

# DHPM-OH como inhibidor de la corrosión en un acero API 5L X70 inmerso en un medio de NaCl al 3% saturado con CO<sub>2</sub>

Sánchez Betancourt Carla Estefania<sup>1</sup>, Espinoza Vázquez Araceli<sup>1</sup>, González Olvera Rodrigo<sup>3</sup>, Negrón Silva Guillermo Enrique<sup>2</sup>, Galván Martínez Ricardo<sup>6</sup>, Orozco Cruz Ricardo<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Unidad Anticorrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Boca del Río, Veracruz, C.P. 94292, México.

<sup>2</sup>Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Av. San Pablo No. 180, Ciudad de México, C.P. 02200, México.

<sup>3</sup>Unidad Multidisciplinaria de Investigación Experimental, Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, Universidad Nacional Autónoma de México, Batalla 5 de mayo s/n esquina Fuerte de Loreto, Ciudad de México, C.P. 09230, México.

\*Autor para correspondencia: [araespinoza@uv.mx](mailto:araespinoza@uv.mx)

ORCID : 0000-0002-2408-6027

## Recibido:

12/junio/2022

## Aceptado:

28/agosto/2022

## Palabras clave:

Corrosión,  
inhibidor,  
acero

## Keywords:

Corrosion,  
Inhibitor,  
steel

## RESUMEN

La DHPM-OH fue evaluada como inhibidor de corrosión a diferentes concentraciones e inmerso en una solución de NaCl al 3% saturado con CO<sub>2</sub>. Las pruebas electroquímicas empleando la espectroscopia de Impedancia electroquímica (EIS) demostraron que la mejor concentración para proteger la superficie metálica fue a 50 ppm alcanzando un 85% de eficiencia de inhibición. Por otro lado, el análisis termodinámico demuestra que el proceso de adsorción que sigue el inhibidor orgánico es del tipo fisisorción modelo de adsorción de Langmuir.

## ABSTRACT

DMPH-OH was evaluated as a corrosion inhibitor at different concentrations and immersed in a 3% NaCl solution saturated with CO<sub>2</sub>. Electrochemical tests using Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) showed that the best concentration to protect the metal surface was at 50 ppm reaching 85% inhibition efficiency. On the other hand, the thermodynamic analysis shows that the adsorption process followed by the organic inhibitor using the Langmuir adsorption model is physisorption type.

## Introducción

En la industria hidrocarburífera el fenómeno de la corrosión cuesta millones de dólares sobre todo en gastos de reemplazo de materiales de acero, mantenimiento a las líneas de conducción de hidrocarburos y a la aplicación de sistemas para mitigar los efectos inevitables de la corrosión, se sabe que en Estados Unidos el costo por corrosión llega a \$276,000 millones de dólares, esto representa aproximadamente un 3.1% del producto interno bruto del país, esto sin incluir los costos derivados por pérdidas de producción y fugas (Gerhardus, Michiel, Neil, Paul, & Payer, 2002),

Como se mencionó antes el factor económico y las pérdidas por los efectos negativos del proceso corrosión en varias industrias son significativas por eso se evidencia la necesidad de controlarla y prevenirla (Kannan, 2022). Actualmente se ha investigado y desarrollado diferentes tipos de métodos para el control de este fenómeno, entre ellos encontramos a los inhibidores de corrosión. (Schweitzer, 2010).

Los inhibidores son sustancias que, al ser agregadas en pequeñas concentraciones en el medio corrosivo, disminuyen o previenen la reacción entre el metal y el medio (Raja, 2008).

Los inhibidores de corrosión basados en compuestos orgánicos que contienen átomos de nitrógeno, oxígeno, y azufre, así como electrones  $\pi$  asociados con enlaces triples, enlaces dobles conjugados o anillos aromáticos (Pradhan, 2022) han mostrado una buena actividad inhibitoria de la corrosión en diversos metales.

Las 3,4-dihidropirimidinonas son compuestos de gran interés en química orgánica y medicinal debido a su gran diversidad en propiedades biológicas y a su síntesis multicomponente, que involucra selectividad, economía atómica, convergencia, versatilidad y complejidad molecular (Suresh, 2012).

Recientemente, se reportó la síntesis y evaluación de la actividad inhibitoria de la corrosión de compuestos heterocíclicos que contienen los fragmentos estructurales de 3,4-dihidropirimidinona y 1,2,3-triazol, tales compuestos presentaron una buena actividad inhibitoria de la corrosión para el acero API 5L X52 (González-Olvera, 2016).

El presente trabajo de investigación tiene como objetivo evaluar al heterociclo 3,4-dihidropiridinona (DHPM-OH) como inhibidor ante el fenómeno de corrosión aplicado a un acero API 5L X70, mismo en el que se verá su desempeño estando inmerso en una solución de NaCl 3% saturado con CO<sub>2</sub>.

## Metodología

### Procedimiento de síntesis

#### **4-(4-hidroxifenil)-6-metil-2-oxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidina-5-carboxilato de etilo (1)**

En un matraz redondo de 50 mL provisto de una barra magnética se colocaron 1.22 g (10 mmol) de *p*-hidroxibenzaldehído, 0.721 g (12 mmol) de urea y 0.38 g (2 mmol) de ácido *p*-toluensulfónico monohidrato, los cuales se disolvieron en 10 mL de etanol. Posteriormente, se adicionaron 1.26 mL (1.3 g, 10 mmol) de acetoacetato de etilo, agitando la reacción a temperatura ambiente durante 3 días. El sólido formado se filtró a vacío y se lavó con agua (10 mL). El sólido se secó a vacío, obteniendo 1.96 g (71%) de un sólido ligeramente amarillo con p.f. = 223 °C [p.f. = 225-227 °C en Jin, 2002]. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.09 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.23 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.97 (c, *J* = 7.1 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5.04 (d, *J* = 3.1 Hz, 1H, CH), 6.68 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, ArH), 7.02 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, ArH), 7.60 (s, 1H, NH), 9.09 (s, 1H, NH), 9.31 (s, 1H, OH). RMN <sup>13</sup>C (100.5 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  = 14.5 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 18.2 (CH<sub>3</sub>), 53.9 (CH), 59.5 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 100.2 (=CCH), 115.4 (2xArCH), 127.8 (2xArCH), 135.9 (C<sub>ipso</sub>), 148.2 (=CCH<sub>3</sub>), 152.6 (NC=ON), 157.0 (HO-C<sub>ipso</sub>), 165.9 (OC=O).

### Preparación de la superficie metálica

Las superficies de las muestras de acero (API 5L X70) se desbastaron con papel abrasivo de carburo de silicio de diferentes grados. Posteriormente, se lavaron con agua destilada y acetona para finalmente pasar por un proceso de secado.

### Preparación del inhibidor

Para preparar una solución del inhibidor 0.01M, se utiliza 0.013g de DHPM-OH en 5mL de etanol o metanol.

### Preparación del medio corrosivo

Como medio electrolítico se utilizó una solución de cloruro de sodio (NaCl al 3%) saturado con dióxido de carbono, hasta alcanzar un pH de 4.

### Preparación del arreglo experimental

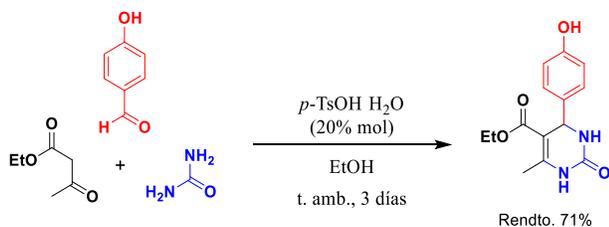
Las mediciones se realizaron con un potenciostato/galvanostato Gamry interface 1000 y un arreglo experimental típico de tres electrodos. El electrodo de trabajo (ET), que consistió en muestras de acero API 5L X70, el electrodo de referencia (ER) se usó un electrodo saturado de Ag/AgCl y como electrodo auxiliar (EA) una barra de grafito.

## Mediciones electroquímicas

Las técnicas electroquímicas de corrosión utilizadas en las mediciones fueron: a) Potencial a circuito abierto (OCP), mismas que fueron realizadas durante un tiempo de 30 minutos. b) Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) donde se utilizó un rango de frecuencia de 10,000-0.01 Hz y tomando 10 puntos/década. La amplitud del potencial fue de 10mV Interface 1000E fueron realizadas aplicando un sobrepotencial de -300 mV a +300 mV con el mismo arreglo experimental ya descrito anteriormente, y una velocidad de barrido de 1 mV/s.

## Resultados y discusión

La síntesis de la 3,4-dihidropirimidinona **1** (DHMP) se llevó a cabo mediante una reacción multicomponente conocida como la reacción de Biginelli. Con base en una modificación de la metodología reportada por Jin y colaboradores, la DHMP **1** se sintetizó a partir de acetoacetato de etilo, *p*-hidroxibenzaldehído y urea en presencia de ácido *p*-toluensulfónico como catalizador (Esquema 1). Después de 24 horas a temperatura ambiente fue evidente la formación del producto deseado, ya que se observó un sólido en suspensión. A los 3 días se procedió a aislar el sólido formado por una filtración a vacío, lavando con agua y secando a vacío. Una purificación por cristalización o por cromatografía en columna no fue necesaria, debido a que la DHMP **1** se obtuvo con una buena pureza, confirmado por cromatografía en capa fina. (Jin, 2002).



La estructura de la DHMP **1** se confirmó mediante resonancia magnética nuclear (RMN). El espectro de RMN <sup>1</sup>H presenta las señales correspondientes para el compuesto deseado **1** (Figura 1). Algunas señales representativas son la señal triple en 1.096 ppm con una constante de acoplamiento (*J*) de 7.1 Hz, correspondiente al CH<sub>3</sub> del grupo OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, mientras que la señal para el CH<sub>2</sub> aparece como un cuarteto en 3.97 ppm con una *J* de 7.1 Hz. La señal doble en 5.04 ppm corresponde al CH, mientras que los NH y OH aparecen como señales simples en 7.60 ppm, 9.09 ppm y 9.31 ppm, respectivamente.

En la figura 2 se muestra el espectro de RMN <sup>13</sup>C donde se observan las señales correspondientes para los 14 carbonos que constituyen a la DHMP **1** (Figura 2). Algunas señales representativas que se observan al lado izquierdo del espectro son la señal en 165.9 ppm correspondiente al carbonilo del éster etílico y la señal en 157 ppm correspondiente al carbono del anillo aromático que esta enlazado directamente con el grupo hidroxilo. Por otro lado, las señales para los carbonos cuaternarios que conforman el heterociclo aparecen en 100.2 ppm (=CCH) y 148.2 ppm (=CCH<sub>3</sub>). En la región de los carbonos alifáticos se puede observar la señal correspondiente al grupo metilo en 18.2 ppm, mientras que la señal en 53.9 ppm corresponde al CH.

En la figura 2 se muestra el espectro de RMN <sup>13</sup>C donde se observan las señales correspondientes para los 14 carbonos que constituyen a la DHMP **1** (Figura 2). Algunas señales representativas que se observan al lado izquierdo del espectro son la señal en 165.9 ppm correspondiente al carbonilo del éster etílico y la señal en 157 ppm correspondiente al carbono del anillo aromático que esta enlazado directamente con el grupo hidroxilo. Por otro lado, las señales para los carbonos cuaternarios que conforman el heterociclo aparecen en 100.2 ppm (=CCH) y 148.2 ppm (=CCH<sub>3</sub>). En la región de los carbonos alifáticos se puede observar la señal correspondiente al grupo metilo en 18.2 ppm, mientras que la señal en 53.9 ppm corresponde al CH.

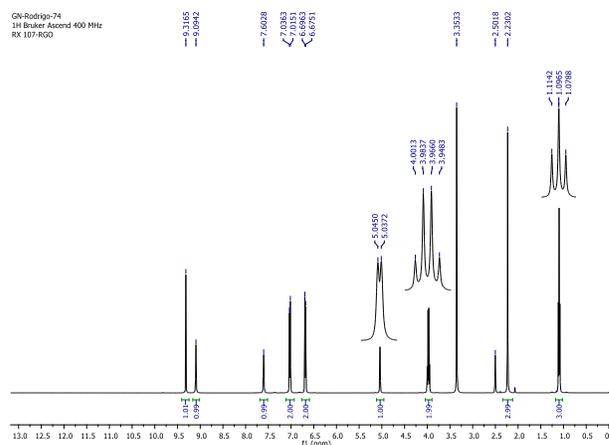


Figura 1. Espectro de RMN <sup>1</sup>H para la DHMP **1**.

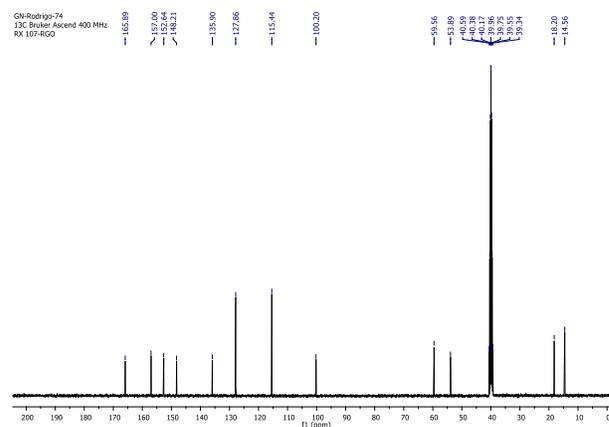


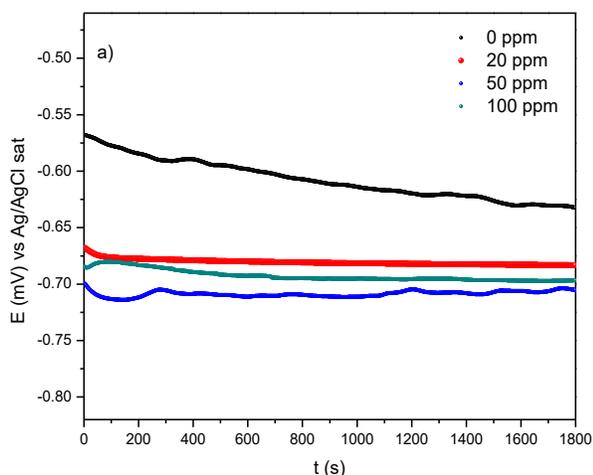
Figura 2. Espectro de RMN <sup>13</sup>C para la DHMP **1**.

## Efecto de la concentración mediante EIS

A continuación, en las figuras 3 y 4 en los diagramas de potencial a circuito abierto (OCP) y Nyquist respectivamente, se puede evidenciar el efecto de la

DHPM **1** a diferentes concentraciones en las muestras de acero API 5L X70 sometidas a temperatura de 25 °C.

Por otro lado, se observó que el sistema alcanzó el estado estacionario desde los 1000 segundos (Figura 3).



**Figura 3.** Potencial de circuito abierto a diferentes concentraciones del DMPH-OH en el acero API 5L X70 inmerso en un medio dulce 25 °C.

### Diagramas de nyquist

En los diagramas de Nyquist de la figura 4, presenta semicírculos casi perfectos, atribuido a la no homogeneidad de la superficie metálica (Kamal, 2012). A partir de los espectros de impedancia, se puede observar que la respuesta de impedancia del acero X70 aumenta con la adición del inhibidor, siendo la concentración de 20 ppm la que otorgó una mayor resistencia a la transferencia de carga.

Para un sistema de corrosión, la formación de una doble capa en la interfaz metal/solución puede representarse mediante el empleo de un circuito eléctrico equivalente (CEE).

En el sistema del metal desnudo se describe un modelo de una sola constante de tiempo mientras que los sistemas en los que se adiciona el inhibidor se describieron utilizando el modelo de dos constantes de tiempo que constan de  $R_s$ ,  $R_{ct}$  y CPE que son elementos que representan la resistencia de la solución, la resistencia de transferencia de carga y el elemento de fase constante, respectivamente, adicionalmente en la tabla se tiene la resistencia de la película del inhibidor adsorbido ( $R_f$ ).

El elemento de fase constante de impedancia ( $Z_{CPE}$ ) se puede expresar como:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad (\text{ec.1})$$

donde:

$Y_0$  = cantidad de CPE

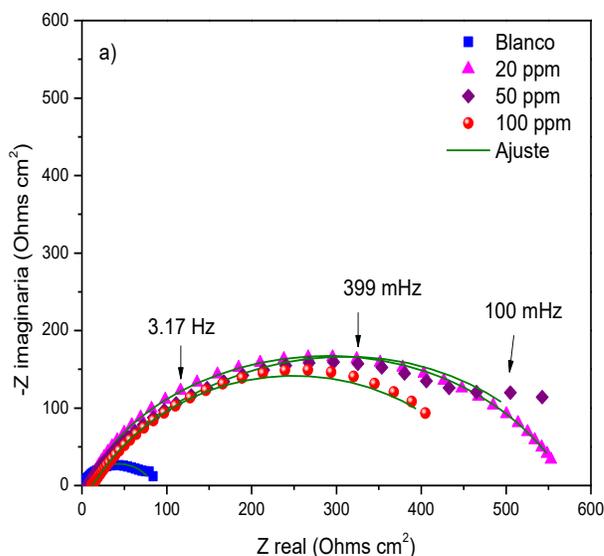
$j$  = unidad imaginaria ( $j^2 = -1$ )

$n$  = parámetro de fase de desplazamiento ( $n = 2a/(p)$ )

$\omega$  = frecuencia angular (Das, 2017).

Los componentes del CPE  $Y_0$  y  $n$  se utilizaron en el cálculo de la doble capa y capacitancia ( $C_{dl}$ ) de la película adsorbida mediante la ecuación 2:

$$C_{dl} = (Y_0 R_{ct}^{n-1})^{1/n} \quad (\text{ec.2})$$



**Figura 4.** Diagramas de Nyquist del DMPH-OH en el acero API 5L X70 inmerso en NaCl saturado con  $\text{CO}_2$  a 25 °C.

Los parámetros del CEE calculados para el acero X70 en una solución de NaCl al 3% saturado con  $\text{CO}_2$  a 25 C en presencia de 20, 50 y 100 ppm del inhibidor se presentan en la tabla 1. De los datos de la tabla 1, se observa claramente que el valor de  $R_{ct}$  aumenta con la concentración del inhibidor, lo que indica que la velocidad de corrosión disminuye en presencia del inhibidor (Yadav, 2016).

También es evidente que el valor de  $C_{dc}$  disminuye con la adición del inhibidor, lo que indica una disminución de la constante dieléctrica local y/o un aumento del espesor de la doble capa eléctrica, lo que sugiere que las moléculas inhibidoras de la DHPM **1** actúan mediante la formación de la capa protectora en la superficie del metal (Wang, 2022). Se observa que la eficiencia del inhibidor aumenta en las concentraciones de 20 y 50 ppm, y a pesar que en la última concentración probada de 100 ppm disminuye

a comparación de las anteriores se considera aceptable ya que se encuentra en un rango superior al 80%.

**Tabla 1:** Parámetros electroquímicos obtenidos por CEE.

C (ppm)	R <sub>s</sub> (Ωcm <sup>2</sup> )	n	C <sub>cte</sub> (μF/cm <sup>2</sup> )	R <sub>ct</sub> (Ωcm <sup>2</sup> )	R <sub>f</sub> (Ωcm <sup>2</sup> )	R <sub>total</sub> (Ωcm <sup>2</sup> )	E (%)
0	1.0	0.8	6502.3	83.2	2.7	85.9	
20	33.4	0.8	1211.9	314.3	251.0	565.3	84.8
50	33.3	0.7	1417.2	302.9	275.8	578.7	85.2
100	11.6	0.7	1587.1	460.7	13.1	473.8	81.9

La información de la isoterma de adsorción se puede utilizar para estimar la fuerza de la interacción entre las especies adsorbida y la superficie del metal así como la espontaneidad del proceso de adsorción. Para explicar la adsorción de moléculas de la DHPM **1** sobre la superficie del acero API 5L X70 en el entorno estudiado, los valores se ajustaron en el modelo de isoterma de Langmuir que asume la forma general:

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (\text{ec.3})$$

donde:

K<sub>ads</sub> es la constante de equilibrio adsorción-desorción y define la fuerza del enlace entre el adsorbente y el adsorbato.

C<sub>inh</sub> es la concentración de DHPM **1**.

En este caso una gráfica de C<sub>inh</sub>/h en función de C<sub>inh</sub> dio como resultado una función lineal dado en la figura 5 con coeficiente de correlación de 0.9945.

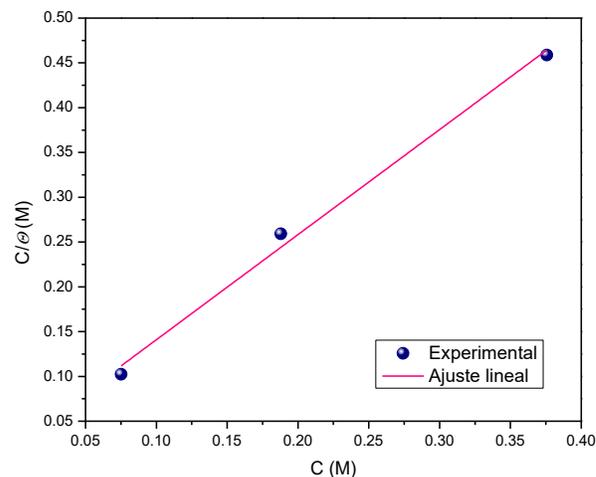
Esto muestra que la adsorción de las moléculas de la DHPM **1** en la superficie de acero obedecieron a la adsorción con el modelo de Langmuir dando como resultado el valor de la pendiente es 1.1735. El valor de K<sub>ads</sub> se calculó a partir de la intersección del gráfico y corresponde al valor de 2361.70. El valor de K<sub>ads</sub> indica un fuerte enlace de adsorción entre las moléculas del inhibidor y superficie de acero API 5L X70, se utilizó en el cálculo de la energía libre de Gibbs estándar de adsorción de la siguiente manera:

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln(K_{ads}) \quad (\text{ec. 4})$$

donde:

R y T son la constante del gas molar (8.3144598 J/mol K) y la temperatura absoluta respectivamente (Gerengi, 2018).

El valor calculado de ΔG<sub>ads</sub><sup>0</sup> es de -17.63 KJ/mol lo que corresponde a un proceso de adsorción físico.



**Figura 5.** Diagrama isotérmico de Langmuir para DHPM-OH en el acero API 5L X70 inmerso en NaCl saturado con CO<sub>2</sub>.

## Conclusiones

De acuerdo a los resultados obtenidos en el trabajo de investigación se puede concluir que el inhibidor sintetizado (DHPM-OH) mostró protección contra la corrosión desde bajas concentraciones. Además, de acuerdo al gráfico de la isoterma de Langmuir corresponde a un proceso de adsorción físico.

## Agradecimientos

CESB agradece al CONACyT por la beca de maestría otorgada. CESB y AEV expresan su agradecimiento al Instituto de Ingeniería de la Universidad Veracruzana. GENS agradece al proyecto CB012-19 UAM-A por el apoyo económico. Finalmente, AEV, RGO, GENS, ROC y RGM agradecen al Sistema Nacional de Investigadores por la distinción y apoyo económico recibido.

## Referencias

- Das, M. B. (2017). Targeted synthesis of cadmium (II) Schiff base complexes towards corrosion inhibition on mild steel. *RSC Advances*, 48569-48585.
- Gerengi, H. S. (2018). Evaluation of the corrosion inhibiting efficacy of a newly synthesized nitron against St37 steel corrosion in acidic medium: experimental and theoretical approaches. *Materials Science and Engineering*, 539-553.

- Gerhardus, H. K., Michiel, P. H., Neil, G. T., Paul, V., & Payer, J. H. (2002). Corrosion costs and preventive strategies in the United States. *Summ. Shute. Inst*, 1-12.
- González-Olvera, R., Román-Rodríguez, V., Negrón-Silva, G. E., Espinoza-Vázquez, A., Rodríguez-Gómez, F. J., Santillan, R. (2016). Multicomponent Synthesis and Evaluation of New 1,2,3-Triazole Derivatives of Dihydropyrimidinones as Acidic Corrosion Inhibitors for Steel. *Molecules*, 21, 250.
- Jin, T. Z. (2002). p-Toluenesulfonic acid-catalyzed efficient synthesis of dihydropyrimidines: improved high yielding protocol for the Biginelli reaction. *Synth. Commun.*, 1847-1851.
- Kamal, C. &. (2012). Spirulina platensis—A novel green inhibitor for acid corrosion of mild steel. *Arabian Journal of Chemistry*, 155-161.
- Kannan, M. B. (2022). Antipsychotic drug waste: A potential corrosion inhibitor for mild steel in the oil and gas industry. *Waste Management*, 38-47.
- Pradhan, B. (2022). A study on effectiveness of inorganic and organic corrosion inhibitors on rebar corrosion in concrete: A review. *Materials Today: Proceedings*.
- Raja, P. B. (2008). Inhibitive effect of black pepper extract on the sulphuric acid corrosion of mild steel. *Materials letters*, 2977-2979.
- Schweitzer. (2010). Fundamentals of Corrosion – Mechanisms, Causes and Preventive Methods. USA: Taylor & Francis Group.
- Suresh, Sandhu, J. S. (2012). Past, present and future of the Biginelli reaction: a critical perspective. *Arkivoc*, (i), 66-133.
- Wang, Q. L. (2022). Insight into the anti-corrosion performance of Artemisia argyi leaves extract as eco-friendly corrosion inhibitor for carbon steel in HCl medium. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 27, 100710.
- Yadav, M. B. (2016). Nontoxic corrosion inhibitors for N80 steel in hydrochloric acid. *Arabian Journal of Chemistry*, S1487-S1495.