

ANALISIS DEL MECANISMO DE INHIBICION DE UNA AMIDO AMINA SOBRE HIERRO PURO MEDIANTE SERS Y PM-IRRAS

M.P. Desimone ⁽¹⁾, G. Gordillo ⁽²⁾ y S.N. Simison ⁽¹⁾

(1) División Corrosión, INTEMA, Universidad Nacional de Mar del Plata, ARGENTINA.

(2) INQUIMAE - DQIAQF – Fac. de Cs. Exactas y Nat. – Universidad de Buenos Aires, ARGENTINA.

E-mail: desimone.mariela@gmail.com

RESUMEN

La inhibición con compuestos orgánicos constituye uno de los métodos más eficaces y económicos para la protección de los metales frente al ataque del medio agresivo en el que se utilizan. Pero a pesar del uso intensivo de los inhibidores en la producción de petróleo, en general es difícil establecer el mecanismo de acción de los mismos. Por lo tanto, es importante profundizar en el conocimiento del proceso de inhibición de estas moléculas orgánicas.

El objetivo del presente trabajo es estudiar mediante el empleo de técnicas de análisis de superficie la interacción de un inhibidor de corrosión con la superficie metálica y la orientación del mismo. Las técnicas empleadas fueron SERS (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy) y PM-IRRAS (Polarization Modulation InfraRed Reflection Adsorption Spectroscopy) sobre hierro puro. Para esto se trabajó en una solución 5% NaCl desoxigenada a pH 6, saturada con CO₂ a 45°C. El inhibidor utilizado fue la amido-amina N-[2-[(2-aminoetil)amino]etil]-9-octadecenamida. La concentración de inhibidor empleada fue de 1 ppm de modo tal de obtener una monocapa sobre la superficie del metal.

Luego de un período de inhibición de 2 horas se pueden evidenciar en los espectros obtenidos mediante la aplicación de PM-IRRAS los picos característicos a la cadena hidrocarbonada y a la función amida presentes en el inhibidor empleado.

Las técnicas implementadas resultaron ser muy útiles para el estudio de la interfase metal-adsorbato ya que brindaron información sobre la caracterización de la monocapa del film de inhibidor. Los resultados obtenidos demuestran que el inhibidor se adsorbe sobre la superficie del hierro a través de un proceso de quimisorción, indicando que las moléculas orgánicas comparten o transfieren carga a los orbitales d del átomo de Fe. Además, las medidas de PM-IRRAS permitieron establecer que la monocapa de inhibidor presenta una estructura heterogénea.

Tópico: Tópico 2: Materiales Metálicos

Palabras clave: corrosión, CO₂, inhibidor, SERS, PM-IRRAS

1. INTRODUCCIÓN

Los aceros al carbono son utilizados ampliamente como materiales para la construcción de tuberías en la industria del petróleo, tanto como para las de producción como para las utilizadas en el transporte del petróleo y gas. Sin embargo, uno de los mayores problemas relacionado con su uso es su baja resistencia a la corrosión en estos medios.

La corrosión por CO₂ es una de las formas de corrosión más severa en la industria de extracción y transporte de petróleo y gas. Uno de los métodos más comunes para controlar el daño es el uso de inhibidores. La protección de la corrosión mediante estos compuestos orgánicos se basa fundamentalmente en la modificación de la

superficie metálica mediante la adsorción de las moléculas de inhibidor y la subsecuente formación de una barrera protectora que impide la llegada de los iones corrosivos a la superficie.

La mayoría de los compuestos orgánicos utilizados como inhibidores de corrosión son moléculas capaces de autoensamblarse y formar monocapas (SAM, en inglés: self-assembled-monolayers). En presencia de un inhibidor de corrosión, como por ejemplo amidoaminas derivadas de ácidos grasos, el film del inhibidor tiene un espesor del orden molecular, mientras que la capa de productos de corrosión es del orden de los micrones. Debido a la diferencia en escala, nuevas y modernas técnicas de análisis de superficie han de implementarse para examinar la película delgada del inhibidor. Se dispone de una amplia variedad de técnicas que utilizan la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Estas técnicas son capaces de brindar información a nivel molecular de los productos de corrosión como así también del film de inhibidor adsorbido [1].

Por esto, el objetivo de este trabajo fue implementar técnicas de análisis de superficie como la Espectroscopia Infrarroja de Reflexión-Absorción por Modulación de la Polarización (PM-IRRAS) y Espectroscopia Raman intensificada por superficies (SERS) para estudiar la interacción del inhibidor de corrosión con la superficie metálica y tratar de elucidar la orientación del mismo.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para la preparación de los electrodos de trabajo sobre los cuales se adsorbió el inhibidor se utilizó hierro puro 99.9% (Aldrich). Se tornearon varillas de 5 mm de diámetro, de las que se cortaron discos de 2,5 mm de espesor que fueron incluidos en resina epoxi.

El medio de trabajo fue una solución de NaCl 5% p/p, saturada con CO₂ desoxigenado a presión atmosférica. La concentración de oxígeno en solución se mantuvo por debajo de las 40 ppb durante los experimentos. El pH se ajustó a 6 agregando una solución buffer 1M NaHCO₃ desoxigenada. La temperatura de trabajo fue de 45°C y se utilizó agitación magnética suave (100 rpm).

Como inhibidor se utilizó la amido-amina N-[2-[(2-aminoetil)amino]etil]-9-octadecenamida (la llamaremos IAA), cuya estructura molecular se muestra en la Figura 1. Éste fue agregado al comienzo de cada ensayo en una concentración de 1 ppm de tal forma de asegurar la formación de la monocapa. La formación de la película de inhibidor fue evaluada luego de 2 horas.

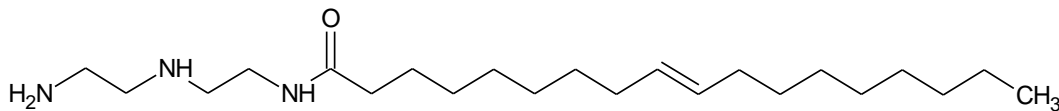


Figura 1. Estructura molecular del inhibidor analizado.

La identificación química del film de inhibidor adsorbido fue realizada empleando dos técnicas diferentes. Una de ellas fue PM-IRRAS.

Las mediciones clásicas de IRRAS consisten en coleccionar la reflectividad polarizada $p R_p(d)$ pero para películas delgadas, la detectividad no es suficiente y se requieren tiempos muy largos de medición. Estas limitaciones se resuelven empleando una técnica de modulación como se muestra en la Figura 2.

Por eso, empleando PM-IRRAS se obtiene una señal proveniente de la superficie en un solo paso llamada reflectividad diferencial $\Delta R/R$. Esta técnica se basa en tres principios:

- Las reglas de selección provenientes de la reflexión de un haz de luz infrarroja bajo polarización p y ángulos rasantes sobre superficies metálicas: cuando un momento dipolar está orientado normal a la superficie, su señal se intensifica en el espectro de PM-IRRAS.
- La doble modulación del haz incidente
- El tratamiento matemático de la señal detectada que permite obtener la reflectividad diferencial.

Por lo tanto, la técnica PM-IRRAS presenta varias ventajas con respecto a la IRRAS convencional, como por ejemplo, una más alta sensibilidad a la absorción superficial permitiendo caracterizar sub-monocapas de moléculas adsorbidas [2].

Las medidas de PM-IRRAS fueron realizadas con un interferómetro Bruker Vertex 70 con una resolución de 4 cm^{-1} y un ángulo de incidencia de 80° relativo a la normal de la superficie del sustrato metálico. Para la polarización p de la luz IR se utilizó una rejilla de alambre de aluminio y fue modulada a 50 kHz con un

modulador fotoelástico de ZnSe (PEM, Bruker PMA-50). La luz reflejada desde la muestra fue focalizada con un lente de ZnSe a un detector MCT externo refrigerado con N₂ líquido. Los espectros fueron obtenidos con 1024 escaneos. Para la preparación de las muestras, las superficies de las mismas fueron pulidas a espejo con suspensiones de diamante policristalino (Buehler Metadi Supreme) de hasta 1 μm de radio. Luego fueron sometidas a un baño por ultrasonido en etanol durante 10 minutos con el objetivo de eliminar todas las impurezas presentes sobre la superficie y fueron secadas en corriente de nitrógeno. A continuación la muestra fue sumergida en la solución de trabajo. Se obtuvieron 3 espectros de cada muestra: I) el del metal desnudo (previo a la inmersión del mismo en el medio de trabajo con inhibidor), II) luego de 2 hs de inhibición, secado mediante corriente de nitrógeno, y III) condición II lavado con agua destilada y secado con nitrógeno.

La otra técnica utilizada fue SERS. Los electrodos fueron pulidos con papel de SiC de granulometría 800 y sumergidos en una solución de HCl 10% w/w durante 1 minuto para aumentar la rugosidad superficial. Luego el electrodo fue removido y lavado cuidadosamente con agua destilada. Para la deposición de las “islas de plata” se realizó un procedimiento desarrollado por Durnie et al. [1]. Los electrodos fueron sumergidos en una solución 10⁻³ M de AgNO₃ durante 60 s. Luego el electrodo fue transferido a la celda de trabajo la cual contenía el electrolito deaerado a 45°C. Para las mediciones se utilizó el espectrofotómetro Renishaw 1000 con un detector CCD. La longitud de onda empleado fue de 632.8 nm con un láser de He-Ne. El láser fue focalizado en un spot de 2 μm sobre la superficie, utilizando un microscopio Olympus con un objetivo de magnificación de 50x. Cabe aclarar que también se obtuvieron los espectros FTIR y Raman convencional del inhibidor estudiado.

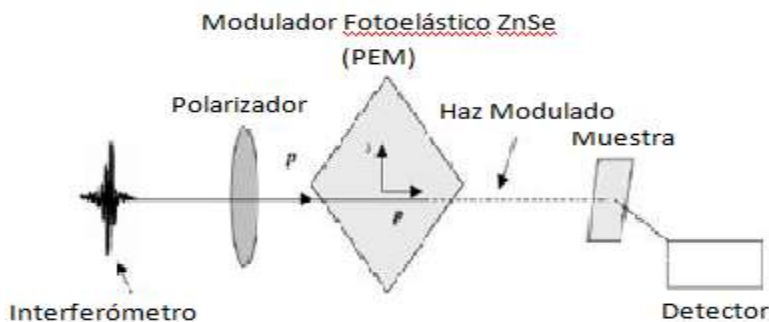


Figura 2. Setup óptico utilizado para las mediciones de PM-IRRAS.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 3 muestra el espectro FTIR de IAA sobre una pastilla de KBr.

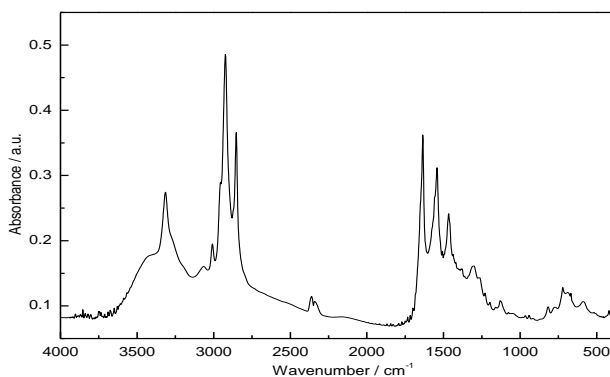


Figura 3. Espectro FTIR sobre pastilla de KBr del inhibidor estudiado.

En este espectro puede observarse entre 3500-3100 cm⁻¹ un pico ancho correspondiente a la vibración del enlace NH del grupo funcional amina, primario y secundario, como del grupo funcional amida presente en el inhibidor

[3]. Además se observa el pico a 1636 cm^{-1} característico del grupo carbonilo de la amida secundaria presente en el inhibidor. Es importante destacar la ausencia del pico correspondiente al enlace $\text{C}=\text{N}$, lo que indica que la ciclación de la amido amina no ocurrió [4]. Los picos a 2924 y 2853 cm^{-1} pertenecen a las vibraciones por estiramiento simétricas y antisimétricas de los grupos CH_2 de la cadena hidrocarbonada, respectivamente. Las bandas características al estiramiento simétrico y antisimétrico del grupo CH_3 se evidencian a 2955 y 2872 cm^{-1} , respectivamente. Diversos picos aparecen en la región $1011\text{-}1118\text{ cm}^{-1}$ los que serían probablemente debido a las vibraciones correspondientes al estiramiento de los enlaces C-N o C-O .

La Figura 4 muestra los espectros PM-IRRAS de 1 ppm del inhibidor adsorbido sobre hierro luego de 2 horas a circuito abierto en una solución salina saturada con CO_2 a 45°C . Cabe destacar que a esta concentración de inhibidor estaría presente una monocapa del mismo sobre la superficie del metal.

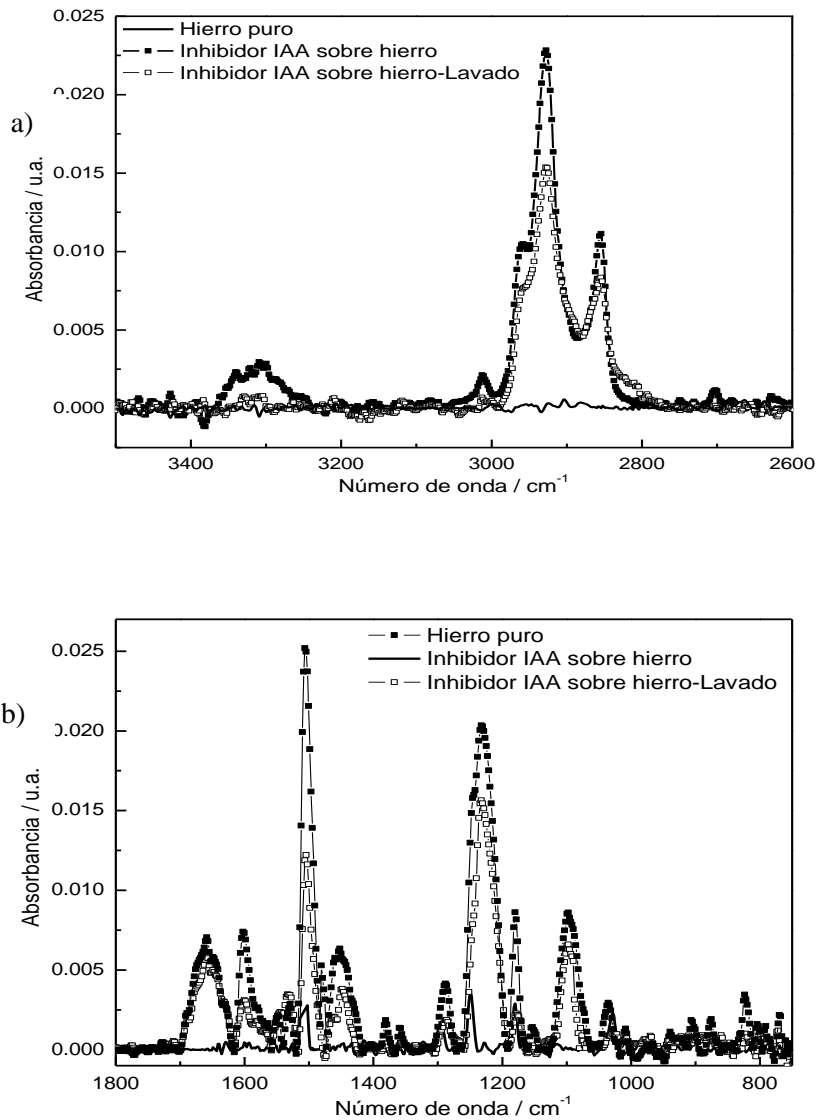


Figura 4. Espectro PM-IRRAS de SAM de IAA sobre hierro puro a 45°C .

Como era de esperar, el espectro PM-IRRAS y el espectro IR del inhibidor utilizado presentan picos similares. Los picos a 2854 y 2927 cm^{-1} corresponden a las vibraciones simétricas (ν_s) y antisimétricas (ν_{as}) del enlace C-H de los grupos CH_2 presentes en el inhibidor. Los picos a 2863 y 2958 cm^{-1} corresponden a las vibraciones simétricas (ν_s) y antisimétricas (ν_{as}) del enlace C-H de los grupos CH_3 , respectivamente. Además, puede

observarse que existe una reducción de la intensidad relativa del pico correspondiente al enlace NH comprendido entre 3250 y 3350 cm^{-1} , y éste se vuelve más angosto. El pico a 1460 cm^{-1} es probablemente debido a la deformación asimétrica del grupo CH_3 y el pico a 1656 cm^{-1} es debido al grupo amida. Varios picos nuevos aparecen y otros cambian su intensidad relativa en el rango de 1020-1250 cm^{-1} . Estos picos podrían correlacionarse con el estiramiento de los enlaces C-N y/o C-O presentes en el inhibidor. Debido a esto, la adsorción del inhibidor sobre hierro puro podría ocurrir a través de los grupos amino primario o secundarios y/o del grupo amida.

Como las medidas de PM-IRRAS fueron realizadas *ex-situ*, fue posible lavar la muestra luego de realizado el espectro y tomar otro nuevamente. La Figura 4 muestra el espectro obtenido luego del procedimiento de lavado. Puede observarse que a pesar de que la muestra fue lavada con etanol, el inhibidor de corrosión permaneció sobre la superficie metálica. El espectro es muy similar al obtenido previamente antes del lavado: mismos picos con una pequeña disminución en la intensidad relativa de los mismos. Esto es evidencia de que el inhibidor se quimisorbe [3].

El número de onda correspondiente al pico por la vibración asimétrica debido al grupo $-\text{CH}_2$ (2927 cm^{-1}) indicaría que la SAM formada por el inhibidor tiene una estructura amorfa (una SAM perfectamente ordenada presenta un pico a 2918 cm^{-1}) [5]. Esto se debería a que la superficie del metal es heterogénea debido a su rugosidad, a la presencia de inclusiones y a la distribución de carga heterogénea. Además, si bien la eficiencia del inhibidor a la concentración utilizada en este trabajo es alta (80%), no puede olvidarse que el hierro continúa disolviéndose y los productos de corrosión se depositan sobre la superficie, contribuyendo al aumento de la heterogeneidad superficial. Por lo tanto, bajo estas circunstancias no sería posible la formación sobre el metal de una monocapa autoensamblada de estructura regular. Esto provoca la formación de una capa más delgada y una inhibición de la corrosión menor con respecto a la SAM perfectamente ordenada. Esta barrera protectora formada por una monocapa de la molécula autoensamblada minimiza el acceso de iones corrosivos como HCO_3^- y Cl^- a la superficie del metal mediante la formación de un film que presenta la cadena hidrocarbonada de la molécula extendida hacia el seno de la solución y la cabeza polar de la misma interaccionando con el metal. Los espectros PM-IRRAS obtenidos evidencian esto, ya que se pueden distinguir los picos característicos a la cadena hidrocarbonada. Su ausencia indicaría que la molécula se adsorbería de tal forma que la misma esté paralela a la superficie. Esto se corrobora con la alta eficiencia del inhibidor después de las 2 hs de sumergida la muestra, por lo que la cadena hidrocarbonada se encontraría orientada formando un ángulo elevado con la superficie.

En un trabajo anterior realizado por este grupo se calculó la entalpía de adsorción isostérica ΔH_{ad}^0 , la constante de equilibrio del proceso de adsorción K_{ad} y la energía libre de adsorción ΔG_{ad}^0 [6]. Los altos valores de K_{ad} calculados indicaron que el inhibidor analizado se adsorbe fuertemente sobre la superficie del acero. El valor de ΔH_{ad}^0 obtenido demostró que la adsorción de las moléculas de inhibidor sobre la superficie es un proceso exotérmico y de naturaleza compleja, donde tanto la fisisorción como la quimisorción se llevarían a cabo conjuntamente. Los valores calculados de ΔG_{ad}^0 fueron negativos indicando que la adsorción es un proceso espontáneo. Los valores de ΔG_{ad}^0 obtenidos a diferentes temperaturas fueron de alrededor de -50 KJ/mol, indicando que las moléculas orgánicas comparten o transfieren carga a los orbitales *d* del átomo de Fe, llevándose a cabo un proceso de quimisorción. Esto último fue corroborado mediante los espectros PM-IRRAS

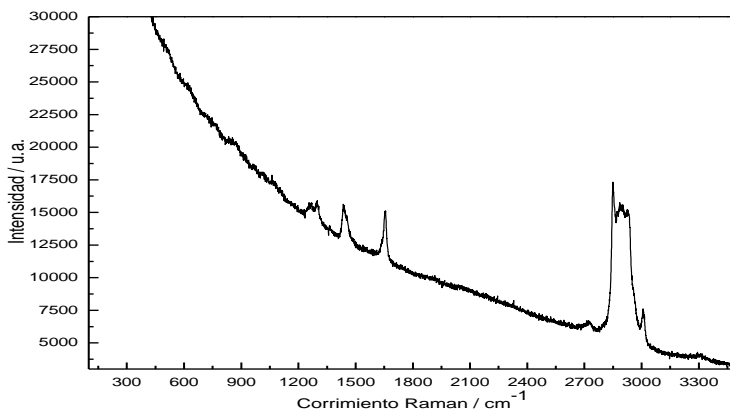


Figura 5. Espectro Raman del inhibidor estudiado.

obtenidos ya que al lavar la superficie del metal luego de extraerlo del medio de trabajo, el inhibidor adsorbido aún persiste sobre la superficie. Al observar las Figura 4 podemos apreciar que la intensidad relativa de los picos disminuye levemente al lavar la muestra pero el inhibidor permanece adsorbido, lo que indica que este compuesto se quimisorbe sobre el hierro.

La Figura 5 muestra el espectro Raman del inhibidor IAA. En este espectro pueden evidenciarse los picos característicos a $\nu_{as} CH_3$ (2923 cm^{-1}), $\nu_{as} CH_2$ (2895 cm^{-1}), $\nu_s CH_3$ (2875 cm^{-1}), $\nu_s CH_2$ (2850 cm^{-1}). Además, pueden distinguirse el pico correspondiente al estiramiento N-H a 3290 cm^{-1} y del grupo C=O a 1655 cm^{-1} .

La Figura 6 muestra el espectro SERS del inhibidor adsorbido sobre hierro puro. Al comparar este espectro con el del inhibidor puede observarse que los picos correspondientes a la cadena hidrocarbonada presentan los mismos números de onda, indicando la adsorción del inhibidor y la formación de una película protectora.

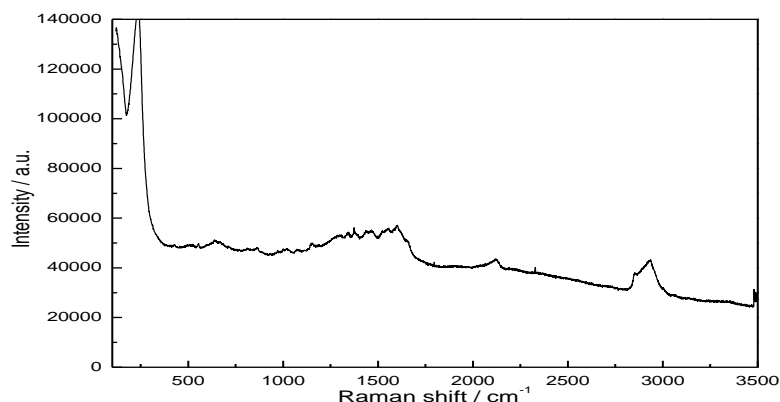


Figura 6. Espectro SERS del inhibidor adsorbido sobre hierro puro a 45°C .

4. CONCLUSIONES

- El empleo de PM-IRRAS y SERS revelaron la presencia de una barrera protectora del inhibidor de corrosión sobre la superficie metálica expuesta a una solución saturada de CO_2 a 45°C .
- Los resultados de PM-IRRAS demostraron que el inhibidor se quimisorbe sobre el metal mediante la formación de enlaces entre los orbitales d de los átomos de hierro y los átomos de N u O.
- Las medidas de PM-IRRAS permitieron establecer que la monocapa de inhibidor presenta una estructura heterogénea.

REFERENCIAS

1. W. Durnie, R. De Marco, A. Jefferson, and B. Kinsella, “*In situ* SERS study of the adsorption of inhibitors of carbon dioxide corrosion”; *Surface and Interface Analysis*, Vol. 35 (2003), p. 536-543.
2. T. Elzein, M. Brogly, J. Schultz, “Quantitative of the orientation angles of adsorbed polyamides nanofilms”; *Polymer*, Vol. 44 (2003), p. 3649-3660.
3. W. Durnie, B. Kinsella, R. De Marco, A. Jefferson, “A study of the adsorption properties of commercial carbon dioxide corrosion inhibitor formulations”; *Journal of applied Electrochemistry*, Vol. 31 (2001), p. 1221-1226.
4. X.Y. Liu, S.H.Chen, H.Y. Ma, G.Z. Liu, L.X. Shen, “Protection of iron corrosion by stearic acid and stearic imidazoline self-assembled monolayers”; *Applied Surface Science*, Vol. 253 (2006), p. 814-820.
5. S. Ghareba, S. Omanovic, “Interaction of 12-aminododecanoic acid with a carbon steel surface: Towards the development of green corrosion inhibitors”; *Corrosion Science*, Vol. 52 (2010), p. 2104-2113.
6. M. Desimone, G. Gordillo, S. Simison, “Caracterización electroquímica y termodinámica de una amido amina como inhibidor de la corrosión por CO_2 sobre hierro puro”; *Anales SAM/CONAMET*, 2009.