

APLICACIÓN DE LA MICROSCOPIA DE FUERZAS ATÓMICAS EN EL ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE UNA AMIDO-AMINA COMO INHIBIDOR DE CORROSIÓN

Mariela P. Desimone¹, Gabriel Gordillo² y Silvia Simison¹

¹División Corrosión, INTEMA, Universidad Nacional de Mar del Plata, Mar del Plata, Argentina.

²INQUIMAE, Universidad de Buenos Aires, Argentina

En general, los compuestos orgánicos han demostrado tener gran efectividad a la hora de utilizarlos como inhibidores de la corrosión en medios acuosos frente a diversos metales. El mecanismo de inhibición de los inhibidores de corrosión por CO₂ es todavía incierto. Muchas investigaciones se han llevado a cabo para entender el proceso de adsorción de diferentes moléculas de inhibidores pero poco es sabido acerca de las interacciones que ocurren entre las moléculas adsorbidas y la superficie metálica. Se cree que la mayoría de éstos compuestos se adsorbe sobre la superficie del metal desplazando moléculas de agua y bloqueando sitios de reacción o formando un film que actúa como una barrera compacta frente a la difusión de especies [1].

La Microscopía de Fuerzas Atómicas (AFM) es una técnica de análisis de superficie que puede ser utilizada in-situ para caracterizar el film de un inhibidor sobre la superficie metálica. Así, esta técnica brinda información muy valiosa sobre el mecanismo de adsorción de inhibidores, complementariamente a los ensayos electroquímicos normalmente llevados a cabo. La fuerza de adhesión medida necesaria para separar un tip de AFM desde la superficie es interpretada en términos de las interacciones existentes entre las moléculas en el tip y aquellas presentes sobre la superficie metálica [2]. Así, las curvas fuerza-distancia han demostrado ser un método muy útil para estudiar las propiedades de adhesión con una resolución lateral en escala nanométrica [3]. El microscopio de AFM mide la deflexión de un cantilever con un tip de radio menor a 7 nm como función del desplazamiento de una superficie interactuante como se muestra en la Figura 1. La fuerza requerida para separar el tip de la superficie corresponde a la fuerza de adhesión (F_{ad}) y es calculada a partir de la ley de Hooke: $F_{ad} = k \cdot \Delta x$, donde k es la constante del resorte del cantiléver y Δx es la deflexión máxima del cantiléver (diferencia entre A y B en la Figura 1).

El objetivo del presente trabajo es cuantificar mediante espectroscopia de fuerzas (curvas fuerza-distancia) la F_{ad} existente entre el tip y la superficie en aire e “in-situ” sumergiendo el sustrato metálico en el medio corrosivo (5% P/P NaCl, pH 6) en ausencia y en presencia del inhibidor. Para esto se midieron dichas curvas a temperatura ambiente en modo contacto utilizando un microscopio Agilent 5500 SPM con puntas de silicio (PointProbe Plus Contact Mode, NanoSensors) sobre electrodos policristalinos de oro. Como inhibidor de corrosión se utilizó una amido amina cuya estructura molecular se muestra en la Figura 2. Para el procesamiento de los datos se utilizó el software PicoView 1.6. La k del cantiléver fue calibrada utilizando el método Thermal K.

En la Figura 3 se observan ejemplos típicos de las curvas fuerza-distancia obtenidas sobre Au en aire (a) y en presencia del medio corrosivo con el film de inhibidor adsorbido sobre la superficie metálica (b). Se utilizó el mismo tip en todos los ensayos de modo de poder obtener medidas comparativas entre las distintas superficies analizadas. Al realizar las medidas no se evidenciaron efectos de desgaste del tip ya que no se observaron cambios en las F_{ad} al realizar varias medidas consecutivas. Los valores de F_{ad} reportados son un promedio de alrededor de 20 curvas fuerza-distancia obtenidas.

Los resultados muestran que después del agregado del medio corrosivo, la F_{ad} disminuye por un factor de cuatro y al agregar el inhibidor ésta es considerablemente más pequeña. Se sabe que bajo condiciones ambientales se forma un menisco de agua entre el tip y el sustrato metálico debido a la condensación y adsorción de un film de agua sobre las superficies. La magnitud de esta interacción depende tanto de la humedad relativa ambiente y de la naturaleza hidrofílica del tip y de la muestra. Por esto, en aire una capa fina de agua presente sobre las superficies ejerce una fuerza de atracción

por capilaridad muy fuerte que mantiene al tip en contacto con la superficie del metal a medida que el escáner se aleja de la superficie. En presencia de la solución salina la fuerza capilar es isotrópica y por lo tanto la fuerza que el tip ejerce sobre la muestra se ve reducida. Los menores valores de F_{ad} obtenidos en presencia del inhibidor estarían relacionados con la existencia de fuerzas de interacción mucho más débiles entre el tip y la superficie. Esto se podría interpretar asumiendo que al agregar el inhibidor éste desplaza moléculas de agua y aumenta la hidrofobicidad de la superficie, por lo que el inhibidor estaría interactuando con la superficie metálica a través de sus grupos polares, dejando la cadena hidrocarbonada hidrofóbica extendida hacia el seno de la solución.

Referencias

- [1] W. Durnie, R. De Marco, A. Jefferson and B. Kinsella, Journal of The Electrochemical Society, 146 (1999) 1751-1756
- [2] B.S. Tanem, O. Lunder, A. Borg, J. Mardalen, International Journal of Adhesion & Adhesives, 29 (2009) 471-477
- [3] H. J. Butt, B. Cappella, M. Kappl, Surface Science Rep 59 (2005).

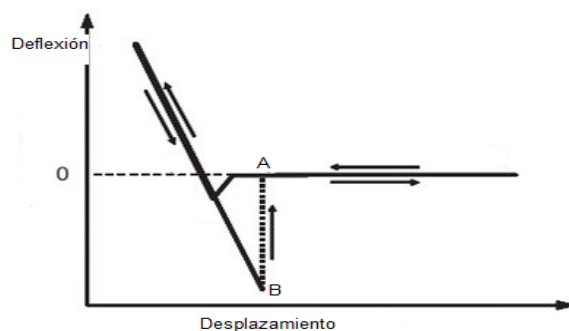


Figura 1: Curva esquemática de deflexión del cantilever versus el desplazamiento (distancia a la superficie) en medidas de fuerza de adhesión con AFM.

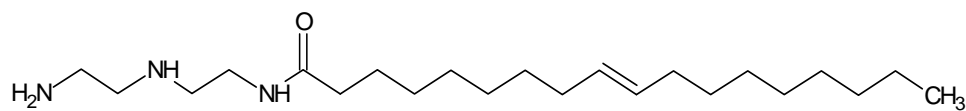


Figura 2: Estructura molecular del inhibidor utilizado

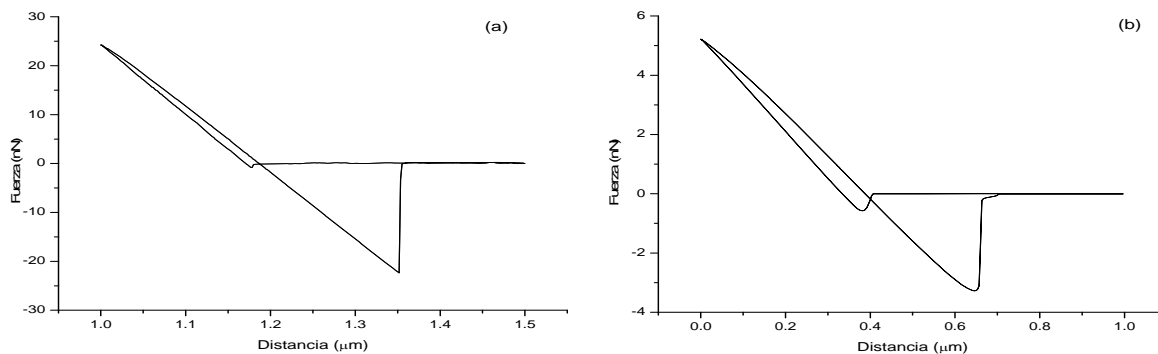


Figura 3: Curvas fuerza-distancia típicas obtenidas (a) en aire y (b) en presencia del medio corrosivo con el film de inhibidor depositado sobre la superficie metálica.