

Carbohidratos como inhibidores de la corrosión del acero API 5L X70 inmerso en medio ácido

Espinoza Vázquez Araceli,¹ Cervantes Robles Manuel Alejandro,² Negrón Silva Guillermo Enrique,^{2*} Rodríguez Gómez Francisco Javier¹, Palomar Pardavé Manuel Eduardo³, Lomas Romero Leticia,⁴

¹Universidad Nacional Autónoma de México, Departamento de Ingeniería Metalúrgica. Av. Universidad No. 3000, Delegación Coyoacán México. C.P. 04510. México.

^{2,3}Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas² y Departamento de Materiales.³ Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

⁴Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Química. Av. San Rafael Atlixco No.186, Iztapalapa, Ciudad de México. C.P. 09340. México.

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

Recibido:

3/junio/2018

Aceptado:

31/julio/2018

Palabras clave:

Carbohidratos,
Acero API 5L
X70, Inhibidores

Keywords:

Carbohydrates,
Steel API 5L X70,
Inhibitors

RESUMEN

Los carbohidratos comerciales D(+)-glucosa, D(+)galactosa y Metil α -D-glucopiranososa, así como los derivados de este último: Metil-4,6-O-Benciliden- α -D-glucopiranososa (MBG); Metoxi-2-Fenil-7-(prop-2-yn-1-iloxi) Hexahidropirano[3,2-d][1,3]dioxin-8-ol (MFH); y Metil 4,6-O-benciliden-2-O-p-toluensulfonil- α -D-glucopiranososa (MBTG) fueron sintetizados y evaluados como inhibidores de la corrosión del acero API 5L X70 inmerso en HCl 1M, en condiciones estáticas. La glucosa mostró mejor eficiencia como inhibidor de la corrosión, que la galactosa. De todos los carbohidratos evaluados el que demostró mejor eficiencia como inhibidor fue la Metil-4,6-O-Benciliden- α -D-glucopiranososa (MBG), siendo el menos eficiente el Metil α -D- glucosa.

ABSTRACT

The commercial carbohydrates D (+) - glucose, galactose and Methyl-D-glucose, as well as the derivatives of the latter: Methyl-4,6-O-Benzylidene- α -D-glucopyranose (MBG); Methoxy-2- Phenyl-7-(prop-2-yn-1-yloxy) Hexahydropyran [3,2-d] [1,3] dioxin-8-ol (MFH); and Methyl 4,6-O-benzylidene-2-Op- Toluensulfonyl- α -D-glucopyranose (MBTG) were synthesized and evaluated as corrosion inhibitors of API 5L X70 steel immersed in 1M HCl, under static conditions. Glucose was a better inhibitor of corrosion than galactose. Of all the carbohydrates evaluated, the best of all was Methyl-4,6-O-Benzylidene- α -D-glucopyranose (MBG), with Methyl-D-glucose being the least efficient.

Introducción

La corrosión del acero al carbono en solución acuosa, la cual es un proceso electroquímico involucrando la disolución del hierro y la evolución del hidrógeno, ha sido ampliamente reconocida como un factor importante en la degradación de oleoductos y gasoductos (Ebenso, 2015).

Para solucionar este problema, se han realizado diversas investigaciones utilizando los inhibidores de corrosión (Bentiss et al., 2015).

Los inhibidores de corrosión son sustancias químicas ya sean inorgánicas u orgánicas que, al adicionarse en el medio corrosivo en pequeñas cantidades del orden de 20 ppm, actúan en la superficie metálica ocasionando que el fenómeno de corrosión disminuya notablemente (Deng et al., 2014)

En una búsqueda constante de inhibidores de corrosión amigables con el medio ambiente, se han evaluado positivamente como inhibidores compuestos orgánicos derivados de carbohidratos como: quitosano **1** (Gupta et al., 2018) y aloe vera **2** (Espinoza et al., 2015).

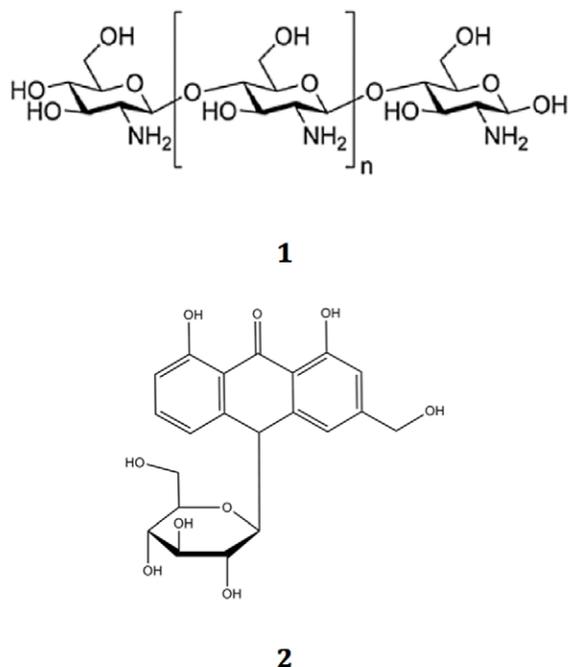


Figura 1. Inhibidores de corrosión con fragmentos de carbohidratos.

Los carbohidratos son productos orgánicos compuestos por carbono hidrogeno y oxígeno, son los compuestos más abundantes en el mundo biológico, que representa más del 50% del peso seco de la biomasa de la Tierra.

Componentes importantes de todos los organismos vivos y tienen una variedad de funciones diferentes, algunos son componentes estructurales importantes de las células; otros actúan como sitios de reconocimiento en las superficies celulares, otros sirven como una fuente principal de energía metabólica (Pascale et al., 2016).

El carbohidrato más abundante en la naturaleza es la D-glucosa (figura 2-3). Las células vivas oxidan la D-glucosa en el primero de una serie de procesos que les proporcionan energía. Cuando los animales tienen más D-glucosa de la que necesitan para obtener energía, convierten el exceso de D-glucosa en un polímero llamado glucógeno (Caballero et al., 2001).

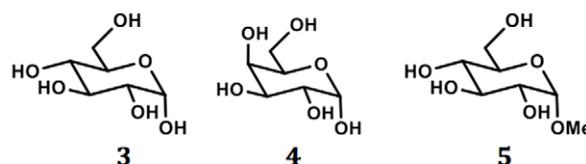


Figura 2. Estructura química de los azúcares comerciales glucosa (3), galactosa (4) y Metil- α -D-Glucopiranososa (5).

Considerando que la glucosa y la galactosa son productos naturales de fácil acceso y que el derivado metilado de la glucosa es un producto comercial y con la experiencia de haber sintetizado en buenos rendimientos MBG, MBH y MBTG, procedimos a evaluarlos como inhibidores de corrosión del acero API 5L X70 inmerso en ácido clorhídrico 1M, utilizando la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

Metodología

Síntesis de los derivados de la Metil α -D-glucopiranososa (Cervantes, 2018)

Metil-4,6-O-Benciliden- α -D-glucopiranososa (MBG)

La síntesis de la Metoxi-4,6-O-Benciliden- α -D-glucopiranososa (figura 3) se llevó a cabo a partir de los precursores metil- α -D-glucopiranososa (1.2 equivalentes), cloruro de zinc 15 gramos (0.75 equivalentes) y Benzaldehído 50 mililitros (590 mmol). La reacción se llevó a cabo en un matraz de bola de 250 ml a temperatura ambiente durante 48 hrs de agitación vigorosa, al concluir el tiempo de reacción se vacía lentamente en un recipiente que contiene agua fría en agitación constante por 15 minutos, transcurrido este tiempo se forma un sólido de color blanco el cual se deja en refrigeración durante 12 hrs, posteriormente el sólido se extrae por decantación y se coloca en agitación por 1 hora con 50 ml de éter de petróleo para remover el exceso de benzaldehído,

terminado este tiempo el sólido se filtra en un embudo con filtro poroso y se somete a 2 lavados con agua desionizada y posteriormente a 2 lavados con éter de petróleo, el sólido se deja secar a temperatura ambiente por 12 hrs para posteriormente secar por calentamiento a 70 centígrados y presión reducida en línea de vacío obteniendo un sólido de color blanco con un rendimiento de 63% de la reacción p.f. 145-147 centígrados.

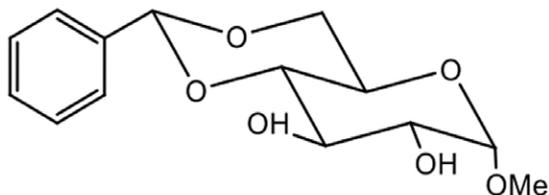


Figura 3. Estructura química de la MBG.

(2R,4aR,6S,7R,8S,8aS)-6-methoxy-2-phenyl-7-(prop-2-yn-1-yloxy)hexahydropyrano[3,2-d][1,3]dioxin-8-ol (MFH)

Para la elaboración del monopropargilado (figura 4) se utilizó 1 equivalente de la metoxi-4,6-O-Benciliden- α -D-glucopiranososa la cual se disuelve en DMF y se hace reaccionar con 0.9 equivalentes de Bromuro de propargilo y 0.9 equivalentes de Hidruro de Sodio, la reacción se deja en agitación por 24 hrs, al término de la reacción la fase orgánica es extraída con diclorometano y sometida a lavados con una solución de NH_4Cl y NaCl por medio de un embudo de extracción, la solución se seca utilizando Na_2SO_4 anhidro, finalmente el producto fue purificado en una columna cromatográfica usando una mezcla Acetato de etilo/Éter de petróleo obteniendo un sólido blanco con un rendimiento final de la reacción de 55%, cristales con un p.f. de 115-118 centígrados.

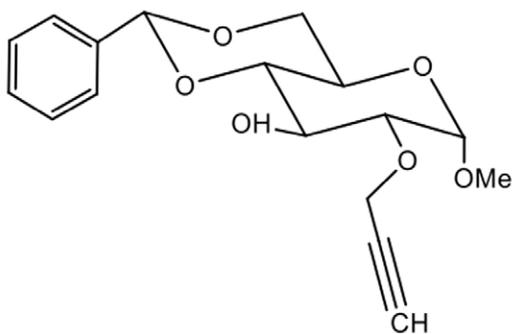


Figura 4. Estructura química de la MFH.

Metil 4,6-O-benciliden-2-O-p-toluensulfonil- α -D-glucopiranososa (MBTG)

Para la preparación del metil 4,6-O-benciliden-2-O-p-toluensulfonil- α -D-glucopiranososa (figura 5) se utilizó 1 equivalente Metoxi-4,6-O-Benciliden- α -D-glucopiranososa la cual se disolvió en piridina anhidra, una vez disuelto se hizo reaccionar con 1.25 equivalentes de cloruro-p-toluensulfonilo el cual se agregó lentamente a la mezcla en un baño de hielo con agitación vigorosa, la mezcla se dejó reaccionar por 72 hrs y fue seguida por cromatografía de capa fina, transcurrido el tiempo de reacción la mezcla se extrajo con CH_2Cl_2 haciendo 3 lavados en un embudo de extracción, el primero con una solución HCl al 10% seguido de otro lavado con una solución saturada de NH_4Cl y terminando con un lavado de una solución saturada de NaCl . La mezcla se secó usando Na_2SO_4 posteriormente filtrada y secada a presión reducida, finalmente el producto fue recrystalizado usando una mezcla de CH_2Cl_2 /Éter de petróleo obteniendo un sólido blanco con un rendimiento final de la reacción de 88%, cristales con un p.f. de 152-155 centígrados.

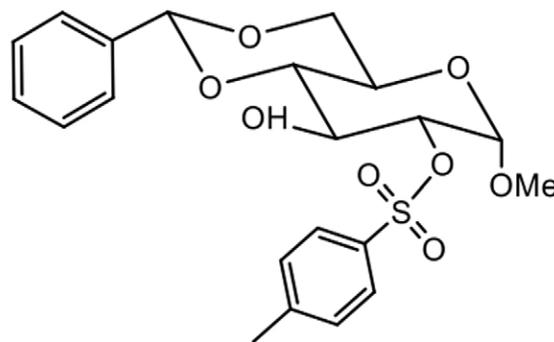


Figura 5. Estructura química de la MBTG.

Preparación de la solución

Se preparó una disolución 0.01 M de los compuestos orgánicos, D-glucosa, galactosa, Metil- α -glucopiranososa y de la figura 5 y 6 disueltos en agua y dimetilformamida (DMF) respectivamente. Posteriormente, se llevó a cabo un barrido de concentraciones de 5 a 50 ppm del inhibidor a la solución de HCl 1M.

Evaluación Electroquímica

Se realizó una medición del potencial de corrosión a circuito abierto en función del tiempo por 1800 segundos para que el sistema llegue al estado estacionario.

Para la prueba de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se utilizó un equipo Gill-AC aplicando un potencial sinusoidal de ± 10 mV en un intervalo de frecuencia (100 KHz a 0.1 Hz) en una celda electroquímica de tres electrodos: el electrodo de trabajo el acero API 5L X70, el electrodo de referencia Ag /AgCl saturado y el contra electrodo de grafito.

Resultados y discusión

Evaluación de la inhibición de la corrosión el acero API 5L X70 en condiciones ácidas

Los carbohidratos comerciales y sintetizados en el laboratorio fueron evaluados como inhibidores de corrosión en el acero API 5L X70, en ácido clorhídrico 1M. Los parámetros electroquímicos obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales y usando el apropiado modelo de circuito equivalente (Figura 6) se presentan en la Tabla 8.

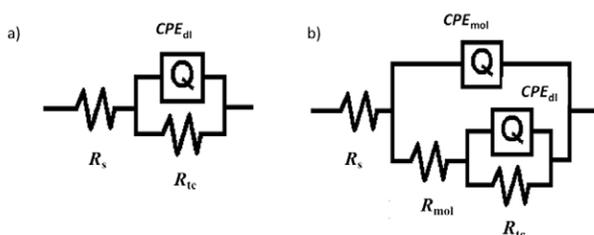


Figura 6. Circuito equivalente.

El circuito eléctrico equivalente involucra la R_s es la resistencia a la solución, R_{tc} que es la resistencia a la transferencia de carga, R_{mol} resistencia de las moléculas orgánicas y Q que es un elemento de fase constante.

El valor de la eficiencia de inhibición (EI) puede ser obtenido mediante [ecuación 1]:

$$EI(\%) = \frac{\left(\frac{1}{R_{tc}}\right)_{blanco} - \left(\frac{1}{R_{tc}}\right)_{inhibidor}}{\left(\frac{1}{R_{tc}}\right)_{blanco}} \times 100$$

Ecuación 1.

Donde R_{tc} es la resistencia a la transferencia de carga con y sin inhibidor.

El diagrama de Nyquist del acero API 5L X70 sin inhibidor se muestra en la figura 7, donde el valor de Z_{real} alcanzó un máximo de $40 \Omega \text{ cm}^2$.

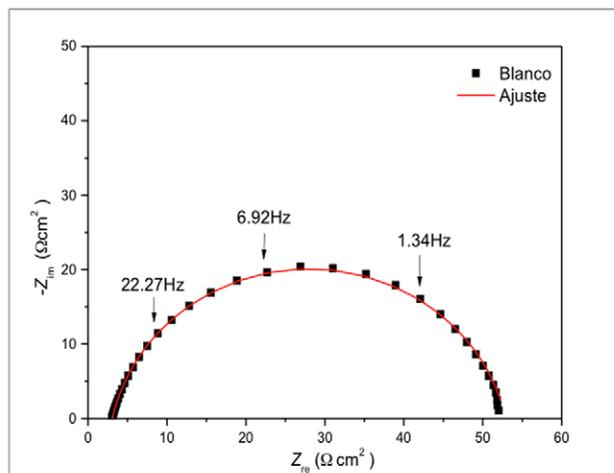
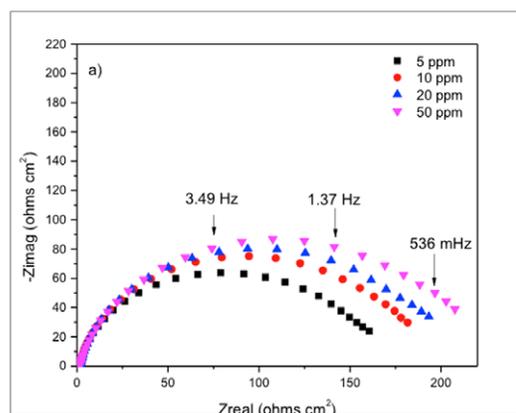


Figura 7. Diagrama de Nyquist para el acero API 5L X70 inmerso en HCl 1M.

En la figura 8a y 8b, se muestran los diagramas de Nyquist correspondientes a los resultados de los inhibidores D(+)-Glucosa, D(+)-Galactosa, Metil- α -D-glucopiranososa y de los derivados de carbohidratos: MBG, MFH y MBTG.

En ambos casos, se puede observar un aumento continuo en el valor de Z_{real} a medida que se incrementa la concentración del inhibidor. De acuerdo a la forma que presentan los semicírculos, se observa una constante de tiempo y por lo tanto el sistema está controlado por la resistencia a la transferencia de carga.

Por otro lado, en los diagramas de Nyquist de la figura 8c-8e correspondientes a cuando se evaluaron los carbohidratos, se observa que la forma del semicírculo esta alargada y por lo tanto se atribuye a que hay dos constantes de tiempo: una relacionada a la resistencia a la transferencia de carga y la otra a la resistencia de las moléculas del inhibidor (Ángeles et al. 2017).



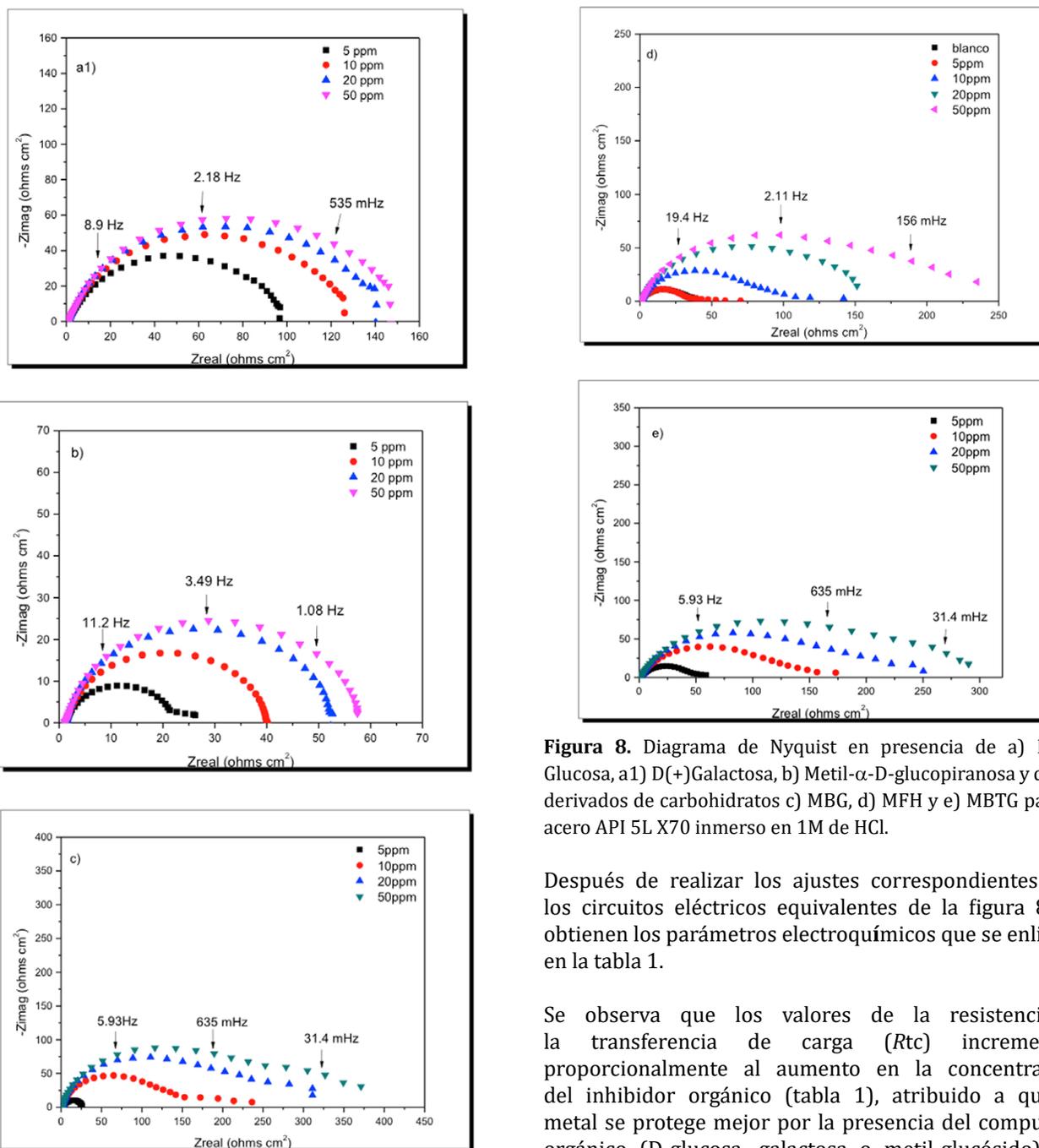


Figura 8. Diagrama de Nyquist en presencia de a) D(+)-Glucosa, a1) D(+)-Galactosa, b) Metil- α -D-glucopiranososa y de los derivados de carbohidratos c) MBG, d) MFH y e) MBTG para el acero API 5L X70 inmerso en 1M de HCl.

Después de realizar los ajustes correspondientes con los circuitos eléctricos equivalentes de la figura 8, se obtienen los parámetros electroquímicos que se enlistan en la tabla 1.

Se observa que los valores de la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) incrementan proporcionalmente al aumento en la concentración del inhibidor orgánico (tabla 1), atribuido a que el metal se protege mejor por la presencia del compuesto orgánico (D-glucosa, galactosa o metil-glucósido). En consecuencia, las eficiencias de inhibición aumentan cuando se incrementa la concentración del inhibidor.

Es notorio observar que tanto la glucosa como la galactosa presentaron eficiencias de inhibición parecidas, debido a que la orientación del grupo -OH no influye significativamente.

Caso particular muestra el compuesto orgánico metilglucosa, ya que, presenta valores de R_{tc} menores al blanco cuando se utilizan las concentraciones de 5 y 10 ppm, lo que hace que se promueva el proceso de corrosión en el acero API 5L X70. Sin embargo, para 20 y 50 ppm mostró una eficiencia de inhibición muy baja atribuyéndose a que este compuesto no se está adsorbiendo en la superficie metálica. Estructuralmente, el grupo -OMe no favorece en la inhibición de la corrosión y si hace que se promueva (tabla 1).

Por otro lado, la disminución de la capacitancia de la doble capa electroquímica es generalmente asociado a que hay un desplazamiento de las moléculas de agua por las del inhibidor formando una película protectora (Barbosa et al., 2017).

Mientras que los derivados de carbohidratos desde 10 ppm presentaron valores de EI aceptables para concentraciones mayores de 10 ppm (tabla 2).

Tabla 1. Parámetros electroquímicos de la D(+)-Glucosa, D(+) Galactosa, Metil- α -D-glucopiranososa en el acero API 5L X70 en HCl 1M

D(+)-Glucosa					
C (ppm)	R_s (Ωcm^2)	n	C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-1}$)	R_{tc} (Ωcm^2)	EI (%)
0	5	0.8	1490	50	-
5	1.4	0.8	364.5	165.5	69.8
10	1.4	0.8	385.5	191.8	73.9
20	1.4	0.8	398.6	210.9	76.3
50	1.4	0.8	439.3	226.4	77.9
D (+)Galactosa					
5	0.9	0.8	796.3	98.5	60.1
10	0.9	0.8	820.3	127.9	69.3
20	1.2	0.8	863.5	141.9	72.3
50	1.2	0.8	868.2	151.2	74.0
Metil α -D-Glucopiranososa					
5	1.3	0.9	757.1	22.54	-
10	1.3	0.9	766.1	39.18	-
20	1.2	0.9	917.14	52.06	4.0
50	1.2	0.9	1009.2	56.74	11.9

Tabla 2. Parámetros electroquímicos de los derivados de carbohidratos en el acero API 5L X70 en HCl 1M.

MBG						
C (ppm)	R_s (Ωcm^2)	n	C_{dl} (μFcm^{-2})	R_{tc} (Ωcm^2)	R_{mol} (Ωcm^2)	EI (%)
5	1.6	1.0	93.1	28.4	3.5	-
10	1.9	0.9	308.9	64.8	48.7	38.0
20	2.0	1.0	87.3	199.1	3.8	79.8
50	1.9	0.9	97.8	322.1	1.0	87.5
MFH						
5	3.4	0.8	229.2	49.9	-	19.5
10	3.2	0.8	312.4	83.1	-	51.7
20	3.2	0.7	343.2	150.1	-	73.2
50	3.6	0.8	296.3	272.4	-	85.3
MBTG						
5	1.6	1.0	1104	50.5	1.4	22.5
10	2.0	0.8	107.5	175.2	-	77.1
20	2.1	0.8	418.8	184.3	134.6	78.2
50	1.6	0.8	416.2	170.0	135.4	76.4

Para mayor claridad del comportamiento de la eficiencia de inhibición de la D(+)-glucosa, D(+)-Galactosa, Metil- α -D-glucopiranososa y los derivados de carbohidratos, se muestra el comparativo en la figura 9. A 50 ppm se observa que el MDG es el mejor inhibidor de la corrosión, se puede atribuir que la presencia del grupo bencilo unido a la azúcar posee una mayor densidad electrónica, lo que hace que mejore su adsorción.

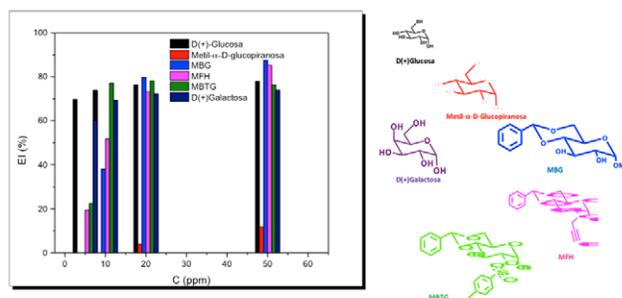


Figura 9. Variación de la eficiencia de inhibición de derivados de carbohidratos en el acero API 5L X70 inmerso en HCl 1M

Conclusiones

En los seis carbohidratos evaluados, cinco demostraron ser eficientes inhibidores de la corrosión del acero API 5L X70 inmerso en HCl 1M en condiciones estáticas. La

glucosa demostró ser un inhibidor de la corrosión más eficiente, que la galactosa. De todos los carbohidratos evaluados el de mayor rendimiento como inhibidor de la corrosión fue la Metil-4,6-O-Benciliden- α -D-glucopiranososa (MBG), siendo la Metil α -D-glucosa el carbohidrato de menor eficiencia.

Agradecimientos

Al proyecto No. 116061 de Ciencia Básica del CONACyT. AEV agradece al CONACyT por la beca posdoctoral otorgada. Los autores externan su gratitud al laboratorio interdisciplinario de electroquímica y al SNI por el nombramiento.

Referencias

Agalave S. G., Maujan S. R., Pore V. S., (2011) Click Chemistry: 1,2,3-Triazoles as Pharmacophores, *Chem. Asian J.*, 6:2696–2718

Angeles D., Espinoza A., Vergara B. I., Lomas L., Morales J. A., Negrón G. E., Rodríguez F. J., (2017), Synthesis of 1,2,3-triazoles in the presence of mixed Mg/Fe oxides and their evaluation as corrosion inhibitors of API 5L X70 steel submerged in HCl. *RSC Adv.*, 7: 24736.

Barbosa H. M., Espinoza A., Rodríguez F. J., (2017) Phenylcoumarin Glucoside as a Natural Inhibitor in the Protection of Low Carbon Steel Against Corrosion, *MRS Adv.*, 2: 3909.

Bentiss F., Hammouti B., Lakhlifi T., Traisnel M., Vezin H., Zarrouk A., (2015). New 1H-pyrrole-2,5-dione derivatives as efficient organic inhibitors of carbon steel corrosion in hydrochloric acid medium: Electrochemical, XPS and DFT studies, *Corros. Sci.*, 90: 572–584

Caballero J., Martínez M. A., Rebollar S., Rendon B., (2001). Estudio sobre la relación entre seres humanos y plantas en los albores del siglo XXI, 1: 189-287.

Cervantes M., (2018), Síntesis y uso de hidrotalcita Cu/Al calcinada, como catalizador en la preparación de Carbohidrato-Triazol (CT), Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana- Azcapotzalco, México.

Deng S., Du G., Li X., Xie X., (2014). Two phenylpyrimidine derivatives as new corrosion inhibitors for cold rolled steel in hydrochloric acid solution, *Corros. Sci.*, 87: 27–39

Ebenso E. E., Huang B., Lin Y., Liu W., Pan J., Singh A., (2015). Ginkgo biloba fruit extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for J55 steel in CO₂ saturated 3.5% NaCl solution. *J. Ind. and Eng. Chem.*, 24: 219-228

Espinoza A., Hernández E., Herrera H., Fajardo G., Franco M. I., Miranda J. G., (2015) Gel de aloe vera como potencial inhibidor de la corrosión del acero de refuerzo estructural. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 6(3) 9-23

Gupta N. K., Joshi P.G., Quraishi M.A., Srivastava V., (2018) Chitosan: A Macromolecule as green corrosion inhibitor for mild steel in sulfamic acid useful for sugar industry, *International. J. of Biol. Macrom.*, 106: 704-711

Pasquale G. A., Romanello G. P., Ruiz D. M., (2016) Química de la Biomasa y los Biocombustibles, 1ª Ed. Editorial de la Universidad de la Plata, 1: 48-78.