

Recubrimiento de Oxido de grafeno-PMMA en acero API 5L-X52 para protección de la corrosión en agua de mar

Graphene oxide-PMMA coating on API 5L-X52 steel for corrosion protection in seawater

A. A. Hernández Domínguez ^a, J. E. Campos-García ^a, N. N. Zurita-Méndez ^a, M. L. Ballesteros-Almanza ^b
M. A. Espinosa-Medina ^a, G. Carbajal-De la Torre ^{a,*}

^a Facultad de Ingeniería Mecánica, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. C.P. 58000. Morelia, Michoacán, México.

^b Facultad de Biología, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. C.P. 58000. Morelia, Michoacán, México.

Resumen

En el presente trabajo se evaluó el comportamiento ante la corrosión de un recubrimiento compuesto por PMMA-OG aplicado sobre una muestra de acero API 5L grado X52, inmerso en una solución de agua de mar sintética mediante la aplicación de la técnica potenciodinámica. La obtención del óxido de grafeno se realizó por el método de *Hummers* modificado, y posteriormente se dispersó en la matriz polimérica de PMMA en una proporción del 2% en peso para obtener el material compuesto. El material compuesto, se caracterizó mediante técnicas FTIR y MEB para identificar su estructura y morfología. Posteriormente, este compuesto se aplicó como recubrimiento mediante la técnica “*Dip Coating*” en una capa simple. El espesor promedio del recubrimiento fue de 0.0605 mm. Los resultados potenciodinámicos presentaron un desplazamiento del potencial de corrosión a valores más positivos, y una disminución de la densidad de corrosión de forma sustancial, en consecuencia, se obtuvo un mejor desempeño ante la corrosión en agua de mar sintética.

Palabras Clave: corrosión, óxido de grafeno, evaluaciones potenciodinámicas.

Abstract

In this work, the corrosion behavior of a PMMA-OG composite coating applied on a sample of API 5L grade X52 steel, immersed in a synthetic seawater solution, was evaluated by applying the potentiodynamic technique. Graphene oxide was obtained by the modified *Hummers* method, and was subsequently dispersed in the PMMA polymer matrix in a proportion of 2% by weight, in order to obtain the composite material. The composite material was characterized by FTIR and SEM techniques to identify its structure and morphology. Subsequently, this compound was applied as a coating using the “*Dip Coating*” technique in a single layer. The average thickness of the coating was 0.0605 mm. The potentiodynamic results showed a shift in the corrosion potential to more positive values, and a substantial decrease in the corrosion density, consequently, better corrosion performance in synthetic seawater was obtained.

Keywords: corrosion, graphene oxide, potentiodynamic tests.

1. Introducción

La corrosión es un proceso natural caracterizado por el deterioro o alteración que experimentan principalmente los materiales metálicos y sus aleaciones, causando su destrucción disminuyendo sus propiedades físicas y mecánicas reduciendo así su tiempo de vida útil.

Un material (acero) que se encuentra en contacto con agua de mar, es propenso a sufrir corrosión marina. Este tipo de corrosión puede generar importantes pérdidas económicas, debido a que esta puede generar una degradación acelerada a consecuencia del medio acuoso en el que se encuentra inmerso el metal.

Una técnica para prevenir la corrosión y alargar la vida útil es el uso de recubrimientos, ya que mejoran la protección del

*Autor para la correspondencia: georginacar@gmail.com (Georgina Carbajal-De la Torre)

Correo electrónico: adanhrz66@gmail.com (Adán Abdiel Hernández Domínguez), 1613483k@umich.mx (Jorge Eduardo Campos García), nancynellyzurita@gmail.com (Nancy Nelly Zurita-Méndez), maria.ballesteros@umich.mx (María de Lourdes Ballesteros Almanza), marespm@gmail.com (Marco Antonio Espinosa Medina), georginacar@gmail.com (Georgina Carbajal De la Torre).

sustrato. En este sentido, el óxido de grafeno es un material bidimensional (2D), tiene una estructura hexagonal tipo panel, la cual proporciona una gran superficie, tiene excelentes propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas (Kathalingam A., 2019).

El poli(metacrilato de metilo) (PMMA), es empleado comúnmente como matriz polimérica para la preparación de compuestos de nanomateriales. El PMMA es barato y se puede fabricar fácilmente (Carolina H. Navarro, 2010). La polimerización de metacrilato de metilo (MMA) con óxido de grafeno no ha sido ampliamente investigada, en este proyecto se diseñará, obtendrá y se caracterizará un recubrimiento anticorrosivo a partir de estos dos compuestos.

La tubería de acero al carbono API 5L X52 frecuentemente es utilizada en la industria petroquímica, este tipo de tubería está hecha de acero al carbono y contiene pequeñas cantidades de elementos como lo es el manganeso, azufre y fósforo. Dicho acero fue seleccionado para este estudio, dado que es utilizado en plataformas petroleras.

2. Desarrollo experimental

2.1. Obtención de óxido de grafeno (OG)

La síntesis de óxido de grafeno se realizó por el método de *Hummers* modificado (MHM), en un vaso de precipitado se mezcló grafito, nitrato de sodio y permanganato de potasio, posteriormente se elevó la temperatura a 35 °C y se mantuvo en agitación constante durante 30 minutos, la temperatura final alcanzada fue de 98 °C, se agregó agua desionizada a 70 °C y peróxido de hidrógeno al 30 % resultando una mezcla color café.

La suspensión obtenida fue sometida a lavados con agua destilada caliente, adicionando ácido clorhídrico al 5% con el fin de eliminar los residuos del permanganato, después se procedió a hacer los procesos de centrifugación, inicialmente a 3000 rpm durante 5 minutos y posteriormente a 5000 rpm durante 10 minutos, la finalidad de los lavados es neutralizar el pH y eliminar los compuestos residuales que se hayan formado en la reacción. Al llegar al pH igual a 7 se evaporó en un horno a 60°C durante 4 días.

2.2. Obtención del poli metacrilato de metilo (PMMA)- OG

La síntesis de PMMA se desarrolló a partir del monómero MMA. La polimerización se llevó a cabo por radicales libres usando peróxido de benzoilo (PBO) y NaOH en agitación vigorosa durante 30 minutos. Posteriormente la solución se filtró y se colocó en un matraz bajo agitación magnética, durante la polimerización se agregó el óxido de grafeno seco, en un porcentaje de 2% en peso, la solución permaneció con temperatura y agitación constante durante 4 horas. Finalmente, la solución resultante se guarda en un frasco ámbar de boca grande (Carolina H. Navarro 2010).

2.3. Obtención del recubrimiento

La obtención del recubrimiento se desarrolló por la técnica de “*Dip Coating*”. Con la finalidad de obtener una mejor adherencia del recubrimiento de PMMA-OG aplicado sobre el sustrato de acero API 5L-X52, se realizó un tratamiento de limpieza química y un fosfatado de hierro utilizando dos soluciones para preparar la superficie antes de la aplicación del recubrimiento (Merino-Duran, M.S, 2021). La solución 1, se preparó mezclando 25 g de NaHCO₃, 12,5 g de Na₂HPO₄ y 12,5 g de NaOH en 1000 mL de agua desionizada previamente calentada a 50 °C. La solución 2, se preparó mezclando en 990 mL de agua desionizada, 10 mL de H₃PO₄, luego se añadieron 2 g de FePO₄·2H₂O y 0,1 g de NaNO₃ con agitación continua. Los tratamientos de la superficie de las muestras del acero X52 de 1 cm x 2 cm de área y 0.5 cm de espesor, se realizaron por inmersión de la muestra aplicando 1 V y 0,1 A/cm² en corriente continua durante 10 min (Merino-Duran, M.S, 2021). El recubrimiento aplicado consistió en una sola capa aplicando una velocidad de inmersión de 176 mm/min el tiempo de residencia. El espesor promedio del recubrimiento fue de 0.0605 mm. La selección del acero de grado API 5L-X52 (*American Pipeline Institute*), se basó en el uso de esta aleación en la industria del petróleo global, para el transporte de hidrocarburos y derivados, en tierra y costa afuera, y en esta última, la corrosión en ambientes salinos es crítica.

2.4. Pruebas potenciodinámicas

Las evaluaciones de corrosión (por duplicado) de las muestras de los sustratos y el recubrimiento fueron realizadas mediante la técnica electroquímica de polarización potenciodinámica (Tafel), aplicando un barrido de potencial de -500 mV a 2000 mV con respecto al circuito de potencial abierto (OCP) con una velocidad de 1 mV/s. La celda electroquímica utilizada estuvo compuesta por tres electrodos: un electrodo de referencia de Ag/AgCl Saturado (SSE), una barra de grafito como electrodo auxiliar, y las muestras del sustrato y recubrimiento como electrodo de trabajo. Una solución de agua de mar artificial (ASTM D1141-98) fue utilizada como electrolito, con un pH de 8.28 a temperatura ambiente.

3. Resultados

3.1. Caracterización del óxido de grafeno.

El óxido de grafeno sintetizado se caracterizó mediante microscopio electrónico de barrido (MEB) y microanálisis por dispersión de rayos X (EDS), marca JEOL JSM-IT300 y espectroscopia de infrarrojo (FTIR), (Bruker, Tensor 27). El espectro FTIR del OG se muestra en la (figura.1). El espectro consta de grupos vibracionales que incluyen carbonilo (C=O), aromáticos (C=C), carboxilo (COOH). Se observa que una banda aguda a 3429 cm⁻¹ corresponde a los grupos carboxilo(O-H) y las bandas de absorción 2919 cm⁻¹ y 2849 cm⁻¹ representan las vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas de los enlaces CH₂ (Surekha G. 2020).

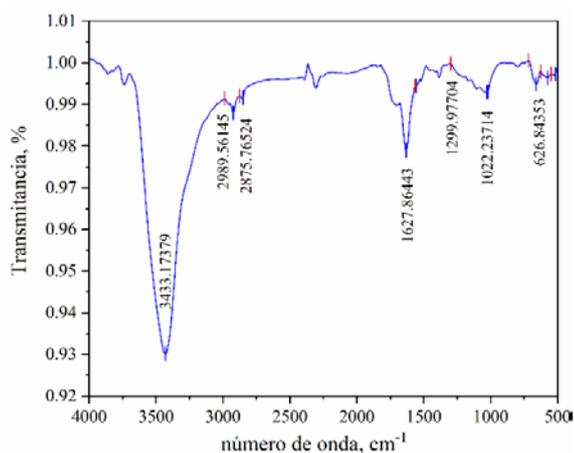


Figura 1: Espectro FTIR del OG preparado por el MHM

En la figura 2, se muestra las micrográficas del OG, donde se observa la estructura laminar característica del OG, una lámina de OG tiñe grupos oxigenados en su superficie. Dado que el tamaño de partícula es muy pequeño se puede apreciar más laminas transparentadas del OG (Figura 3).

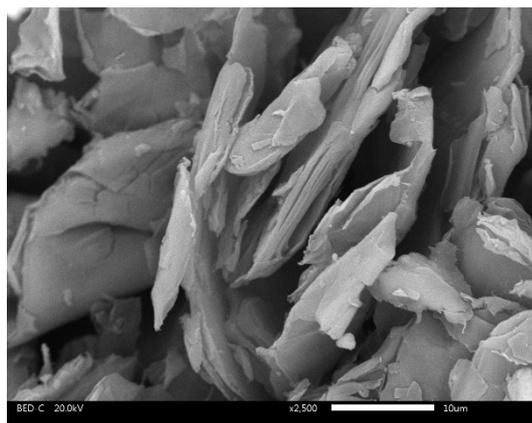


Figura 2: Imagen de microscopía electrónica de barrido del óxido de grafeno a 2500

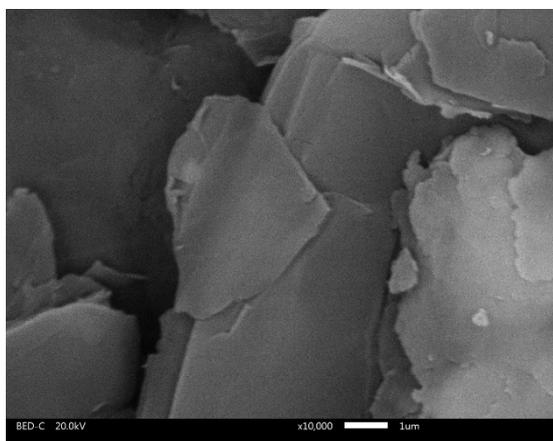


Figura 3: Imagen de microscopía electrónica de barrido del óxido de grafeno a 2500

Antes de realizar la aplicación del recubrimiento, la superficie del sustrato fue tratada químicamente (como se describe en la sección 2.3). el resultado de este tratamiento se observa en la figura 4. La muestra fosfatada presenta la formación de granos cristalinos de forma hexagonal adheridos en la superficie. Estas formaciones promovieron un aumento en la rugosidad y área superficial en contacto con el recubrimiento, resultando en un mejor anclaje mecánico (Merino-Duran, M.S, 2021).

3.2. Evaluaciones electroquímicas

En la figura 5 se presentan las evaluaciones electroquímicas preliminares del comportamiento potenciodinámico del sustrato (acero API X52) sin tratar químicamente (S1 o línea negra), del tratado con una solución de fosfato de hierro (S2 o línea o verde) y del recubrimiento PMMA-OG (C1C o línea azul), inmersas en agua de mar artificial (ASTM D1141-98) a temperatura ambiente. El sustrato (S1) muestra un potencial de corrosión (E_{corr}) de -683 mV vs SSE, y cuando se aplica tratamiento de fosfatado (S2), el E_{corr} se desplaza a valores más negativos de -785 mV vs SSE. Esto se asocia a la formación de una fase de fosfato de hierro en la superficie (figura 5), que interactúa con la superficie del acero. La aplicación del recubrimiento PMMA-GO con una capa (muestra C1C), promueve que la curva de Tafel se desplace a potenciales más positivos (+322 vs SSE), promoviendo un efecto de menor actividad electroquímica, que en consecuencia representa una mayor resistencia a la corrosión.

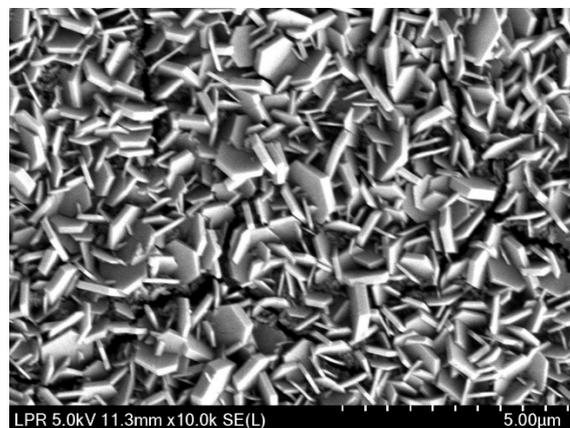


Figura 4: Imagen de la superficie del acero API-5L-X52, después de aplicar tratamiento de fosfatado de hierro

La menor densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) presentada por el recubrimiento ($1.04 \times 10^{-5} \text{ mA/cm}^2$) es mucho menor que la presentada por los sustratos, de 1 y 2 órdenes de magnitud para la muestra S1 y S2, (1.88×10^{-4} y $2.07 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$, respectivamente); ver Tabla 1. La aplicación del recubrimiento promueve un incremento sustancial en la resistencia a la polarización ($R_p = E_{corr}/i_{corr}$) en agua de mar artificial, similarmente en 1 y 2 órdenes de magnitud (Tabla 1).

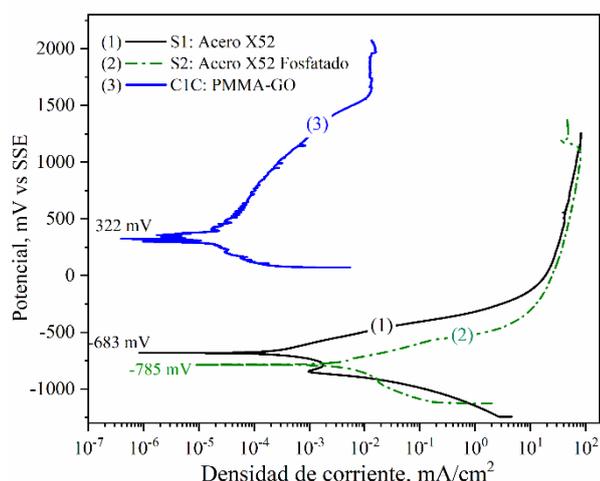


Figura 5: Curvas potenciodinámicas del sustrato sin recubrir.

Tabla 1. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas potenciodinámicas utilizando el método de los interceptos

Muestra	i_{corr} (mA/cm ²)	E_{corr} (mV vs SSE)	R_p (Ohm·cm ²)
S1	1.88×10^{-4}	-683	3.633×10^{-6}
S2	2.07×10^{-3}	-785	3.792×10^{-5}
C1C	1.04×10^{-5}	+322	3.096×10^{-7}

4. Conclusiones

En este trabajo se presentó la síntesis y caracterización de un compuesto híbrido PMMA-OG, y posteriormente aplicado como recubrimiento por inmersión sobre un acero API 5L grado X52 para su evaluación ante la corrosión. El recubrimiento se obtuvo sintetizando OG y usando PMMA como matriz polimérica. Los resultados de las evaluaciones potenciodinámicas presentaron un desplazamiento de E_{corr} a potenciales más positivos (+322 mV vs SSE), y una disminución de i_{corr} por 2 órdenes de magnitud (de 2.07×10^{-3} a 1.04×10^{-5} mA/cm²). De forma similar, la magnitud de R_p se incrementó también en 2 órdenes de magnitud (de 3.792×10^{-5} a 3.096×10^{-7} Ohm·cm²). De acuerdo a Merino-Duran, M.S., 2021, el tratamiento de fosfatado, promueve un mejoramiento en la adhesión, y un mejor desempeño ante la corrosión, como se observó en las evaluaciones potenciodinámicas.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo del Laboratorio de Degradación de Materiales y al Laboratorio de Química y Físicoquímica de Materiales de la Facultad de Ingeniería Mecánica (UMSNH) para el desarrollo de la investigación.

Referencias

- Ahamad Said, M. N., Hasbullah, N. A., Rosdi, M. R. H., Musa, M. S., Rusli, A., Ariffin, A., & Shafiq, M. D. (2022). Polymerization and Applications of Poly(methyl methacrylate)-Graphene Oxide Nanocomposites: A Review. In *ACS Omega* 7 (51) 47490–47503. <https://doi.org/10.1021/acsoomega.2c04483>
- Aneja, K. S., Bohm, S., Khanna, A. S., & Bohm, H. L. M. (2015). Graphene based anticorrosive coatings for Cr(VI) replacement. *Nanoscale*, 7(42), 17879–17888. <https://doi.org/10.1039/c5nr04702a>
- Caracterización De Un Recubrimiento Anticorrosivo, S. Y., & El Óxido De Grafeno Para, B. E. (n.d.). "Pedro Ruiz Gallo" Facultad de Ingeniería Química e Industrias Alimentarias, Escuela Profesional de Ingeniería Química.
- Control De Corrosión En México - Corrosion y Proteccion Blog, Retrieved (2024) <https://corrosionproteccion.com/blog/category/control-de-corrosion-en-mexico>
- Kaiser, M. J. (2017). Offshore pipeline construction cost in the U.S. Gulf of Mexico. *Marine Policy*, 82, 147–166. <https://doi.org/10.1016/j.marpol.2017.05.003>
- Merino-Duran, M.S., Estévez, M., Carbajal-De la Torre, G., Hernández-Martínez, A.R., Esparza, R., Espinosa-Medina, M.A. (2021) Assessment of the Adhesion and Corrosion Resistance of PMMA-SiO₂ Coatings in Synthetic Seawater, *MRS Adv.* 6, 820–824. <https://doi.org/10.1557/s43580-021-00156-4>
- Merino-Duran, M.S (tesis) Evaluación de la resistencia a la corrosión de recubrimientos PMMA-SiO₂ en agua de mar sintética. (2020). Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.
- Navarro, C. H., Nieto, V. M., García-Miranda, S., Lesso Karla Moreno, R. J., Louvier-Hernández, F., Arizmendi-Morquecho, A., Chávez-Valdez, A., & Aguilar, M. A. (2010). Síntesis y caracterización de un recubrimiento de tipo PMMA-CaO. *Superficies y Vacío* 23(S) 31-35.
- Surekha, G., Krishnaiah, K. V., Ravi, N., & Padma Suvama, R. (2020). FTIR, Raman and XRD analysis of graphene oxide films prepared by modified Hummers method. *Journal of Physics: Conference Series*, 1495(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1495/1/012012>
- Pedro Ruiz Gallo, Síntesis y caracterización de un recubrimiento anticorrosivo, basado en el óxido de grafeno para su aplicación en la industria marina. (2020). Universidad nacional "Pedro Ruiz Gallo.
- Wang Z, Huang B, Dai Y, Liu Y, Zhang X, Qin X, Wang J, Zheng Z, Cheng H: Crystal facets controlled synthesis of graphene@TiO₂ nanocomposites by a one-pot hydrothermal process. *Cryst Eng Comm*, 14(5)1687–1692(2012).