

Modellazione molecolare di inibitori organici nel cemento

Molecular modeling of organic inhibitors in concrete

G. Raffaini, F. Ganazzoli, M. V. Diamanti, M. Ormellese - Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta", Politecnico di Milano

Gli inibitori di corrosione sono ampiamente usati per prevenire la corrosione di strutture di cemento armato indotta da cloruri. Il meccanismo di azione del film protettivo su acciaio è ancora oggetto di studio. In un precedente studio [1] basato su metodi di meccanica e dinamica molecolare [2-5] abbiamo considerato inibitori organici adsorbiti su γ -FeOOH in confronto con dati sperimentali [1]. Abbiamo ora proseguito lo studio considerando l'interazione iniziale tra film di inibitori e cloruri. In particolare, il film di tartrato ha il miglior comportamento per la repulsione esercitata dagli anioni COO^- sui cloruri mediamente lontani dalla superficie di γ -FeOOH, repulsione assente con il film di dimetiletanolammina. Le simulazioni molecolari sono utili per meglio comprendere il comportamento di film di inibitori in presenza di cloruri, responsabili dell'innesco della corrosione.

Parole chiave: Corrosione, meccanismo, dinamica molecolare, simulazioni

Corrosion inhibitors are largely used to prevent chloride-induced corrosion in reinforced concrete structures. The interaction mechanisms with the passive film present on steel still requires deeper understanding. In a previous work [1] based on molecular mechanics and molecular dynamics methods [2-5] we considered organic inhibitors adsorbed on γ -FeOOH, comparing theoretical results with experimental data [1]. Here we considered the initial interaction with the inhibitor film and chlorides. In particular, the adsorbed tartrate monolayer show the best behavior thanks to the repulsions by the COO^- groups exposed to chlorides, more distant from the γ -FeOOH surface, whereas the dimethylethanolamine film doesn't have the same repulsion. The molecular simulations are a useful tool to better understand the behaviour of inhibitors in presence of chlorides that can start the corrosion.

Keywords: Corrosion, mechanism, molecular dynamics, simulation

PROTOCOLLO DI SIMULAZIONI MM e MD

È stato messo a punto un protocollo di simulazioni di meccanica molecolare (MM) e dinamica molecolare (MD) per lo studio dell'adsorbimento di molecole di inibitori di corrosione su una superficie di lepidocrocite (γ -FeOOH), in particolare sulla faccia cristallografica (0 1 0), superficie che espone gruppi ossidrilici. Per dettagli relativi al campo di forze utilizzato rimandiamo al lavoro già pubblicato su Corrosion Science [1].

STUDIO DELL'INTERAZIONE INIBITORE-LEPIDOCROCITE

Come primo step nello studio dell'interazione con la nuda superficie abbiamo studiato l'adsorbimento di ciascuna singola molecola di inibitore tra quelle riportate nella seguente Tabella 1 e rappresentate in Figura 1, considerando sempre due diverse geometrie di interazione iniziale, l'una con l'asse molecolare parallelo alla superficie, l'altra con l'asse molecolare perpendicolare alla superficie.

Dopo un'iniziale ottimizzazione di geometria di entrambe le iniziali geometrie di interazione tenendo sempre fissa la superficie di γ -FeOOH, abbiamo calcolato l'energia di interazione inibitore-superficie, E_{int} , considerando per i confronti tra i diversi inibitori la più bassa energia potenziale calcolata. Per ogni inibitore studiato, l'energia di interazione lepidocrocite-inibitore è stata calcolata come segue:

$$E_{int} = E_{tot} - (E_{inibitore} + E_{lepidocrocite})$$

dove E_{tot} è l'energia di tutto il sistema, lepidocrocite ed inibitore adsorbito in questo caso, al minimo di energia potenziale calcolato, $E_{inibitore}$ è l'energia del solo inibitore calcolata al suo minimo di energia potenziale, infine,

Corrosion and Scale Inhibitors

$E_{\text{lepidocrocite}}$ è l'energia del campione di lepidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$, che in questo caso è stato mantenuto fisso in tutte le simulazioni, per cui di fatto il suo contributo di energia potenziale è una costante presa pari a zero. I risultati sono riportati in Tabella 2.

Tab. 1 – Composizione e sigle usate per gli inibitori organici studiati - *Composition and labels for organic inhibitors studied.*

INIBITORE	STRUTTURA MOLECOLARE	SIGLA
TARTRATO DI SODIO	$-\text{OOC}-(\text{CHOH})_2-\text{COO}-\text{Na}^+$	Ta
BENZOATO	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{COO}-\text{Na}^+$	Be
GLUTAMMATO DI SODIO	$-\text{OOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COO}-\text{Na}^+$	Glu
DIMETILETANOLAMMINA	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	DMEA
TRIELENTETRAMMINA	$\text{NH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-(\text{NHCH}_2\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$	TETA

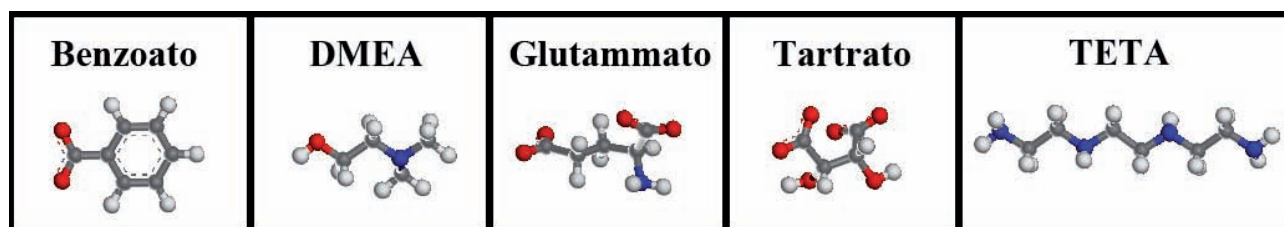


Fig. 1 – Strutture dei diversi inibitori studiati. Gli atomi di carbonio sono riportati in grigio, gli atomi di ossigeno in rosso, gli atomi di azoto in blu ed infine gli atomi di idrogeno in bianco. – *Structure of different inhibitors studied. The carbon atoms are in grey, the oxygen atoms in red, the nitrogen atoms in blue and finally the hydrogen atoms in white.*

Tab. 2 – Energia di interazione calcolata per i diversi inibitori adsorbiti - *Interaction energy calculated for organic inhibitor adsorbed.*

INIBITORE	ENERGIA DI INTERAZIONE (kJ/mol)
TA	- 89
BE	- 71
GLU	- 86
DMEA	- 43
TETA	- 77

L'energia d'interazione dà un'indicazione della forza dell'adsorbimento. Dal confronto si evince che considerando i diversi inibitori presentano una migliore energia di interazione il tartrato di sodio ed il glutammato, inibitori che anche sperimentalmente sono noti per inibire meglio il processo della corrosione, mentre più bassa in valore assoluto è l'energia di interazione della dimetiletanolammina, ed anche in questo caso sperimentalmente questo è un inibitore che non impedisce efficacemente la corrosione.

STUDIO DEL RICOPRIMENTO SUPERFICIALE INIBITORI-LEPIDOCROCITE

Dopo lo studio dell'energia della singola molecola di inibitore abbiamo studiato il ricoprimento superficiale di più molecole di inibitore per studiare tramite MM e soprattutto MD le caratteristiche del film superficiale, ricoprimento e mobilità.

Come riportato nel precedente lavoro, abbiamo considerato dapprima una disposizione del tutto casuale di più molecole di inibitore in prossimità della superficie di lepidocrocite. Dopo una simulazione MM iniziale, abbiamo ottimizzato la geometria e potuto osservare il ricoprimento della superficie. Dopo simulazioni MD

Inibitori di corrosione

della durata di 500 ps e minimizzazione di energia del sistema nella disposizione assunta al termine della simulazione di dinamica molecolare abbiamo potuto studiare tramite la PDF (Pair Distribution Function [1-5]) la distribuzione dei gruppi carbossilici e amminici rispetto alla superficie di γ -FeOOH.

Molecole di benzoato adsorbite espongono gruppi aromatici sia paralleli sia perpendicolari rispetto alla superficie e gruppi carbossilato di cui alcuni formano legami a ponte di idrogeno con la superficie di γ -FeOOH. Anche le molecole di tartrato nel film formatosi presentano sia gruppi carbossilato interagenti con la superficie di lepidocrocite per formazione di legami a ponte di idrogeno, sia gruppi carbossilato esposti sulla superficie del film adsorbito. Il glutammato vede la possibilità di formare legami a ponte di idrogeno con la superficie ma anche legami a idrogeno intermolecolari grazie alla presenza sia di un gruppo carbossilico sia ammino nella sua struttura molecolare. DMEA così come TETA formano alcuni legami a ponte di idrogeno con gli ossigeno della superficie ma pochi intermolecolari. Probabilmente la distribuzione sulla superficie del film adsorbito in maggior parte di cariche negative potrebbe essere alla base della repulsione elettrostatica con gli ioni cloruro che in ambiente alcalino innescano la corrosione. Per questo nell'ultimo step abbiamo studiato come ioni Na^+ e ioni cloruro Cl^- in prossimità di questi diversi film adsorbiti sono attratti o respinti dalla superficie.

INTERAZIONE INIZIALE TRA FILM SUPERFICIALE E ANIONI CLORURO

In quest'ultima fase abbiamo studiato l'interazione tra ioni cloruro ed il film di inibitori di corrosione ottenuti dopo MM e MD di diverse molecole adsorbite.

Avvicinando ai diversi film un ugual numero di ioni Na^+ e ioni cloruro Cl^- , nello specifico otto ioni sodio e otto ioni cloruro, dopo una simulazione MM, a seguito della minimizzazione dell'energia potenziale del sistema abbiamo osservato che per repulsione elettrostatica tra i gruppi carbossilato esposti in superficie e gli ioni cloruro, questi ultimi si allontanano mediamente dalla superficie nel caso del film di tartrato, mentre si avvicinano in presenza del film di TETA. In quest'ultimo caso gli ioni positivi Na^+ vengono invece elettrostaticamente allontanati. I risultati della simulazione sono mostrati nella Figura 2: gli ioni cloruro sono in colore verde, mentre gli ioni sodio sono in colore viola, non tutti ben visibili essendo quella riportata la vista laterale. Nell'immagine sono poi evidenziati col tratteggio i legami a ponte di idrogeno tra il film di inibitore e la superficie di lepidocrocite.

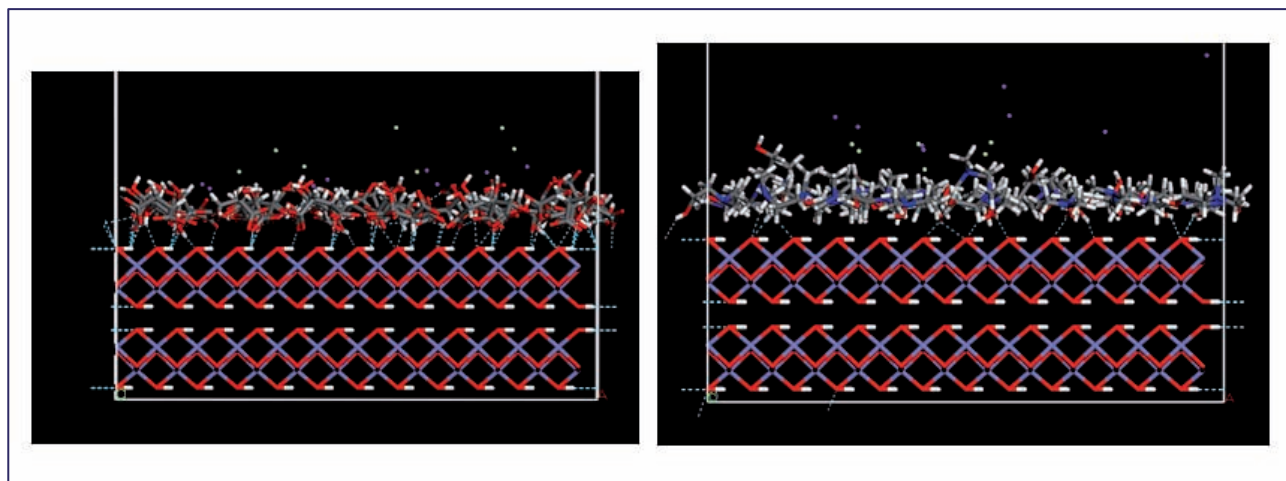


Fig. 2 – Vista laterale delle geometrie ottenute dopo simulazioni di MM considerando ioni Na^+ , riportati in viola, e ioni cloruro Cl^- , riportati in verde, in prossimità del film di tartrato, immagine a sinistra, e di DMEA, a destra, adsorbito sulla superficie di γ -FeOOH. In particolare, considerando la superficie di lepidocrocite, gli atomi di ferro sono in viola, gli atomi di ossigeno in rosso e quello di idrogeno in bianco.- Side view of the geometries obtained after MM calculations considering Na^+ ions, in violet, and Cl^- ions, in green, near the tartrate film, at left, and of DMEA film, at right, adsorbed on the γ -FeOOH surface. In particular for the lepidocrocite surface, the iron atoms are in violet, the oxygen atoms in red and the hydrogen atoms in white.

Sarà importante proseguire lo studio del meccanismo inibizione di corrosione svolgendo anche simulazioni di dinamica molecolare per meglio comprendere se, nonostante la repulsione elettrostatica sviluppata

Corrosion and Scale Inhibitors

inizialmente dal film di inibitori adsorbiti su lepidocrocite, la mobilità degli ioni cloruro a temperatura ambiente è tale da portarli a contatto con la superficie di lepidocrocite, o dove la superficie è nuda oppure addirittura passando attraverso il film di inibitore stesso giungendo poi a contatto con la superficie di γ -FeOOH.

CONCLUSIONI

È importante comprendere meglio il meccanismo di corrosione di superfici metalliche così da cercare i migliori inibitori di corrosione che possano in ambiente alcalino impedire o comunque ritardare il processo indotto dagli ioni cloruri. Nel precedente lavoro [1] avevamo studiato l'interazione di diversi inibitori con una superficie di lepidocrocite, la formazione di un loro film in superficie, studiando in particolare la carica esposta nello strato più esterno del film, con un interessante confronto con dati sperimentali. Proseguendo questo tipo di studio teorico basato su metodi di meccanica e dinamica molecolare abbiamo ora studiato l'interazione con ioni sodio e ioni cloruro in prossimità dei diversi film di inibitore. Gli inibitori che sperimentalmente sono risultati essere più efficienti nei confronti della corrosione, il glutammato ed il tartrato di sodio [1], hanno tutti indicato come per repulsione elettrostatica nella fase di interazione iniziale, dopo minimizzazione dell'energia potenziale, allontanano per repulsione elettrostatica gli ioni cloruro, grazie a gruppi carbossilato esposti verso gli ioni, mentre gli inibitori che sperimentalmente funzionano peggio, la dimetiletanolammina e trietilentetrammina [1], attraggono con gruppi amminici esposti in superficie gli ioni cloruro, allontanando gli ioni positivi Na^+ .

Proseguendo lo studio, solo tramite simulazioni di dinamica molecolare, potremo meglio caratterizzare la mobilità di questi ioni in prossimità dei film di inibitori osservando se ad una data temperatura l'agitazione termica può permettere l'accesso alla sottostante superficie di lepidocrocite.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M.V. DIAMANTI, E. A. PÉREZ-ROSALES, G. RAFFAINI, F. GANAZZOLI, A. BRENNI, M. PEDEFERRI, M. ORMELLESE, *Corrosion Science*, 100, 231-241 (2015)
- [2] G. RAFFAINI, F. GANAZZOLI, *J. of Applied Biomat. & Biomachanics*, 8, 135-145 (2010)
- [3] G. RAFFAINI, S. ELLI, F. GANAZZOLI, *J. of Biomed. Mat. Res. PART A*, 3, 77A (2006)
- [4] G. RAFFAINI, L. MELONE, C. PUNTA, *Chem. Comm.*, 49, 6567-7670 (2013)
- [5] G. RAFFAINI, F. GANAZZOLI, *J. of Biomed. Mat. Res. PART A*, 92A, 1382-1391 (2006)