

## Tesis de Posgrado

# Caracterización molecular de superficies de óxido de hierro en relación a modificaciones químicas por adsorción de fosfatos y fosfonatos

Castro, Pablo A.

2001

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

#### Cita tipo APA:

Castro, Pablo A.. (2001). Caracterización molecular de superficies de óxido de hierro en relación a modificaciones químicas por adsorción de fosfatos y fosfonatos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_3364\\_Castro.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3364_Castro.pdf)

#### Cita tipo Chicago:

Castro, Pablo A.. "Caracterización molecular de superficies de óxido de hierro en relación a modificaciones químicas por adsorción de fosfatos y fosfonatos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2001.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_3364\\_Castro.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3364_Castro.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física

***Caracterización molecular de superficies de óxido de hierro en  
relación a modificaciones químicas por adsorción de fosfatos y  
fosfonatos***

por Pablo A. Castro

Director de Tesis: *Ernesto J. Calvo*

Lugar de Trabajo: *Laboratorio de Electroquímica Molecular, INQUIMAE,  
Departamento de Química Inorgánica, Analítica y  
Química Física*

Trabajo de Tesis presentado para optar por el título de Doctor de la Universidad de  
Buenos Aires

Julio de 2001

23364

## INDICE

<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>I</b>
1.1 Capas de conversión	1
1.2 Recubrimientos poliméricos	3
1.3 Interacción de los fosfatos con los óxidos de hierro	7
<b>CAPÍTULO 2. MÉTODOS EXPERIMENTALES</b>	<b>13</b>
2.1 SOLUCIONES Y REACTIVOS	13
2.2 CARACTERISTICAS DE LOS OXIDOS ESTUDIADOS	13
2.2.1 Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) de origen geológico	13
2.2.2 Hierro pasivo	18
2.2.3 Magnetita formada por oxidación térmica del hierro	21
2.3 TECNICAS EMPLEADAS	23
2.3.1 Espectroscopía de Impedancia Faradaica (EIS)	23
2.3.2 Espectroscopía Infrarroja in situ por SNIFTIRS (Subtractively Normalized Interfacial Fourier Transform InfraRed Spectroscopy)	24
2.3.3 Verificación del funcionamiento del polarizador de ZnSe para IR mediante la adsorción de CO sobre Pt a partir de solución de $\text{HCO}_3$	28
2.3.4 FTIR de ángulo rasante ex situ	31
2.3.5 Microscopía Raman	34
2.3.6 Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM)	34
2.3.7 Microscopía de fuerza atómica (AFM)	38
2.3.8 Angulo de contacto	44
2.3.9 ESCA (Espectroscopía electrónica para el análisis químico) o XPS	45

<b>CAPÍTULO 3. IMPEDANCIA DE ELECTRODOS DE ÓXIDO DE HIERRO MODIFICADOS CON FOSFATO.</b>	<b>49</b>
3.1 INTRODUCCION	49
3.2 Medidas de impedancia.	49
3.3 Circuitos equivalentes	53
3.4 Análisis de resultados	54
 <b>CAPÍTULO 4. ESTUDIO DE LA ADSORCION DE FOSFATOS SOBRE ÓXIDO DE HIERRO MEDIANTE SNIFTIRS Y MICROBALANZA DE CRISTAL DE CUARZO</b>	 <b>63</b>
4.1.1 Introducción	63
4.1.2 Consideraciones experimentales	63
4.1.3 Elección del electrolito	65
4.1.4 Fosfatos en solución	66
4.2 Fosfatos preadsorbidos	70
4.3 EQCM	79
4.3.1 Adsorción de fosfato	79
 <b>CAPÍTULO 5. FTIR DE ÁNGULO RASANTE (FT-IRRAS)</b>	 <b>83</b>
5.1 Acido Octadecilfosfónico (OPA)	83
5.1.1 Cinética de adsorción	96
5.1.2 Región del grupo fosfonato	97
5.1.3 EQCM	99
5.2 Adsorción de ácido dodecanefosforico (DPA) sobre óxido de hierro	101
5.2.1 IRRAS	101

5.2.2	EQCM	103
5.2.3	ESCA (XPS)	104
<b>5.3</b>	<b>Medición del ángulo de contacto</b>	<b>106</b>
<b>5.4</b>	<b>Ensayo con solución de sulfato de cobre (CuSO<sub>4</sub>)</b>	<b>106</b>
<b>CAPÍTULO 6</b>	<b>DISCUSIÓN</b>	<b>109</b>
<b>6.1</b>	<b>Fosfatos inorgánicos</b>	<b>109</b>
6.1.1	Resultados de microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (EQCM)	126
<b>6.2</b>	<b>Adsorción de ácidos alquilfosfóricos y alquilfosfónicos sobre superficies de óxido de hierro</b>	<b>129</b>
6.2.1	Región de los grupos fosfónico y fosfórico	129
6.2.2	Región de estiramiento CH <sub>2</sub> y CH <sub>3</sub>	132
6.2.3	Microbalanza de cristal de cuarzo	135
<b>6.3</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>140</b>

*a Cristina  
a Lucía  
a mis padres*

## **Agradecimientos**

- A Cristina y Lucía por todo el amor y soporte que recibo de ellas, y en especial por el tiempo que les “robé” durante la escritura de esta Tesis.
- A mis padres por el esfuerzo que hicieron y el apoyo que me dieron.
- A Ernesto Calvo por darme la oportunidad de hacer la carrera de doctorado bajo su dirección, por su empuje y por brindarme permanentemente nuevas posibilidades e ideas.
- A Eduardo Dvorkin por su paciencia proverbial y apoyo.
- A Teresa Pérez por su paciencia, comprensión y apoyo.
- Al CINI (FUDETEC) por la oportunidad que me brindó de trabajar en un ámbito de excelencia tecnológica y científica al mismo tiempo que desarrollaba la última parte de esta Tesis.
- A Martin Stratmann por todo lo que aprendí de él y de su grupo en la Universidad de Erlangen y que me permitió culminar este trabajo de Tesis.
- Al INQUIMAE y a GTZ por darme la oportunidad de realizar una pasantía en Alemania.
- A Francisco Nart por haberme iniciado en las técnicas de espectroscopía infrarroja *in situ* y por sus intensas discusiones sobre el tema y a al Instituto de Química de San Carlos por haberme recibido.
- A la Universidad de Buenos Aires y al CONICET por las becas que ambas instituciones me otorgaron e hicieron posible este trabajo de Tesis.
- A la UBA, Fundación Antorchas y a la Volkswagen-Stiftung por los subsidios que permitieron llevar adelante mi trabajo de investigación.
- A mis compañeros de laboratorio por el apoyo que me dieron todos estos años: Alejandro Wolosiuk por hacerme más amenos los días, Marcelo Otero en especial

por las imágenes de AFM y las mediciones de rugosidad, Cecilia Bonazzola por su dedicación y sus sesudas discusiones infrarrojas, Roberto Etchenique por su apoyo con la microbalanza de cristal de cuarzo y por el dulce de batata sicodélico, Ernesto Vago por todo el conocimiento que me transmitió en los primeros años de esta tesis, Fernando Battaglini por las discusiones útiles y la bibliografía sobre IR que me facilitó y Claudia Danilowicz por su compañerismo.

- A mis compañeros del CINI por su apoyo en estos últimos años.
- A Inês Rabelo de Moraes por su ayuda inestimable con el SNIFTIRS.
- A Raúl Topolevsky por haber confiado en mí.
- A Mireille Perec por su ayuda con las técnicas clásicas de espectroscopía infrarroja.

A todos los que no nombro pero que con su aporte hicieron posible la concreción de esta Tesis.



***" Caracterización molecular de superficies de óxido de hierro en relación a modificaciones químicas por adsorción de fosfatos y fosfonatos***

**Resumen**

El objetivo de este trabajo de Tesis es el estudio de la interacción a nivel molecular entre fosfatos (fosfato inorgánico y ácidos fosfóricos y fosfónicos de cadena larga) y superficies de óxidos de hierro. El estudio de la adsorción sobre óxidos de hierro de compuestos que contienen el grupo funcional fosfato es de gran interés en varios campos de la ciencia que van desde la química del suelo y las aguas naturales hasta la protección contra la corrosión.

Como óxido de hierro modelo se emplearon superficies de hierro pasivadas en medio alcalino y magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), tanto de origen geológico como artificial. geological and artificial. Para el estudio de la adsorción de fosfatos inorgánicos se emplearon soluciones de ortofosfato de sodio ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  y  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ). La adsorción de ácidos fosfóricos y fosfónicos de cadena larga fue estudiada a partir de soluciones de ácido dodecanfosfórico (DPA) y ácido octadecilfosfónico (OPA), respectivamente.

La interacción fosfato/óxido de hierro fue estudiada mediante una variedad de técnicas tales como Espectroscopía de Impedancia Faradaica (EIS), Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM), Espectroscopía infrarroja de reflexión-absorción por transformada de Fourier (FT-IRRAS), Espectroscopía infrarroja in situ por transformada de Fourier (Subtractively Normalized Interfacial Fourier InfraRed Spectroscopy, SNIFTIRS), ángulo de contacto, y Espectroscopía electrónica para el análisis químico (ESCA o XPS).

Los experimentos SNIFTIRS y QCM indican que a valores altos de pH y bajo control potencioestático, los fosfatos inorgánicos forman un complejo superficial bidentado, aunque no puede descartarse totalmente la formación de complejos monodentados.

Los experimentos de FT-IRRAS y QCM muestran que los ácidos DPA y OPA forman una monocapa de complejos superficiales bidentados al adsorberse sobre hierro pasivo y magnetita desde soluciones etanólicas. Estos filmes presentan un nivel de ordenamiento bajo, pero continúan ordenándose con el tiempo.

Estos resultados son muy interesantes desde el punto de vista de la mejora de la estabilidad de los recubrimientos poliméricos sobre metales.

Una parte importante del trabajo presentado aquí fue realizado bajo la dirección del Prof. Dr. Martin Stratmann at the "Institut für Werkstoffwissenschaften, Lehrstuhl für Korrosion und Oberflächentechnik (LKO), Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg", Erlangen, Alemania.

Palabras clave: óxido de hierro, magnetita, hierro pasivo, fosfónico, fosfórico, ácido dodecanfosfórico (DPA), ácido octadecilfosfónico (OPA), SNIFTIRS, QCM, FT-IRRAS.

***"Molecular characterization of iron oxide surfaces in relation of chemical modifications  
in relation to phosphate and phosphonate adsorption"***

**Abstract**

The objective of this thesis research is the study of the interaction between phosphate species (inorganic phosphate and long chain organic phosphoric and phosphonic acids) and iron oxide surfaces at the molecular level. The study of the adsorption of compounds containing the phosphate group on iron oxide is of great interest for many fields of science and technology from soil and natural water chemistry to corrosion protection.

As a model iron oxide surface alkaline passivated iron surfaces and geological and artificial magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) were chosen. For the study of inorganic phosphate adsorption on these surfaces solutions of sodium orthophosphate salts (i.e.  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  and  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) were used. The adsorption of long chain organic phosphoric and phosphonic acids was studied using dodecanphosphoric acid (DPA) and octadecylphosphonic acid (OPA), respectively.

The phosphate/iron oxide interaction was studied by a variety of techniques such as Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Quartz Crystal Microbalance (QCM), Fourier Transform InfraRed Reflection-Absorption Spectroscopy (FT-IRRAS), Subtractively Normalized Interfacial Fourier InfraRed Spectroscopy (SNIFTIRS), contact angle and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS).

The SNIFTIRS and QCM experiments indicates that at high pH values and under potentiostatic control the inorganic phosphates form a bidentate surface complex, even

though based solely on the evidence presented here it is not possible to rule out the formation of a mixture of bi and monodentate surface complexes.

The FT-IRRAS and QCM results show that the organic phosphoric and phosphonic acids (DPA and OPA) forms a monolayer of bidentate complexes upon adsorption from ethanolic diluted solutions. These monolayers formed rapidly (in approximately 2000 seconds) on passive iron and magnetite but they continue to rearrange from a liquid like state to a more crystalline state. The alkyl chains presents low order even for large adsorption times this could indicate the existence of domains with different molecular orientation or order.

These results are very interesting from the point of view of the enhancement of the metal/polymer stability. There is a good possibility that long chain phosphonic or phosphoric acid monolayers adsorpted on iron or steel surfaces and covalently attached to a polymer using a proper terminal group (such a amino group) could be used to enhance the adhesion and stability of coatings.

A significant part of the research presented here was done under the direction of Prof. Dr. Martin Stratmann at the "Institut für Werkstoffwissenschaften, Lehrstuhl für Korrosion und Oberflächentechnik (LKO), Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg", Erlangen, Germany.

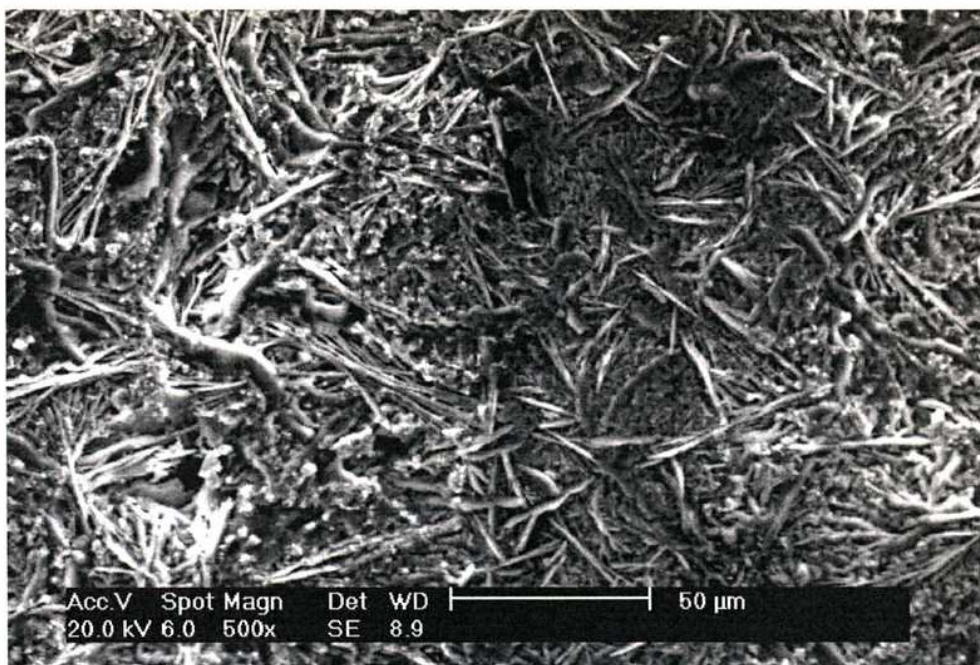
Keywords: iron oxide, passive iron, magnetite, phosphonic, phosphoric, dodecanphosphoric acid (DPA), octadecylphosphonic acid (OPA), SNIFTIRS, QCM, FT-IRRAS.

## ***CAPÍTULO 1. Introducción***

En muchas aplicaciones las superficies de los metales son recubiertas con polímeros (barnices, pinturas, etc.) para prevenir que sean dañadas por corrosión, acción mecánica o por cuestiones meramente estéticas. Hoy en día existen diferentes tecnologías disponibles en la industria para mejorar la estabilidad de la interfase metal-polímero (pintura, barniz, etc.) con respecto a la corrosión y a la adherencia al metal. Entre las más utilizadas podemos mencionar la aplicación de capas de conversión previas al recubrimiento y la aplicación directa de recubrimientos poliméricos sobre el metal<sup>1 y 2</sup>.

### **1.1 Capas de conversión**

Los tratamientos de conversión implican la reacción del sustrato metálico con una solución reactiva de forma tal que se genera una capa de productos de reacción fuertemente adherida a la superficie. En la formación de las capas de conversión el sustrato metálico participa activamente en la reacción de formación de las mismas, lo cual tiene una influencia profunda en las propiedades del recubrimiento. Las capas de conversión forman una barrera física y química frente a los agentes corrosivos y proveen una superficie adecuada para la adherencia de pinturas u otros recubrimientos poliméricos. Las capas de conversión tienen usualmente un espesor que va desde 1  $\mu\text{m}$  a 1 mm. Entre los procesos más utilizados por la industria podemos citar el cromatizado y el fosfatizado (Figura 1.1).



**Figura 1.1. Imagen SEM de una superficie de acero fosfatizada por reacción con solución de fosfato de zinc. Se observan cristales de fosfato de zinc. Imagen obtenida con el microscopio Philips XL-30 perteneciente al CINI (FUDETEC).**

El cromatizado se emplea principalmente sobre aluminio y zinc (acero galvanizado), aunque también se aplica sobre acero laminado en frío. Las soluciones de cromatizado contienen una mezcla de cromo tri y hexavalente junto con activadores ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ , etc.) mientras que las soluciones de fosfatizado pueden estar compuestas por fosfatos de Zn, Ca y Mn; ácido fosfórico y agentes oxidantes y acelerantes. Para aumentar la resistencia a la corrosión el fosfatizado es generalmente seguido por un enjuague en solución ácida de compuestos de cromo tri y hexavalente<sup>3</sup>.

Si bien este sistema de capas de conversión ha probado ser eficiente, plantea serios problemas desde el punto de vista ambiental, principalmente en el caso de los cromatos y en menor medida en el de los fosfatos. Es sabido que los compuestos de cromo tienen un impacto negativo en el medio ambiente debido a su elevada toxicidad y que los

compuestos con Cr(VI) son carcinogénicos. Por otro lado, los fosfatos inducen la proliferación de microorganismos (bacterias, algas verdeazules, etc.) que provocan eutroficación de los ecosistemas, es decir cambios drásticos en los niveles de nutrientes, oxígeno, etc<sup>4</sup>. Estas complicaciones imponen un control y tratamiento costoso de los efluentes en las industrias que realizan procesos de cromatizado o fosfatizado.

## **1.2 Recubrimientos poliméricos**

Los recubrimientos poliméricos libres de poros aplicados directamente sobre el metal pueden proporcionar una resistencia relativamente buena contra la corrosión debido a la baja solubilidad de los iones en el polímero. Sin embargo, si el recubrimiento presenta algún defecto, raspadura o perforación se puede provocar la delaminación del mismo debida al ataque de especies corrosivas en la interfase metal-polímero. La falta de adherencia es un resultado directo de las reacciones electroquímicas que tienen lugar en la interfase metal-polímero:

- En las zonas donde la solución entra en contacto con el metal se producirá la disolución del mismo funcionando como electrodo activo, mientras que, debajo del recubrimiento la disolución se encuentra impedida (electrodo pasivo).
- El oxígeno puede reducirse con cierta facilidad por debajo del recubrimiento. Dado que la cinética de disolución del metal es muy lenta, el potencial de circuito abierto se desplaza a valores muy positivos y la reducción de oxígeno es controlada cinéticamente y por lo tanto disminuye.
- El acoplamiento galvánico entre la zona de disolución activa y la zona pasiva recubierta por el polímero da lugar al proceso de delaminación.
- El oxígeno se reduce en la interfase óxido de hierro/polímero provocando que el pH local de la solución se haga fuertemente alcalino. No sólo este medio alcalino

atacará el polímero en la interfase sino que se han detectado intermediarios de la reducción de oxígeno con tiempo de vida suficiente como para causar oxidación degradativa.

Ultimamente se han propuesto nuevas técnicas promisorias para mejorar la estabilidad de la interfase metal/polímero u óxido/polímero tales como capas poliméricas ultradelgadas de imprimación y promotores de adherencia a escala molecular<sup>5</sup>. Entre las primeras podemos citar la polimerización de silanos por plasma y entre las segundas la adsorción de moléculas autoensambladas bifuncionales (tioles, compuestos organofosforados, etc.). Estos nuevos conceptos apuntan a disminuir la velocidad de delaminación macroscópica en los recubrimientos compuestos mediante la modificación de la estructura de la superficie metálica a escala nanométrica o molecular, formando un nuevo tipo de material compuesto en la superficie del metal.

La unión entre el recubrimiento polimérico y el sustrato metálico debe ser suficientemente fuerte como para resistir las tensiones mecánicas y debe ser estable frente al ataque químico o electroquímico de especies agresivas tales como agua, oxígeno y contaminantes. Debido a esto, se busca que los sistemas basados en moléculas autoensambladas sobre las superficies metálicas tengan las siguientes características:

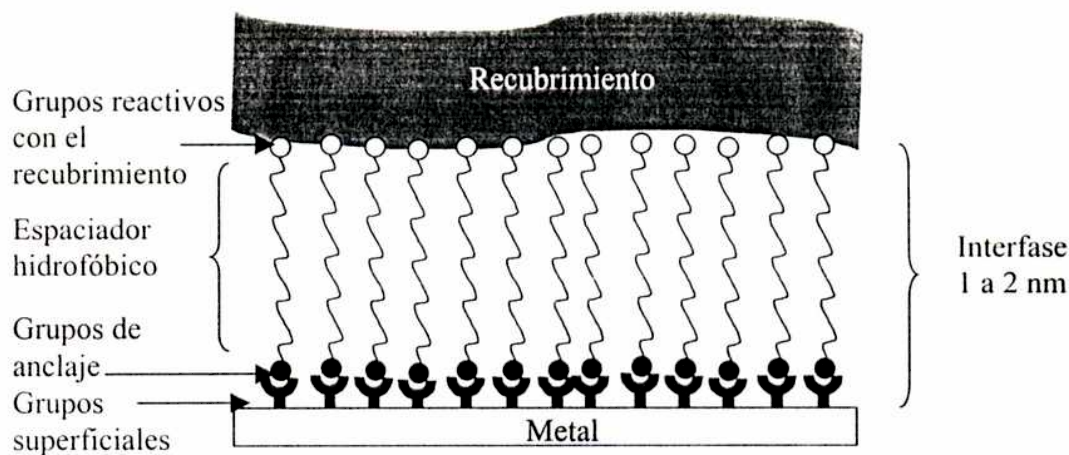
- Las películas autoensambladas deben ser bifuncionales, es decir que deben poseer dos sitios reactivos: uno que sirva de anclaje a la superficie a modificar (metal u óxido) y otro que se una al polímero del recubrimiento.



- Los grupos reactivos deben estar separados por una cadena alifática que sirva para repeler la acción del agua y los electrolitos bloqueando cualquier reacción electroquímica en la interfase.
- Deben optimizarse las condiciones de reacción para un dado sistema metal/recubrimiento para formar uniones estables entre las moléculas orgánicas reactivas y superficies metálicas tratadas.

Esta nueva clase de material compuesto puede prepararse en tres etapas<sup>6</sup> (Figura 1.2):

1. Se genera una superficie reactiva en el metal en la que existen grupos superficiales afines a uno de los grupos reactivos de las moléculas autoensambladas.
2. Se adsorbe una capa ultrafina (monomolecular) de moléculas autoensambladas.
3. El recubrimiento (polímero) se une covalentemente al grupo reactivo libre de las moléculas autoensambladas.



**Figura 1.2. Estructura de un recubrimiento basado en moléculas autoensambladas.**

Esta estrategia, consistente en modificar una superficie metálica o un óxido con una capa de moléculas reactivas autoensambladas, fue estudiada en detalle por Stratmann para el sistema hierro/tioles<sup>7, 8</sup> y para aluminio/ácidos alquilsfosfónicos o ésteres alquilsfosfóricos<sup>9,10</sup>. Aramaki<sup>11, 12</sup>, por otro lado, utiliza este mismo enfoque para la protección del cobre contra la corrosión mediante la adsorción de alcanotioles y la subsecuente polimerización con octilclorosilanos.

El sistema hierro/tiol presenta varios inconvenientes desde el punto de vista práctico ya que los tioles no reaccionan con los óxidos de hierro normalmente presentes en la superficie del hierro o el acero en condiciones ambientales y por ello la adsorción debe realizarse sobre superficies limpias de  $\text{Fe}^0$ . Para poder lograr esto se debe remover primero la capa de óxido de la superficie de hierro electroquímicamente, polarizando la superficie a potenciales negativos<sup>5</sup> (por ejemplo polarizando a -0,7 V en  $\text{HClO}_4$ ) en solución acuosa y atmósfera inerte, lo cual implica un control muy estricto de las condiciones de modificación de la superficie. Debido a estas complicaciones, resulta interesante encontrar un sistema de monocapas autoensambladas que pueda utilizarse directamente sobre superficies de óxido de hierro.

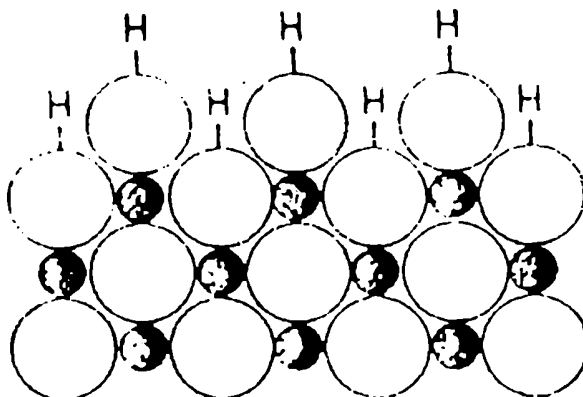
En condiciones ambientales normales, aún en ausencia de procesos de corrosión, las superficies de hierro o acero se encuentran cubiertas por una capa pasiva de óxido muy delgada e inestable. Una forma simple de lograr un film pasivo estable es la pasivación electroquímica en medio alcalino<sup>13</sup>. Las superficies de hierro pasivo utilizadas en este trabajo fueron obtenidas con dicho método, aunque también se han empleado superficies de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ya que este óxido puede considerarse como un modelo de los films pasivos del hierro.

Los grupos óxido u oxhidrilos presentes en la superficie de los óxidos de hierro, como veremos a continuación, pueden utilizarse como los grupos de anclaje mencionados anteriormente para la unión de una capa de moléculas autoensambladas a la superficie metálica. Estas moléculas deberán poseer grupos funcionales que reaccionen directamente con el óxido formando una unión estable para obtener un buen anclaje a la superficie. Desde este punto de vista, los compuestos que tienen un grupo funcional fosfato, fosfonato, fosfórico o fosfónico (a los que de aquí en adelante llamaremos indistintamente “fosfatos”, a menos que se indique otra cosa) resultan ser interesantes debido a la fuerte interacción que éstos tienen con los óxidos de hierro. Esta gran afinidad de los fosfatos por los óxidos y oxihidróxidos de hierro ha despertado el interés de diferentes áreas de la ciencia tales como la química de las aguas naturales y de los suelos, en donde los óxidos y oxihidróxidos de hierro presentes en grandes cantidades en la tierra y en el agua (en suspensión o en el fondo de ríos y lagos) concentran los fosfatos en su superficie regulando así la concentración de los mismos en los medios naturales. Dentro del campo de la corrosión los fosfatos son conocidos por su carácter anticorrosivo y también han sido estudiados en relación a las superficies de óxidos de hierro<sup>14</sup>.

### **1.3 Interacción de los fosfatos con los óxidos de hierro**

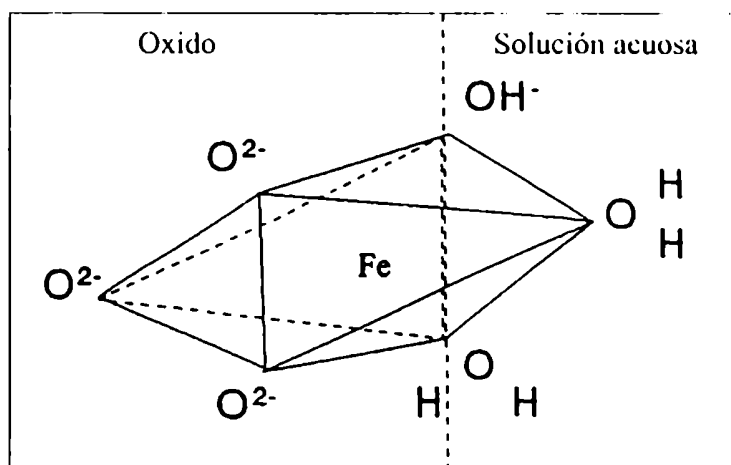
Uno de los puntos principales de las primeras investigaciones de la reacción de los fosfatos con los óxidos de hierro ha sido el postulado de que las especies de fosfato en solución reaccionan con los grupos OH de la superficie del óxido mediante la donación de un protón para formar  $\text{OH}_2$ . Los iones fosfatos entonces se intercambiarán con esta especie formando uniones con los átomos de hierro en la superficie.

Los resultados obtenidos de los estudios de adsorción de fosfatos sobre óxidos pueden interpretarse en términos del modelo de formación de complejos superficiales<sup>15</sup>. Esta teoría, aplicada a los óxidos de hierro, se basa en que en presencia de agua las superficies de los óxidos de hierro se encuentran cubiertas por grupos oxidrilos superficiales (Figura 1.3):



**Figura 1.3. Vista esquemática de una sección en corte de las capas superficiales de un óxido metálico totalmente hidroxilado (adaptado del trabajo de W. Stumm<sup>15</sup>),  $\circ$   $O^{2-}$  y  $\bullet$  ión metálico.**

Según este modelo, la coordinación de oxhidrilos y agua en la superficie de un óxido de hierro daría lugar a un complejo superficial octaédrico ya que la coordinación octaédrica es la habitual en el hierro en solución acuosa (Figura 1.4):



**Figura 1.4.** Representación esquemática de un sitio octaédrico en una superficie de óxido de hierro en contacto con una solución acuosa de electrolito.

De esta forma es posible tratar a la superficie como un oxoácido (o base) y la adsorción específica de  $H^+$ ,  $OH^-$  y de cationes y aniones puede interpretarse en términos de reacciones de coordinación en la interfase solución/óxido. La coordinación de aniones y sus ácidos conjugados, como en el caso de los fosfatos, debe entenderse en términos de un intercambio de ligandos donde el ión metálico estructural reemplaza su ligando de coordinación  $OH^-$  por otro ligando. Aplicando esta teoría, Stumm ha postulado que los fosfatos forman en la superficie de los óxidos de hierro complejos superficiales de esfera interna mediante una unión directa del ligando con el ión metálico.

Los complejos superficiales dominantes, derivados de los estudios basados en el modelado termodinámico de datos adsorción de Stumm, son aquellos coordinados a un solo sitio superficial:  $Me-O-PO_3H_2$ ,  $Me-O-PO_3H^-$  y  $Me-O-PO_3^{2-}$ . También se proponen dos complejos bidentados<sup>16</sup>:  $Me_2O_2-PO_2H$  y  $Me_2O_2-PO_2^-$ . La especiación superficial depende claramente del pH debido a las propiedades ácido/base de los ligandos.

En este trabajo de tesis se presentan resultados, obtenidos mediante técnicas diversas, que permiten comprender algunos aspectos fundamentales de la interacción de moléculas que poseen el grupo funcional fosfato con superficies de óxido de hierro. Como modelo de la interacción de moléculas orgánicas para el armado de monocapas autoensambladas se emplearon los ácidos octadecilfosfónico (OPA) y dodecanfosfórico (DPA). Estos presentan algunas de las características mencionadas más arriba para formar películas autoensambladas sobre los óxidos de hierro, es decir, un grupo de anclaje a la superficie (grupo fosfato) y una cadena alquílica larga. Por otro lado, a fin de comprender algunos aspectos de la interacción del grupo fosfato con los óxidos de hierro, se realizaron estudios empleando soluciones de ortofosfato.

En este estudio no se ha analizado la unión de las películas autoensambladas a un polímero, quedando esa etapa del problema para trabajos de investigación futuros.

---

<sup>1</sup> "Corrosion", Jarman Burstein, Butterworth, Heinemann, 1994.

<sup>2</sup> "The book of steel", Girard Biranger, Guy Henry y Germain Sanz, Intercept, 1996.

<sup>3</sup> Freeman, D. B.; "Phosphating and pre-treatment", Woodhead-Faulkner, Cambridge, 1986.

<sup>4</sup> C. J. Krebbs, Ecología; ed. Harla SA, México, 1985.

<sup>5</sup> Volmer, M.; Czodrowski, B. y Stratmann, M.; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 92, 1335-1341 (1988).

<sup>6</sup> Stratmann, M.; Rohwerder, M.; Reinartz, C.; Bram, Ch. y Jung, Ch. 7<sup>th</sup> European Conf. On Applications of Surface and Interface Analysis (ECASIA 97), John Wiley & Sons, pp. 13-20, 1997.

- 
- <sup>7</sup> Volmer-Uebing, M. y Stratmann, M., *Applied Surface Science* 55 (1992) 19-35.
- <sup>8</sup> M. Stratmann, R. Feser y A. Leng, *Electrochimica Acta*, Vol. 39, No. 8/9, pp. 1207-1214, 1994.
- <sup>9</sup> Maegle, I.; Jaehne, E.; Henke, A.; Hans-Juergen, P. A.; Bram, Ch.; Jung, Ch. y Stratmann; *Macromol. Symp.* 126, 7-24 (1997).
- <sup>10</sup> Stratmann. M.; C.; Bram, Ch. y Jung, Ch. 7<sup>th</sup> European Conf. On Applications of Surface and Interface Analysis (ECASIA 97), John Wiley & Sons, pp. 97-100, 1997.
- <sup>11</sup> Aramaki, K.; Yamamoto Y. y Nishihara H.; *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 140, No. 2, pp. 436-443, Febrero de 1993.
- <sup>12</sup> Aramaki, K.; Itoh, M. y Nishihara H.; *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 141, No. 8, pp. 2018-2023, Agosto de 1994.
- <sup>13</sup> Calvo, E. J. y Schiffrin, D. J., *J. Electroanal. Chem.*, 163 (1984) 257-275.
- <sup>14</sup> Jones, D. A.; "Principles and Prevention of Corrosion", Macmillan Pub. Co., 1992.
- <sup>15</sup> Stumm, W.; Kummert, R. y Sigg, L.; *Croatica Chemica Acta*, CCACAA 53 (2) 291-312 (1980).
- <sup>16</sup> Sigg, L. y Stumm, W.; *Colloids and Surfaces*, 2 (1980) pp. 101-117.

## ***CAPÍTULO 2 . Métodos Experimentales***

### **2.1 SOLUCIONES Y REACTIVOS**

Todas las soluciones acuosas fueron preparadas con agua Millipore y reactivos supra puros o de grado analítico. Las soluciones etanólicas fueron preparadas con alcohol etílico absoluto grado p. a. (Merck).

Los ácidos octadecilfosfónico (OPA, PM 334) y dodecanfosfórico (DPA, PM 266) fueron sintetizados en el Institut fuer Makromolekulare Chemie und Textilchemie, de la Universidad de Dresden, Alemania<sup>1</sup>.

Como fueron empleadas diversas soluciones, la composición de las mismas será descripta en cada capítulo.

### **2.2 CARACTERISTICAS DE LOS OXIDOS ESTUDIADOS**

Se utilizaron superficies de óxidos de hierro de diferente origen:

#### **2.2.1 Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) de origen geológico**

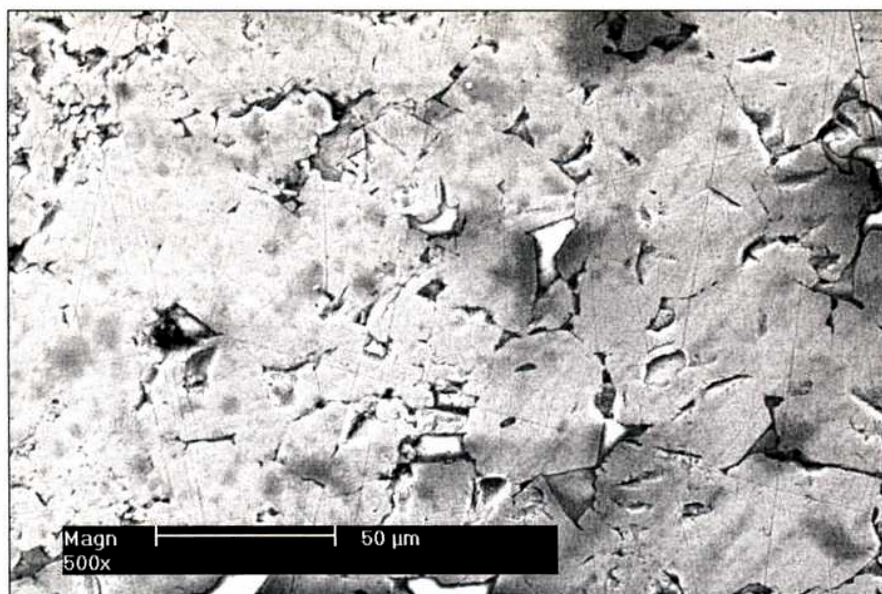
Colección Argentina, provista por el Departamento de Ciencias Geológicas de la FCEyN (UBA).



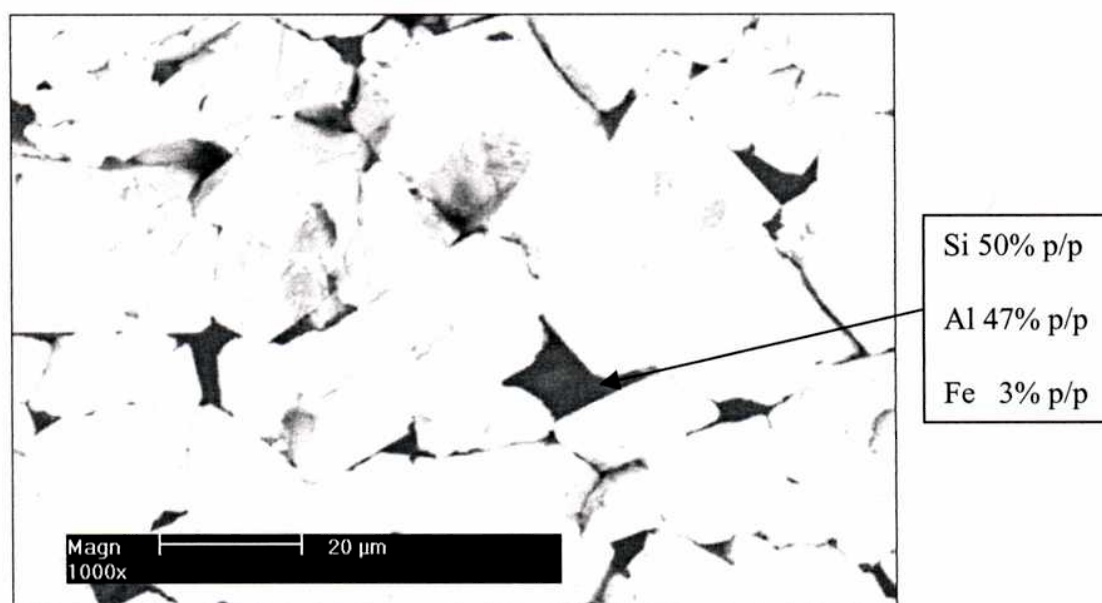
### *2.2.1.1 Caracterización*

La magnetita tiene una estructura de espinela inversa donde las posiciones tetraédricas están ocupadas por  $\text{Fe}^{+3}$ , y las octaédricas por cantidades iguales de  $\text{Fe}^{+3}$  y  $\text{Fe}^{+2}$ . Estudios de espectroscopía Mössbauer muestran que en el material utilizado existe un 32,8% de sitios tetraédricos y un 67,2% de sitios octaédricos, indicando que se trata de magnetita casi estequiométrica<sup>2</sup>.

La superficie de la magnetita geológica, pulida a espejo con alúmina de diferente grado, fue analizada mediante microscopía de barrido electrónico (SEM), utilizando un microscopio JEOL, modelo JSM 6400, equipado para realizar análisis de dispersión de energía por rayos X (EDS). En la Figura 2.1 se presenta el aspecto de la superficie pulida de magnetita geológica. Se observa que la superficie no es uniforme (Figura 2.2), presentando zonas de cristales fusionados, con tamaños comprendidos entre 2 y 20  $\mu\text{m}$ , indicando sinterizado de partículas cúbicas y zonas compuestas probablemente por alúmina, aluminatos, silicatos y/o sílice consistente con su origen geológico. El análisis EDS de estas regiones revelaron la siguiente composición (teniendo en cuenta que el elemento más liviano detectable con este instrumento es el sodio): Fe 3%p/p, Si 50% p/p y Al 47% p/p. El contenido en Si se eleva, en algunos sectores, hasta el 94% p/p.



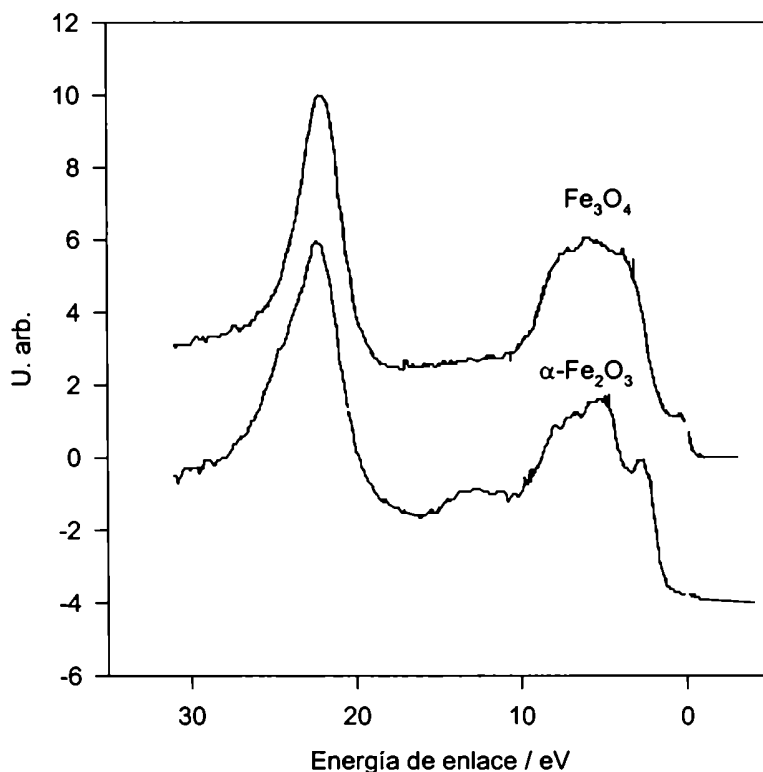
**Figura 2.1. Imagen SEM (detector de electrones secundarios) de la superficie de la magnetita geológica pulida.**



**Figura 2.2. Imagen SEM (detector de electrones retrodifundidos) de la superficie de la magnetita geológica pulida.**

Mediante ESCA o XPS (Espectroscopía electrónica para el análisis químico, ver sección 2.3.9), trabajando a energías cercanas al nivel de Fermi, se obtiene un espectro de

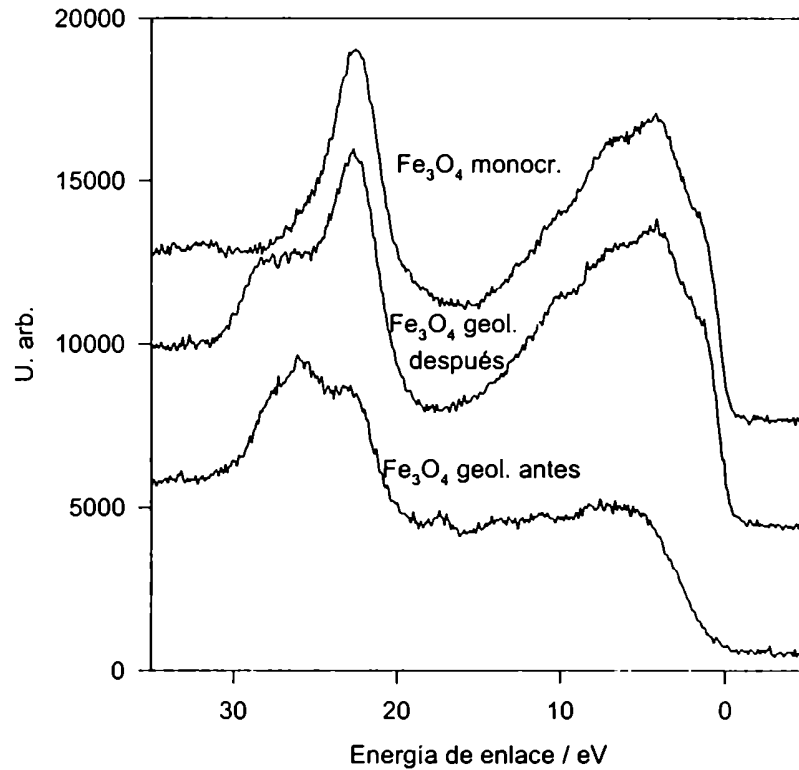
valencia que, aunque su interpretación en muchos casos es compleja, puede ser utilizado como "huella dactilar" en la identificación de polímeros y óxidos. Como ejemplo de ello, en la Figura 2.3 se presentan los espectros de la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y el de la hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) en dicha región, extraídos de la literatura<sup>3,4</sup>.



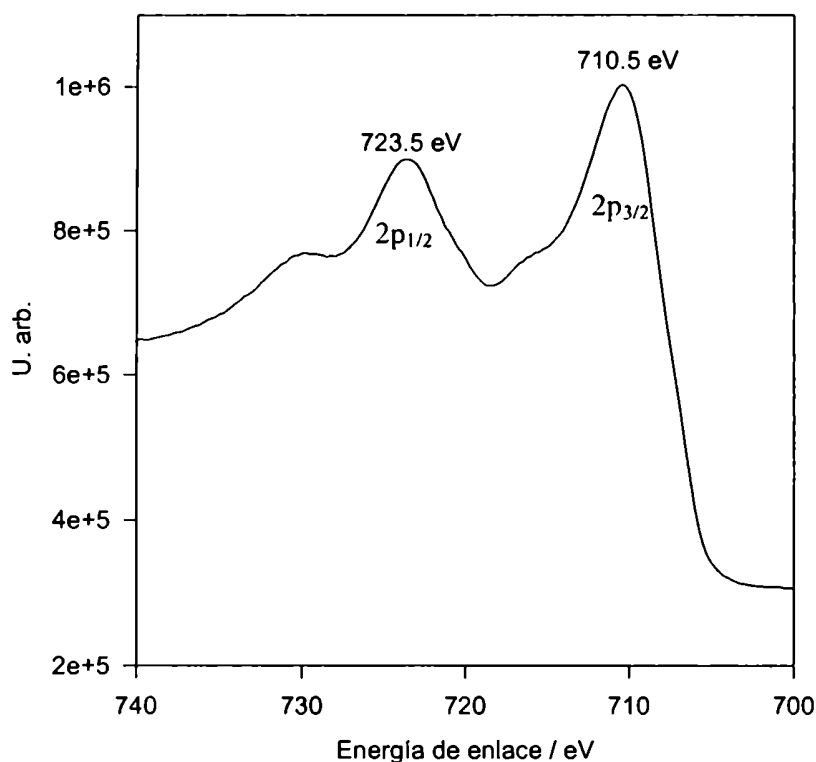
**Figura 2.3. Espectros XPS en la región de valencia (cercana al nivel de Fermi). Comparación entre el espectro de la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y el de la hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) (extraídos del Manual de referencia del sistema ESCA Perkin Elmer PHI 5600).**

El análisis XPS de la superficie pulida de magnetita geológica en esa región, mostró que prácticamente toda el Fe superficial se encuentra en estado Fe(III) (Figura 2.4). Al someter a la superficie a un bombardeo con iones de Ar (penetración 185 Å) la

estructura del espectro cambia (Figura 2.4), asemejándose a la del espectro utilizado como referencia correspondiente a un monocristal puro de magnetita (colección del Prof. Dr. K. D. Becker de la Universidad de Braunschweig, Alemania). En la Figura 2.5 se observa el espectro luego del bombardeo iónico en la región de energía de enlace correspondiente a electrones 2p del hierro.



**Figura 2.4. Espectros XPS en la región de valencia (cercana al nivel de Fermi). Comparación entre los espectros de la magnetita geológica antes y después del bombardeo con iones de Ar con el de un monocristal de magnetita también sometido a bombardeo con iones.**



**Figura 2.5. Espectro XPS de la magnetita geológica en la región de energía correspondiente a la transición Fe 2p.**

### **2.2.2 Hierro pasivo**

En varios experimentos se utilizaron electrodos de hierro pasivados en medio alcalino según el siguiente método:

La pasivación se realiza en una celda electroquímica convencional en solución de KOH 0,056M, polarizando primero a potenciales cercanos al de evolución de hidrógeno (–0,95 V) a fin de reducir los óxidos presentes en la superficie del electrodo formados en contacto con la atmósfera. A continuación, se aplica el potencial en un valor positivo (0,85 V), comenzando la formación del film de hierro pasivo. Al alcanzar valores de corriente menores a 1  $\mu$ A se retira el electrodo de la solución. Este procedimiento fue

modificado en algunas experiencias y los detalles de dichas modificaciones se encontrarán en los capítulos correspondientes.

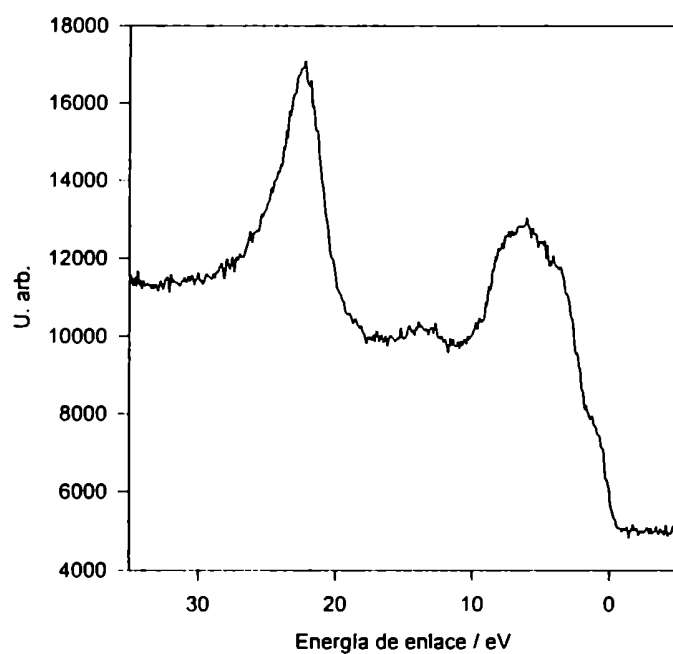
Debido a las características propias de los experimentos realizados se emplearon varias formas de electrodos de hierro:

- Electrodo cuadrado de  $0,49\text{cm}^2$  de área incluido en resina epoxi y otro similar embutido en PTFE (Teflon).
- Placa rectangular de  $4 \times 1 \times 0,2$  cm
- Monocristales de Si (100) y cristales de cuarzo cubiertos por 100 nm de hierro puro.

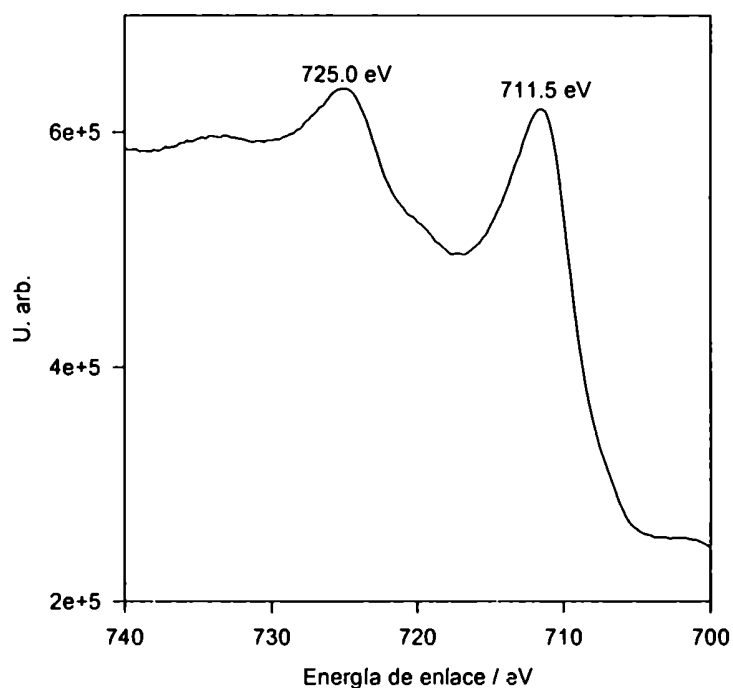
En el caso de los monocristales de silicio y cristales de cuarzo, el hierro fue depositado mediante una metalizadora Balzers-Pfeiffer PLS 500 Labor System por evaporación con cañón de electrones.

#### *2.2.2.1 Caracterización*

Los cristales de Si (100) con depósito de Fe pasivo fueron analizados por XPS. La Figura 2.6 muestra el espectro de valencia de la muestra cuya estructura es semejante a lo observado en la muestra de magnetita antes del bombardeo con iones denotando la presencia de óxidos de  $\text{Fe}^{+3}$ . La región del Fe (Figura 2.7) presenta también evidencia de  $\text{Fe}^{+3}$  con el pico de Fe  $2p_{3/2}$  a 711,5eV valor esperado para compuesto de  $\text{Fe}^{+3}$  como  $\text{FeOOH}$  o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



**Figura 2.6. Espectro XPS del hierro pasivo en la región de valencia.**



**Figura 2.7. Espectro XPS de hierro pasivo en la región de energía correspondiente al Fe 2p.**

### 2.2.3 Magnetita formada por oxidación térmica del hierro

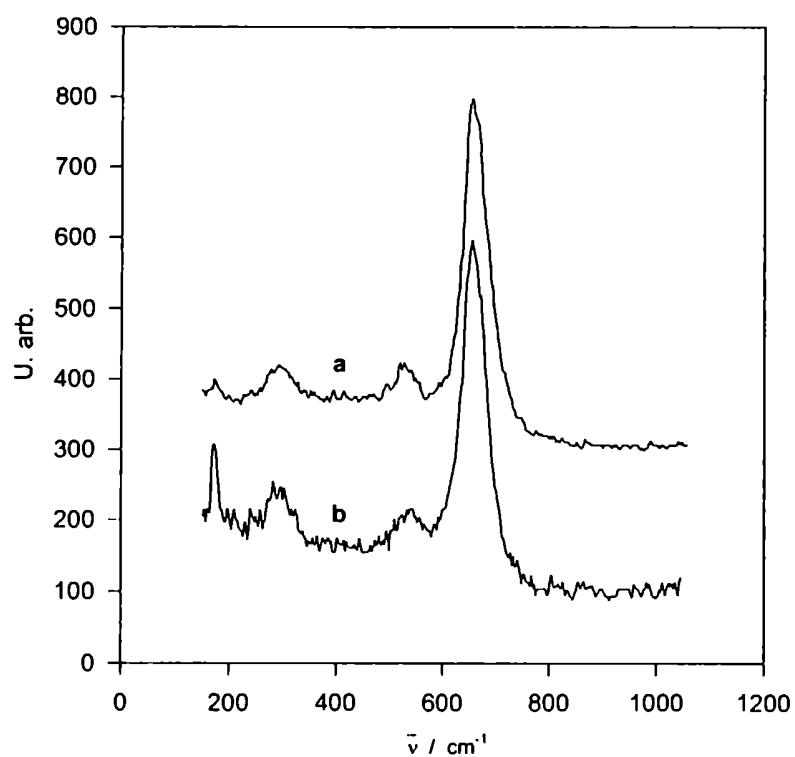
La oxidación de las muestras de hierro evaporado sobre cristales de cuarzo y Si(100) se realizaron en horno de cuarzo con atmósfera controlada en flujo de hidrógeno y vapor de agua a 520°C. La presión parcial de O<sub>2</sub> en estas condiciones (20% H<sub>2</sub>O) es de aproximadamente 10<sup>-24</sup> bar lo que permite una oxidación controlada del hierro a magnetita.

#### 2.2.3.1 Caracterización

La oxidación térmica del hierro a magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) fue estudiada mediante microscopía Raman y XPS (ESCA) durante una pasantía en el “Institut für Werkstoffwissenschaften, Lehrstuhl für Korrosion und Oberflächentechnik” (Instituto de Ciencia de los Materiales, Departamento de Corrosión y Técnicas de Superficie), Universidad de Erlangen-Nürnberg, Alemania.

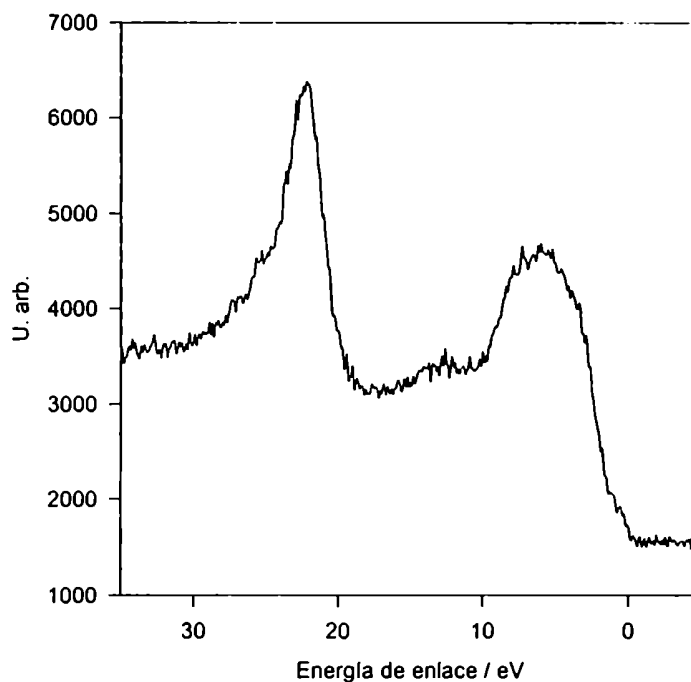
La espectroscopía Raman permite diferenciar entre los diversos óxidos y oxhidróxidos de hierro. La Figura 2.8a muestra el espectro Raman de un cristal de cuarzo con un depósito de hierro (< 200nm) oxidado a magnetita mientras que la Figura 2.8b presenta el espectro de la muestra de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> geológica usada como referencia, con un máximo en 654 cm<sup>-1</sup>, cercano a lo reportado en la literatura<sup>5,6</sup>. Resultados similares se obtuvieron con las otras muestras oxidadas a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con este método.





**Figura 2.8. Espectros Raman de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  generada por oxidación controlada de Fe (a) y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  geológica (b).**

Las muestras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  también fueron analizadas mediante XPS. En la Figura 2.9 se presenta el espectro de valencia de la misma muestra.



**Figura 2.9. Espectro XPS de la región de valencia de magnetita obtenida por oxidación en atmósfera controlada.**

## **2.3 TECNICAS EMPLEADAS**

### **2.3.1 Espectroscopía de Impedancia Faradaica (EIS)**

Como electrodo de trabajo de magnetita se utilizó un disco de magnetita geológica de  $0,264 \text{ cm}^2$  incluido en resina epoxi (Araldite, Ciba Geigy). Para las mediciones sobre hierro pasivo se usó un electrodo cuadrado de  $0,455 \text{ cm}^2$ , también incluido en resina epoxi. Antes de cada medición los electrodos eran pulidos con alúmina de 0.3 y 0.05 micrones y colocados en baño ultrasónico luego de cada paso de pulido.

Se utilizaron electrodos de calomel saturado (ECS), sulfato mercurioso / mercurio (ESM) y óxido mercúrico/mercurio de construcción propia; en lo que sigue los potenciales serán

informados con respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH). Como contraelectrodo se utilizaron láminas de platino y oro de aproximadamente  $6 \text{ cm}^2$  de superficie.

Se utilizaron dos equipos diferentes en las mediciones de impedancia. El primero consta de un potenciostato de respuesta rápida (Jaissle IMP88) y un analizador de respuesta en frecuencia (NF Electronics Instruments S-5720C) comunicado vía interfaz IEEE con una PC 286 para el registro de datos y control del equipo, mediante un programa desarrollado en el laboratorio. Se empleó una celda electroquímica convencional de tres electrodos con sistema de purga de gases, colocada dentro de una jaula de Faraday para evitar interferencias electromagnéticas. El segundo equipamiento utilizado consiste en un equipo modular automático de mediciones electroquímicas "Zahner IM6" y una celda electroquímica optimizada para mediciones de impedancia.

Con ambos equipos el procedimiento fue similar: a cada potencial se hace un barrido de frecuencia empezando desde las frecuencias mayores y registrándose automáticamente los datos de frecuencia, módulo de impedancia y ángulo de fase. Una vez terminado el barrido de frecuencia el programa cambia el potencial aplicado esperando un tiempo previamente establecido antes de iniciar un nuevo barrido, a fin de ajustar la composición de la superficie (relación Fe(II)/Fe(III)) según se explica más adelante en el capítulo 3.

### **2.3.2 Espectroscopía Infrarroja *in situ* por SNIFTIRS (*Subtractively Normalized Interfacial Fourier Transform InfraRed Spectroscopy*)**

La técnica empleada consiste en acercar el electrodo de trabajo a la ventana hasta que sólo quede un film de solución, lo suficientemente delgado como para minimizar la absorción de la solución acuosa (que en el infrarrojo es muy elevada) y lo

suficientemente grueso como para no crear una barrera resistiva que impida el control potencioestático de la muestra. Una vez logradas estas condiciones se toman espectros de referencia (ER) a un dado potencial de electrodo y diferentes estados de polarización de la radiación infrarroja (s y p). A continuación se aplica otro valor de potencial y se obtiene así el espectro muestra (EM). Se obtiene un espectro muestra para cada valor de potencial estudiado y estado de polarización de la radiación. Tanto los EM como los ER se registran empleando el mismo espectro de fondo. A fin de obtener información espectral acerca de los cambios ocurridos en el sistema al variar el potencial, se calcula un espectro diferencia haciendo EM-ER. Así, en una representación  $R/R_0$  aparecerán bandas positivas indicando que una característica espectral desapareció al realizar el cambio de potencial y bandas negativas que indican la aparición de una señal ausente en el espectro referencia.

En esta técnica se emplearon dos equipamientos diferentes. El primero se utilizó en las experiencias realizadas con electrodos de magnetita geológica, mientras que el segundo se empleó en las experiencias con electrodos de hierro pasivo. En ambos casos se utilizaron celdas como la que se presenta en la Figura 2.10.

#### *2.3.2.1 Experiencias de adsorción de fosfatos sobre electrodo de magnetita geológica*

El electrodo de trabajo fue construido a partir de una roca de magnetita policristalina ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (colección argentina), cortada en forma de cuadrado de área  $42,3 \text{ mm}^2$  colocado en resina epoxi dentro de un cilindro de PTFE. Previamente a cada experimento se pulió a espejo la superficie del electrodo mediante lijas de grano 600 y 1500 y paño con alúmina de 1, 0,3 y 0,05  $\mu\text{m}$ . Luego de cada paso de pulido se limpiaba el electrodo en baño de ultrasonido con agua "Millipore".

Se utilizó un electrodo de Ag-AgCl como electrodo de referencia y una chapa de platino policristalino como electrodo auxiliar.

Las mediciones espectroscópicas de FTIR in situ fueron realizadas mediante un espectrómetro de vacío BOMEN DA8, equipado con una fuente GLOBAR y un detector MCT-A (Telururo de Mercurio y Cadmio) enfriado con nitrógeno líquido.

El control del potencial del sistema electroquímico se realizó utilizando un potencióstato PAR-POTENCIOSTAT mod. 273.

#### *2.3.2.2 Experiencias de adsorción de fosfatos sobre electrodo de hierro pasivo*

Electrodo de trabajo: Cuadrado de  $\text{Fe}^0$  (99,99%) de área =  $0,49 \text{ cm}^2$  pulido con alúmina hasta  $0,025 \mu\text{m}$ ; incluido en Araldite en un cilindro de acrílico.

Electrodo de referencia:  $\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}^0$  (ESM), 658 mV con respecto al ENH.

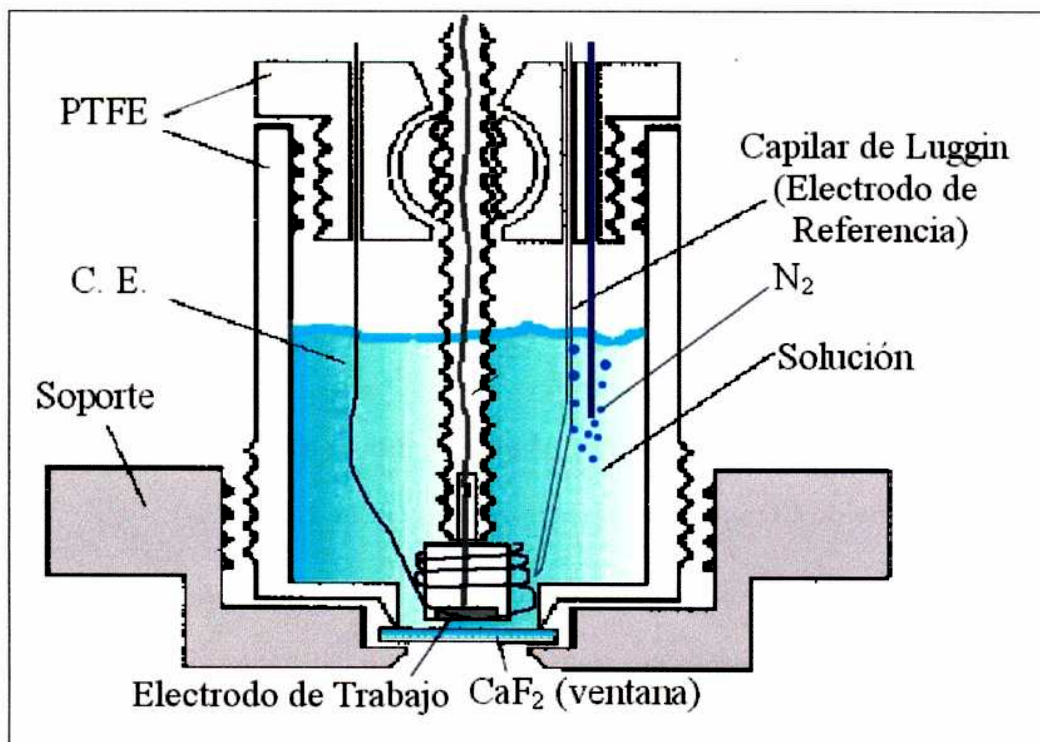
Contraelectrodo: Chapa de  $\text{Pt}^0$  de  $3 \text{ cm}^2$  de área superficial o un alambre de  $\text{Pt}^0$  enrollado alrededor del electrodo de trabajo.

Para los experimentos de FTIR se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier, Nicolet Magna 560 con detector MCT-A. A fin de realizar experimentos in situ se construyó un accesorio de reflectancia que consta de dos espejos planos que permiten una incidencia del haz de  $60^\circ$  sobre la ventana de  $\text{CaF}_2$  (Figura

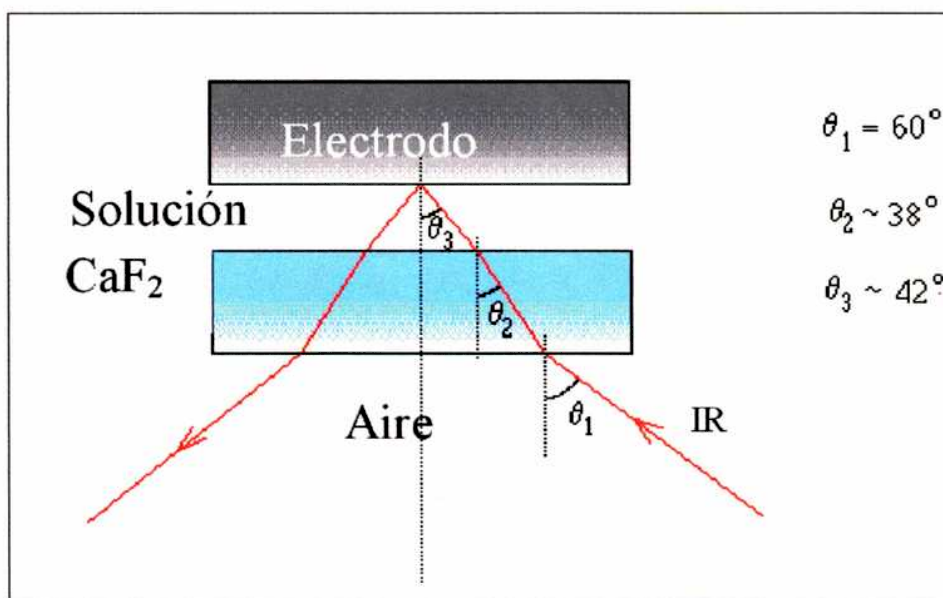
2.11). Para obtener espectros con diferentes estados de polarización de la radiación, se utilizó un polarizador de ZnSe.

La cámara de muestra del espectrofotómetro fue purgada con aire seco, mientras que las soluciones fueron purgadas con  $N_2$ .

Para el control potencioestático se utilizó un bipotenciostato construido en el laboratorio.



**Figura 2.10.** Esquema de la celda empleada en los experimentos de SNIFTIRS (*Subtractively Normalized Interfacial Fourier Transform InfraRed Spectroscopy*) adaptada del diseño original desarrollado por Francisco Nart y otros en el Instituto de Química y Física de San Carlos, Universidad de San Pablo, Brasil.



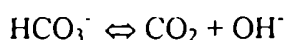
**Figura 2.11.** Esquema del camino de los rayos en el sistema aire/ventana de  $\text{CaF}_2$ /solución. Angulo de incidencia sobre la ventana=  $60^\circ$ .

### 2.3.3 Verificación del funcionamiento del polarizador de ZnSe para IR mediante la adsorción de CO sobre Pt a partir de solución de $\text{HCO}_3$

Se verificó el correcto funcionamiento del polarizador de ZnSe en experiencias de SNIFTIR y FTIRRAS, mediante el estudio in situ de la adsorción de CO sobre Pt policristalino.

Existen varios procedimientos que permiten estudiar in situ la adsorción del CO sobre Pt. Los más directos se basan en el burbujeo del gas (CO) en la solución en estudio, mientras que otros lo generan sobre el electrodo de Pt por reducción de algún compuesto que contenga el enlace C-O, tal como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCOH}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , etc. Estos últimos métodos son más seguros para trabajar en laboratorios con poca ventilación ya que las cantidades de CO generadas son mínimas.

De entre estos últimos métodos se probó con CO<sub>2</sub> sin obtener resultados posiblemente debido a la baja concentración utilizada, por lo que se decidió por la reducción de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> tal como se propone en el trabajo de Aldaz y colaboradores<sup>7</sup>. En este trabajo se estudia el comportamiento electroquímico del Pt mono y policristalino en soluciones de bicarbonato. Luego de realizar unos 35 ciclos en la zona de adsorción de H sobre el Pt en solución de bicarbonato 0,2 M, observaron un pico de oxidación al abrir la ventana hacia potenciales más oxidantes que desaparecía en el ciclo siguiente. Este pico lo asociaron a la oxidación de CO, por lo que procedieron a demostrar su presencia mediante SNIFTIR. Los autores muestran que la banda característica del CO de alrededor de 2000 cm<sup>-1</sup> aparecía cuando a un espectro tomado a 0,35 V (RHE) le substruían otro tomado a 0,05 V en la misma solución. Estos dos potenciales se encuentran en la zona de adsorción del CO, por lo que los autores concluyen que a este potencial se forma CO producto de la reducción del bicarbonato o más bien de la reducción de CO<sub>2</sub> proveniente del equilibrio:



A fin de verificar el correcto funcionamiento del polarizador de ZnSe (Spectra Tech), se utilizó el mismo equipamiento empleado en el estudio de la adsorción de fosfato sobre hierro pasivo. Para el control del potencial se empleó un potenciostato semiautomático EQ-MAT (construido en el laboratorio), un electrodo de referencia de calomel saturado conectado a la celda mediante un puente con un extremo fritado, un contraelectrodo formado por un alambre de platino colocado alrededor del electrodo de trabajo, el cual consiste en un disco de 7 mm de Pt incluido en resina epoxi (Araldite) y pulido a espejo



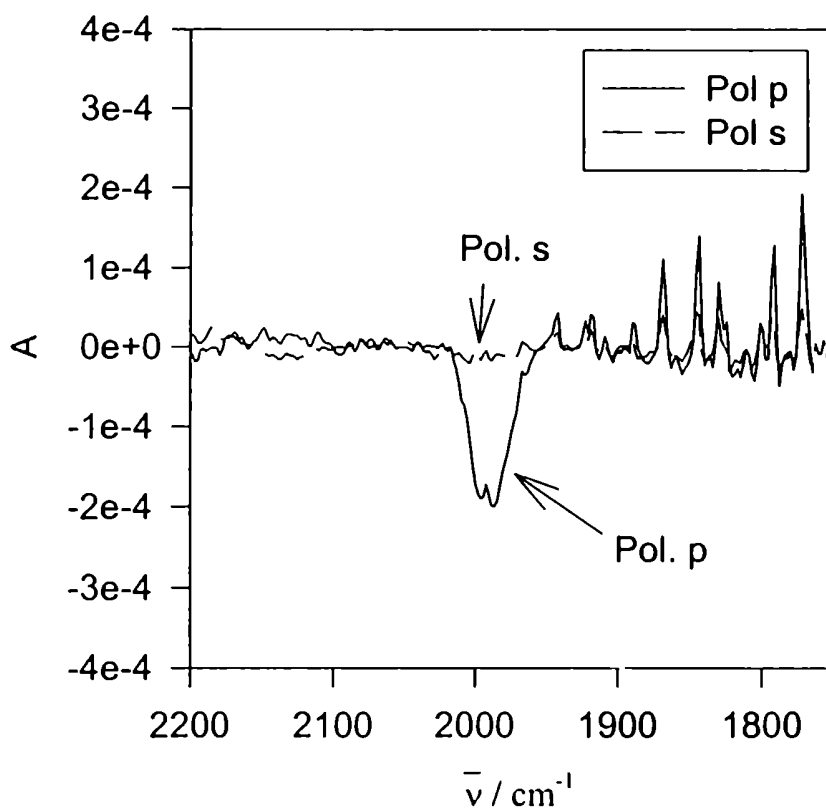
mediante alúmina de diferentes grados hasta alcanzar 0,05  $\mu\text{m}$ . Como solución de trabajo se empleó una solución de  $\text{NaHCO}_3$  0,2 M preparada con reactivo de grado p.a. y agua Milli-Q.

Se realizaron 1000 barridos espectrales a cada potencial a una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Los espectros de referencia (uno con polarización p y otro con s) se tomaron a potencial abierto.

Previamente a las mediciones se mantuvo el potencial a  $-0,46\text{ V}$  durante 6 minutos con el objeto de generar suficiente CO.

La cámara de muestra del equipo fue purgada con aire seco proveniente de un equipo Ballston y la solución fue desoxigenada con  $\text{N}_2$ .

En la Figura 2.12 se presentan los resultados obtenidos al restar el espectro obtenido a  $-0,46\text{ V}$  (ECS) (espectro referencia), del obtenido a  $-0,76\text{ V}$  (espectro muestra), utilizando ambas polarizaciones de la luz. Con polarización p se observa una banda cercana a  $2000\text{ cm}^{-1}$  asociada a CO, mientras que con polarización s no se observa ninguna señal. De esta forma se concluye que el polarizador funciona correctamente ya que es posible detectar una especie adsorbida irreversiblemente (CO sobre Pt) utilizando polarización p mientras que con polarización s no se detecta dicha especie.



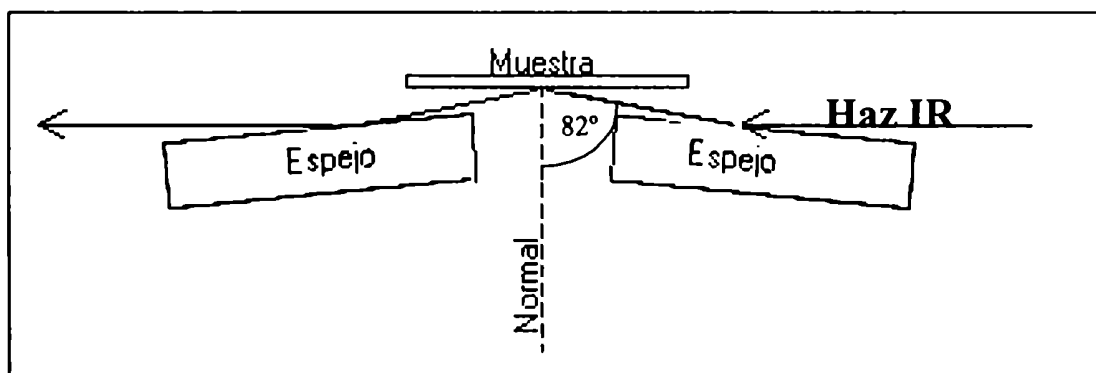
**Figura 2.12. SNIFTIR de Pt en solución de bicarbonato 0,2 M, para ambos estados de polarización de la luz. Espectro muestra: -0,76 V, espectro referencia – 0,46 V.**

#### **2.3.4 FTIR de ángulo rasante ex situ**

La espectroscopía de Reflexión-absorción o de ángulo rasante, es una técnica muy útil que brinda información acerca de la dirección de los dipolos de transición en una muestra.

Las consideraciones teóricas de la espectroscopía IR de monocapas adsorbidas sobre la superficie de un metal, muestran que el espectro de reflexión-absorción es medido más

eficientemente utilizando ángulos de incidencia elevados, y que sólo la componente paralela al plano de incidencia ("p") de la radiación incidente proporciona una señal de absorción medible. La Figura 2.13 presenta el arreglo óptico utilizado para realizar los estudios de espectroscopía infrarroja de ángulo rasante. Se puede ver que la disposición de los espejos planos permite desviar el haz IR hacia la muestra de forma que incida con el mayor ángulo de incidencia posible, mientras que el polarizador permite seleccionar el estado de polarización de la luz incidente ("p"). La utilización de instrumentos de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) con detectores criogénicos (como el de MCT) de alta sensibilidad, permiten obtener una relación señal/ruido suficientemente elevada como para medir cantidades aún menores que una monocapa adsorbida sobre una superficie reflectante.



**Figura 2.13. Esquema del arreglo óptico utilizado para obtener espectros de ángulo rasante de moléculas adsorbidas sobre una superficie reflectante**

La Figura 2.14 presenta un esquema de una capa monomolecular adsorbida sobre una superficie espejada. Se puede observar el ángulo de incidencia de la luz y su estado de polarización. La luz polarizada "p" interactúa con aquellos modos vibracionales que posean componentes perpendiculares a la superficie.

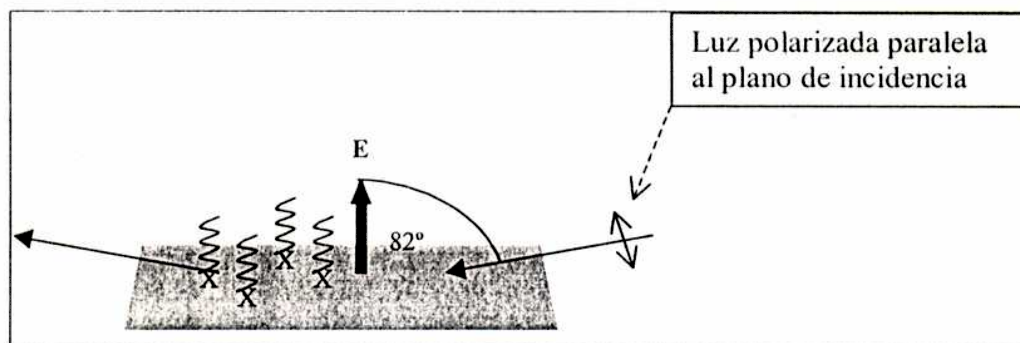


Figura 2.14. Diagrama esquemático del experimento de ángulo rasante.

En estas experiencias se utilizó una placa rectangular de Fe (99,99%) de 4 x 1 x 0,2 cm pulida a espejo y pasivada según el método descrito más arriba.

Se utilizó un equipo FTIR Nicolet Magna 560 con detector criogénico MCTA, banco de reflectancia externa con ángulo de incidencia ajustado en 82° de construcción propia y polarizador de seleniuro de zinc (SeZn) de *Spectra Tech*.

Una vez colocada la muestra en el portamuestras y escogido el estado de polarización (s o p) de la radiación a emplear se purgaba la cámara de muestra con aire seco durante 10 minutos. A continuación se tomaba el espectro de referencia o background. Una vez finalizada esta etapa la muestra era retirada del espectrofotómetro y colocada en una solución etanólica del ácido fosfónico que se estaba estudiando. Pasado un dado tiempo, medido con precisión de un segundo, se retiraba y enjuagaba la muestra con etanol absoluto y se la secaba bajo corriente de  $N_2$ . Una vez seca la muestra era colocada nuevamente en el equipo, se purgaba con aire seco y se obtenía el espectro

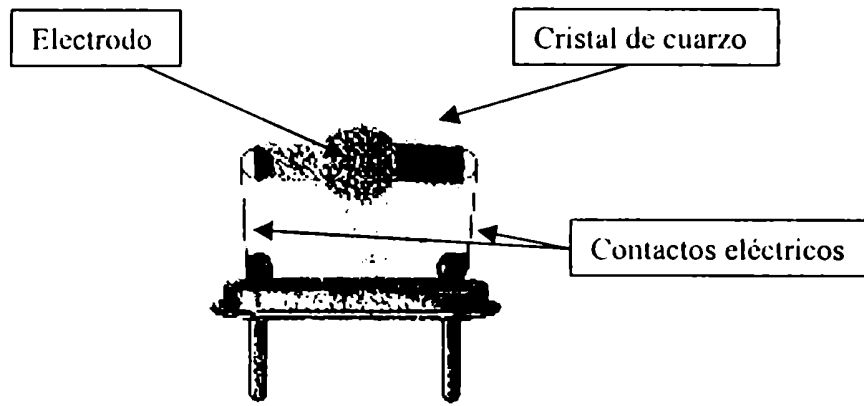
correspondiente. En el caso de estudios cinéticos de adsorción se volvía a colocar la muestra en solución por otro tiempo dado y a continuación se seguía el mismo procedimiento cada vez.

### **2.3.5 Microscopía Raman**

Se utilizó esta técnica con el objeto de identificar los óxidos formados por oxidación térmica. El equipo utilizado fue un Dilor Labram 1B con óptica Olympus BX40. La técnica permite la identificación entre los diferentes óxidos de hierro<sup>8</sup>.

### **2.3.6 Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM)**

La microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) es un instrumento piezoeléctrico extremadamente sensible que permite registrar cambios de masa con unos pocos nanogramos de sensibilidad. Se basa en la oscilación resonante de una fina lámina de cristal de cuarzo de corte AT, en la que se han depositado dos electrodos metálicos en ambas caras (Figura 2.15). Cuando se aplica un campo eléctrico de alta frecuencia a través de los electrodos se produce una onda de corte resonante en el espesor del cristal que se propaga en las sustancias que se hayan inmovilizado en su superficie. La sensibilidad a la masa proviene de la dependencia entre la frecuencia de oscilación del cristal producido y la masa total del cristal, de los electrodos y de cualquier sustancia depositada en su superficie.



**Figura 2.15. Cristal de cuarzo de 10 MHz (corte AT) con sus contactos eléctricos y soporte para cápsulas.**

La relación entre el cambio de la frecuencia del cristal y la masa depositada sobre el mismo fue encontrada por Sauerbrey en 1959. Cuando el cambio producido en la frecuencia del cristal es mucho menor que la frecuencia de resonancia del mismo ( $\Delta f \ll f_0$ ), esta relación puede escribirse como<sup>9</sup>:

$$\Delta f = - \frac{2 f_0^2}{\mu_Q \rho_Q} \frac{\Delta m}{A}$$

Esta expresión es conocida como la ecuación de Sauerbrey, donde:  $\Delta f$  es el cambio registrado en la frecuencia del cristal,  $f_0$  es la frecuencia de resonancia del cristal,  $\Delta m$  es el cambio de masa,  $A$  el área piezoeléctricamente activa (generalmente el área de los electrodos),  $\rho_Q = 2,648 \text{ g cm}^{-3}$ , la densidad del cuarzo y  $\mu_Q = 2,947 \times 10^{11} \text{ dynas cm}^{-2}$  el módulo de corte del corte AT del cristal de cuarzo. El factor de sensibilidad aumenta con la frecuencia de resonancia del cristal lo cual se corresponde con la disminución del espesor del cristal; por ejemplo, un cristal de cuarzo de corte AT de 10 MHz con un espesor de 0,017 cm tiene una sensibilidad nominal de  $0,226 \text{ Hz cm}^2 \text{ ng}^{-1}$ .

Una de las aplicaciones de la microbalanza de cristal de cuarzo, utilizada en esta tesis, consiste en seguir los cambios de masa en la superficie del cristal de cuarzo debidos al depósito o disolución de sustancias desde o hacia una solución en contacto con el cristal de cuarzo.

La ecuación de Sauerbrey asume que el depósito sobre el cristal es rígido, que la densidad y la velocidad de propagación de la onda mecánica del mismo son idénticas a las del cristal. Las características de los sistemas estudiados en este trabajo mediante microbalanza de cristal de cuarzo permiten utilizar la ecuación de Sauerbrey con muy poco error.

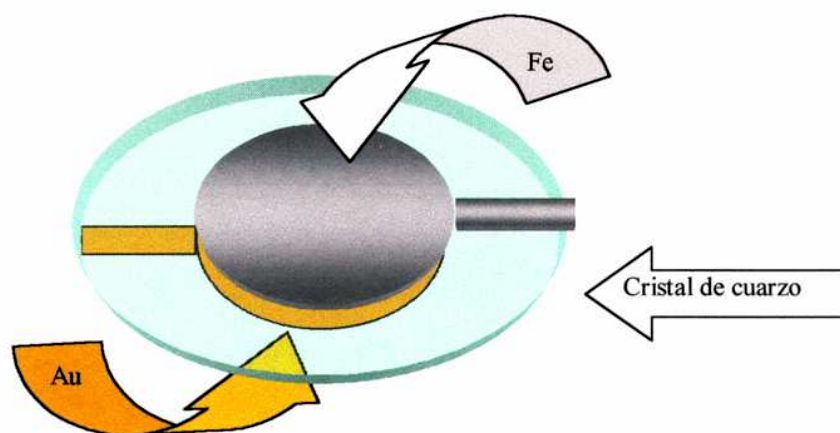
Una variante de esta técnica, utilizada también en este trabajo, es conocida como microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (EQCM). Esta consiste en una celda electroquímica en la que uno de los dos depósitos metálicos utilizados para excitar al cristal de cuarzo es empleado como electrodo de trabajo en la celda electroquímica. De esta forma se pueden monitorear los cambios de masa originados en reacciones electroquímicas en la superficie del cristal.

En el transcurso del presente trabajo de tesis se utilizó un sistema de microbalanza de cristal de cuarzo construido en el laboratorio, consistente en: un oscilador, un sistema de adquisición de datos Keithley Data Acquisition System 575, un potencióstato de construcción propia, una computadora personal AT-386 y un frecuencímetro Hewlett Packard HP5334B. Los cristales se montaron en una celda de Teflon (PTFE) provista de o-rings para asegurar su sellabilidad.

Tanto la balanza como los dispositivos de control y programas utilizados son de diseño propio del laboratorio. Los cristales de cuarzo (10MHz corte AT), antes de ser metalizados, fueron limpiados cuidadosamente en solución alcalina de limpieza "Ridolin 072W" a 50 °C durante 20 segundos, enjuagados en agua destilada, colocados en solución "Piraña" (7 partes en vol. de ácido sulfúrico concentrado + 3 partes de peróxido de hidrógeno 30%, ¡deben extremarse los cuidados en su uso!) durante 30 segundos para ser nuevamente enjuagados en agua bidestilada y secados con corriente de nitrógeno.

La metalización se realizó en dos partes: primero se realizó el contacto en uno de los lados del cristal consistente en una capa de 5 nm de cromo para mejorar la adhesión al cuarzo y luego una capa de oro, a continuación se realizó el contacto del lado opuesto depositando una capa de 200nm de hierro puro por evaporación con haz de electrones (Figura 2.16). Se utilizaron cristales con superficie rugosa y cristales con la superficie pulida. En los primeros la adhesión del hierro al cuarzo era muy buena mientras que en los últimos era mala, requiriendo de la capa de cromo (5 nm) a fin de mejorar la adhesión.





**Figura 2.16.** Esquema de un cristal de cuarzo. Se indican los contactos de hierro y oro.

En los experimentos presentados en este trabajo la cara del cristal cubierta de hierro se encontraba en contacto con la solución de forma que, cuando se utilizó la microbalanza en el modo electroquímico, esta cara actuó como electrodo de trabajo. En ese caso, como electrodo de referencia se utilizó tanto uno de óxido de mercurio/mercurio como otro de sulfato mercurioso/mercurio y como contraelectrodo se empleó una malla de Pt. Para mejorar el mezclado durante los agregados de las soluciones en estudio se utilizó un agitador consistente en una varilla de vidrio con forma de paleta acoplada a un motor eléctrico funcionando a bajas revoluciones que no perturba al cristal de cuarzo.

### 2.3.7 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica (AFM) se utilizó principalmente para obtener información de la topografía de las superficies estudiada y en particular permitió conocer la rugosidad de los cristales de cuarzo empleados en los experimentos de microbalanza de cristal de cuarzo.

Se empleó un equipo *Autoprobe CP* (Park Scientific Instruments) que permite trabajar como microscopio de fuerza atómica (AFM) o como microscopio de túnel (STM). La técnica empleada fue la de *contacto*, en la que la punta sensora entra en contacto físico con la superficie en estudio.

#### 2.3.7.1 Descripción de la técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica (AFM) es una de las diferentes técnicas encuadradas dentro de lo que se conoce como Microscopías de Sonda de Barrido o SPM (Scanning Probe Microscopy). El esquema general del instrumental utilizado en estas técnicas se encuentra ilustrado en la Figura 2.17:

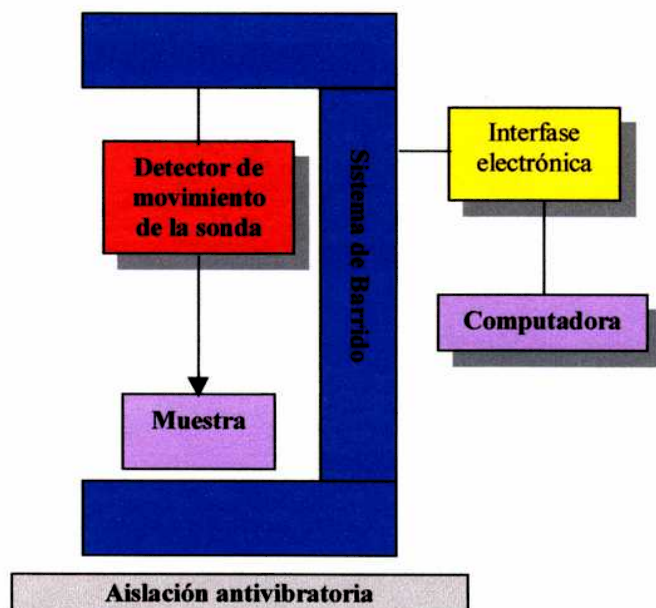
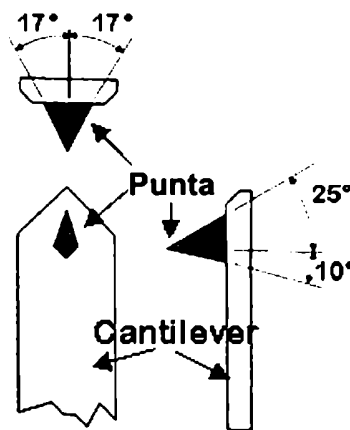


Figura 2.17. Esquema de un sistema SPM.

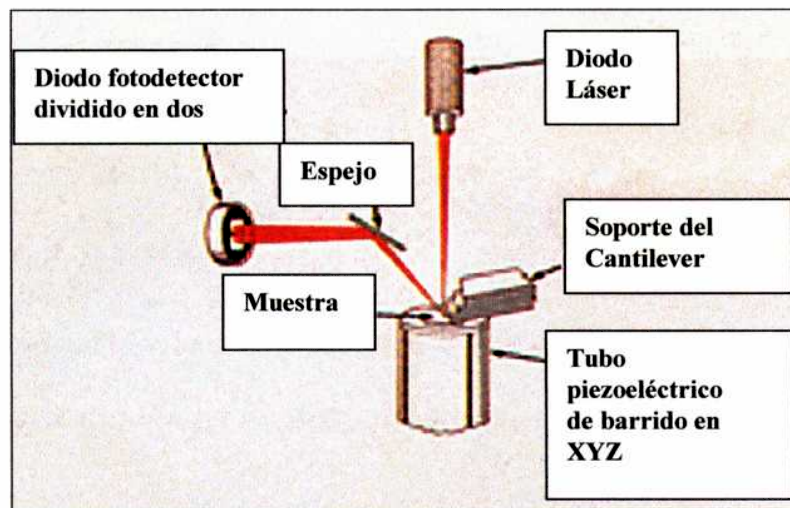
El sistema consiste en:

- ✓ Dispositivo de barrido o scanner: formado por motores paso a paso para el movimiento grueso y piezoeléctricos para el movimiento a escala sub-Angstrom de la muestra o la sonda en las tres dimensiones.
- ✓ La sonda: en el caso específico de la microscopía de fuerza atómica (AFM) la sonda utilizada consiste en un cantilever (generalmente de silicio) que soporta una punta afilada formada mediante procedimientos de microelectrónica (Figura 2.18).



**Figura 2.18. Esquema de un cantilever y punta de microscopía de fuerza atómica (AFM)**

- ✓ Sensor de movimiento: en microscopía de fuerza atómica (AFM) se utiliza un láser que se refleja en la cara superior del cantilever (cara opuesta a la de la punta) y es dirigido hacia, al menos, dos detectores de posición que sensan la deflexión del cantilever producida al barrer la muestra con la punta (Figura 2.19)

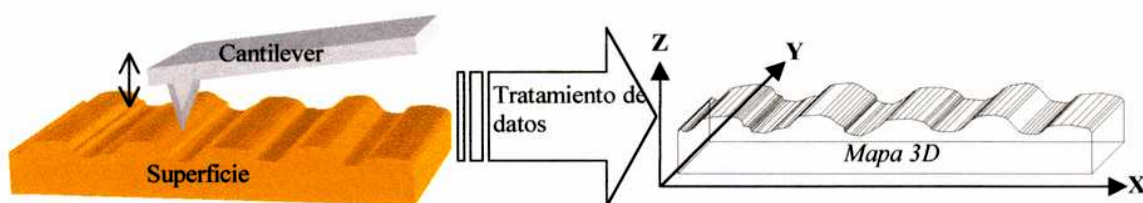


**Figura 2.19. Esquema del sensor de movimiento del cantilever en AFM.**

- ✓ Sistema de adquisición y procesamiento de datos: se emplean circuitos de amplificación y conversión analógica digital acoplados a una computadora para el tratamiento, presentación y almacenamiento de datos.
- ✓ Sistema antivibratorio: dado que las variaciones que detecta el AFM se encuentran en la región subnanométrica, es necesario evitar la interferencia de vibraciones mecánicas sobre el sistema.

El principio de funcionamiento del AFM se basa en la interacción entre la punta y la muestra (Figura 2.20). Las diferentes fuerzas con las que pueden interactuar la punta y la muestra (de Van der Waals, magnéticas, etc.) al barrer sobre la superficie de la muestra provocan la deflexión del cantilever que es detectada por el sistema láser y transmitida al sistema de tratamiento de datos para generar un mapa tridimensional en el que se representa la fuerza de interacción punta-muestra en función de la posición. Conociendo la constante de fuerza del cantilever y calibrándolo adecuadamente es posible obtener un mapa topográfico de la superficie de la muestra a escala atómica o molecular.

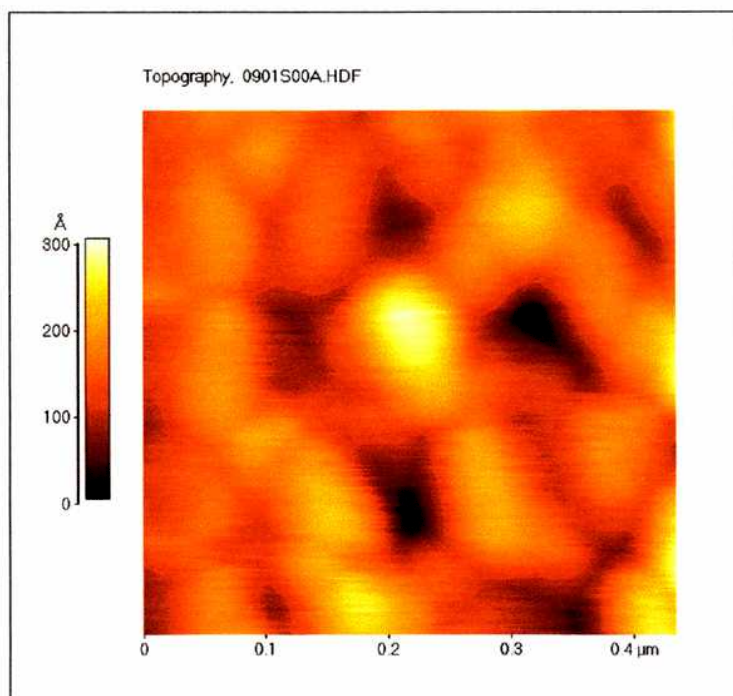




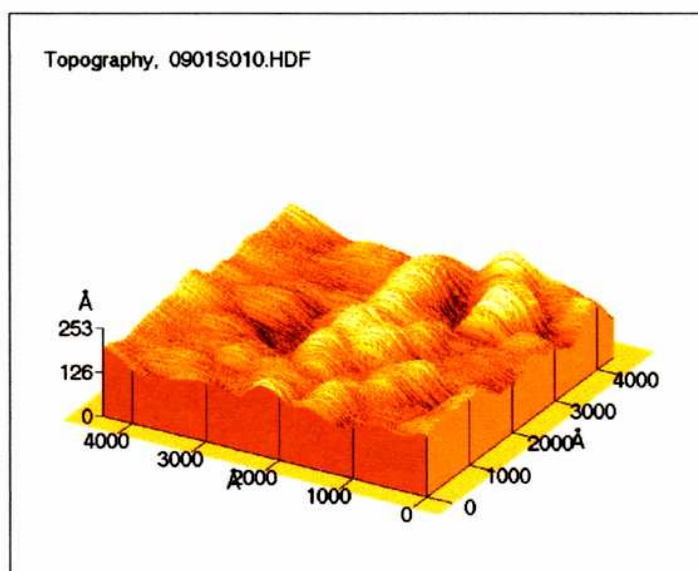
**Figura 2.20.** Esquema que representa la posición de la punta al barrer sobre una muestra y el mapa tridimensional obtenido al sensor su posición en los tres ejes de coordenadas.

#### *2.3.7.2 Imágenes obtenidas sobre cristales de cuarzo recubiertos con hierro*

En la Figura 2.21 y Figura 2.22 se presentan, respectivamente, la imagen bidimensional y tridimensional de una región en la superficie de un cristal de cuarzo rugoso recubierto de hierro y empleado en los experimentos con microbalanza de cristal de cuarzo (QCM). Con esta técnica es posible observar y calcular la rugosidad de la superficie aún a escala nanométrica, hecho que fue aprovechado para estimar el área activa de los cristales para la adsorción de fosfatos y ácidos fosfóricos y fosfónicos.



**Figura 2.21. Imagen de microscopía de fuerza atómica (AFM) en dos dimensiones de la superficie de un cristal de cuarzo recubierto de hierro.**

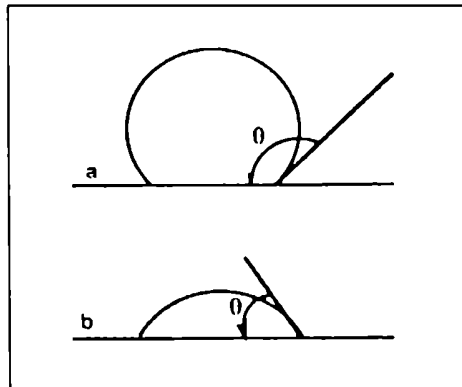


**Figura 2.22. Imagen de microscopía de fuerza atómica (AFM) en tres dimensiones de la superficie de un cristal de cuarzo recubierto de hierro.**

### 2.3.8 Angulo de contacto

Esta técnica simple permite obtener información valiosa del estado de una superficie. Ha sido ampliamente usada para obtener información de las propiedades de monocapas adsorbidas en superficies<sup>10</sup>.

La técnica consiste en depositar una pequeña gota de líquido sobre la superficie a analizar y medir el ángulo de contacto del líquido con la superficie. La forma de una gota de líquido sobre una superficie plana depende de la energía libre de dicha superficie. En la Figura 2.23a se presenta un esquema de una gota de agua sobre una superficie “metilada” y por lo tanto hidrofóbica, y en la Figura 2.23b se presenta el ángulo de contacto de una gota con una superficie hidrofílica (para una superficie totalmente hidrofílica el ángulo de contacto teórico debería ser cero).



**Figura 2.23. Angulo de contacto de una gota de agua en contacto con: a) una superficie “metilada” o hidrofóbica y b) una superficie hidrofílica (adaptado de “An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir Blodgett to Self-Assembly”, A. Ulman, Academic Press, Inc. 1990).**

En este trabajo se utilizó esta técnica como una herramienta de diagnóstico para confirmar la formación de filmes de ácido fosfónico o fosfórico de cadena larga (OPA y DPA respectivamente) sobre superficies de óxido de hierro. Para ello, se midió el ángulo de contacto del agua mediante un goniómetro, en al menos cinco puntos de las superficies de óxido de hierro estudiadas, antes y después del tratamiento de las mismas con los ácidos fosfónicos y fosfóricos de cadena larga (OPA y DPA)

### **2.3.9 ESCA (Espectroscopía electrónica para el análisis químico) o XPS**

Esta técnica permite conocer la energía de enlace de electrones internos determinando así la composición elemental de las superficies (hasta cerca de 2nm de profundidad desde la superficie) y, mediante el desplazamiento químico en dicha energía, el entorno químico de los átomos.

En esta técnica se bombardea la superficie a estudiar con rayos X de alta energía. Esto produce la emisión de electrones de las capas internas de los átomos cuyas energías de enlace sean inferiores a la de los fotones X de excitación. La energía cinética de los fotoelectrones emitidos se mide utilizando un analizador de energía. De esta forma es posible conocer la energía de enlace de los electrones internos, lo cual permite identificar sin ambigüedad a cada átomo específico. Pese a que la radiación X puede penetrar el material en estudio, sólo los fotoelectrones procedentes de las capas más superficiales de átomos (hasta 2 nm de profundidad) tienen oportunidad de escapar y ser eventualmente detectados y medidos.



En este trabajo se realizaron mediciones sobre las superficies de óxido de hierro antes y después de la adsorción de fosfatos (tanto inorgánicos como orgánicos de cadena larga) utilizando un espectrómetro Perkin Elmer PHI 5600 ESCA System. Este sistema posee un cañón de iones diferencial que permite remover material superficial a fin de obtener perfiles en profundidad.

---

<sup>1</sup> I. Maege, Dissertation, Universidad de Dresden, 1997.

<sup>2</sup> Vago, Ernesto R. "ESTUDIO DE LA REACCION DE ELECTROREDUCCION DE OXIGENO SOBRE ELECTRODOS OXIDOS DE HIERRO BIEN CARACTERIZADOS", tesis doctoral, Director E. J. Calvo, 1993, FCEN, UBA.

<sup>3</sup> "Modern ESCA", Terry L. Barr, CRC Press, 1994.

<sup>4</sup> Manual de referencia del sistema ESCA Perkin Elmer PHI 5600.

<sup>5</sup> R. J. Thibeu, C. W. Brown y R. H. Heidersbach, Applied Spectroscopy 32, (1978) 532

<sup>6</sup> Corrosion and passivation studies of iron and ferrous alloys, G. Nazri, E. Yeager y B. D. Cahan, Technical report No.1 , 15 December 1981

<sup>7</sup> A. Aldaz, Journal of Electroanalytical Chemistry 380, (1995) p. 47-53.

<sup>8</sup> "The Long Term Growth Of The Protective Rust Layer Formed On Weathering Steel By Atmospheric Corrosion During A Quarter Of A Century" M. Yamashita, H. Miyuki, Y. Matsuda, H. Nagano y T. Misawa; Corrosion Science, vol. 36, no. 2, pp. 283-299, 1994.

<sup>9</sup> G. Sauerbrey, Z. Phys. 155, 1957 (1959).

<sup>10</sup> "An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir Blodgett to Self-Assembly", A. Ulman, Academic Press, Inc. 1990.

### ***CAPÍTULO 3 Impedancia de electrodos de óxido de hierro modificados con fosfato.***

#### **3.1 INTRODUCCION**

En este capítulo se presentan los resultados del estudio de electrodos de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y hierro pasivo en presencia de fosfato y ácido dodecanfosfórico (DPA). El objeto de este estudio se centra en describir qué modificaciones producen las sustancias mencionadas en la impedancia de la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y el hierro pasivo en soluciones de pH 6 a 12.

También se estudió la impedancia del hierro pasivo en soluciones de hidróxido de sodio 1M y de pH 9, a fin de comparar su comportamiento con el de la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

El comportamiento electroquímico de la magnetita en medio acuoso alcalino fue estudiado en profundidad previamente por E. R. Vago<sup>1</sup>.

#### **3.2 Medidas de impedancia.**

Los gráficos de Bode (en los que se representa el logaritmo del módulo de la impedancia y el ángulo de fase en función de la frecuencia) para la impedancia de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en las distintas soluciones estudiadas se presentan en la Figura 3.2, Figura 3.4 y en la Figura 3.6. A altas frecuencias ( $> 1 \text{ KHz}$ ) se observa un comportamiento resistivo caracterizado por un ángulo de fase  $\phi \approx 0$  y  $|Z| \approx R_\Omega$ , correspondiente a la resistencia no compensada de la solución. Esta resistencia depende del electrolito y de la configuración de la celda electroquímica y su valor normalmente es de alrededor de  $10 \Omega$ .

En los gráficos de Bode existe una zona con un marcado comportamiento lineal entre  $\log |Z|$  y  $\log f$ , que se extiende entre 1 KHz y 0,1 Hz dependiendo del potencial. En esta zona el ángulo de fase alcanza valores máximos (en valor absoluto) que, según el potencial y la solución, puede variar entre 50 y 70°, manteniéndose en valores cercanos a estos a través de un prolongado intervalo de frecuencias. Este comportamiento lineal sumado a constancia en la fase con altos valores negativos es indicativo de un comportamiento capacitivo. Aunque dichos valores son menores a los  $-90^\circ$  y la pendiente de  $\log |Z|$  vs.  $\log f$  es distinta de -1 como se requiere para un elemento capacitivo perfecto. Podemos decir entonces que estamos en presencia de un elemento de fase constante (CPE), es decir un elemento cuyo ángulo de fase no varía con la frecuencia. La impedancia de un elemento de fase constante fue descrita por Göhr<sup>2</sup> mediante:

$$Z_n = \frac{1}{C \omega_0 \left( j \frac{\omega}{\omega_0} \right)^n} \quad (1)$$

donde  $f$  la frecuencia de medición,  $\omega = 2\pi f$ ,  $\omega_0 = 2\pi 1 \text{ Hz}$ , y  $j = (-1)^{1/2}$ .

Esta expresión ajusta a la impedancia de una resistencia cuando  $n = 0$ , a un capacitor si  $n = 1$  y a una inductancia si  $n = -1$ . Para  $0 < n < 1$ , se interpreta como una pseudocapacidad o un capacitor con pérdidas. Un elemento de este tipo se caracteriza por un ángulo de fase independiente de la frecuencia con  $\phi = -n\pi/2$  y una relación entre  $\log |Z|$  vs.  $\log f$  con pendiente  $-n$  y ordenada al origen  $-\log(C \omega_0)$ :

$$\log |Z_n| = -\log C \omega_0 - n \log \left( \frac{\omega}{\omega_0} \right) \quad (2)$$

En los gráficos de Bode aquí presentados se observa este comportamiento pseudocapacitivo. Las pendientes de la zona lineal son distintas de -1 y diferentes entre sí.

A fin de calcular la pseudocapacidad se empleó la siguiente expresión, obtenida del módulo de la expresión (1), despejando luego la componente capacitiva:

$$C = 1000 A^{-1} 10^{[(4\Theta/360)(\log 2\pi + \log f) + \log |Z|]} \quad (3)$$

Siendo  $\Theta$  el ángulo de fase, A el área del electrodo y f la frecuencia. La frecuencia utilizada en cada caso correspondía a la zona lineal de los gráficos de Bode ( $\log |Z|$  vs.  $\log f$ ).

Los datos experimentales de las soluciones de fosfato fueron ajustados mediante la siguiente ecuación<sup>1 y 5</sup>:

$$C = 4 C_{\max} \exp[-\beta F/RT (E - E_{\max})] / \{1 + \exp[-\beta F/RT (E - E_{\max})]\} + C_0 \quad (4)$$

Donde  $C_{\max}$  y  $E_{\max}$  representan la capacidad y el potencial del máximo de capacidad respectivamente, el parámetro  $\beta$  tiene en cuenta el comportamiento no ideal debido a la distribución de coeficientes de actividad o potenciales redox debidos a los diferentes sitios redox en la superficie del electrodo<sup>3,4</sup>, dado que esta expresión fue deducida a partir de una ecuación de Nernst modificada, y  $C_0$  representa la capacidad residual debida a una capa superficial totalmente oxidada y de estequiometría  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

La pseudocapacidad observada en la magnetita se atribuye al intercambio entre Fe(II) y Fe(III) en la superficie del electrodo<sup>5</sup>. La dependencia de la pseudocapacidad con el potencial se debe a que las concentraciones superficiales de Fe(II) y de Fe(III) son función del potencial. Se observa capacidad máxima cuando las concentraciones superficiales de ambas especies sean iguales. La forma de las curvas obtenidas está de acuerdo a lo informado por Vago<sup>1</sup> y Hampson<sup>6</sup>. El potencial al cual se alcanza el máximo en la pseudocapacidad presenta un comportamiento aproximadamente Nernstiano con el pH, con una pendiente de -54 mV / unidad de pH (Figura 3.8) debido a la participación de H<sup>+</sup> o H<sub>2</sub>O en el proceso redox superficial. Este valor es muy cercano a los -60 mV / unidad de pH esperados para un comportamiento Nernstiano ideal. Es interesante remarcar que el valor de esta pendiente obtenido por Vago para magnetita en soluciones de perclorato libres de fosfato es -77 mV / unidad de pH, un poco mayor al aquí obtenido.

De la integración de la ecuación 4 se obtiene la dependencia de la carga con el potencial y de esto se puede evaluar el grado de cubrimiento ( $\theta_3$ ) o la proporción de Fe(III) en la superficie del óxido:

$$\theta_3 = \frac{\exp[(\beta \frac{F}{RT})(E - E_{max})]}{1 + \exp[(\beta \frac{F}{RT})(E - E_{max})]} \quad (5)$$

En la Figura 3.9 se presenta la curva de capacidad para hierro pasivo en solución de KOH 56 mM y NaClO<sub>4</sub> 0,5 M, luego de sumergirlo en solución de fosfato de potasio 10 mM de pH 7 y polarizando a 1,20 V durante 15 minutos. En rojo se indica la variación de la concentración relativa de Fe(III) en la superficie. Según este modelo, en el

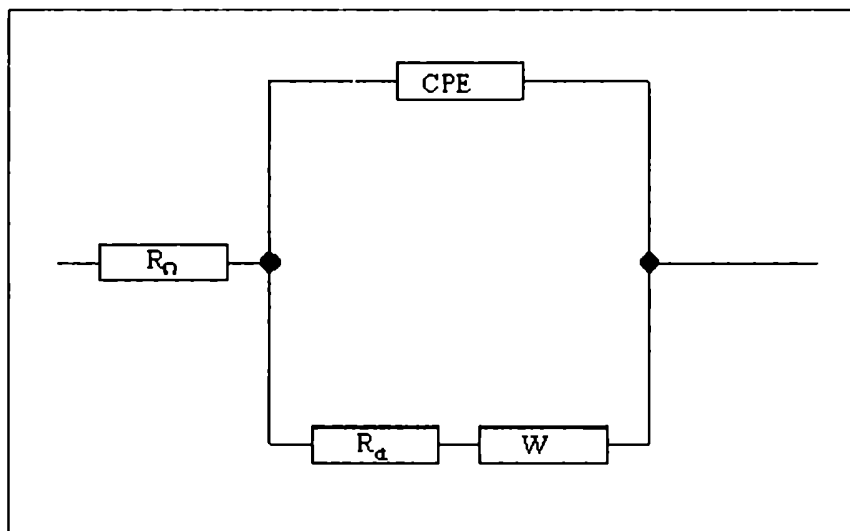
máximo de capacidad se tiene la misma cantidad de sitios superficiales de Fe(II) y Fe(III).

### 3.3 Circuitos equivalentes

A partir de los estudios realizados sobre la impedancia de la  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en soluciones de ácido perclórico (pH 3) S. Haruyama y K. Masamura<sup>7</sup> propusieron que a 0.170 V, donde ocurre disolución reductiva de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , un circuito equivalente que describe el comportamiento de impedancia consistente en 2 circuitos en serie, formados por una resistencia y un capacitor en paralelo. A potenciales más positivos (0,440 V) donde la disolución de la magnetita es despreciable, se observa un comportamiento capacitivo con un ángulo de fase que alcanza  $\sim 90^\circ$  en la banda de frecuencias que va entre 1 y 10 Hz. En este caso el circuito equivalente propuesto por los autores es más simple y consiste en una resistencia vinculada a la conductividad de la solución y la del cristal de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), en serie con un capacitor relacionado con la formación de una capa no estequiométrica.

Dado que en las mediciones realizadas en este trabajo no se alcanza un ángulo de fase de  $90^\circ$ , el circuito equivalente es mejor representado por una resistencia  $R_\Omega$  (debida a la resistencia de la solución y la del cristal en el caso de mediciones con electrodo de magnetita) en serie con un elemento de fase constante (CPE), el cual no tiene equivalente eléctrico en términos de componentes eléctricos en, paralelo con una resistencia de transferencia de carga ( $R_{ct}$ ) y una impedancia de Warburg (W, caracterizada por una fase de  $45^\circ$ )<sup>8</sup> (Figura 3.1). La  $R_\Omega$  aparecerá a altas frecuencias y es la responsable del valor bajo que alcanza el ángulo de fase en esa región de frecuencia, el elemento de fase constante o pseudocapacidad produce la zona lineal en el rango de

frecuencias intermedias mientras que en el límite de baja frecuencia la impedancia decrece a potenciales más negativos, con la aparición de una resistencia de transferencia de carga  $R_{ct}$  y/o una resistencia Warburg ( $W$ ) debida al transporte de masa para superficies reducidas. Estas características se observan en los diagramas de Bode (Figura 3.2, Figura 3.4 y en la Figura 3.6).



**Figura 3.1.** Circuito equivalente modelo donde se indican los componentes que describen al sistema.  $R_{\Omega}$ : resistencia de la solución,  $R_{ct}$ : resistencia de transferencia de carga,  $W$ : impedancia de Warburg y CPE: componente de fase constante.

### 3.4 Análisis de resultados

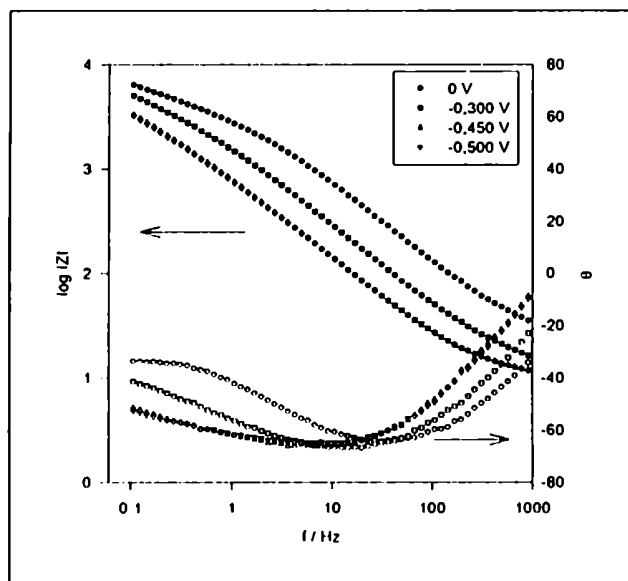
En casi todo el rango de valores de pH analizados, las curvas de capacidad vs potencial en estado estacionario son similares en forma a las correspondientes en ausencia de fosfato. A pH 12 se observa que la curva obtenida en solución de fosfatos tiene un máximo corrido potenciales más positivos con respecto a la obtenida en solución sin fosfatos. A pH 6~7, se observa un hombro a potenciales más positivos del máximo de



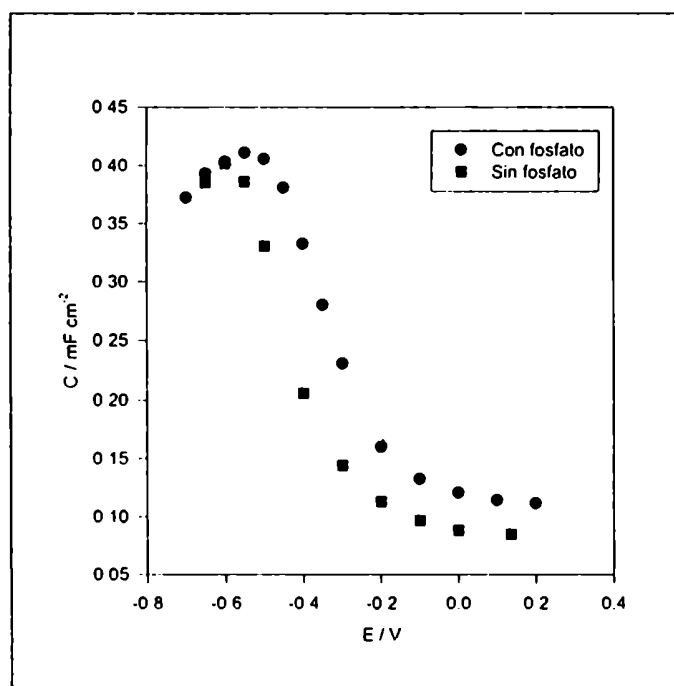
capacidad y un aumento de la capacidad con respecto a las curvas obtenidas en ausencia de fosfato (Figura 3.7). Algunos autores<sup>9</sup> relacionan estos máximos de capacidad con reacciones redox que involucran las siguientes cuplas en medio alcalino:  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{FeOOH}$  y  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ . A valores de pH cercanos a 6 debe considerarse también la formación de cuplas con especies ácidas de fosfato, es decir  $\text{HPO}_4^{2-}$  y/o  $\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$ , lo que explicaría la aparición del segundo pico o hombro en las medidas realizadas a estos valores de pH.

En los experimentos realizados preadsorbiendo ácido dodecanfosfórico (DPA) a partir de solución 10 mM en etanol, se observa el mismo tipo de curva de capacidad que en solución de fosfato. Es de destacar la aparición de un hombro en la curva de capacidad, obtenida en solución de pH 6,3, de la magnetita modificada con DPA (Figura 3.10) en concordancia con lo observado en solución de fosfato (Figura 3.7). En este caso, también podría tratarse de distintas especies de DPA adsorbidas en el óxido.

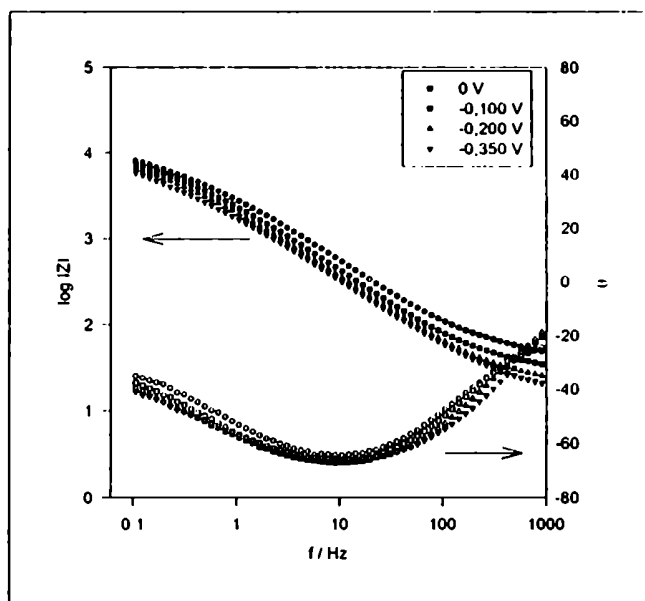
La forma de las curvas de capacidad obtenidas en soluciones alcalinas con y sin fosfatos con electrodos de hierro pasivo es idéntica a las de magnetita, indicando que los procesos electroquímicos (intercambio  $\text{Fe(III)}$  a  $\text{Fe(II)}$ , etc.) que ocurren en la superficie de ambos tipos de electrodos son equivalentes (Figura 3.9 y Figura 3.11). Es de destacar la gran pseudocapacidad observada en electrodos de hierro pasivo en solución de NaOH 1M (Figura 3.11).



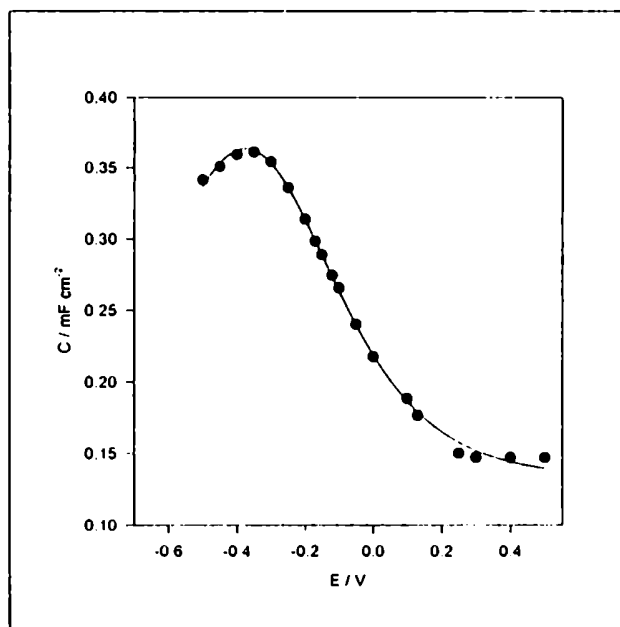
**Figura 3.2. Diagramas de BODE a diferentes potenciales del electrodo de magnetita en solución de fosfato de pH 12.**



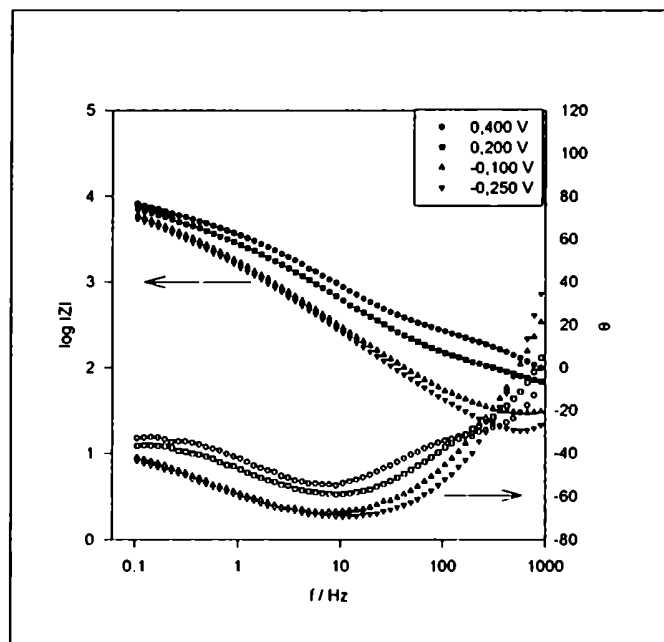
**Figura 3.3. Capacidad de la magnetita en solución de perclorato de sodio sin y con fosfatos (10mM, pH 12)**



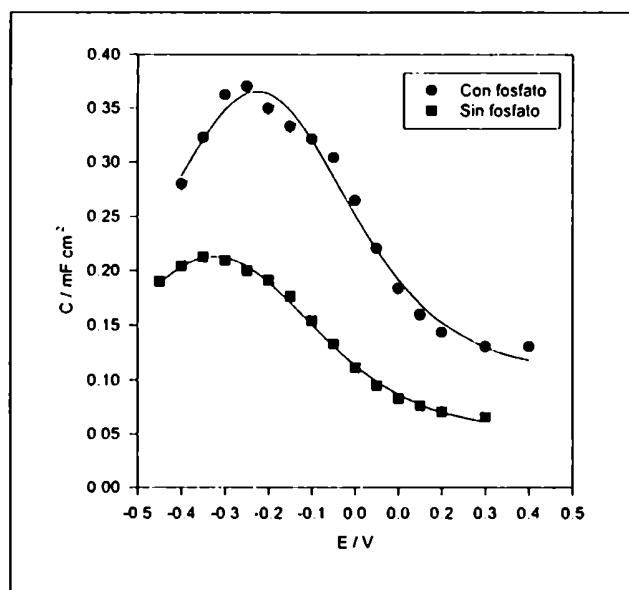
**Figura 3.4.** Diagramas de BODE a diferentes potenciales del electrodo de magnetita en solución de fosfato de pH 9.



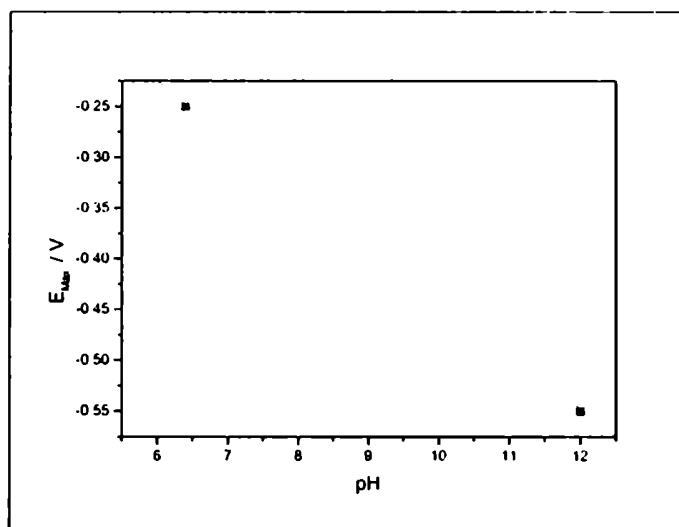
**Figura 3.5.** Capacidad de la magnetita en solución de fosfatos a pH 9.



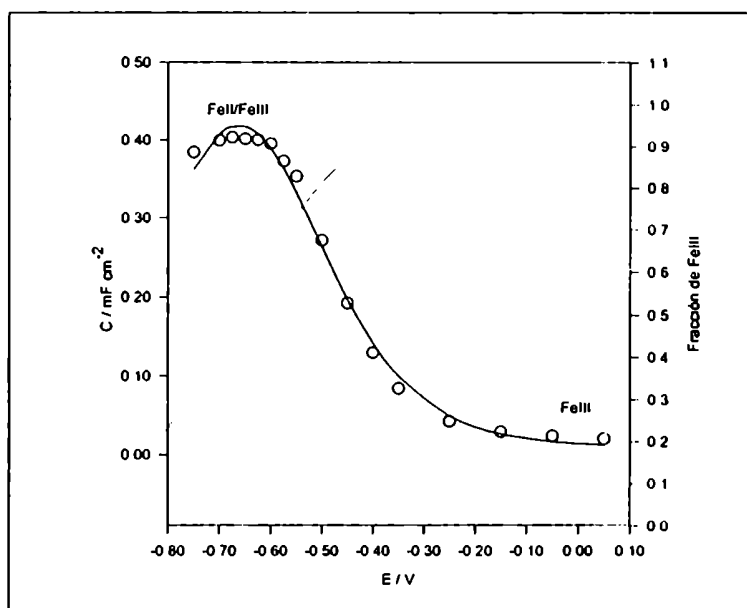
**Figura 3.6.** Diagramas de BODE a diferentes potenciales del electrodo de magnetita en solución de fosfato de pH 6,3.



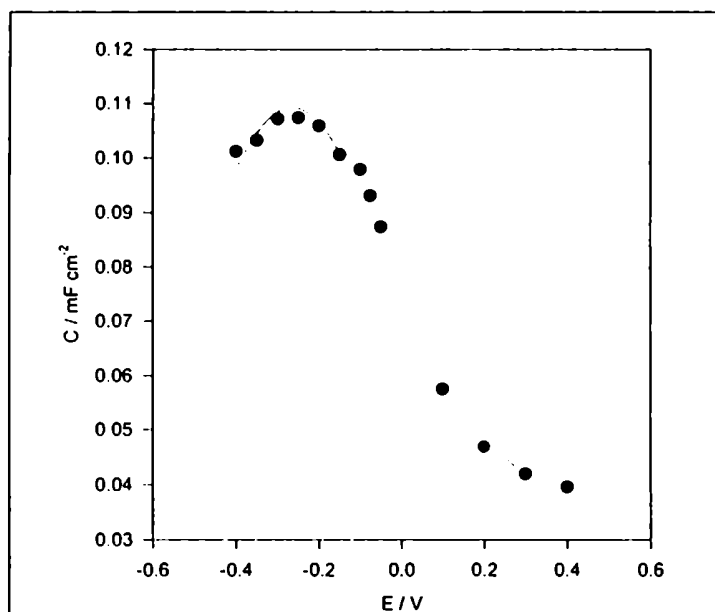
**Figura 3.7.** Capacidad de la magnetita en solución de perclorato de sodio sin (pH 7,4) y con fosfatos (10mM, pH 6,3)



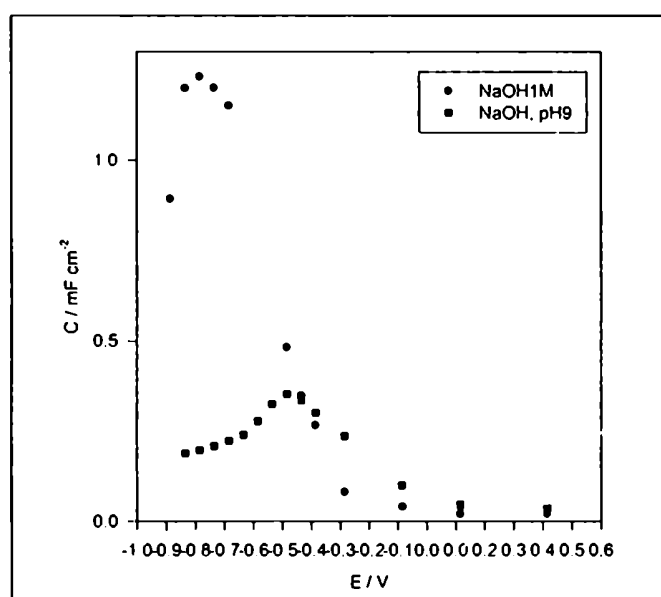
**Figura 3.8.** Dependencia del potencial de máxima pseudocapacidad con el pH para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en solución de fosfato 10 mM.



**Figura 3.9.** Hierro pasivo. Fosfatos adsorbidos en solución de NaOH 56 mM y  $\text{NaClO}_4$  0,5 M.



**Figura 3.10.** Capacidad de la magnetita, previamente modificada con DPA, en solución de perclorato de sodio sin fosfatos (pH 6,3)



**Figura 3.11.** Hierro pasivo. Pasivado a 0,3 V en solución de NaOH 1 M durante 30 min.

- 
- <sup>1</sup> Vago, Ernesto R. *"Estudio de la reacción de electroreducción de oxígeno sobre electrodos óxidos de hierro bien caracterizados"*, tesis doctoral, Director E. J. Calvo, 1993, FCEN, UBA.
- <sup>2</sup> H. Göhr, Ber. Bunsenges, Phys. Chem., 85, (1981) 274-280.
- <sup>3</sup> W.J. Albery, M.G. Boulle, P.J. Colby, A.R. Hilmann, J. Electroanal. Chem., 133 (1982) 135 - 145.
- <sup>4</sup> A.P. Brown, F.C. Anson, Analyt. Chem., 49 (11) (1977) 1589.
- <sup>5</sup> *"Surface electrochemical transformations on spinel iron oxide electrodes in aqueous solutions"* Pablo A. Castro, Ernesto R. Vago y Ernesto J. Calvo; J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1996, 92(18), 3371-3379.
- <sup>6</sup> P. D. Allen, N. A. Hampson, J. F. Tyson, y G. J. Bignold, Surface Technology, 9 (1979) 395.
- <sup>7</sup> Haruyama, S. y Masamura, K.; Corrosion Science, 1978, Vol. 18, pp. 263-274.
- <sup>8</sup> *"Electrochemical Methods"*, A. J. Bard y L. R. Faulkner, editado por John Wiley & Sons, New York, 1980.
- <sup>9</sup> *"Impedance and Transient Study of Iron and Iron-Phosphorous Alloy in Carbonate/Bicarbonate Solution with Phosphate Anions"*, J. Flis y E. Sikora, Electrochimica Acta, Vol. 39, N° 8/9, pp 1145-1149, 1994.

## ***CAPÍTULO 4 Estudio de la adsorción de fosfatos sobre óxido de hierro mediante SNIFTIRS y microbalanza de cristal de cuarzo***

### **4.1.1 Introducción**

La adsorción de fosfatos sobre óxidos de hierro coloidales por espectroscopía infrarroja ha sido muy estudiada<sup>1,2,3</sup> principalmente debido a su importancia en sistemas de aguas naturales, donde las partículas de óxidos en suspensión actúan como reguladoras de fosfato al adsorberse éste sobre las mismas. Estos estudios se limitan a óxidos y oxihidróxidos de  $\text{Fe}^{+3}$ , principalmente Goethita, en los que se encuentra sólo este estado de oxidación del hierro. Las técnicas espectroscópicas empleadas son variadas (reflectancia total atenuada-ATR, reflectancia total atenuada con óptica cilíndrica ATR-CIR reflectancia difusa, etc.) y se aplican, en todos los casos, a suspensiones coloidales.

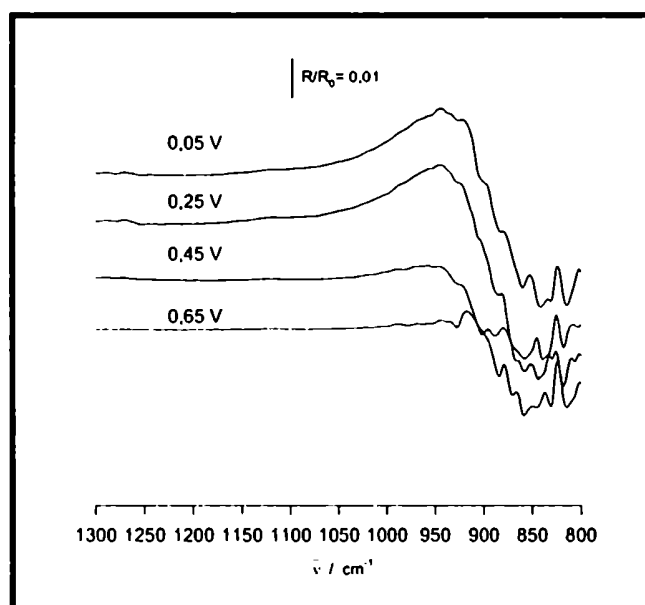
Como se mostró en el capítulo 3, controlando el potencial se puede fijar la relación  $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$  y así poder comprender mejor las diversas interacciones de los fosfatos con ambos estados de oxidación del hierro.

### **4.1.2 Consideraciones experimentales**

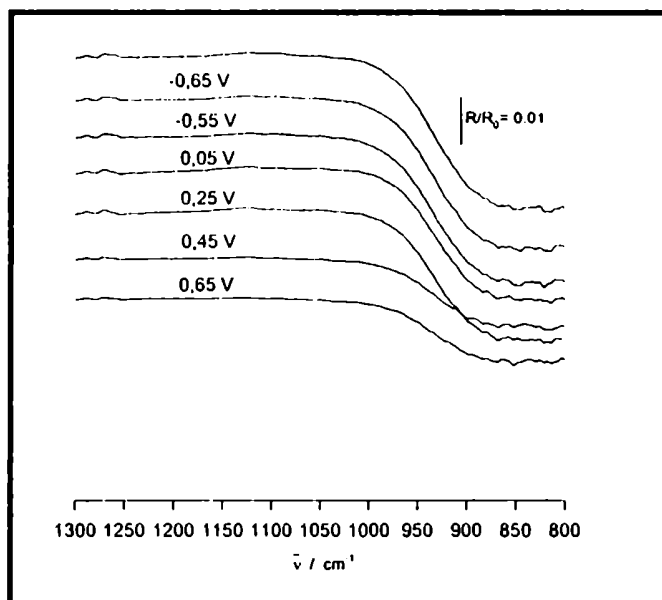
Previamente a la toma de espectros en presencia de fosfatos se realizó un blanco en solución de KOH 0,1 M. Se tomaron espectros a diferentes potenciales y con luz polarizada p (Figura 4.1) y s (Figura 4.2), calculándose los espectros diferencia con respecto al espectro de referencia obtenido a 0,90 V. Se observa que la región de



absorción de las especies fosfato, comprendida entre 1000 y 1300  $\text{cm}^{-1}$ , no presenta bandas. Para números de onda por debajo de 1000  $\text{cm}^{-1}$  se observa una gran variación en la señal. Con polarización p se observa una banda positiva alrededor de 950  $\text{cm}^{-1}$ . Con ambas polarizaciones se observa una banda negativa intensa y muy ancha con un mínimo entre 850 y 800  $\text{cm}^{-1}$ . La aparición de estas bandas en hierro pasivo en solución de NaOH 0,1 M fue reportada por Bewick y otros<sup>4</sup> atribuyéndolas a la formación de un compuesto no identificado de Fe (III). Es interesante notar que estos autores no detectan este compuesto en soluciones de NaOH más concentradas (1 a 5 M).



**Figura 4.1.** Espectros SNIFTIRS de hierro pasivo, KOH 0,1 M y  $E_{\text{ref}}$  0,90 V. Polarización “p”.



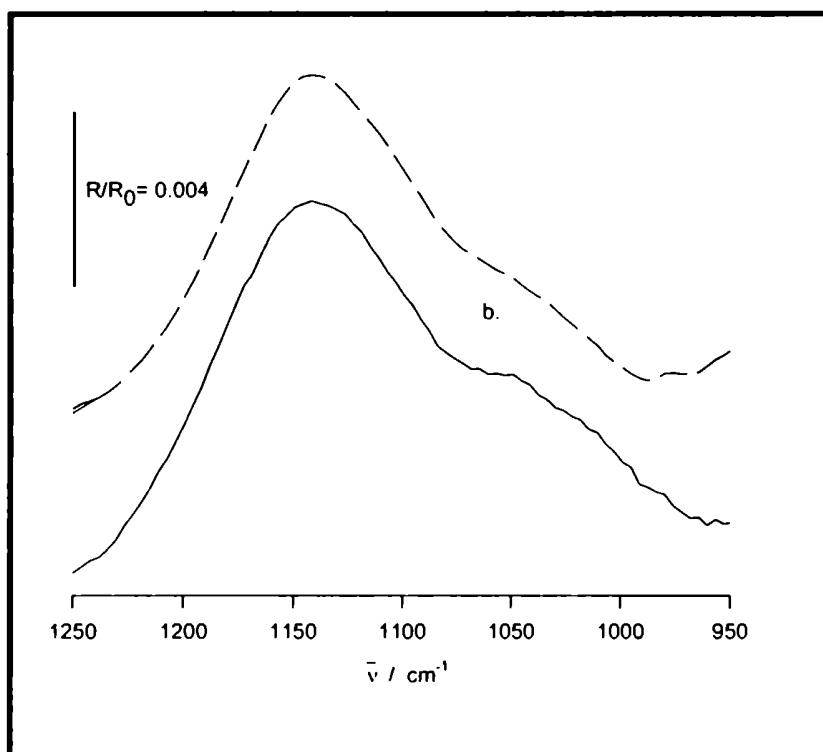
**Figura 4.2. Espectros SNIFTIRS de hierro pasivo, KOH 0,1 M y  $E_{ref}$  0,90 V.**

**Polarización “s”.**

#### 4.1.3 Elección del electrolito

A fin de regular el pH se intentó primeramente utilizar buffer borato 0.15 M (pH 8,4) pero fue descartado ya que el borato, al igual que otros oxoaniones, presenta una banda ancha<sup>5</sup> que enmascara a la del fosfato en la región de 1100 a 1150  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 4.3), mientras que el  $\text{BF}_4^-$  presenta también banda en la misma región<sup>6</sup>. Por otro lado los haluros, silenciosos en el IR en esa región espectral, atacan el film pasivo. El film pasivo es inestable a valores bajos de pH por disolución, por lo que se trabajó a valores de pH altos (pH > 11), utilizando soluciones de KOH de pH aproximadamente 12 (0,01 M aprox.). Estas soluciones proporcionan una aceptable fuerza iónica para minimizar la migración en el film delgado de electrolito entre la ventana y el

electrodo, un valor de pH fijo y adecuado a la máxima estabilidad del film pasivo y un electrolito no activo en la ventana IR de interés ( $850\text{ cm}^{-1}$  a  $1200\text{ cm}^{-1}$ ).



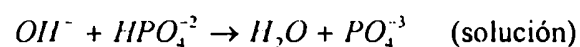
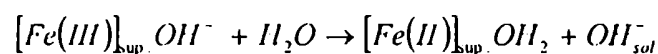
**Figura 4.3.** Espectro SNIFTIR con luz polarizada p de hierro pasivo a  $-0,25\text{ V}$  ( $E_{\text{ref.}} = 1,05\text{ V}$ ). a) Solución de borato  $0,15\text{ M}$  y fosfato  $0,01\text{ M}$ ; pH  $8,4$ . b) Solución de borato  $0,15\text{ M}$ , pH  $8,4$ .

#### 4.1.4 Fosfatos en solución

A fin de analizar la adsorción de fosfatos sobre hierro pasivo se llevó a cabo un experimento equivalente a aquellos realizados con electrodos de metales nobles en solución de fosfato<sup>7,8</sup>. Para ello se obtuvieron espectros en solución de fosfatos  $0,01$

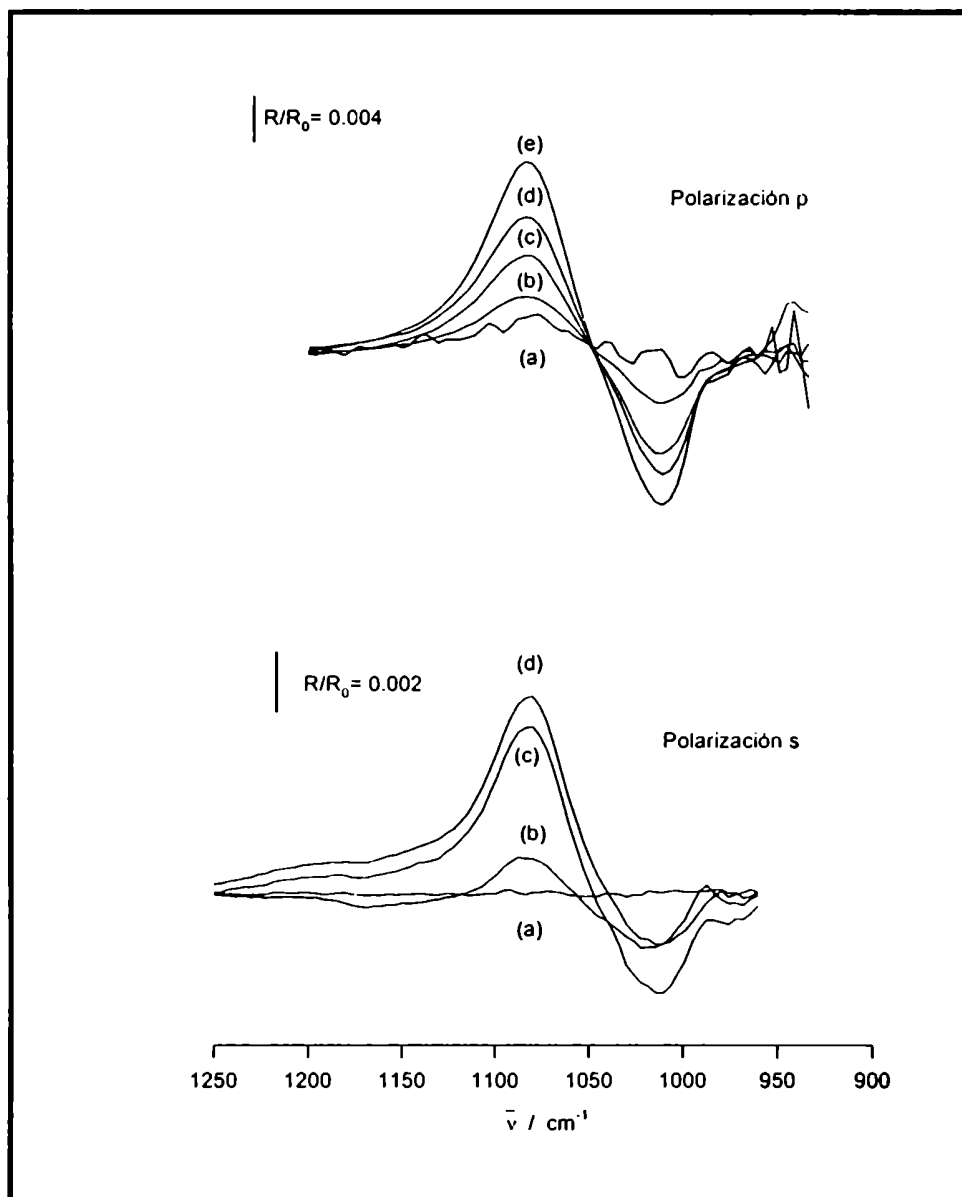
M y KOH 0.01 M a pH 12, con luz polarizada s y p respectivamente (Figura 4.4). Se utilizó el mismo potencial que el de pasivación (0,90 V) para obtener el espectro de referencia. Se observan las siguientes bandas: positivas a  $1080\text{ cm}^{-1}$  y  $990\text{ cm}^{-1}$  (esta última se distingue mejor con polarización *p*) y una negativa a  $1015\text{ cm}^{-1}$ . Al cambiar el potencial en sentido reductor la intensidad de las bandas aumenta, observándose un punto isobéstico centrado en  $1050\text{ cm}^{-1}$ .

La presencia de un punto isobéstico y de bandas tanto negativas como positivas puede interpretarse teniendo en cuenta el siguiente mecanismo ácido-base:

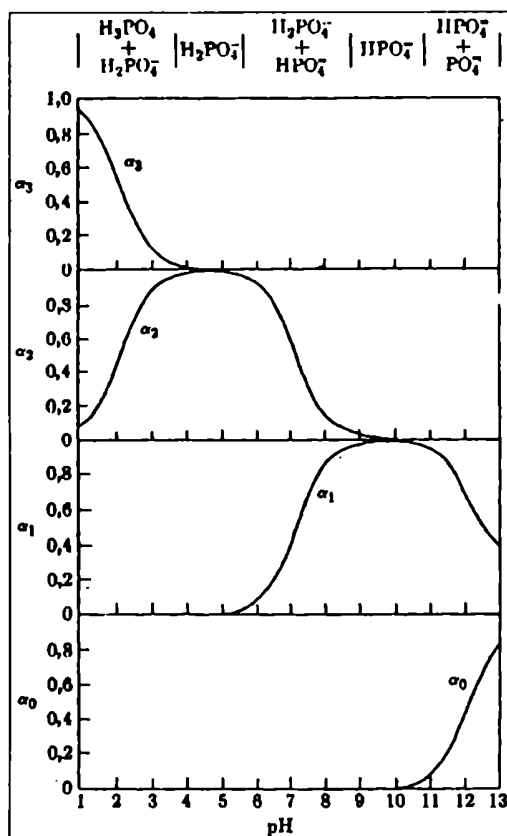


A pH 12 las especies dominantes en solución son  $HPO_4^{-2}$  y  $PO_4^{-3}$  (Figura 4.5). Se trataría, entonces, de la titulación de fosfato monoácido a fosfato en solución debido a los oxhidrilos liberados al reducir el óxido superficial. Las bandas positivas se deberían a la desaparición de  $HPO_4^{-2}$  mientras que la banda negativa se debería a la aparición de  $PO_4^{-3}$ . El aumento en la intensidad de las bandas estaría directamente relacionado con la fracción de Fe(III) que se reduce a Fe(II), liberando una mayor cantidad de  $OH^-$  a medida que progresa la reducción del óxido.

Debido al comportamiento ácido/base del óxido de hierro, y a diferencia de lo informado en el caso de electrodos de metales nobles, no es posible la observación de los fosfatos adsorbidos sobre hierro pasivo o magnetita en presencia de fosfatos en solución, ya que los cambios producidos en la solución son de tal intensidad que apantallan cualquier señal proveniente de la superficie.



**Figura 4.4. Espectros SNIFTIRS de hierro pasivo en solución de fosfato 0.01M, KOH 0.01M, pH 12. Polarización p: (a)-0.15, (b) -0.25, (c) -0.45, (d) -0.53, (e) -0.65 V (NHE). Polarización s: (a) -0.15, (b) -0.45, (c) -0.65, (d) -0.75 V (NHE). Notar la diferencia en las escalas respectivas.**



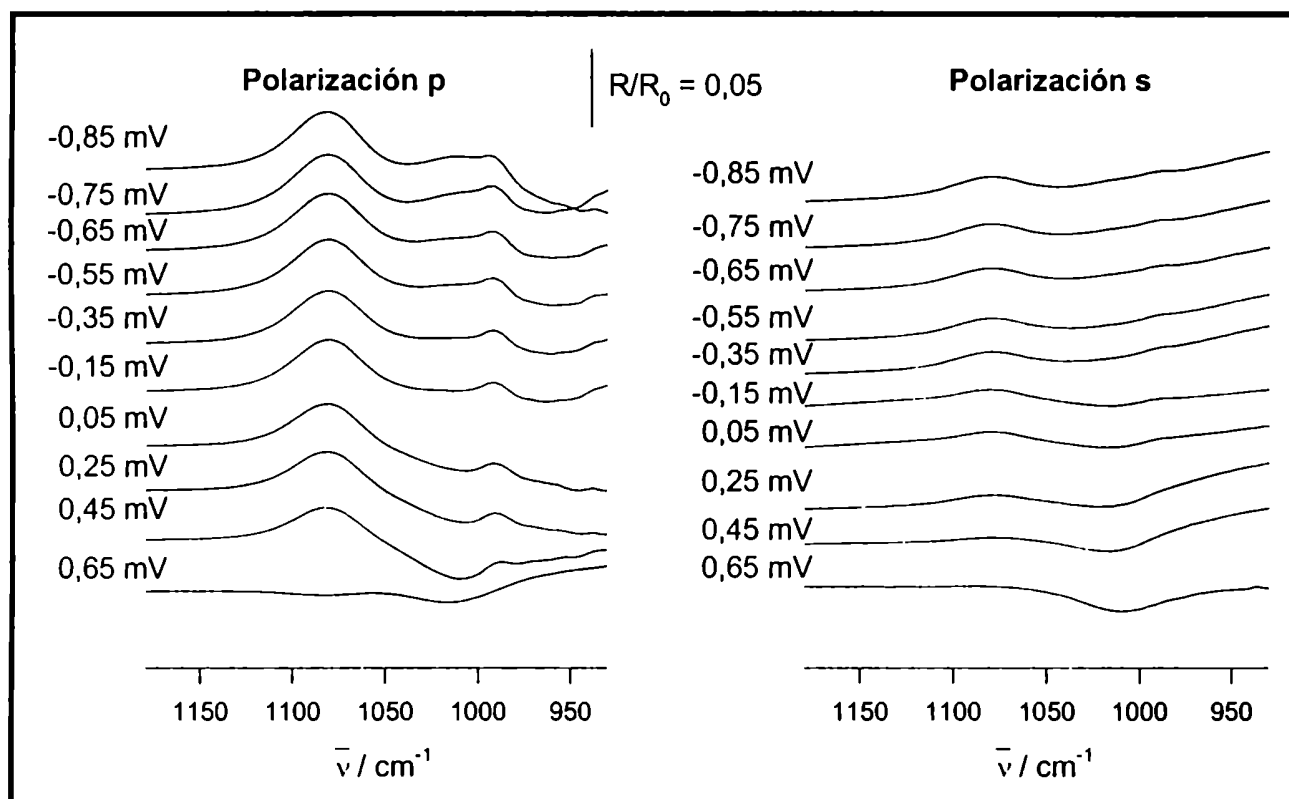
**Figura 4.5. Fracción de especies de fosfato en solución en función del pH.**

## 4.2 Fosfatos preadsorbidos

A fin de poder observar efectivamente los fosfatos adsorbidos se realizó una preadsorción de los mismos registrándose los espectros SNIFTIRS (*Subtracted Normalized Interfacial Fourier Transform InfraRed Spectroscopy*) en solución libre de fosfato. Esto se realizó sumergiendo el electrodo en solución de fosfatos 10 mM de pH 7 durante quince minutos a potencial controlado con el objeto de mantener el estado superficial, evitando así la disolución del film pasivo, luego de lo cual se enjuagó el electrodo con agua Mili-Q y se tomaron espectros en solución de KOH libre de fosfato. Dado que la pasivación se realizó a 0,85 V a pH 12 (aprox.), la

adsorción se realizó a 1,15 V a pH 7, considerando un corrimiento en el potencial de 0,06 V por unidad de pH, que corresponde a la misma distribución de potencial en el film pasivo.

La Figura 4.6 muestra los espectros obtenidos en solución de KOH 0,056 M luego de pasivar el electrodo en KOH y preadsorber los fosfatos a 1,20 V durante 15 minutos. Se utilizó como espectro de referencia el adquirido a 0,90 V. A este potencial la superficie del óxido está formada totalmente por sitios Fe(III)



**Figura 4.6. SNIFTIRS de hierro pasivo con fosfatos preadsorbidos. Espectros SNIFTIRS de hierro pasivo en solución de KOH 0,056 M luego de pasivar el**



**electrodo en KOH y preadsorber los fosfatos según método. El espectro de referencia fue tomado a 0,90 V.**

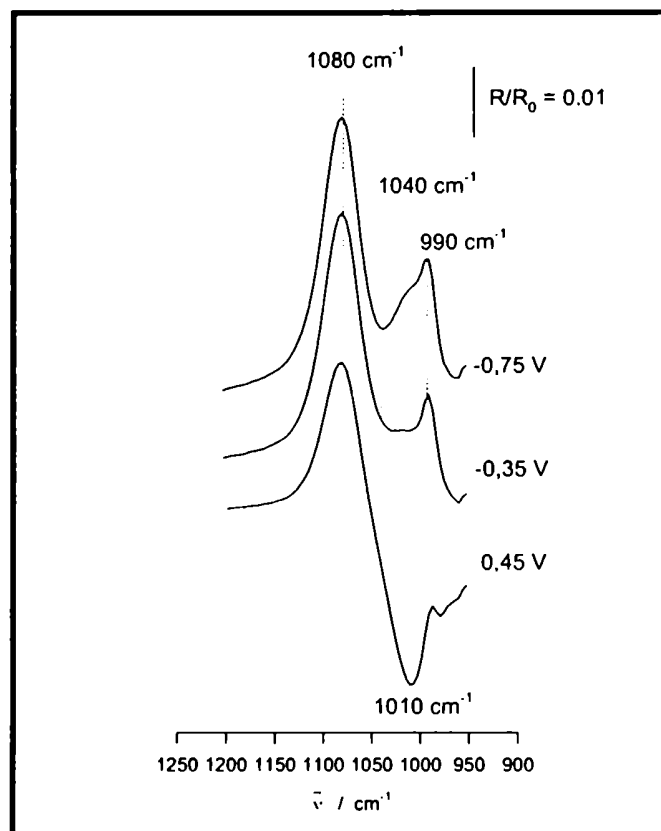
Es interesante señalar, en este caso, se observan tanto bandas con polarización *s* como *p* (Figura 4.6). Las señales obtenidas con polarización *s* son mucho más débiles que las correspondientes a polarización *p*. La detección de bandas con polarización *s* en metales a menudo se la asocia con especies en solución.

Para mayor claridad, en la (Figura 4.7) se presentan, en una escala ampliada, tres espectros tomados a 0,45 V, -0,35 V y -0,75 V. Se observan bandas positivas a 1080  $\text{cm}^{-1}$  y a 990  $\text{cm}^{-1}$  y una banda negativa a 1010-1006  $\text{cm}^{-1}$  visible hasta 0,05 V. A partir de este potencial aparece un hombro a esa frecuencia que aparentemente se va corriendo con el potencial hacia 1040  $\text{cm}^{-1}$ , aunque no es del todo seguro que se trate de una banda negativa ya que no se observa un comportamiento claramente bipolar, es decir que se distinguen bandas negativas y positivas. Este desplazamiento sugiere un proceso que se encuentra parcialmente oculto por las bandas más intensas ya que el potencial de referencia tomado es extremo (0,90 V) y los cambios observados corresponden a todo el proceso reductivo y se encuentran muy influenciados por el estado existente a 0,90 V.

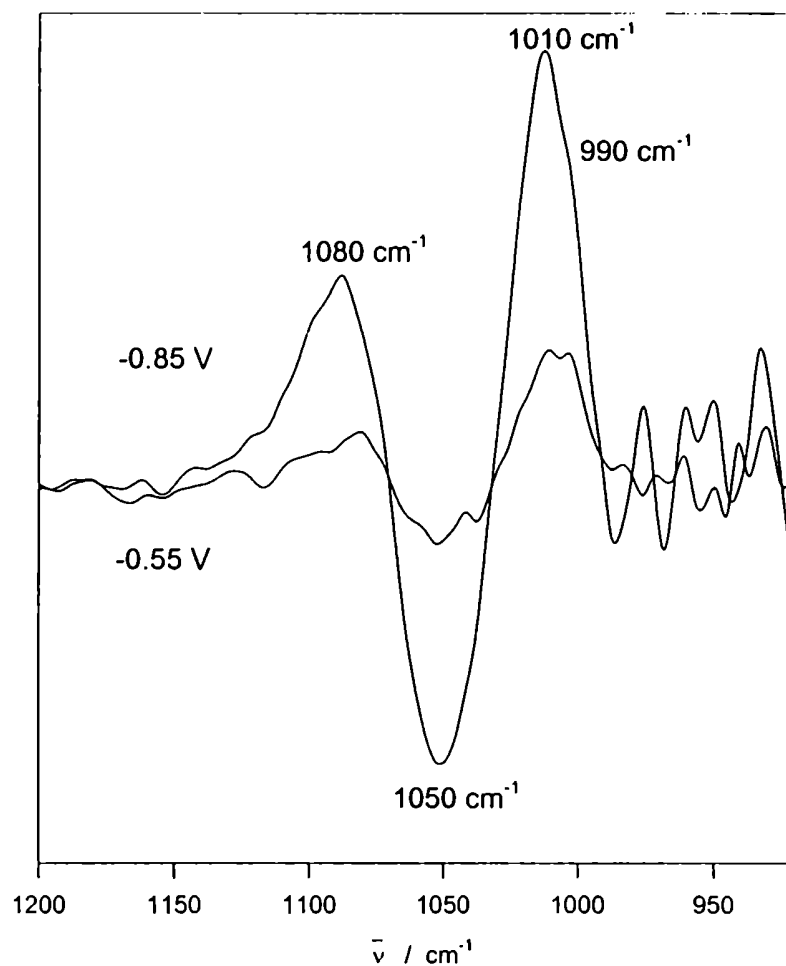
A -0,35 V se observa una región plana entre 1000 y 1050  $\text{cm}^{-1}$ . Este potencial, además, coincide con el inicio del aumento en la concentración de sitios Fe(II) al aumentar el potencial en sentido negativo (Figura 3.9) por lo que, si se utiliza -0,35 V

como potencial de referencia en el calculo de los espectros SNIFTIRS (*Subtractively Normalized Interfacial Fourier Transform InfraRed Spectroscopy*) se puede obtener información más detallada de los procesos relacionados con el desplazamiento aparente observado.

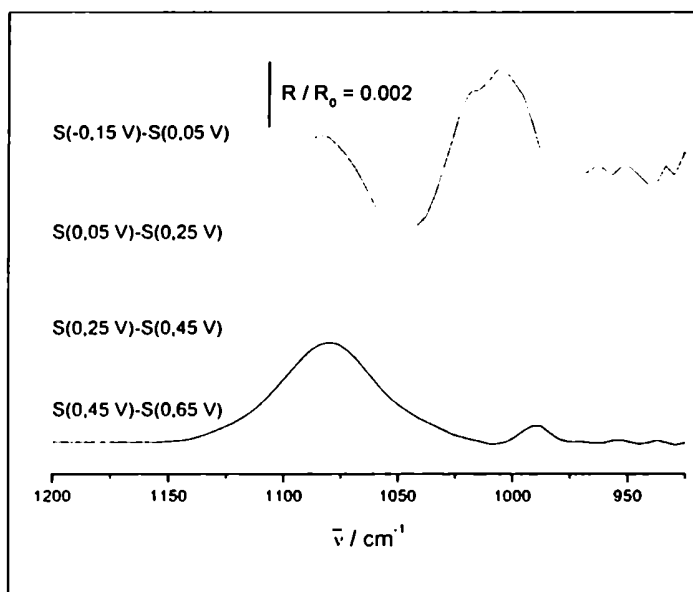
En la Figura 4.8 se presentan los espectros correspondientes al potencial del máximo de capacidad en la curva C vs E ( $-0,85$  V) y al potencial donde la concentración de  $[\text{Fe(II)}]$  iguala al de  $[\text{Fe(III)}]$  ( $-0,55$ ) calculados utilizando como espectro de referencia el adquirido a  $-0,35$  V. Los espectros presentan un comportamiento claramente bipolar con bandas positivas y negativas. El espectro a  $-0,85$  V presenta bandas más intensas y definidas que el de  $-0,55$  V que presenta bandas similares aunque más ruidosas: dos bandas positivas a  $\sim 1080\text{ cm}^{-1}$  y  $1010\text{ cm}^{-1}$  con un hombro (débil) a  $990\text{ cm}^{-1}$  y una única banda negativa a  $1050\text{ cm}^{-1}$ . Cuando se calculan los espectros diferencia entre espectros adquiridos a potenciales sucesivos, se observan características similares (Figura 4.9 y Figura 4.10). Es interesante notar que en el espectro diferencia obtenido al restar el espectro adquirido a  $0,45$  V con el adquirido a  $0,65$  V sólo se detecta una banda intensa positiva centrada en  $1010\text{ cm}^{-1}$  y otra débil también positiva a  $990\text{ cm}^{-1}$  y no se detecta la banda centrada a  $1050\text{ cm}^{-1}$  observada en los demás espectros. Esto estaría indicando un proceso que sucede sólo a los potenciales más positivos.



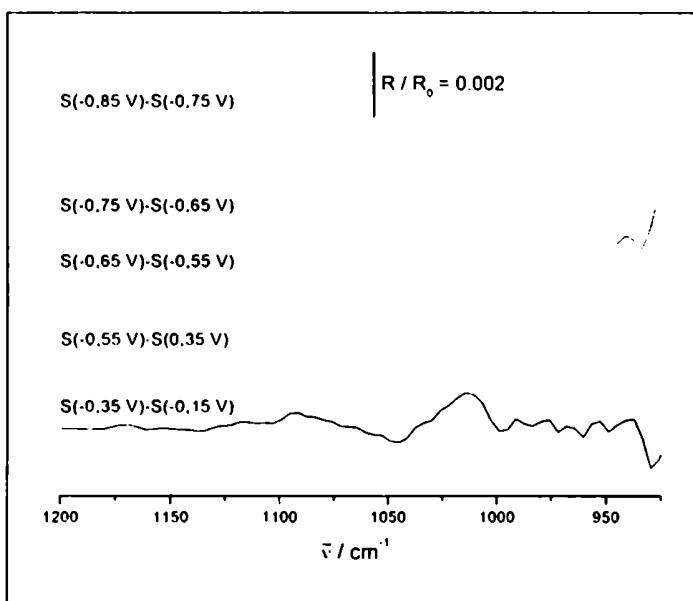
**Figura 4.7.** Cambio en la posición de las bandas. Polarización p. Detalle mostrando el corrimiento de las bandas en los espectros SNIFTIRS (*Subtracted Normalized Interfacial Fourier Transform InfraRed Spectroscopy*) con fosfatos preadsorbidos sobre hierro pasivo.



**Figura 4.8. Espectros SNIFTIRS de hierro pasivo con fosfatos preadsorbidos.**  
**Espectros SNIFTIRS de hierro pasivo en solución de KOH 0,056 M luego de**  
**pasivar el electrodo en KOH y preadsorber los fosfatos según método. El**  
**espectro de referencia fue tomado a  $-0,35 \text{ V}$ .**



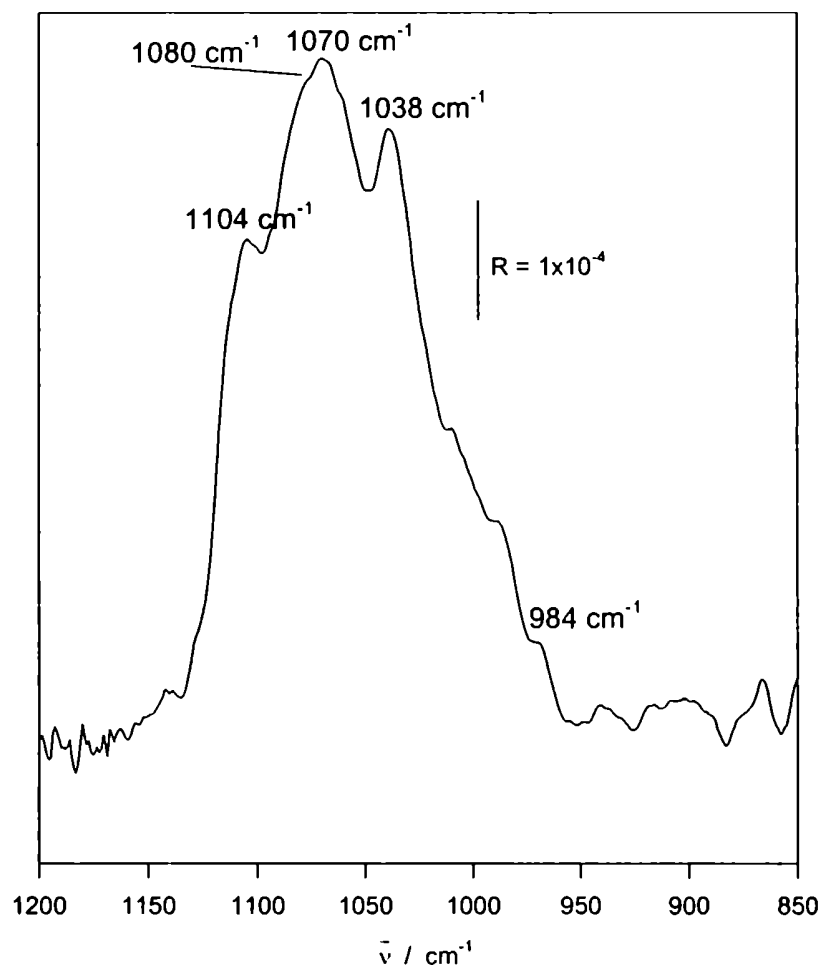
**Figura 4.9. Espectros SNIPTIRS de hierro pasivo con fosfatos preadsorbidos (polarización p). Espectros diferencia entre potenciales sucesivos.**



**Figura 4.10. Espectros SNIPTIRS de hierro pasivo con fosfatos preadsorbidos (polarización p). Espectros diferencia entre potenciales sucesivos.**

A fin de ayudar en la interpretación de las bandas observadas se realizaron espectros IR de absorción-reflexión (IRRAS) ex situ. En la Figura 4.11 se presenta el espectro IRRAS de fosfatos preadsorbidos según el procedimiento descrito anteriormente, y luego de un paso de reducción de 25 minutos a  $-0,55$  V en KOH  $0,056$  M. Como espectro de referencia se utilizó el adquirido sobre la superficie de hierro pasivo antes de la adsorción de fosfato.

El espectro presenta bandas en forma de picos a  $1080\sim1070$   $\text{cm}^{-1}$  y  $1038$   $\text{cm}^{-1}$  y como hombros a  $1104$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $1010$   $\text{cm}^{-1}$  y  $984$   $\text{cm}^{-1}$ . Las bandas a  $1080\sim1070$  y  $984$   $\text{cm}^{-1}$  podrían corresponder a  $\text{HPO}_4^{-2}$  adsorbido mientras que las de  $1104$ ,  $1010$  y  $1038$   $\text{cm}^{-1}$  a  $\text{PO}_4^{-3}$  mono y bidentado. De ser así las bandas de  $\text{HPO}_4^{-2}$  adsorbido estarían en la misma posición que las correspondientes a esta especie en solución.



**Figura 4.11. Espectro FT-IRRAS (ex-situ) de fosfatos preadsorbidos luego de un paso de reducción de 25 minutos a  $-0,55 \text{ V}$  en  $\text{KOH } 0,056 \text{ M}$ , como espectro referencia se utilizó el adquirido sobre la superficie de hierro pasivo antes de la adsorción de fosfatos.**

### 4.3 EQCM

#### 4.3.1 Adsorción de fosfato

Se estudió la adsorción de fosfatos a pH 7 mediante un experimento con microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (EQCM) en el cual se utilizó un cristal recubierto de Fe (100 nm de espesor) pasivado en KOH según el método descrito anteriormente y al que se le adicionó solución de fosfato a pH 7 mientras se controlaba el potencial (1,15 V), registrándose el cambio en la frecuencia de producido (160 MHz). Utilizando la ecuación de Sauerbrey<sup>9</sup> este valor puede expresarse como masa:

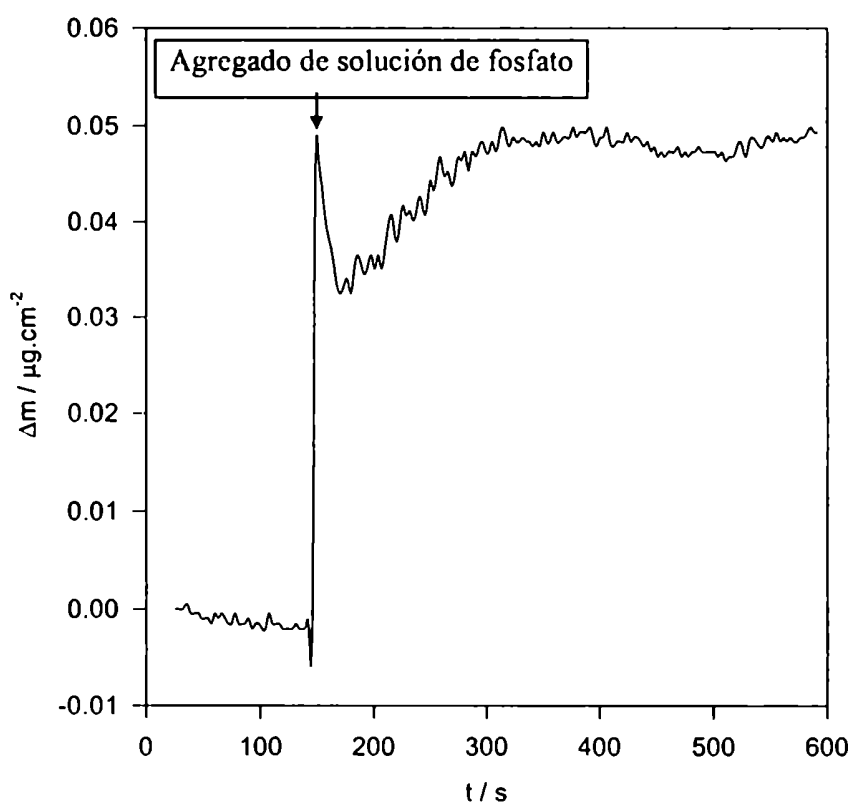
$$\Delta f = - \frac{2 f_0^2}{\mu_Q \rho_Q} \frac{\Delta m}{A}$$

A fin de calcular la cantidad de fosfatos adsorbidos por unidad de área se deberá primero estimar el área de la superficie piezoeléctricamente activa del cristal. En este caso no es adecuado utilizar el área geométrica (0,38 cm<sup>2</sup>) ya que la superficie del cristal es rugosa y de esa forma el valor del área real estaría siendo subestimado. A fin de subsanar este inconveniente, se obtuvo una estimación del área superficial mediante AFM de alrededor de 0,5 +/- 0,1 cm<sup>2</sup>. Este valor proviene del promedio de las áreas obtenidas a partir de 16 imágenes de AFM tomadas en diferentes sectores de la superficie metalizada del cristal y para barridos desde 0,1 y hasta 50 μm. El programa de análisis de imágenes calcula el área correspondiente a cada punto en la



imagen duplicando el área del triángulo que lo conecta con los dos puntos más cercanos. El área rectangular resultante se suma para cada punto en la imagen.

El cambio de masa resultante luego del agregado de la solución de fosfato fue de  $0,047 \mu\text{g cm}^{-2}$ , manteniéndose estable aún luego de sucesivos agregados de solución de fosfato.



**Figura 4.12. EQCM: Adsorción de fosfato sobre hierro pasivo a potencial controlado. Solución de trabajo:  $\text{NaClO}_4$  0.5M. Potencial:  $E = 1.150\text{V}$  (NHE). Agregado de solución de fosfato a los 150 s. Concentración de fosfato después del agregado: 0.033M.**

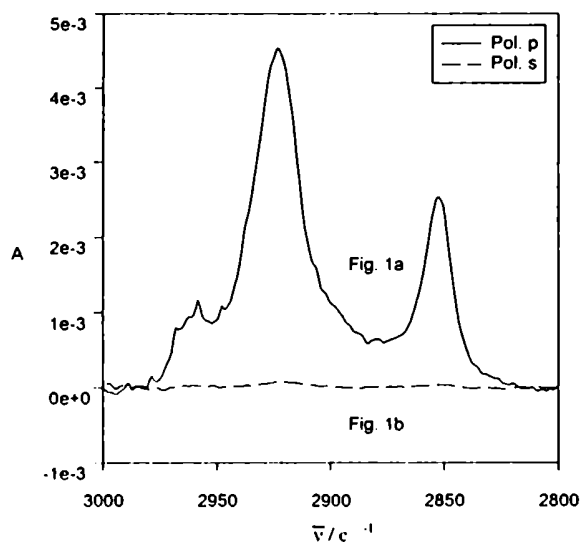
- 
- <sup>1</sup> "Infra-red study of phosphate adsorption on Goethite", Roger J. Atkinsons, Roger L. Parfitt y Roger St. C. Smart, Proc. Soil Sci. Soc. Am. 1975, 39, 837.
- <sup>2</sup> "Protonation of Phosphate on the Surface of Goethite As Studied by CIR-FTIR and Electrophoretic Mobility" M. Isabel Tejedor-Tejedor y Marc A. Anderson, Langmuir 1990, 6, 602-611.
- <sup>3</sup> "Structure and Bonding of Orthophosphate Ions at the Iron Oxide-Aqueous Interface" P. Persson, N. Nilsson y S. Sjöberg, Journal of Colloid and Interface Science 177, 263-275 (1996).
- <sup>4</sup> "In-situ infrared spectroscopic study of the anodic oxide film on iron in alkaline solutions" A. Bewick, M. Kalaji y G. Larramona. J. Electroanal Chem., 318 (1991) 207-221.
- <sup>5</sup> "Adsorption of Borate ions on Passive Iron an In-Situ SNIFTIRS-FTIRRAS Study", B. R. Scharifker, M. A. Habib, J. L. Carbajal y J. O'M. Bockris, Surface Science 173 (1986) 97-105.
- <sup>6</sup> "Vibrational Spectroscopy at the Electrochemical Interface" T. Iwasita, F. C. Nart, A. Rodes, E. Pastor y M. Weber, Electrochimica Acta, vol. 40, No 1, pp. 53-59, 1995.
- <sup>7</sup> "In situ FTIR Study on the Adsorption of Phosphate Species on Well Ordered Platinum (111) Single Cristal Surfaces" F. C. Nart, T. Iwasita y M. Weber, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 97 (1993) no. 4, 737-738.
- <sup>8</sup> "On the adsorption of H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> on Platinum: An In-situ FT-ir study" F. C. Nart, T. Iwasita, Electrochimica Acta, 37, 385-391, 1992.
- <sup>9</sup> G. Sauerbrey, Z. Phys. 155, 1957 (1959).

## ***CAPÍTULO 5. FTIR de ángulo rasante (FT-IRRAS)***

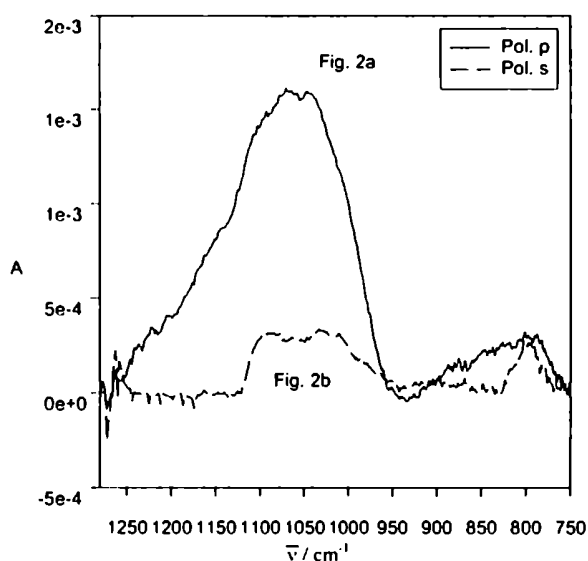
### **5.1 Acido Octadecilfosfónico (OPA)**

Se estudió la adsorción de OPA sobre hierro pasivo a diferentes tiempos de adsorción a partir de soluciones de concentraciones diferentes mediante espectroscopía IR de absorción-reflexión por transformada de Fourier (FT-IRRAS o simplemente IRRAS). La Figura 5.1 presenta el espectro IRRAS de la región de estiramiento C-H de OPA adsorbido sobre hierro pasivo, obtenido tanto con polarización p como s. Con polarización s no se detectan bandas de absorción mientras que con polarización p es posible obtener el espectro de los diferentes modos vibracionales de estiramiento C-H. En la región del grupo fosfónico (Figura 5.2) la señal con polarización s es varias veces menos intensa que la obtenida mediante polarización p. La aparición de estas bandas al utilizar polarización s no permiten descontar el fondo tomando el espectro con esta polarización como tal. Para la toma de los espectros se empleó polarización p, que proporciona señales intensas, y una chapa de hierro pasivo limpia para la toma del espectro del fondo.

Las Figuras 5.3 a 5.8 muestran los espectros IRRAS para tres concentraciones estudiadas en las regiones de estiramiento de la cadena alquílica ( $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ ) y en la región del fosfonato ( $1280\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ ).

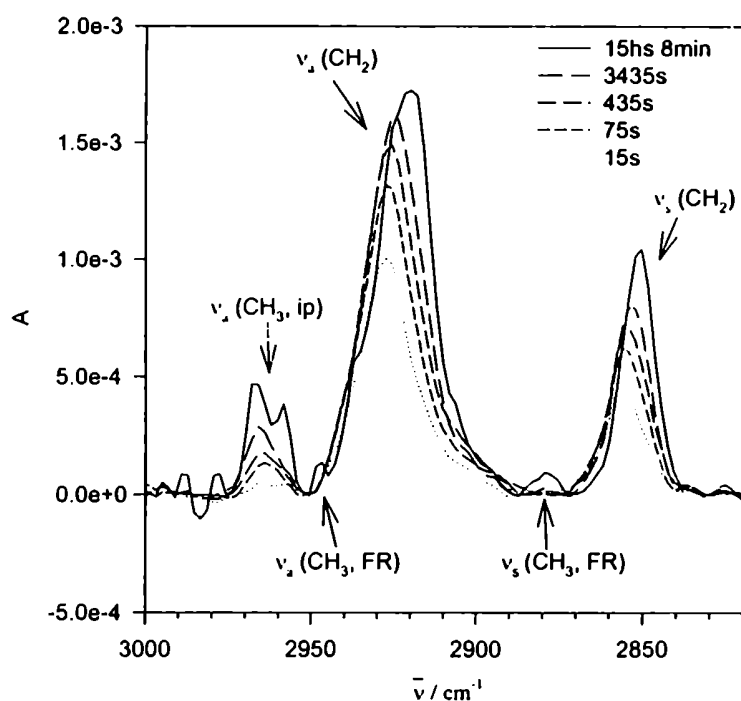


**Figura 5.1. Espectro IRRAS. Acido octadecilfosfónico (OPA) adsorbido sobre hierro pasivo con polarización p (—) y s (---) . Región estiramiento C-H.**

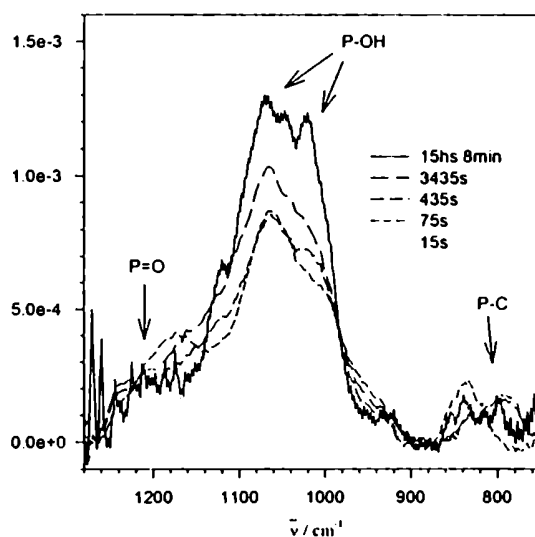


**Figura 5.2. Espectro IRRAS. Acido octadecilfosfónico (OPA) adsorbido sobre hierro pasivo con polarización p (—) y s (---) . Región grupo fosfónico.**

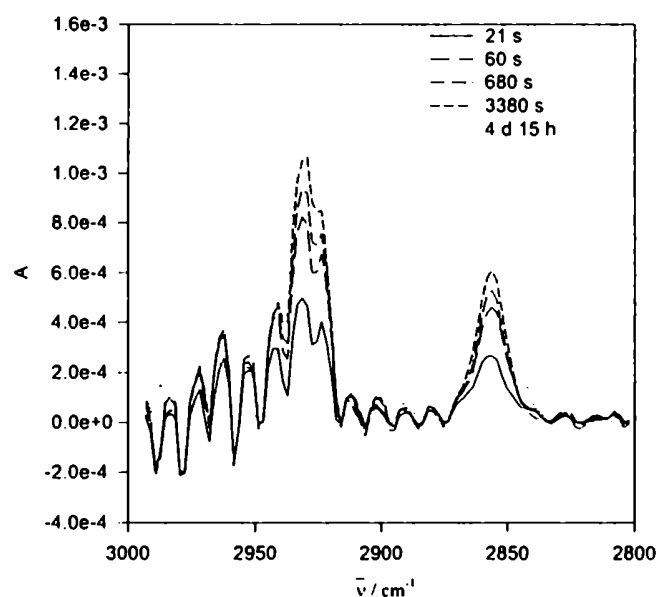
En las Figuras 5.3 y 5.4, correspondientes a la solución de OPA 1 mM en etanol, se presenta la asignación de las bandas detectadas.



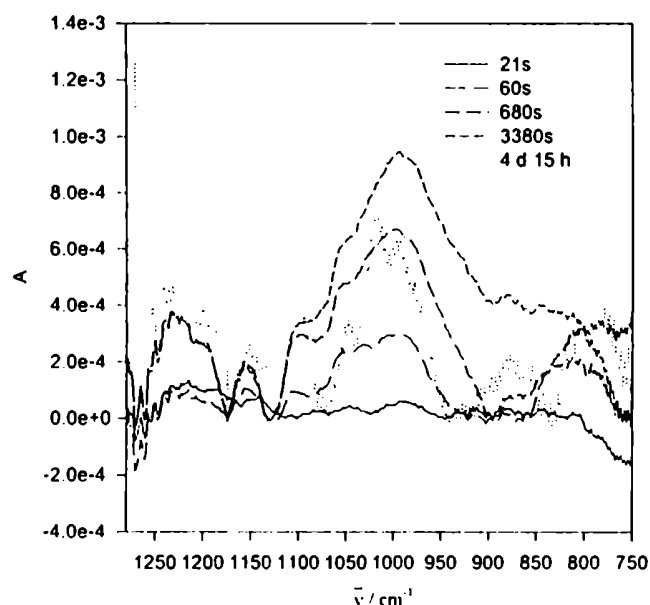
**Figura 5.3. Espectro IRRAS. Acido octadecilfosfónico (1,5 mM) adsorbido sobre hierro pasivo a diferentes tiempos. Región estiramiento C-H. La abreviatura *FR* corresponde a la interacción resonante de Fermi, *ip* a la vibración en el plano, *a* corresponde a modo antisimétrico y *s* a modo simétrico.**



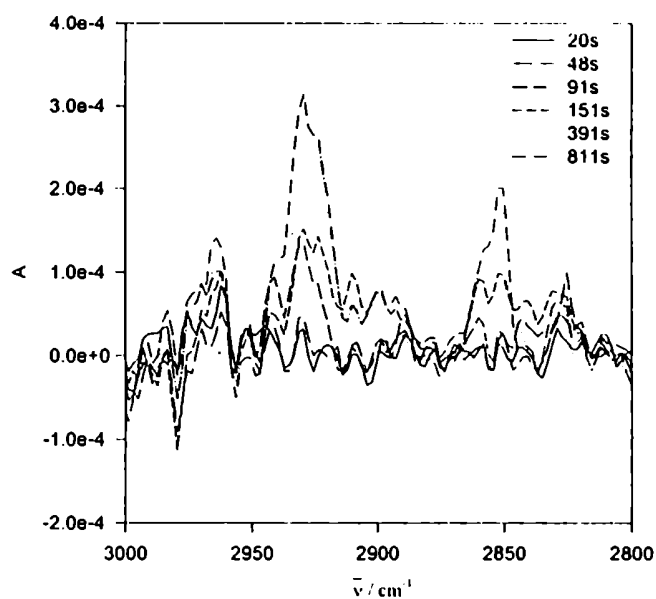
**Figura 5.4. Espectro IRRAS. Acido octadecilfosfónico (1 mM) adsorbido sobre hierro pasivo a diferentes tiempos. Región grupo fosfónico.**



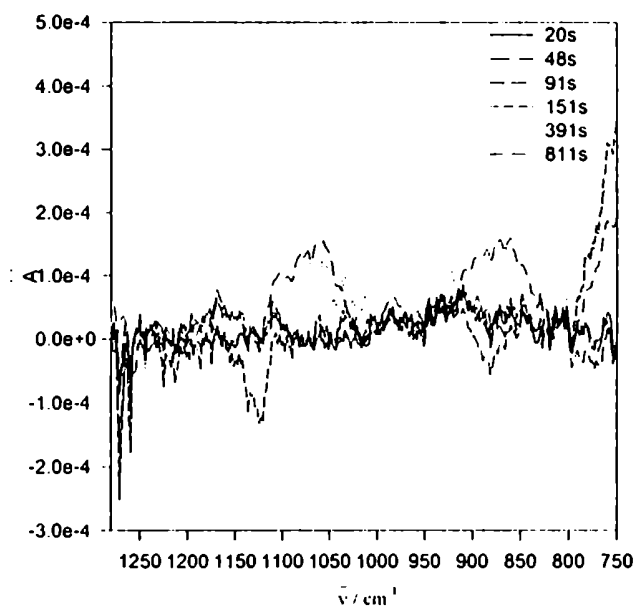
**Figura 5.5. Espectro IRRAS. Acido octadecilfosfónico (6  $\mu\text{M}$ ) adsorbido sobre hierro pasivo a diferentes tiempos. Región estiramiento C-H.**



**Figura 5.6. Espectro IRRAS. Acido octadecilfosfónico (6  $\mu\text{M}$ ) adsorbido sobre hierro pasivo a diferentes tiempos. Región grupo fosfónico.**



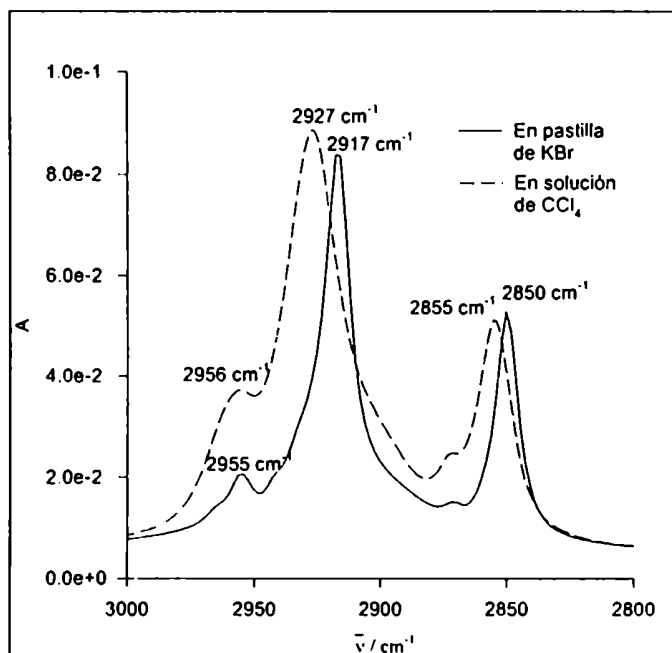
**Figura 5.7. Espectro IRRAS. Acido octadecilfosfónico (0,1  $\mu\text{M}$ ) adsorbido sobre hierro pasivo a diferentes tiempos. Región estiramiento C-II.**



**Figura 5.8. Espectro IRRAS. Acido octadecilfosfónico (0,1  $\mu\text{M}$ ) adsorbido sobre hierro pasivo a diferentes tiempos. Región grupo fosfónico.**

En todas las concentraciones estudiadas la intensidad de las bandas tanto de la cadena alquílica como del grupo fosfonato aumenta con el tiempo de adsorción evidenciando un mayor cubrimiento de la superficie. La posición de las bandas de estiramiento de  $\text{CH}_2$  también se ve afectada por el tiempo de adsorción, desplazándose hacia valores menores de número de onda. Esto puede relacionarse con el reordenamiento de las moléculas adsorbidas desde una situación similar a un líquido en el caso de cubrimientos bajos de la superficie hacia un estado similar a un sólido al aumentar el grado de cubrimiento superficial<sup>1,2</sup>.

A fin clarificar este último punto y establecer el rango de frecuencias para los diferentes modos vibracionales, se registraron los espectros de OPA en pastilla de KBr (estado sólido) y en solución de  $\text{CCl}_4$  (estado líquido) respectivamente (Figura 5.9):



**Figura 5.9. Espectros de FTIR por transmisión. Comparación entre los espectros de OPA en solución de  $\text{CCl}_4$  y en pastilla de KBr. Región de estiramiento de C-H.**



Al comparar ambos espectros se observa que las bandas de  $\text{CH}_2$  en el caso de la pastilla de KBr se encuentran centradas a valores menores de número de onda que en el caso de la solución.

En la Tabla 5.1 se presenta la posición de las diferentes bandas en la región de estiramiento de la cadena alquílica del OPA, tanto para el caso de adsorción sobre hierro pasivo como en pastilla de KBr y en solución de  $\text{CCl}_4$ .

Se observa que para tiempos de adsorción bajos, es decir bajo grado de cubrimiento, la posición de las bandas es similar a la observada en el estado líquido (en solución de  $\text{CCl}_4$ ), mientras que para tiempos de adsorción mayores la posición de las bandas se corresponde con aquellas del estado cristalino (OPA en pastilla de KBr).

Grupo	Modo de estiramiento C-H	Estado cristalino, OPA en pastilla de KBr (cm <sup>-1</sup> )	Estado líquido, solución de OPA en CCl <sub>4</sub> . (cm <sup>-1</sup> )	OPA adsorbido en hierro pasivo (1mM, 75s) (cm <sup>-1</sup> )	OPA adsorbido en hierro pasivo (1mM, 15 hs 8 min) (cm <sup>-1</sup> )
-CH <sub>2</sub> -	v <sub>a</sub>	2917	2927	2927	2920
		2850	2855	2856	2850
CH <sub>3</sub> -	v <sub>a</sub> (ip)	~2964 <sup>a</sup>	*	2964	2967 <sup>d</sup>
	v <sub>a</sub> (op)	2955	2956	*	2858 <sup>d</sup>
	v <sub>s</sub> (FR)	~2872 <sup>b</sup>	~2872 <sup>b</sup>	2879 <sup>b</sup>	2879
	v <sub>s</sub> (FR)	~2940 <sup>c</sup>	*	*	~2937 <sup>c</sup>

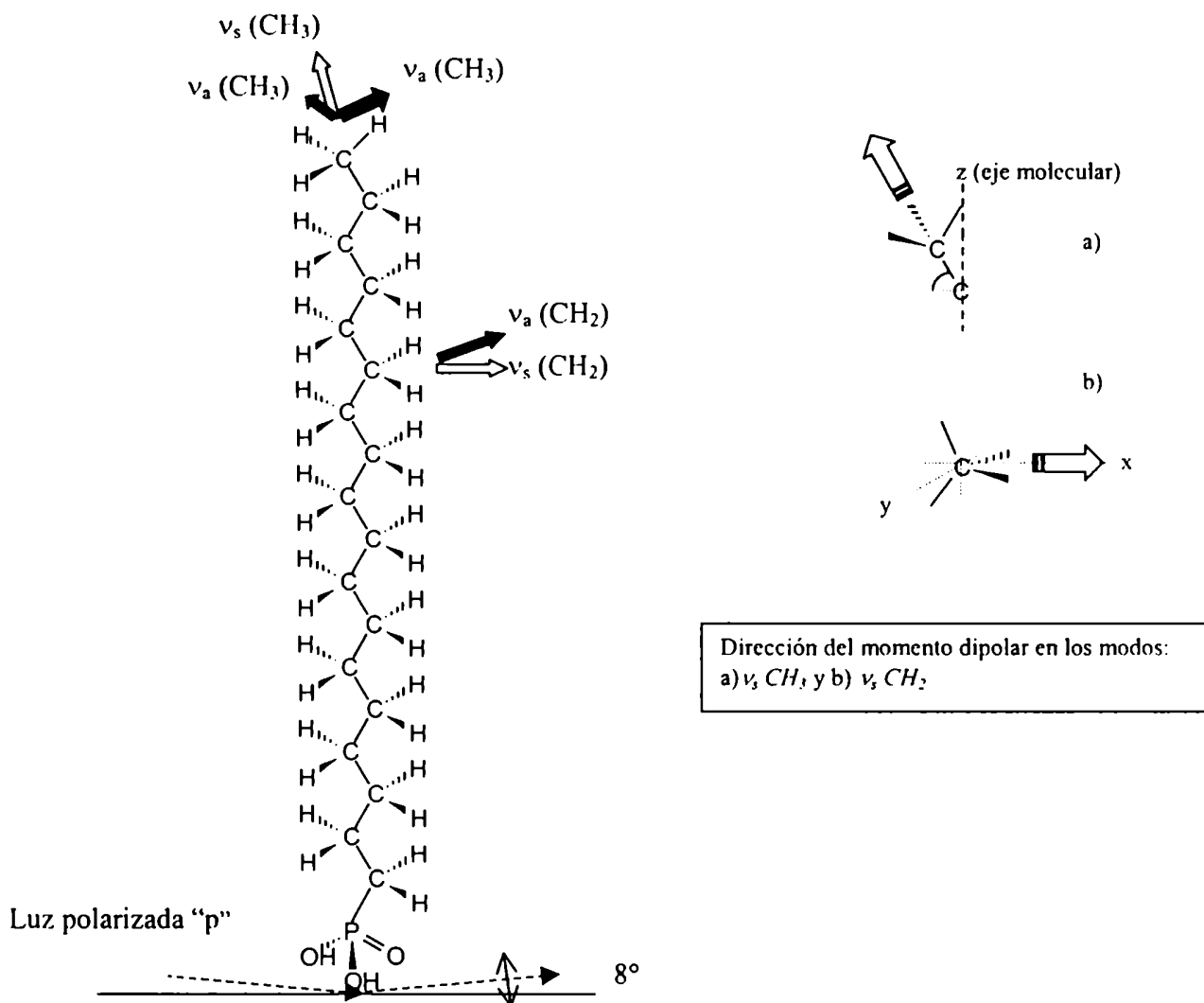
\*No se logra resolver.

<sup>a</sup>Enmascarado por la fuerte banda v<sub>a</sub>(op); podría resolverse como un hombro débil. <sup>b</sup>Muy débil. <sup>c</sup>Podría resolverse como un hombro débil sobre la banda fuerte v<sub>a</sub>(CH<sub>2</sub>). <sup>d</sup>Estas bandas parecen resolverse en el espectro pero dada la baja relación señal-ruido esto no puede asegurarse.

**Tabla 5.1. Posición de las bandas de estiramiento en la región de la cadena alquílica del OPA en estado cristalino, líquido (solución) y adsorbido sobre hierro pasivo. Las abreviaturas ya fueron explicadas en la Figura 5.3.**

La relación entre las intensidades de absorción entre las bandas correspondientes a los grupos metilenos y al grupo metilo,  $A(v_s CH_2) / A(v_s CH_3)$ , brindan información acerca de la orientación de las moléculas adsorbidas. En los espectros se observa que la intensidad de las bandas correspondientes a CH<sub>3</sub> es varias veces menor que la de las bandas de CH<sub>2</sub>. En un sistema isótropo, como en solución o en pastilla de KBr, esto

debe atribuirse a que hay 17 metilenos y sólo un metilo por molécula, mientras que en el caso de una monocapa molecular adsorbida sobre un metal, debe tenerse en cuenta, además, la orientación de las moléculas con respecto a la dirección del campo eléctrico de la radiación polarizada incidente. En la Figura 5.10 se presenta, en detalle, el esquema de una molécula de OPA adsorbida en forma perpendicular sobre una superficie, mostrando la dirección de los diferentes dipolos de transición. Mientras que, tanto los modos de estiramiento simétrico y asimétrico de los metilenos ( $\nu_s$  y  $\nu_a$  respectivamente) son paralelos a la superficie, el modo simétrico y ambos modos asimétricos del grupo metilo tienen componentes perpendiculares a la superficie. Por lo tanto, los grupos metilenos en una molécula adsorbida en forma completamente perpendicular a la superficie no interactuarán con la luz polarizada “p” y sí lo hará el grupo metilo. Para orientaciones distintas de la normal al plano de la superficie tanto los modos simétricos como asimétricos de los grupos metilenos dejarán de ser paralelos a la superficie y por lo tanto aparecerán en el espectro de ángulo rasante. La intensidad de las vibraciones de los grupos metilenos en el espectro está en relación directa con el ángulo de inclinación de la cadena alquílica con respecto a la superficie.



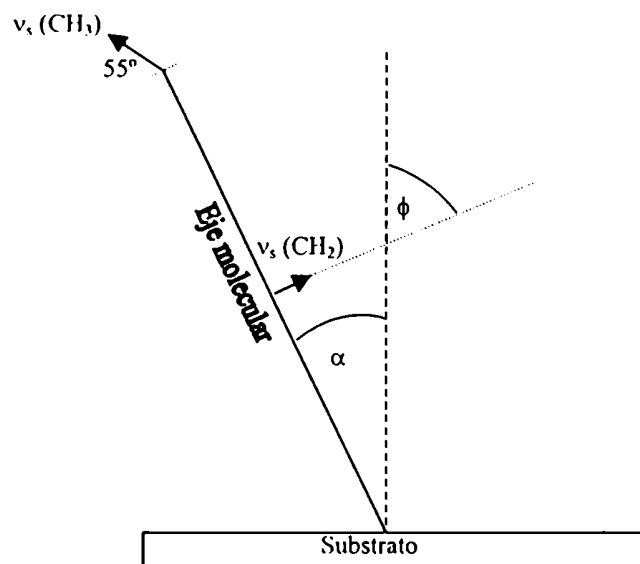
**Figura 5.10. Esquema de una molécula de OPA adsorbida en forma perpendicular sobre una superficie. Nota: la molécula se presenta protonada con fines ilustrativos, como veremos más adelante en las superficies de óxido de hierro es esperable la desprotonación del grupo fosfónico.**

En la literatura se pueden encontrar diferentes formas de calcular el ángulo de inclinación de las cadenas alquílicas adsorbidas. Allara y Nuzzo<sup>3</sup> utilizan un método basado en el cálculo del espectro de la molécula adsorbida con el cual comparan los resultados experimentales a fin de obtener la orientación molecular. Este método,

basado en principios básicos de óptica, si bien es riguroso, posee la desventaja de ser compleja su implementación, mientras que la información que aporta es comparable a la de otras aproximaciones menos rigurosas y más sencillas, que como los mismos autores admiten, son muy útiles a la hora de calcular orientaciones de filmes delgados sobre superficies. Una de estas aproximaciones es la propuesta por Ulman y otros<sup>4</sup>. Para poder aplicar este método hay que hacer una serie de suposiciones:

- La monocapa está compuesta de cadenas alquílicas totalmente extendidas y totalmente “trans”.
- El film es isotrópico en el plano del sustrato.
- Todos los momentos dipolares son uniaxialmente simétricos con respecto a la normal al sustrato.
- La fuerza de oscilación de estiramientos en los metilenos y en los metilos es igual.

Dado que el modo  $\nu_s CH_2$  es perpendicular al eje molecular, se define al ángulo entre la vibración  $\nu_s CH_2$  y la normal al sustrato como  $\phi$  ( $90^\circ \geq \phi \geq 0^\circ$ ). Por otro lado el momento dipolar de transición de  $\nu_s CH_3$  es paralelo al enlace C-CH<sub>3</sub> por lo que la inclinación del modo  $\nu_s CH_3$  con respecto a la normal es  $\approx \phi - 55^\circ$  (se toma  $55^\circ$  como aproximadamente la mitad del ángulo de enlace  $sp^3$ ,  $109,5^\circ$ ). El ángulo de inclinación de la molécula,  $\alpha$ , es igual a  $90 - \phi$ .



**Figura 5.11.** Orientación de las vibraciones de las componentes de los estiramientos simétricos de los metilenos y el metilo en una cadena alquílica adsorbida sobre una superficie.

La absorbancia debida a la componente  $E_z$  del campo eléctrico de la radiación polarizada incidente puede expresarse como:

$$A = M^2 E_z^2 \cos^2 \phi$$

donde M es el momento dipolar de la transición.

Teniendo en cuenta todas estas consideraciones se puede escribir:

$$\frac{A(\nu_s CH_2)}{A(\nu_s CH_3)} \approx \frac{nCH_2}{nCH_3} \frac{2}{3} \frac{\cos^2 \phi}{\cos^2(\phi - 55^\circ)}$$

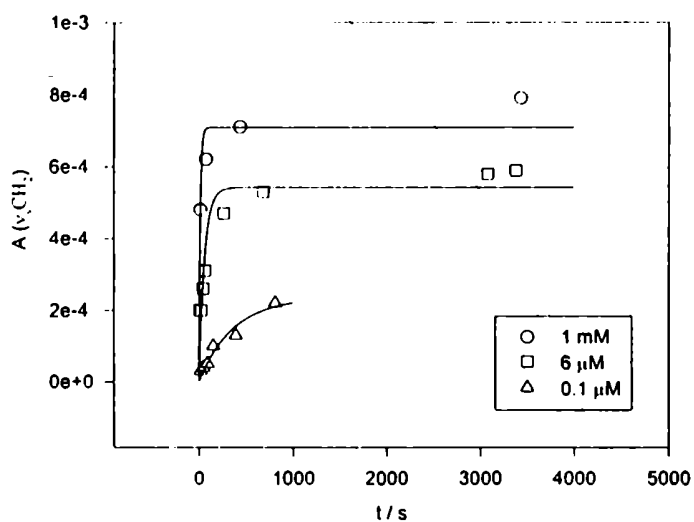
donde  $n\text{CH}_2 / m\text{CH}_3$  es la relación entre el número de metilenos y metilos y  $2/3$  es la relación entre el número de hidrógenos por metileno y por metilo.

Obteniendo la relación de intensidades  $(\nu_s \text{ CH}_2) / (\nu_s \text{ CH}_3)$  del espectro, o sea  $A_{2850}/A_{2880}$ , es posible calcular el ángulo de inclinación de las moléculas adsorbidas,  $\alpha$ , siendo éste igual a  $90-\phi$ .

En el caso correspondiente a 15 horas de adsorción en solución de OPA 1mM (Figura 5.3), y teniendo en cuenta la línea de base, se obtiene una relación  $A(\nu_s \text{ CH}_2) / A(\nu_s \text{ CH}_3) \approx 6$  a  $7$ , obteniéndose un ángulo de inclinación  $\alpha \approx 45$  a  $50^\circ$ . Este valor de inclinación estaría indicando una situación donde no se define claramente un orden molecular sino que, probablemente, haya dominios con cierta orientación y otros totalmente desordenados. Un valor similar ( $50^\circ$ ) de inclinación fue reportado por Woodward y otros<sup>5</sup> mediante mediciones de ángulo de contacto y AFM de OPA adsorbido sobre mica, sugiriendo que o bien las moléculas presentaban ese ángulo de inclinación o que las cadenas estaban significativamente desordenadas. Con respecto al grado de ordenamiento de cadenas de  $\text{C}_{18}$ , Albert y otros<sup>6</sup> estudiaron las diferentes orientaciones posibles en el sistema octadecildimetilsilano sobre silica gel mediante RMN de estado sólido, encontrando que para cubrimientos bajos ( $<2,9 \mu\text{m}^2 / \text{m}^2$ ) coexisten dominios de cadenas alquílicas ordenadas y desordenadas. A mayores cubrimientos la proporción de cadenas ordenadas aumenta. De cálculos de modelado molecular estos autores concluyen que los cuatro metilenos más cercanos al grupo silano presentan una conformación todo trans, mientras que el enlace  $\text{C}_4\text{-C}_5$  puede ser gauche, por lo tanto las cadenas de dieciocho carbonos pueden exhibir diferentes longitudes y conformaciones de cadena.

### 5.1.1 Cinética de adsorción

Los datos graficados en la Figura 5.12 corresponden a la absorbancia de la banda  $\nu_s$   $\text{CH}_2$  ( $\sim 2850 \text{ cm}^{-1}$ ). Esta banda en particular se encuentra relativamente separada de las otras, por lo que la interferencia de otros modos vibracionales es despreciable.



**Figura 5.12. Absorbancia de la banda  $\nu_s$   $\text{CH}_2$  en función del tiempo de adsorción para las diferentes concentraciones de OPA.**

Los datos fueron ajustados mediante una exponencial simple:

$$A = A_M (1 - e^{-kt})$$

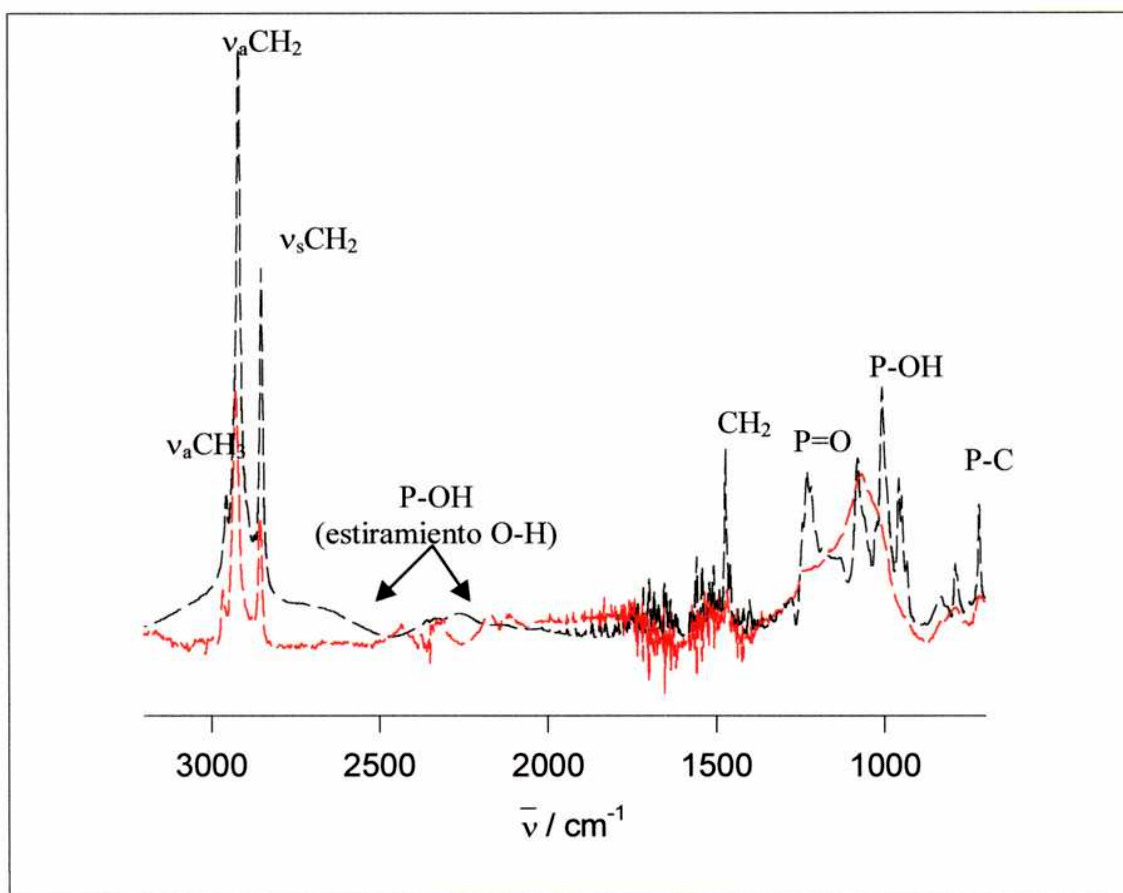
Donde  $A$  es la absorbancia de la banda  $\nu_s$   $\text{CH}_2$ ,  $A_M$  el valor máximo de absorbancia,  $k$  ( $\text{s}^{-1}$ ) es la constante cinética de adsorción de primer orden y  $t$  (s) es el tiempo de adsorción.



### 5.1.2 Región del grupo fosfonato

En la región del grupo fosfonato se observan bandas relacionadas con vibraciones de P-O, P-OH y P-C<sup>7</sup>. También en este caso, como en el de la cadena alquílica, la intensidad de las bandas aumenta con el tiempo de adsorción, pero no se observa un cambio en la posición de las bandas al aumentar el grado de cubrimiento. En esta región se observan numerosas bandas superpuestas y una relación señal a ruido que complica la interpretación del espectro, siendo esto mucho más marcado en el caso de los espectros correspondientes a bajas concentraciones de OPA.

El espectro de OPA en pastilla de KBr (Figura 5.13) presenta bandas muy anchas en la región de 2725-2525 y 2350-2080 cm<sup>-1</sup> asociadas con el estiramiento P-OH<sup>8</sup>, una banda compleja con un máximo en 1230 cm<sup>-1</sup> asociada con el estiramiento P=O<sup>9</sup> y una serie de bandas en la zona de 1100-900 cm<sup>-1</sup> relacionadas con el estiramiento P-O, características de los compuestos que presentan el grupo O=P-OH<sup>10</sup>.



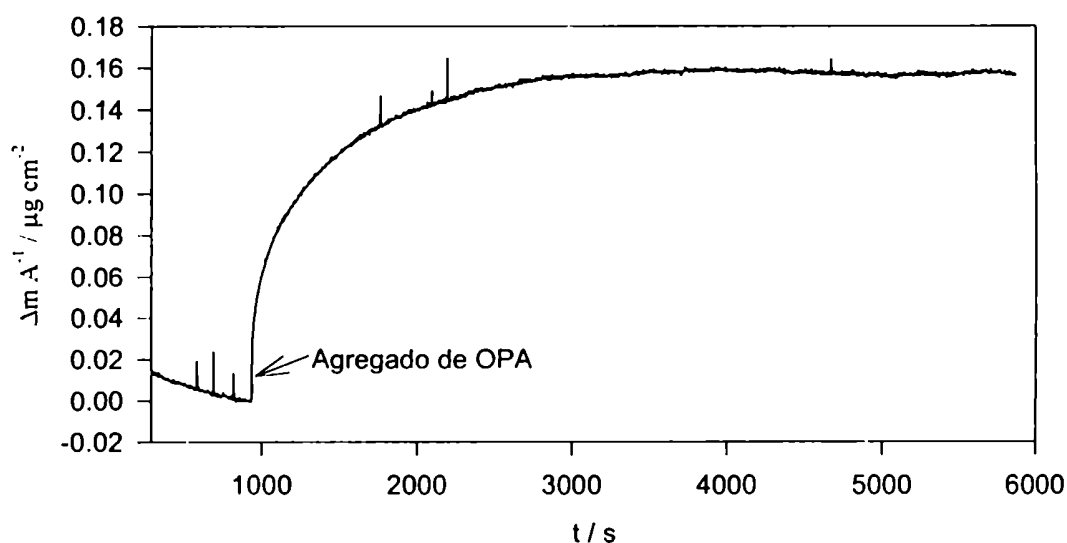
**Figura 5.13. Espectros FTIR de OPA: --- en KBr y — adsorbido sobre hierro pasivo (15 hs en solución 1 mM).**

En los espectros obtenidos luego de la adsorción OPA, se observa la desaparición de las bandas correspondientes a P-OH y a P=O y el desplazamiento hacia mayores números de onda de la región de estiramiento P-O, en la que se pierde la estructura observada en el espectro en pastilla. La desaparición de las bandas asociadas a P-OH y el corrimiento de las bandas P-O constituyen una evidencia de la formación de un complejo superficial al producirse la reacción ácido-base entre el ácido fosfónico y la superficie del óxido de hierro<sup>11</sup>. La desaparición de la banda P=O es interpretada por algunos autores<sup>12,13</sup> como una evidencia de la formación de un complejo tridentado, aunque esta suposición no está avalada por otras evidencias.

### 5.1.3 EQCM

La adsorción de OPA sobre hierro pasivo fue registrada mediante EQCM, observándose un rápido aumento de la masa luego del agregado de solución de OPA (Figura 5.14). Al cabo de 2500s la masa se estabiliza y no se evidencian cambios sustanciales durante la hora siguiente.

El incremento de masa registrado con la microbalanza equivale a  $0,16 \mu\text{g cm}^{-2}$  o  $4,8 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$  de OPA adsorbido, si se considera un área activa de  $0,5 \text{ cm}^2$  cuarzo recubierto de hierro, según lo calculado mediante AFM (ver capítulo 4, sección 4.3). Si consideramos un área superficial de  $22 \text{ \AA}^2$  por molécula de OPA adsorbida<sup>5</sup> y utilizamos las mismas suposiciones que en el caso de los fosfatos inorgánicos, es decir que existen  $\sim 1 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$  de sitios de coordinación de óxido de hierro<sup>14</sup> en la superficie, entonces la mitad de los sitios disponibles para la coordinación están ocupados. Esto puede sugerir que la coordinación se da con dos sitios de hierro en la superficie a través de un complejo bidentado.



**Figura 5.14. Adsorción de OPA sobre hierro pasivo seguida mediante EQCM. Etanol absoluto hasta donde se indica el agregado de solución 1 mM de OPA. Concentración final 0,5 mM.**

Si bien los experimentos de microbalanza de cristal de cuarzo permiten seguir la adsorción y calcular cuantas moléculas se adsorben, no es posible determinar si la masa registrada se corresponde en su totalidad a moléculas efectivamente unidas a la superficie o si existen moléculas débilmente unidas. Por otro lado en los experimentos de infrarrojo (IRRAS) al enjuagar la muestra con solvente antes de cada medición nos aseguramos de arrastrar toda molécula que no esté efectivamente unida (quemisorbida) a la superficie, aunque en este caso no podemos obtener información cuantitativa absoluta de la cantidad de OPA adsorbido.

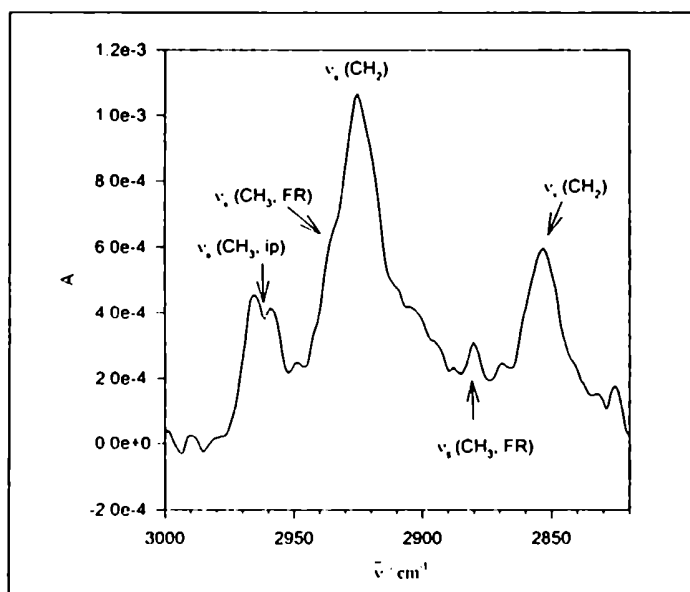
La cinética de adsorción obtenida con ambas técnicas es similar, para una concentración de 1mM luego de 2000s, aproximadamente, se alcanza saturación. Estas similitudes permiten inferir que para tiempos mayores a 2000s se obtiene una monocapa de OPA sobre hierro pasivo.

## **5.2 Adsorción de ácido dodecanfosfórico (DPA) sobre óxido de hierro**

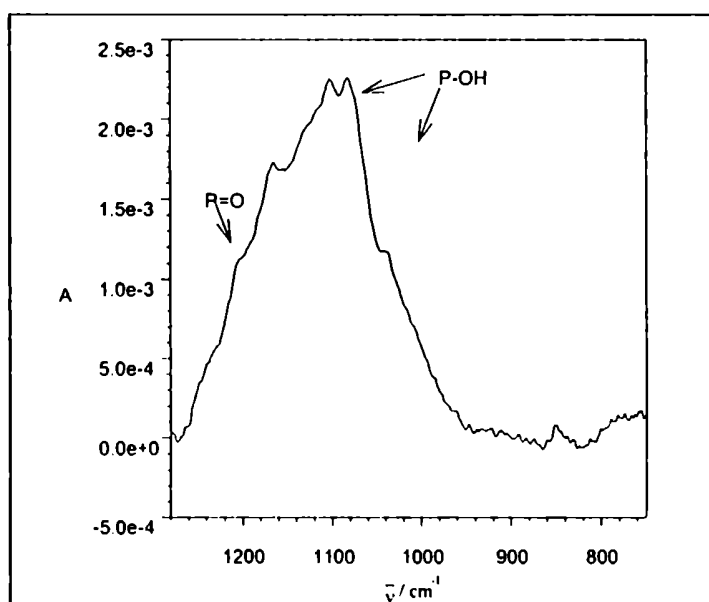
### **5.2.1 IRRAS**

La Figura 5.15 presenta la región de estiramiento de la cadena alifática de DPA adsorbido sobre hierro pasivo luego de 13 minutos en solución 1 mM de DPA. La posición de las bandas es comparable a aquellas del OPA para condiciones de concentración y tiempo de adsorción similares.

La región del grupo fosfórico (Figura 5.16) presenta una banda ancha entre 950 y 1280  $\text{cm}^{-1}$ . Algunos picos asociados al estiramiento P-O<sup>7</sup> (1040, 1080 y 1100  $\text{cm}^{-1}$ ) pueden resolverse de la envolvente de esta banda. No se observa la banda asociada con P-C debido a que el DPA es un ácido fosfórico.

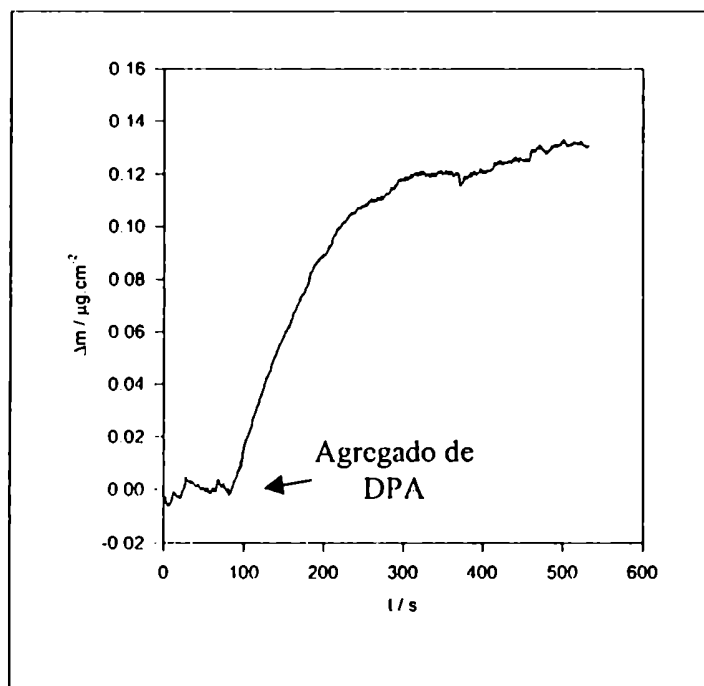


**Figura 5.15. Espectro FTIR de ángulo rasante. Acido dodecanfosfórico (1 mM) adsorbido sobre hierro pasivo durante 13 minutos. Región estiramiento C-H.**



**Figura 5.16. Espectro FTIR de ángulo rasante. Acido dodecanfosfórico (1 mM) adsorbido sobre hierro pasivo durante 13 minutos. Región estiramiento C-H.**

En este caso la relación de absorbancias  $A(\nu_s CH_2) / A(\nu_s CH_3)$  obtenida del espectro es significativamente mayor que en el caso del OPA, correspondiendo a un



**Figura 5.17. Adsorción de DPA sobre óxido de hierro (magnetita) seguida mediante EQCM. Etanol absoluto hasta donde se indica el agregado de solución 1 mM de DPA. Concentración final 0,5 mM.**

### 5.2.3 ESCA (XPS)

La adsorción de DPA sobre hierro pasivo fue seguida también utilizando los picos de XPS del fósforo correspondientes a 2s y 2p<sub>1/2</sub>. En este caso se utilizaron muestras de silicio (100) cubiertas con 100 nm de hierro y pasivadas según método. Las muestras fueron sumergidas en solución etanólica de DPA por un tiempo conocido, secadas en corriente de N<sub>2</sub> y analizadas inmediatamente. En la Figura 5.18 se presenta el espectro XPS en la región del espectro correspondiente a 2s y 2p<sub>1/2</sub> para cada tiempo de inmersión. El área bajo estos picos en función del tiempo de adsorción se presenta en la Figura 5.19.

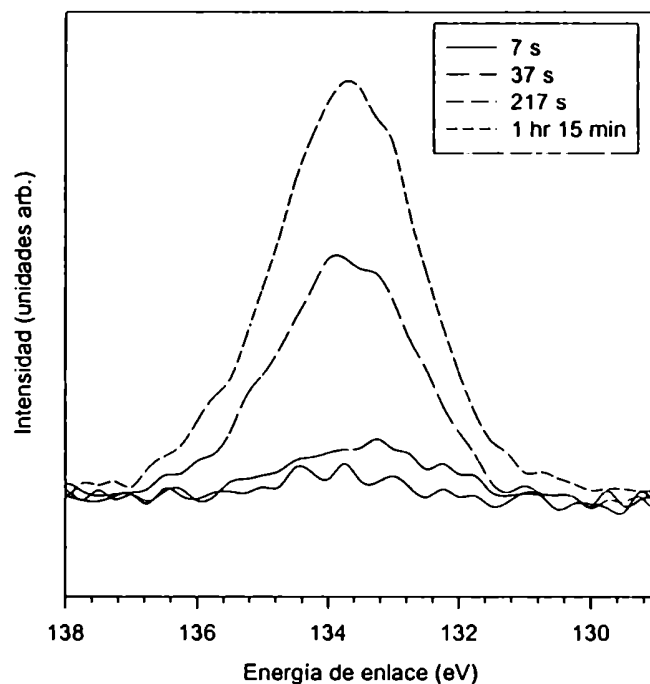
ángulo de inclinación con respecto a la normal  $\alpha \approx 38^\circ$ . En este caso el grado de orden de las cadenas alquílicas es mayor, quizás debido al menor grado de orientaciones posibles en los metilenos al ser su número menor que en el caso del OPA.

### 5.2.2 EQCM

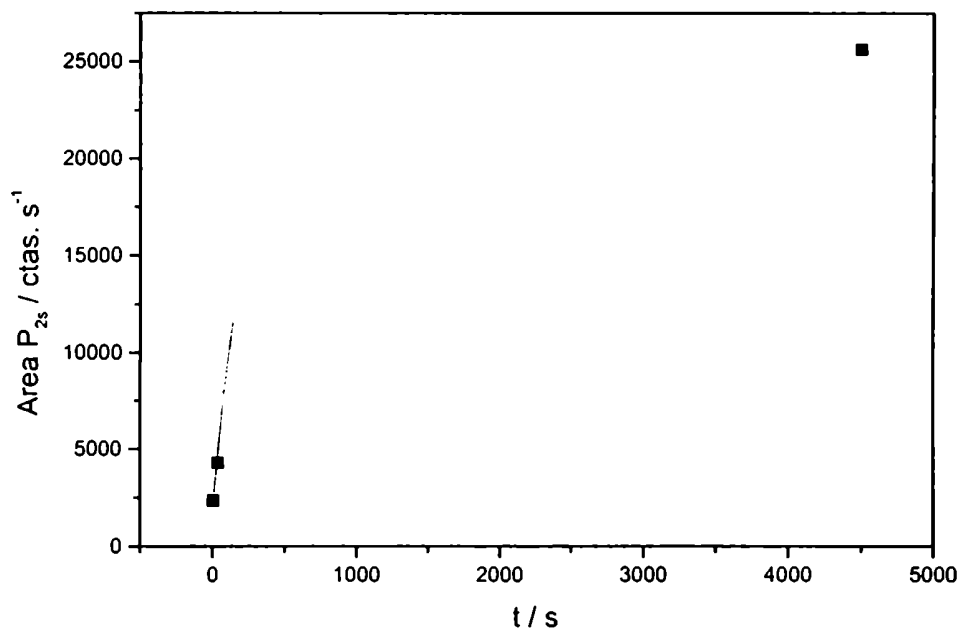
Se siguió la adsorción de DPA sobre óxido de hierro mediante microbalanza de cristal de cuarzo (QCM), a partir de una solución etanólica 1 mM de DPA. En este caso se utilizó un cristal de cuarzo recubierto de hierro y sometido a oxidación térmica en atmósfera controlada. El espectro Raman de la superficie oxidada presentaba características similares al correspondiente a la magnetita (ver capítulo de Métodos Experimentales).

En la Figura 5.17 se presentan los resultados obtenidos con la microbalanza de cristal de cuarzo. Se observa un incremento de  $0,13 \mu\text{g cm}^{-2}$  debido a la adsorción del DPA. En este caso, como en el del OPA, también se tuvo en cuenta la rugosidad, mediada con el microscopio de fuerza atómica (AFM), del cristal de cuarzo para el cálculo del área del cristal.





**Figura 5.18. Espectros XPS correspondientes a  $P_{2s}$  y  $P_{2p1/2}$  para distintos tiempos de inmersión en solución de DPA sobre hierro pasivo.**



**Figura 5.19. Area bajo el pico XPS de  $P_{2p1/2}$  en función del tiempo de adsorción de DPA sobre hierro pasivo.**

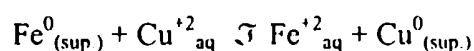
### 5.3 Medición del ángulo de contacto

Se midió el ángulo de contacto del agua con las superficies de hierro pasivo y magnetita (geológica y sintética) antes y después de la adsorción de OPA o DPA para los tiempos de adsorción mayores. En todos los casos el ángulo de contacto promedio del agua con las superficies antes de la adsorción fue de 45°. Para las muestras de hierro pasivo y magnetita sintética se observó un ángulo promedio de aproximadamente 110° luego de la adsorción de cualquiera de los dos compuestos, mientras que en el caso de la magnetita geológica el ángulo de contacto observado se encuentra entre 90 y 100°. Esta diferencia debe atribuirse a la mayor rugosidad e inhomogeneidad de las superficies de magnetita geológica, lo cual se discute en el capítulo 2 *Métodos Experimentales*.

Estos valores de ángulo de contacto del agua luego de la adsorción se deben a la adsorción de las moléculas en estudio sobre las superficies de óxido de hierro a través del grupo fosfórico o fosfónico respectivamente. De esta manera la cadena alquílica y el grupo metilo terminal quedan apuntando hacia fuera de la superficie haciéndola hidrofóbica.

### 5.4 Ensayo con solución de sulfato de cobre (CuSO<sub>4</sub>)

La presencia de poros o irregularidades en las superficies modificadas de acero o hierro, puede probarse mediante la reactividad de las mismas frente a soluciones de sulfato de cobre (CuSO<sub>4</sub>). Este sencillo test se basa en la reacción del hierro metálico con el catión cobre según:



De esta forma, si la solución que contiene cationes de cobre entra en contacto con hierro de la superficie estudiada, el cobre precipitará sobre la misma formando una capa de dicho metal e indicando la zona que se encuentra desprotegida.

Las muestras de hierro pasivo utilizadas en los diferentes estudios de adsorción fueron ensayadas con solución de sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ). Se emplearon dos soluciones de pH diferente: una neutra y otra de  $\text{pH} = 2$ . En solución neutra ninguna de las muestras analizadas se cobreó, mientras que sí lo hicieron en la solución ácida, tal como lo hacen, con ambas soluciones, las superficies de hierro pasivo sin modificar.

Esto estaría indicando que los filmes de formados por la adsorción de OPA o DPA sobre hierro pasivo son inestables en solución ácida.

---

<sup>1</sup> Snyder, R. G.; Hsu, S. L. and Krimm, S. *Spectrochimica Acta*, Part A, 1978, 34A, 395-406.

<sup>2</sup> Snyder, R. G.; Strauss H. L. and Elliger C. A., *J. Phys. Chem.* 1982, 86, 5145-5150.

<sup>3</sup> Allara, D. L.; Nuzzo, R. G.; *Langmuir* 1985, 1, 45-52 (Parte 1) y 52-66 (Parte 2)

<sup>4</sup> Tillman, N; Ulman, A.; Schildkraut J. S.; Penner, T. L.; *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 6136-6144.

<sup>5</sup> Woodward, J. T.; Ulman A. and Schwartz, D. K., *Langmuir* 1996, 12, 3626-3629.

- 
- <sup>6</sup> Albert, K.; Schmid, J.; Pfeleiderer, B. y Bayer, E., *Chemically Modified Surfaces*, H. A. Mottola (ed.), 1992 Elsevier Science Publishers.
- <sup>7</sup> Chapman, A. C. and Thirlwell, *Spectrochimica Acta* 20, 937, (1964).
- <sup>8</sup> Detoni, S. y Hadzi; *Spectrochim. Acta*, 1964, Vol. 20, 949-955.
- <sup>9</sup> Thomas, L. C. y Chittenden, R. A.; *Spectrochim. Acta*, 1964, Vol. 20, 467-487.
- <sup>10</sup> Lin-Vien, D; Colthup N. B.; Fateley, W. G. y Grasselli, J. G.; "The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules", Academic Press Inc., 1991.
- <sup>11</sup> Maegle, I.; Jachne, E.; Henke, A.; Hans-Juergen, P. A.; Bram, Ch.; Jung, Ch. y Stratmann; *Macromol. Symp.* 126, 7-24 (1997).
- <sup>12</sup> Gao, W.; Dickinson, L.; Grozinger, Ch.; Morin, F. G. y Reven, L.; *Langmuir* 1996, 12, 6429-6435.
- <sup>13</sup> Bram, Ch.; Jung, Ch. y Stratmann, M.; *Fresenius J. Anal. Chem.*, 358, (1997). (1/2): p. 108-111.
- <sup>14</sup> Formación de Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) en Medios Acuosos y Propiedades de la Interfaz Magnetita/Solución. Alberto Regazzoni, Tesis Doctoral, Buenos Aires 1984.

## ***CAPÍTULO 6 Discusión***

En este capítulo vamos a analizar comparativamente los resultados descriptos en los capítulos precedentes a fin de arribar a conclusiones.

En el presente trabajo se escogieron la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y el hierro pasivado en solución alcalina como superficies de óxido de hierro modelo a estudiar en relación a la adsorción de especies que presentan el grupo fosfato. La conductividad eléctrica que presentan estos dos materiales hace que sea posible construir con ellos los electrodos necesarios para los experimentos electroquímicos.

El eje de esta discusión, por lo tanto, se centra en la interacción óxido de hierro-fosfato (extendiéndose este último término a los grupos fosfato, fosfonato, fosfónico y fosfórico), utilizándose como moléculas de estudio el ortofosfato inorgánico, el ácido octadecilfosfónico (OPA) y el ácido dodecanfosfórico (DPA). De esta manera los fosfatos inorgánicos nos van a permitir estudiar la interacción directa del grupo fosfato con el óxido mientras que mediante los alquilfosfónico y alquilfosfórico podremos estudiar el efecto de las cadenas alquílicas una vez adsorbidas las moléculas sobre las superficies a analizar.

Analicemos primero la interacción óxido/fosfato inorgánico:

### **6.1 Fosfatos inorgánicos**

Los métodos normalmente aplicados al estudio de la adsorción de fosfatos sobre óxidos de hierro (titulación, movilidad electroforética, etc.) no brindan una información

totalmente confiable acerca de la estructura de los complejos superficiales a nivel molecular. Por otro lado la espectroscopía infrarroja ha demostrado ser una herramienta valiosa debido, principalmente, a que los fosfatos presentan bandas muy fuertes originadas en las vibraciones P-O(H) que pueden detectarse a muy bajas concentraciones en las superficies.

La gran mayoría de los estudios de espectroscopía infrarroja, relacionados con la adsorción de fosfato sobre óxidos de hierro publicados hasta la fecha, ha sido realizada en medios coloidales, principalmente partículas de Goetita ( $\alpha$ -FeOOH) ya sea in situ como ex situ. Esto se debe a la importancia que poseen las partículas de  $\alpha$ -FeOOH como reguladoras del fosfato en los medios naturales.

En el Capítulo 3 de esta tesis se presentan por primera vez resultados de espectroscopía infrarroja de adsorción de fosfatos sobre superficies planas de óxido de hierro en los que se controla, además, el potencial de las mismas regulando así relación Fe(II)/Fe(III) en la superficie. Como ya se explicó en el Capítulo experimental la técnica empleada es conocida como SNIFTIRS (*Subtractively Normalized Interfacial Fourier Transform InfraRed Spectroscopy*) y se basa en la sustracción entre dos espectros, uno de referencia y otro de muestra, obtenidos a diferentes potenciales de electrodo a fin de obtener información acerca de cambios estructurales producidos al variar el potencial de la superficie de un electrodo en contacto con una solución.

Antes de seguir avanzando conviene recordar que, dado que la técnica SNIFTIRS (*Subtractively Normalized Interfacial Fourier Transform InfraRed Spectroscopy*) es sustractiva, pueden aparecer bandas negativas y positivas. Según la representación de

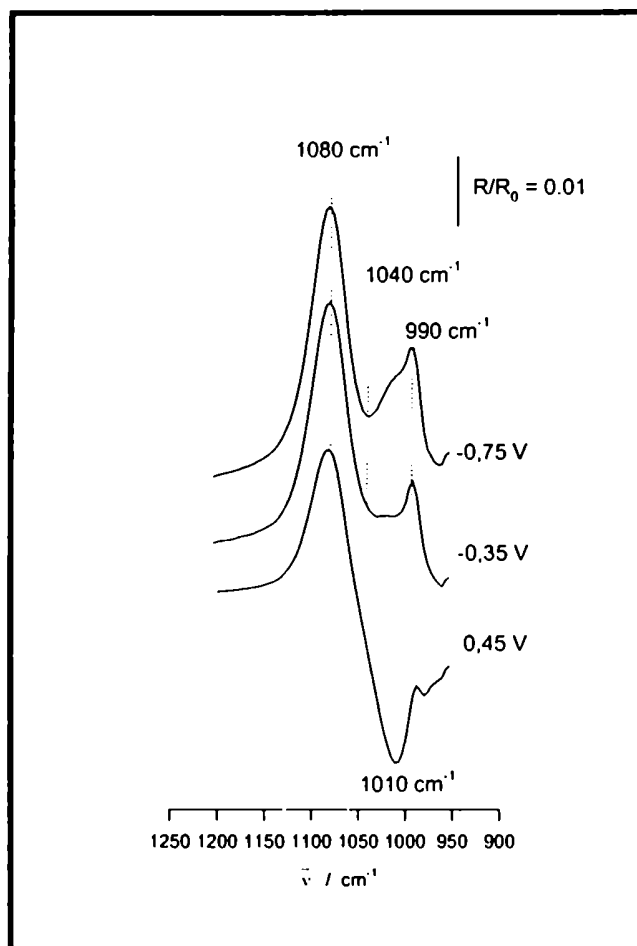
los espectros aquí utilizada (reflectancia al potencial de muestra / reflectancia al potencial de referencia,  $R/R_0$ ) las bandas positivas corresponden a vibraciones de especies cuya concentración es menor en el potencial de muestra que en el potencial de referencia y viceversa para las bandas negativas.

Esta técnica ha sido empleada con anterioridad en el estudio de la adsorción de fosfatos pero siempre sobre metales nobles (oro y platino) a diferencia de los estudios presentados en esta tesis que fueron realizados sobre óxidos de hierro.

En los espectros SNIFTIRS (*Subtractively Normalized Interfacial Fourier Transform InfraRed Spectroscopy*) presentados en el Capítulo 3 se observan bandas tanto con polarización *s* y *p*. La detección de bandas con polarización *s* es a menudo asociada con especies en solución, aunque esto no es necesariamente cierto en todos los casos ya que, debido al bajo ángulo de incidencia ( $60^\circ$  antes de incidir en la ventana) del haz IR utilizado, la componente *s* puede no anularse totalmente al reflejarse en la superficie del electrodo.

Utilizando como potencial de referencia 0,90 V (potencial de pasivación del hierro en medio básico) para el cálculo de los espectros se observan bandas positivas a  $1080\text{ cm}^{-1}$  y a  $990\text{ cm}^{-1}$  y una banda negativa a  $1010\text{--}1006\text{ cm}^{-1}$  visible hasta 0,50 V. A partir de este potencial aparece un hombro a esa frecuencia (Figura 6.1). A medida que el potencial se va haciendo más negativo y se acerca al potencial del máximo de las curvas de capacidad vs potencial presentadas en el Capítulo 3, se observan cambios en la región entre  $1010\text{--}1060\text{ cm}^{-1}$ . Estos cambios en los espectros sugieren la existencia de una banda negativa oculta por las señales de mucha más intensas de las bandas a  $1080$  y

990  $\text{cm}^{-1}$ . La razón por la cual esta señal queda oculta podría deberse a que el espectro de referencia utilizado para el cálculo de los espectros corresponde a un potencial muy positivo (0,90 V), por lo que los cambios observados reflejarían todo el proceso reductivo y se encuentran muy influenciados por el estado existente a 0,90 V.

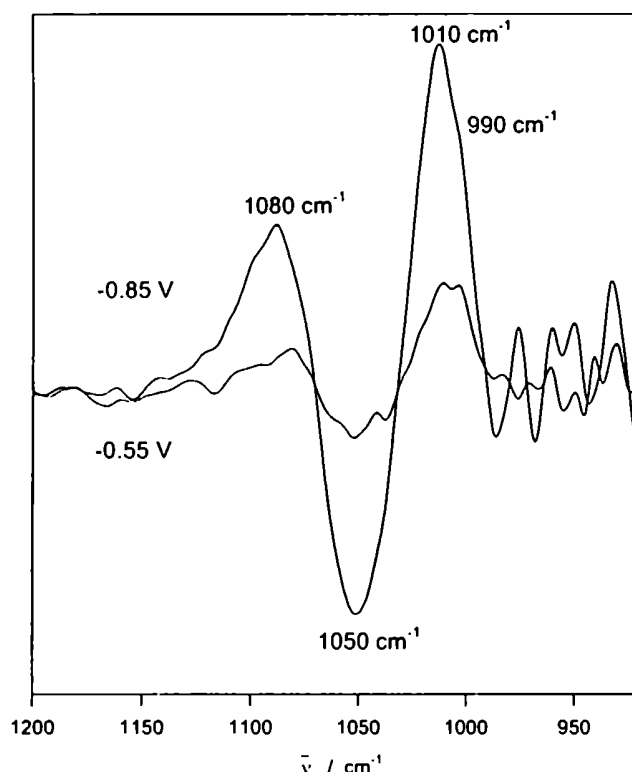


**Figura 6.1.** Detalle de espectros SNIFTIRS (*Subtractively Normalized Interfacial Fourier Transform InfraRed Spectroscopy*) obtenidos con polarización *p*. Electrodo de hierro pasivo en solución de KOH 0,056 M luego de pasivar en KOH y preadsorber los fosfatos según método. El espectro de referencia fue tomado a 0,90 V.



Para obtener información espectroscópica más detallada de los procesos que ocurren a potenciales cercanos al máximo en las curvas de capacidad vs potencial se deberá utilizar como espectro referencia un espectro adquirido a un potencial intermedio y más cercano a dicho máximo. Teniendo en cuenta estas consideraciones, se tomó  $-0,35$  V como potencial de referencia para recalcular los espectros SNIFTIRS (*Subtractively Normalized Interfacial Fourier Transform InfraRed Spectroscopy*) ya que a ese potencial se observa que la región donde podría estar oculta la banda negativa mencionada anteriormente ( $1010\sim1060$   $\text{cm}^{-1}$ ) se presenta relativamente plana y aparentemente sin señales. Por otro lado, como se muestra en el Capítulo 3, a  $-0,35$  V la concentración de Fe(II) en la superficie comienza a aumentar, es decir que comienzan a producirse cambios importantes en la interfase óxido-solución.

En los espectros SNIFTIRS (*Subtractively Normalized Interfacial Fourier Transform InfraRed Spectroscopy*) calculados con  $-0,35$  V como potencial de referencia, presentan un comportamiento claramente bipolar con bandas positivas y negativas. El espectro adquirido a  $-0,85$  V presenta bandas más intensas y definidas que el de  $-0,55$  V, que posee bandas similares aunque más ruidosas. Con ambos potenciales se observan dos bandas positivas a  $\sim 1080$   $\text{cm}^{-1}$  y  $1010$   $\text{cm}^{-1}$  y un hombro (débil) a  $990$   $\text{cm}^{-1}$  y una única banda negativa a  $1050$   $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 6.2. SNIFTIRS de hierro pasivo con fosfatos preadsorbidos. El espectro de referencia fue tomado a -0,35 V.**

El aumento en las intensidades de las bandas con el cambio del potencial hacia valores más negativos demuestran que existe un proceso dependiente del potencial.

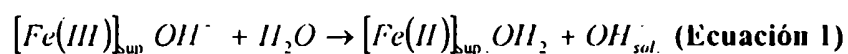
Los resultados de espectroscopía infrarroja aquí presentados son los primeros que se obtienen del sistema óxido de hierro-fosfato bajo control del potencial de electrodo. Debido a ello la asignación de las bandas observadas no puede realizarse mediante una simple comparación con tablas previamente publicadas. A fin de poder dar una interpretación plausible a los espectros obtenidos debemos considerar los diversos factores que pueden influir en los mismos, tales como la electroquímica del sistema,

cúales complejos superficiales son posibles, qué especies se pueden encontrar en solución y qué bandas IR pueden aparecer en las condiciones en que fueron adquiridos los espectros.

*Veamos primero la electroquímica del sistema:*

La espectroscopia de impedancia electroquímica nos brinda información acerca de las propiedades redox del óxido y el posible efecto de la adsorción de los fosfatos sobre su superficie.

Como se mostró en el Capítulo 3, la impedancia de los electrodos de hierro pasivo en medio alcalino con fosfatos en la superficie puede describirse según el modelo planteado por Vago y Calvo<sup>6</sup>, según el cual, al cambiar el potencial del electrodo en sentido negativo se produce la reducción del Fe(III) a Fe(II) en la superficie del electrodo liberándose OH<sup>-</sup> a la solución:

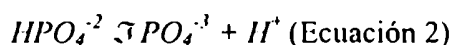


En el caso de los fosfatos inorgánicos, las mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica muestran que las curvas de capacidad vs potencial en estado estacionario, son similares a las obtenidas en ausencia de fosfato en casi todo el rango de valores de pH analizados (13 a 6). La única excepción ocurre alrededor de pH 6, donde se observa un desplazamiento del máximo de capacidad hacia valores de potencial más positivos y la aparición de un hombro. Algunos autores<sup>1</sup> relacionan estos máximos de capacidad con reacciones redox que involucran las siguientes cuplas en medio alcalino: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/αFeOOH y Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. A valores de pH cercanos a 6 debe considerarse también la formación de cuplas con especies ácidas de fosfato, es decir

$\text{HPO}_4^{2-}$  y/o  $\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$ , lo que explicaría la aparición del segundo pico o hombro en las medidas realizadas a estos valores de pH.

*Veamos ahora qué especies de fosfato pueden existir en solución de KOH 0,056 M:*

Al pH en que fueron tomados los espectros presentados en este trabajo en solución las únicas dos especies de fosfato que deben considerarse son<sup>2</sup>  $\text{HPO}_4^{2-}$  y  $\text{PO}_4^{3-}$  y se encuentran en equilibrio según:



La constante de acidez para este equilibrio en solución se define como:

$$K_a = [\text{H}^+] [\text{PO}_4^{3-}] / [\text{HPO}_4^{2-}] \text{ (Ecuación 3)}$$

Donde los corchetes representan la actividad de cada especie. A 25 °C la  $K_a$  tiene un valor de<sup>3</sup>  $10^{-12}$ , por lo que en solución de KOH 0,056 M, como la usada durante la adquisición de los espectros SNIFTIRS (*Subtractively Normalized Interfacial Fourier Transform InfraRed Spectroscopy*), se espera que la concentración de  $\text{PO}_4^{3-}$  sea 5,6 veces mayor que la de  $\text{HPO}_4^{2-}$ , es decir que la concentración de la especie protonada no puede ser despreciada.

Estas dos especies presentan bandas de estiramiento en el infrarrojo que, de estar presentes, pueden ser detectadas en las condiciones experimentales utilizadas. En la

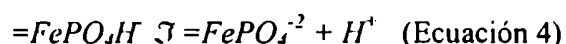
Tabla 6.1 se presentan las bandas IR de estiramiento P-O para  $\text{HPO}_4^{-2}$  y  $\text{PO}_4^{-3}$  en solución,

Especie	Grupo de simetría	Asignación	Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{PO}_4^{-3}$	Td	$\nu_{\text{as}}(\text{P-O})$	1006-1010
$\text{H PO}_4^{-2}$	$\text{C}_{3v}$	$\nu_{\text{as}}(\text{P-O})$	1077
		$\nu_{\text{s}}(\text{P-O})$	989
		$\nu(\text{P-OH})$	847

**Tabla 6.1. Frecuencia de las bandas de estiramiento de fosfato en solución<sup>4 y 7</sup>.**

*A continuación se discuten los posibles complejos superficiales de fosfato sobre óxido de hierro que pueden existir en contacto con una solución de KOH 0,056M:*

En la superficie de los óxidos se verifica que las especies adsorbidas tienden a ser más ácidas que en solución<sup>5</sup>. Para fosfato adsorbido sobre Goetita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) Stumm y Sigg proponen que para el complejo monodentado el equilibrio de protonación en la superficie es:

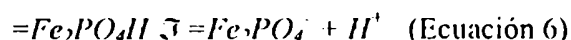


$$K_a^s = \frac{[=\text{FePO}_4^{-2}][\text{H}^+]}{[=\text{FePO}_4\text{H}]} \quad (\text{Ecuación 5})$$

Donde =Fe representa un catión hierro en la superficie del óxido y  $K_a^s$  es la constante de acidez superficial para el fosfato ácido adsorbido con  $\text{p}K_a^s = 6,6$ . En solución de KOH 0,056 M este equilibrio predice que la concentración del complejo superficial

$[=FePO_4]^{-2}$  será aproximadamente  $1,4 \times 10^{-6}$  veces mayor que la del complejo protonado y por lo tanto la única especie superficial de fosfato esperable en las condiciones experimentales será el complejo desprotonado.

Para el complejo bidentado no protonado ( $=Fe_2PO_4^-$ ) debe considerarse el siguiente equilibrio:



$$K_{a2}^s = \frac{[=Fe_2PO_4^-] [H^+]}{[Fe_2PO_4H]} \quad (\text{Ecuación 7})$$

En este caso, según Stumm y Sigg,  $pK_{a2}^s = 4,0$  lo cual implica que la concentración superficial del complejo bidentado no protonado ( $=Fe_2PO_4^-$ ) será  $5,6 \times 10^{-8}$  veces mayor que la del complejo bidentado protonado ( $=Fe_2PO_4H$ ). Por lo tanto en este caso también debe considerarse que la única especie de fosfato adsorbida es la no protonada.

Pese a que estos equilibrios y sus constantes fueron planteados para la Goetita, es razonable suponer un comportamiento similar para las superficies de hierro pasivo en las que encontraremos los mismos grupos superficiales. Es decir que al pH en que se realizaron los espectros SNIFTIRS (*Subtractively Normalized Interfacial Fourier Transform InfraRed Spectroscopy*) los complejos superficiales de fosfato ya sean mono o bidentados en la superficie de hierro pasivo están totalmente desprotonados.

*Asignación de bandas en los espectros SNIFTIRS (Subtractively Normalized Interfacial Fourier Transform InfraRed Spectroscopy):*

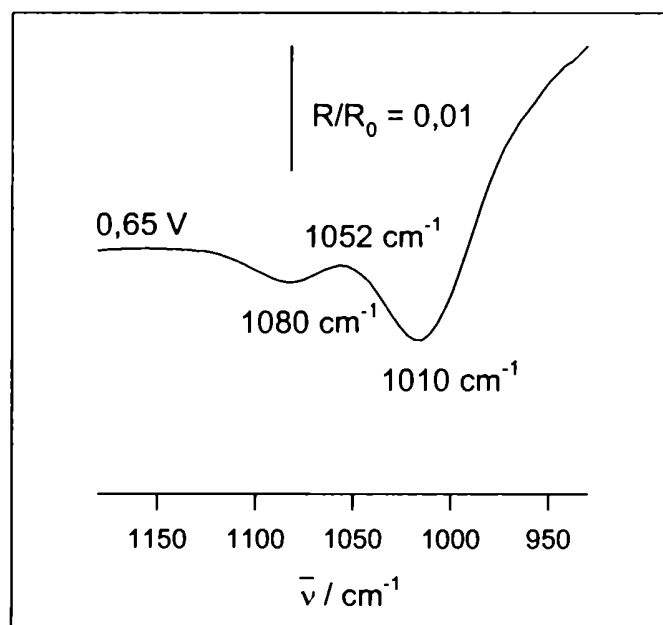
Con la información discutida en los puntos anteriores, podemos proponer una asignación posible a las bandas observadas mediante SNIFTIRS (*Subtractively Normalized Interfacial Fourier Transform InfraRed Spectroscopy*).

La técnica de preadsorción de fosfatos a pH 7 utilizada, como se discutió en el Capítulo 4, presuponía la ausencia de fosfatos en la solución en contacto con el electrodo durante la toma de los espectros SNIFTIRS (*Subtractively Normalized Interfacial Fourier Transform InfraRed Spectroscopy*). Sin embargo es posible que una parte de los fosfatos que estaban adsorbidos a pH 7 se hayan desorbido en contacto con la solución de KOH 0,056 M y/o al cambiar el potencial desde el potencial de referencia original (0,90 V) hacia valores más negativos. Esta hipótesis puede sustentarse en el hecho de que el porcentaje de moléculas de fosfato adsorbidas sobre los óxidos de hierro disminuye a valores altos de pH, tal como lo demostraran Stumm<sup>5</sup> y Regazzoni<sup>13</sup> para la goetita ( $\alpha$ -FeOOH) y la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), respectivamente.

Como se muestra en el Capítulo 4, en los espectros infrarrojos ex situ de absorción-reflexión (IRRAS) se observa una disminución de la intensidad de las bandas de fosfato luego de polarizar el electrodo en solución de KOH 0,056 M. Esta disminución en la intensidad de las bandas puede relacionarse con la desorción de una parte de los fosfatos adsorbidos. Por otro lado, la presencia de especies de fosfato en solución explicaría el hecho de que se observen bandas con luz polarizada s.

La desorción parcial de los fosfatos en contacto con la solución alcalina podría explicar el espectro SNIFTIRS (*Subtractively Normalized Interfacial Fourier Transform InfraRed Spectroscopy*) obtenido a 0,65 V (Figura 6.3). En este espectro se observa una

única banda positiva débil a  $1052\text{ cm}^{-1}$  y dos negativas a  $1010\text{ cm}^{-1}$  y a  $1080\text{ cm}^{-1}$ . La banda a  $1052\text{ cm}^{-1}$  podría corresponder a un complejo superficial de fosfato no protonado que se desorbe de la superficie del electrodo, lo cual coincide con la banda encontrada por Sjöberg<sup>9</sup> a un pH similar. La desorción del fosfato a un medio acuoso de pH 12,75 provoca que éste entre en el equilibrio ácido-base descrito anteriormente por lo que las dos bandas positivas podrían atribuirse, según la Tabla 6.1, a la aparición en solución de  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $1010\text{ cm}^{-1}$ ) y  $\text{HPO}_4^{2-}$  ( $1080\text{ cm}^{-1}$ ). La banda a  $989\text{ cm}^{-1}$  del  $\text{HPO}_4^{2-}$  podría estar oculta en el aumento de la línea de base que se observa hacia números de onda bajos.

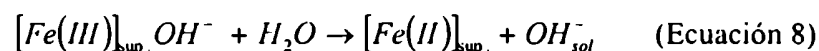


**Figura 6.3.** Detalle del espectro SNIFTIRS (*Subtractively Normalized Interfacial Fourier Transform InfraRed Spectroscopy*) de hierro pasivo en solución de KOH 0,056 M luego de pasivar el electrodo en KOH y preadsorber los fosfatos según método, obtenido a 0,65 V. El espectro de referencia fue tomado a 0,90 V.



En los espectros adquiridos a potenciales más negativos no se observa la banda positiva a  $1052\text{ cm}^{-1}$  detectada a  $0,65\text{ V}$ , por el contrario, al utilizar como potencial de referencia  $-0,35\text{ V}$ , esta banda aparece como negativa. La banda positiva a  $1050\text{ cm}^{-1}$  correspondería a la formación de un complejo de fosfato desprotonado de simetría  $C_{3v}$  o  $C_{2v}$  debido a la adsorción de  $\text{PO}_4^{-3}$  de la solución. Esto es posible si se tiene en cuenta que al cambiar el potencial hacia valores más negativos se generan sitios  $\text{Fe(II)}$  disponibles para la adsorción del fosfato al desorberse el  $\text{OH}^-$  que estaba coordinado en dicho sitio:

### 1. Reducción:



### 2. Adsorción



En la ecuación 9 se plantea la formación de un complejo monodentado pero, como se verá más adelante, no existe evidencia espectroscópica que indique si la banda a  $1050\text{ cm}^{-1}$  corresponde a un complejo mono o bidentado.

Las bandas negativas observadas indican que una especie se encuentra en mayor concentración que en el potencial de referencia. Las bandas negativas observadas en los espectros tomados con  $-0,35\text{ V}$  como potencial de referencia se corresponden muy bien, según la Tabla 6.1, con las bandas en solución de  $\text{HPO}_4^{-2}$  ( $1080$  y  $990\text{ cm}^{-1}$ ) y  $\text{PO}_4^{-3}$  ( $1010\text{ cm}^{-1}$ ). El  $\text{HPO}_4^{-2}$  puede estar disminuyendo su concentración debido tanto a la

adsorción como a su desprotonación por los  $\text{OH}^-$  liberados, mientras que el  $\text{PO}_4^{3-}$  sólo puede estar desapareciendo de la solución debido a su adsorción en el electrodo.

En los espectros SNIFTIRS (*Subtractively Normalized Interfacial Fourier Transform InfraRed Spectroscopy*) se observó que la intensidad de las bandas observadas aumenta al hacerse más negativo el potencial, lo cual está indicando una posible relación con el incremento de sitios de  $[\text{Fe(II)}]$  en la superficie, según se espera al ir reduciendo la capa de óxido<sup>6</sup>.

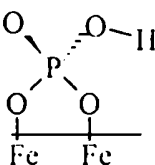
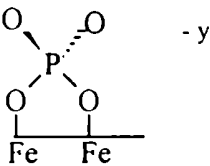
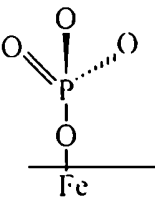
#### ***Complejo superficial: ¿Mono o bidentado?***

De las tres configuraciones que un anión fosfato no protonado ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) puede adquirir: monodentado, bidentado o tridentado, sólo las dos primeras son posibles. El complejo tridentado debe descartarse ya que la distancia O-O en el ión fosfato es de  $\sim 2.6 \text{ \AA}$  mientras que la distancia mínima existente entre Fe-Fe en los óxidos de hierro como la magnetita es de  $\sim 3.0 \text{ \AA}$  por lo que el ángulo en el enlace O-P-O deberá aumentar a fin de coordinarse mientras que un tercer enlace coordinado supondría la unión con un tercer átomo de Fe distante por lo menos  $6 \text{ \AA}$  de cualquiera de los átomos de Fe ya coordinados.

El complejo monodentado tiene simetría  $C_{3v}$  mientras que el complejo bidentado corresponde a una simetría  $C_{2v}$ . Para el caso de simetría  $C_{3v}$  se esperan dos bandas: una debida a estiramiento simétrico y la otra al asimétrico. El modo simétrico producirá un momento dipolar paralelo al eje molecular mientras que el modo asimétrico dará lugar a un momento dipolar perpendicular al eje de la molécula. El complejo de simetría  $C_{2v}$  tiene un modo simétrico con un momento dipolar paralelo al eje molecular y dos

asimétricos que producirán momentos dipolares perpendiculares al eje molecular. La regla de selección en la superficie indican que sólo los modos vibracionales con momentos dipolares paralelos al eje de simetría de la molécula serán activos en el infrarrojo, por lo tanto la única banda de  $1050\text{ cm}^{-1}$  puede asignarse tanto a un complejo mono o bidentado<sup>10</sup>.

En la literatura encontramos que la mayor parte de los trabajos publicados proponen un complejo bidentado con simetría  $C_{2v}$ . De entre estos trabajos destacan los de Tejedor-Tejedor y Anderson<sup>7y8</sup> quienes proponen los complejos superficiales de fosfato en la superficie de la Goetita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) que figuran en la Tabla 6.2.

Complejo superficial*	Grupo de simetría	Frecuencias observadas ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
	$C_1$	1120-1128 1004-1010 975-988	( $\nu\text{P=O}$ ) ( $\nu_3\text{P-OFe}$ ) ( $\nu_3\text{P-OFe}$ ) o ( $\nu\text{P-OH}$ )
	$C_{2v}$	1106-1088 1048-1038	( $\nu\text{P-O}$ ) $A_1$ ( $\nu\text{P-O}$ ) $B_1$
	$C_{3v}$	1026-1023 1002-996	( $\nu\text{P-O}$ ) $E$ ( $\nu\text{P-O}$ ) $A_1$ y/o ( $\nu\text{P-OFe}$ ) $A_1$

\*x, y y z son función de la carga superficial del óxido.

**Tabla 6.2. Asignación de bandas de infrarrojo de fosfato adsorbido sobre Goetita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) según Tejedor-Tejedor y Anderson<sup>7</sup>.**

Esta asignación de bandas fue criticada por Sjöberg, Persson y otros<sup>9</sup> quienes sostienen que sólo existen complejos monodentados de fosfato adsorbidos sobre Goetita ( $\alpha$ -FeOOH) que difieren entre ellos en su protonación. A pH 12,8 Sjöberg encuentra sólo dos bandas de fosfato a 1057 y 966  $\text{cm}^{-1}$  (ésta última muy débil) las cuales son asignadas a un complejo monodentado de simetría  $C_{3v}$ .

La banda negativa a 1050  $\text{cm}^{-1}$  obtenida en nuestros experimentos es cercana a la reportada por Sjöberg a 1057  $\text{cm}^{-1}$  y también es comparable con los resultados SNIFTIRS (*Subtractively Normalized Interfacial Fourier Transform InfraRed Spectroscopy*) de adsorción de fosfato sobre oro (111) en solución de KOH 0,05 M y  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  15 mM publicados por Nart<sup>10</sup>, quien reporta una única banda en la región de 1060  $\text{cm}^{-1}$  atribuible a la adsorción de  $\text{PO}_4^{3-}$  a través de una simetría  $C_{3v}$  tridentada. La coordinación a tres sitios superficiales de oro (111), propuesta por Nart en dicho trabajo, es posible debido a que las distancias entre los átomos en la superficie del oro lo permiten.

En la Tabla 6.3 se comparan los resultados obtenidos en este trabajo con los publicados por otros autores:

Complejo superficial propuesto*	Grupo de simetría	Frecuencias observadas (cm <sup>-1</sup> )	Fuente de los resultados
	C <sub>3v</sub>	1052 966	Sjörberg, Persson y otros <sup>11</sup>
	C <sub>2v</sub>	1106-1088 1048-1038	Tejedor-Tejedor y Anderson <sup>7</sup>
	C <sub>3v</sub>	1026-1023 1002-996	Tejedor-Tejedor y Anderson <sup>7</sup>
	C <sub>3v</sub> o C <sub>2v</sub>	1060	Nart <sup>12</sup>
	C <sub>3v</sub>	1050	Este trabajo.
	C <sub>2v</sub>	1050	

\*se omiten las cargas parciales.

**Tabla 6.3. Asignación de bandas de infrarrojo de para complejos superficiales de fosfato desprotonado. Comparación de los resultados presentados en esta tesis y en la literatura.**

### 6.1.1 Resultados de microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (EQCM)

Los experimentos de microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (EQCM) permitieron seguir la adsorción de fosfatos en solución neutra. Estos resultados son los primeros, de los que se tiene conocimiento, en demostrar mediante esta técnica la adsorción de fosfatos sobre óxido de hierro. A continuación se presenta un análisis de los mismos:

El cambio de masa resultante luego del agregado de la solución de fosfato fue de  $0,047 \mu\text{g cm}^{-2}$ , manteniéndose en ese valor aún luego de sucesivos agregados de fosfato. Este valor está basado, como se discute en el Capítulo 3, en la estimación del área superficial mediante AFM del que se obtuvo un área de alrededor de  $0,5 \pm 0,1 \text{ cm}^2$ .

Según Stumm<sup>5</sup> y Sjöberg<sup>9</sup>, las únicas especies posibles en la superficie del óxido a este pH son  $=\text{Fe}(\text{HPO}_4^-)$  (mayoritario),  $=\text{Fe}(\text{PO}_4^{2-})$  y  $=\text{FeH}_2\text{PO}_4$ . Al formarse estos complejos se produce el desplazamiento de iones  $\text{OH}^-$  de los sitios superficiales. La formación de un complejo monodentado desplazará un ión oxidrilo por molécula de fosfato adsorbida mientras que la formación de un complejo bidentado desplazará dos. Por lo tanto, para formar los complejos  $=\text{Fe}(\text{HPO}_4)$ ,  $=\text{Fe}(\text{PO}_4)$  y  $=\text{FeH}_2\text{PO}_4$  se espera un cambio en la masa del cristal de cuarzo de 79, 78 y 80 g por mol de sitios superficiales respectivamente; mientras que para los complejos bidentados  $=\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)$ ,  $=\text{Fe}_2(\text{PO}_4)$  y  $=\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$  el aumento de masa debería ser de 62, 61 y 63 g cada dos moles de sitios superficiales disponibles.

Si se supone que existen  $\sim 6 \times 10^{14}$  sitios  $\text{cm}^{-2}$  o, expresado en moles,  $\sim 1 \times 10^{-9}$  mol  $\text{cm}^{-2}$  de sitios de coordinación de óxido de hierro<sup>13</sup> en la superficie, entonces una monocapa del complejo mono o bidentado produciría un aumento de masa en la microbalanza que se puede estimar mediante la siguiente expresión (Ecuación 10):

$$\Delta m = (\text{PM del adsorbato} - n \text{ PM del OH}) n^{-1} 1 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2} \quad (\text{Ecuación 10})$$

Donde  $\Delta m$  es el cambio de masa registrado por la microbalanza de cristal de cuarzo, PM es el peso molecular y  $n$  es el número de sitios superficiales ocupados por cada molécula adsorbida.

En la Tabla 6.4 se presentan los resultados obtenidos al aplicar la Ecuación 10 a las tres especies de fósforo posibles en solución neutra.

Adsorbato	PM (g mol <sup>-1</sup> )	$\Delta m$ ( $\mu\text{g cm}^{-2}$ ) Monodentado (n = 1)	$\Delta m$ ( $\mu\text{g cm}^{-2}$ ) Bidentado (n = 2)
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-1</sup>	97	0,0800	0,0315
HPO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	96	0,0790	0,0225
PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	95	0,0780	0,0220

**Tabla 6.4 Incrementos de masa estimados con la Ecuación 10 para la adsorción de fosfatos en superficies de óxido de hierro seguida mediante la microbalanza de cristal de cuarzo.**

Si comparamos los valores estimados presentados en la Tabla 6.4 con el registrado por la microbalanza de cristal de cuarzo ( $0,047 \mu\text{g cm}^{-2}$ ), pareciera que no hay coincidencia con ninguno de los valores calculados. Sin embargo, si suponemos que todo el aumento de masa registrado con la microbalanza se debe únicamente al complejo superficial protonado, que según Stumm<sup>5</sup> y Sjöberg<sup>9</sup> sería el mayoritario en las condiciones en que se realizó la experiencia, una monocapa del complejo monodentado sería un 66% más pesada que el valor registrado por la microbalanza, mientras que una monocapa del complejo bidentado sería 34% menos pesada que el valor medido, acercándose más a éste. Estas diferencias estarían indicando que es más probable que se haya formado una monocapa de complejo bidentado en concordancia con lo reportado por Tejedor-Tejedor y Anderson<sup>7</sup>. De formarse el complejo bidentado protonado podría esperarse que éste no modifique su coordinación al pasar a solución alcalina. Otra posibilidad que no puede descartarse en base a esta evidencia es la coexistencia de complejos superficiales mono y bidentados.

Las mediciones de espectroscopía SNIFTIRS (*Subtractively Normalized Interfacial Fourier Transform InfraRed Spectroscopy*) y microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (EQCM) parecerían indicar la formación de complejos bidentados o una mezcla con monodentados, pero harían falta más evidencias para confirmar una u otra hipótesis, cosa que de momento no es posible con las técnicas disponibles.

Pasemos a analizar ahora las cadenas alquílicas:



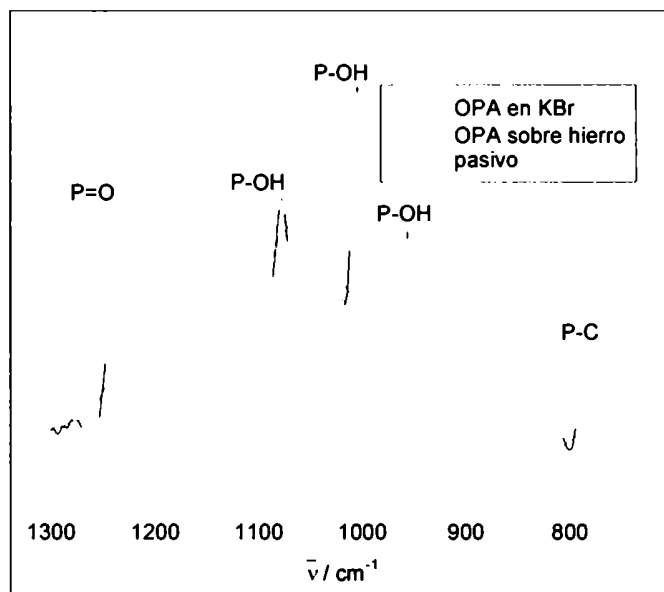
## **6.2 Adsorción de ácidos alquilfosfóricos y alquilfosfónicos sobre superficies de óxido de hierro**

En el capítulo 5 se presentaron resultados de espectroscopía IR de absorción-reflexión (IRRAS) de la adsorción sobre hierro pasivo de ácido octadecilfosfónico (OPA) y ácido dodecanfosfónico (DPA). Estos resultados son los primeros en ser publicados sobre este sistema en particular, como antecedente puede citarse el trabajo realizado por Stratmann y otros sobre la adsorción de ácidos fosfónicos de cadena larga en superficies de óxido de aluminio<sup>14</sup>.

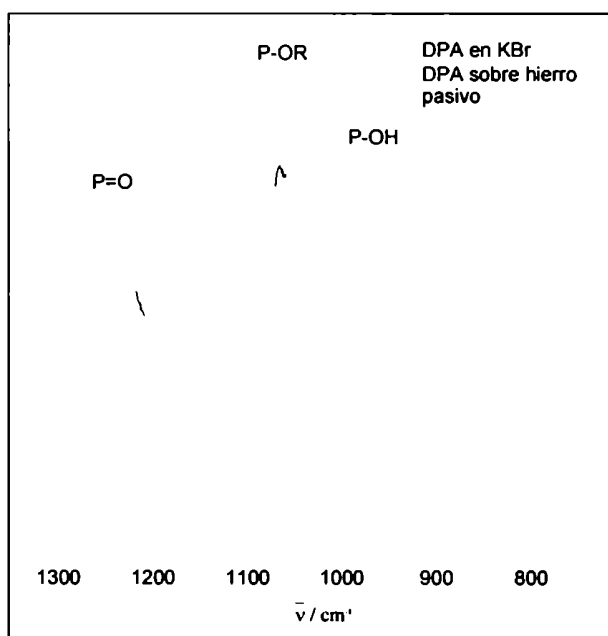
Del análisis de los espectros presentados en el Capítulo 5 se desprenden algunas conclusiones que ayudan a comprender la estructura de las superficies de óxido de hierro modificadas con ácidos fosfóricos y fosfónicos de cadena larga. Veamos primero la región espectral correspondiente al grupo fosfónico:

### **6.2.1 Región de los grupos fosfónico y fosfórico**

En los espectros IR de absorción-reflexión (IRRAS) se observan cambios importantes con respecto al espectro de transmisión de infrarrojo del ácido octadecilfosfónico (OPA) (Figura 6.4) y el ácido dodecanfosfónico (DPA) (Figura 6.5) en pastilla de bromuro de potasio (KBr). Los cambios más significativos son la desaparición de las bandas asociadas a P-OH (bandas muy anchas en la región de 2725-2525 y 2350-2080  $\text{cm}^{-1}$ ) y a P=O (1230  $\text{cm}^{-1}$ ). Estos cambios constituyen una evidencia más de la formación de un complejo superficial al producirse la reacción ácido-base entre el ácido fosfónico (o fosfórico) y la superficie del óxido de hierro.



**Figura 6.4.** Comparación entre el espectro de OPA en pastilla de KBr y el espectro IRRAS del OPA adsorbido sobre hierro pasivo (escala IRRAS aumentada mil veces). Región del grupo fosfónico.



**Figura 6.5.** Comparación entre el espectro de DPA en pastilla de KBr y el espectro IRRAS del DPA adsorbido sobre hierro pasivo (escala IRRAS aumentada mil veces). Región del grupo fosfónico.

<b>Espectro</b>	<b>Bandas</b>	<b>Asignación<sup>15</sup></b>
OPA en pastilla de KBr	2725-2525	O-H
	2350-2080	O-H
	1226	P-O(H)
	1076	P-O
	1002	P-O
	954	P-O(H)
	786	P-C
OPA adsorbido sobre hierro pasivo (15 hs)	1066	P-O
	1017 (hombro)	P-O
	790	P-C
DPA en pastilla de KBr	2725-2525	O-H
	2350-2080	O-H
	1240	P-O(H)
	1102	P-O
	1024	P-O
	969	P-O(H)
DPA adsorbido sobre hierro pasivo	1164	P-O
	1102	P-O
	1081	P-O

**Tabla 6.5. Bandas principales correspondientes al grupo fosfónico o fosfórico.**

La desaparición de la banda P=O es interpretada por algunos autores<sup>16,17</sup> como una evidencia de la formación de un complejo tridentado en superficies de óxidos de Zr y Al. Como se discutió en la sección correspondiente a los fosfatos inorgánicos, es muy improbable que un complejo tridentado pueda formarse en superficies de óxidos de Fe ya que implicaría una distorsión de los enlaces P-O tal que hace muy improbable, sino imposible, su ocurrencia.

En el caso del ácido dodecanfosfónico (DPA) la región del grupo fosfórico presenta características similares al ácido octadecilfosfónico (OPA) con una banda ancha entre 950 y 1280 cm<sup>-1</sup>. Algunos picos asociados al estiramiento P-O (1040, 1080 y 1100 cm<sup>-1</sup>) pueden resolverse de la envolvente de esta banda. A diferencia del ácido octadecilfosfónico (OPA), no se observa la banda asociada con P-C (región 790 cm<sup>-1</sup>)

debido a que el DPA es un ácido fosfórico y por lo tanto no presenta enlace P-C (Figura 6.6).

### 6.2.2 Región de estiramiento $\text{CH}_2$ y $\text{CH}_3$

Los experimentos de adsorción seguidos mediante IR de absorción-reflexión (IRRAS) mostraron que la intensidad de las bandas, tanto de la cadena alquílica como del grupo fosfonato, aumenta con el tiempo de adsorción lo cual se relacionaría con un aumento en el grado de cubrimiento de la superficie. Este comportamiento también fue evidenciado por los experimentos de adsorción seguidos por ESCA o XPS (Espectroscopía electrónica para el análisis químico) en los que se observó un aumento en la intensidad de las señales correspondientes a  $2s$  y  $2p_{1/2}$  del fósforo al incrementarse el tiempo de adsorción.

La posición de las bandas de estiramiento de  $\text{CH}_2$  también se ve afectada por el tiempo de adsorción, desplazándose hacia valores menores de número de onda. Este comportamiento puede interpretarse como un reordenamiento de las moléculas adsorbidas: cuando el cubrimiento superficial es bajo se tiene una situación similar a un líquido en el que las cadenas alquílicas tienen libre movimiento, mientras que al aumentar el grado de cubrimiento superficial se tiende a un estado similar a un sólido donde las cadenas alquílicas interactúan entre sí más fuertemente<sup>18,19</sup>. Este efecto puede ilustrarse claramente comparando el espectro de transmisión de infrarrojo del OPA en solución de  $\text{CCl}_4$  con el del OPA en pastilla de KBr: en la solución las bandas de estiramiento C-H se encuentran a números de onda mayores que en el caso del sólido (pastilla de KBr).

En la Tabla 6.6 se comparan las bandas de estiramiento C-H del OPA en solución, en pastilla de KBr y adsorbido a tiempos cortos y largos en superficie de hierro pasivo.

Grupo	Modo de estiramiento C-H	Estado líquido, solución de OPA en CCl <sub>4</sub> . (cm <sup>-1</sup> )	Estado cristalino, OPA en pastilla de KBr (cm <sup>-1</sup> )	OPA adsorbido en hierro pasivo (1 mM, 75s) (cm <sup>-1</sup> )	OPA adsorbido en hierro pasivo (1 mM, 15 hs 8 min) (cm <sup>-1</sup> )
-CH <sub>2</sub> -	$\nu_a$	2927	2917	2927	2920
	$\nu_s$	2855	2850	2856	2850
CH <sub>3</sub> -	$\nu_a(ip)$	*	~2964 <sup>a</sup>	2964	2967 <sup>d</sup>
	$\nu_a(op)$	2956	2955	*	2858 <sup>d</sup>
	$\nu_s(FR)$	~2872 <sup>b</sup>	~2872 <sup>b</sup>	2879 <sup>b</sup>	2879
	$\nu_s(FR)$	*	~2940 <sup>c</sup>	*	~2937 <sup>c</sup>

\*No se logra resolver.

<sup>a</sup>Enmascarado por la fuerte banda  $\nu_a(op)$ ; podría resolverse como un hombro débil. <sup>b</sup>Muy débil. <sup>c</sup>Podría resolverse como un hombro débil sobre la banda fuerte  $\nu_a(CH_2)$ . <sup>d</sup>Estas bandas parecen resolverse en el espectro pero dada la baja relación señal-ruido esto no puede asegurarse.

**Tabla 6.6. Posición de las bandas de estiramiento en la región de la cadena alquílica del OPA en estado cristalino, líquido (solución) y adsorbido sobre hierro pasivo.**

Como se describe en el Capítulo 5, la relación de absorbancias de la banda  $\nu_s CH_2$  con respecto a la correspondiente al único grupo metilo presente en las moléculas estudiadas ( $A(\nu_s CH_2) / A(\nu_s CH_3)$ ), permite calcular el ángulo de inclinación de las moléculas adsorbidas ( $\alpha$ ) con respecto a la normal a la superficie.

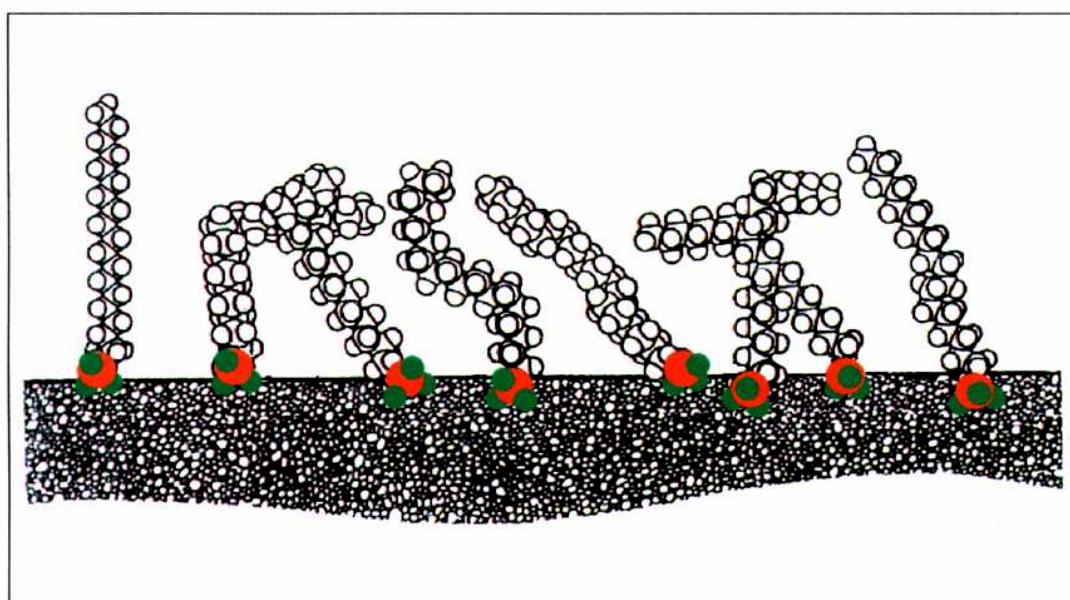
Para el ácido octadecilfosfónico (OPA) adsorbido sobre hierro pasivo a las 15hs de adsorción, el ángulo de inclinación de las moléculas adsorbidas es de 45 a 50°. Este valor de inclinación estaría indicando una situación donde no se define claramente un

orden molecular sino que, probablemente, haya dominios con cierta orientación y otros totalmente desordenados. Un valor similar ( $50^\circ$ ) de inclinación para ácido octadecilfosfónico (OPA) adsorbido sobre mica fue reportado por Woodward y otros<sup>20</sup> mediante mediciones de ángulo de contacto y AFM, sugiriendo que o bien las moléculas presentaban ese ángulo de inclinación o que las cadenas estaban significativamente desordenadas.

En el caso del ácido dodecanfosfónico (DPA) la relación de absorbancias  $A(\nu_s CH_2) / A(\nu_s CH_3)$  obtenida del espectro es significativamente mayor que en el caso del ácido octadecilfosfónico (OPA), correspondiendo a un ángulo de inclinación con respecto a la normal  $\alpha \approx 38^\circ$ . Este valor estaría indicando que las cadenas alquílicas del ácido dodecanfosfónico (DPA) presentan un mayor ordenamiento, quizás debido al menor grado de orientaciones posibles en los metilenos al ser su número menor que en el caso del ácido octadecilfosfónico (OPA). En relación a este tema vale la pena mencionar el trabajo de Albert y otros<sup>21</sup> quienes estudiaron las diferentes orientaciones posibles en el sistema octadecildimetilsilano sobre silica gel mediante RMN de estado sólido, encontrando que para cubrimientos bajos coexisten dominios de cadenas alquílicas ordenadas y desordenadas. A cubrimientos mayores la proporción de cadenas ordenadas aumenta. De cálculos de modelado molecular estos autores concluyen que los cuatro metilenos más cercanos al grupo silano presentan una conformación *todo trans*, mientras que el enlace  $C_4-C_5$  puede ser *gauche*, dando lugar a diferentes ángulos y orientaciones del grupo metileno con respecto a la superficie. No es esperable que el grupo funcional terminal silano o fosfónico tenga un efecto importante sobre el comportamiento de las cadenas alquílicas, de forma que es razonable extrapolar estos

resultados al ácido octadecilfosfónico (OPA) adsorbido sobre óxido de hierro (Figura 6.6).

Las diferentes configuraciones que pueden adoptar las cadenas alquílicas de las moléculas adsorbidas puede explicar los valores calculados de inclinación del eje molecular ( $50^\circ$ ) discutidos más arriba, donde este valor sería el resultado del promedio entre todas las posibles orientaciones de las moléculas adsorbidas.



**Figura 6.6.** Orientaciones posibles de las cadenas alquílicas de OPA adsorbidas sobre una superficie. Adaptado de Albert y otros<sup>22</sup>. Esferas rojas: P, esferas verdes: O.

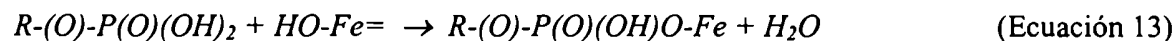
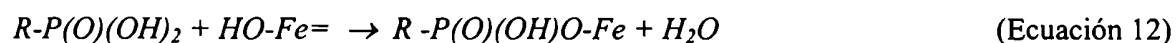
### 6.2.3 Microbalanza de cristal de cuarzo

La adsorción del ácido octadecilfosfónico (OPA) y del ácido dodecanfosfónico (DPA) sobre óxido de hierro (hierro pasivo y magnetita respectivamente) fue registrada mediante microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (EQCM).

Como ya se discutió para el caso de los fosfatos inorgánicos los únicos complejos superficiales que pueden esperarse en la superficie de los óxidos de hierro son el monodentado (coordinado a un solo sitio) y el bidentado (coordinado a dos sitios superficiales). Para la formación de un complejo monodentado de ácido octadecilfosfónico (OPA) o de ácido dodecanfosfónico (DPA) se espera que por cada mol de sitios de óxido de hierro ocupados el aumento de masa registrado por la microbalanza de cristal de cuarzo sea igual a:

$$\Delta m \text{ (cada mol de sitios superficiales)} = PM \text{ del ácido} - PM \text{ del } H_2O \quad (\text{Ecuación 11})$$

Ya que las reacciones en este caso serán:



Donde  $R-P(O)(OH)_2$  y  $R-(O)-P(O)(OH)_2$  representan al OPA y al DPA respectivamente y  $HO-Fe=$  representa a un sitio de adsorción en la superficie del óxido de hierro.

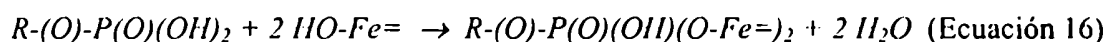
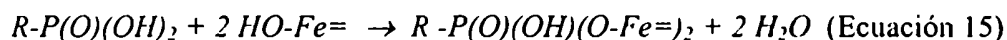
De esta forma sobre la superficie del óxido se adsorbe una molécula de ácido fosfónico o fosfórico y se pierde una molécula de agua.



Para el caso de los complejos bidentados se puede aplicar el mismo criterio pero en este caso se ocuparán dos sitios de óxido y se perderán dos moléculas de agua por cada molécula adsorbida:

$$\Delta m \text{ (cada dos moles de sitios superficiales)} = \text{PM del ácido} - 2 \times \text{PM del } H_2O \text{ (Ecuación 14)}$$

En este caso las reacciones de adsorción son:



Como se expuso anteriormente, el cristal de cuarzo presenta un área activa para la adsorción de  $0,5 \text{ cm}^2$  de óxido de hierro, según lo calculado mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) y consideramos que ésta superficie posee  $\sim 1 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$  de sitios de coordinación de óxido de hierro<sup>23</sup>. Con estos datos es posible estimar el cambio de masa que registraría la microbalanza de cristal de cuarzo en el caso de una monocapa de complejo superficial mono o bidentado según:

$$\Delta m = (\text{PM del adsorbato} - n \text{ PM del } H_2O) n^{-1} 1 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2} \text{ (Ecuación 17)}$$

Donde  $\Delta m$  es el cambio de masa registrado por la microbalanza de cristal de cuarzo, PM es el peso molecular y n es el número de sitios superficiales ocupado por cada molécula adsorbida. En la Tabla 6.7 se comparan los resultados de la estimación realizada

mediante la ecuación 17 con los valores registrados en las experiencias de adsorción mediante la microbalanza de cristal de cuarzo para los dos compuestos estudiados.

Compuesto	PM (g mol <sup>-1</sup> )	$\Delta m$ (μg cm <sup>-2</sup> ) Monodentado (n = 1)	$\Delta m$ (μg cm <sup>-2</sup> ) Bidentado (n = 2)	$\Delta m$ (μg cm <sup>-2</sup> ) Medido
OPA	334	0,32	0,15	0,16
DPA	266	0,25	0,12	0,13

**Tabla 6.7 Comparación entre los incrementos de masa estimados con la Ecuación 17 y los medidos con la microbalanza de cristal de cuarzo para la adsorción de ácido octadecilfosfónico (OPA) y ácido dodecanfosfónico (DPA) sobre superficies de óxido de hierro.**

Se observa una buena concordancia entre los valores medidos y los estimados para el complejo bidentado, lo que indica que el complejo superficial formado por la reacción de ambos ácidos con las superficies de óxido de hierro es mayoritariamente bidentado. Esto es consistente con la desaparición de las bandas asociadas a P-OH en los espectros infrarrojo.

A diferencia de los resultados obtenidos con la microbalanza de cristal de cuarzo para el fosfato inorgánico, en este caso es posible diferenciar claramente entre el complejo monodentado y el bidentado ya que debido a que las masas moleculares son grandes los cambios de masa registrados son mayores, lo cual permite una mayor sensibilidad de la técnica.

Si bien los experimentos de microbalanza de cristal de cuarzo permiten seguir la adsorción y calcular cuantas moléculas se adsorben, no es posible determinar si la masa

registrada se corresponde en su totalidad a moléculas efectivamente unidas a la superficie o si existen moléculas débilmente unidas. Por otro lado en los experimentos de infrarrojo (espectroscopía ir de absorción-reflexión (IRRAS)) al enjuagar la muestra con solvente antes de cada medición nos aseguramos de arrastrar toda molécula que no esté químicamente unida a la superficie, aunque en este caso no podemos obtener información cuantitativa absoluta de la cantidad de ácido octadecilfosfónico (OPA) adsorbido. Sin embargo, como se mostró en el Capítulo 5, la cinética de adsorción obtenida con ambas técnicas es similar. Estas similitudes permiten inferir que lo registrado por la microbalanza de cristal de cuarzo se corresponde a ácido octadecilfosfónico (OPA) efectivamente adsorbido sobre la superficie de óxido.

### 6.3 Conclusiones

- Las mediciones de espectroscopía SNIFTIRS (*Subtractively Normalized Interfacial Fourier Transform InfraRed Spectroscopy*) parecerían indicar la formación de complejos bidentados o bien una mezcla con monodentados, en la adsorción de fosfatos inorgánicos sobre hierro pasivo en medio alcalino, pero harían falta más evidencias para confirmar una u otra hipótesis, cosa que de momento no es posible con las técnicas disponibles.
- En medio neutro la microbalanza de cristal de cuarzo estaría indicando que la adsorción de fosfatos inorgánicos sobre hierro pasivo se realiza principalmente a través de un complejo bidentado.
- Se demostró la adsorción efectiva de ácido octadecilfosfónico (OPA) y ácido dodecanfosfórico (DPA) sobre superficies de óxidos de hierro a través del grupo funcional fosfato, mediante microbalanza de cristal de cuarzo (QCM), FT-IRRAS, XPS y medición de ángulo de contacto.
- Los resultados de los estudios realizados mediante FT-IRRAS y QCM indican que la adsorción de ácido octadecilfosfónico (OPA) y ácido dodecanfosfórico (DPA) sobre superficies de óxido de hierro (hierro pasivo y magnetita) se realiza a través de un complejo bidentado.
- Las monocapas de ácido octadecilfosfónico (OPA) y ácido dodecanfosfórico (DPA) sobre hierro pasivo, si bien no forman estructuras perfectamente ordenadas, son estables frente a la acción de soluciones neutras y alcalinas. Esto estaría indicando que este tipo de monocapas son aptas para el diseño de monocapas resistentes al decapado y promotoras de la adherencia de polímeros.

- 
- <sup>1</sup> "Impedance and Transient Study of Iron and Iron-Phosphorous Alloy in Carbonate/Bicarbonate Solution with Phosphate Anions", J. Flis y E. Sikora, *Electrochimica Acta*, Vol. 39, N° 8/9, pp 1145-1149, 1994.
- <sup>2</sup> Cotton, F. A., Wilkinson G., *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed., Wiley-Interscience, NY, 1988.
- <sup>3</sup> "Stability Constants of metal-ion complexes", The Chem. Soc., Londres, Special Pub. 17 (1964) y 25 (1971).
- <sup>4</sup> Chapman, A. C.; Long, D. A. y Jones, D. T. L.; *Spectrochimica Acta*, 1965, Vol. 21, pp. 633-640.
- <sup>5</sup> Stumm, W.; Kummert, R. y Sigg, L.; *Croatia Chemica Acta*, CCACAA 53 (2) 291-312 (1980).
- <sup>6</sup> Castro, P. A.; Vago, E. R. y Calvo, E. J.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1996, 92(18), 3371-3379.
- <sup>7</sup> Tejedor-Tejedor M. I. y Marc A. Anderson, *Langmuir* 1990, 6, 602-611.
- <sup>8</sup> Barja, B. C.; Tejedor-Tejedor, M. I. y Anderson, M. A., *Langmuir* 1999, 15, 2316-2321.
- <sup>9</sup> Persson, P.; Nilsson, N. y S. Sjöberg, *Journal of Colloid and Interface Science* 177, 263-275 (1996).
- <sup>10</sup> Nart, F. C. y Weber, M.; *Electrochimica Acta*, Vol. 41, n° 5, pp. 653-659.
- <sup>11</sup> Persson, P.; Nilsson, N. y S. Sjöberg, *Journal of Colloid and Interface Science* 177, 263-275 (1996).
- <sup>12</sup> Nart, F. C. y Weber, M.; *Electrochimica Acta*, Vol. 41, n° 5, pp. 653-659.
- <sup>13</sup> "Formación de Magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) en Medios Acuáticos y Propiedades de la Interfaz Magnetita/Solución". Alberto Regazzoni, Tesis Doctoral, Buenos Aires 1984..

- 
- <sup>14</sup> Macge, I.; Jachne, E.; Henke, A.; Hans-Juerger, P. A.; Bram, Ch.; Jung, Ch. y Stratmann; Macromol. Symp. 126, 7-24 (1997).
- <sup>15</sup> "Handbook of Infrared and Raman Characteristics Frequencies of Organic Molecules", , Lin-Vien, D.; Colthup, N. B.; Fateley, W. G. y Grasselli, J. G.; Academic Press Inc., 1991.
- <sup>16</sup> Gao, W.; Dickinson, L.; Grozinger, Ch.; Morin, F. G. y Reven, L.; Langmuir 1996, 12, 6429-6435.
- <sup>17</sup> Bram, Ch.; Jung, Ch. y Stratmann, M.; Fresenius J. Anal. Chem., 358, (1997). (1/2): p. 108-111.
- <sup>18</sup> Snyder, R. G.; Hsu, S. L. and Krimm, S. Spectrochimica Acta, Part A, 1978, 34A, 395-406.
- <sup>19</sup> Snyder, R. G.; Strauss H. L. and Elliger C. A., J. Phys. Chem. 1982, 86, 5145-5150.
- <sup>20</sup> Woodward, J. T.; Ulman A. and Schwartz, D. K., Langmuir 1996, 12, 3626-3629.
- <sup>21</sup> Albert, K.; Schmid, J.; Pflöiderer, B. y Bayer, E., Chemically Modified Surfaces, H. A. Mottola (ed.), 1992 Elsevier Science Publishers.
- <sup>22</sup> Albert, K.; Schmid, J.; Pflöiderer, B. y Bayer, E., Chemically Modified Surfaces, H. A. Mottola (ed.), 1992 Elsevier Science Publishers.
- <sup>23</sup> Formación de Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) en Medios Acuosos y Propiedades de la Interfaz Magnetita/Solución. Alberto Regazzoni, Tesis Doctoral, Buenos Aires 1984..