosão do aço carbono. Entretanto, este aumento não é diretamente proporcional a taxa de corrosão, conforme pode-se verificar na Figura 3.20.

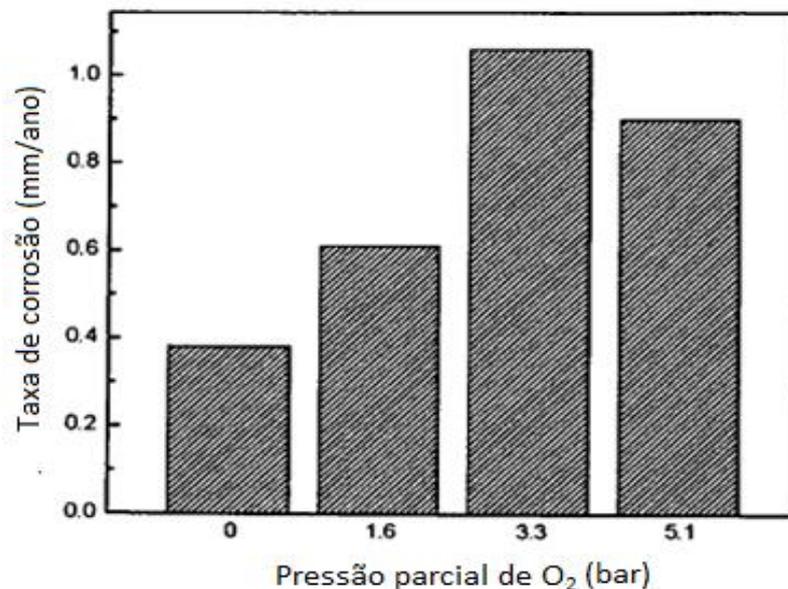


Figura 3.20. Efeito da adição de  $O_2$  na taxa de corrosão do aço carbono, em meios de  $CO_2$  supercrítico. Condições: Temperatura =  $50^\circ C$  e tempo de 24 horas. Choi et al., 2010.

### 3.5.4.2. - Aspectos Metalúrgicos

Em meios com presença de  $\text{CO}_2$  a composição química e as características microestruturais do aço, desempenham um papel importante na taxa de corrosão (Kermani e Morshed, 2003).

O efeito da composição do aço sobre a formação de filmes de produto de corrosão protetores, o tipo de corrosão e o desempenho dos inibidores de corrosão, ainda não foi totalmente compreendido. Obviamente, esta é uma área onde novas pesquisas fazem-se necessárias (Nesic, 2007).

Sabe-se que um teor de cromo elevado pode ser benéfico para a formação de filmes de proteção, mas prejudicial para o desempenho de certos inibidores de corrosão (Nesic, 2007). Além do cromo, o molibdênio tem sido reportado como um bom agente para melhorar a resistência de metais à corrosão pelo  $\text{CO}_2$  (Domingues, 2010).

Aços carbono com maior teor de enxofre apresentaram maior resistência à corrosão em meio com presença de  $\text{CO}_2$  quando comparados a aços carbonos com menor teor. Isto deve-se ao fato do enxofre proporcionar a formação de precipitados de sulfeto de ferro ( $\text{FeS}$ ) que atua como ponto de ancoramento para a camada de carboneto de ferro, permitindo uma melhor aderência do filme protetor (Kermani et al., 2003; Domingues, 2010).

Na indústria do petróleo as microestruturas normalmente estudadas para a construção de vasos, tubulações e outros equipamentos técnicos são as estruturas ferríticas – perlíticas (FP) e as martensíticas. Sabe-se que a microestrutura possui influência não apenas nas propriedades mecânicas do material, mas também na resistência à corrosão. Isto deve-se ao fato da aderência dos filmes de produto de corrosão e conseqüentemente sua proteção ter sido normalmente relacionada com a presença de carbonetos de ferro ( $\text{Fe}_3\text{C}$  – cementita) e sua morfologia (globular, laminar, entre outros) (López, 2003; DallaVecchia, 2012).

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E RESULTADOS

Procedimento experimental e resultados são apresentados neste capítulo em forma de artigo, o qual foi submetido à revista: Materials and Corrosion, conforme anexo A.

### **Addition of ionic liquid in aqueous alkanolamines solutions: Influence on carbon steel corrosion in high pressure and CO<sub>2</sub> absorption capacity**

Franciele L. Bernard , Felipe Dalla Vecchia, Aline S. Aquino, Jessica V. Borges, Marisol F. Rojas, Rosane A. Ligabue, Michele O. Vieira, Sonia M. C. Menezes, Eleani M. Costa , Sandra Einloft\* .

#### **Autor information**

*Franciele L. Bernard, Aline S. Aquino, Marisol F. Rojas, Michele O. Vieira.*

Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul-PUCRS, Pos-Graduation Program in Materials Engineering and Technology. Av. Ipiranga, 6681, Partenon , Porto Alegre Brazil, CEP: 90619-900.

*\*Sandra Einloft, Rosane A. Ligabue , Jessica V. Borges.*

Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul-PUCRS , School of Chemistry. Av. Ipiranga, 6681, Partenon, Porto Alegre Brazil, Fax: 55 (51) 3320.3549

\*einloft@puers.br

*Eleani M. Costa, Felipe Dalla Vecchia.*

Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul-PUCRS, School of Engineering  
Av. Ipiranga, 6681, Partenon, Porto Alegre Brazil, CEP: 90619-900.

*Sonia M. C. Menezes.*

CENPES/Petrobras, Rio de Janeiro/RJ

Av. Horácio Macedo, 950, Rio de Janeiro Brazil, CEP 21941-915

## **ABSTRACT**

Aqueous mixture of alkanolamines with ILs has been appointed as potential solvents for CO<sub>2</sub> capture. In this work, carbon steel corrosion behavior in mixtures of aqueous alkanolamines solutions (MEA or MDEA) and bmim BF<sub>4</sub> in typical conditions of temperature and pressure of CO<sub>2</sub> capture process (45 °C and 27 bar) was investigated. The corrosion rate was determined by weight loss measurements. The chemical composition, morphology and characteristics of the corrosion product scales formed on the surface of steel were analyzed by using surface techniques (SEM and EDS). The properties of the corrosion product scales were also evaluated by potentiodynamic polarization technique. The CO<sub>2</sub> absorption was measured at 45 °C and pressures from 1 to 27 bar using a Magnetic Suspension Balance (MSB). The result showed that the addition of 10 % (% w/w) of bmim BF<sub>4</sub> in aqueous alkanolamine solutions can provide a feasible and efficiently opportunity for CO<sub>2</sub> capture.

**Keywords:** ionic liquid, amines, corrosion, carbon dioxide, Capture of CO<sub>2</sub>

## **1 INTRODUCTION**

A growing number of current evidences established relations between climate change and the CO<sub>2</sub> emissions arising from fossil fuels production and utilization [1-3]. The carbon capture and storage technologies are listed among the important strategies for reducing the CO<sub>2</sub> emissions and mitigate climate change in a fossil fuel-dependant world [4-5]. Among CO<sub>2</sub> capture techniques, chemical absorption process which use aqueous alkanolamines solutions (monoethanolamine (MEA) diethanolamine (DEA) or N-methyldiethanolamine (MDEA), has been extensively studied and used in the industry for decades [4-6], because has demonstrated to be efficient to remove CO<sub>2</sub> from several gas mixtures. Besides, it is considered an economically viable method for reducing CO<sub>2</sub> emissions from fossil fuel power plants [5]. However, this process has a number of drawbacks, including high regeneration energy penalty [4,7], degradation/evaporation of amines, and equipment corrosion [4,7,8]. Corrosion of low cost carbon steels, commonly used material in CO<sub>2</sub> capture systems, is one of the major

problems. To attenuate the severity of corrosion process corrosion, inhibitors and certain additives like, antifoaming are used. This practice not only enhances cost, but also can contribute to increases the toxicity of the system [7,9].

In general, lean amine solutions are not corrosive. However, heat stable salts (carbamate, etc.) resulting from the amine degradation and other contaminants can cause corrosion problems. Furthermore, the dissolution of acid gases, such as the  $\text{CO}_2$  that when dissolved in water or aqueous solutions forms carbonic acid ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) can also induces severe corrosion on the carbon steel [9-11]. The corrosion mechanism occurring in carbon steel in presence of aqueous amine and  $\text{CO}_2$  involves chemical reactions taking place in the amine solution due to  $\text{CO}_2$  absorption (Table 1), anodic and cathodic electrochemical reactions due to corrosion process (Table 2), and possible chemical reactions due to corrosion products formation (reaction 10). Although, essentially corrosion occurs due to electrochemical reactions [11-14].

Among the alkanolamine solutions, MEA (primary amines) is considered the most corrosive because reacts dramatically with  $\text{CO}_2$  to form carbamate /bicarbonate, rapidly increasing the oxidants concentration which participate of electrochemical corrosion reactions. The DEA (secondary amine) provides slightly less corrosion when compared to MEA followed by MDEA (tertiary amine). As presented in Table 1, the  $\text{CO}_2$  absorption mechanism in primary and secondary amines comprises direct interaction of amine with  $\text{CO}_2$  forming zwitterions (1), after that, the zwitterions will react with alkanolamine to form carbamate (2), this in turn, reacts with water forming bicarbonate ions (3). In case of primary/secondary amines, one mole of  $\text{CO}_2$  reacts with two moles of amine [6-8,14-16] When  $\text{CO}_2$  absorption is carried out with tertiary amines in presence of water, the reaction is not directly and occurs in 1:1 molar ratio as shown below (4) [13-15].

Table 1. Chemical reactions taking place in the solution of amine due to CO<sub>2</sub> absorption [8,14,15].

Name	Chemical reaction	
Formation Zwitterions (primary/secondary amines)	$CO_2 + R'R''NH \leftrightarrow R'R''NH^+COO^-$	(1)
Formation carbamate (primary/secondary amines)	$R'R''NH^+COO^- + R'R''NH \leftrightarrow R'R''NCOO^- + R'R''NH_2^+$	(2)
Formation bicarbonate ions (primary/secondary amines)	$R'R''NCOO^- + H_2O \leftrightarrow R'R''NH + HCO_3^-$	(3)
Reaction with tertiary amines	$R'R''R'''N + CO_2 + H_2O \leftrightarrow R'R''R'''NH^+ + HCO_3^-$	(4)

where R', R''' is an alkyl and R'' is H for primary amines and an alkyl for secondary/ tertiary amines. R'R''NH<sup>+</sup>COO<sup>-</sup>, R'R''NCOO<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, R'R''NH, e R'R''NH<sub>2</sub><sup>+</sup> or R'R''R'''NH<sup>+</sup> denote zwitterion ion, carbamate ion, bicarbonate ion, amine and protonated amine ion, respectively.

The main anodic and cathodic reactions involved on the carbon steel corrosion in absence of O<sub>2</sub> can be summarized into five sub-reactions which are listed in Table 2.

Table 2. The major electrochemical reactions involved on carbon steel corrosion by aqueous CO<sub>2</sub> solutions in absence of O<sub>2</sub> [11, 12].

Name	Chemical reaction	
Anodic dissolution of Iron :	$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$	(5)
Cathodic hydrogen evolution by reduction of carbonic acid:	$2H_2CO_3 + 2e^- \rightarrow H_2 + 2HCO_3^-$	(6)
Cathodic hydrogen evolution by reduction of bicarbonate ion:	$2HCO_3^- + 2e^- \rightarrow H_2 + 2CO_3^{2-}$	(7)
Cathodic hydrogen evolution by reduction of dissociated (free) hydrogen ions:	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	(8)
Cathodic hydrogen evolution by reduction of water:	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	(9)

As shown above, independently of the amine, the reaction with CO<sub>2</sub> in presence of water form bicarbonate ions that are partly dissociated to form CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Moreover, because of corrosion process of carbon steel, ferrous ions, Fe<sup>2+</sup>, are liberated, into the solution. When the Fe<sup>2+</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ions concentrations exceeds the so-called solubility limit they form solid iron carbonate on the steel exposed surface. The iron carbonate can also be formed by the reaction with bicarbonate ions (reactions 10-12) [11, 13].



The formation of FeCO<sub>3</sub> on the steel surface can reduce the corrosion rate, under some conditions [11,13,17]. Due to this fact, to primary and secondary amines the relationship between the amount of carbamate and bicarbonate is an important parameter influencing corrosion, as well as bicarbonate concentration to tertiary amines [13].

In order to deal with the great number of drawbacks caused by amines, new kinds of physical solvents are being developed, as for example, ionic liquids (ILs) that are liquid salts at room temperatures. These compounds presents unique properties, such as negligible vapor pressure, non-flammable, high thermal stability and several possible combinations of cations and anions making then potential solvents for capture of acidic gases such as CO<sub>2</sub> [4,7,8,18-24]. Nevertheless, these solvents do not appear competitive enough when compared to gas absorption by aqueous alkanolamine solutions [25].

Recently, mixtures of aqueous alkanolamine solutions and ILs has been appointed as potencial solvents for CO<sub>2</sub> capture, because allow to combine the properties and benefits of ILs with gas absorption capacity of aqueous alkanolamine solutions. Nonetheless, the

solubility values of CO<sub>2</sub> for these mixtures reported in the literature are still scarce, as well as the data on the carbon steel corrosiveness which moreover are mostly obtained in atmospheric pressure [8, 13, 25-28].

Thus, the objective of this work is evaluate the behavior of aqueous alkanolamines solutions (MEA or MDEA) and 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (bmim BF<sub>4</sub>) ionic liquid mixtures on the corrosion process of carbon steel in typical conditions of temperature and pressure of CO<sub>2</sub> absorption process (45°C and 27 bar), as well as the influence of the addition of ionic liquid to aqueous alkanolamines solutions on the CO<sub>2</sub> absorption.

## 2 MATERIALS AND METHODS

### 2.1 Preparation of test solutions and steel specimens

1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (bmim BF<sub>4</sub>) ionic liquid was synthesized according to literature [29, 30]. The structure was confirmed by infrared spectroscopy Fourier transform (FTIR) using a Perkin-Elmer spectrophotometer model Spectrum 100 FT-IR with full attenuated reflectance mode (ATR) in transmittance, as well as by proton nuclear magnetic resonance (<sup>1</sup>H-NMR) on a Varian spectrophotometer, model-VNMRS 300 MHz, using (DMSO-d<sub>6</sub>) as solvent and glass tubes of 5 mm in diameter. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C) δ (ppm): 1.01 (m, CH<sub>3</sub>), 1.29 (m, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.83 (m, CH<sub>2</sub>), 3.97 (s, CH<sub>3</sub>), 4.25 (t, CH<sub>2</sub>N), 7.79 (s, H<sub>5</sub>), 7.91 (s, H<sub>4</sub>), 9.48 (s, H<sub>2</sub>). FTIR (cm<sup>-1</sup>): 3151 (N-H of Imidazolium group), 3120 (C-H of Imidazolium group), 2963 (C-H of CH<sub>2</sub>), 2878 (C-H of CH<sub>3</sub>), 1620 (C=N of Imidazolium group), 1572 and 1457 (C=C e C-N of Imidazolium group), 1015 and 845 (B-F). Monoethanolamine-MEA (Vetec/ ≥99%purity), N-methyldiethanolamine-MDEA and the gases, Carbon dioxide (Air Liquide / 99.998 %) and

Nitrogen (Air products  $\geq 99.999\%$ ) were used in the experiments. All the chemicals were used without further purification.

The test solutions used in the experiments were composed by: deionized water, bmim BF<sub>4</sub>, aqueous alkanolamines solution (50 % w/w) and mixtures of aqueous alkanolamines solution (50 % w/w) with Bmim BF<sub>4</sub> (from 10% to 50% w/w), as represented in Table 3.

Table 3. Nomenclature for test solutions.

Test solutions	IL concentration (% w/w)	Acronym
Deionized water	0	Blank
Bmim BF <sub>4</sub>	100	IL
MEA	0	M0
MEA -bmim BF <sub>4</sub>	10	MIL10
MEA -bmim BF <sub>4</sub>	25	MIL25
MEA -bmim BF <sub>4</sub>	35	MIL35
MEA -bmim BF <sub>4</sub>	50	MIL50
MDEA	0	MD0
MDEA -bmim BF <sub>4</sub>	10	MDIL10
MDEA -bmim BF <sub>4</sub>	25	MDIL25
MDEA -bmim BF <sub>4</sub>	35	MDIL35
MDEA -bmim BF <sub>4</sub>	50	MDIL50

Five carbon steel specimens with a surface area of 4.5 cm<sup>2</sup> were used in each corrosion experiment. Prior to the experiments all carbon steel specimens were polished with silicon carbide paper (320, 400, 600 and 1200 grit), cleaned with distilled water, degreased with acetone, and finally dried with hot air. The chemical composition of carbon steel was determined by optical emission spectrometry (see Table 4) and their microstructure obtained by

optical microscopy (model- Olympus PMG3). As shown in Figure 1 the microstructure of the steel is dominated by ferrite with small amounts of pearlite.

Table 4. - Chemical composition of carbon steel used this study (W%).

Chemical composition of carbon steel (w%)				
<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>P</b>	<b>S</b>
0.112	0.01	0.51	0.001	0.005
<b>Cr</b>	<b>Mo</b>	<b>Ni</b>	<b>Al</b>	<b>Co</b>
0.01	0	0.01	0.049	0.003
<b>Cu</b>	<b>Nb</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>W</b>
0.012	<0.001	0.001	<0.001	0.006
<b>Pb</b>	<b>Sn</b>	<b>Mg</b>	<b>As</b>	<b>Zr</b>
<0.001	0.004	-	<0.001	<0.001
<b>Bi</b>	<b>Ca</b>	<b>Ce</b>	<b>Sb</b>	<b>Te</b>
<0.001	0	<0.001	0.002	0.007
<b>Se</b>	<b>Ta</b>	<b>B</b>	<b>Zn</b>	<b>La</b>
<0.002	<0.007	0.0003	0.002	<0.000
<b>N</b>	<b>Fe</b>			
-	99.24			

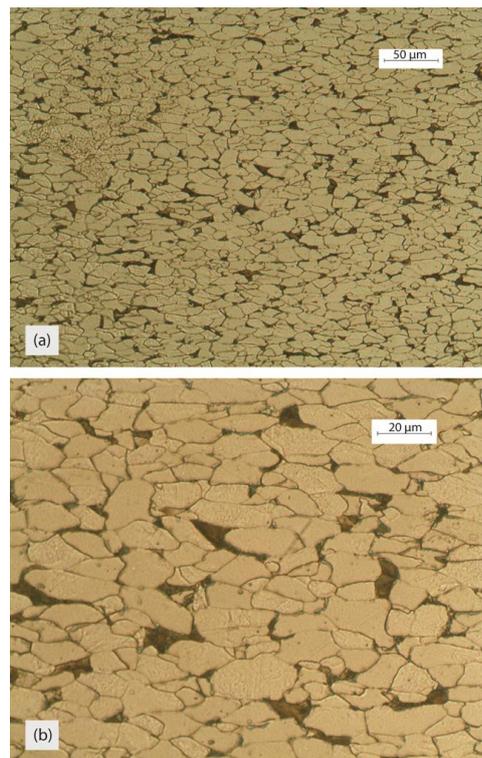


Figure. 1. Optical image of the low carbon steel microstructure at different magnifications (nital etchant). 200x (a) e 500x (b). Longitudinal section

## 2.2 Corrosion tests

Corrosion tests were performed on an autoclave in static conditions with duration of 168 h. The carbon steel specimens were accommodated in a container inside of the autoclave and immersed in 50mL of solution test. After, the autoclave was closed, the system was purged with nitrogen ( $N_2$ ) gas to deoxygenate the solution test (duration of 1h) and next purged with  $CO_2$  (duration of 1h). Then, the autoclave was pressurized with  $CO_2$  up to 27 bar and heated at 45 °C. The experimental setup is exemplified in Figure 2.

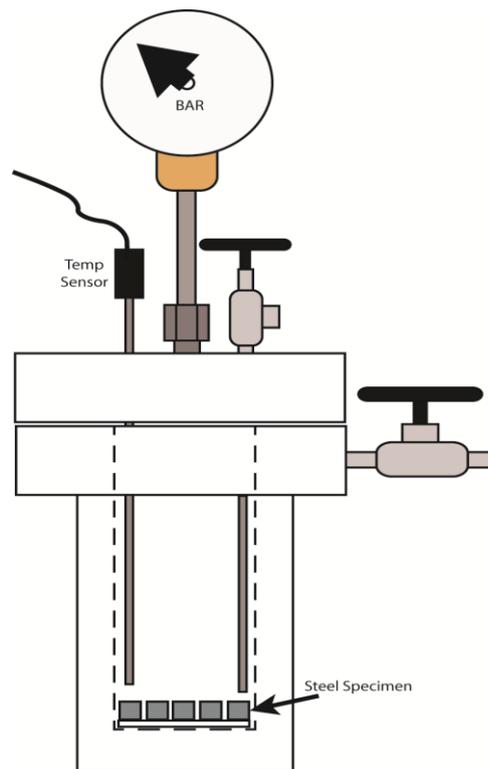


Figure 2. Experimental setup and disposition carbon steel specimens for the corrosion tests.

After the corrosion tests, the carbon steel specimens were cleaned with distilled water, degreased with acetone and dried with hot air.

Scanning electron microscope (SEM) (Carls Zeiss model EVO LS15) equipped with energy dispersive spectrometer (EDS) were used to analyze the chemical composition, morphology and characteristics of the scales formed on the surface of steel specimens. For this the purpose samples were covered with a thin layer of gold.

The scales properties were also evaluated by potentiodynamic polarization technique. The electrochemical experiments were carried out under atmospheric pressure and ambient temperature using an Autolab 302N equipment. A conventional three-electrode cell was used, equipped with a saturated calomel electrode (SCE) as the reference electrode and a platinum electrode as counter electrode. All electrochemical measurements were conducted after the electrodes were immersed in ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 0.1\text{M}$ ) for 0.5 h to determine the open circuit potential

(OCP). The potentiodynamic measurements were performed in the potential range from  $-200\text{mV}$  vs the OCP up to an over potential of  $+300\text{mV}$  with a scan rate of  $1\text{mV/s}$ .

The average corrosion rate of steel was determined by mass loss technique in which the removal of corrosion products from corrosion test specimens were carried out in accordance with ASTM G1-03 (2011) [31], by immersing the carbon steel specimens in a mixture of 1:1 water : hydrochloric acid (HCl) and 3.5 g hexamethylene tetramine. The cleaning cycles numbers were recorded and the weight loss was taken until a constant weight was obtained. In accordance with ASTM G1-03 (2011) [31] and ASTM G31-72 (2004) [32] the corrosion rate (CR) in millimeter per year (mm/y) was obtained by the following equation (1):

$$\text{CR} = \frac{K \cdot W}{A \cdot t \cdot d} \quad (1)$$

where:

$K$  = a constant ( $8.76 \times 10^4$ )

$t$  = time of exposure in hours,

$A$  = area in  $\text{cm}^2$ ,

$W$  = mass loss in grams, and

$d$  = density in  $\text{g/cm}^3$

### 2.3 Absorption measurements

The absorption of  $\text{CO}_2$  in the test solutions were gravimetrically assessed in a Magnetic Suspension Balance (MSB), (Rubotherm Prazisionsmesstechnik GmbH, 350 bar and  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ) equipped with a single sinker device for absorbate density determination and thermostated

with an oil bath (Julabo F25/± 0,01 °C). The apparatus details are well described elsewhere [33, 34]. When compared to other gravimetric sorption methods, the MSB device has the advantage of allowing high pressure sorption measurements since the sample can be potted into a closed chamber coupled to an external precise balance (accuracy of ±10 µg). The test solutions (0.06 to 0.09 g) were weighted and transferred to the MSB sample container, and the system was subjected to a 10<sup>-3</sup>mbar vacuum at the temperature of the sorption measurement, 45 °C, for 5 minutes, with the exception of ionic liquid sample which the vacuum time was of 24 hours (constant weight was achieved in this time). The CO<sub>2</sub> (Air Liquide / 99,998 %) was admitted into the MSB pressure chamber till the desired pressure, 1-27 bar in this study, pressure gauge with an accuracy of 0.01 bar was used to control the system pressure. The solubility of CO<sub>2</sub> in the test solutions for each isotherm and pressure considered was measured 3-4 hours after no more weight increasing for CO<sub>2</sub> sorption was observed. At this step of CO<sub>2</sub> solubility in the test solutions, the weight reading from the microbalance at pressure P and temperature T is recorded as W<sub>t</sub>(P, T). The mass of dissolved CO<sub>2</sub> in the test solutions (W<sub>g</sub>) was calculated using the following equation (2):

$$W_g = [W_t(P, T) - W_{sc}(P, T) + \rho(P, T) \cdot (V_{sc}(T) + V_{ts}(T))] - W_{ts}(vac, T) \quad (2)$$

Where W<sub>sc</sub>(P, T) is the weight of sample container, ρ(P, T) stands for CO<sub>2</sub> density, directly measured with the MSB coupled single-sinker device, V<sub>sc</sub>(T) is the volume of the sample container, determined from a buoyancy experiment when no sample is charged into the sample container, V<sub>ts</sub>(T) is the original volume of test solutions and W<sub>ts</sub>(vac, T) is the weight of test solutions under vacuum. The term ρ(P, T) · (V<sub>sc</sub>(T) + V<sub>ts</sub>(T)), represents the buoyancy force.

### 3 RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1 Effect of different solution on carbon steel corrosion

The corrosion rates of carbon steel determined by the weight loss technique after exposure to test solutions saturated with CO<sub>2</sub> without the presence of bmim BF<sub>4</sub> in comparison with ionic liquid are presented in Figure 3.

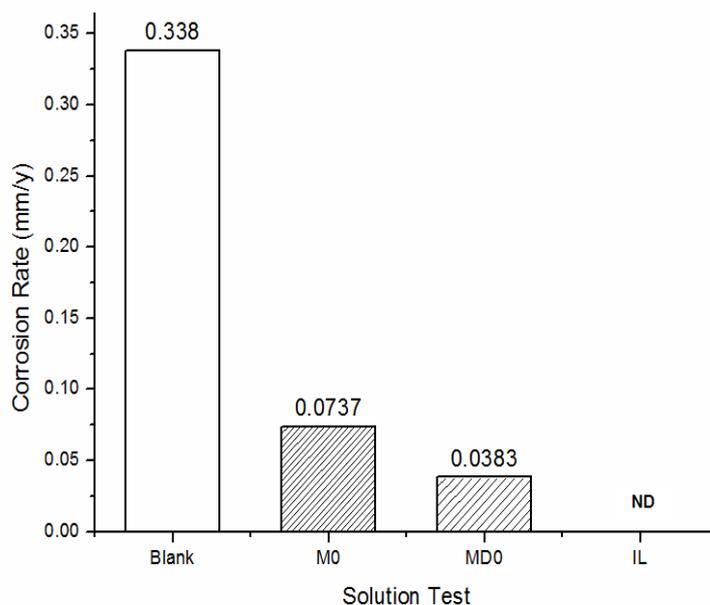


Figure 3. Corrosion rates of carbon steel determined by the weight loss technique after 168 h of exposure in different test solutions saturated with CO<sub>2</sub> at 27 bar and 45 °C.

As can be seen in the Figure 3, the higher corrosion rate was obtained for the water saturated with CO<sub>2</sub> medium (blank), followed by MEA (M0) and MDEA (MD0). Scanning electron microscopy (SEM) images of the steel specimens exposed the each of these test solutions are presented in Figure 4. It can be observed that the morphology of scales formed on the steel surface exposed to the blank test solution and MD0 saturated with CO<sub>2</sub> are similar, but with

crystals of different sizes. When the steel specimens were exposed to the test solution M0 saturated with CO<sub>2</sub>, the scales present a distinct morphology. Moreover, the corrosion product scales formed on the steel surface exposed to the blank and M0 test solutions saturated with CO<sub>2</sub> is porous whereas the corrosion product scale formed on the steel surface in MD0 is denser. A more compact scale can decrease the corrosion rate by presenting a transport barrier for the corrosive species [11]. The EDS (Figure 5) indicates that independent of solution test all the corrosion product scales are composed mainly of FeCO<sub>3</sub>. It is known from literature that the scales formation is a complex process, where the precipitation rate of iron carbonate is the main controlling factor. Depending on the morphology of these scales, the corrosion rates of carbon steel can alter dramatically [17, 35]. Thus, the difference on morphology observed for different solutions is probably associated with the iron carbonate precipitation rate.

The polarization curves of pre-corroded steel in different solutions saturated with CO<sub>2</sub> are showed in Figure 6. As can be observed, there is a shift on the corrosion potential toward the positive direction and a decrease of corrosion current density, beyond an increases of polarization resistance values in the following order M0 < Blank < MD0 (Table 5). This behavior is in agreement with corrosion rates obtained by the weight loss technique, morphology and characteristics of corrosion product scales.

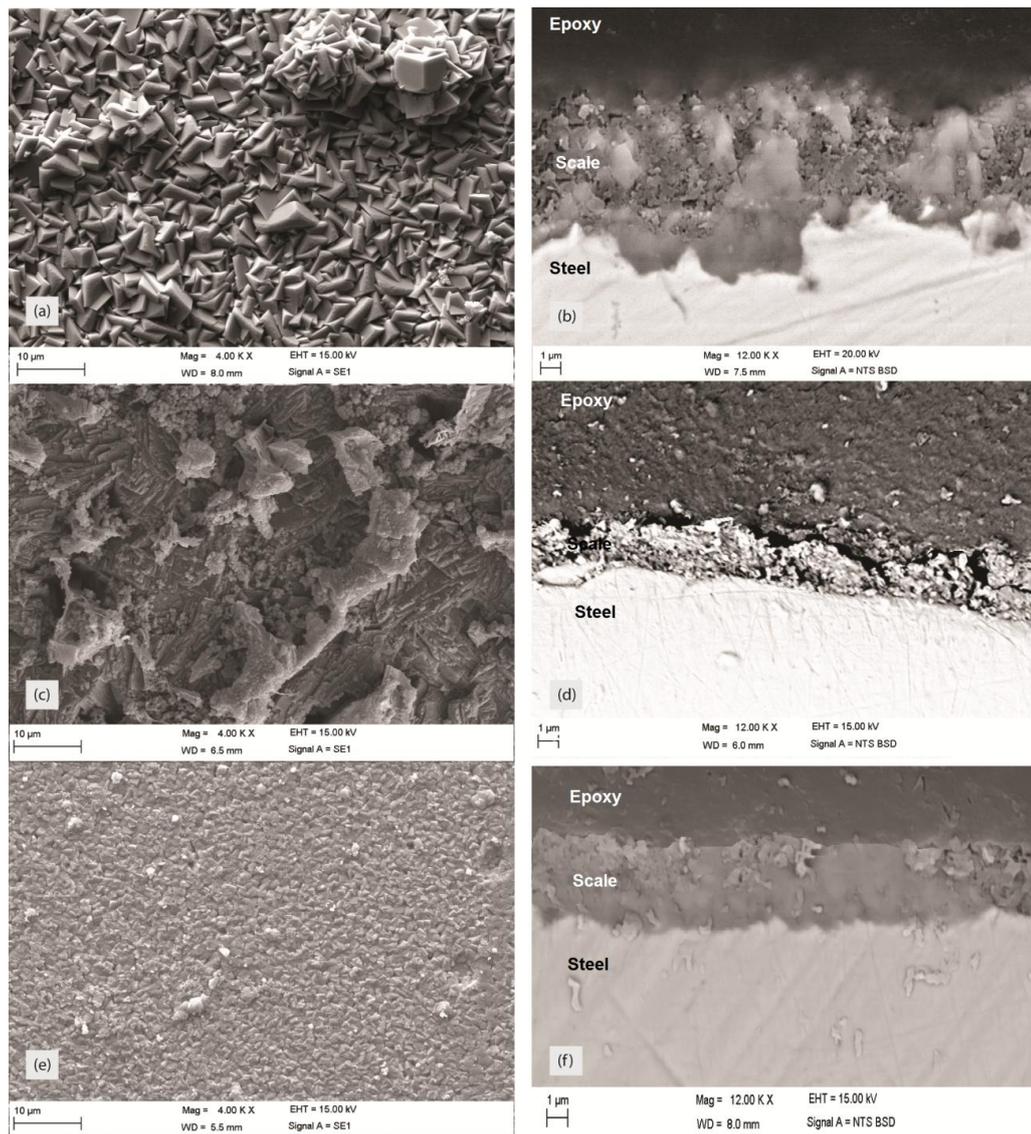


Figure 4. SEM images of the corrosion product scales formed on steel surface at different test solutions after 168 h of exposure at 27 bar and 45°C: (a-b) blank , (c-d) M0, (e-f)MD0. Top – view (a-c-e) and cross-sectional ( b-d-f).

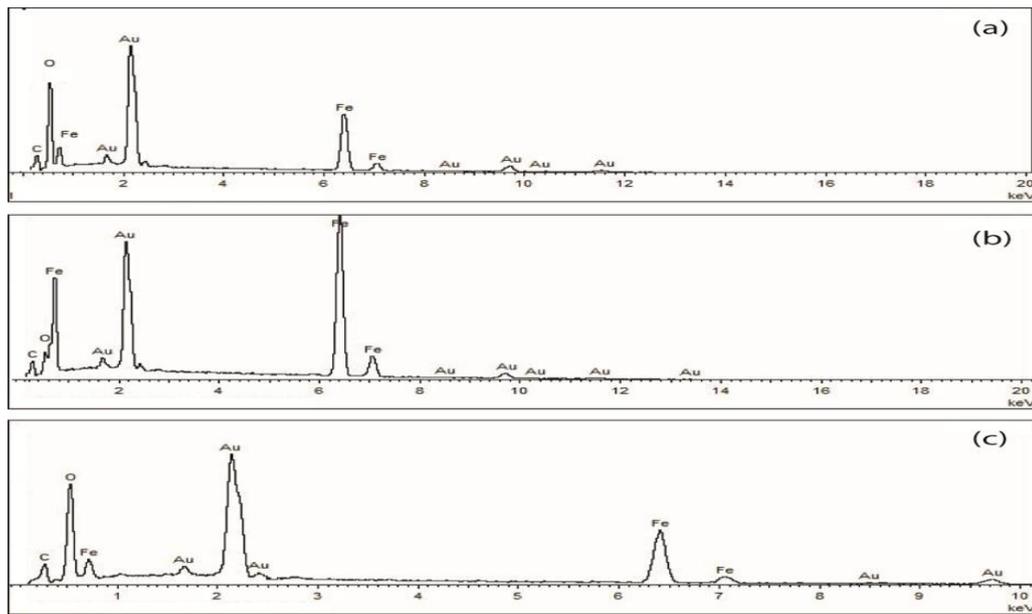
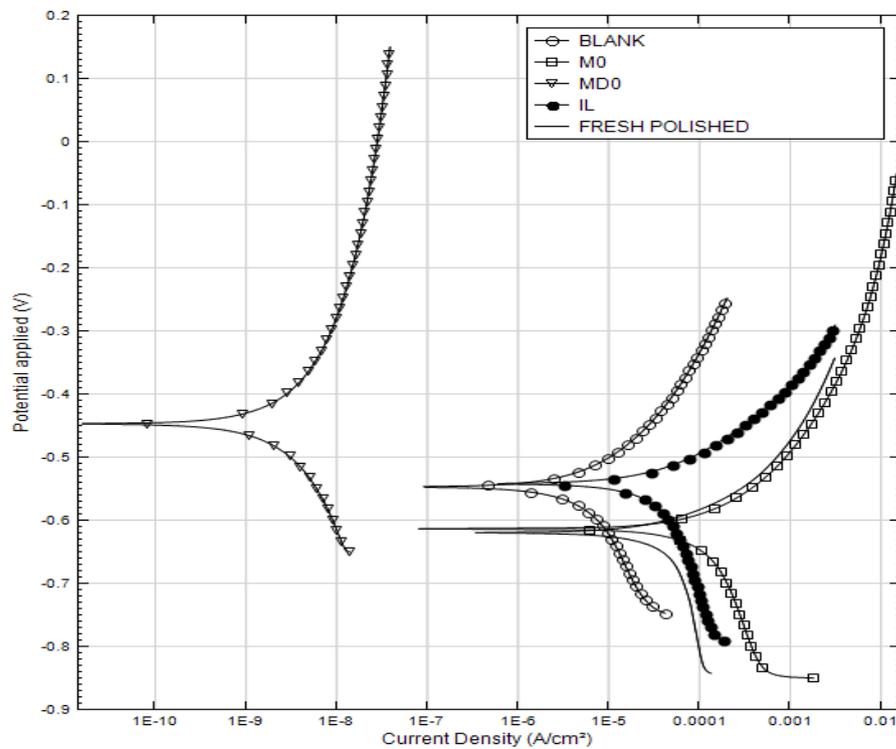


Figure 5. EDS spectra of the of the corrosion product scales formed on steel surface in different test solutions after 168 h of exposure at 27 bar and 45°C: (a) blank , (b) M0, (c)MD0.



Figures 6. Polarization curves of carbon steel (a) freshly polished surface (not pre-corroded) and after 168h exposure in different test solutions saturated with CO<sub>2</sub> at 27 bar and 45 °C.

Table 5. Summary of the electrochemical results from scales obtained in different tests solutions saturated with CO<sub>2</sub> and freshly polished surface.

Solution Test	Corrosion potential (mV)	Current density (uA/cm <sup>2</sup> )	Polarization resistance (kohm/cm <sup>2</sup> )
Blank	-547.1	10.96	5.797
M0	-613.4	195.8	0.2765
MD0	-447.2	0.01490	17.14
IL	-541.9	58.96	0.7704
Freshly polished	-619.7	71.62	0.5724

Another point to emphasize is that the corrosion process was not observed with IL. The corrosion rate was not detected (ND) by weight loss technique (Figure 3). The polish lines in surface arising from preparation process before immersion were still visible (Figure 7b). The EDS spectrum of IL (Figure 8b) differently of EDS spectrum of the fresh surface (not pre-corroded) (Figure 8a), shows a peak of nitrogen as well as a fluorine peak, characteristic of ionic liquids, besides a carbon and iron peak.

In addition, when the polarization curve of IL is compared with a freshly polished steel specimen surface (not pre-corroded) and with a steel specimen corroded in M0 solution (Figure 6), it is observed a shift on corrosion potential to nobler region and a decrease of corrosion current density, as well as an increase on polarization resistance value (Table 5). These results indicate the formation of a very thin film by ionic liquid on the steel specimen surface that block the active sites against the approaching of oxidizing species and reduces the corrosion rate [9, 36]. It is reported in literature that the corrosion inhibition depends on the specific interaction between the functional groups and the steel specimen surface, due to the presence of the  $-C=N-$  group and electronegative nitrogen in the molecule [37]. Moreover, the presence of electronegative atoms in the anion of IL, can increases the electron density on the nitrogen of the  $-C=N-$  bond, resulting in higher inhibition efficiency [38].

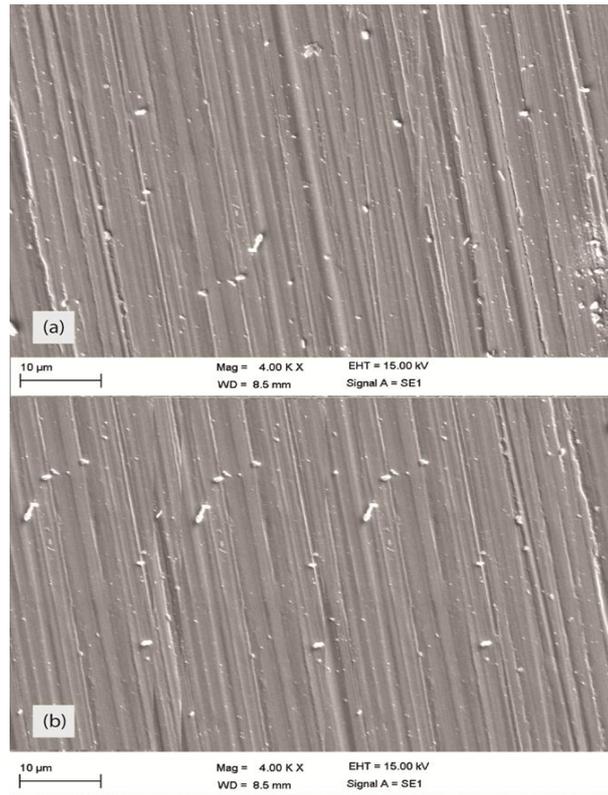


Figure 7. Top – view SEM images of the carbon steel surface: (a) freshly polished surface (not pre-corroded) and (b) after 168h exposure on test solution IL saturated with CO<sub>2</sub> at 27 bar and 45 °C.

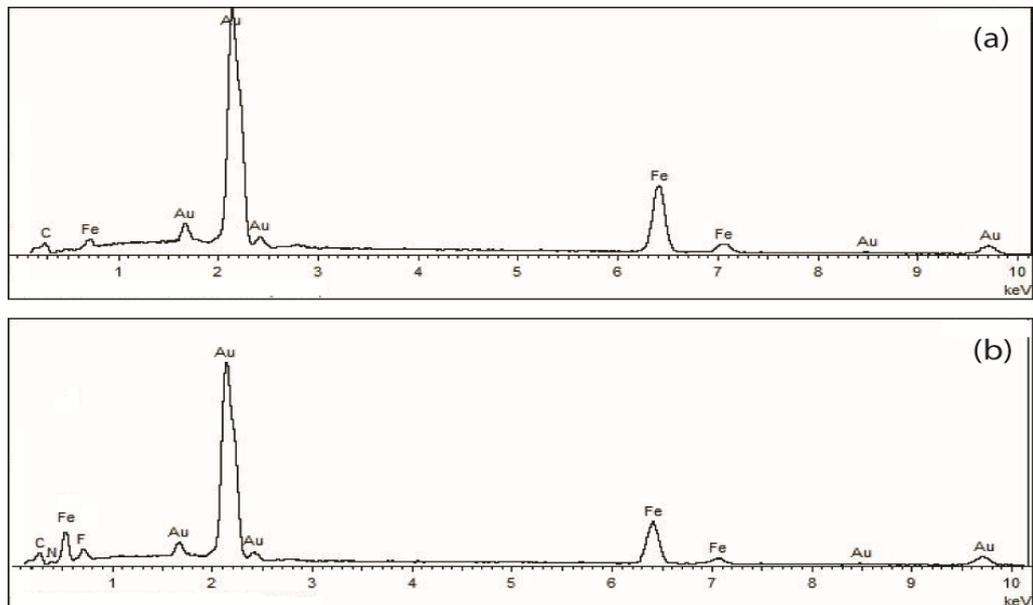


Figure 8. EDS spectras of the carbon steel surface: (a) freshly polished surface (not pre-corroded) and (b) after 168h exposure on test solution IL saturated with CO<sub>2</sub> at 27 bar and 45 °C.

### 3.2 Effect of bmim BF<sub>4</sub> in MEA (M0) and MDEA (MD0) concentration on corrosion process.

Figure 9 shows the effect of ionic liquid concentration for the different solutions tested on the corrosion rates of carbon steel specimens determined by the weight loss technique.

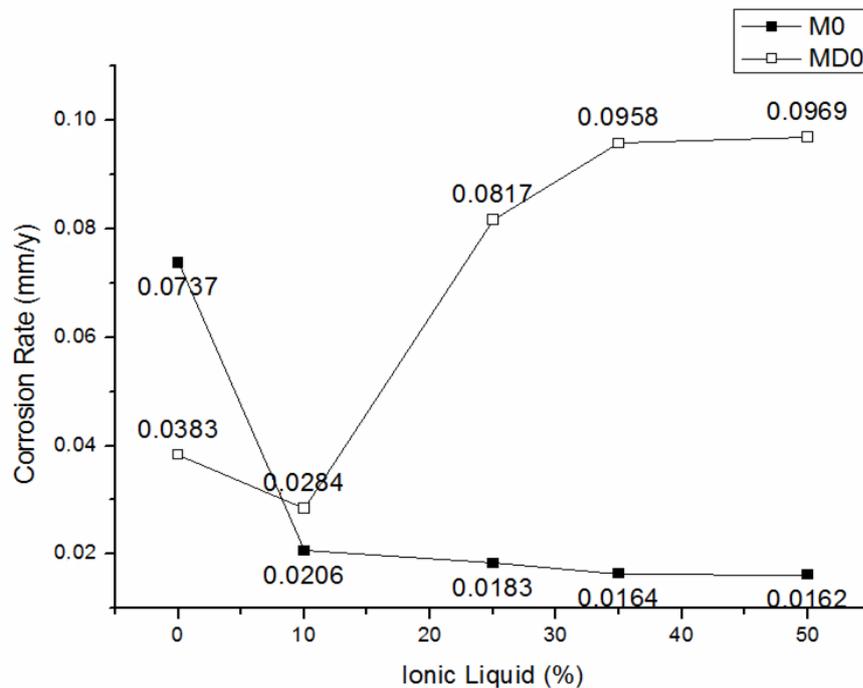


Figure 9. Corrosion rate of carbon steel with the concentration of IL in MD0 e M0 saturated with CO<sub>2</sub> after 168 h exposure at 27 bar and 45 °C.

Note that when MEA (M0) solution was used the corrosion rate decreases considerably with the increase of ionic liquid concentration up to 10% (MIL10), after this concentration the corrosion rate of the steel specimen remains almost constant. It this behavior is probably due to the formation of an ultra-thin ionic liquid film on the steel specimen surface [9].

The literature describes that degradation products of MEA (carbamate) can increase the corrosion rate due to pH reduction and increase at the conductivity, or by the formation of

iron complexes. Therefore, the reduction of the carbamate formation with ionic liquid addition can decrease the corrosivity [6].

It is also known from literature, that the addition of ionic liquid in aqueous alkanolamines solutions can increase the viscosity of the solution reducing diffusion the of oxidizing species into the fluid, retarding the movement of the oxidants toward the metal surface and consequently the corrosion [27].

In relation to the morphology of the corrosion product scales formed, it is not possible to see a difference between the morphology obtained for steel specimen immersed in M0 solution (Figure 4c) and M0 + bmim BF<sub>4</sub> solution (Figure 10). It was observed also that the ionic liquid addition leads to the formation of a very thin scales, and denser when compared with M0 solution (Figure 4d), composed mainly of FeCO<sub>3</sub> (according to EDS shown on Figure 11).

The polarization curves of pre-corroded steel in M0 solution saturated with CO<sub>2</sub> with and without bmim BF<sub>4</sub> are presented in Figure 12. As it can be seen, the five polarization curves of pre-corroded steel specimens in MEA (M0) solution with and without bmim BF<sub>4</sub> exhibited similar behavior, suggesting that the corrosion mechanism is the same for all.

The corrosion potential of pre-corroded carbon steel in MEA without bmim BF<sub>4</sub> is about -613,4 mV, while when bmim BF<sub>4</sub> was used the corrosion potential has shifted towards the positive direction (Table 6). In all five polarization curves, the current densities are very similar. However, the polarization resistance values slightly decreased with the ionic liquid presence (Table 5 and 6).

These results indicate that the bmim BF<sub>4</sub> addition in MEA (M0) can reduce not only the corrosion rates of carbon steel (Figure 9), but can also propitiate the formation of dense protective scales that can act as a diffusion barrier for the species involved in the corrosion process.

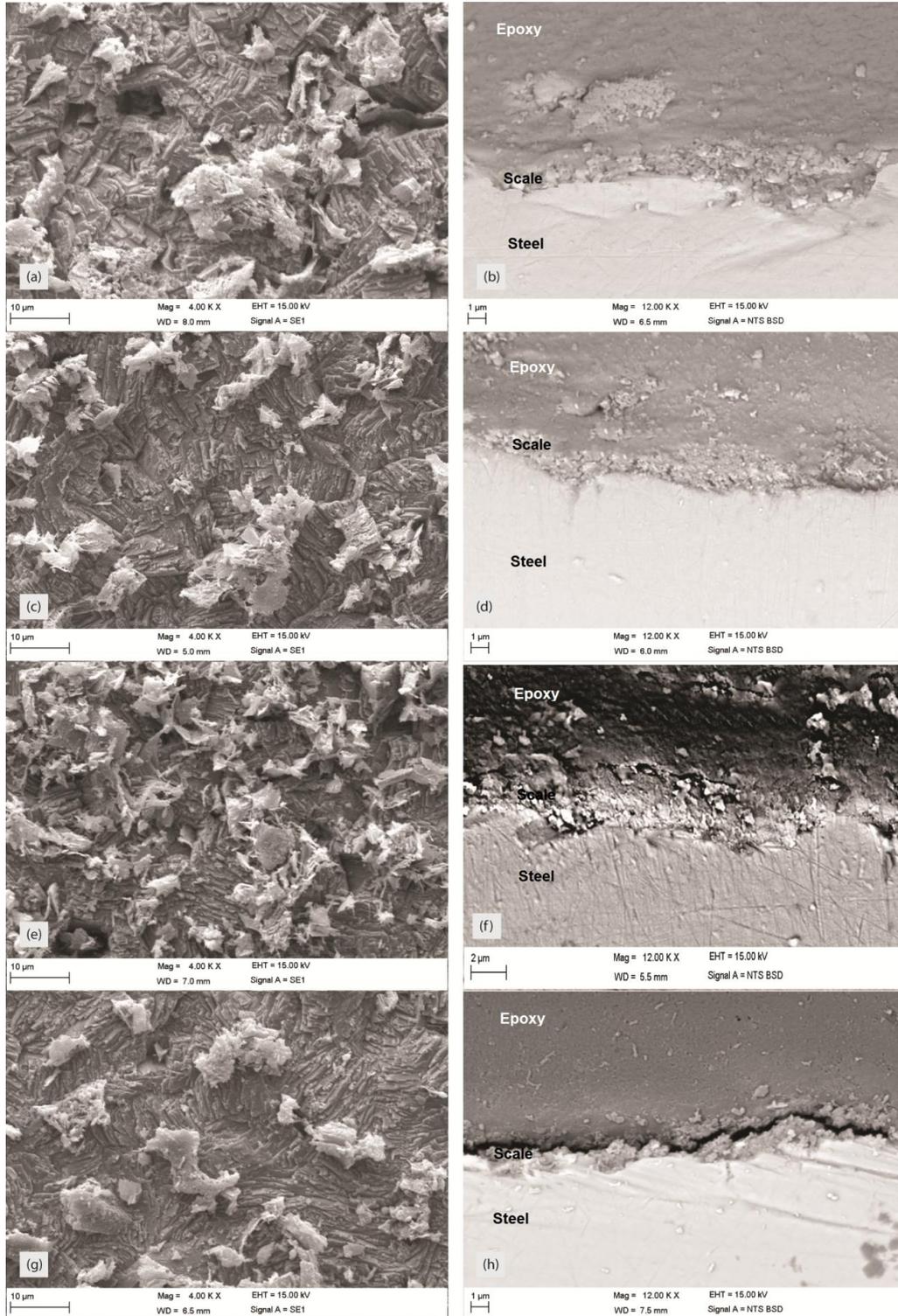


Figure 10. SEM images of the corrosion product scales formed on steel in M0 – bmim BF<sub>4</sub> solution in different concentrations after 168 h of exposure at 27 bar and 45°C: (a-b) MIL10, (c-d) MIL25, (e-f) MIL35, (g-h) MIL50. Top – view (a-c-e-g) and cross-sectional (b-d-f-h).

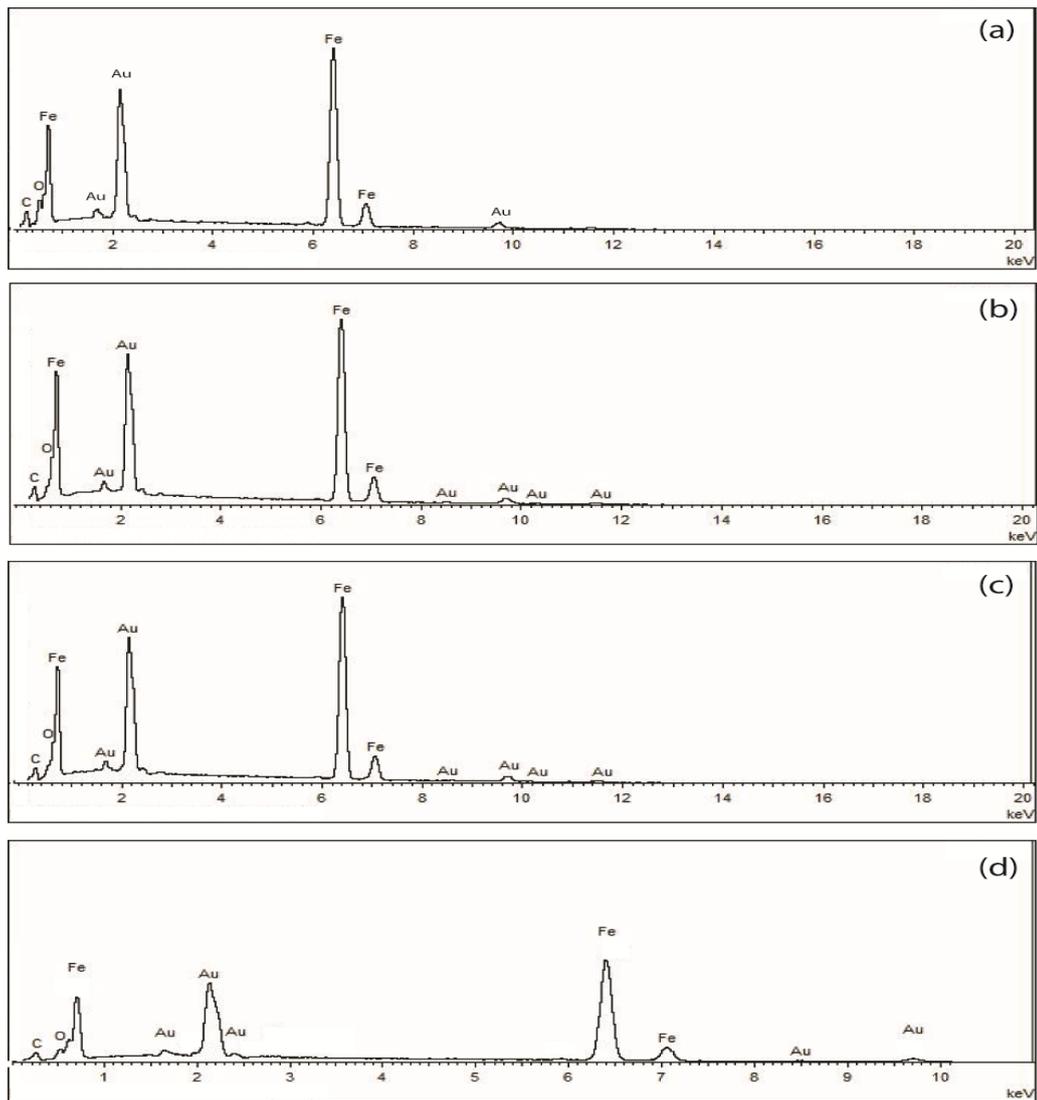


Figure 11. EDS spectras of the corrosion product scales formed on steel surface steel in M0 – bmim BF<sub>4</sub> solution in different concentrations after 168 h of exposure at 27 bar and 45°C: (a) MIL10, (b) MIL25, (c) MIL35, (d) MIL50.

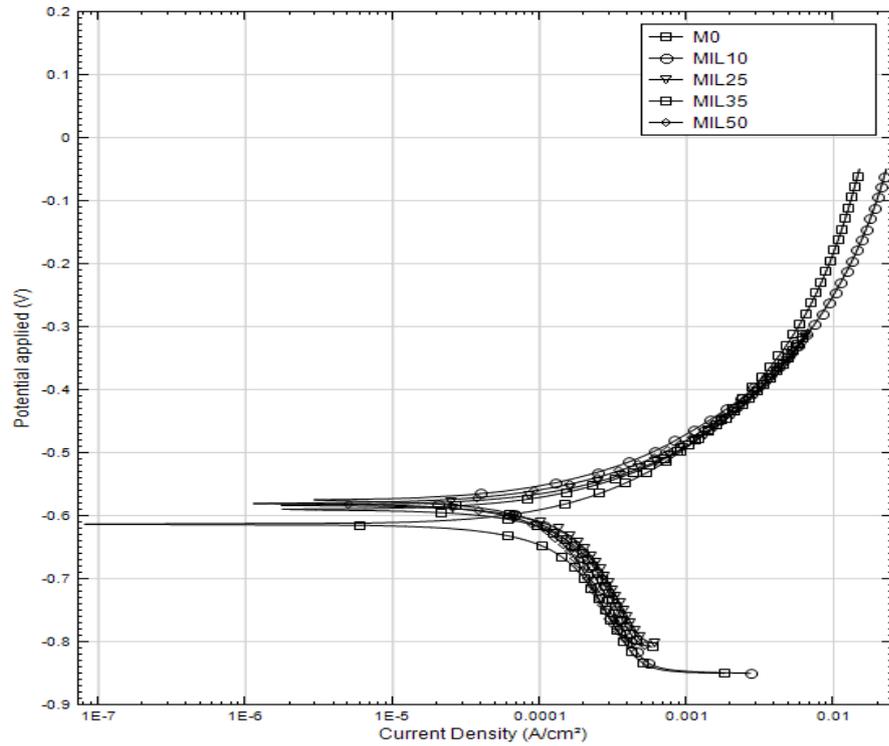


Figure 12 . Polarization curves of pre-corroded carbon steel in M0 solution and with and without bmim BF<sub>4</sub> in different concentrations after 168 h of exposure at 27 bar and 45°C.

Table 6. Summary of the electrochemical results from scales obtained in MEA (M0) medium with bmim BF<sub>4</sub> ionic liquids solutions saturated with CO<sub>2</sub>.

Solution Test	Corrosion potential (mV)	Current density (uA/cm <sup>2</sup> )	Polarization resistance (kohm/cm <sup>2</sup> )
MIL10	-575.4	177.4	0.2657
MIL25	-583.1	335.1	0.2002
MIL35	-590.1	310.5	0.2160
MIL50	-580.4	136.0	0.2563

When the solution is MDEA (MD0) saturated with CO<sub>2</sub> in the concentration of 10% ionic liquid (MDIL10) a decrease in the corrosion rate was observed (Figure 9). Nevertheless, when the ionic liquid concentration exceeds 10% the corrosion rate of the steel specimen increases until the concentration of 35%, and above this concentration the corrosion rate remains almost constant, indicating that there is an ideal concentration of ionic liquid (10%) in solution to inhibit the corrosion.

The EDS spectrum (Figure 14) indicates that the corrosion product scales are composed mainly of  $\text{FeCO}_3$ . In addition, it was observed also that the increase of ionic liquid concentration in solution led to an increase in the iron carbonate crystals size and the porosity of scales (Figure 13).

In Figure 15 the polarization curves of corrosion product scales formed on the steel surface in MDEA (MD0) solution with and without  $\text{bmim BF}_4$  saturated with  $\text{CO}_2$  are shown. As it can be seen, the corrosion potential of carbon pre-corroded steel specimen in MDEA (MD0) without  $\text{bmim BF}_4$  medium is less than the one obtained for ionic liquid concentration of 10% (MDIL10), after this concentration the behavior is inverted.

The current densities become higher with the increase of ionic liquid concentration, which is in accordance with the values of polarization resistance (Table 7) and corrosion rates determined by weight loss (Figure 9), as well as with the type of non-protective scales formed that has porous structure providing free access to oxidizing species (Figure 13).

These results show that in this case also can occur the formation of an ultra-thin ionic liquid film on the steel specimen surface, when the ionic liquid concentration is 10%. However, when the ionic liquid concentration exceeds 10%, the ionic liquid film formation possibly does not occur or also may be that the formation of an ultra-thin ionic liquid film has occurred, but the increase of the iron carbonate crystals size as well as the scales porosity with the increases of  $\text{bmim BF}_4$  concentration in solution become a determining factor in corrosion process of carbon steel.

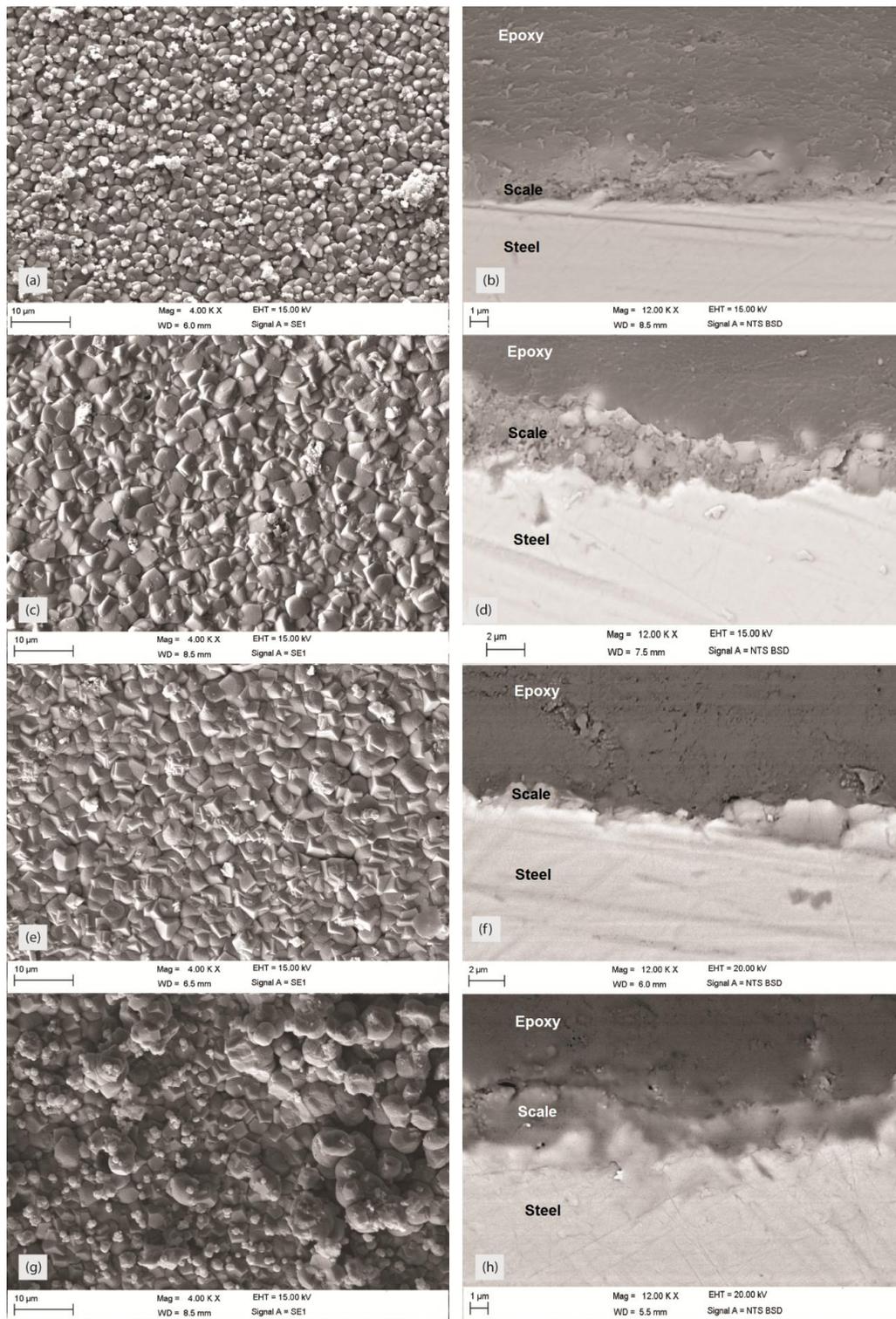


Figure 13. SEM images of the corrosion product scales formed on steel in MD0 –bmim BF<sub>4</sub> solution in different concentrations after 168 h of exposure at 27 bar and 45°C: (a-b) MDIL10, (c-d) MDIL25, (e-f) MDIL35, (g-h) MDIL50. Top – view (a-c-e-g) and cross-sectional (b-d-f-h).

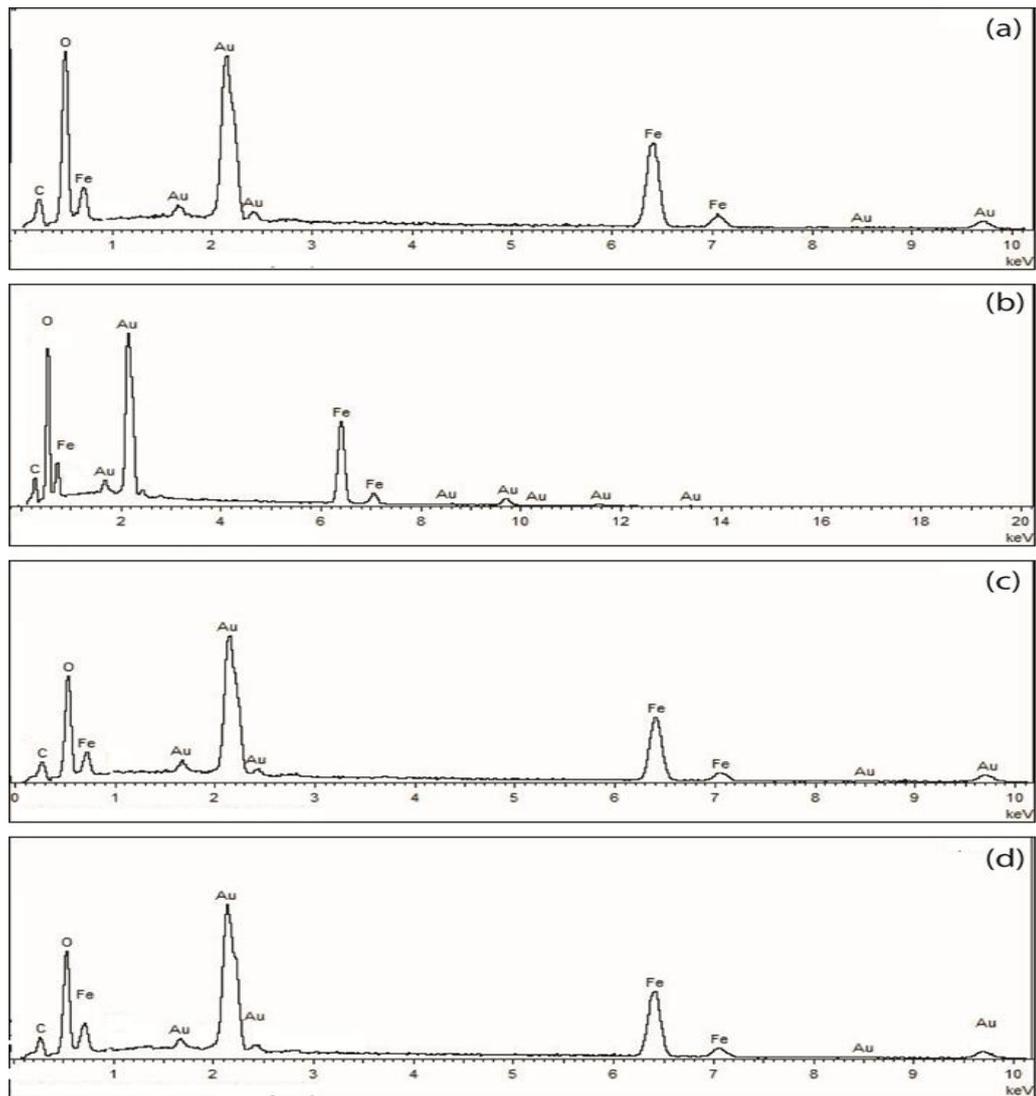
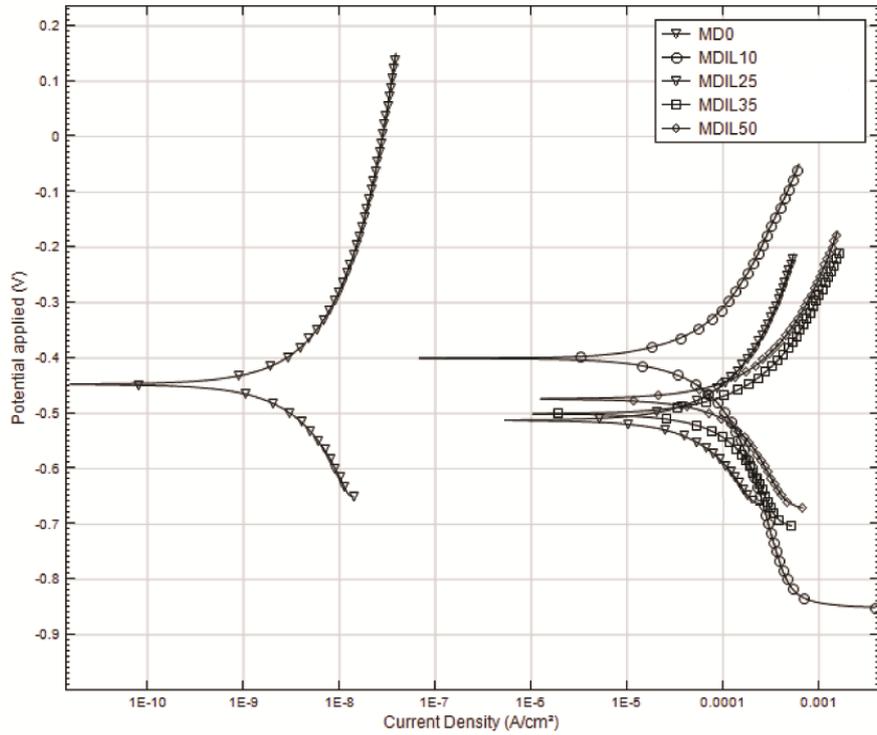


Figure 14. EDS spectra of the corrosion product scales formed on steel surface steel in MD0 – bmim BF<sub>4</sub> solution in different concentrations after 168 h of exposure at 27 bar and 45°C: (a) MDIL10, (b) MDIL25, (c) MDIL35, (d) MDIL50.



Figures 15. Polarization curves of pre-corroded carbon steel in MD0 solution and with and without bmim BF<sub>4</sub> in different concentrations after 168 h of exposure at 27 bar and 45°C: (a) MD0 (b) MDIL10, (c) MDIL25, (d) MDIL35, (e) MDIL50.

Table 7. Summary of the electrochemical results from scales obtained in MDEA (MD0) medium with bmim BF<sub>4</sub> ionic liquids solutions saturated with CO<sub>2</sub>

Solution Test	Corrosion potential (mV)	Current density (uA/cm <sup>2</sup> )	Polarization resistance (kohm/cm <sup>2</sup> )
MDIL 10	-400.3	165.4	0.9504
MDIL 25	-512.3	211.0	0.7085
MDIL 35	-500.6	920.2	0.3578
MDIL 50	- 473.9	764.9	0.3341

### 3.3 Absorption measurements

To test CO<sub>2</sub> solubility it was used besides MEA (M0), MDEA (MD0) and bmim BF<sub>4</sub> (IL), the tests solutions that proved to reduce corrosion rates of carbon steel (MDIL10, MIL10, MIL25, MIL35, MIL50).The values of CO<sub>2</sub> solubility are shown in Figures 16 and 17.

As presented in Figure 16 the solubility of carbon dioxide is higher in MEA (M0) and lower in  $\text{bmim BF}_4$ , as expected because the carbon dioxide gas dissolution in ionic liquids is a physical phenomenon and increases with increasing of  $\text{CO}_2$  partial pressure [25], as can be observed in Figure 16 and Figure 17 .

It also can be seen in Figure 16, that the addition of 10% of  $\text{bmim BF}_4$  in MD0 (MDIL10) do not result in a significantly variation in  $\text{CO}_2$  absorption. Nevertheless, in the case of MEA (M0) the addition of 10% of  $\text{bmim BF}_4$  (MIL 10) led the values of  $\text{CO}_2$  absorption near to the ones obtained for MD0.

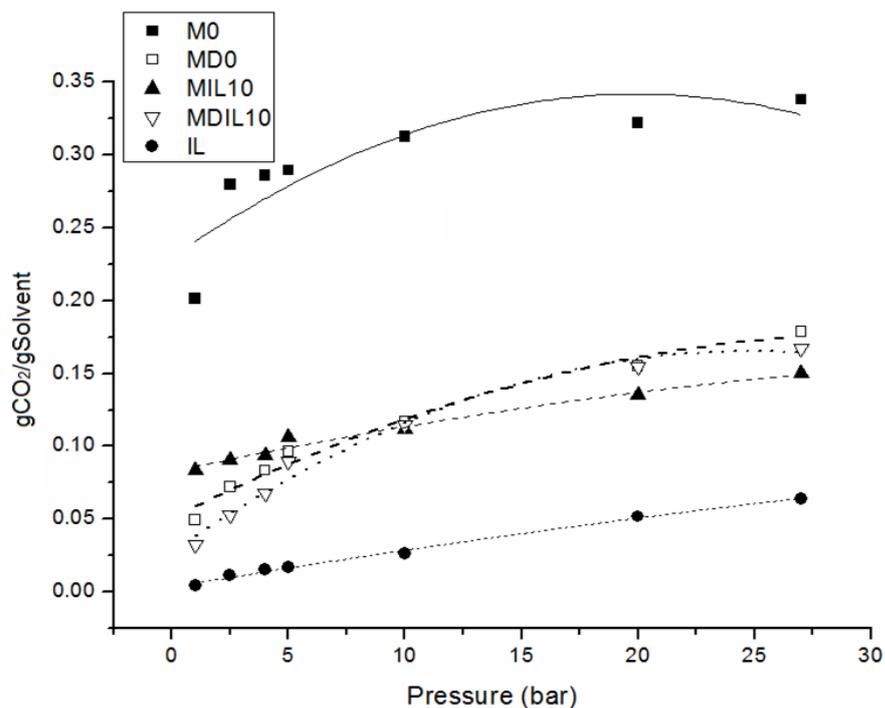


Figure16.  $\text{CO}_2$  absorption at 45 °C for solution test.

In general, the  $\text{CO}_2$  solubility decreased with the increasing of  $\text{bmim BF}_4$  concentration in aqueous alkanolamines solutions due to the reduction of the alkanolamine concentration in water, as shown in Figure 17.

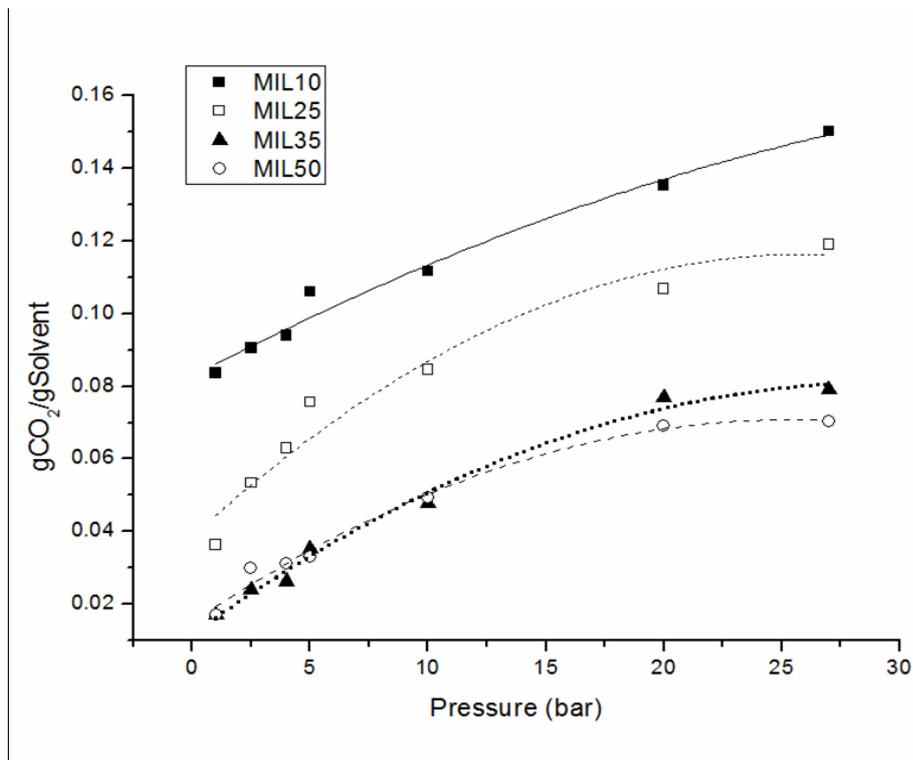


Figure 17. CO<sub>2</sub> absorption at 45 °C in different concentrations of M0-bmim BF<sub>4</sub> solution test.

#### 4 CONCLUSION

The results evidenced that the use of mixtures of aqueous alkanolamines solutions and bmim BF<sub>4</sub>, can provide a feasible and efficiently opportunity for CO<sub>2</sub> capture when a maximum concentration of ionic liquid at 10 % is added to the mixtures. This concentration the bmim BF<sub>4</sub> addition in MDEA (MD0) reduced the corrosion rate of carbon steel in 26 % and CO<sub>2</sub> absorption capacity in only 6 % at 27 bar, whereas for MEA (M0) in the same pressure, the reduction in the CO<sub>2</sub> absorption was of 55 % and in the corrosion rate a decrease of 72 % was observed, making this mixture 46% less corrosive than MDEA (MD0). In addition, the ionic liquid addition can induce a reduction in the energy consumption, as well as reduce the use of corrosion inhibitors.

### Notes

“This work was achieved in cooperation with Hewlett-Packard Brasil Ltda. using incentives of Brazilian Informatics Law (Law nº 8.248 of 1991).”

### Acknowledgments

The authors would like to thank Petrobras for financial support, Sandra Einloft and Rosane A. Ligabue thank CNPq for scholarships in technical development productivity. Franciele L. Bernard thanks Hewlett-Packard Brasil Ltda for scholarship.

### 5 REFERENCES

- [1] Solomon, S.; Qin, D.; Manning, M.; Chen, Z.; Marquis, M.; Averyt, K.B.; Tignor M.; Miller, H.L. Eds. *The Physical Science Basis – Prepared by Working Group I of the IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change*; Cambridge University Press: New York, **2007**, pp. 996.
- [2] Van der Hoeven, M.; *CO<sub>2</sub> Emissions From Fuel Combustion highlights*. IEA - International Energy Agency. CO<sub>2</sub> Paris, France, **2011**, pp.134.
- [3] Montzka, S.A.; Dlugokencky, E.J.; Butler, J. H. *Nature* **2011**, *476*, 43.
- [4] Ketzer, J. M.; Iglesias, R. S. ; Einloft, s. In: Chen, W.; Seiner, J.; Suzuki, T.; Lackner, M. (Org.). *Handbook of Climate Change Mitigation*. Springer Science+Business Media, New York, 2012,1, 1405.
- [5] Tinoco, R.R; Bouallou, C. *J. Clean Prod* **2010**, *18*, 875.
- [6] Kittel, J.; Fleury, E.; Vuillemin, B.; Gonzalez, S.; Ropital, F; Oltra, R. *Mater. Corros* **2012**, *63*, 3, 223.
- [7] Hasib-ur-Rahmana, M.; Siaj, M.; Larachia, F. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2012a**, *6*, 246-252.
- [8] Ali, B.; Si Ali, B.; Yusoff, R.; Aroua, M. K. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2012**, *7*, 3835.

- [9] Hasib-ur-Rahmana, M.; Bouteldja, H.; Fongarland, P.; Siaj, M.; Larachia, F. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012b**, *51*, 8711.
- [10] Rennie, S. Corrosion and materials selection for amine service. Edited by R. Wuhrer and M. Cortie. Institute of Materials Engineering Australasia Ltd. *Materials forum.* **2006**, *30*, pp.126-130.
- [11] Nesic, S. *Energy Fuels* **2012**, *26*, 4098.
- [12] Soosaiprakasam, I.R.; Veawab, A. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2008**, *2*, 553.
- [13] Hamah-Ali, B.; Si Ali, B.; Yusoff, R.; Aroua, M.K. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2011**, *6*, 181.
- [14] Hasib-ur-Rahman, M.; Larachi, F. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 11443.
- [15] Mandal, B.; Bandyopadhyay, S.S. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 6076.
- [16] Veawab, A.; Tontiwachwuthikul, P.; Chakma. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *10*, 3917.
- [17] Li, T.; Yang, Y.; Gao, K.; Lu, M. *J. Univ. Sci. Technol. Beijing.* **2008**, *15*, 702.
- [18] Wilkes, J. S. *Green Chem.* **2002**, *4*, 73.
- [19] Zhang, Y.; Bakshi, B.R.; Demessie, E.S. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 1724.
- [20] Plechkova, N.V.; Seddon, K.R. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 123.
- [21] Figueroa, J. D.; Fout, T.; Plasynski, S.; Mcilvried, H.; Srivastava, R. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2008**, *2*, 9.
- [22] Bermúdez, M.D.; Jiménez, A.E.; Sanes, J.; Carrión, F.J. *Molecules* **2009**, *14*, 2888.
- [23] Koel, M. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2005**, *35*, 177.
- [24] Freudenmann, D.; Wolf, S.; Wolff, M.; Feldmann, C. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2011**, *50*, 11050.

- [25] Ahmady, A.; Ali Hashim, M.; Aroua, M.K. *Fluid Phase Equilib.* **2011**, *309*, 76.
- [26] Ahmady, A.; Ali Hashim, M.; Aroua, M. *Chem. Eng. J.* **2012**, *200-202*, 317.
- [27] Hasib-ur-Rahman, M.; Larachi, F. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 17682.
- [28] Shojaeian, A.; Haghtalab, A. *J. Mol. Liq.* **2013**, *187*, 218.
- [29] Welton, T. *Chem. Rev* **1999**, *99*, 2071-2083.
- [30] Wasserscheid, P.; Welton, T. *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH Verlags GmbH & Co. KGaA, London 2008.
- [31] ASTM G1-03. Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Tests Specimens. West Conshohocken, PA, USA. **2011**.
- [32] ASTM G31-72. Standard Practice Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals. West Conshohocken, PA, USA. **2004**.
- [33] Blasig, A. B. Tang, J. Hu, X. Shen, Y. Radosz, M. *Fluid Phase Equilib.* **2007**, *256*, 75.
- [34] Dreisbach, F.; H. W. Losch. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2000**, *62*, 515.
- [35] Dugstad, A. Mechanism of Protective Film Formation During CO<sub>2</sub> Corrosion of Carbon Steel. In: NACE International - CORROSION 98, San Diego Ca, March, **1998** pp. 22 – 27.
- [36] Zhou, X.; Yang, H.; Wang, F. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 4268-4275.
- [37] Zhang, Q.; Hua, Y. *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *119*, 57.
- [38] Zhang, Q.B.; Hua, Y.X. *Electrochim. Acta*, **2009**, *54*, 1881.

## 5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho evidenciaram a formação de uma película protetora muito fina de líquido iônico na superfície do aço ao líquido iônico e  $\text{CO}_2$ , sendo um indicativo de que não ocorreu

Os espectros de EDS e a morfologia dos produtos de corrosão formados no aço carbono pré-corroídos em soluções de MEA (M0) ou MDEA (MD0) com e sem a presença de  $[\text{bmim BF}_4]$ , evidenciaram que os produtos de corrosão formados no aço são compostos principalmente por  $\text{FeCO}_3$ .

A adição de  $[\text{bmim BF}_4]$  em MEA (M0) reduziu as taxas de corrosão do aço carbono e proporcionou o deslocamento do potencial de corrosão para valores mais nobres.

Em solução aquosa de MDEA (MD0) os resultados mostraram que existe uma concentração ideal de líquido iônico (10% - MDIL10), para reduzir as taxas de corrosão. Além disso, observou-se também que o aumento da concentração do líquido iônico em solução levou a um aumento no tamanho de cristais de carbonato de ferro, bem como na porosidade dos filmes de produtos de corrosão, o que conseqüentemente levou a um aumento nas taxas de corrosão.

Os valores de solubilidade do dióxido de carbono em misturas de aminas e IIs demonstraram que, em geral, a absorção de  $\text{CO}_2$  diminuiu com o aumento da concentração de  $[\text{bmim BF}_4]$  em MEA (M0) ou MDEA (MD0). Entretanto, um aumento de 10% de  $[\text{bmim BF}_4]$  em MDEA (MD0) propiciou uma redução muito pequena ( $\approx 6\%$ ) nos valores de absorção de  $\text{CO}_2$ . Além disso, adição de 10% de  $[\text{bmim BF}_4]$  em MEA (M0), levou os valores de absorção de  $\text{CO}_2$  próximos aos valores obtidos com MDEA (MD0).

De forma geral, os resultados mostraram que a utilização de misturas de soluções aquosas de aminas e [bmim BF<sub>4</sub>] pode proporcionar uma oportunidade viável e eficiente para a captura de CO<sub>2</sub> quando a concentração máxima de líquido iônico adicionado é 10%. Esta concentração, em MDEA (MD0) reduziu a taxa de corrosão do aço carbono em 26% e a capacidade de absorção de CO<sub>2</sub> em apenas 6% a 27 bar, enquanto que para MEA (M0) na mesma pressão, a redução no valor de absorção de CO<sub>2</sub> foi de 55% e na taxa de corrosão de 72%, tornando esta mistura 46% menos corrosiva que MDEA (MD0). Além disso, a adição de líquido iônico pode conduzir a uma redução no consumo de energia, bem como diminuir a utilização de inibidores de corrosão.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMADY, A.; Ali Hashim, M.; Aroua, M.K. Absorption of carbon dioxide in the aqueous mixtures of methyldiethanolamine with three types of imidazolium-based ionic liquids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 309, p.76-82, 2011.

AHMADY, A.; Ali Hashim, M.; Aroua, M. Kinetics of carbon dioxide absorption into aqueous mdea+[bmim][bf<sub>4</sub>] solutions from 303 to 333 k. **Chemical Engineering Journal**, v. 200-202, p.317-328, 2012.

Aki, Sudhir N. V. K.; Mellein, Berlyn R.; Saurer, Eric M.; Brennecke, Joan F. High-pressure phase behavior of carbon dioxide with imidazolium-based ionic liquids. **The Journal of Physical Chemistry B**. v. 108, p. 20355-20365, 2004.

ALI, B.; Si Ali, b.; Yusoff, R.; Aroua, M. K. Carbon steel corrosion behaviors in carbonated aqueous mixtures of monoethanolamine and 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate. **International Journal of Electrochemical Science**, v.7, p.3835-3853, 2012

ANTHONY, J.L.; Maginn, E.J.; Brennecke, J.F. Solubilities and thermodynamic properties of gases in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. **Journal Physical Chemistry B**, v .106, p. 7315-7320, 2002.

ANTHONY, J. L. **Gas solubilities in ionic liquids: experimental measurements and applications**. Indiana. 2004. 315p. Tese (Doutorado em Engenharia Engenharia Química e Biomolecular). Departamento de Engenharia Química, Universidade de Notre Dame.

ANTHONY, J.L.; Anderson, J.L.; Maginn, E.J.; Brennecke, J.F. Anion effects on gas solubility in ionic liquids. **Journal Physical Chemistry B**, v .109, p. 6366-6374, 2005.

AQUINO, A. S. **Estudos de solubilidades de CO<sub>2</sub> líquidos iônicos formados pelo cátion dialquilimidazol e diferentes ânions**. Porto Alegre. 2010. 88p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Brasil

ARKEMA. MDEA - Proven technology for gas treating systems. **Technical manual-ARKEMA**.

ARSHAD, M. W. **CO<sub>2</sub> capture using ionic liquids**. Denmark .2009.148p. Department of Chemical and Biochemical Engineering Technical, University of Denmark.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G31-72; Standard practice laboratory immersion corrosion testing of metals. West Conshohocken, PA, USA. 2004.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G1-03; Standard practice for preparing, cleaning and evaluating corrosion tests specimens. West Conshohocken, PA, USA. 2011.

BARA, J.E.; Carlisle, T. K.; Gabriel, C. J.; Camper, D.; Finotello, A.; Gin, D. L.; Noble, R. D. Guide to CO<sub>2</sub> separations in imidazolium-based room-temperature ionic liquids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 6, p. 2739-2751, 2009.

BERMÚDEZ, M.D.; Jiménez, A. E.; Sanes, J.; Carrión, F. j. Ionic liquids as advanced lubricant fluids. **Molecules**. v. 14, p. 2888-2908, 2009.

BLANCHARD ,L.A.; Gu ,Z.; Brennecke, J.F .High-pressure phase behavior of ionic liquid/CO<sub>2</sub> systems.**Journal Physical Chemistry B**. v.105, p. 2437–2444, 2001.

BRENNECKE, J.F.; Gurkan, B.E. Ionic liquids for CO<sub>2</sub> capture and emission reduction. **Journal of Physical Chemistry Letters**. V. 1, p.3459–3464, 2010.

CADENA, C.; Anthony, J. L. Shah, J. K.; Morrow, T. I.; Brennecke, J. F.; Maginn, E. J. Why is CO<sub>2</sub> so soluble in imidazolium-based ionic liquids. **Journal of American Chemistry Society**, v.126, p. 5300-5308, 2004.

CUI, Z. D.; Wu, S. L.; Zhu, S. L.; Yang, X.J. Study on corrosion properties of pipelines in simulated produced water saturated with supercritical CO<sub>2</sub>. **Applied Surface Science**. v. 252, p. 2368–2374, 2006.

CUMMINGS, A.L; Waite, S. W; Nelsen, D. K. **Corrosion and Corrosion Enhancers in Amine Systems**. The Brimstone Sulfur Conference Banff: 2005, Banff, Alberta. Canada: 2005, p 1-19.

CHOI, Y. S.; Nestic, S.; Young, D. Effect of impurities on the corrosion behavior of CO<sub>2</sub> transmission pipeline steel in supercritical CO<sub>2</sub>- water environments. **Environmental Science & Technology**. v.44, p. 9233-9238. 2010.

DALLA VECCHIA, F. **degradação da interface aço-pasta de cimento de poços de injeção de CO<sub>2</sub> para armazenamento geológico em aquífero salino da bacia do Paraná**. Porto Alegre. 2012. 170p. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Brasil

DEAN, P.M.; Pringle, J.M.; MacFarlane, D.R. Structural analysis of low melting organic salts : perspectives on ionic liquids. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.12, p. 9144-9153, 2010.

DOMINGUES, H.C.N. **Estudo do comportamento eletroquímico do aço carbono, em meio de bicarbonato de sódio e gás carbônico, utilizando a técnica do ruído eletroquímico**. Curitiba. 2010. 211p. Dissertação de Mestrado. Curso de mestrado em Engenharia Mecânica. Universidade Federal do Paraná. Brasil

DUAN, D.; Choi, Y.S.; Srdjan Nešić, S.; Vitse, F.; Bedell, S.A.; Worley, C. Effect of oxygen and heat stable salts on the corrosion of carbon steel in mdea-based CO<sub>2</sub> capture process. **NACE International, Corrosion, Conference e Expo**: 2010, p. 1-14.

DUPART, M.S; Bacon, T.R; Edwards, D.J. Understanding corrosion in alkanolamine gas treating plants. Parts 1 e 2, **Hydrocarbon Processing**. p. 1-11, 1993.

EI SEOUD, O.A.; Koschella, A.; Fidale, L.C.; Dorn, S.; Heinze, T. Applications of ionic liquids in carbohydrate chemistry: a window of opportunities. **Biomacromolecules**. v.8, p 2629–2647, 2007.

FIGUEROA, J. D. ; Fout, T.; Plasynski, S. ; Mcilvried, H. ; Srivastava, R. Advances in CO<sub>2</sub> capture technology : The u.s. departament of energy's carbon sequestration program. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 2, p. 9-20, 2008

FREUDENMANN, D.; Wolf, S.; Wolff, M.; Feldmann, C. Ionic liquids: new perspectives for inorganic synthesis ?. **Angewandte Chemie International**. 2011, v.50, p.11050 – 11060. 2011.

GENTIL, V. **Corrosão**. 4ª edição. Editora LTC. 341p, 2003.

GOMES, A. C.T. **Análise da Corrosão e da Erosão-Corrosão do Aço Carbono em meio com NaHCO<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub>**. Curitiba. 2005. 137p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia. Universidade Federal do Paraná. Brasil

HASIB-UR-RAHMANA, M., Siaj, M., Larachia, F. CO<sub>2</sub> capture in alkanolamine/room-temperature ionic liquid emulsions: a viable approach with carbamate crystallization and curbed corrosion behavior. **International Journal of Greenhouse Gas Control**. v. 6, p. 246–252, 2012.

HAMAH-ALI, B.; Si Ali B.;Yusoff, R.; Aroua, M.K. Corrosion of carbon steel in aqueous carbonated solution of mea/ [bmim] [dca]. **International Journal of Electrochemical Science** .v. 6 p. 181 -198, 2011.

IEA- INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Perspectiva em Tecnologias Energéticas** Paris, França, 24 p, 2010.

IEA- INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Key World Energy Statistics**. Paris, França, 82 p, 2011.

IEA- INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Redrawing The Energy-Climate Map** Paris, França, 125 p, 2013

IPCC - INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. **Special Report. Carbon Dioxide Capture and Storage**. Chapter 3: Capture of CO<sub>2</sub>. Suíça, p. 105-178, 2005.

IPCC - PAINEL INTERGOVERNAMENTAL SOBRE MUDANÇA DO CLIMA. Mudança do clima 2007 a base das ciências físicas: sumário para os formuladores de políticas - contribuição do grupo de trabalho i para o quarto **Relatório de Avaliação do Painel Intergovernamental sobre Mudança do Clima**. Suíça, 25 p, 2007.

KÄRKKÄINEN,J. **Preparation and characterization of some ionic liquids and their use in the dimerization reaction of 2-methylpropene**. Oulu .2007.145p Academic Dissertation Faculty of Science, Department of Chemistry,University of Oulu. Finland.

KERMANI, M. B.; Morshed, A. Carbon dioxide corrosion in oil and gas production – a compendium, **Corrosion**, v. 59, n. 8, 2003.

KETZER, J. M.; Iglesias, R. S.; Einloft, S. Reducing Greenhouse Gas Emission with CO<sub>2</sub> Capture and Geological Storage. In: Chen, W.; Seiner, J.; Suzuki, T.; Lackner, M. (Org.). **Handbook of Climate Change Mitigation**. New York: Springer Science+Business Media, v. 1, p. 1405-1440, 2012.

KOEI, M. **Ionic liquids in chemical analysis**. CRC Press. 2009. 448p.

LEE, B. C. Outealt, S. L. Solubilities of gases in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazólio bis(trifluormethylsulfonyl)imide. **Journal of Chemistry Engineering**. v. 51, p. 892-897, 2006.

LICKS, L. A. S. **Avaliação do processo de captura de dióxido de carbono por absorção química visando a aplicação em termelétricas a carvão no Brasil**. Porto Alegre. 2008. 96p. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Brasil.

LI, L.; Zhao, N.; Wei, W.; Sun, Y. A review of research progress on CO<sub>2</sub> capture, storage, and utilization in Chinese Academy of Sciences. **Fuel**, 2011.

LIKHANOVA, N. V.; Aguilar, M. A. D.; Xometl, O. O.; Entzana, N. N.; Arce, E.; Dorantes, H. The effect of ionic liquids with imidazolium and pyridinium cations on the corrosion inhibition of mild steel in acidic environment. **Corrosion Science**, v. 52, p. 2088–2097, 2010.

LIKHANOVA, N. V.; Xometl, O. O.; Lucero, D. G.; Aguilar, M. A. D.; Nava, N.; Luna, M. C.; Mendoza, M. C. Corrosion inhibition of carbon steel in acidic environment by imidazolium ionic liquids containing vinyl-hexafluorophosphate as anion. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 6, p. 4514 – 4536, 2011.

LÓPEZ, D. A.; Pérez, T.; Simison, S. N. The influence of microstructure and chemical composition of carbon and low alloy steels in CO<sub>2</sub> corrosion. A state-of-art appraisal. **Materials and Design**. v. 24, p. 561 – 575, 2003.

MARKEWITZ, P.; Kuckshinrichs, W.; Walter Leitner, W.; Jochen Linssen,, J.; Zapp, P.; Bongartz, R.; Schreiber, A.; Muller, T. E. Worldwide innovations in the development of carbon capture technologies and the utilization of CO<sub>2</sub>. **Energy & Environmental Science** . v.5, p.7281-7305, 2012.

MCCRARY, Parker. D.; Rogers, Robin. D. 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: from ionic liquid prototype to antitype. **Chemical Communication**. v.49, p.6011—6014.2013.

MORA-MENDOZA, J.L.; Turgoose,S. Fe<sub>3</sub>C influence on the corrosion rate of mild steel in aqueous co<sub>2</sub> systems under turbulent flow conditions. **Corrosion Science**. v. 44, p.1223–1246. 2002.

MOFARAHI, M.; Khojasteh,Y.; Hiwa Khaledi,H.; Farahnak, A . Design of CO<sub>2</sub> absorption plant for recovery of co<sub>2</sub> from flue gases of gas turbine. **Energy** v.33, 1311–1319, 2008.

MONTEIRO, J. G. M. **Um estudo sobre alternativa de sequestro de carbono, modelos métricas e otimalidade**. Rio de Janeiro. 2009.146p Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-Graduação tecnologia de processos químicos e Bioquímicos. Brasil.

MONTZKA, S.A.; Dlugokencky, E.J.; Butler, J. H. Non-CO<sub>2</sub> greenhouse gases and climate change.**Nature**. v.476, p 43-50, 2011.

MULDOON, M. J. Aki, S. N. V. K. ; Anderson, J. L. Dixon, J. K. Brennecke, J. F. Improving carbon dioxide solubility in ionic liquids. **Journal Physical Chemistry B**. v. 111, p. 9001-9009, 2007.

NEVES, S. B.; Medeiros, A. C. G.; Mustafá, G. S. Captura de CO<sub>2</sub>: tecnologias para a separação de CO<sub>2</sub> de correntes industriais gasosas. In: **Seminário Brasileiro sobre Seqüestro de Carbono e Mudanças Climáticas**: 2007, Natal.

NESIC, S. Key issues related to modeling of internal corrosion of oil and gas pipelines – a review. **Corrosion Science**. v. 49, p. 4308 – 4338, 2007.

NESIC, S. Effects of multiphase flow on internal CO<sub>2</sub> corrosion of mild steel pipelines. **Energy Fuels**. v.26, p. 4098–4111, 2012.

NOAA – National Organic & Atmospheric Administration. Trends in Atmospheric carbon Dioxide – Mauna Loa. 2013, disponível em: <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>, acessado em 13/2/2014.

OGAWA, T; Ohashi,Y; Yamanaka,S ; Miyaike, K. Development of carbon dioxide removal system from the flue gas of coal fired power plant. **Energy Procedia**. v .1, p 721-724, 2009.

PERISSI,I.; Bardi,U.; Caporali,S. Lavacchi, A. high temperature corrosion properties of ionic liquids. **Corrosion Science**. v.48., p.2349–2362, 2006.

PLECHKOVA,N.V.; Seddon, K.R. Applications of ionic liquids in the chemical industry. **Chemical Society Reviews**. v. 37, p. 123–150, 2008

RAO, A. B.; Rubin, E. S. Technical, economic, and environmental assessment of amine-based CO<sub>2</sub> capture technology for power plant greenhouse gas control. **Environmental Science & Technology** .v.20, p. 4467–4475, 2002.

ROONEY,P.C.;T.R. Bacon.; Dupart, M.S. Effect of heat stable salts on MDEA solution corrosion. Parts 1e 2, **Hydrocarbonprocessing**.p.1-14, 1997.

SI Ali, B; Ali, B. H., Yusoff. R., Aroua, M. K. Carbon steel corrosion behaviors in carbonated aqueous mixtures of monoethanolamine and 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate. **International Journal of Electrochemical Science** . v. 7, p. 3835 – 3853, 2012.

SHOJAEIAN, A ; Haghtalab, A. Solubility and density of carbon dioxide in different aqueous alkanolamine solutions blended with 1-butyl-3-methylimidazolium acetate ionic liquid at high pressure. **Journal of Molecular Liquids**, v.187, p.218–225.2013

SHUKLA, S. K., Murulana, L. C., Ebenso, E. E. Inhibitive effect of imidazolium based aprotic ionic liquids on mild steel corrosion in hydrochloric acid medium. **International Journal of Electrochemical Science**. v. 6, p. 4286 – 4295, 2011.

SOUZA , A. G. **Modelagem e simulação do processo de absorção reativa de CO<sub>2</sub> em módulos de membrana**. Campinas. 2007. 125p. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Brasil.

SUN, P.; Armstrong, D. W. Ionic liquids in analytical chemistry. **Analytica Chimica Acta**, v.661, p 1–16, 2010.

TINOCO, R.R; Bouallou, C. Comparison of absorption rates and absorption capacity of ammonia solvents with MEA and MDEA aqueous blends for CO<sub>2</sub> capture. **Journal of Cleaner Production** , v. 18, p. 875-880, 2010.

VEAWAB,A ; Tontiwachwuthikul,P ; Chakma,A. Corrosion behavior of carbon steel in the CO<sub>2</sub> absorption process using aqueous amine solutions. **Industrial & Engineering Chemistry Research** .v .10, p 3917–3924,1999.

Wang, M.; Lawal, A.; Stephenson, P.; Sidders, J.; Ramshaw, C. Post -combustion CO<sub>2</sub> capture with chemical absorption: a state-of-the-art review. **Chemical Engineering Research and Design**. v.89, p.1609-1624, 2011.

WASSERSCHIED, P.; Welton,T. **Ionic Liquids in Synthesis**. Germany: Wiley-Vch Verlag gmbh & co. kga. v.1, 2008. 740p.

WILKES, J. S.; LEVISKY, J. A.; WILSON, R. A.; HUSSEY, C. L. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy, and synthesis. **Inorganic Chemistry**, v. 21, n. 3, p. 1263- 1264, 1982.

WILKES, J. S. A short history of ionic liquids - from molten salts to neoteric solvents. **Green Chemistry**, v. 4, p. 73–80, 2002.

XUE, Z.; ZHANG,Z.; HAN,J.; CHEN,Y.; MU,T. Carbon dioxide capture by adual amino ionic liquid with amino-functionalized imidazolium cation and taurine anion. **International Journal of Greenhouse Gas Control**.v.5,p. 628–633, 2011.

YANG, J; Yu, X; Yan,J; Tu, S. CO<sub>2</sub> capture using amine solution mixed with ionic liquid. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v.53, p 2790 -2799. 2014.

ZHANG, G.; Lu, M.; Chai, C.; Wu, Y. Effect of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentration on CO<sub>2</sub> corrosion in oil and gas fields. **Materials**. v.13, p. 44 – 49, 2006.

ZHANG, Q.B; Hua,Y.X Corrosion inhibition of mild steel by alkylimidazolium ionic liquids in hydrochloric acid. **Electrochimica Acta**. v.54, p. 1881–1887, 2009.

ZHANG, Y.; Pang, X.; Qu, S.; Li, X , Gao, K. Discussion of the CO<sub>2</sub> corrosion mechanism between low partial pressure and supercritical condition. **Corrosion Science**. v. 59, p. 186–197, 2012.

ZHANG, Q.; Hua, Y. Corrosion inhibition of aluminum in hydrochloric acid solution by alkylimidazolium ionic liquids. **Materials Chemistry and Physics**, v.119, p.57–64. 2010.

## 7. PUBLICAÇÕES RELACIONADAS A ESTE TRABALHO

BERNARD, F. L.; Vecchia, F. D. ; Aline, A. ; Seferin, M. ; Einloft, S. M. ; Costa, E. M.; Menezes, S. M. C. ; Ligabue, R. A. ; Vieira, M. O. . Estudo da Influência da Adição do Líquido Iônico Tetrafluoroborato de 1-Butil-Metilimidazol [bmim][BF<sub>4</sub>] no Processo de Corrosão do Aço AISI 1020, em Meios Ricos em CO<sub>2</sub>. In: 2º Congresso Brasileiro de CO<sub>2</sub>, Rio de Janeiro, 2013.

Vieira, M. O. ; BERNARD, F. L.; Aline, A.; Einloft, S. M.; Ligabue, R. A. ; Seferin, M. ; Vecchia, F. D. ; Menezes, S. M. C. Estudo Comparativo entre o Líquidos Iônico Tetrafluoroborato de 1-Butil-Metilimidazol ([bmim] [BF<sub>4</sub>]) e Aminas para Captura de CO<sub>2</sub>. In: 1º Workshop em Materiais Híbridos Multifuncionais, Porto Alegre, 2013.

# ANEXOS A

 **Materials and Corrosion**

[Main Menu](#) → [Author Dashboard](#) → [Submission Confirmation](#)

[Edit Account](#) | [Instructions & Forms](#) | [Log Out](#) | [Get Help Now](#)

**SCHOLARONE™**  
Manuscripts

You are logged in as Sandra Einloft

## Submission Confirmation

Thank you for submitting your manuscript to *Materials and Corrosion*.

Manuscript ID: maco.201407676

Title: Addition of ionic liquid in aqueous alkanolamines solutions: Influence on carbon steel corrosion in high pressure and CO<sub>2</sub> absorption capacity

Authors: Bernard, Franciele  
Dalla Vecchia, Felipe  
Aquino, Aline

Borges, Jessica  
Rojas, Marisol  
Ligabue, Rosane  
Menezes, Sonia  
Costa, Eleani  
Einloft, Sandra

Date Submitted: 21-Feb-2014

 [Print](#)  [Return to Dashboard](#)