

Síntesis y evaluación electroquímica de la corrosión de la α -D-alofuranosa en medio salino

Espinoza Vázquez Araceli¹, Orozco Cruz Ricardo¹, Figueroa Vargas Ignacio Alejandro², Cedillo Valverde Gerardo², Lomas Romero Leticia³, Ramírez Domínguez Elsie^{4*}

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 Química, Av. San Rafael Atlixco No. 186, Ciudad de México, C.P. 09340. México

⁴Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

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

Recibido:

08/agosto/2021

Aceptado:

27/septiembre/2021

Palabras clave:

Corrosión,
carbohidratos,
 α -D-alofuranosa

Keywords:

Corrosion,
carbohydrates,
 α -D-allofuranose

RESUMEN

Se demostró, que el carbohidrato α -D-alofuranosa sintetizado, a partir de α -D-glucofuranosa, actúa como un eficiente inhibidor orgánico de la corrosión del acero API 5L X70 inmerso en una solución acuosa al 3% de cloruro de sodio alcanzando un 80.4% de inhibición a una concentración de 5 ppm y un 93.9% a una concentración de 50 ppm, mientras la α -D-glucofuranosa lo hace en un 86.8% y 80.6% a esas mismas concentraciones.

ABSTRACT

It was demonstrated that the carbohydrate α -D-allofuranose synthesized from α -D-glucofuranose, acts as an efficient organic corrosion inhibitor of API 5L X70 steel immersed in a 3% aqueous solution of sodium chloride reaching 80.4% inhibition at a concentration of 5 ppm and 93.9% at a concentration of 50 ppm, while the α -D-glucofuranose does so by 86.8% and 80.6% at the same concentrations.

Introducción

El uso de inhibidores de corrosión se ha incrementado continuamente (Antropov et al, 2017) ya que los metales tienen una amplia aplicación en la industria, por ejemplo, en la industria de la construcción, esta causa enormes preocupaciones ya que están involucrados daños materiales y de seguridad.

De acuerdo con una estimación de la NACE (Asociación nacional de corrosión de ingenieros) el costo global de la corrosión es de alrededor de 2.5 billones de dólares que constituye alrededor 3.5 % del PIB mundial (Koch G, et al, 2017). El costo de la corrosión consiste en reparar, almacenar y reemplazar el equipo metálico corroído.

Los inhibidores orgánicos de la corrosión, son ampliamente utilizados en la industria por su eficacia en amplios intervalos de temperatura, compatibilidad con diversos materiales, su solubilidad y su relativa baja toxicidad (Krim O, et al, 2009), estos compuestos actúan como inhibidores catódicos y anódicos.

El mecanismo de acción de los inhibidores orgánicos mediante la adsorción del inhibidor en la superficie metálica, hace que se forme una película de protección, la cual desplaza al agua de la superficie del metal y la protege contra el deterioro.

El proceso de adsorción puede ser físico o químico. La adsorción es influenciada por la estructura química de los inhibidores orgánicos, la naturaleza y superficie de carga la distribución de la carga en el tipo de molécula y el tipo de medio (pH, y/o potencial de electrodo). La adsorción química se relaciona con interacciones donador-aceptor, entre pares de electrones libres y orbitales vacíos de más baja energía del metal (Oguzie EE, 2011).

Los carbohidratos son compuestos orgánicos con una amplia aplicación biológica y de uso como precursores en la formación de moléculas complejas, debido a su estructura quiral, en trabajos previos hemos demostrado que la glucosa, lactosa y galactosa poseen actividad inhibidora de corrosión en acero API 5L X70 en HCl (Espinosa A, et al, 2019).

Considerando la importancia de los inhibidores en la industria química para retardar la corrosión, en este trabajo nos propusimos sintetizar y probar como inhibidores de la corrosión a la α -D-alofuranosa la cual puede ser obtenida a partir de la α -D-glucofuranosa invirtiendo en la que, la transformación del hidroxilo de α -D-glucofuranosa a la α -D-alofuranosa ocurre en el carbono 3, lo cual se muestra en la figura 1.



Figura 1. Transformación de α -D-glucofuranosa a la α -D-alofuranosa 3.

Metodología

Los puntos de fusión se determinaron mediante un aparato Fisher-Johns y no están corregidos. Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C se generaron 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-alofuranosa (3)

En un tubo sellado, dotado de un agitador magnético se colocó 1,2:5,6-Di-O-isopropiliden- α -D-glucofuranosa (1) (1g, 3.84 mmol) obtenido de manera comercial, TBAHS (0.260g, 0.768 mmol), y TEMPO (0.090g, 0.576 mmol), los cuales se disolvieron en 15mL de mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Sol. NaClO}$ 13% (1:1 v/v) y se llevó a calentamiento a 33°C durante 20 minutos en agitación constante. Una vez pasado este tiempo se confirmó el término de la reacción mediante TLC.

Una vez terminada la reacción, y convertirse en el intermediario (2), se retiró el tubo del calentamiento y se adicionó NaBH_4 (0.290g, 7.68 mmol) a 0°C . Posteriormente se dejó la reacción en agitación a temperatura ambiente (23°C) durante 40 minutos siguiendo su progreso por TLC.

Pasado el tiempo, se extrajo el crudo de reacción con CH_2Cl_2 y fue secado con Na_2SO_4 anhidro y presión reducida. Por último, el crudo fue purificado mediante cromatografía en columna (SiO_2 , Hex:AcOEt, 1:1) obteniéndose 3 como un sólido blanco en un rendimiento del 90%. FTIR (ATR cm^{-1}) 3469 cm^{-1} , 2991 cm^{-1} . Los datos corresponden a los reportados con la bibliografía (Cruz-Gregorio, et al).

Evaluación electroquímica de la corrosión

La celda electroquímica consta de tres electrodos: una placa de acero API 5L X70 se usó como electrodo de trabajo, un electrodo de referencia de plata cloruro de plata y un contra electrodo de grafito; agregando el inhibidor α -D-alofuranosa (0, 10, 20 y 50ppm) que se disolvieron en etanol.

La secuencia de las pruebas se realizó con un equipo Gill AC y el programa adquisidor de datos "Parallel 4 sequencer" y fue la siguiente: Potencial vs tiempo (duración de 1800 segundos con una lectura por segundo); Impedancia Electroquímica (amplitud de 20 mV e intervalos de frecuencia de 10^4 a 10^{-2} Hz).

Resultados y discusión

Síntesis de α -D- alofuranosa

Para poder dar inicio al objetivo principal de este trabajo que fue probar a los carbohidratos (α -D-glucofuranosa/ α -D-alofuranosa) como agentes inhibidores de corrosión, en el caso de la α , D-glucofuranosa es un producto comercial que es de bajo costo y fácil acceso, lo que permitió acceder mediante dos reacciones secuenciales obtener a la α -D-alofuranosa **3**.

En este sentido y a partir de la α -D-glucofuranosa se llevó a cabo una reacción de oxidación con TEMPO, hipoclorito de sodio y bisulfato de tetrabutil amonio en diclorometano para obtener a la cetona **2**, la posterior reacción de reducción *in situ* empleando borohidruro de sodio como agente reductor adicionando 0.5 mL de etanol a 0°C para obtener a la α -D-alofuranosa **3** en un rendimiento del 90% (Figura 2).

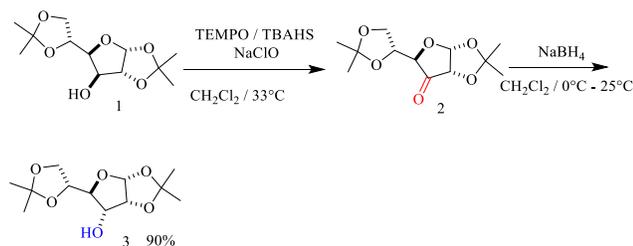


Figura 2. Síntesis de α -D-alofuranosa mediante reacciones de oxido-reducción.

Una herramienta de fácil acceso y alto valor informativo, como es la espectroscopia de IR, nos permitió determinar los grupos funcionales presentes en nuestro derivado **3**. En este contexto el espectro de IR de la 1,2:5,6-Di-O-isopropylidene- α -D-alofuranosa (Figura 2) nos permitió apreciar una vibración en 3469 cm^{-1} , que al ser muy cercana a 3500 cm^{-1} corresponde a la vibración del enlace O-H del grupo hidroxilo del carbohidrato, además se puede apreciar una señal en 2991 cm^{-1} perteneciente a los enlaces C-H de los grupos metilo que conforman la molécula. Figura 3.

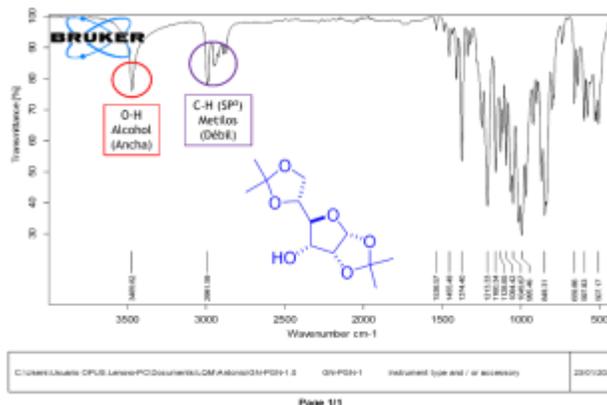


Figura 3. Espectro Infrarrojo del derivado orgánico (**3**).

Una vez transformada la 1,2:5,6-di-O-isopropiliden α -D-glucofuranosa a 1,2:5,6-di-O-isopropiliden α -D-alofuranosa proseguimos a llevar a cabo la evaluación electroquímica de ambas sustancias en medio salino.

Evaluación corrosión de los carbohidratos α -D-alofuranosa y su isómero α -D-glucofuranosa, como inhibidores, mediante EIS

Los resultados obtenidos utilizando la espectroscopia de impedancia electroquímica de la α -D-alofuranosa en el medio corrosivo se muestran en la figura 4. Se observa un aumento continuo en el valor de Z-real cuando se incrementó la concentración del inhibidor, además de que la forma del semicírculo muestra una constante de tiempo en el cual el proceso está controlado por la transferencia de carga (Erami et al., 2019).

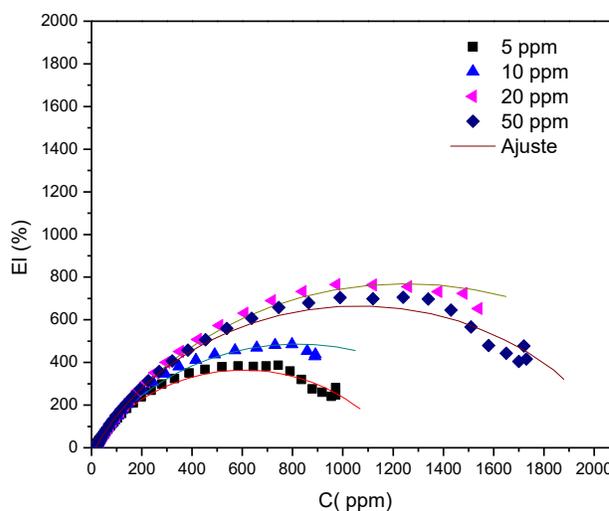


Figura 4. Diagrama de Nyquist de la alofuranosa como inhibidor de corrosión en el acero API 5L X70 inmerso en NaCl al 3%.

Los diagramas de Nyquist del inhibidor orgánico evaluado en medio salino fueron simulados con el circuito eléctrico equivalente de la figura 4, observando que en todos los casos se observa un buen ajuste. En la figura 5 se muestra el circuito equivalente.

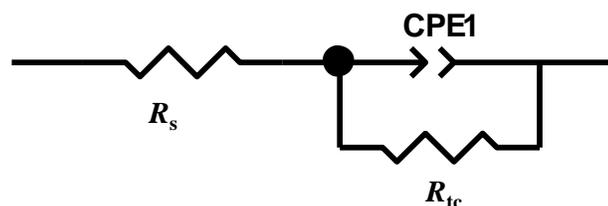


Figura 5. Circuito Eléctrico equivalente.

Donde R_s es la resistencia a la solución y R_{tc} es la resistencia a la transferencia de carga.

El valor de la eficiencia de inhibición (EI) puede ser obtenido mediante la ecuación 1 (Qiang et al., 2019):

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

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

La capacitancia de la doble capa electroquímica (C_{dl}) se obtuvo mediante la ecuación 2 (Chauhan et al., 2019):

$$C_{dl} = Y_0^{1/n} \left[\left(1/R_s\right) + \left(1/R_{ct}\right) \right]^{(n-1)/n} \quad (2)$$

Una vez realizados los ajustes correspondientes con los circuitos eléctricos equivalentes, en la tabla 1, se muestran los resultados para las diferentes concentraciones de la α -D-alofuranosa y el comparativo con la α -D-glucofuranosa del acero API 5L X70.

Se observa que la capacitancia de la doble capa electroquímica disminuye en presencia del inhibidor, lo cual es un comportamiento favorable, ya que, indica que la película adsorbida no permite tan fácilmente el paso de las especies agresivas (incluyendo el agua) hacia la superficie metálica.

Por otro lado, el valor de resistencia a la transferencia de carga incrementó notablemente a medida que se aumenta la concentración del inhibidor, lo que demuestra que a 50 ppm se tiene 93.9 % de eficiencia de inhibición.

Tabla 1. Parámetros electroquímicos de la α -D-alofuranosa como inhibidor de corrosión.

C (ppm)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	N	C_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$)	EI (%)
Alofuranosa					
0	10.5	0.8	3923.5	127.0	-
5	8.4	0.7	62.0	1188.0	89.4
10	8.7	0.7	49.2	1490.0	91.5
20	17.2	0.7	32.4	2465.0	94.8
50	15.9	0.7	49.6	2090.0	93.9
Glucofuranosa					
5	1.815	0.64	70.0	958.6	86.8
10	1.621	0.46	1.9	723.4	82.4
20	1.577	0.46	2.1	624.9	79.7
50	21.31	0.49	180.8	655.6	80.6

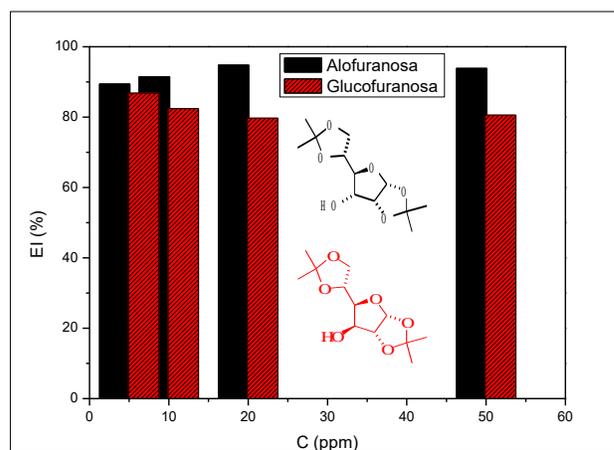


Figura 6. Comparativo de la eficiencia de inhibición de la α -D-alofuranosa y α -D-glucofuranosa.

En esta dirección y de acuerdo a la figura 6 y los resultados de la tabla 1 donde se muestra el comparativo de los valores de la eficiencia de inhibición de la α -D-alofuranosa y su isómero α -D-glucofuranosa, en donde se pueden apreciar mejores resultados para el primer epímero, lo cual podría atribuirse a un mayor fijación por parte de la película constituida por alofuranosa hacia la superficie metálica, esto podría ser bien explicado al observar una mayor interacción electrostáticas por parte de los átomos de oxígeno tanto del grupo hidroxilo como del grupo *iso*-propiliden favorecida por la estereoquímica *cis* de estos grupos funcionales en la alofuranosa, mientras que ocurre lo contrario en la glucofuranosa donde la relación espacial de estos mismos grupos funcionales se encuentran *trans*, restando de esta forma interacción electrostática con la superficie metálica. Figura 7.

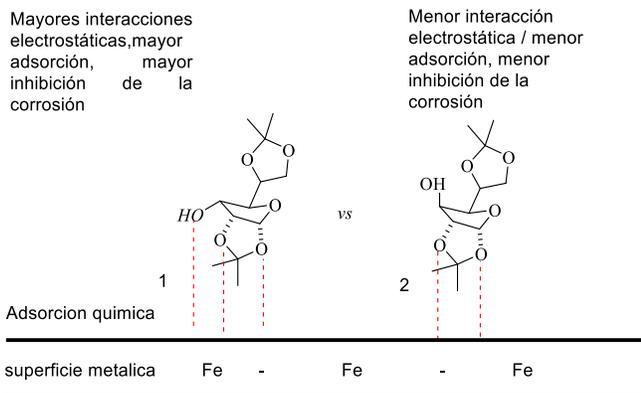


Figura 7. Interacciones electrostáticas que favorecen mayor adsorción del inhibidor orgánico.

Conclusiones

Se logró la síntesis de la α -D-alofuranosa, a partir de la α -D-glucofuranosa comercial, en rendimientos aceptables y se realizó una evaluación comparativa como inhibidora de la corrosión frente a su epímero (α -D-glucofuranosa) sobre el acero API 5L X70 inmerso en una solución acuosa de cloruro de sodio al 3% mostrando protección contra la corrosión desde bajas concentraciones alcanzando valores de 89.4 % a 5 ppm y 93.9 % a 50 ppm, mientras que la α -D-glucofuranosa lo hace en un 86.8% y 80.6% a esas mismas concentraciones, este interesante y contrastante comportamiento de estos dos derivados orgánicos puede explicarse si se considera la estereoquímica presente en ambas estructuras, concluyendo así que la estereoquímica *cis* presente en la α -D-alofuranosa favorece una mayor adsorción sobre la superficie metálica favorecida por la atracción electrostática de los orbitales d del Fe y los pares electrónicos del oxígeno, mientras que su epímero la estereoquímica *trans* de estos mismos grupos funcionales restan adsorción sobre la superficie metálica por lo tanto existe menor interacción electrostática reflejándose por lo tanto en la disminución de la inhibición.

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

- Antropov L. I., Makushin, V. F., Panasenk V. F., Inhibitors of Metal Corrosion. Metallurgia, 1976. Meng Y., Ning W., Yang W., Zhang K., Chen Y. (2017). Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid using two novel pyridine Schiff base derivatives: a comparative study of experimental and theoretical results. *RSC Advances*. 7. 43014-43029.
- Araceli Espinoza Vázquez, Manuel Alejandro Cervantes Robles, Guillermo E. Negrón Silva, Francisco Javier Rodríguez Gómez, Manuel Palomar Pardavé, Leticia Lomas Romero, Deyanira Ángeles Beltrán, Diego Pérez Martínez. (2019). Carbohydrates as Corrosion Inhibitors of API 5L X70 Steel Immersed in Acid. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 14, 9206–9220.
- Cruz-Gregorio, S. Hernández, L.; Vargas.; M. Quintero, L. Sartillo-Picil, F. (2005). *J. Mex. Chem. Soc.*, 49, 20.
- Krim O., Elidrissi A, Hammouti B., Ouslim A., Benkaddour M. (2009). Synthesis, characterization and comparative study of pyridine derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in HCl medium. *Chemical Engineering Communications*. 196(12): 1536-1546
- Koch G., Costo (2017) corrosion, Trends in oil and gas corrosion research and technologies. *Elsevier*, 3-30.
- Chauhan D. S., Quraishi M.A., Carrière C., Seyeux A., Marcus P, Singh A., (2007). Electrochemical, ToF-SIMS and computational studies of 4-amino-5-methyl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol as a novel corrosion inhibitor for copper in 3.5% NaCl, *J. Mol. Liq.*, 289, 111113-111116.
- Oguzie E. E., Li Y., Wang S. G., Wang F., (2011). Understanding corrosion inhibition mechanisms- Experimental and theoretical approach. *RCS Advances*.; 1(5): 866
- Qian S., Cheng Y.F., (2019). Synergism of imidazoline and sodium dodecylbenzenesulphonate inhibitors on corrosion inhibition of X52 carbon steel in CO₂-saturated chloride solutions, *J. Mol. Liq.*, 294, 111674-111679.