



Uso de sustancias activas de medicamentos derivados del 2-mercaptobenzimidazol como inhibidores de corrosión en la industria petrolera

Araceli Espinoza Vazquez^{1*}, Ricardo Orozco Cruz¹, Guillermo E. Negrón Silva², Manuel Palomar Pardavé³, Ricardo Galván Martínez¹, Ignacio A. Figueroa Vargas⁴

¹ Unidad anticorrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Av. S. Juan Pablo II S/N, Boca del Río, Veracruz, C.P. 94294, México

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

³ Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Materiales. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200, México

⁴ Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, C.P. 04510, México

araespinoza@uv.mx*

Resumen

Se realizaron evaluaciones electroquímicas de derivados del 2-mercaptoimidazol y de sustancias activas de medicamentos (como los supresores de secreción gástrica) como inhibidores de corrosión en condiciones estáticas e hidrodinámicas del acero API 5L X52 inmerso en medio acuoso de HCl 1 M mediante las técnicas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE), obteniéndose la mejor eficiencia (de ~90 %) desde bajas concentraciones y en condiciones estáticas.

Se detectó mediante un electrodo de disco rotatorio que a 40 rpm se mejora ligeramente la protección contra la corrosión.

Al aumentar las revoluciones por minuto, de 100 y 1000 rpm, la eficiencia de inhibición tendió a disminuir (como resultado del proceso de adsorción-desorción de las moléculas orgánicas por la velocidad de rotación). Se demostró que el pantoprazol se mantiene activo y protege al acero hasta tiempos de inmersión cercanos a las 700 horas. Finalmente, los supresores de la secreción gástrica presentaron un mecanismo de adsorción de fisorción sobre la superficie metálica empleando la isoterma de Langmuir.

Palabras Clave:

EIE, inhibidores, pantoprazol, API 5L X52.

Antecedentes

La corrosión es una condición que afecta a casi todas las etapas de la industria petroquímica [1]. Está presente en las etapas de perforación, producción, transporte y refinación, y en cada una de ellas las causas de corrosión son diferentes. Según un reciente informe de la Asociación Nacional de Ingenieros de Corrosión (AMPP, formalmente NACE), en la industria petrolera la corrosión es la causa de más del 25 % de las fallas. En el mapa de la Figura 1 se muestra la distribución actual de las refinerías, poliductos, terminales de almacenamiento y rutas marítimas para el transporte de petrolíferos en México. Las regiones fueron definidas por Sener, con base en la logística de suministro con el fin de determinar los días necesarios para su reabastecimiento [2].



Figura 1. Infraestructura Actual del Sistema Nacional de Logística de Petróleos Mexicanos. (https://www.dof.gob.mx/nota_detalle_popup.php?codigo=5507473, 2022)

Entre las alternativas más empleadas para solucionar este problema se encuentra el uso de inhibidores de la corrosión [3]. Estas son sustancias que, agregadas en pequeñas concentraciones en el medio corrosivo, disminuyen o previenen la reacción entre el metal y el medio, produciendo un cierto nivel de protección. Si los inhibidores de

la corrosión son eficientes, su naturaleza química los hace persistentes, poco o nula-mente degradables, y en la mayoría de los casos altamente tóxicos [4,5]. El amplio y prolongado empleo de estos inhibidores ha tenido un impacto ambiental, por lo cual, en la última década, se ha intensificado la búsqueda de nuevas alternativas (como aquellos de origen natural y algunos otros de síntesis. Figura 2) [6].



Figura 2. Inhibidores de corrosión empleados en la actualidad

Estos se pueden utilizar en diferentes concentraciones, que generalmente oscilan entre los 10 mg/L y 50 mg/L, según la norma NRF-005-PEMEX- 2009 [7].

El campo de desarrollo de inhibidores de la corrosión se encuentra en una etapa de evaluación de diferentes compuestos heterocíclicos nitrogenados, con fuertes características de inhibición de la corrosión, los cuales prometen ser excelente materia prima para el desarrollo de inhibidores [8]. Los compuestos nitrogenados son los más utilizados como inhibidores, ya que han evolucionado en el aspecto de eficiencia y toxicidad [9].

Previamente, se ha demostrado que el 2-mercaptobenzimidazol (2-MBI) se comporta como un eficiente inhibidor orgánico de la corrosión del acero tipo API 5L X52 [10], tanto con ácido clorhídrico como con ácido sulfúrico. Los derivados del 2-MBI portadores del sustituyente activante metilo (que enriquece la densidad electrónica del anillo aromático) y del sustituyente desactivante nitro (que empobrece la densidad electrónica del benceno, por efecto de resonancia) son menos eficientes, en ese orden (véase la Figura 4).

En este trabajo de divulgación se presentan algunos de los resultados obtenidos con inhibidores de corrosión derivados del 2-MI, que son sustancias activas de medicamentos comerciales muy conocidos en medios corrosivos como HCl, así como en condiciones hidrodinámicas y efecto del tiempo de inmersión.

Desarrollo experimental

Una vez planteado el inhibidor de corrosión a evaluar se sigue la metodología de la figura 3 de manera general, que involucra la preparación superficial del metal de estudio, las disoluciones de inhibidor (diferentes concentraciones), el montaje de la celda electroquímica de tres electrodos y las pruebas electroquímicas.

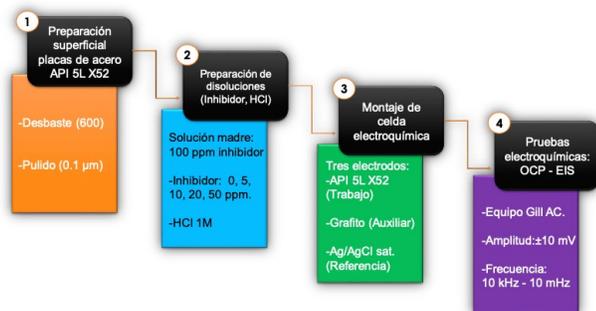


Figura 3. Desarrollo experimental para la evaluación electroquímica

Resultados y discusión

a) Inhibición de corrosión en condiciones estáticas

En una primera etapa se probaron compuestos de origen comercial (marca Aldrich), enlistados en la Figura 4. Cabe mencionar que estos compuestos presentan heteroátomos (como N, O y S), mismos que los hicieron buenos candidatos para proteger la superficie del acero API 5L X65 en medio ácido [11].

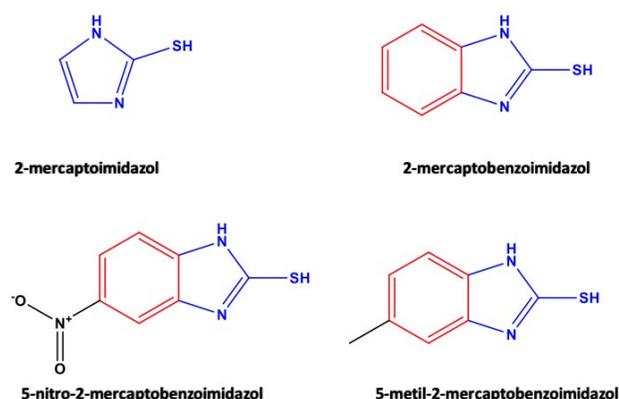


Figura 4. Inhibidores de corrosión derivados del 2-mercaptimidazol

Para calcular la eficiencia de inhibición (% IE) se utilizó la ecuación (1) [12]:

$$\% IE = \frac{\left(\frac{1}{R_p}\right)_{inhibidor} - \left(\frac{1}{R_p}\right)_{blanco}}{\left(\frac{1}{R_p}\right)_{inhibidor}} \times 100 \quad (1)$$

Donde R_p es la resistencia a la polarización con y sin inhibidor ($R_p = R_{tc} + R_{mol}$).

Por otro lado, en la Figura 5 se muestra que los mejores resultados los presentan los compuestos 2-MI y 2-MBI, a bajas concentraciones. Esto cumple con la norma de referencias NRF-005-2009, alcanzan un 90 % y, por lo tanto, pueden ser utilizados en la industria petrolera.

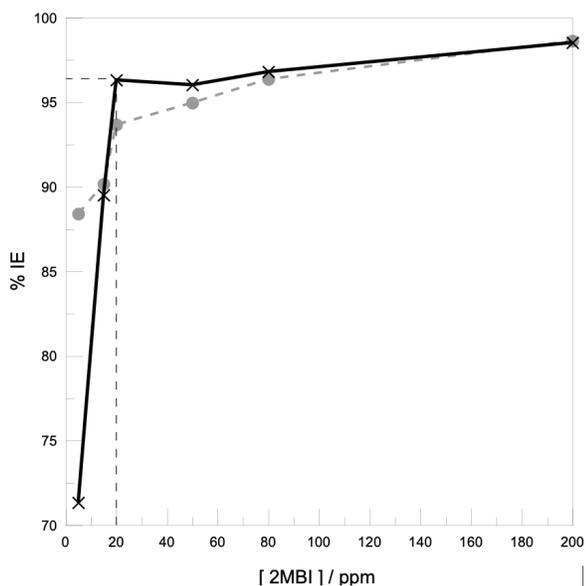


Figura 5. Variación de la eficiencia de inhibición del 2-mercaptoimidazol y 2-mercaptobenzimidazol

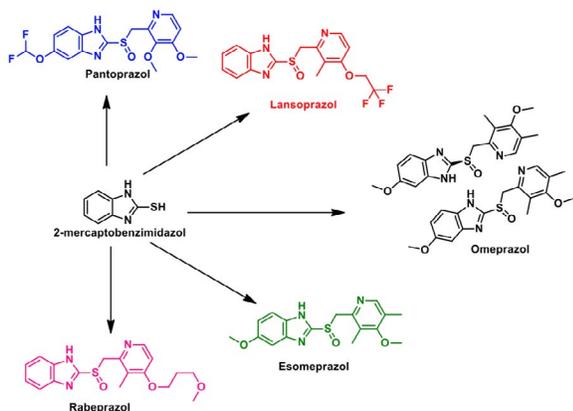


Figura 6. Compuestos orgánicos derivados del 2-mercaptobenzimidazol evaluados en el acero API 5L X52

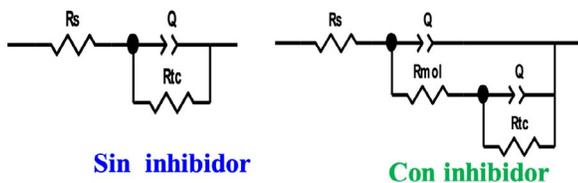


Figura 7. Circuitos eléctricos equivalentes utilizados para la obtención de parámetros electroquímicos

b) Inhibición de corrosión en flujo Laminar
Asumiendo que la estructura química del mercaptobenzimidazol es la responsable de la inhibición de la corrosión, podemos mencionar que esta se encuentra presente en los fármacos inhibidores de la bomba de protones: Rabeprazol, Omeprazol, Pantoprazol y Lansoprazol, Figura 6. En general, esta familia de compuestos es utilizada en la prevención y tratamiento de enfermedades relacionadas con el ácido gástrico y el síndrome de Zollinger-Ellison [13,14].

Las propiedades de inhibición de la corrosión de los compuestos orgánicos, resumidos en la Figura 4, fueron estudiados mediante espectroscopia de impedancia electroquímica y fueron analizados mediante los circuitos eléctricos correspondientes (Figura 7).

Si comparamos el fármaco con su correspondiente sustancia activa (Figura 8), el primero (desde una concentración de 10 ppm) alcanzó una buena IE (%) y no muestra cambios cuando se incrementa la concentración hasta 100 ppm. Pudiéndose atribuir a que, en el caso de este compuesto, el recubrimiento o capsula entérica que contiene el fármaco está actuando en el efecto de inhibir la corrosión.

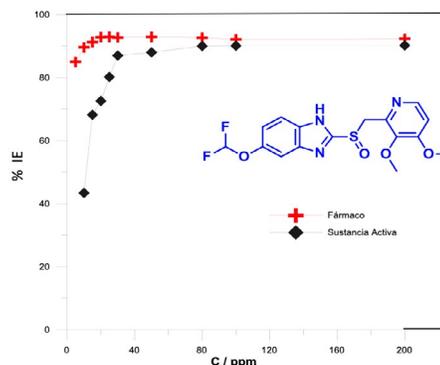


Figura 8. Variación de la eficiencia de inhibición en función de la concentración de Pantoprazol, en HCl 1 M en condiciones estáticas

c) Evaluación de la Cinética de inhibición de la corrosión de los IBP

Tras haber realizado el estudio de barrido de concentraciones y el de la efectividad que demuestran estos inhibidores orgánicos, es interesante evaluarlos con respecto al tiempo de inmersión. Los resultados obtenidos demuestran que la resistencia a la transferencia de carga se mantiene prácticamente constante para el Pantoprazol (Figura 9). Sin embargo, cuando se comparó la eficiencia de inhibición con respecto al tiempo de inmersión, es muy notable observar como el Omeprazol y el Pantoprazol tuvieron un comportamiento similar, siendo efectivos hasta por 24 días. Caso contrario ocurre con el Lansoprazol, que empieza a disminuir su EI, pero presentan un comportamiento aceptable hasta los 14 días. En el caso del Rabeprazol, este pierde su efectividad después de 168 horas de inmersión (hasta sus valores iniciales).

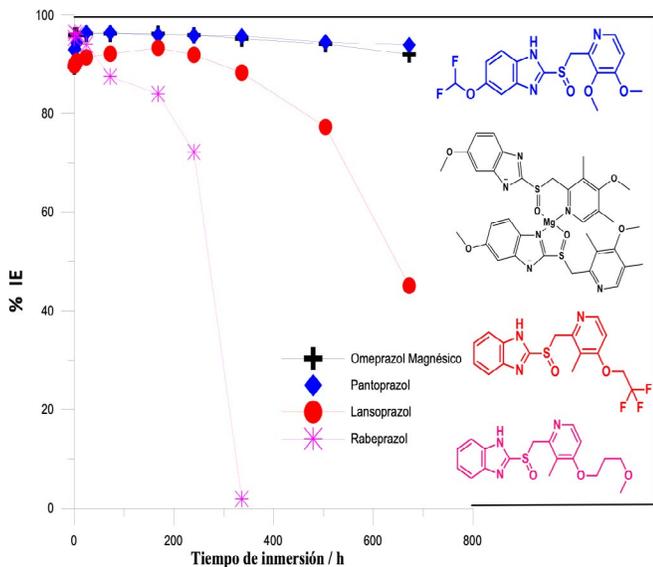


Figura 9. Comparativo de la eficiencia de inhibición de los IBP en HCl 1M en función del tiempo de inmersión

d) Efecto de la concentración de Pantoprazol y las condiciones hidrodinámicas

El estudio de barrido de concentraciones de los diferentes medicamentos mostró que el mejor inhibidor fue el Pantoprazol en condiciones estáticas. A continuación, se muestran los resultados obtenidos empleando este mismo compuesto orgánico a diferentes velocidades de rotación, para observar la forma en que el compuesto afecta el mecanismo de corrosión [15].

Cuando se hace un comparativo de las diferentes velocidades de rotación a una concentración de 25 ppm (Figura 10), se observa que las mejores condiciones de protección contra la corrosión son de 40 rpm, seguido de 100 rpm. En cambio, cuando incrementamos notablemente la velocidad de rotación (1000 rpm) se observó que el inhibidor no tiene mucho efecto en la inhibición de la corrosión (Figura 10) ya que, aparentemente, esta dinámica de flujo hace que sea más difícil el transporte del inhibidor y que se adsorba en la superficie del metal [16].

e) Análisis termodinámico de los supresores de la secreción gástrica

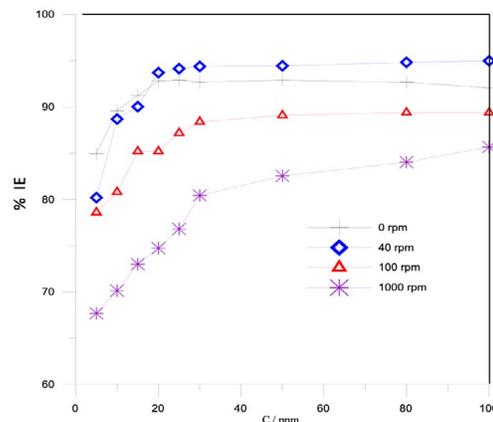


Figura 10. Variación de la Eficiencia de Inhibición en función de la concentración, cambiando la velocidad de rotación (rpm)

Las isothermas de adsorción proporcionan información básica entre los compuestos orgánicos estudiados (inhibidor) y la superficie metálica (ecuación 2-4). Existen dos tipos de adsorción que describen la interacción de los compuestos orgánicos, estos son, la fisisorción o quimisorción. En el proceso de fisisorción, el tipo de interacción entre las moléculas del inhibidor adsorbido y la superficie metálica es de van der Waals, con valores por debajo de -20 kJ/mol . Para el proceso de quimisorción se ven implicados los fenómenos de compartir las cargas y coordinar la formación del enlace entre la superficie del acero y las moléculas orgánicas [17].

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{k_{ads}} + C \quad \text{Modelo de Langmuir} \quad (2)$$

$$C^{1/n} K_{ads} = \theta \quad \text{Modelo de Freundlich} \quad (3)$$

$$C k_{ads} = \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) e^{f\theta} \quad \text{Modelo de Frumkin} \quad (4)$$

En la Figura 11 se muestra el ajuste correspondiente de cada uno de los compuestos inhibidores de la bomba de protones o supresores de la secreción gástrica, observándose un buen ajuste con el modelo de la ecuación 2.

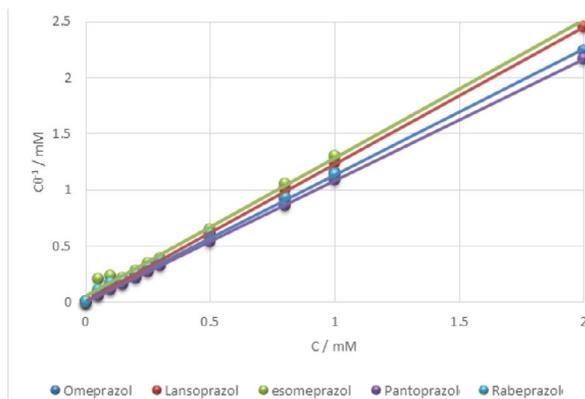


Figura 11. Análisis termodinámico de los supresores de la secreción gástrica en HCl 1M

El negativo del ΔG°_{ads} del proceso de adsorción de las moléculas orgánicas en el acero denota un proceso espontáneo. Los valores de la Tabla 1 de la energía de adsorción por debajo de -20 kJ mol^{-1} son generalmente atribuidos a un proceso de fisisorción [18].

Inhibidor	ΔG°_{ads} (kJ/mol)	R^2
Omeprazol	-8.95	0.9998
Esomeprazol	-6.79	0.9986
Pantoprazol	-15.09	0.9999
Lansoprazol	-9.11	0.9999
Rabeprazol	-7.44	0.9997

Tabla 1. Parámetros de adsorción calculados con el modelo de Langmuir

Conclusiones

La actividad como inhibidor de la corrosión del Pantoprazol se puede atribuir a la presencia del sistema 2-mercaptoimidazol en su estructura. La cápsula entérica ejerce un efecto sinérgico en la actividad de inhibir la corrosión con ácido clorhídrico del acero tipo API 5L X52.

Las moléculas fluoradas son más eficientes como inhibidoras de la corrosión (Pantoprazol, con un 92 % y Lansoprazol, con un 83 %). Especialmente si el flúor se encuentra en el anillo de benceno del sistema 2-mercaptobencimidazol oxidado, en lugar del anillo de piridina.

El análisis termodinámico nos demuestra que el proceso que se lleva a cabo es el de fisisorción sobre la superficie metálica y la cinética de inhibición mostró que los mejores inhibidores son el Omeprazol magnésico como sustancia activa y el Pantoprazol en su presentación como fármaco, a tiempos largos de exposición.

Finalmente, la formación de la película inhibidora es favorecida a 40 rpm, debido a la velocidad de rotación. El aumento del valor de la impedancia (Z_{real}) es asociado a un incremento en la convección del inhibidor que va de la mayor parte de la solución hacia la superficie del electrodo.

Referencias

- [1] P. Morales, G. Negrón, M. Romero, C. Ángeles, M. Palomar, Corrosion inhibition of pipeline steel grade API 5L X52 immersed in a 1 M H₂SO₄ aqueous solution using heterocyclic organic molecules, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 4733-4741.
- [2] R. Álvarez-Bustamante, G. Negrón-Silva, M. Abreu-Quijano, H. Herrera-Hernández, M. Romero-Romo, A. Cuán, M. Palomar-Pardavé, Electrochemical study of 2-mercaptoimidazole as a novel corrosion inhibitor for steels Electrochemical study of 2-mercaptoimidazole as a novel corrosion inhibitor for steel, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 5393-5399.
- [3] https://www.dof.gob.mx/nota_detalle_popup.php?codigo=5507473. (19 de 10 de 2022).
- [4] R. Solmaz G. Kardaş, M. Çulha, B. Yazıcı, M. Erbil, Investigation of adsorption and inhibitive effect of 2-mercaptothiazoline on corrosion of mild steel in hydrochloric acid media, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 5941-5952.
- [5] J. Aljourani, K. Raeissi, M.A. Golozar, Benzimidazole and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl solution, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1836-1843.
- [6] M. Dame, M. Benmessaoud, S. Zehra, .Kaya, Hassane Lgaz, A. Molhi, N. Labjar, S. El Hajjaji, Awad A. Alrashdi, Han-Seung Lee, Experimental and theoretical explorations of S-alkylated mercaptobenzimidazole derivatives for use as corrosion inhibitors for carbon steel in HCl, *J. Mol. Liq.* 331 (2021) 115708.
- [7] W. Li, T. Ma, B. Tan, S. Zhang, M. Yan, J. Ji, F. Yuan Wang, H. Du, X. Wang, The effect of structural properties of benzo derivative on the inhibition performance for copper corrosion in alkaline medium: Experimental and theoretical investigations, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 649, 20 (2022) 129531
- [8] L. Huang, Q. Zhao, H. Li, J. Wang, X. Wang, Y. Wu, Investigation of adsorption and corrosion inhibition property of Hyperoside as a novel corrosion inhibitor for Q235 steel in HaCl médium, *J. Mol. Liq.* 364 (2022) 120009.
- [9] X. Sun, Y. Qiang, B. Hou, H. Zhu, H. Tian, Cabbage extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for X70 steel in hydrochloric acid médium, *J. Mol. Liq.*, 362, (2022), 119733.
- [10] A. Espinoza-Vázquez, G. Negrón-Silva, M. Palomar-Pardavé, M. Romero-Romo, I. Rodríguez, H. Herrera-Hernández, Electrochemical impedance Spectroscopy analysis of 2-Mercaptobenzimidazole (2-MBI) as corrosion inhibitor in HCl 1M, *ECS Transactions*, 20 (2009) 543-553.
- [11] M. Rbaa, M. Ouakki, M. Galai, A. Berisha, B. Lakhrissi, C. Jama, A. Zarrouk, Simple preparation and characterization of novel 8-Hydroxyquinoline derivatives as effective acid corrosion inhibitor for mild steel: Experimental and theoretical studies. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 602 (2020)125094.
- [12] A. Espinoza-Vázquez, M.A. Cervantes-Robles, G. E. Negrón-Silva, F.J. Rodríguez-Gómez, M. Palomar-Pardavé, L. Lomas-Romero. D. Ángeles-Beltrán, D. Pérez-Martínez, Carbohydrates as Corrosion Inhibitors of API 5L X70 Steel Immersed in Acid Medium, *Electrochem. Sci.* 14 (2019) 9206-9220.
- [13] A. Khadom, A. Musa, A. Kadhum, A. Mohamad, M. Takriff, Adsorption Kinetics of 4-Amino-5-Phenyl-4H-1, 2, 4-Triazole-3-Thiol on Mild Steel Surface, *Portug. Electrochim. Acta* 28(4) (2010) 221-230.
- [14] A. Musa, A. Kadhum, A. Mohamad, M. Takriff, A. Razak, S. Kartom, On the inhibition of mild steel corrosion by 4-amino-5-phenyl-4H-1, 2,4-triazole-3-thiol, *Corros. Sci.* 52 (2010) 526-533.
- [15] A. Espinoza-Vázquez, G.E. Negrón-Silva, D. Angeles-Beltrán, H. Herrera-Hernández, M. Romero-Romo, M. Palomar-Pardavé, EIS Evaluation of Pantoprazole as Corrosion Inhibitor for Mild Steel Immersed in HCl 1 M. Effect of [Pantoprazole], Hydrodynamic Conditions, Temperature and Immersion Time, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9 (2014) 493-509.
- [16] A. Sorkh Kaman, Z. Mehdi Shahidi, Z. Maryam Kazemipou, Corrosion protection of carbon steel in acidic media by expired bupropion drug; experimental and theoretical study, *J. Indian Chem. Soc.*, 99 (7), (2022) 100522.
- [17] H. Abdulkareem, M. Kadhem, M. Mustafa, M. Kadhem, Anees A. Khadom, Corrosion inhibition behavior of expired diclofenac Sodium drug for Al 6061 alloy in aqueous media: Electrochemical, morphological, and theoretical investigations, *J. Mol. Liq.*, 343, (2021), 117656.
- [18] M. Ontiveros-Rosales, A. Espinoza-Vázquez, F.J. Rodríguez Gómez, B.A. Acosta-García, M. Castro, Imidazolates of 1-butyl-3-ethyl imidazole as corrosion inhibitor on API 5L X52 steel in NaCl saturated with CO₂, *J. Mol. Liq.*, 363, (2022), 119826.