

Variación de eficiencia de inhibición de la glucofuranosa y xilofuranosa en el acero API 5L X70 inmerso en 3% NaCl

Espinoza Vázquez Araceli¹, Orozco Cruz Ricardo¹, Figueroa Vargas Ignacio Alejandro²,
Cedillo Valverde Gerardo², Negrón Silva Guillermo Enrique³, Sánchez Eleuterio Alma^{3*}

¹Unidad Anticorrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Boca del Río, 94292, Veracruz, México.

²Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N, Cd. Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México, 04360, México.

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

*Autor de correspondencia: alsael@azc.uam.mx

Recibido:

08/agosto/2021

Aceptado:

27/septiembre/2021

Palabras clave:

Xilofuranosa,
eco-amigable,
corrosión

Keywords:

Xylofuranose,
eco-friendly,
corrosion

RESUMEN

Los carbohidratos no solo han mostrado ser excelentes andamios moleculares para la síntesis de diversos compuestos orgánicos con actividad biológica. De igual manera, un gran número de reportes científicos sobre su uso como inhibidores de la corrosión para diferentes metales en medio ácido principalmente ha sido demostrado utilizando bajas concentraciones. En este trabajo se reporta la síntesis corta y eco-amigable de la glucofuranosa y xilofuranosa, las que se obtienen buenos rendimientos. Los resultados de inhibición de la corrosión demuestran que la xilofurana alcanzó el 89.5% a 50 ppm de eficiencia de inhibición de la corrosión a 50 ppm, mientras que la glucofuranosa fue del 80.6% a esa misma concentración, en la protección contra la corrosión del acero API 5L X70 e inmersos en medio salino (3% NaCl) mediante la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).

ABSTRACT

Carbohydrates have not only been shown to be excellent molecular scaffolds for the synthesis of various organic compounds with biological activity. Likewise, a large number of scientific reports on their use as corrosion inhibitors for different metals in acidic media have mainly been demonstrated using low concentrations. In this work we report the short and eco-friendly synthesis of glucofuranose and xylofuranose, which yield good results. The corrosion inhibition results show that xyl furanose reached 89.5% at 50 ppm corrosion inhibition efficiency at 50 ppm, while glucofuranose was 80.6% at the same concentration, in corrosion protection of API 5L X70 steel and immersed in saline medium (3% NaCl) by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS).

Introducción

Los carbohidratos son los compuestos más abundantes en el mundo biológico, lo que representa más del 50% del peso seco total de la biomasa terrestre. Sus funciones incluyen la composición estructural y sitios de reconocimiento en las células y como la principal fuente de energía metabólica (Ruiz et al., 2016). Figura 1.

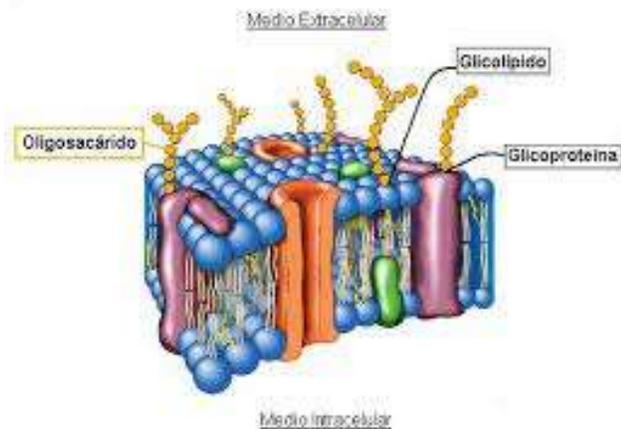


Figura 1. Carbohidratos como parte de la composición estructural.

Los inhibidores de la corrosión disminuyen o evitan la corrosión cuando se añaden en pequeñas concentraciones a un medio corrosivo mediante la formación de una película monomolecular adsorbida en su superficie, debido a que obstruye el contacto directo entre el metal y los agentes corrosivos, como son las soluciones acuosas de cloruro de sodio.

Es necesario preparar y usar inhibidores de corrosión no solo eficientes, sino que también sean amigables con el medio ambiente, dentro de los cuales podemos mencionar a los carbohidratos tipo glucofuranosa y xilofuranosa, que son baratos, inofensivos, fácilmente obtenibles y se adaptan al medio ambiente.

Recientemente dentro de las grandes aplicaciones que últimamente ha cobrado importancia este tipo de compuestos orgánicos es su comportamiento sobre la inhibición de la corrosión acuosa, ácida, alcali etc. (Russell et al., 2019) para diversos metales como Cu, Fe, y Al, pues diversos estudios han demostrado su eficiencia como inhibidores de la corrosión. (Abu-Bakerb et al., 2016. Mor et al., 1978).

Estos interesantes precedentes y la enorme ventaja de estos compuestos orgánicos debido a su gran abundancia y su fácil acceso sintético, que nuestro equipo de trabajo nos dimos a la tarea de llevar a cabo su síntesis en condiciones eco-amigables y evaluar su comportamiento como inhibidores de la corrosión orgánicos.

Metodología

Las temperaturas de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Johns y no están corregidos. Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrofotómetro Bruker Alpha FT-IR/ATR. Los espectros de RMN de ^1H y de ^{13}C se obtuvieron a temperatura ambiente en el espectrómetro Bruker Ascend-400 trabajando a 400 MHz y 100 MHz, respectivamente empleando CDCl_3 como disolvente.

Síntesis de 1,2:5,6-Di-O-isopropiliden- α -D-glucofuranosa 1

En un matraz esférico se agregó D-glucosa (2.5 g, 13.87 mmol) en acetona (15 mL) con agitación vigorosa y a temperatura ambiente durante 6 horas. Transcurrido el tiempo se añadió a la solución ácido sulfúrico (7.5 mL) y se continuó la agitación por un periodo de 14 horas. El monitoreo de la reacción se llevó por TLC (Acetona/Éter de Petróleo, 1:3) indicando una conversión completa. La reacción se detuvo y la solución fue neutralizada con bicarbonato de sodio anhidro (NaHCO_3) los materiales inorgánicos fueron filtrados. La fase orgánica se extrajo con CH_2Cl_2 , se lavó con H_2O , se filtró a través de sulfato de sodio anhidro y se concentró en el rotavapor. El crudo de reacción se purificó por cromatografía en columna (Hexano/ AcOEt , 1:1) obteniendo el producto deseado en un 82% de rendimiento. Los datos espectroscópicos coinciden con los ya reportados. (Kawsar et al., 2013).

Reacción secuencial: Hidrolisis/ oxidación/ reducción

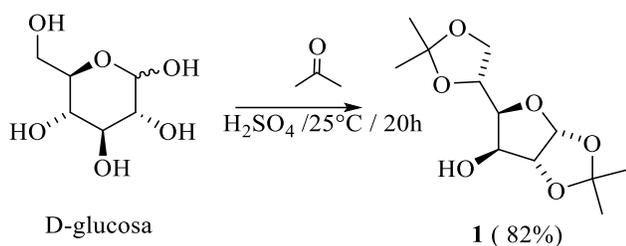
Síntesis de la 1,2-O-isopropiliden- α -D-xilofuranosa

En un matraz de fondo redondo con una capacidad de 250 mL y provisto de una barra magnética, se colocan 3 g (10.90 mmol) del compuesto 1). Se disuelve entonces en 100 mL de AcOEt bajo una atmósfera de argón. Utilizando un baño de hielo y agitación constante, se deja el matraz con la materia prima durante 10 minutos. Se adicionan 3.3 g (14.2 mmol) de ácido peryódico y se deja la reacción en agitación durante 1 :30 horas, al término de este tiempo, el crudo de reacción resultante se filtra y el líquido resultante se condensa a presión reducida. Al crudo de reacción resultante se le adicionan 100 mL de etanol y el matraz se coloca nuevamente sobre un baño de hielo en agitación, para después adicionar 0.85 g (21.85 mmol) de NaBH_4 . Esperamos 1 hora hasta el consumo total de nuestra materia prima y al término de este tiempo se adicionan 10 mL de agua y se extrae con acetato de etilo, la fase orgánica se seca con sulfato de sodio anhidro y se concentra a presión reducida. Los datos espectroscópicos coinciden con los reportados (Jan Staněk et al., 1994).

Resultados y discusión

Nuestra síntesis comenzó con la protección selectiva de la D-glucosa (hexosa) en medio ácido, conduciendo a la síntesis de la α -D-glucofuranosa **1** (pentosa), ya que a pesar de que esta última es comercialmente disponible, una simple reacción de protección en medio ácido permite el acceso de este importante carbohidrato en muy buenos rendimientos y a muy bajo costo de síntesis, amigable con el ambiente y por supuesto económica.

Esquema 1.



Esquema 1: protección en medio ácido, síntesis de α -D-glucofuranosa **1**.

El análisis de espectroscopía de infrarrojo nos permitió observar las vibraciones de OH a 3422 cm^{-1} , C-O-C en 1003 cm^{-1} (Figura 2).

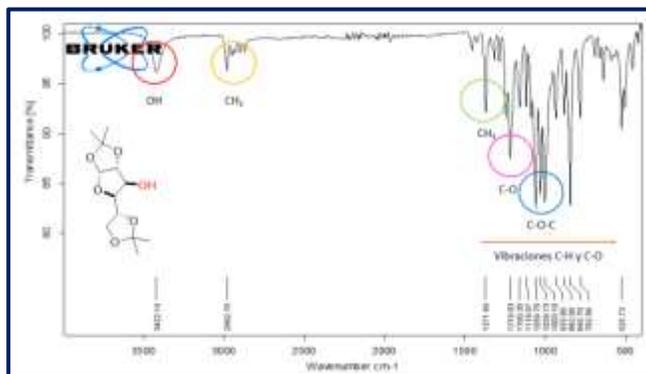
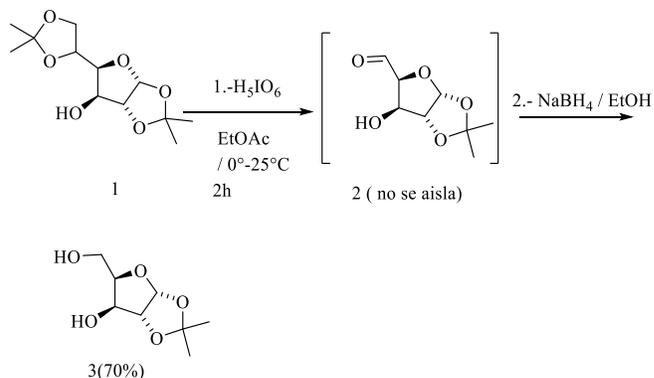


Figura 2. Espectro Infrarrojo (IR) de la α -D-glucofuranosa **1**.

Otro de los objetivos planteados fue la obtención la xilofuranosa **3**, la cual se consiguió tras dos etapas estándares de reacción, de esta forma con la glucofuranosa en mano, es sometida a una reacción de ruptura oxidativa, empleando ácido periódico, conduciendo a la formación del aldehído correspondiente **2** el cual no se aísla, la posterior reducción con NaBH_4 en metanol conduce al diol **3** en muy buenos rendimientos. **Esquema 2.**



Esquema 2: reacción secuencial de hidrólisis, oxidación, reducción.

Una herramienta de fácil acceso y alto valor informativo, como es la espectroscopía de IR, nos permitió determinar los grupos funcionales presentes en nuestro derivado **3**. En este contexto el espectro de IR de la 1,2-O-isopropilidene- α -D-xilofuranosa muestra un claro contraste con su precursor **1**, permitiéndonos apreciar una vibración bastante ancha en 3236.90 cm^{-1} , que al ser muy cercana a 3300 cm^{-1} corresponde a la vibración de los enlaces O-H de los grupos hidroxilo del carbohidrato, además se puede apreciar nuevamente una señal en 2966 cm^{-1} perteneciente a los enlaces C-H de los grupos metilo del *iso*-propilidene presente en la estructura. **Figura 3.**

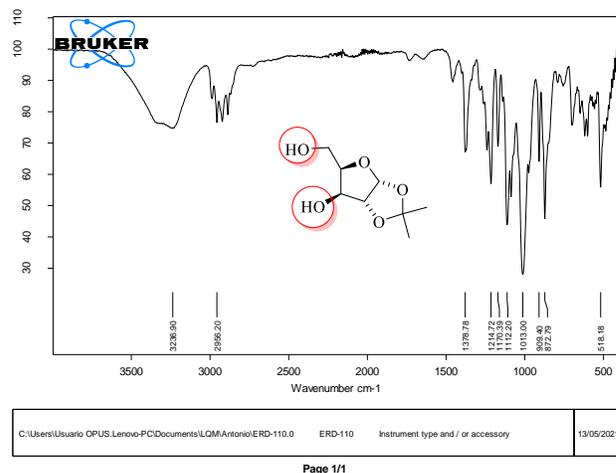


Figura 3. Espectro de infrarrojo (IR) de la α -D-xilofuranosa **3**.

Finalmente, y una vez sintetizados ambos derivados de carbohidratos **1** y **4**, fueron evaluados como inhibidores de corrosión.

Efecto de la concentración mediante EIS

Los diagramas de Nyquist de los inhibidores de la xilofuranosa (Figura 4) y glucofuranosa (Figura 5), muestran que un aumento ligero en el valor de Z real a medida que se incrementa la concentración del inhibidor. Estos diagramas muestran una constante de tiempo relacionada la resistencia a la transferencia de carga (Obot et al., 2019). **Figura 4.**

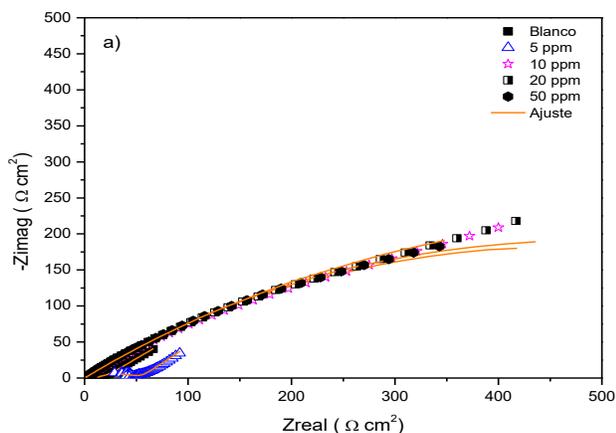


Figura 4. Diagrama de Nyquist de la xilofuranosa y glucofuranosa en la inhibición de la corrosión del acero API 5L X70.

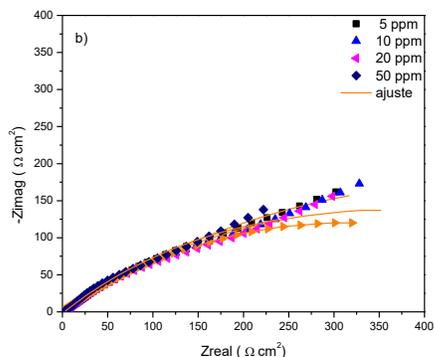


Figura 5. Diagrama de Nyquist a diferentes concentraciones de la glucofuranosa en el acero API 5L X70.

El circuito eléctrico equivalente utilizado en el ajuste de datos experimentales, se muestra en la figura 6.

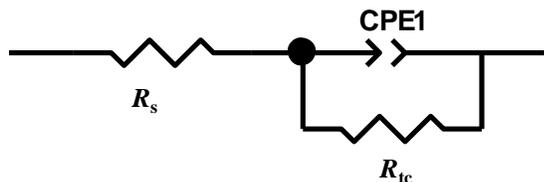


Figura 6. Circuito Eléctrico equivalente.

Los valores de la capacitancia de la doble capa electroquímica (Cdl) se obtuvieron mediante la ecuación 1 (Rodríguez et al., 2019).

$$C_{dl} = Y_0^{1/n} [(1/R_s) + (1/R_{ct})]^{(n-1)/n} \quad (1)$$

Y para determinar el valor de eficiencia de la inhibición (IE) se utilizó la siguiente ecuación:

$$IE (\%) = \left(1 - \frac{R_{tc\ blanco}}{R_{tc\ inhibidor}}\right) \times 100 \quad (2)$$

Dónde: Rtc es la resistencia a la transferencia de carga con y sin inhibidor.

En la tabla 1 se enlistan los parámetros electroquímicos de ambos compuestos estudiados como inhibidores de corrosión. Se puede notar que la resistencia a la transferencia de carga incrementa conforme se aumenta la concentración de la xilofuranosa como inhibidor.

Tabla 1. Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste con los circuitos eléctricos.

C (ppm)	Rs (Ωcm²)	n	Cdl (μF/cm²)	Rtc (Ωcm²)	IE (%)
XILOFURANOSA					
0	10.5	0.8	3923	127.0	-
5	34.7	0.8	696.1	57.9	-
10	0.6	0.8	288.4	945.4	86.6
20	0.6	0.8	274.7	975.3	87.0
50	0.3	0.8	200.0	1211	89.5
GLUCOFURANOSA					
5	1.8	0.6	255.6	958.6	86.8
10	1.6	0.4	286.7	723.4	82.4
20	1.5	0.4	315.1	624.9	79.7
50	2.3	0.4	180.8	655.6	80.6

Por otro lado, la glucofuranosa alcanzó su valor máximo de Rtc a tan solo 5 ppm, ya que, posteriormente empieza a disminuir este valor, lo que se puede atribuir a que las moléculas del inhibidor sufren un proceso de adsorción-desorción más rápidamente (Espinoza et al., 2020, Rodríguez et al., 2019).

La capacitancia de la doble capa electroquímica (Cdl) disminuye cuando se incrementa la concentración del inhibidor, indicando que las moléculas de agua son reemplazadas por las del inhibidor formando una barrera de protección para evitar que se disuelva el metal (Zang et al., 2015.)

Conclusiones

Se accedió de manera fácil y concisa a los derivados de carbohidratos **1** y **3** los cuales fueron caracterizados por métodos espectroscópicos ^1H y ^{13}C RMN, IR, así como la temperatura de fusión y de forma paralela fueron sometidos a un estudio de inhibición de la corrosión.

Los resultados demuestran que la xilofuranosa es mejor inhibidor de la corrosión, que la glucofuranosa del acero API 5L 70 inmerso en soluciones de NaCl al 3%, alcanzando un valor del 89.5% a 50 ppm, mientras que la glucofuranosa su valor fue del 80.6% a la misma concentración. Esta diferencia en los porcentajes de inhibición la podemos atribuir a las diferencias estructurales, es decir, la xilofuranosa porta dos hidroxilos libres uno primario como ramificación y uno secundario como sustituyente del ciclo de furano, mientras que la glucofuranosa carece del hidroxilo primario, lo que hace, que las moléculas sean diferentes, en cuanto a polaridad y solubilidad en el medio acuoso, lo que hace, que las adsorciones sobre el acero sean diferentes.

Agradecimientos

A los laboratorios de RMN de la UAM-A e Instituto de Materiales de la UNAM, proyectos CONACyT 1014 y 255819 y UAM-A CB012-19. A los laboratorios de Química de Materiales de la UAM-A y el de Anticorrosión de la Universidad Veracruzana-Boca del Río. Los autores agradecen al SNI por el nombramiento el estímulo recibido.

Referencias

Espinoza A., Rodríguez F.J., Negrón G.E., González R., Ángeles D., Palomar M., Miralrio A., Castro M. (2020). Fluconazole and fragments as corrosion inhibitors of API 5L X52 steel immersed in 1M HCl, *Corros. Sci.* 174, 108853.

Fayomi O. S. I., Oluwadare G. A., Fakehinde O. B., Akande, I. G., Nwachia W., Oziegbe U., Russell A. J. (2019). Evolution of physical and mechanical characteristics of deposited composite coatings on A356 mild steel. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 1-5.

Kawsar S. M. A., Islam M. M., Chowdhury S. A., Hasan T., Hossain M. K., Manchur M. A., Ozeki Y. (2013). Design and newly synthesis of some 1, 2-O-isopropylidene- α -D-glucofuranose derivatives: Characterization and antibacterial screening studies. *Hacetatepe Journal of Biology and Chemistry*, 41, 195-206.

Maria A., Mor E.D., *Brit. Corros. J.*, (1978). Carbohydrates as Green Corrosion Inhibitors of Copper: *Ab initio Study* 13: 186-190.

Moravcová J., Jan Staněk J. Č. (1994). One-pot synthesis of 1,2-O-isopropylidene- α -D xylofuranose. *Carbohydrate Research*. 263, 61-66

Obot I. B., Onyeachu B., Wazzan, N., Al-Amri A.H. (2019). Theoretical and experimental investigation of two alkyl carboxylates as corrosion inhibitors for steel in acidic medium, *J. Mol. Liq.* 279, 190-207.

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, Boyaca, Colombia.

Rodríguez F. J., Pérez M., Espinoza A., Del Valle P., Mata R., Miralrio A., Castro M. (2019). Mycophenolic acid as a corrosion inhibitor of carbon steel in 3% wt. NaCl solution. An experimental and theoretical study, *J. Mol. Struct.* 1183, 168-181.

Wedian F., Al-Qudaha M.A., Abu-Bakerb A.N. (2016). The Effect of Capparis spinosa L. Extract as a Green Inhibitor on the Corrosion Rate of Copper in a Strong Alkaline Solution. *Portugaliae Electrochimica Acta.* 34: 39-51.,

Zhang T., Cao S., Quan H., Huang Z., Xu S. (2015). Synthesis and corrosion inhibition performance of alkyl triazole derivatives, *Res. Chem. Intermed.* 41, 2709-2724.