

## Antraquinonas en *Aloe Vera Barbadosensis* de zonas semiáridas de Falcón, Venezuela, como inhibidores de la corrosión

María del Rosario Prato<sup>1</sup>, Ramona Ávila<sup>2</sup>, Carmen Donquis<sup>2</sup>, Edgar Medina<sup>2</sup> y Rosa Reyes<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Nacional Experimental Francisco de Miranda. UNEFM. Unidad de Corrosión y Protección UCP del Centro de Investigaciones Tecnológicas CITEC.

Inter comunal Coro-La Vela, al lado del Conscripto. Coro, Estado Falcón, Venezuela.

E-mail: rosarioprato@unefm.edu.ve. <sup>2</sup>UNEFM. Centro de Investigaciones en Ciencias Básicas. CICBa. Complejo Docente Los Perozo. 2º Piso. Coro, Estado Falcón, Venezuela.

Tele-Fax: 58-268-2530038. E-mail: ravila@unefm.edu.ve

### Resumen

Tres grupos de compuestos, aislados de la resina de *Aloe vera barbadensis*, de diferente polaridad fueron separados determinándose su efecto inhibidor de la corrosión del acero. Los grupos se separaron utilizando cromatografía de columna y se evaluaron por Espectroscopia de Infrarrojo. Se aisló y caracterizó el compuesto 1,8-dihidroxiantraquinona. Los grupos funcionales en las tres fracciones separadas resultaron similares y químicamente se tratan de antraquinonas o relacionados, considerándoseles responsables de la actividad inhibidora. Para la evaluación de la eficiencia inhibidora de la corrosión se utilizó Voltametría Lineal en concentraciones de 0,001 hasta 0,3%, en HCl 1M y NaCl 3,5% p/v. La fracción más polar al 0,1% arrojó la mayor eficiencia (80,34 %).

**Palabras clave:** Resina de Aloe, antraquinonas, IR, inhibidores de la corrosión, *Aloe vera, barbadensis*.

## Anthraquinones in *Aloe vera barbadensis* of Semiarid Zones of Falcon state, Venezuela, as Inhibitors of Corrosion

### Abstract

Three groups from *Aloe vera barbadensis* compounds of different polarity were separated determining their inhibiting effect of steel corrosion. For the separation column chromatography was used, and for identification, infrared spectroscopy. 1,8-dihydroxiantraquinone compound was isolated and characterized. It was known that the functional groups in the components of the three fractions were similar and chemically they should have been anthraquinones or related, responsible of the inhibiting activity. For the evaluation of the inhibiting efficiency, linear voltmetry was used with resinous fraction from 0.01 to 03 % in HCl 1M and in NaCl 3.5 % p/v. The most polar fraction at 0.1% had the most inhibiting efficiency (80.34%).

**Key words:** Aloe Resin, Anthraquinones, IR, Corrosion Inhibitors, *Aloe vera barbadensis*.

### Introducción

La corrosión causa serios daños a las superficies metálicas debido a la acción electroquímica que ocurre cuando éstas se exponen al medio ambiente. Estudios sobre la utilización de extractos naturales obtenidos de especies de la zona semiárida de Falcón en la prevención de la corrosión se han venido realizando con distintas especies de plantas, específicamente en especies como *Opuntia ficus indica*, *Calotropis procera* [4, 6] y *Aloe vera* [7]. Estas investigaciones han permitido conocer una apreciable acción inhibidora de la corrosión, mediante la acción de los componentes de estos extractos.

La zábila, o *Aloe vera barbadensis*, es una planta que se encuentra en el Estado Falcón primordialmente en la zona semiárida. De esta planta se extrae la aloína a partir del acíbar (sangre o savia de la penca) para ser utilizada como materia prima en industrias dedicadas a la cosmetología y farmacia, quedando como subproducto la resina del Aloe. Las referencias para otras especies de Aloe revelan que están constituidas por compuestos tipo antraquinonas o relacionados [3,10], y la aloína es uno de esos compuestos con esqueleto antraquinona. Estudios previos con este compuesto por separado [5]; indican que éste posee propiedades altamente inhibidoras de la corrosión en materiales metálicos tales como el acero y el aluminio, lo cual

da una idea de que los compuestos con estructuras químicas parecidas pueden tener el mismo efecto inhibidor.

Otros investigadores [8, 9] encontraron que extractos alcohólicos y acuosos de otras especies de Aloe también tenían propiedades inhibidoras en acero, aluminio, cobre y cinc. Prato 2004 [5], encontró alta eficiencia como inhibidores de la corrosión de polvos de acíbar, resina y aloína a tres granulometrías y a tres concentraciones diferentes (1%, 2% y 5% para cada tamaño de grano) en ensayos de pérdida de peso de acero sumergido en soluciones acuosas corrosivas de HCl 1M y NaCl al 3,5% p/v. Estos ensayos se realizaron tomando como base la Norma ASTM G31-72 [1] y de igual forma ocurrió con los ensayos de eficiencia mediante pruebas electroquímicas de curvas de polarización; en este estudio resaltan los altos valores de la inhibición de la corrosión de la aloína en medio ácido y salino.

Los valores máximo y mínimo de eficiencia en medio ácido fueron 94,92% y 34,10%, para aloína de 75 micrones al 5% y resina de 150 micrones al 5%, respectivamente, siendo que la resina tuvo un 86,97% de eficiencia inhibidora a una concentración de 1%, en medio salino, fueron 90,51% y 33,74%, para aloína de 75 micrones al 5% y para resina de 75 micrones al 1%, respectivamente. En este estudio se observó que los mecanismos en medio ácido y salino fueron diferentes: en el salino, la polarización era anódica con un desplazamiento del potencial hacia esa zona y

en el ácido se dio la adsorción en ambas zonas, anódica y catódica, disminuyendo la densidad de corriente lo que indicó la actuación inhibidora de los productos de Aloe. Las pendientes de Tafel cambiaron sus valores con respecto a las soluciones blanco o patrón utilizados, lo que sugirió la adsorción de los inhibidores en las zonas anódicas y catódicas del metal, indicando la actividad anódica-catódica de los inhibidores utilizados. Esto significa que los polvos de Acíbar, Resina y Aloína funcionan como inhibidores de tipo anódico en medio salino y de tipo mixto en medio ácido en la corrosión del acero al carbono.

En el presente trabajo utilizando cromatografía de columna, se fraccionó la resina de Aloe diluyendo con solventes de diferente polaridad, catalogando a las fracciones obtenidas en tres grupos de polaridad: baja, media y alta. Estos tres grupos se estudiaron a través de la Espectroscopia de Infrarrojo para conocer los grupos funcionales químicos presentes y se evaluaron las propiedades de los tres grupos de diferente polaridad como inhibidores anticorrosivos solos y en forma combinada, en ambiente ácido y salino utilizando métodos electroquímicos.

## Materiales y Métodos

Para la evaluación química la resina se separó en fracciones utilizando cromatografía de columna; para esto se utilizó una columna de vidrio, la cual se empacó con gel de sílice 60 a una relación de 60:1 con la muestra. Para 10 g de resina se utilizaron 550 g de gel de sílice, los cuales se mezclaron con un volumen suficiente de hexano a fin de humedecer la sílice y facilitar el empaque de la columna. La muestra fue diluida en la menor cantidad de metanol y cloroformo en la misma proporción, agregando primeramente el metanol y luego el cloroformo. Una vez colocada la muestra, se hizo pasar los sistemas de solventes comenzando con hexano sólo para después ir aumentando la polaridad hasta hexano-cloroformo 50-50. Las fracciones recogidas en este intervalo pasaron a ser el grupo de compuestos de menor polaridad. Eluciones posteriores se realizaron aumentando la polaridad de la columna, desde hexano - cloroformo 50-50 hasta cloroformo sólo, las fracciones recogidas se agruparon como compuestos de polaridad media. Finalmente fue utilizado cloroformo sólo y su combinación con metanol hasta una relación cloroformo-metanol 40-60, considerándose estas fracciones las de mayor polaridad.

Para cromatografía de capa fina se recogieron fracciones de 30 mL en tubos de ensayos y se utilizaron placas cro-

matográficas de gel de sílice con base de aluminio Wattman 20x20 cm, con fluorescencia ultravioleta. Para revelar los compuestos se llevaron las placas para visualizar las manchas mediante una lámpara ultravioleta observándose a diferentes longitudes de onda: 365 nm, 254 nm y 302 nm, también fue utilizado Iodo como revelador universal. Comparaciones de las diferentes placas por criterio de  $R_f$ , permitieron agrupar las fracciones. En las fracciones analizadas por cromatografía de Capa Fina pudo verse que los compuestos bajaban en grupos y de las fracciones que diluyeron de la columna en la fase de mayor polaridad se logró aislar un solo compuesto, el cual se caracterizó posteriormente como 1,8-dihidroxiantraquinona.

Para los ensayos electroquímicos de eficiencia contra la corrosión se utilizó un Potenciostato/ Galvanostato Autolab PGSTAT 20 y el Software Electroquímico de Propósito General (GPES) versión 4.4. Para estos ensayos, se utilizaron probetas circulares de 1,4 cm de diámetro y 0,3 cm de espesor, con un área expuesta de 0,785 cm<sup>2</sup>; siguiéndose los lineamientos de la Norma ASTM G5-87 [2], la cual se refiere al Método de Prueba para hacer Mediciones de Polarización Potenciostática y Potenciodinámica. La celda de corrosión con capacidad para 300 mL de solución, presentaba dos electrodos auxiliares de acero inoxidable, un electrodo de referencia Plata/Cloruro de Plata, y un porta-electrodo de trabajo de teflón. Las soluciones para la celda de corrosión se prepararon con agua des-ionizada a temperatura ambiente y sin desairear. Se utilizaron como medios corrosivos soluciones acuosas de HCl 1M y de NaCl 3,5% p/v. Las corridas de voltametría que se hicieron o curvas de polarización implicaron la definición de una curva anódica y otra catódica sobre las cuales se trazaron, con apoyo del equipo, las pendientes de Tafel que permitieron obtener los valores de corriente de corrosión y de potencial de corrosión. Estos valores obtenidos con soluciones corrosivas constituyeron los patrones o blancos, los cuales fueron comparados con los obtenidos al adicionarles diferentes concentraciones de las fracciones de resina de Aloe desde 0,01 hasta 0,3 %. Los ensayos de voltametría lineal se ejecutaron a una velocidad de barrido de 1 mV/seg, aplicándose un potencial con respecto al potencial de corrosión de 200 a 300 mV y después de 30 minutos de reposo.

## Resultados y Discusión

Los porcentajes del peso obtenido de las fracciones separadas por cromatografía de columna fueron 71,03 % de la resina que contiene los compuestos más polares, el

11,29% los medianamente polares y el 14,94% los de menor polaridad. El análisis de Infrarrojo realizado para los tres grupos de fracciones revela resultados similares. En los tres espectros se observan, como señales más resaltantes, absorciones características para grupos OH (alcohólicos, ácidos y/o fenólicos) entre 3550 y 3200  $\text{cm}^{-1}$  un poco desplazado con respecto a lo que serían OH libres (3650-3584  $\text{cm}^{-1}$ ) lo cual sugiere posible formación de puentes de hidrógeno intermoleculares. Las otras bandas observadas son las características para grupo carbonilo las cuales aparecen en la región de 1870 y 1540  $\text{cm}^{-1}$ , estas podrían corresponder a carbonilo de cetonas, de aldehídos, ácidos o ésteres. Esta información lleva a pensar que los compuestos presentes en las tres fracciones, tienen en su estructura los grupos funcionales nombrados. La diferencia de polaridad entre los tres grupos de fracciones podría ser explicada en función del tipo de grupo presente, del número de grupos presentes y de la distribución espacial de estos en los compuestos.

Por su parte el espectro para el compuesto aislado de la fracción más polar fue comparado con la biblioteca de espectros del equipo de Infrarrojo y esta comparación dio como resultado que el compuesto era el 1,8-dihidroxi-antraquinona. Esta estructura concuerda con los grupos observados en el espectro: 3326,76  $\text{cm}^{-1}$  que correspondería a los OH fenólicos y también concuerda con la banda 1624,37  $\text{cm}^{-1}$  característica para cetonas con posibles equilibrios cetoenólicos. Este resultado aunado a la información de la bibliografía [3, 10, 11] según la cual las Aloe presentan como metabolitos secundarios compuestos con esqueleto antraquinona o estructuras relacionadas, puede llevar a concluir que la resina de *Aloe vera barbadensis* está formada fundamentalmente por antraquinonas de diferente polaridad y que estas son las responsables de la actividad anticorrosiva de la resina.

La Tabla 1 resume la información de los ensayos electroquímicos realizados con los tres grupos de compuestos en medio ácido y salino. Estos ensayos llevados a cabo mediante voltametría lineal en solución salina para las fracciones de baja, media y alta polaridad, indicaron que, a las concentraciones estudiadas, dichas fracciones no tienen efecto inhibitor de la corrosión. Los realizados a una concentración de 0,01% en solución de HCl 1M, tampoco poseen efecto inhibitor a esa concentración; sin embargo, la fracción de alta polaridad para la concentración de 0,1% arrojó una eficiencia inhibitor de 80,34 % y para una concentración de 0,2% obtuvo una eficiencia de 10,19%, en solución de HCl 1M.

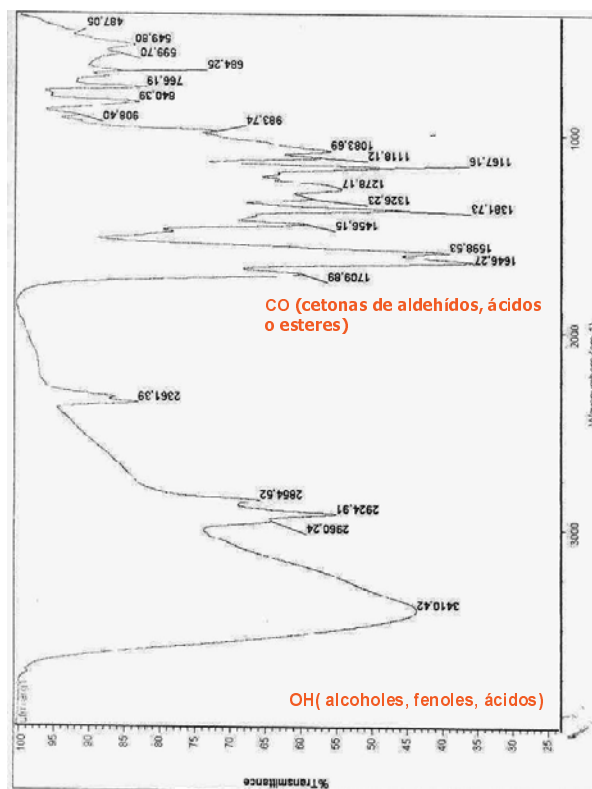


Figura 1. Espectro de infrarrojo de la fracción de baja polaridad.

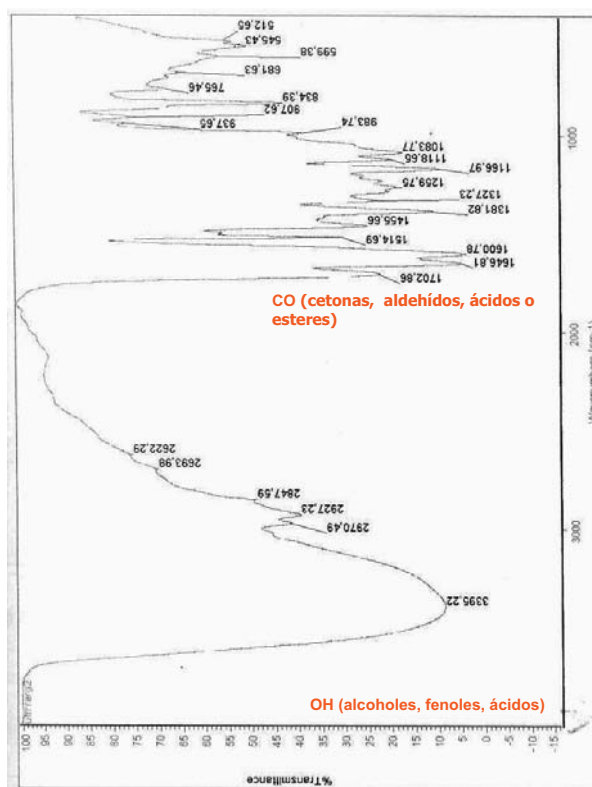


Figura 2. Espectro infrarrojo fracción de media polaridad.

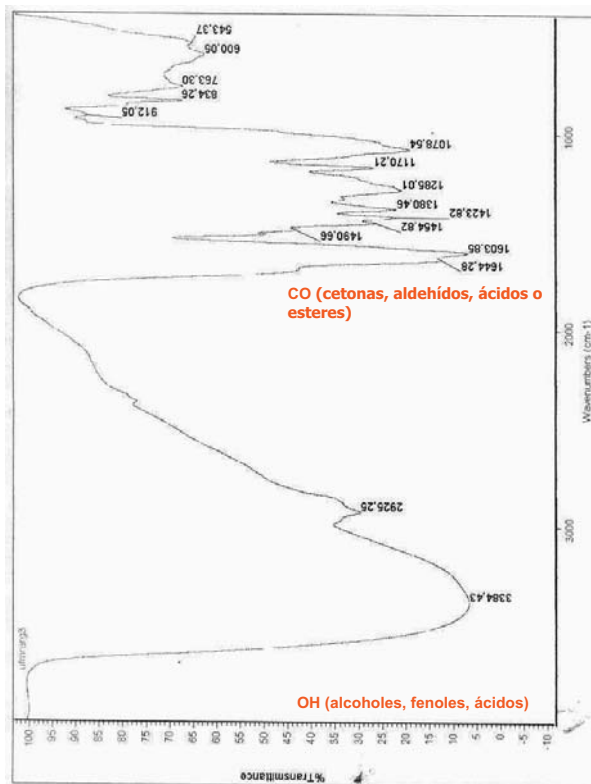


Figura 3. Espectro infrarrojo fracción alta polaridad.

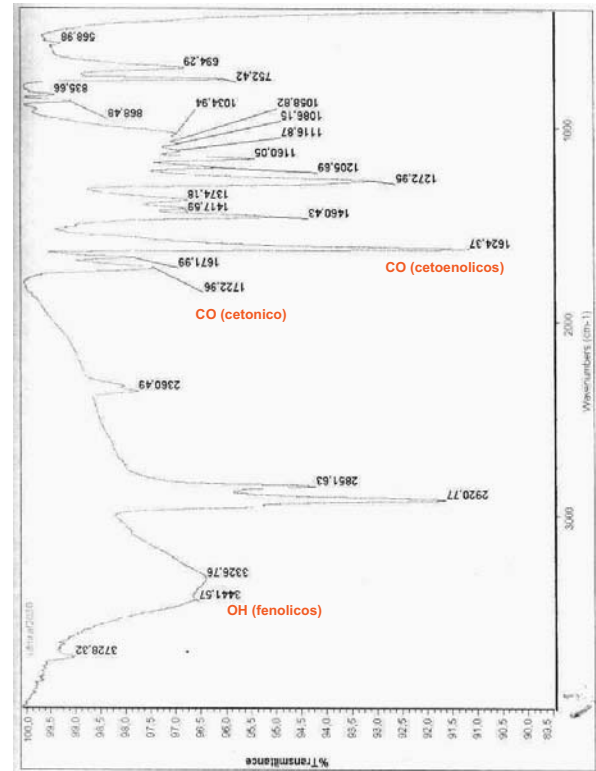


Figura 4. Espectro infrarrojo del compuesto 1,8-dihidroxi antraquinona.

Tabla 1. Velocidad de Corrosión y % de eficiencia a diversas concentraciones de las diferentes fracciones separadas de la resina en los dos medios corrosivos HCl y NaCl.

Fracción de la Resina	Medio Electrolítico	Concentración % p/v	Vc (µm/año)	% de Eficiencia
Alta Polaridad	HCl 1M	0,01	572	0
Alta Polaridad	HCl 1M	0,1	0,0121	80,34
Alta Polaridad	HCl 1M	0,2	0,0552	10.19
Media Polaridad	HCl 1M	0,01	0,0857	0
Baja polaridad	HCl 1M	0,01	496,05	0
Alta Polaridad	NaCl 3,5% p/v	0,01	0,0046	0
Alta Polaridad	NaCl 3,5% p/v	0,1	49,6309	0
Alta Polaridad	NaCl 3,5% p/v	0,2	0,0114	0
Media Polaridad	NaCl 3,5% p/v	0,01	0,0133	0
Baja polaridad	NaCl 3,5% p/v	0,01	0,0252	0
Media + Baja Polaridad	HCl 1M	0,2	89,6048	0
		Relación 1:1		
Baja + Media + Alta polaridad	HCl 1M	0,3	2,5475	0
		Relación 1:1:1		

En la mezcla de las fracciones de baja y media polaridad, a concentraciones de 0,1% para ambas, no se observó efecto inhibitor, sin embargo, aún cuando la fracción más polar de la resina tuvo efecto inhibitor, la mezcla de las fracciones de baja, media y alta polaridad, para una concentración de 0,1% en cada fracción, no produjo acción inhibitora. Puede decirse entonces que las fracciones de media y baja polaridad interfieren negativamente en el proceso de inhibición de la fracción más polar y los compuestos con mayor inhibición de la corrosión fueron los de mayor polaridad.

El hecho de que los compuestos más polares sean los que presentan un considerable efecto inhibitor en medio ácido y que ellos sean antraquinonas o sus relacionados, hace suponer que estas sustancias a través de sus grupos polares se adsorban sobre la superficie del acero, produciendo como consecuencia un efecto barrera de la corrosión; siendo así, el mecanismo sugerido es el de adsorción. Así mismo el hecho de que la concentración 0,1 % sea la que arrojó el mejor resultado inhibitor en medio ácido, indica que debe respetarse esta concentración, ya que valores inferiores agravarían el proceso corrosivo al crearse sitios anódicos por no cubrirse la totalidad de la superficie metálica, y concentraciones mayores impedirían un arreglo espacial de las moléculas adsorbidas sobre la superficie metálica para lograr un proceso anticorrosivo eficiente.

### Consideraciones Finales

El mayor porcentaje en peso de las fracciones separadas por cromatografía de columna fue el de los compuestos de mayor polaridad, 71,03%. El análisis de infrarrojo para las tres fracciones de diferente polaridad dio como resultado resaltante la presencia de grupos OH alcohólicos, fenólicos, y ácidos, además de grupos carbonilos característicos para aldehídos, cetonas o ácidos, los cuales deben estar involucrados en la actividad anticorrosiva. La elucidación del compuesto 1,8-dihidroxiantraquinona y las referencias sobre la composición química de otras especies de Aloe, sugiere que los compuestos presentes tienen el esqueleto químico antraquinona y que estos son los responsables de la actividad anticorrosiva.

Los ensayos electroquímicos realizados mediante voltametría lineal en solución de NaCl al 3,5%, para las fracciones baja, media y alta, indicaron que ellas a las concentraciones estudiadas no tienen efecto inhibitor de la corrosión. Los ensayos realizados para las diferentes fracciones de Aloe resina de alta, media y baja polaridad y a una concentración de

0,01% en solución de HCl 1M, indicaron que a esta concentración ellas no poseen efecto inhibitor. La fracción de alta polaridad para la concentración de 0,1% arrojó una eficiencia inhibitora de 80,34 % y para una concentración de 0,2% obtuvo una eficiencia de 10,19%, en solución de HCl 1M. Estos resultados sugieren que los compuestos antraquinónicos o sus relacionados son los responsables del efecto inhibitor en medio ácido a través de un mecanismo de adsorción en la superficie metálica.

Como la resina completa tuvo un 86,97% de eficiencia inhibitora a una concentración de 1% [6, 7], contra el 80,43 % de la resina fraccionada al 0,1%, en solución de HCl 1M, ésta es la fracción que mayormente contribuye al efecto inhibitor. Solamente el 10% de la fracción más polar produce un efecto inhibitor similar al de la resina completa.

### Agradecimiento

Al FONACIT Proyecto S1- 2001000324 por el apoyo económico recibido y a la Universidad Nacional Experimental Francisco de Miranda. UNEFM a través de las subvenciones: CI 2001-001 y CITEG.2005.164 A la Ing. Yesielín Flores de la UNEFM por la asistencia técnica en ensayos electroquímicos y al IVIC por el apoyo en los ensayos de infrarrojo.

### Referencias Bibliográficas

- [1] ASTM G31-72 (1999) Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals. Book of Standards Volume: 03.02. ASTM, Philadelphia USA.
- [2] ASTM G5 - 87 (1987). Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements. Book of Standards Volume: 03.02. ASTM, Philadelphia USA.
- [3] KUZUYA H., TAMAI I., BEPPU H., SHIMPO K., CHIHARA T. (2001). Determination of aloenin, barbaloïn and isobarbaloïn in *Aloe* species by micellar electrokinetic chromatography. *J. Chromatogr.* 752: 91-97.
- [4] PRATO M.DEL R., GONZÁLEZ A.T., REYES R. (1994). Characterization and evaluation of the natural extracts of potential interest for the anticorrosive industry: *Opuntia ficus indica*. *RLMM.* 4(1) 7-12.
- [5] PRATO M. DEL R. (2004). Informe parcial Proyecto Compuestos de Aloe como Ferroprotectores. FONACIT Venezuela.
- [6] PRATO M. DEL R., GONZÁLEZ A.T., REYES R. (1994). Comportamiento de extractos vegetales como inhibitor en procesos corrosivos. *Memorias XXI Congreso Latinoamericano de Química.* Panamá.
- [7] PRATO M.DEL R., GONZÁLEZ A.T., REYES R. (1993). La resina Aloe y su posible uso como inhibitor de corrosión del acero. *Rev. Tec. Ing. Univ. Zulia* 16 (1). 59-62.

- [8] SALEH R.M, ISMAIL A.A., EL HOSARY A.A. (1982). Corrosion inhibition by naturally occurring substances. VII. The effect of aqueous extracts of some leaves and fruit peels on the corrosion of steel, Al, Zn and Cu in acids. Br. Corros. J. Vol 17 (3): 132-135.
- [9] SALEH R.M.; MAHASSEN A., ABD EL ALIM, EL HOSARY A.A. (1983). Corrosion inhibition by naturally occurring substances: Constitution and inhibiting property. Corrosion Prevention & Control. February 1983: 132-135.
- [10] YAGI A., MAKINO K., NISHIOKA I. (1974). Studies on the Constituents of *Aloe saponaria* Haw, I. The Tetrahydroantracene derivatives and the Related Antraquinones. Chem. Pharm. Bull. 22(5) 1159 -1166.
- [11] YAGI A., MAKINO K., NISHIOKA I. (1977). Studies on the Constituents of *Aloe saponaria* Haw, III. The Structures of Phenol Glucosides. Chem. Pharm. Bull. 25(7) 1771-1776.
-