

ESTUDIO TEÓRICO DE LA ADSORCIÓN DE MOLÉCULAS DE CATEQUINA, QUERCETINA y ÁCIDO GÁLICO SOBRE HIERRO COMO POTENCIALES INHIBIDORES DE CORROSIÓN: SIMULACIÓN COMPUTACIONAL

Carlos H. Córdova^a, Adolfo La Rosa-Toro G.^{a*}

RESUMEN

El estudio de biomoléculas extraídas a partir de productos naturales está cobrando cada vez más importancia en la evaluación de diferentes propiedades tales como las antioxidantes, aquellas que tienen la capacidad de inhibir la corrosión. El presente trabajo muestra los estudios computacionales realizados para evaluar principalmente tres moléculas polifenólicas, como son la catequina, la quercetina y el ácido gálico en su potencial efecto antioxidante, así como las posibles interacciones ante un sustrato de hierro que simula su estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo. Las moléculas polifenólicas fueron estudiadas mediante simulación computacional utilizando la teoría de la densidad funcional (DFT). Fueron optimizadas por el software Gaussian 09, por los cálculos del Estudio de Teoría Funcional de la Densidad (DFT), con el funcional B3LYP (tres parámetros híbrido de funcional Becke y Lee-Yang-Para) y conjunto de bases 6-31G. Para el diseño de la celda unitaria de hierro se utilizó el software Vesta. Para la construcción de una red de celdas de hierro que simularía una superficie de acero de bajo carbono se utilizó el software Chemcraft.

Para los cálculos de distribución de densidad de cargas de Mulliken de las moléculas polifenólicas se utilizó el software Spartan. En los cálculos computacionales se obtuvieron los gaps energéticos de las moléculas de ácido gálico (-4.71eV), catequina (-4.30eV) y quercetina (-3.73eV).

Palabras clave: Antioxidante, Corrosión, Inhibidor, Polifenoles, TDF

^{a*} Laboratorio de Electroquímica Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima 23, Perú, toro@uni.edu.pe

THEORETICAL STUDY OF THE ADSORPTION OF CATECHIN, QUERCETIN AND GALLIC ACID MOLECULES ON IRON AS POTENTIAL CORROSION INHIBITORS: COMPUTATIONAL SIMULATION

ABSTRACT

The study of molecules extracted from natural products is becoming increasingly important for the evaluation of different properties such as antioxidant or corrosion inhibitor. The present work presents the computational studies carried out to evaluate mainly three polyphenolic molecules, such as catechin, quercetin and gallic acid, in their potential antioxidant activity, as well as the possible interactions with an iron substrate simulating its cubic crystalline structure centered on the body. The polyphenolic molecules were studied by computer simulation using Density Functional Theory (DFT). They were optimized by the Gaussian 09 software, by the Density Functional Theory (DFT) calculations, with the B3LYP functional (three hybrid parameters of the Becke and Lee-Yang-Para functional) and the set of bases 6-31G. The Vesta software was used to design the iron unit cell. Chemcraft software was used to construct a network of iron cells simulating a low carbon steel surface.

Spartan software was used to calculate the Mulliken charge density distribution of the polyphenolic molecules. In the computational calculations, the energetic gaps of the molecules of gallic acid (-4.71 eV), catechin (-4.30eV) and quercetin (-3.73eV) will be compared.

Key words: Antioxidant, Corrosion, inhibitor, polyphenols, DFT

INTRODUCCIÓN

Se está en la constante búsqueda de inhibidores para el control y mitigación de la corrosión de metales y aleaciones que se encuentran en contacto con ambientes agresivos, los compuestos orgánicos son estudiados para investigar su potencial en la inhibición de la corrosión. Diversos estudios evidencian que los compuestos orgánicos, especialmente moléculas que contengan N, S y O, tengan una importante eficacia de inhibición, lo que podría deberse a la presencia de constituyentes heterocíclicos como flavonoides, alcaloides e incluso a la presencia de taninos, celulosa y compuestos policíclicos que mejoran la formación de películas en la superficie del metal, donde los extractos de plantas sean hojas, tallos, flores o raíces se han vuelto importantes como una fuente renovable, de fácil disponibilidad y aceptable para el medio ambiente convirtiéndose en una muy buena opción para una amplia gama de inhibidores¹⁻³.

La utilización y el consumo de plantas y hierbas está ganando bastante popularidad debido a que se está revalorizando a los productos naturales como fuente rica en compuestos bioactivos. Estas fuentes pueden ser las antioxidantes, aquellas que demuestran la capacidad de mitigar el efecto natural de la oxidación. El contenido de moléculas fenólicas y su actividad antioxidante

vienen siendo estudiados con el objetivo de evidenciar su capacidad anticorrosiva en sustratos metálicos como el hierro demostrando su capacidad como antioxidantes naturales útiles en la prevención contra la corrosión ^{2,4}.

En la región selva del Perú como Bagua Chica crecen grandes extensiones de cacao (*Theobroma cacao*), en el cual los granos son los productos que tienen un valor agregado industrializable y comercial, siendo Perú el país que creció en la última década a una tasa promedio de 12.6% anual y produce el 1.7% de cacao del mundo ubicándose en el octavo lugar del ranking mundial, además siendo el tercer productor de cacao de América latina solo después de Brasil y Ecuador ⁵.

Los alimentos de origen vegetal como frutos y vegetales pueden ejercer cierto efecto protector contra algunas enfermedades degenerativas como el cáncer, esto gracias a la presencia de ciertos compuestos bioactivos con capacidad antioxidante ello está ligado al nivel en que contienen moléculas polifenólicas totales como las que contienen algunas vitaminas la C, E, beta caroteno, por lo que existe una potencial correlación entre el contenido de polifenoles con la actividad antioxidante, esto puede ser aprovechable con la formación de una película protectora para el hierro inhibiendo el proceso de corrosión. ^{5,6}

El efecto inhibitor de una molécula biológica que se produce de forma natural como en el café, el ácido cafeico, sobre la corrosión del acero dulce en un medio de ácido sulfúrico. Diferentes técnicas confirman la adsorción de ácido cafeico en la superficie del acero dulce y en consecuencia, la inhibición del proceso de corrosión. El ácido cafeico actúa disminuyendo el área de reacción catódica disponible y modificando la energía de activación de la reacción anódica ⁶.

El efecto de inhibición del extracto de hoja de Aloe vera sobre la corrosión de metales en una solución de ácido clorhídrico, se verifica la eficiencia de inhibición que incide en el aumento de la concentración del extracto. Lo que indica que el aumento en la concentración de extracto aumenta el número de moléculas inhibitoras adsorbidas sobre la superficie de hierro y reduce el área superficial que está disponible para el ataque directo del ácido a la superficie del metal. Lo cual es atribuible a compuestos orgánicos heterocíclicos con átomos de nitrógeno u oxígeno, como el derivado fenólico aloína ^{2,6}.

El efecto inhibitor de los extractos de *Gentiana olivieri* sobre la corrosión del acero dulce en HCl. Se investigó el efecto inhibitor del extracto metanólico mostraron una máxima eficiencia de inhibición (93,70%) ⁷.

Se estudió la acción de inhibición del extracto de hoja de Aloe Vera como inhibitor ecológico para la protección contra la corrosión del acero inoxidable en solución de H₂SO₄. Los resultados demostraron la eficacia del extracto de Aloe Vera a medida que aumentaba la concentración ⁸.

Se evaluó la composición de polifenoles y las propiedades anticorrosivas del extracto de la planta *Cryptostegia grandiflora* en acero dulce en medio ácido H₂SO₄, donde se logró una eficiencia de inhibición máxima del 87,54% utilizando 500 ppm del inhibitor. La formación

de la capa protectora de acero dulce por inhibidor. Los diagramas de Nyquist contenían semicírculos cuyo diámetro aumentaba con la concentración del extracto de la planta, lo que indica la formación de una capa inhibidora protectora en la interfase de la solución de acero dulce⁹.

La cáscara de cacao está siendo estudiada como principal subproducto de los desechos de la industria chocolatera, donde se determinó que la cáscara es rica en compuestos fenólicos y que tiene una gran capacidad antioxidante, sus resultados demostraron que la cáscara fresca contenía $23.7 \pm 26,5$ mg de equivalentes de ácido gálico (GAE)/100 g de masa seca de compuestos fenólicos totales, y la deshidratación tuvo un efecto positivo sobre el contenido fenólico de la cáscara y la capacidad antioxidante, identificándose dentro de estos, compuestos como catequina, quercetina, epicatequina, ácido gálico, entre otros, y sus resultados mostraron que el secado por microondas era un mejor método de secado que el aire caliente y tan bueno como la liofilización¹⁰.

PARTE EXPERIMENTAL

Detalles computacionales

Se realizó una simulación computacional para tener una aproximación de la interacción sobre qué grupos funcionales son los que posibilitan el mejor acoplamiento sustrato-adsorbato. En el presente trabajo se escogieron tres moléculas polifenólicas representativas presentes en la cáscara de cacao como son: Quercetina, ácido gálico y catequina, así como compuestos polifenólicos totales (CPT), medidos en su equivalente mg ácido gálico/L.

Las moléculas polifenólicas fueron optimizadas por el software Gaussian 09, por los cálculos del Estudio de Teoría Funcional de la Densidad (DFT), con el funcional B3LYP (Becke's three-parameter Hybrid funcional y Lee-Yang-Para), y conjunto de bases 6 - Para la construcción de la celda unitaria de hierro, además de una red de hierro, que simularía una superficie de acero bajo en carbono, también se utilizó el software de simulación y optimización 31G, Chemcraft, Spartan para moléculas polifenólicas y Vesta.

La optimización de la geometría se utilizó para obtener la conformación de energía más baja seguida del cálculo de la energía de enlace (ΔE)

$$EI = -E_{\text{homo}}(\text{ev})$$

$$AE = -E_{\text{lumo}}$$

$$\Delta E = EI - AE$$

$$\mu = \frac{- (EI - AE)}{2}$$

Donde, EI es la energía de ionización, compuesta por la energía del orbital límite HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), AE es la afinidad electrónica, (Lowest Unused Molecular Orbital) y μ es el potencial químico⁸

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Optimización de la geometría

Se realizó la optimización de la molécula para llegar hasta su posición en su forma más estable y de menor energía, tanto para el caso del ácido gálico, catequina y quercetina. La figura 1 muestra las estructuras después de la optimización respectivamente.

En la figura 2 se construyó la celda unitaria del hierro utilizando el software *Vesta* así como la construcción de una red que simularía una superficie de acero, (ver figura 3), la información de los parámetros a, b y c para la celda unitaria del hierro se obtuvo de la base de datos *Crystallography Open Database*, los cuales fueron $a=b=c= 2.8403 \text{ \AA}$, siendo los ángulos de la celda, $\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$.

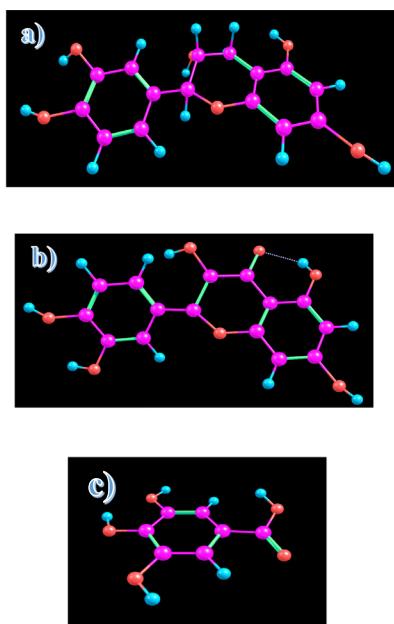


Figura 1. Estructuras optimizadas de a) Catequina, b) Quercetina y c) Ácido gálico

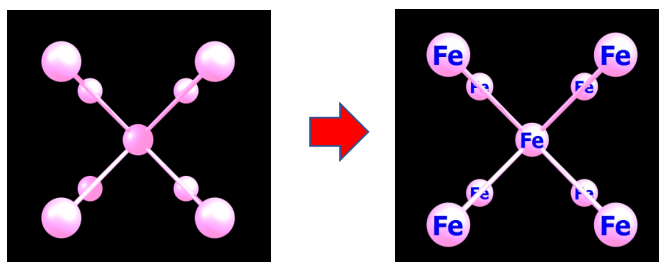


Figura 2. Celda unitaria del hierro, cúbica centrada en el cuerpo.

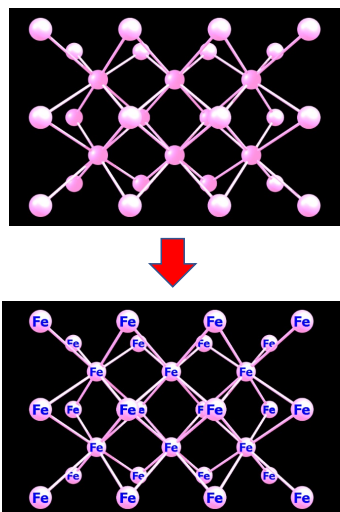


Figura 3. Representación de una superficie de hierro.

Distribución de densidad de cargas

Las zonas de distribución de cargas de Mulliken, se pueden observar en la figura 4, fueron elaborados con el software *Spartan*, donde se puede aproximar las fronteras de los átomos, y establecer un campo electrostático donde en ciertas zonas se comportarán como una especie electrofílica, generando una mayor afinidad hacia especies nucleofílicas, produciéndose una atracción de tipo electrostática con un potencial sustrato metálico basado en hierro, como el acero. Los colores más cercanos al rojo serían las zonas más negativas, mientras que los de color cercanos al azul serían los más positivos. Mapa de potencial electrostático:

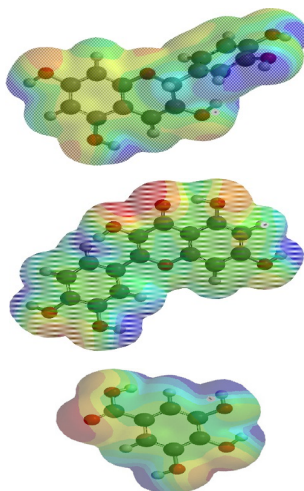


Figura 4. Distribución de energía de Mulliken de a) Catequina, b) Quercetina y c) Ácido gálico.

Orbitales moleculares

Los orbitales de frontera HOMO y LUMO se pueden observar en la figura 5, fueron elaborados con el software *Spartan*, así como los anillos aromáticos y su posición en el espacio después de la optimización. La eficacia de la inhibición contribuyente podría ser igualmente evidente en los grupos donadores de electrones unidos a las moléculas debido a su capacidad para proporcionar al sistema más electrones π .^{11,12}

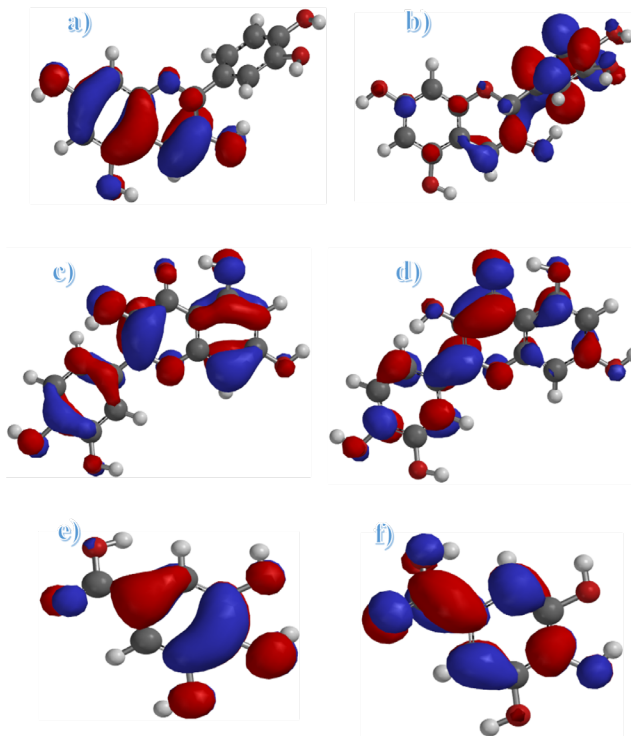


Figura 5. Orbitales de energía molecular Catequina a) HOMO, b) LUMO; Quercetina c) HOMO, d) LUMO y Ácido gálico e) HOMO, f) LUMO.

Los polifenoles mencionados, como potenciales compuestos inhibidores de corrosión en acero dulce, ofrecido por el grado de protección de estas moléculas, siendo ecológicas, amigables con el medio ambiente, facilidad de adherencia sobre el sustrato metálico, además de las contribuciones de la deslocalización de electrones en los anillos aromáticos, así como las posiciones *orto* y *para* de los mismos.

Las tablas 2, 3 y 4 muestran los valores de energía de las moléculas de los polifenoles, en donde en concordancia con Elemike¹³ y colaboradores, indican que el valor más alto de la energía del HOMO muestra una mejor disposición a donar electrones y formar enlaces

covalentes coordinados con los orbitales d vacíos de los átomos metálicos, lo que mejora el efecto de la inhibición de la corrosión. De las moléculas estudiadas la catequina tiene valores más altos de HOMO seguido de la quercetina y ácido gálico.

El valor de la brecha de energía entre HOMO y LUMO es más pequeña, esta representa que posee mayor inestabilidad, que es más polarizado y que se le atribuye mayor reactividad y puede ser más fácilmente adsorbido en la superficie del metal ¹⁴⁻¹⁶.

Tabla 1. Resultados de energía luego de la optimización para la catequina.

Fórmula: C ₁₅ H ₁₂ O ₆	Catequina
Energía: -1029.47064 au	-
Energía (aq): -1029.50357 au	-
Solvatación E: -86.47 KJ/mol	Peso: 288.255 amu
E. HOMO: -4.80 eV	E. LUMO: -0.50 eV
Momento dipolo: 3.94 debye	-
Tautómeros: 0	Confórmeros: 192

Tabla 2. Resultados de energía luego de la optimización para la quercetina.

Fórmula: C ₁₅ H ₁₀ O ₇	Quercetina
Energía: -1103.49371 au	-
Energía (aq): -1103.53793 au	-
Solvatación E: -116.11 KJ/mol	Peso: 302.238 amu
E. HOMO: -5.48 eV	E. LUMO: -1.75 eV
Momento dipolo: 4.15 debye	-
Tautómeros: 3	Confórmeros: 64

Tabla 3. Resultados de energía luego de la optimización para el ácido gálico.

Fórmula: C ₇ H ₆ O ₅	Ácido gálico
Energía: -646.087932 au	CAS: 149-91-7
Energía (aq): -646.118114 au	Entalpía: -825.80 KJ/mol
Solvatación E: -79.24 KJ/mol	Peso: 170.120 amu
E. HOMO: -5.92 eV	E. LUMO: -1.21 eV
Momento dipolo: 4.37 debye	-
Tautómeros: 2	Confórmeros: 16

Tabla 4. Valores de brecha energética de los compuestos polifenólicos

Compuesto polifenólico	Brecha energética (eV) ($E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$)
Catequina	-4.30
Quercetina	-3.73
Ácido gálico	-4.71

En la tabla 4 se puede observar que el ácido gálico posee el menor valor de brecha de energía entre HOMO y LUMO, seguido de la catequina y quercetina, lo cual indicaría que en ese orden las moléculas tienden a tener mayor reactividad para ser adsorbidos por la superficie del acero, incrementando la eficiencia de la mezcla de compuestos como un inhibidor anticorrosivo.

CONCLUSIONES

En los cálculos de química computacional se obtuvieron las moléculas graficadas en el espacio en las tres dimensiones de los compuestos polifenólicos tratados, así como sus orbitales de frontera, HOMO y LUMO, logrando identificar cualitativamente las zonas de mayor reactividad y menor reactividad de las moléculas, así como una comparación entre moléculas, quedando establecidas en el orden creciente energético, ácido gálico, catequina y quercetina, siendo los de mayor estabilidad y mayor reactividad para adsorberse sobre el sustrato metálico de hierro. La obtención de espectros mediante estudio teórico DFT permiten estimar los grupos funcionales relacionados a los compuestos polifenólicos totales, como -OH, C=O, C=C.

RECONOCIMIENTOS

Al convenio 237-2015 PROCENCIA (Antes FONDECYT) del Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (CONCYTEC) por los fondos para el desarrollo del presente trabajo de investigación y a la Dra. Ingrid Collantes por su valioso aporte y colaboración en la realización de la presente investigación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Raja PB, Sathuraman MG. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media. *Mater Lett.* 2008; 62(1):113-116.
2. Martins S, Mussatto SI, Martínez-Avila G, Montañez-Saenz J, Aguilar CN, Teixeira JA. Bioactive phenolic compounds: Production and extraction by solid-state fermentation. A review. *Biotechnol Adv.* 2011; 29: 365-373.

3. Abiola O, James A. The effects of *Aloe vera* extract on corrosion and kinetics of corrosion process of zinc in HCl solution. *Corros Sci.* 2010; 52:661-664.
4. Vriesmann L, Dias R, De Oliveira C. Cacao pod husks (*Theobroma cacao* L.): Composition and hot-water-soluble pectins. *Ind Crops Prod.* 2011; 1173–1181.
5. Ministerio de desarrollo agrario y riego. Producción nacional de cacao en grano creció en la última década a un promedio de 12.6% al año. [Internet]. Lima; 30 de setiembre de 2020 [Citado 23 jul 2022]. Disponible en: <https://www.gob.pe/institucion/midagri/noticias/305143-produccion-nacional-de-cacao-en-grano-crecio-en-la-ultima-decada-a-un-promedio-de-12-6-al-ano>
6. De Souza FS, Spinelli A. Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild Steel. *Corros Sci.* 2008; 51 (3): 642-649.
7. Al-Otaibi MS, Al-Mayouf AM, Khan M, Mousa A. Corrosion inhibitory action of some plant extracts on the corrosion of mild steel in acidic media. *Arab J Chem.* 2012; 7(3): 340-346.
8. Baran E, Cakir A, Yazici B. Inhibitory effect of *Gentiana olivieri* extracts on the corrosion of mild steel in 0.5 M HCl: Electrochemical and phytochemical evaluation. *Arab J Chem.* 2014; 12 (8): 4303-4319.
9. Mehdipour M, Ramezanzadeh B, Arman S. Electrochemical noise investigation of Aloe plant extract as green inhibitor on the corrosion of stainless steel in 1 M H₂SO₄. *J Ind Eng Chem.* 2015; 21: 318-327.
10. Prabakaran M, Kim S, Hemapriya V, Chung I. Evaluation of polyphenol composition and anti-corrosion properties of *Cryptostegia grandiflora* plant extract on mild steel in acidic medium. *J Ind Eng Chem.* 2016; 37:47-56.
11. Valadez-Carmona L, Plazola C, Hernandez M, Hernandez M, Villarreal F. Effects of microwaves, hot air and freeze-drying on the phenolic compounds, antioxidant capacity, enzyme activity and microstructure of cacao pod husks (*Theobroma cacao* L.). *Innov Food Sci Emerg Technol.* 2017; 41: 378-386.
12. Valadez-Carmona L, Ortiz-Moreno A, Plazola C, Ceballos G. Valorization of cacao pod husk through supercritical fluid extraction of phenolic compounds. *J Supercrit Fluids.* 2018; 131: 99-105.
13. Elemike E, Nwankwo H, Onwudiwe D, Hosten E. Synthesis, structures, spectral properties and DFT quantum chemical calculations of (E)-4-(((4-propylphenyl)imino)methyl)phenol and (E)-4-((2-tolylimino)methyl)phenol; their corrosion inhibition studies of mild steel in aqueous HCl. *J Mol Struct.* 2017; 1141: 12-22.
14. Hamdy A, El-Gendy N. Thermodynamic, adsorption and electrochemical studies for corrosion inhibition of carbon steel by henna extract in acid medium. *Egypt J Pet.* 2013; 22(1): 17-25.
15. Sun B, Spranger I, Roque-do-Vale F, Leandro C, Belchior P. Effect of different winemaking technologies on phenolic composition in Tinta Miúda red wines. *J Agric Food Chem.* 2001; 49(12):5809-16.
16. Martí M, Fabregat G, Azambuja D, Alemán C, Armelin E. Evaluation of an environmentally friendly anticorrosive pigment for alkyd primer. *Prog Org Coat.* 2012; 73: 321-329.