

PRIMEROS PASOS EN EL DESARROLLO DE UN INHIBIDOR DE CORROSIÓN INNOVADOR A BASE DE NANOTECNOLOGÍA

Messina MM^a; Saavedra A^a, Fernandez FA^b; González-Pabón MJ^a; Pagliaricci MC^a; Guevara M^c; Vega IN^a

^a YPF Tecnología (Y-TEC), Berisso, La Plata, Argentina.

^b CONICET- YPF Tecnología (Y-TEC), Berisso, La Plata, Argentina.

^c YPF S.A

Sinopsis

Los inhibidores de corrosión son productos ampliamente utilizados en la industria del O&G. El grafeno es un material innovador que por su gran área superficial y particulares características se presenta como un candidato con gran potencial como inhibidor de corrosión en medios agresivos: con alta salinidad, acidez o concentración de CO₂. En este trabajo, se desarrolló una formulación compuesta por flakes de grafeno que presentó alta eficiencia a bajas dosis. Se caracterizó el producto obtenido y se realizaron estudios electroquímicos en condiciones representativas del proceso, lo cual permitió obtener valores de velocidad de corrosión para distintas dosis del producto y condiciones de pH. Por último, mediante espectroscopia de impedancia electroquímica, se logró verificar la formación de una película protectora sobre la superficie del acero al carbono.

Introducción

El inhibidor de corrosión (IC) constituye la primera línea de defensa contra la corrosión. Dentro de los métodos de control de corrosión, se posiciona como el más empleado por su efectividad y facilidad de aplicación. Las características y estrategias de aplicación de los IC varían según las condiciones de operación. Los IC tipo filmicos son inhibidores orgánicos que se caracterizan por adsorberse a la superficie metálica para bloquear el proceso de corrosión¹

En los últimos años, se han comenzado a estudiar inhibidores de corrosión basados en nanotecnología debido al gran área superficial que presentan estos materiales ² Al disminuir el tamaño, el área superficial y el número de sitios activos se incrementa y esto lleva a una mejor fisisorción/ quimisorción de los inhibidores nanométricos sobre las superficies metálicas y por lo tanto a una mayor eficiencia de inhibición ³.

Dentro de los nanomateriales estudiados, el grafeno con su estructura bidimensional y su hibridación sp², ha despertado gran interés debido a sus llamativas propiedades como impermeabilidad, resistencia térmica, gran área superficial y funcionalización sencilla. El grafeno con distintos grados de oxidación y diferentes funcionalizaciones ha sido reportado como inhibidor de corrosión en medios ácidos ⁴⁻¹⁰ sin embargo, su utilización para corrosión dulce es una temática poco explorada ^{11,12} El CO₂ en medio acuoso es una especie corrosiva que pone en riesgo la integridad de instalaciones en la industria del O&G ¹³.

En este trabajo se presentan los primeros pasos en el desarrollo de un inhibidor de corrosión en fase acuosa, basado en flakes de grafeno funcionalizados para su aplicación en la industria petrolera. Los ensayos se realizaron con agua sintética representativa de la cuenca del Golfo de San Jorge, en atmósfera saturada de CO₂ y en condiciones de flujo turbulento para simular las condiciones de proceso.

Desarrollo

Obtención de flakes de grafeno

El grafeno se obtuvo mediante exfoliación de grafito empleando un reactor desarrollado en Y-TEC (Patente USA, US 18/626,041). Brevemente, la obtención de grafeno se realiza mediante un proceso electroquímico en el cual se emplea sulfato de amonio diluido como electrolito intercalante y se aplica una corriente continua constante de 300 A. El reactor desarrollado tiene tres funciones principales: exfoliación electroquímica, intercambio de calor y decantación. El intercambio de calor se realiza por circulación de agua manteniendo el sistema a una temperatura entre 40 y 60°C. El producto se obtiene por decantación en la parte inferior del reactor, se purifica por filtración y se re-dispersa en fase acuosa.

Formulación del inhibidor de corrosión a base de grafeno

Sobre el grafeno disperso en fase acuosa se realiza un primer paso de funcionalización donde se busca adicionarle al grafeno grupos amino para mejorar su anclaje al acero. El grafeno funcionalizado constituye el principio activo de la formulación. Una vez obtenido y caracterizado el principio activo se procede a preparar las formulaciones adicionando glicoles y surfactantes que ayudan tanto a la dispersión del principio activo como al incremento de su adsorción sobre la superficie del acero.

Caracterización fisicoquímica

La morfología de los flakes se evaluó utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) FEI Quanta 200 con emisor de tungsteno (microscopio SCIOS 2 FE-SEM de alta resolución). Para la adquisición de imágenes de electrones secundarios (SE) de alta resolución, el FESEM fue operado con un voltaje de aceleración de 5 kV. También se utilizó un microscopio electrónico de transmisión (TEM), equipo FEI - Talos F200X a un voltaje de aceleración de 80 kV para evaluar la topografía, el tamaño lateral y el número de capas de los flakes de grafeno.

Los espectros Raman fueron adquiridos utilizando un micro espectrómetro Jasco NRS-4100, equipado con un grating de 900 g/mm y un edge filter. Se utilizó como fuente de excitación un láser verde de 532.34 nm con 20 mW de potencia. La señal Raman se adquirió utilizando un objetivo de 20 x (0.4 NA Olympus). Se utilizó un slit rectangular (200 x 8000 μ m) y los espectros obtenidos son el promedio de 5 adquisiciones con un tiempo de 5 s para cada una.

Ensayos electroquímicos

Se realizaron estudios electroquímicos en una celda de tres electrodos utilizando un cilindro de acero al carbón como electrodo de trabajo, un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia y grafito como contraelectrodo. El electrolito utilizado fue agua de producción sintética (formulada a partir de los fisicoquímicos del agua de producción del yacimiento) con una concentración de sales de 10 g L⁻¹. El electrodo de trabajo se ensambló a un eje de un cilindro rotatorio, lo cual permitió efectuar los ensayos a una velocidad de rotación de 1500 rpm, simulando las condiciones de flujo. Las técnicas de medida empleada fueron espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y resistencia a la polarización lineal (LPR) utilizando un potencióstato Gamry Interface 1000. Todos los ensayos se realizaron bajo atmósfera saturada en CO₂. Se trabajó con el cilindro rotatorio a una velocidad de rotación que simule un flujo turbulento, proporcional a 1 m/seg, en atmósfera saturada con un caudal de 1 L/h de CO₂, constante durante todo el ensayo.

Las medidas de velocidad de corrosión (V_{corr}) se obtuvieron mediante el empleo de la técnica la resistencia de polarización (LPR) siguiendo el procedimiento del ensayo para dosificación continua. Las medidas de LPR se realizaron polarizando el electrodo ± 15 mV respecto al E_{corr} a una velocidad de 0.1 mV/s, registrándose los valores de V_{corr} para el electrolito con y sin

inhibidor. A partir de estos resultados, se calculó el % de eficiencia de inhibición (EI), consideraron los valores de V_{corr} luego de 24 hs. (Ecuación 1).

$$\% \text{ inhibición} = \frac{V_{corr} \text{ blanco} - V_{corr} \text{ inhib}}{V_{corr} \text{ blanco}}$$

Ecuación 1. Cálculo del % de inhibición.

Se evaluaron distintas concentraciones de inhibidor, dosificando el principio activo solo y blendeado con otros componentes. Las dosis de principio activo evaluadas fueron desde 0,5 a 10 ppm. Las medidas de impedancia electroquímica fueron realizadas con una amplitud de 10 mV. Cupones: Se trabajó con cupones pulido espejo de acero al carbono SAE 1020. Previo a su uso, los cupones se sonicaron durante 10 minutos en acetona y luego en alcohol etílico absoluto.

Resultados

Se obtuvieron flakes de grafeno dispersos en solución acuosa para ser empleados como materia prima en el desarrollo de productos inhibidores de corrosión. La producción de los nanosheets de grafeno se realizó en la planta de producción de grafeno ubicada en YPF tecnología S.A. (Fig. 1).



Fig. 1. Planta de producción de grafeno.

Las muestras de grafeno producidas en el reactor electroquímico fueron analizadas mediante SEM y TEM. Las micrografías SEM obtenidas evidenciaron morfología homogénea de muestras, con distribución de tamaños laterales inferiores a 50 μm (Fig. 2). La micrografía TEM (Fig 3) confirmaron grafeno con disposiciones de dos o más capas y la típica organización atómica de forma hexagonal.

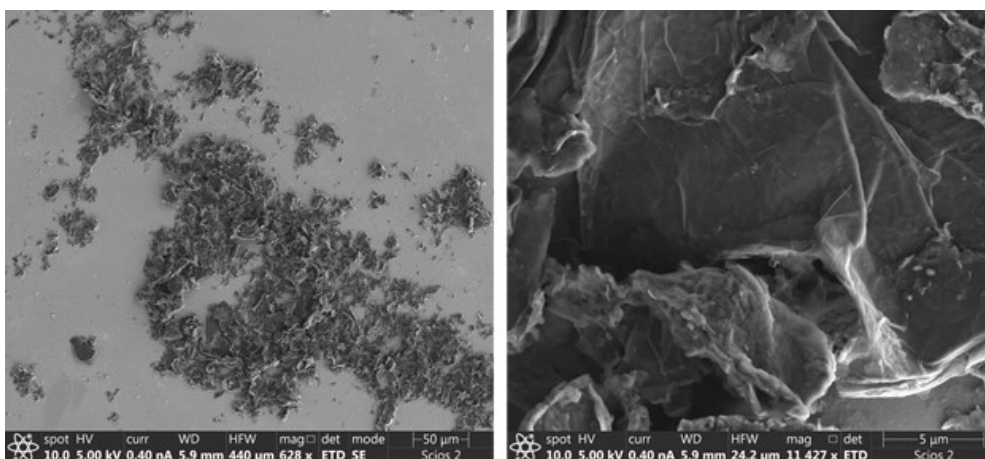


Fig. 2. Micrografías SEM

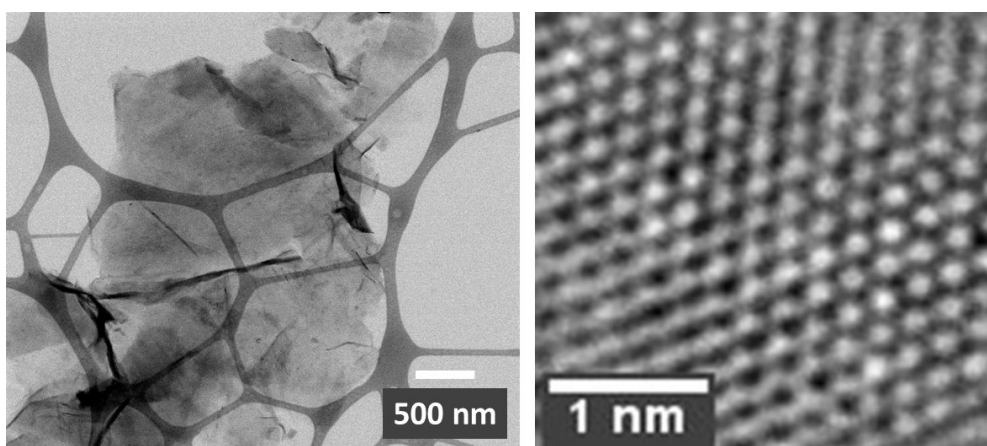


Fig 3. Micrografías TEM

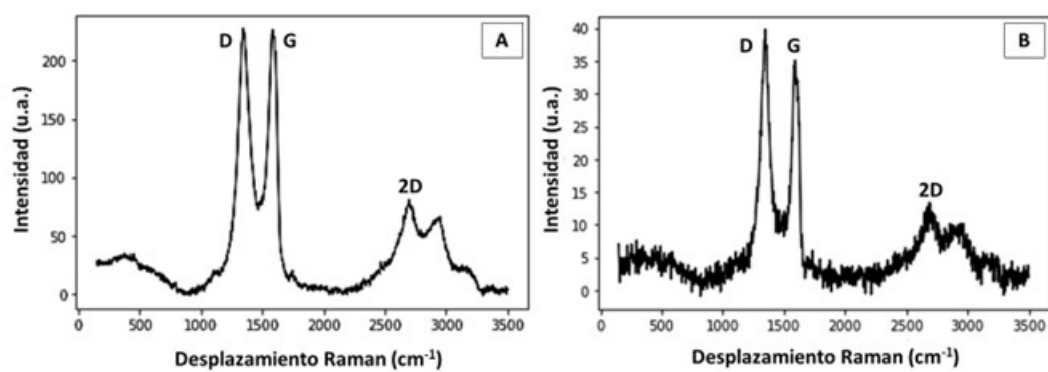


Fig 4. Espectros Raman de grafeno exfoliado (A) y post funcionalización (B)

Los flakes de grafeno exfoliados y el principio activo, luego de la funcionalización, fueron caracterizados por microscopía Raman. En el espectro Raman se observan las típicas bandas del grafeno (G, D, 2D)¹⁴. La banda G se vincula con el estiramiento del enlace C-C en el plano, mientras que, la banda 2D se asocia con el modo de “respiración” de los C-sp² en el anillo. La banda D también se relaciona con dicho modo, pero requiere de un defecto para su activación, y se vincula con el grado de desorden de la estructura. En la figura 4A se observa el grafeno obtenido del proceso de exfoliación en el reactor electroquímico. Luego de la funcionalización con grupos amino (fig. 4B) se observa un desplazamiento de la banda G hacia números de onda menores y un incremento de la relación D/G. Esto confirma la incorporación de estos grupos en la estructura y cierto grado de reducción del grafeno exfoliado (restauración de la estructura sp²) producto de la funcionalización.

Luego de la caracterización, se formuló un inhibidor de corrosión basado en este principio activo. El objetivo es obtener una formulación, que al ser dosificada con el fluido, genere la formación de un film, de manera eficiente, sobre la superficie del acero al carbono.

Inicialmente, se midió la velocidad de corrosión (Vcorr) en agua sintética (10 g/L de sales) y se comparó con la obtenida empleando distintas dosis del principio activo de grafeno. La velocidad de corrosión disminuyó notablemente en presencia del inhibidor, alcanzándose la máxima eficiencia de inhibición a una dosis de 10 ppm de principio activo (Tabla 1).

Tabla 1. Valores de Vcorr (mpy) y eficiencia de inhibición (%) obtenidos luego de 24 hs de interacción para distintas concentraciones del principio activo

Concentración de PA (ppm)	Velocidad de corrosión (mpy)	Eficiencia de inhibición (%)
Blanco	14	-
5	4,8	66
10	1,3	91

Posteriormente, con el objetivo de mejorar la formulación, al principio activo se lo combinó con distintos componentes, como surfactantes y alcoholes para mejorar la estabilidad y dispersión en el medio y lograr así altas eficiencias a menores dosis. Con esta estrategia se logró disminuir la dosis de principio activo a valores menores a 1 ppm. La dosis empleada de la formulación final optimizada fue de 30 ppm alcanzándose una eficiencia del 92%, esto demostró el incremento en la estabilidad y la sinergia existente entre el principio activo y el resto de los componentes de la formulación (Tabla 2).

Tabla 2. Valores de Vcorr (mpy) y eficiencia de inhibición (%) obtenidos luego de 24 hs de interacción, post adición de la formulación optimizada en agua sintética.

Concentración de la formulación optimizada (ppm)	Velocidad de corrosión (mpy)	Eficiencia de inhibición (%)
Blanco	13	-
30	1,1	92

La formulación final optimizada fue también evaluada en agua sintética, representativa de producción terciaria. Se estudió la eficiencia a dos pH de trabajo, pH=3,5 y 4,3. En ambos casos

se observó una disminución importante en la velocidad de corrosión luego del agregado de 30 ppm de la formulación, obteniéndose eficiencias que oscilaron entre el 70 y 80% (Tabla 3).

Tabla 3. Valores de V_{corr} (mpy) y eficiencia de inhibición (%) obtenidos luego de 24 hs de interacción, post adición de la formulación optimizada en agua sintética representativa de producción terciaria.

Concentración de PA (ppm)	pH	Velocidad de corrosión (mpy)	Eficiencia de inhibición (%)
Blanco	3,5	11	-
30	3,5	2,4	78

Concentración de PA (ppm)	pH	Velocidad de corrosión (mpy)	Eficiencia de inhibición (%)
Blanco	4,3	32	-
30	4,3	9	72

Por último, la capacidad inhibitoria de la formulación fue investigada empleando espectroscopia de impedancia electroquímica.

En la figura 5 se observa el diagrama de Nyquist para la solución inhibida y sin inhibir y el circuito eléctrico utilizado para la interpretación de los datos. Los diagramas de Nyquist en ambos casos se caracterizan por semicírculos capacitivos/resistivos. Luego de la adición del inhibidor (Formulación base grafeno) se puede observar un incremento en el diámetro, lo cual se asocia con un aumento de la resistencia a la transferencia de carga y la formación de una barrera a la transferencia de electrones. Por otro lado, se observó un incremento del factor n (elemento: C_{cor} en el circuito equivalente) que es una medida de la homogeneidad de la capa formada sobre la superficie.

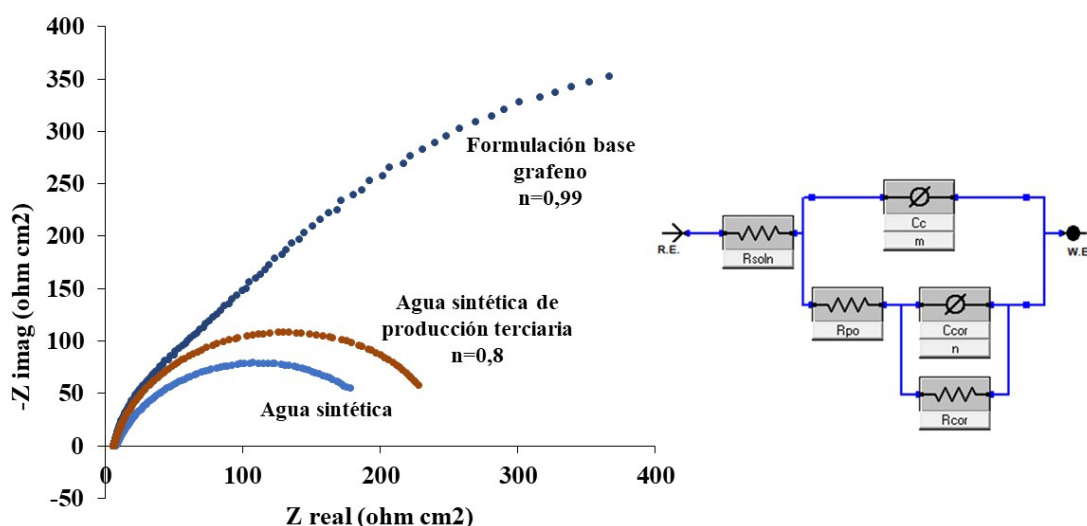


Fig 5. Diagrama de Nyquist y circuito equivalente

Conclusiones

Se sintetizaron flakes de grafeno mediante la exfoliación electroquímica de grafito, empleando un reactor electroquímico desarrollado en YPF Tecnología S.A. Se empleó el grafeno funcionalizado como materia prima para desarrollar formulaciones de inhibidores de corrosión en base acuosa, las cuales fueron evaluadas simulando condiciones de operación, obteniéndose eficiencias del 90% cuando se trabajó con agua sintética representativa de producción secundaria y eficiencias entre el 70-80% cuando se trabajó con agua sintética representativa de producción terciaria, en ambos casos empleando dosis de 30 ppm.

Bibliografía:

1. Sahu, R., Verma, D. K. & Verma, C. Heterocyclic compounds: Fundamental and corrosion inhibition. in Handbook of Heterocyclic Corrosion Inhibitors 1–15 (CRC Press, 2024).
2. Saji, V. S. & Cook, R. M. Corrosion protection and control using nanomaterials. (Elsevier, 2012).
3. Cen, H. & Chen, Z. Amide functionalized graphene oxide as novel and effective corrosion inhibitor of carbon steel in CO₂-saturated NaCl solution. Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 615, 126216 (2021).
4. Alharbi, B., Aljeaban, N., Busaleh, A. & Saleh, T. A. Recent advancements of corrosion Inhibitors Using Graphene Oxide-Based Nanomaterial. in AMPP Corrosion (pp. AMPP-2023). 19268 (2023).
5. Ansari, K. R., Chauhan, D. S., Quraishi, M. A. & Saleh, T. A. Surfactant modified graphene oxide as novel corrosion inhibitors for mild steels in acidic media. Inorg. Chem. Commun. 121, 108238 (2020).
6. He, H. et al. Exploring green and efficient zero-dimensional carbon-based inhibitors for carbon steel: From performance to mechanism. Constr. Build. Mater. 411, 134334 (2024).
7. Haruna, K., Saleh, T. A. Dopamine functionalized graphene oxide (DGO) as a corrosion inhibitor against X60 carbon steel corrosion in a simulated acidizing environment; An electrochemical, weight loss, SERS, and computational study. Surfaces and Interfaces 44, 103688 (2024).
8. Baig, N., Chauhan, D. S., Saleh, T. A. & Quraishi, M. A. Diethylenetriamine functionalized graphene oxide as a novel corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solutions. New J. Chem. 43, 2328–2337 (2019).
9. Gupta, R. K. et al. Functionalized graphene oxide as a new generation corrosion inhibitor for industrial pickling process: DFT and experimental approach. Physics, 236, Chem. Mater. 121727. (2019).
10. Haruna, K., Alhems, L. M. & Saleh, T. A. Graphene oxide grafted with dopamine as an efficient corrosion inhibitor for oil well acidizing environments. Surfaces and Interfaces 24, 101046 (2021).
11. Haruna, K. & Saleh, T. A. Graphene oxide with dopamine functionalization as corrosion inhibitor against sweet corrosion of X60 carbon steel under static and hydrodynamic flow systems. J. Electroanal. Chem. 920, 116589 (2022).
12. Wang, L. et al. Excellent compound inhibitor of carboxymethyl chitosan/magnetic reduced graphene oxide for carbon steel in neutral chloride solution. Mater. Chem. Phys. 293, 126939 (2023).
13. Kina, A. Y. & Ponciano, J. A. C. Inhibition of carbon steel CO₂ corrosion in high salinity solutions. Int. J. Electrochem. Sci. 8, 12600-12612. (2013).
14. Wiley. Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems. 1 ed. (2011).

Breve Cv:**María Mercedes Messina**

Dra. en Ingeniería de la UNLP, trabaja hace 9 años en Y-TEC en el área de Nanomateriales, en un comienzo focalizada en energías renovables y hace 5 años desarrollando químicos para O&G. Actualmente se desempeña como tecnóloga en el área de Nanomateriales y Surfactantes de la Misión de Químicos Innovadores.

Albert Saavedra

Dr. en Química Biológica de la UBA, trabaja hace 5 años en Y-TEC y es coordinador del área de Nanomateriales y Surfactantes de la Misión de Químicos Innovadores. Su especialidad es electroquímica, nanomateriales y surfactantes.

María Jesus Gonzalez-Pabón

Dra. en Química Biológica de la UBA, trabaja hace 3 años en Y-TEC en el área de Nanomateriales y Surfactantes de la Misión de Químicos Innovadores. Su especialidad es bioelectroquímica, y nanomateriales.

Florencia Ailin Fernandez

Lic. en Química de la UNLP. Trabaja hace 8 años en Y-TEC principalmente con inhibidores de corrosión, corrosión microbiana, desarrollo de electrodos y químicos a base de grafeno. Actual becaria doctoral Y-TEC/CONICET. Doctorado en Química de la UNLP. Trabajo de tesis orientado a la construcción de electrodos a base de grafito/grafeno para la detección de microorganismos sésiles.

María Clara Pagliaricci

Ingeniera Química- UNRC. Especialización en Siderurgia FIUBA. MBA y PMP.

Estudiante de Doctorado en Ciencia y Tecnología, mención Materiales, tesis en Corrosión Inducida por Microorganismos (MIC) en al agua de flowback en el O&G, Instituto Sabato, CNEA-UNSAM.

Ingeniera de Procesos en plantas de electrocincado y galvanizado de acero al carbono planos en Ternium (2006-2011).

Jefe de Calidad y Líder de Proceso de Fermentación de Bioteanol Río Cuarto, BIO4 (2012-2014). Actualmente, Referente en MIC en YPF TECNOLOGIA, YTEC.

Mariano Guevara

Técnico Universitario en Química (2005). Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco, cargo Docente auxiliar área de Laboratorio Cátedra de Química Analítica e Instrumental de la Facultad de CsNaturales UNSJB de 2005 a 2009, operador analista de laboratorio de química analítica Oil&Gas en Yacimientos petrolíferos de la cuenca GSJ 2005 a 2018, cargo de supervisión e ingeniería de integridad y corrosión en YPF SA 2018 a la actualidad

Isabel Vega

Doctora en Ciencias Químicas de la UBA (2007), con una especialización en Producción y Gas del ITBA (2020). Cuenta con 18 años de experiencia en el sector energético. Su mayor experiencia se basa en el desarrollo de productos químicos y soluciones innovadoras para el control de agua, recuperación terciaria, estimulación y producción. Cuenta con más de 15 papers con referato, 5 patentes y un capítulo de libro. Ha dirigido 2 tesis doctorales (UBA y UNL), 2 investigadores del CONICET y 2 becas postdoctorales. Actualmente es líder de Químicos Innovadores en YPF Tecnología, con cuatro coordinaciones a su cargo y más de 30 colaboradores en ellas. Participa en programas de mentorazgo y expertise en la compañía, contribuyendo al acompañamiento y crecimiento de nuevos talentos. Como miembro de la SPE, Isabel ha estado en comités organizadores internacionales de eventos de recuperación mejorada de petróleo. Tiene un rol activo en la subcomisión de EOR de la IAPG.