

2',6'diF2,4diBrDHBIQz como inhibidor de la corrosión del acero API X120

Bernal-Clemente Yazmin¹, Rodríguez-Clemente Edelmira¹, González Nava Víctor Julián²,
Cervantes-Cuevas Humberto², Palomar Pardavé Manuel Eduardo^{1*}

¹Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Departamento de Materiales, Ciudad de México, C.P. 02200, México.

²Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas, Ciudad de México, C.P. 02200, México.

*Autor para correspondencia: hcc@correo.azc.uam.mx

Recibido:

11/mayo/2018

Aceptado:

12/julio/2018

Palabras clave:

Corrosión, HCl, APIX120

Keywords:

Corrosion, HCl, APIX120

RESUMEN

En el presente trabajo se hace un estudio sobre la eficiencia de inhibición de 2,4diBr2',6'diFDHBIQz 3 para la corrosión del acero API 5L X120 en una solución de HCl 0,5 M a 25°C utilizando diferentes técnicas electroquímicas como, espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y curvas de polarización (CP). Los resultados generales mostraron que 2',6'diF2,4diBrDHBIQz redujo significativamente la corrosión del acero API X120 con una eficiencia de inhibición de aproximadamente 93% a una concentración de inhibidor de 150 ppm mediante espectroscopia de impedancia electroquímica.

ABSTRACT

In the present work a study is made on the inhibition efficiency of 2,4diBr2',6'diFDHBIQz 3 for the corrosion of API 5L X120 steel in a solution of 0,5 M HCl at 25°C using different electrochemical techniques such as electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and polarization curves (CP). Overall results showed that 2',6'diF2,4diBrDHBIQz significantly reduced corrosion of API X120 steel with an inhibition efficiency of approximately 93% at an inhibitor concentration of 150 ppm by electrochemical impedance spectroscopy.

Introducción

El fenómeno de la corrosión causa millonarias pérdidas en la industria, generando incrementos en los costos de producción, desfavoreciendo el costo del producto final y los niveles de productividad y competitividad de las compañías. Industrialmente más del 70% de materiales constructivos son metales y dependiendo de las características y usos, la mayoría de los metales utilizados son aceros al carbono, es decir, se trata de materiales ferrosos de baja aleación y muy susceptibles al ataque por corrosión debido a la interacción con las diferentes atmósferas predominantes o simplemente por su tendencia a reaccionar con el oxígeno del medio ambiente. (Quilyam, 2005).

Las tuberías de acero de ultra resistencia se usan para transportar petróleo y gas de una región a otra. El principal problema que conduce a un mayor costo de construcción y funcionamiento de las tuberías es su susceptibilidad a la corrosión, lo que se atribuye principalmente a la naturaleza del óxido y la microestructura del acero utilizado. (Okaguchi *et al.* 2003).

Los aceros al carbono con pequeñas cantidades de carburos y nitruros mejoran considerablemente su resistencia a la corrosión, además, la laminación controlada y el enfriamiento rápido también han producido aceros al carbono con tensiones de alto rendimiento y dureza deseable (Huang *et al.*, 2010); estos aceros se conocen como acero de alta resistencia y baja aleación (HSLA), por ejemplo, API X70, API X80 y API X100.

En consecuencia, estas aleaciones se han convertido en los materiales preferidos para la construcción de tuberías de petróleo y de gas debido a su capacidad para proporcionar bajas relaciones precio-rendimiento. (Radwan *et al.* 2017; Hillenbrand *et al.* 2004). En el caso del acero de grado X120, se ha desarrollado un concepto básico de fabricación y aplicación de acero para tuberías de gas a alta presión.

Tabla 1. Composición química del acero API X120. (Villalobos *et al.*, 2016).

| | | | | | |
|----------|------|------|------|------|------|
| Elemento | C | Si | Mn | p | S |
| % peso | .027 | .244 | 1.00 | .003 | .005 |
| Elemento | Cr | Mo | Ni | Al | Nb |
| % peso | .422 | .180 | 1.35 | .045 | .024 |

Entre los métodos de protección contra la corrosión se encuentran los inhibidores de la corrosión, los cuales

son sustancias químicas que protegen al metal contra el ataque electroquímico de soluciones agresivas. (Asrar 2016; Jiménez, 2015).

Las 5,6-dihidrobenczo [4,5]imidazo [1, 2a]quinazolininas (DHBIQz), heterociclos ampliamente estudiados ya que muestran propiedades farmacológicas variadas como antifúngicos (Insuasty *et al.* 2006), antibacterianos (Bubbly, S.G., *et al.* 2011) y otras aplicaciones tales como sondas fluorescentes (Tang, L., *et al.* 2013). Los heterociclos bromoaromáticos en particular son importantes en la preparación de varios medicamentos, agroquímicos y otras especialidades químicas, por ejemplo, varios bencimidazoles bromados muestran eficiencia en electroquímica como inhibidores de la corrosión en aceros (Aljourani, J. *et al.* 2010).

Los inhibidores orgánicos o formadores de película, protegen al metal por la formación de una película hidrofóbica sobre él. Su efectividad depende de la composición química, estructura molecular y afinidad por la superficie metálica (Almagro P. 2014).

Para llevar a cabo el estudio de la inhibición de la corrosión en aceros, se han venido implementando algunas técnicas electroquímicas como la espectroscopía de impedancia electroquímica y curvas de polarización entre otras. El uso de la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) en la investigación de la corrosión ofrece algunas ventajas respecto a otros métodos electroquímicos, ya que es una técnica no destructiva que ofrece información sobre la naturaleza del proceso de corrosión que tiene lugar en la interface metal electrolito (Flores *et al.* 2011); Por otra parte, las curvas de polarización, permiten caracterizar el comportamiento de diferentes tipos de metales, identificar el potencial de corrosión y calcular la corriente de corrosión. La técnica de Cp es rápida, pero destructiva por las intensidades de corriente que circulan, ya que la desordena, lo cual provoca el movimiento de iones que cambian el estado de equilibrio de la interface.

En el presente trabajo se lleva cabo la síntesis, caracterización y evaluación electroquímica de 2,4-dibromo-6-(2',6'-difluorofenil)dihidrobenczo[4,5]imidazo[1,2c]qui-nazolina (2,4diBr2',6'diFDHBIQz 3), posteriormente su aplicación como inhibidor de la corrosión en el acero API X120 en medio ácido en 0.5 M de HCl.

Metodología

Preparación de (2,4diBr2',6'diFDHBIQz 3)

Se utilizó un mortero y el avance de las reacciones se siguió por cromatografía en placa delgada (cpd) utilizando

mezclas de hexano-acetato de etilo como eluyente y visualizando con luz UV de onda corta, los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Johns y no están corregidos, los espectros 1D de RMN de ^1H y ^{13}C y 2D HSQC y HMBC se determinaron en un equipo BRUKER Ascend de 400MHz con DMSO d_6 como disolvente, los espectros de IR se realizaron en estado sólido en un equipo BRUKER FT-IR.

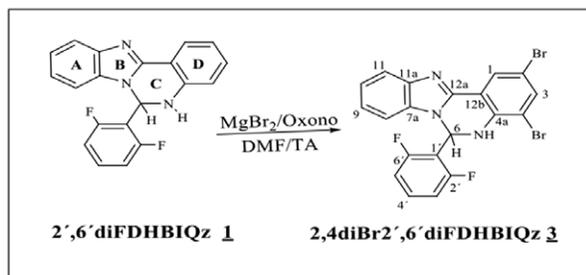


Figura 1. Síntesis de 2,4diBr2',6'diFDHBIQz 3.

Se hace una mezcla homogénea en un mortero de 2',6'diFDHBIQz **1** (0.5 mmol), MgBr_2 (0.55 mmol) y Oxono (0.5 mmol) con gotas de DMF, la reacción se sigue por cpd con una mezcla hexano/acetato de etilo, ésta termina en 50 minutos. Se adiciona agua fría con lo que precipita un sólido amarillo, se filtra y lava con una mezcla de metanol-agua fría y se seca, en este caso no muestra fluorescencia a la luz UV. El rendimiento es de 65% y el pf 269-270 °C. ^1H RMN(400MHz): δ (DMSO d_6) 8.129 (1H, d 2.1Hz, H1), 7.853(1H, d 2.1 Hz, H3), 7.734(2H, m, H11, NH), 7.679(1H, s, H6), 7.481(1H, tt, 8.4, 6.5 Hz, H4'), 7.325(1H, td 7.3, 1.3 Hz, H10), 7.285(1H, td 7.3, 1.3Hz, H9), 7.212(1H, d 8.0 Hz, H8), 7.147(1H, t 8.6 Hz, H3',5'). ^{13}C RMN (100 MHz): δ (DMSO d_6) 160.72(2',6'), 144.34(C12a), 141.55(C11a), 140.07(C4a), 137.32(C3), 132.63 (C4'), 131.88 (C7a), 126.49(C1), 124.37(C10), 124.34(C9), 118.72(C11), 115.78 (C1'), 112.90(C3',5'), 112.33 (C12b), 11.20(C8), 108.58(C2), 108.48(C4), 60.41(C6). IR ν_{max} /cm-1: 3299, 1622, 1467, 1225, 1147, 868, 794, 742.

Mediciones electroquímicas y Electrodo de trabajo del Acero API 5L X120

Las mediciones electroquímicas se realizaron en una celda electroquímica convencional de tres electrodos, se empleó una varilla de grafito como contra-electrodo y se utilizó un electrodo de Plata/Cloruro de Plata (Ag/AgCl) como electrodo de referencia a temperatura ambiente. El electrodo de trabajo se obtuvo mediante el corte de una placa de acero API X120, la muestra de acero se desgasta con papel abrasivo hasta un acabado de grano 600, se lavó con agua destilada y se secó con aire caliente, con un área transversal de 1 cm^2 expuesta al electrolito.

Antes de comenzar cualquier prueba electroquímica, la muestra se colocó en condiciones de circuito abierto, se realizaron pruebas de espectroscopía de impedancia electroquímica y polarización Potenciodinámica para analizar el comportamiento del acero API X120 en presencia y ausencia del inhibidor usando un potenciostato galvanostato Zahner Zennium con el software Thales., las mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) se estudiaron en un rango de frecuencia de 100 mHz a 2 KHz, las curvas de polarización se obtuvieron a ± 1000 mV frente al potencial de circuito abierto (OCP), con una velocidad de barrido de 1 mVs^{-1} las concentraciones de inhibidor diFdiBrDHBIQz fueron: 5, 10, 20, 25, 50, 100, 150 y 200 ppm respectivamente, en un medio corrosivo de HCl 0,5 M.

Resultados

Espectroscopía de impedancia electroquímica (IES)

La Figura 2 muestra el diagrama de Nyquist para el acero API X120 en una solución de HCl 0.5 M adicionando las diferentes concentraciones de inhibidor diFdiBrDHBIQz de 5 a 200 ppm, donde se puede observar que para la concentración de 0ppm se observa un semicírculo de diámetro 54 Ω/cm^2 , siendo el de menor diámetro, siendo los semicírculos de mayor diámetro para las concentraciones de 150 y 200 ppm. Mostrando un proceso típico de la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) lo que domina al sistema, presentando semicírculos achatados y distorcionados, esto debido a la forma que adopta la curva de impedancia.

De los ajustes hechos por CEE se obtuvieron los parámetros electroquímicos de resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}), frecuencia máxima (F_{max}), capacitancia de doble capa (C_{dl}) y eficiencia del inhibidor en porcentaje (EI%), se enumeran en la Tabla 2.

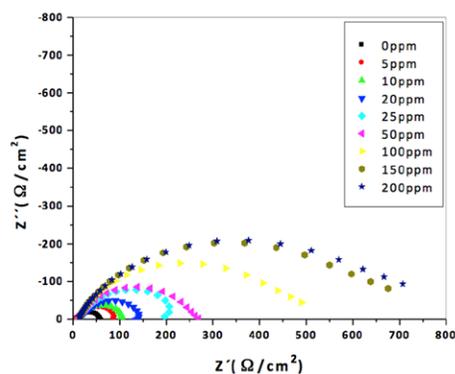


Figura 2. Diagramas de Nyquist para acero API X120 con diferentes concentraciones de inhibidor en HCl 0.5M a temperatura ambiente.

Se puede observar que la eficiencia está en función de la concentración, alcanzando 93%, para las concentraciones de 150 y 200 ppm del inhibidor 2',6'diF2,4diBrDHBIQz. Sin embargo, con una concentración más baja (100 ppm), la eficiencia alcanzo un valor de alrededor de 89 %. La resistencia de transferencia de carga alcanzó valores alrededor de concentración de inhibidor de 150 y 200 ppm, como se observa en la figura 4.

Tabla 2. Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de los diagramas de Nyquist para acero API X120 con diferentes concentraciones de diFdiBrDHBIQz en HCl a temperatura ambiente.

| C (ppm) | R_s (Ω/cm^2) | R_{ct} (Ω/cm^2) | C_{dl} ($\mu F/cm^2$) | EI (%) |
|---------|-------------------------|----------------------------|---------------------------|--------|
| 0 | 8.58 | 51.71 | 6.326 E-4 | 0 |
| 5 | 8.25 | 84.91 | 2.189 E-4 | 39.1 |
| 10 | 9.136 | 99.37 | 1.581 E-4 | 48 |
| 20 | 15 | 133.23 | 1.521 E-4 | 61.2 |
| 25 | 11.73 | 215.49 | 1.727 E-4 | 76 |
| 50 | 11.5 | 252.82 | 2.188 E-4 | 80 |
| 100 | 11.4 | 493.46 | 2.208 E-5 | 89.5 |
| 150 | 13.47 | 739.26 | 9.628 E-5 | 93 |
| 200 | 12.05 | 786.04 | 8.952 E-5 | 93.4 |

En la figura 3 se presenta la eficiencia del inhibidor en función de la concentración, 760 Ω/cm^2 para la 2',6'diF2,4diBrDHBIQz.

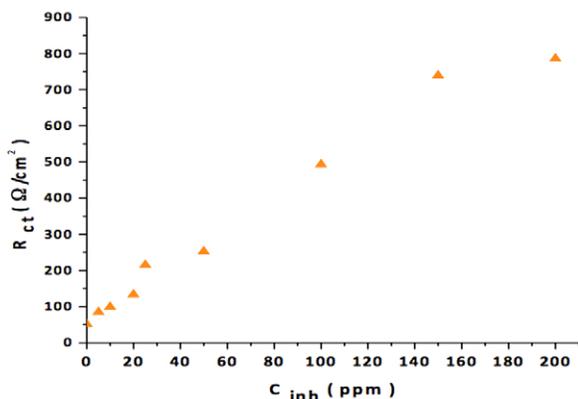


Figura 3. Eficiencia del inhibidor en función de la concentración para el acero API X120 para el sistema estudiado en HCl 0.5M a temperatura ambiente.

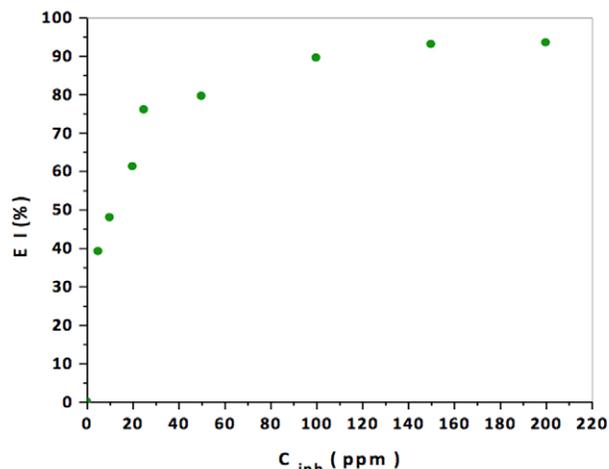


Figura 4. Resistencia de transferencia de carga vs la concentración para acero API X120 para el sistema estudiado.

A partir de los parámetros electroquímicos obtenidos y presentados, se muestra el aumento de la resistencia a la transferencia de carga. La Figura 4 presenta la resistencia a la transferencia de carga en función de la concentración de inhibidor para dicho sistema, donde la tendencia es aumentar, con una concentración de inhibidor de hasta 150 y 200 ppm como las mejores concentraciones.

Curvas de Polarización

La figura 5 muestra las curvas de polarización para el acero API X120 en una solución de HCl 0.5 M en presencia de 5 a 200 ppm del inhibidor diFdiBrDHBIQz a temperatura ambiente, se observa la curva de polarización constituida de dos ramas, anódica y catódica donde se puede ver que tanto las corrientes anódicas como las catódicas se desplazaron a valores más bajos con el mismo potencial con la concentración creciente del inhibidor en la cual la difusión está relacionada con la corriente que fluye en el electrolito.

Se puede observar la variación del potencial con referencia al sin inhibidor, así como la variación en la rama catódica mostrando que al adicionar las diferentes concentraciones del inhibidor diFdiBrDHBIQz, observando que no hay cambios significativos en la rama anódica, siendo un inhibidor de tipo catódico donde se genera la evolución del hidrogeno.

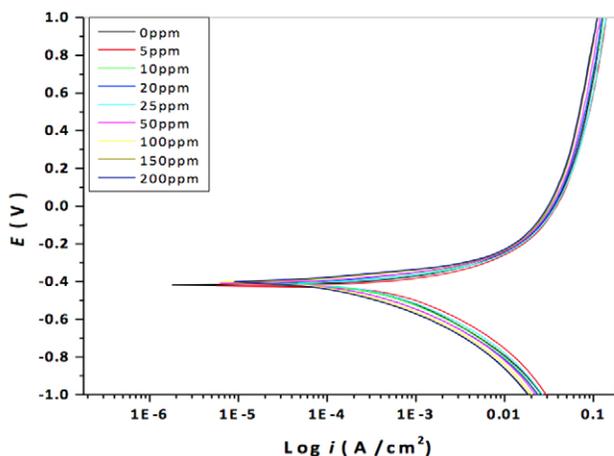


Figura 5. Curvas de polarización para el acero API X120 con diferentes concentraciones de inhibidor de diFdiBrDHBIQz en HCl 0.5M a temperatura ambiente.

La densidad de corriente de corrosión disminuyó al aumentar la concentración del inhibidor con respecto al blanco (0 ppm). Estos resultados confirman la formación de una capa protectora en la superficie del acero API X120. Los parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización como: densidad de corriente (j_{corr}), resistencia a la polarización, (R_p), potencial de corrosión (E_{corr}) se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de los diagramas de campo bajo para acero API X120 con diferentes concentraciones de inhibidor de 2',6'diF2,4diBrDHBIQz en HCl a temperatura ambiente.

| C (ppm) | E_{corr} (V) | j_{corr} ($\mu A/cm^2$) | R_p |
|---------|----------------|-----------------------------|--------|
| 0 | -0.418 | 135.08 | 93.46 |
| 5 | -0.423 | 188.75 | 68.03 |
| 10 | -0.407 | 100.15 | 128.20 |
| 20 | -0.41 | 70.62 | 181.89 |
| 25 | -0.408 | 112.91 | 113.64 |
| 50 | -0.408 | 68.05 | 188.68 |
| 100 | -0.402 | 47.51 | 270.27 |
| 150 | -0.404 | 43.66 | 294.12 |
| 200 | -0.4 | 39.80 | 322.58 |

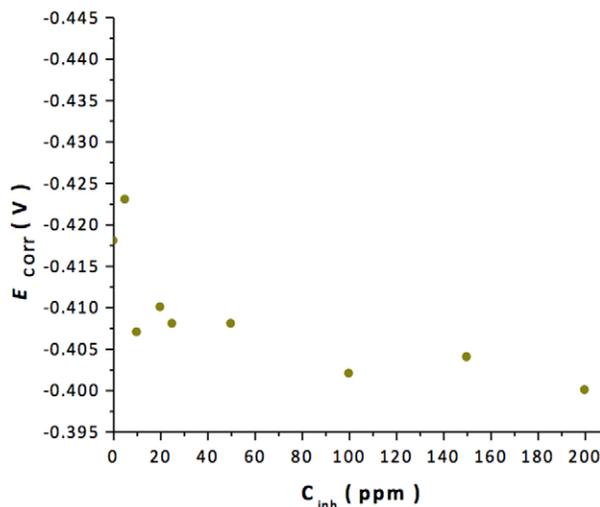


Figura 6. Efecto de la concentración de inhibidor en el valor del potencial para acero API X120 para el sistema estudiado.

La figura 6 presenta el potencial de corrosión en función de la concentración, para el sistema en cuestión. Se puede observar que el potencial disminuye paulatinamente lo que nos indica que en presencia de 2',6'diF2,4diBrDHBIQz el acero API X120 es más noble (resistente) a la corrosión.

Conclusiones

En este estudio, el poder de inhibición de 2,4diBr2',6'diFDHBIQz **3** se comprobó mediante el uso de las técnicas electroquímicas: curvas de polarización y Espectroscopía de impedancia electroquímica (IES). De acuerdo con los resultados, el inhibidor 2,4diBr2',6'diFDHBIQz **3** es eficiente para el acero API X120 en HCl como medio corrosivo. Las curvas de polarización mostraron que el inhibidor es de tipo catódico. El aumento en la eficiencia de inhibición observado a concentraciones de inhibidor más altas indica que se adsorbieron más moléculas de inhibidor sobre la superficie del metal, proporcionando así un recubrimiento de adherencia en la superficie más amplia.

Con 150 ppm de la concentración de inhibidor es suficiente para aumentar la eficiencia de la inhibición de la corrosión a valores altos de 93%, con las mediciones de EIS se indicó que el proceso de transferencia de carga única controla la corrosión del acero para este medio.

Referencias

- Almagro P. M. A. y Pilay C. A. (2014). Utilización de inhibidores orgánicos en operaciones de estimulación de pozo para extender la vida útil de la tubería de revestimiento. Tesis de Grado, Universidad Estatal Península De Santa Elena, Ecuador.
- Aljourani, J., Golozar, M.A., Raeissi, K. (2010). The inhibition of carbon steel corrosion in hydrochloric and sulfuric acid media using some benzimidazole derivatives. *Materials Chemistry and Physics* 121 (2010) 320-325
- Asrar N., Mackay B., Stipanicev M., Jackson J.E., Jenkins A., Melot D. (2016). La corrosión: La lucha más extensa. *Oilfield Review* 28, no.2, mayo.
- Bammoua L., Belkhaouda M., Salghia R., Benalib O., Zarrouk A., Zarrokd H., Hammoutib B., (2014). Corrosion inhibition of steel in sulfuric acidic solution by the *Chenopodium Ambrosioides* Extracts. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 83-90, DOI: 10.1016/j.jaubas. 2013.11.001.
- Bubbly, S.G., Gudennavar, S.B., Nanje Gowda, N.M., Bhattacharjee, R., Gayathri, V., Natarajan, S. (2011). Synthesis, Characterization and Biological Activity Studies on 6-p-Dimethylaminophenyl-5,6-dihydrobenzoimidazo[1,2-c]quinazoline: Crystal Structure the Title Compound and Comparative Study with Related Derivatives. *Journal Chemical Crystallography* 42: 305-312.
- Fernández G. M. (2011). Corrosión en la industria petrolera, Métodos de control de Corrosión. República Bolivariana De Venezuela Universidad Del Zulia, Facultad De Ingeniería Centro De Estudios De Corrosión Disponible en: <https://es.scribd.com/document/179499625/Control-de-Corrosion-31> Fecha de consulta: 04/04/2018
- Flores M. J., Romero D. R., Llongueras G. J. (2011). Espectroscopia de impedancia electroquímica en corrosión. Notas de la facultad de química de la UNAM en colaboración con el Instituto Mexicano del Petróleo.
- Guzmán G., M. O., Cuevas A., C., & Rincón G., M. E. (2012). Comparación de metodologías basadas en curvas de polarización y anodización potencioestática en la obtención de nanoestructuras de TiO₂ a bajo potencial. *Superficies y Vacío* 25(1) 26-30.
- Hillenbrand H.G., Liessem A., Biermann K., Heckmann C. J., Schwinn V., (2004), Development of grade X120 pipe material for high pressure gas transportation lines. 4th International Conference of Pipeline Technology, may 9-12, Ostend, Belgium.
- Huang B., Liu J., Deng Z.J., Cheng J.H., Lu Z.H., Li X.G. (2010). Effect of microstructure and inclusions on hydrogen induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of X120 pipeline steel. *Materials Science & Engineering A*, 2010, Volumen 527, Número 26. Pages 6997-7001.
- Insuasty, B.A., Torres, H., Quiroga, J., Abonía R., Rodríguez, R., Nogeras, M., Sánchez, A., Saitz, C., Alvarez, S.L., Sacchino, S.A. (2006). Synthesis, characterization and in vitro antifungal evaluation of novel benzimidazo 1,2-c quinazolines. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 51(2), 927-932.
- Jiménez J. A. S. (2015). Introduction to Corrosion Phenomena: Types, Influencing Factors and Control for Material's Protection (Technical note). *Technología en Marcha*. ISSN 0379-3962, ISSN-e 2215-3241, Vol. 28, N°3, págs. 127-136.
- Lock A. U. y Tang I. D. (1988), Principios De Las Técnicas Electroquímicas En Estudios De Procesos De Corrosion. Pontificia Universidad Católica del Perú. *Revista de Química PUCP*, vol.11, N°1.
- Quilyam C. S. (2005). La corrosión y el mantenimiento industrial. Asociación Colombiana de Corrosión. Disponible en: <http://www.unilibre.edu.co/revistaingenioliberal/revista10/articulos/la-corrosion-y-el-mantenimiento-industrial.pdf>, Fecha de consulta: 11/03/2018.
- Okaguchi S.P, Makino H.L., Hamada M. (2003). Development And Mechanical Properties of X120 Linepipe. The Thirteenth International Offshore and Polar Engineering Conference, 25-30 May, Honolulu, Hawaii, USA.
- Osami S., y Burapornpong S. (2017). The Differentiating Polarization Curve Technique for the Tafel Parameter Estimation. *Catalysts*, 7(8), 239; doi:10.3390/catal-7080239.
- Radwan A.B., Sliem M. H., Okonkwo P. C., Shibl M. F, Abdullah A. M. (2017). Corrosion inhibition of API X120 steel in a highly aggressive medium using stearamido-propyl dimethylamine. *Journal of molecular liquids*. Vol. 236, junio 2017. Págs. 220-231.

Tang, L., Wang, N., Zhang, Q., Guo, J., Nandhakumar, R. (2013). A new benzimidazole-based quinazoline derivative for highly selective sequential recognition of Cu^{2+} and CN^- . *Tetrahedron Letters*, Vol.54. Págs: 536-540.

Villalobos J. C., Serna A. S., Campillo B., Flores O., López E. (2016). Experimental microalloyed steel subjected to tempering heat treatments and its effect on hydrogen embrittlement. *RIDTEC*. Vol. 12, n.º 1, enero - junio 2016.