

# DISEÑO DE INHIBIDORES DE CORROSIÓN DERIVADOS DE AMINOÁCIDOS PARA LA PROTECCIÓN DE ACERO, UTILIZANDO DFT

## DESIGN OF CORROSION INHIBITORS DERIVED FROM AMINO ACIDS FOR THE PROTECTION OF STEEL, USING DFT

Keny Davi Alvarado Quiroz<sup>1</sup>, Genesis S. Esquivel Tohalino<sup>1</sup>

(1) Universidad Católica de Santa María, Arequipa - Perú.

**RESUMEN:** Se desarrollaron cuatro compuestos con base aminoacídica, con propiedad de inhibición a la corrosión derivados de alquilamidas. Para generar estas estructuras moleculares se utilizó el software Gaussview. La optimización y análisis de las matrices de los Hessianos de las moléculas se llevó a cabo utilizando el software Gaussian indicando que las moléculas se encuentran en el mínimo global de su pozo de potencial. Para calcular el potencial de ionización y afinidad electrónica se utilizó programa de análisis Cubegen del software Gaussian; con los resultados obtenidos con el programa Cubegen se realizó la evaluación de los índices de reactividad, el análisis asegura que las moléculas se pueden unir al acero como inhibidores de corrosión debido al aislamiento que generaría su resto hidrofóbico. A su vez la evaluación de los índices de reactividad nos indica que los índices globales, parecen tener una relación inversa con respecto a la toxicidad.

**Palabras clave:** Inhibidores de Corrosión, derivados de aminoácidos, acero, teoría funcional de la densidad (DFT).

**ABSTRACT:** Four compounds with aminoacidic base, with corrosion inhibition property derived from alkylamides were developed. Gaussview software was used to generate these molecular structures. The optimization and analysis of the Hessian matrices of the molecules was carried out using Gaussian software, indicating that the molecules are at the global minimum of their potential well. To calculate the ionization potential and electron affinity, the Cubegen analysis program of the Gaussian software was used; With the results obtained with the Cubegen program, the reactivity indexes were evaluated, the analysis ensured that the molecules can bind to the steel as corrosion inhibitors due to the insulation that its hydrophobic residue would generate. In turn, the evaluation of the reactivity indices indicates that the global indices seem to have an inverse relationship with respect to toxicity.

**Keywords:** Corrosion Inhibitors, amino acid derivatives, steel, density functional theory (DFT).

## I. INTRODUCCIÓN

Las superficies de acero y hierro existen en muchas formas y encuentran muchas aplicaciones industriales (Barros et al., 2016; Ballesteros et al., 2015; Souza et al., 2016). Investigaciones recientes han enfatizado la importancia para la protección de las superficies metálicas en diversas aplicaciones (Danaeea et al., 2020).

Las soluciones ácidas, se usan ampliamente en industrias para muchos propósitos. Debido a la naturaleza agresiva de las soluciones ácidas, la corrosión es severa y modifica la superficie de los metales, siendo perjudicial para las industrias (Danaeea et al., 2020). Gran parte de los inhibidores de corrosión conocidos son compuestos orgánicos que contienen átomos de N, S, O y P (Ansari et al., 2020; Barreto et al., 2018). Por lo tanto, es posible sugerir que la presencia de heteroátomos facilita la adsorción de sus moléculas en la superficie, reduciendo así la velocidad de corrosión en soluciones ácidas (Ansari et al., 2020).

Su eficiencia de adsorción e inhibición depende de la densidad de electrones, el número de centros activos, su densidad de carga superficial, el tamaño molecular, modo de adsorción y formación de complejos metálicos (Barreto et al., 2018; Santos et al., 2017; Frau et al., 2017; Singh et al., 2019).

La elección de los inhibidores se basa en las dos consideraciones, la primera consideración económica y la segunda presencia de átomos electronegativos como N, O en los compuestos relativamente largos (Ansari et al., 2020).

La teoría funcional de la densidad (DFT) o la teoría de la reactividad química (como también se la conoce) es una herramienta poderosa para la predicción, análisis e interpretación del resultado de las reacciones químicas (Frau et al., 2017). DFT es un método teórico útil el cual permite obtener parámetros estructurales. DFT vincula algunos conceptos empíricos tradicionales con resultados de mecánica cuántica.<sup>9-10</sup> Por lo tanto, DFT es un puente muy útil entre los resultados experimentales y los parámetros estructurales teóricos de la molécula inhibidora (Danaeea et al., 2020).

En el presente trabajo, se diseñaron y optimizaron 4 compuestos derivados de aminoácidos como inhibidores de corrosión en acero, las características conformacionales de las moléculas fueron analizadas mediante matriz Hessiana, índice de reactividad, potencial de ionización y potencial de las moléculas.

## 2. METODOLOGÍA

### 2.1. Generación de las estructuras moleculares

Para generar las estructuras moleculares se utilizó el software Gaussview (Frisch et al., 2009), que es una interfaz gráfica que permitirá construir los sistemas moleculares y moldearlos de acuerdo con nuestras necesidades.

Para la realización de esta investigación se generaron cuatro moléculas derivadas de dos aminoácidos: Tirosina y Glicina, a las cuales se les añadió una cola policarbonada de ocho y doce carbonos respectivamente, la unión de estos aminoácidos y sus respectivas colas policarbonadas aseguran que estas moléculas sean biocompatibles y biodegradables.

## 2.2. Optimización y Análisis de las matrices de los Hessianos de las Moléculas

Para realizar la optimización y el análisis de la matriz de Hessianos se utilizó el software Gaussian el cual resuelve la ecuación de Schrödinger a partir de parámetros iniciales, el tipo de método funcional que se utilizó en este caso será el BLYP (Becket, funcional de intercambio. Lee, Yang, Parr, funcional de correlación) ya que este representa la Teoría Funcional de la Densidad (Parr et al., 1989), y una base TZVP optimizada para los cálculos DFT, llenando todo el espacio de cálculo la cual es la base que representa los resultados más exactos; a su vez se indicó las coordenadas, de los átomos de las cuatro moléculas creadas, la carga y la multiplicidad de estas moléculas (Esta información es la mínima necesaria que el programa requiere). Con ayuda del gedit se procedió a añadir los keyboards a trabajar, Opt para realizar la optimización de la molécula y Freq para analizar las matrices de los Hessianos. Una vez completada las modificaciones se comenzó a supervisar su progreso a medida que se realizó el cálculo.

## 2.3. Cálculo del potencial de ionización y Afinidad Electrónica

A partir de los datos que se obtuvieron gracias de la optimización de la molécula y utilizando programa de análisis Cubegen del software Gaussian se determinó el orbital ocupado más alto (HOMO) y el orbital desocupado más bajo (LUMO).

Determinados HOMO y LUMO mediante el Teorema de Koopmans el potencial de ionización es igual al negativo de la energía orbital del HOMO, así como la afinidad electrónica es igual al negativo de la energía orbital del LUMO (Danaeea et al., 2020; Frau et al., 2017).

## 2.4. Evaluación el índice de reactividad

Con los Datos del potencial de ionización (PI) y de la afinidad electrónica (AE) se procedió a la determinación de los índices de reactividad globales como son: potencial químico ( $\mu$ ) dureza molecular ( $\eta$ ), blandura molecular (S), electronegatividad de Mulliken (X) y electrofilia ( $\omega$ ) (Oguike et al., 2013), para lo cual se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$\mu = \frac{PI+AE}{2} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{PI-AE}{2} \quad (2)$$

$$S = \frac{1}{\eta} \quad (3)$$

$$\chi = -\mu \quad (4)$$

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (5)$$

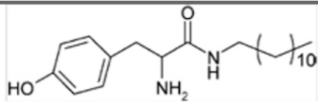
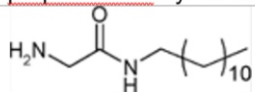
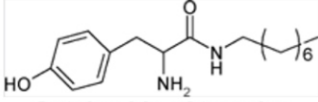
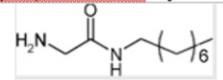
Para realizar la determinación de los índices de reactividad locales (núcleofilia y electrofilia) se utilizó el software Fukui que implementa la función de Fukui condensada de Galván – Contreras la cual explica la selectividad de una región de la molécula.

Con los resultados obtenidos se realizó la evaluación de resultados de la investigación.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Generación de las estructuras moleculares

Se generaron las coordenadas internas de las cuatro moléculas las cuales se muestran en la Figura 1, están moléculas presentan como principal característica su carácter neutro.

Estructura Molecular
 <p><b>Dodecylamide of tyrosine</b> 2-amino-N-decyl-3-(4-(4-hydroxy-phenyl)-propionamide)/Tyr C-12</p>
 <p><b>Dodecylamide of glycine</b> 2-amino-N-decyl-acetamide/Gly C-12</p>
 <p><b>Octylamide of tyrosine</b> 2-amino-N-decyl-3-(4-(4-hydroxy-phenyl)-propionamide)/Tyr C-8</p>
 <p><b>Octylamide of glycine</b> 2-amino-N-decyl-acetamide/Gly C-8</p>

**Fig. 1 Estructura y nomenclatura de las moléculas creadas. Todas las moléculas creadas son de carácter neutro y utilizan una amina como unión para la cola policarbonada.**

### 3.2. Análisis de matriz de Hessianos

Mediante análisis de la matriz de Hessianos no encontró ninguna frecuencia negativa, lo que nos indica que las moléculas se encuentran en el mínimo global de su pozo de potencial.<sup>5</sup>

### 3.3. Análisis del Potencial de Ionización y Afinidad Electrónica

Como se sabe el potencial de Ionización determina la energía que se debe suministrar a un átomo para arrancarle el electrón que se halla en la última capa de valencia y la afinidad electrónica es la energía necesaria para agregar un electrón a su estructura, los datos obtenidos se muestran en la Tabla 1, con estos datos y utilizando las ecuaciones 1, 2, 3, 4 y 5 se determinan los índices de reactividad globales.

**Tabla 1. Potencial de Ionización y Afinidad Electrónica de las moléculas**

	<b>GI</b> <b>Y</b> <b>C-</b> <b>8</b>	<b>GI</b> <b>Y</b> <b>C-</b> <b>12</b>	<b>T</b> <b>Yr</b> <b>C-</b> <b>8</b>	<b>T</b> <b>Yr</b> <b>C-</b> <b>12</b>
<b>PI</b> <b>(eV)</b>	0, 19 02	0, 19 04	0, 18 49	0, 18 49
<b>AE</b> <b>(eV)</b>	0, 01 65	0, 01 78	0, 03 47	0, 03 48

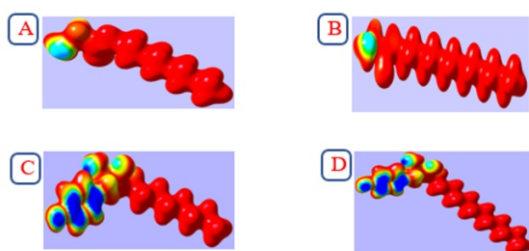
El Potencial de Ionización y la Afinidad Electrónica son determinadas utilizando los parámetros HOMO y LUMO a partir el Teorema de Koopmans

### 3.4. Evaluación de los índices de reactividad

Se determinaron los índices locales de reactividad, tales como la Función de Fukui Nucleofílica, que nos indica los centros a los cuales un agente nucleófilo (Habido de núcleos) se acercara preferentemente para poder interactuar en un proceso de reacción, y la Función de Fukui Electrofílica, la cual nos indicaran los centros a los cuales un agente electrófilo (habido de electrones) se aproximara para producir una reacción. Como se puede apreciar en las figuras 2 y 3, en el caso de nuestras moléculas todo se dio según lo esperado, tanto para los sitios nucleofílicos y electrofílicos presentes en los restos aminoácidos y no en las colas alifáticas, lo que nos resulta muy favorables puesto que esto nos asegura que las moléculas se pueden unir al acero como inhibidores y así evitar la corrosión por el aislamiento que generaría su resto hidrofóbico o cola.

Podemos observar también, en el caso de los inhibidores de corrosión derivados de la Glicina, presenta mayor reactividad local, en el caso de los inhibidores de corrosión derivados de la tirosina, la reactividad selectiva se ha desplazado al anillo fenólico de la estructura.

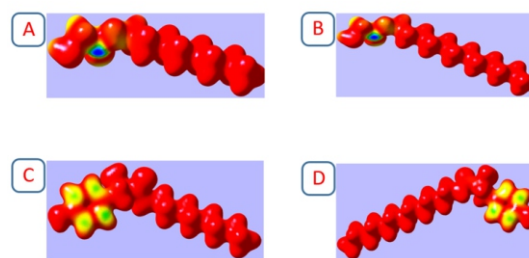
Todo esto para el caso de la función de Fukui Electrofílica (Ver figura 2). Es importante resaltar, que en las cuatro moléculas, se pueden observar dos sectores en las moléculas, una hidrofílica y otra hidrofóbica.



**Fig.2 Electrofilia de las moléculas creadas:**  
A) Octilamina de la Glicina, B) Docecilamina de la Glicina, C) Octilamina de Tirosina, D) Octilamina de Tirosina.

Para el caso de la Función de Fukui Nucleofílica, (Figura 3) de las cuatro moléculas con capacidades inhibitorias, las derivadas de la glicina, presentan su reactividad en el átomo de carbono carbonílico, a diferencia de los derivados de la tirosina que presenta su máxima reactividad nucleofílica en los átomos de carbono del anillo fenólico.

Los Índices Globales nos permiten tener una idea más clara de la reactividad de las moléculas, brindado un valor de comparación entre las moléculas. Los valores numéricos calculados en el presente trabajo se muestran en la Tabla 2, El Potencial Químico ( $\mu$ ) nos indicas la tendencia de escape de los electrones de la molécula, la Dureza ( $\eta$ ) muestra la resistencia impuesta por la molécula al cambio en su distribución electrónica, la Electrofilia ( $\omega$ ) es la estabilización energética de la molécula cuando se saturan de electrones que provienen del medio externo.



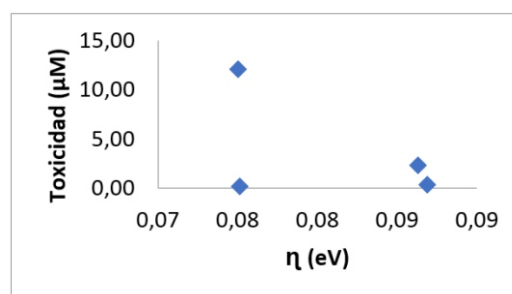
**Fig. 3 Nucleofilia de las moléculas creadas:**  
A) Octilamina de la Glicina, B) Docecilamina de la Glicina, C) Octilamina de Tirosina, D) Octilamina de Tirosina.

**Tabla 2. Índices Globales de las Moléculas.**

Índices Globales	Gly C-8	Gly C-12	Tyr C-8	Tyr C-12
$\eta$ (eV)	0,0868	0,0863	0,0751	0,0750
$\mu$ (eV)	0,1034	0,1041	0,1098	0,1099
$\chi$ (eV)	-0,1034	-0,1041	-0,1098	-0,1099
S (eV)	11,5127	11,5868	13,3111	13,3244
$\omega$ (eV)	0,0615	0,0627	0,0803	0,0804
Toxicidad ( $\mu\text{M}$ )	3,0820	0,4260	6,1560	0,0830

Índices Globales determinados a partir del Potencial de Ionización y la Afinidad Electrónicas propia de cada una las moléculas

Además, con los valores obtenidos y teniendo en cuenta la toxicidad de las moléculas utilizadas, como se puede apreciar en las Figuras 4-8, no podemos apreciar una línea concluyente, ya que aunque presentan pendientes negativas, con respecto a la toxicidad, excepto en el caso de la electronegatividad de Mulliken y el potencial químico electrónico. Todos los índices globales, parecen tener una relación inversa con respecto a la toxicidad. La dureza química parece tener una adecuada correlación, pero ese dependerá de si el comportamiento es adecuado en medio ácido. Es importante resaltar que, si la medida de la toxicidad fue realizada en un medio ácido, sería interesante, poder calcular los índices para las formas protonadas de nuestros inhibidores de corrosión.



**Fig. 4** Evaluación de la dureza con respecto a la toxicidad

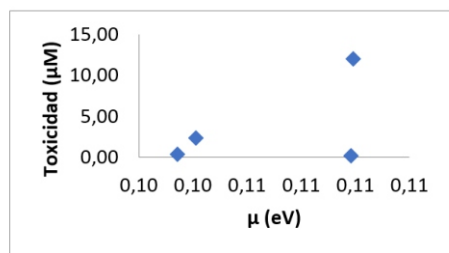


Fig. 5 Evaluación del potencial químico con respecto a la toxicidad

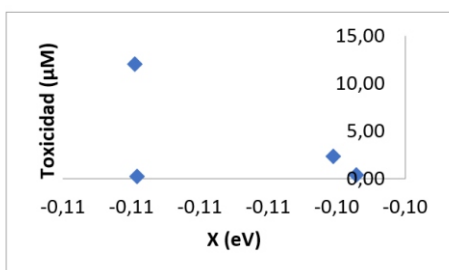


Fig. 6 Evaluación de la electroquímica con respecto a la toxicidad

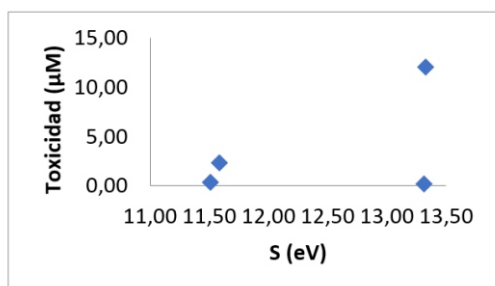


Fig. 7 Evaluación de la blandura con respecto a la toxicidad

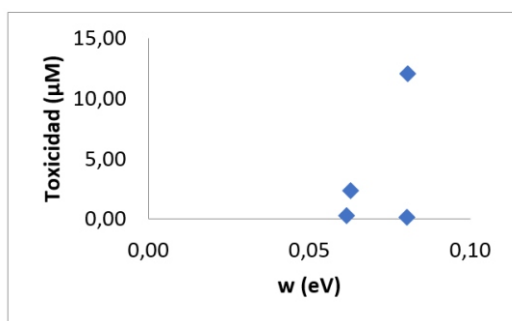


Fig. 8 Evaluación de la electrofilia con respecto a la toxicidad

## 4. CONCLUSIONES

- Utilizando diversos paquetes computacionales, se pudo crear las 4 moléculas indispensables para este estudio, y la realización de los cálculos necesarios para el análisis y diseño de inhibidores de corrosión a partir de aminoácidos.
- El análisis de la matriz de Hessianos indica que las moléculas se encuentran en el mínimo global de su pozo de potencial.
- En ambos casos de la función de Fukui estos se encuentran presentes en los restos aminoácidos, esto nos asegura que las moléculas se pueden unir al acero como inhibidores y así evitar la corrosión por el aislamiento que generaría su resto hidrofóbico o cola.

- Los índices globales, parecen tener una relación inversa con respecto a la toxicidad. La dureza química parece tener una adecuada correlación, pero ese dependerá de si el comportamiento es adecuado en medio ácido.

## 5. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Barros IBDB, Kappel MAA, Santos PMD, Junior VFDV, D'Elia E, Bastos IN. The inhibitory action of Bauhinia purpurea extracts on the corrosion of carbon steel in sulfuric acid medium. *Mater Res.* 2016;19:187-94.
- [2] Ballesteros AF, Gomes JAP, Bott IS. Corrosion evaluation of SAW Welded API 5L X-80 Joints in H<sub>2</sub>S-containing solution. *Mater Res.* 2015;18:417-26.
- [3] Souza ECDCAD, Ripper BA, Perrone D, D'Elia E. Roasted coffee extracts as corrosion inhibitors for mild steel in HCL solution. *Mater Res.* 2016;19:1276-85.
- [4] Danaaea I, RameshKumarb S, RashvandAveic M, Vijayand M. Electrochemical and Quantum Chemical Studies on Corrosion Inhibition Performance of 2,2'-(2-Hydroxyethylimino)bis[N-(alpha-alpha-dimethylphenethyl)-N-methylacetamide] on Mild Steel Corrosion in 1M HCl Solution. *Mater Res.* 2020;23
- [5] Ansari A, Manssouri M, Laghchimi A, Znini M, Lakbaibi Z, Azrou M. Experimental and theoretical study on corrosion inhibition of new synthesized menthone derivatives (Menthopyrazole compounds) for mild steel in 1 M HCl solution. *Med J of Chem.* 2020;10,1:62-76
- [6] Barreto LS, Tokumoto MS, Guedes IC, Melo HGD, Amado F, Capelossi VR. Study and assessment of the efficiency of the cocoa bark extracted from the theobroma cacao as an inhibitor of the corrosion of carbon steel in substitution of benzotriazole. *Mater Res.* In press 2018;21. <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0309>.
- [7] Santos ADM, Almeida TFD, Cotting F, Aoki IV, Melo HGD, Capelossi VR. Evaluation of castor bark powder as a corrosion inhibitor for carbon steel in acidic media. *Mater Res.* 2017;20:492-505.
- [8] Frau J, Glossman-Mitnik D. Conceptual DFT Descriptors of Amino Acids with Potential Corrosion Inhibition Properties Calculated with the Latest Minnesota Density Functionals. *Front. Chem.* 2017; 5:16. doi: 10.3389/fchem.2017.00016
- [9] Singh AK, Pandey AK, Banerjee P, Saha SK, Singh G. Eco-friendly disposal of expired anti-tuberculosis drug isoniazid and its role in the protection of metal. *J Environ Chem Eng.* 2019;7:102971.
- [10] Dohare P, Chauhan DS, Sorour AA, Quraishi MA. DFT and experimental studies on the inhibition potentials of expired Tramadol drug on mild steel corrosion in hydrochloric acid. *Materials Discovery.* 2017;9:30-41.
- [11] Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, et al. Gaussian 09 Revision D.01. Wallingford, CT: Gaussian Inc. 2009
- [12] Parr R, Yang W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. New York, NY: Oxford University Press. 1989
- [13] Oguike RS, Kolo AM, Shidbawa AM, Gyenna HA. Density Functional Theory of Mild Steel Corrosion in Acidic Media Using Dyes as Inhibitor: Adsorption onto Fe(110) from Gas Phase. *ISRN Phy Chem.* 2013. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/175910>.

Recibido el 18 de octubre del 2021 y aceptado para su publicación el 16 de diciembre del 2021