

Yerba Mate soluble como inhibidor de la corrosión del Zinc en medio ácido

Paula Belén Silva¹; Gonzalo Pozzi¹; Alicia Ester Ares^{1,2}; Claudia Marcela Mendez^{*1,2}

(1) Programa de Materiales y Fisicoquímica (ProMyF), Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Misiones, Felix de Azara 1552, Posadas, Misiones.

(2) Instituto de Materiales de Misiones (IMAM), Felix de Azara 1552, Posadas, Misiones.

* e-mail: cmendez@fceqyn.unam.edu.ar

RESUMEN

Con el fin de encontrar inhibidores de corrosión que sean ambientalmente seguros y fácilmente disponibles, ha habido una tendencia creciente en el uso de productos naturales como hojas o extractos de plantas como inhibidores de corrosión de metales en procesos de decapado. El presente trabajo tiene como objetivo evaluar la eficiencia de la Yerba Mate soluble como inhibidor de la corrosión de zinc en una solución de HCl 0,1M. Se realizaron ensayos de pérdida de peso, polarización potenciodinámica y espectroscopía de impedancia electroquímica. Las experiencias se llevaron a cabo en ausencia y presencia del inhibidor (0,064, 0,124 y 0,248 g de yerba mate/L de solución), a diferentes temperaturas: 293 K, 308 K, 315 K y 323 K. Los resultados obtenidos en los ensayos de impedancia, se ajustaron según un circuito equivalente R(RQ). La eficiencia del inhibidor aumenta con el aumento de concentración del inhibidor. La Yerba Mate soluble actúa como un inhibidor mixto y la adsorción del mismo sobre la superficie del zinc se encuentra en concordancia con la isoterma de adsorción de Frumkin.

Palabras clave: inhibidores; corrosión; zinc; yerba mate; isotermas de adsorción.

ABSTRACT

For find corrosion inhibitors that are environmentally safe and readily available the use of natural products, such as leaves or plant extracts as metal corrosion inhibitors has been growing. The objective of present work is to evaluate the efficiency of soluble Yerba Mate as a zinc corrosion inhibitor in a 0.1M HCl solution. Weight loss, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy tests were carried out. The experiments were carried out with and without of the inhibitor, at concentrations of inhibitor of 0.064, 0.124 and 0.248 g of yerba mate/L of solution, at different temperatures: 293 K, 308 K, 315 K and 323 K. The results obtained in the impedance tests were adjusted according to an equivalent circuit R(RQ). The inhibitor efficiency increases with increasing inhibitor concentration. Soluble Yerba Mate acts as a mixed inhibitor and its adsorption on the zinc surface is in agreement with the Frumkin adsorption isotherm.

Keywords: inhibitors; corrosion; zinc; mate tea; adsorption isotherm.

INTRODUCCIÓN

La corrosión es el ataque destructivo que sufre un metal, por reacción química o electroquímica, como resultado de la interacción con su entorno. Las tres principales razones por las cuales hay que controlar la corrosión son económicos, de seguridad y conservación. La corrosión de los metales no sólo desperdicia el metal, sino también la energía, el agua y el trabajo humano que se empleó para crear y fabricar las estructuras metálicas en primer lugar [1]. El zinc es actualmente el cuarto metal más consumido en el mundo después del hierro, el aluminio y el cobre. Se estima que el zinc alcanzaría su máximo punto de producción alrededor de 2025-2031 [2,3]. La principal aplicación del zinc se encuentra en el proceso de galvanización, que es el proceso de recubrir al hierro o acero con capas delgadas de zinc para evitar la oxidación del mismo de los primeros [4]. El zinc sufre una rápida corrosión formándose óxido blanco, reduciendo así su vida útil, creando además problemas de seguridad (desprendimiento de gas hidrógeno), autodescarga y pérdida de propiedades [5]. El zinc es vulnerable en ambientes ácidos, por lo tanto el decapado se realiza con ácidos minerales diluidos, como el HCl, la utilización de inhibidores en estos procesos es fundamental para disminuir la corrosión del zinc. La eficacia de los inhibidores dependerá de la estructura, composición de los electrolitos y la carga en la superficie del metal [6]. Los inhibidores orgánicos son moléculas heterocíclicas que contienen O, N, S y P como heteroátomos. Estos heteroátomos son centros de altas densidades de electrones con un solo par de electrones en ellos. A través de estos centros reactivos, rápidamente forman un enlace covalente/de coordinación con el metal. En consecuencia, tienden a formar un depósito protector sobre la

superficie metálica. Formará una barricada entre el metal y corrosivo que evitará la disolución promovida del metal y por lo tanto pérdida material [4]. Detrás de cada inhibidor natural hay una estructura homóloga a componente orgánico. Debido a las normativas medioambientales, especialmente en los países desarrollados, los extractos de plantas han vuelto a cobrar importancia, ya que son una fuente aceptable para el medio ambiente, fácilmente disponible y renovable para una amplia gama de inhibidores necesarios. Los extractos vegetales se consideran una rica fuente de compuestos químicos sintetizados de forma natural que pueden extraerse mediante procedimientos sencillos y de bajo coste [7]. Los compuestos inorgánicos, particularmente los cromatos y sus derivados, son excelentes inhibidores, sin embargo, son muy contaminantes. Algunos organismos legislativos Europeos como el Registro, Evaluación, Autorización y Restricción de Sustancias Químicas (REACH) y la Comisión de París (PARCOM) han detallado claramente los requisitos para que una sustancia sea aceptada como inhibidor de la corrosión de los metales: (i) debe ser no bioacumulable, (ii) debe ser biodegradable, y (iii) debe tener un nivel de toxicidad marina nulo o muy bajo. Los productos naturales, incluidos los extractos de plantas, además de satisfacer los requisitos mencionados anteriormente son fácilmente accesibles y económicamente viables. Por lo tanto, el siglo XXI ha sido testigo de enormes actividades de investigación sobre productos naturales [8].

Si bien existe un amplio número de trabajos de investigación relacionados con inhibidores derivados de productos naturales para el control de la corrosión del acero dulce, el acero inoxidable, el aluminio y sus aleaciones, existe pocos estudios sobre el uso de productos vegetales como inhibidores de la corrosión del zinc.

Algunos productos naturales han sido previamente reportados como inhibidores verdes de la corrosión del Zn en varios ambientes, como el aceite de girasol [9], extracto de hojas de *Plukenetia conophora* [10], extractos de tallo, hojas y flor de *Achillea fragrantissima* [11], de cáscara de Cebolla colorada [12], de hojas de caoba [13], de hojas de mango [14] de hojas de Moringa [15,16], de Aloe Vera [17], de *Avicennia Marina* [18].

El *Ilex paraguariensis* es un árbol que crece en América del Sur, ocupando un área de 540,000 km² distribuido en tres países Argentina, Brasil y Paraguay [19]. Las hojas y ramas se procesan para obtener tres productos finales yerba mate elaborada, bolsitas de té mate y mate soluble. Para obtener la yerba mate soluble el extracto acuoso es sometido a un secado por atomización para convertirlo en un polvo. Esta forma de presentación garantiza la estabilidad microbiológica del producto, reduciendo la probabilidad de degradaciones químicas y bioquímicas, además de reducir el costo de almacenamiento y transporte. Los dos compuestos en mayor medida son los polifenoles (ácido clorogénico) y xantinas (cafeína y teobromina), seguido por alcaloides de la purina (ácido cafeico, ácido 3, 4-dicaffeoilquinico, 3, ácido 5-dicaffeoilquinico), flavonoides (quercetina, kaempferol y rutina), aminoácidos, minerales (P, Fe y Ca) y vitaminas (C, B1, y B2) [20,21]. En el presente trabajo se analiza el efecto inhibidor de la Yerba Mate soluble comercial sobre la corrosión del Zinc en un medio de 0,1 M de HCl.

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación de las muestras de zinc y de las soluciones

Se utilizó zinc cuya composición fue de 99,98 % en peso, que se completa con 0,01% de Fe, 0,006% Si, 0,004% Pb y menos de 0,001% de otros elementos. Se cortaron muestras de 1cm² para armar electrodos de trabajo para ser utilizados en las medidas electroquímicas. Las muestras fueron desbastadas con papel de SiC de granulometría de 500, 600, 1000 y 1200, lavadas y pasadas por ultrasonido en inmersión en agua destilada y finalmente secadas al aire. Se prepararon soluciones de HCl 0,1 M, de grado analítico, sin inhibidor y con inhibidor en concentraciones de 0,064, 0,124 y 0,248 g/L de Yerba Mate soluble (Cinh), cuya composición fue de 4,6% (p/p) de proteínas, 1,3% (p/p) de glucosa, 7,4% (p/p) de sacarosa, 0,75% (p/p) de extracto etéreo y aproximadamente un 10% (p/p) de maltodextrina, el resto corresponde a Yerba Mate en polvo.

Pérdida de Peso

Se sumergieron las muestras de aluminio en cuatro vasos cerrados que contenían una solución de 0,1 M de HCl, uno sin inhibidor y las demás en una concentración de 0,064, 0,124 y 0,248 g/L de Yerba Mate soluble. Todas permanecieron sumergidas por un período de 48 horas a una temperatura de 293 K. Al retirar las probetas fueron lavadas con agua destilada, colocadas en ultrasonido y secadas al aire. Las mismas fueron pesadas antes y después del ensayo, la pérdida de peso se registró en una balanza analítica con una precisión de 0,1 mg. Para calcular la eficiencia del inhibidor se utilizó la ecuación (1).

$$\eta_w \% = \frac{C_R^0 - C_R^i}{C_R^0} \times 100 \quad (1)$$

donde C_R^0 es la velocidad de corrosión ($\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$) del aluminio en ausencia del inhibidor, y C_R^i , en presencia del mismo, y donde la velocidad de corrosión por pérdida de peso se calculó como (2).

$$C_R = \frac{\Delta W}{A \cdot t} \times 100 \quad (2)$$

siendo ΔW la pérdida de peso, A es el área de la muestra, y t el tiempo de inmersión.

Medidas electroquímicas

Para realizar las medidas se utilizó una celda electroquímica de tres electrodos, un electrodo de Calomel saturado como electrodo de referencia (ECS), un contra-electrodo de platino y el electrodo de trabajo de zinc. Todos los potenciales mencionados en el trabajo se encuentran vs ECS. Las experiencias se realizaron a 293 K, 308 K, 315 K y 323 K, donde a cada temperatura se ensayó en ausencia y presencia del inhibidor, con concentraciones de 0,064, 0,124 y 0,248 g/L de Yerba Mate soluble. Se trabajó con un potenciostato Gamry Reference 600®.

Medidas de polarización potenciodinámicas

Las curvas de polarización potenciodinámicas fueron obtenidas después de 30 minutos de encontrarse la muestra a circuito abierto. Se partió desde -0,2 V por debajo del potencial de circuito abierto, E_{ca} , con una velocidad de barrido en el sentido anódico de 0,16 mV/s, hasta un potencial de -0,8 V vs ECS.

A partir del análisis de las curvas se obtuvieron, potenciales de corrosión (E_{corr}), las densidades de corrientes de corrosión (I_{corr}), las pendientes de Tafel (β_a , β_c), y las resistencias de polarización (R_p) de cada experiencia. Con estos datos, se halló la eficiencia de inhibición ($\eta\%$), calculada a partir de los valores obtenidos de I_{corr} con la ecuación (3):

$$\eta_I \% = \frac{I_{corr}^0 - I_{corr}^i}{I_{corr}^0} \times 100 \quad (3)$$

donde I_{corr}^0 es la intensidad de corrosión del zinc en ausencia del inhibidor, e I_{corr}^i , en presencia del mismo

Espectroscopía de impedancia electroquímica

La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) fueron llevados entre la frecuencia de 100 kHz–1 Hz, usando 10 mV (pico a pico) de corriente alterna, luego de dejar durante 30 minutos en circuito abierto el metal en el medio. La resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}), se obtuvo teniendo en cuenta donde corta el semicírculo el eje real del diagrama de Nyquist. La eficiencia del inhibidor se haya a través de la ecuación (4):

$$\eta_R \% = \frac{R_{ct}^i - R_{ct}^0}{R_{ct}^i} \times 100 \quad (4)$$

donde R_{ct}^0 es la resistencia a la transferencia de carga del zinc en ausencia del inhibidor, y R_{ct}^i es la resistencia a la transferencia de carga en presencia del mismo.

Análisis de superficie

Se analizaron muestras que estuvieron sumergidas en HCl 0,1 M por 48 horas, a una temperatura de 20 °C. Una de las muestras se encontraba en ausencia de inhibidor, y la otra en presencia del mismo, con una concentración de 0,248 g/L de Yerba Mate, se realizó el análisis por microscopía óptica metalográfica con un microscopio metalográfico Arcano.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Pérdida de peso

En la Tabla 1 se pueden observar los resultados de las medidas de pérdida de peso para la corrosión del zinc en una solución de HCl 0,1 M en presencia y ausencia de Yerba Mate soluble a las diferentes concentraciones. Se puede notar una reducción en la velocidad de corrosión (CR) con el uso del inhibidor, a mayor concentración de inhibidor en la solución, menor es la velocidad de corrosión. Esto se ve expresado en el rendimiento ($\eta_w\%$). El aumento del rendimiento puede deberse a la adsorción de las materias orgánicas del inhibidor sobre la superficie del zinc, lo que aumentó el área de cobertura de la superficie. La literatura

muestra que la adsorción de compuestos heterocíclicos ocurre con los anillos aromáticos en su mayoría perpendiculares con respecto a la superficie del metal a baja concentración, pero a una concentración elevada de inhibidores, las moléculas se reorientan al modo paralelo, cubriendo así mayor superficie [22].

Tabla 1. Resultados de pérdida de peso para el zinc en 0,1 M de HCl, con y sin inhibidor a 293 K.

C_{inh} (g/L)	ΔW (g)	C_R (g/cm ² h)	η_w %
0	0,6469	$1,23 \cdot 10^{-3}$	-
0,064	0,3622	$6,71 \cdot 10^{-4}$	46%
0,124	0,1684	$3,29 \cdot 10^{-4}$	73%
0,248	0,0866	$1,37 \cdot 10^{-4}$	89%

Medidas de polarización potenciodinámicas

Se obtuvieron las curvas de polarización de polarización potenciodinámicas, Figura 1, del zinc en solución de HCl 0,1 M, en presencia y ausencia de Yerba Mate soluble como inhibidor de corrosión, a diferentes temperaturas.

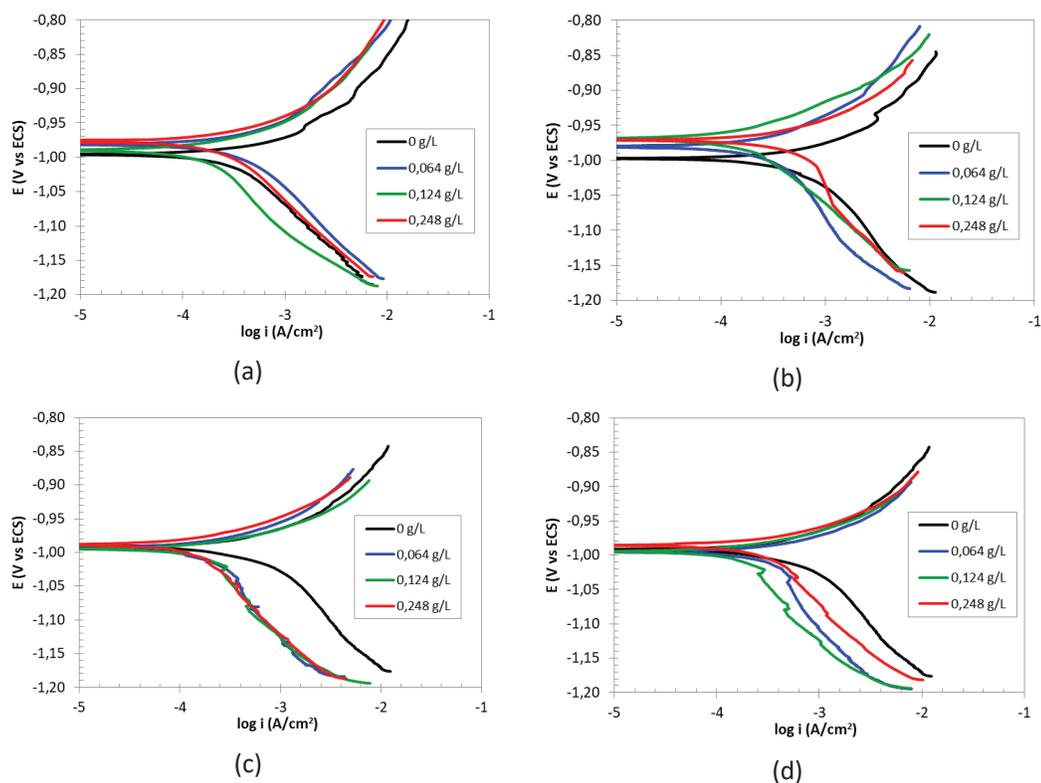


Figura 1. Efecto de la concentración del inhibidor en la corrosión del zinc en soluciones de 0,1M HCl con y sin inhibidor a 293 K (a), 308 K (b), 315 K (c) y 323 K (d).

A partir de ellas y utilizando la extrapolación lineal de Tafel se pudieron hallar los parámetros electroquímicos que se resumen en la Tabla 2.

Se observó que la densidad de corrosión disminuye con la presencia del inhibidor, obteniéndose rendimientos de inhibición de hasta casi un 70%, a 0,124 g/L de Yerba Mate soluble a 308 K. Sin embargo, no hay una tendencia lineal de a mayor concentración de inhibidor mayor rendimiento en cuanto a la inhibición, al igual que no se evidencia un aumento de rendimiento con el aumento de temperatura. Las pendientes Tafel (β_a y β_c) se mantuvieron en 25 y 70 mV/décadas respectivamente a pesar del agregado de inhibidor, por lo tanto

se infiere que el mecanismo de las reacciones anódica y catódica no se ve alterado por la presencia del inhibidor, sino que la adición del inhibidor simplemente bloquea los sitios activos disponibles en la superficie del metal y disminuye la velocidad de corrosión sin alterar el mecanismo [23].

Tabla 2. Resultados de las medidas de polarización potenciodinámicas para el zinc en 0,1 M de HCl, con y sin inhibidor.

T (K)	C _{inh} (g/L)	E _{corr} (V)	I _{corr} x10 ⁵ (A/cm ²)	η _r %
298	0	-0,996	19,6606	-
	0,064	-0,981	18,8187	4,28
	0,124	-0,990	10,2329	47,95
	0,248	-0,977	12,6230	35,80
308	0	-0,997	30,5637	-
	0,064	-0,980	16,0638	47,44
	0,124	-0,969	9,1934	69,92
	0,248	-0,971	25,3252	17,14
315	0	-0,992	17,7287	-
	0,064	-0,993	13,7627	22,37
	0,124	-0,995	15,1147	14,74
	0,248	-0,989	10,4948	40,80
323	0	-0,992	27,0264	-
	0,064	-0,995	25,6665	5,03
	0,124	-0,995	15,0563	44,29
	0,248	-0,9860	17,5436	35,09

El hecho de que los potenciales aumenten con el agregado de inhibidor en el sentido anódico se debe a que disminuye la destrucción de la película de óxido y recuperación de la película por las especies adsorbidas es mayor, en cambio cuando el E_{corr} disminuye, es decir se hace más catódico, puede atribuirse a una disminución en la velocidad de disolución del metal por adsorción de los compuestos orgánicos o de las formas protonadas en la superficie del metal. Cuando la diferencia entre el E_{corr} sin inhibidor y con inhibidor supera los ± 85 mV estaremos frente a un inhibidor anódico ó catódico. En la Tabla 2 se aprecia que el E_{corr} con inhibidor no tiene una tendencia clara hacia valores más catódicos o más anódicos, no se puede establecer si se trata de un inhibidor catódico o anódico, dado que la diferencia entre los E_{corr} sin inhibidor y con inhibidor no supera los ± 85 mV para definir su naturaleza [24], por lo tanto el comportamiento del inhibidor se establece que es mixto son capaces de reducir las reacciones tanto anódicas como catódicas [25].

Medidas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Las medidas de EIS se realizan para investigar los procesos de inhibición de la corrosión en la interfase metal/solución, lo cual nos permite saber acerca de los mecanismos de inhibición. En la Figura 2 se pueden ver los diagramas de Nyquist que se obtuvieron trabajando a diferentes concentraciones de inhibidor y a diversas temperaturas. La forma semicircular se observa tanto en las medidas con y sin inhibidor, por lo tanto el mecanismo de corrosión es independiente del inhibidor [26,27]. Estos semicírculos se encuentran deprimidos en el centro debajo del eje real, indicador de que la superficie es rugosa e inhomogénea, pudiendo deberse a los procesos de corrosión ocurridos en la interfase. En ausencia de inhibidor, el diámetro del semicírculo es pequeño, lo que indica la menor resistencia del metal a la corrosión. La adición de inhibidor aumentó el diámetro del semicírculo, lo que se encuentra asociado al aumento de la resistencia del metal para la reacción de transferencia de carga ó fortalecimiento de la película inhibidora. En otras palabras, la resistencia a la corrosión del zinc aumentó después de la adición del inhibidor, el mismo se encuentra formando una barrera física en la superficie del metal y, por tanto, impide la reacción de transferencia de carga reduciendo la velocidad de corrosión.

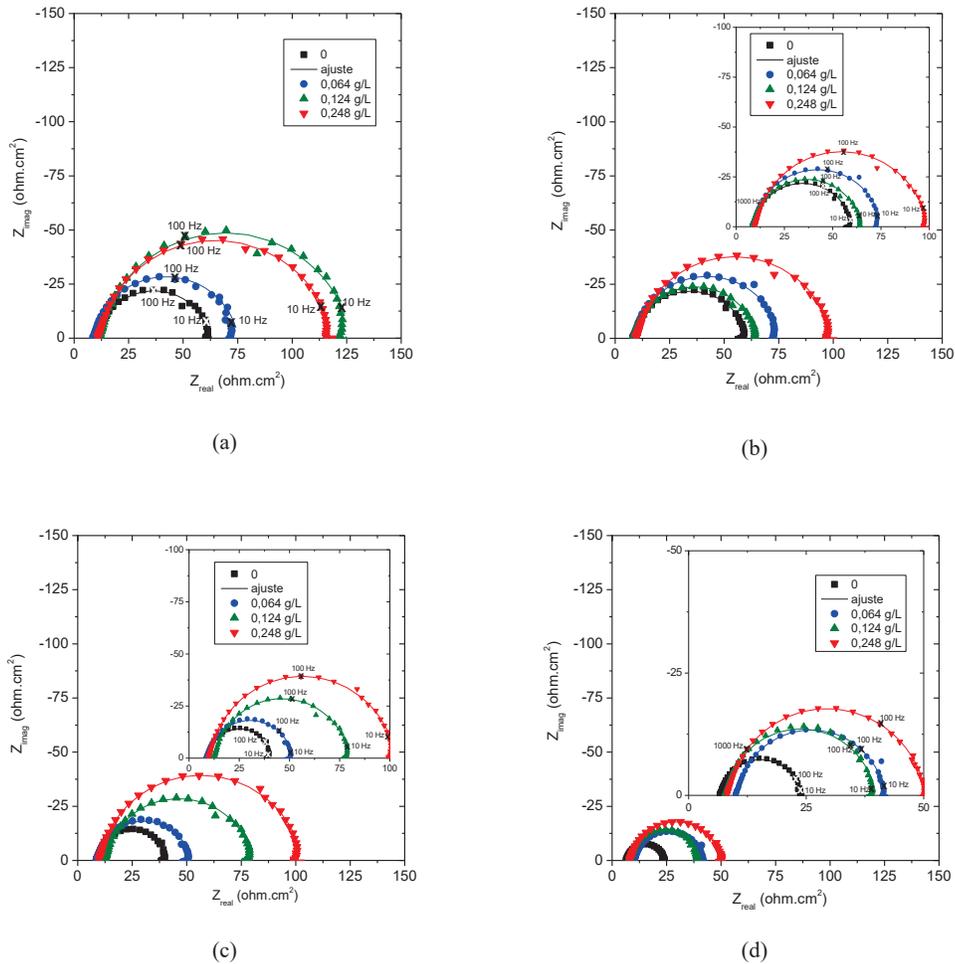


Figura 2. Diagramas de Nyquist obtenidos a 293 K (a), 308 K (b), 315 K (c) y 323 K (d) de la acción inhibitoria de la Yerba Mate soluble sobre la corrosión del zinc en una solución de 0,1M HCl.

En los diagramas de Bode, Figura 3, se observa una sola contribución capacitiva, en todo el rango de frecuencia medido. En cada temperatura el ángulo de fase, en todo el rango de frecuencia, aumentó a medida que se añadía inhibidor respecto a la medida sin inhibidor, esto se puede atribuir a la disminución de la disolución del metal debido a la disminución del comportamiento capacitivo en la superficie del metal. Por otro lado, se observó una única pendiente tanto para la solución en blanco como para la inhibida, la diferencia entre el límite alta frecuencia y el límite baja frecuencia corresponde a los valores de R_p y la diferencia aumenta con el aumento de la concentración del inhibidor [28].

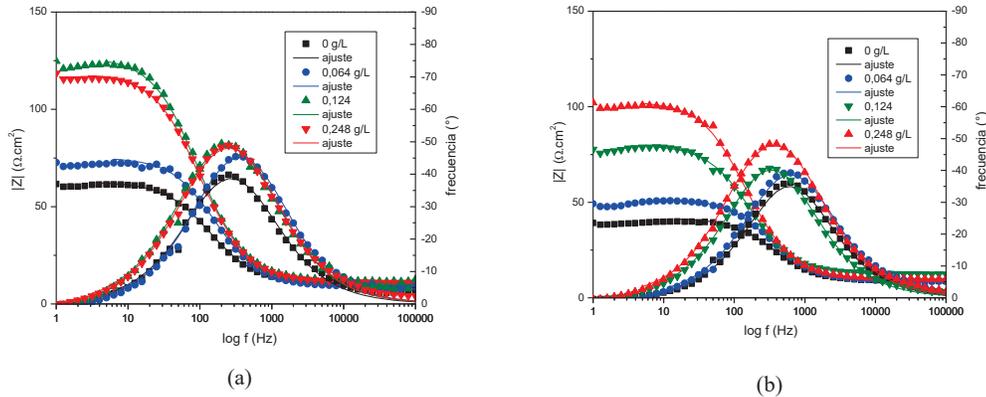


Figura 3. Diagramas de Bode obtenidos a 293K (a) y 315K (b) de la acción inhibitoria de la Yerba Mate soluble sobre la corrosión del zinc en una solución de 0,1M HCl.

Las medidas de EIS fueron analizadas y ajustadas en términos de circuitos equivalentes, Figura 4, de acuerdo a una resistencia de solución (R_s), esto a altas frecuencias, en serie con una resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) en paralelo con un elemento de fase constante (CPE) que éste último se encuentra relacionado con la capacidad de la doble capa (C_{dl}). La función impedancia de CPE se describe matemáticamente como:

$$Z_{CPE} = Y_0^{-1}(i\omega)^{-n} \quad (5)$$

donde Y_0 es un factor proporcional y n representa la desviación respecto al comportamiento ideal, puede indicar la rugosidad de la superficie o la existencia de fenómenos interfaciales, y los valores se encuentran entre 0 y 1.

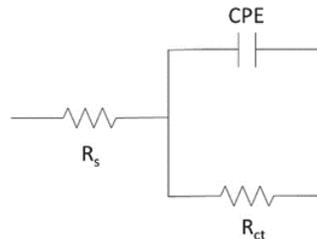


Figura 4. Circuito equivalente para ajustar las medidas de EIS.

Los valores hallados de cada componente del circuito equivalente se muestran en la Tabla 3.

Con un sólo elemento capacitivo la inhibición está asociada con un efecto de bloqueo geométrico que alcanza una alta eficiencia [29]. La capacidad de doble capa se calcula a partir de la ecuación (6):

$$C_{dl} = (2\pi f_m R_{ct})^{-1} \quad (6)$$

donde f_m es la frecuencia en la cual el componente de la impedancia interfacial en la parte imaginaria, Z'' , es máximo.

En la Tabla 3 los valores de n (rangos de 0,89 a 0,93), no cambiaron significativamente y su estabilidad continua mostró que el mecanismo de disolución está controlada por transferencia de carga del zinc en HCl 0,1 M con y sin inhibidores. Los valores de R_{ct} aumentan cuando se añade el inhibidor, esto sucede más claramente a 315 K y 323 K, donde se observa que a mayor concentración mayor es la resistencia, esto puede deberse a la adsorción de moléculas orgánicas sobre la superficie del metal, bloqueando el movimiento a través de la interfase produciéndose así la inhibición. Teniendo en cuenta la ecuación (6) también se observó, ver Figura 3, que la máxima frecuencia fue disminuyendo con el aumento de la concentración de Yerba Mate soluble. Los valores de C_{dl} no tienen una tendencia de aumento o disminución a medida que se aumenta la

concentración de inhibidor, esto puede deberse al poco tiempo que se le da al sistema para destruir las capas iniciales de óxido de zinc y formar la nueva capa con las moléculas adsorbidas del inhibidor [30].

Tabla 3. Parámetros de EIS y rendimientos de inhibición de la corrosión para el zinc en 0,1 M HCl con y sin inhibidor de Yerba Mate soluble.

T (K)	C _{inh} (g/L)	R _{ct} (Ω cm ²)	C _{dl} (μF/cm ²)	Y ₀ (μΩ ⁻¹ s ⁻ⁿ cm ⁻²)	n	η _R %
293	0	52,5100	30,58	65,70	0,88	-
	0,064	66,3700	15,22	40,91	0,90	20,88
	0,124	115,6900	17,88	41,84	0,89	54,61
	0,248	107,5600	19,23	42,80	0,89	51,18
308	0	52,1900	18,24	40,24	0,88	-
	0,064	67,0400	17,91	37,20	0,90	22,15
	0,124	56,6800	18,02	41,12	0,89	7,92
	0,248	89,7900	17,93	36,00	0,89	41,88
315	0	32,7400	19,57	38,00	0,93	-
	0,064	43,2400	14,82	36,16	0,90	24,28
	0,124	67,7000	18,43	40,24	0,89	51,64
	0,248	93,2300	16,73	34,40	0,91	64,88
323	0	17,5800	17,63	47,60	0,88	-
	0,064	31,8400	15,59	39,68	0,89	44,80
	0,124	32,0500	19,36	40,40	0,89	45,16
	0,248	42,3100	18,64	37,28	0,89	58,46

Isoterma de Adsorción

Los ajustes de resultados a isothermas de adsorción se realizan para tener más información sobre el mecanismo de inhibición de la corrosión, ya que describen la interacción molecular de las moléculas del inhibidor con los sitios activos de la superficie del material. Se considera que las moléculas de agua del disolvente en un medio no inhibido estarían adsorbidos sobre la interfaz metal/solución y que luego, al utilizar el inhibidor, las moléculas orgánicas del mismo cuasi-sustituyen a las de agua ya adsorbidas:



donde x es la razón de número de moléculas de agua que son reemplazadas por una molécula de inhibidor.

El grado de cobertura de la superficie (θ), que representa la parte de la superficie del metal cubierta por moléculas de inhibidor, sugiere que se forma una barrera entre los átomos del metal y el medio corrosivo. Las moléculas pueden ser adsorbidas en la interfase metal/solución mediante fuerzas electrostáticas y/o la formación de enlaces covalentes entre las moléculas adsorbidas y los átomos de la superficie del metal. Todas estas isothermas obedecen a una expresión general común dada por (8) [31]:

$$f(\theta, x) \exp(-2a\theta) = K_{\text{ads}} C_{\text{inh}} \quad (8)$$

donde $f(\theta, x)$ es el factor configuracional que depende del modelo físico y de las suposiciones que subyacen a la derivación de la isoterma; C_{inh} es la concentración de inhibidor en el electrolito; a es el parámetro de interacción molecular que depende de las interacciones moleculares en la capa de adsorción y del grado de heterogeneidad de la superficie, y K_{ads} es la constante de equilibrio del proceso de adsorción que depende de la temperatura y está relacionada con la energía libre de adsorción según la ecuación (9):

$$\Delta G_{\text{ads}}^0 = -RT \ln(55,5 \times K_{\text{ads}}) \quad (9)$$

donde R es la constante universal de los gases ($R = 8,314 \text{ J/mol.K}$) y T es la temperatura absoluta (K), $55,5 \text{ mol/L}$ es la concentración molar del agua en solución.

Se probó el ajuste de los resultados de rendimiento $\eta_I\%$ a varias isotermas de adsorción, ver Tabla 4, donde $\theta = \%\eta_I/100$.

Tabla 4. Forma convencional y lineal de las isotermas de adsorción más comunes.

Isoterma	Convencional	Lineal
Langmuir	$\frac{\theta}{1-\theta} = K_{ads}C_{inh}$	$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh}$
Temkin	$\exp(-2a\theta) = K_{ads}C_{inh}$	$\theta = -\frac{\ln K_{ads}}{2a} - \frac{\ln C_{inh}}{2a}$
Frumkin	$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta) = K_{ads}C_{inh}$	$\ln\left(\frac{\theta}{(1-\theta)C_{inh}}\right) = \ln K_{ads} + 2a\theta$
Freundlich	$\theta = K_{ads}C_{inh}^n$	$\log \theta = \log K_{ads} + n \log C_{inh}$
El-Awady	$\frac{\theta}{1-\theta}^{1/y} = K_{ads}C_{inh}$	$\log\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = y \log K_{ads} + y \log C_{inh}$
Flory-Huggins	$\frac{\theta}{x(1-\theta)^x} = K_{ads}C_{inh}$	$\log\left(\frac{\theta}{C_{inh}}\right) = \log x K_{ads} + x \log(1-\theta)$

Las cuatro primeras isotermas, Langmuir, Freundlich, Temkin y Frumkin, consideran la interacción en la capa de adsorción y los factores de heterogeneidad. Las últimas isotermas, Flory-Huggins y El-Awady, consideran la reacción de desplazamiento de agua.

La isoterma que mejor se ajustó, valores de $R^2 > 0,9$, fue la isoterma de Frumkin, esto indica la existencia de una interacción molecular en la capa adsorbida, que no es totalmente ideal como sugiere la isoterma de Langmuir. Dado el signo positivo del parámetro de interacción intermolecular “a”, de la isoterma de Frumkin, se deduce que la interacción entre las moléculas adsorbidas en la superficie del metal es de atracción [31,32].

Los valores ΔG_{ads}^0 obtenidos a partir de la ecuación (9), oscilan entre -7,712 y -9,277 kJ/mol, el signo negativo indica que el mecanismo es espontáneo y se trata de una fisorción ya que en general, los valores de ΔG_{ads}^0 hasta -20 kJ/mol son consistentes con la fisorción, mientras que los de alrededor de -40 kJ/mol o superiores se asocian a la quimisorción [33].

En orden a determinar el cambio en la entalpía de adsorción estándar ΔH_{ads}^0 y el cambio de entropía estándar ΔS_{ads}^0 utilizamos la ecuación:

$$\Delta G_{ads}^0 = \Delta H_{ads}^0 - T\Delta S_{ads}^0 \quad (10)$$

y a partir de los valores de $\Delta G_{ads}^0/T$ vs $1/T$, donde se obtuvo un valor de ΔH_{ads}^0 positivo, 5,1328 kJ/mol, indicando que es un proceso endotérmico, por ende el aumento de temperatura favorecería el proceso de adsorción. El valor de ΔS_{ads}^0 hallado es positivo de 43,6 J/mol.K, la razón podría deberse a que en la adsorción de moléculas orgánicas inhibitoras sobre el metal hay una cuasi sustitución entre los compuestos orgánicos y las moléculas de agua en la superficie del electrodo, la adsorción de las moléculas orgánicas, disminución de entropía, vienen acompañadas de desorción de las moléculas de agua, aumento de entropía. Por lo tanto, aquí en el valor de entropía se ve reflejado los dos procesos, el aumento de entropía se atribuye al aumento de la entropía de los disolventes [34], que puede ser la fuerza motriz para la adsorción de inhibidores sobre la superficie del metal [35,36].

Análisis de la superficie

Las micrografías, Figura5, muestran la superficie del zinc después de la inmersión, durante 48 horas a 293 K de temperatura. En la Figura 5(a) se puede ver la muestra después de la inmersión en 0,1 M HCl sin inhibidor, se observa una gruesa capa porosa de productos de corrosión que se forma sobre la superficie del zinc, la misma cubre toda la superficie del metal, la superficie estaba fuertemente dañada. Sin embargo en la muestra

que contiene la máxima concentración de inhibidor utilizada, Figura 5(b) se puede ver que la superficie sufrió un menor ataque, lo que evidencia la acción inhibidora de la Yerba Mate soluble.

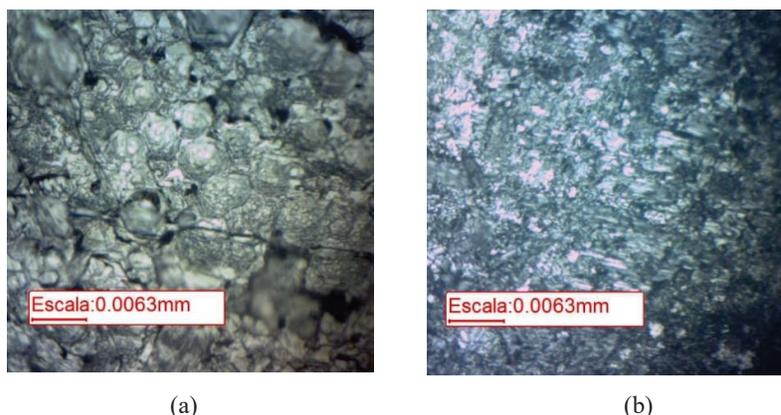


Figura 4. Micrografías de la superficie del aluminio (20x) después de 48 hs de inmersión a 293 K en 0,1 M HCl (a); después de 48 hs de inmersión a 293 K en 0,1 M HCl y 0,248 g/L de Yerba Mate soluble como inhibidor (b).

CONCLUSIONES

La Yerba Mate soluble es un buen inhibidor de la corrosión sobre el zinc en una solución de 0,1 M de HCl. El efecto inhibidor aumenta con la concentración de inhibidor, pero no así con la temperatura.

La Yerba Mate soluble actuó como un inhibidor mixto.

Los estudios de impedancia sugiere la formación de una película pseudo capacitiva.

La adsorción del inhibidor sigue el modelo de isoterma de adsorción de Frumkin y se realiza por fisisorción.

AGRADECIMIENTOS

Los estudiantes Paula Belén Silva y Gonzalo Pozzi agradecen a la Secretaría General de Ciencia y Tecnología de la Universidad Nacional de Misiones por la Beca de Auxiliar de Investigación y al Consejo Interuniversitario por la Beca Estímulo a las Vocaciones Científicas, respectivamente, que permitieron realizar este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] Revie R W, Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering John Wiley & Sons, (2008).
- [2] Wataria T., Nansaia K., Nakajimaa K., Review: Major metals demand, supply, and environmental impacts to 2100: A critical, review, Resources, Conservation & Recycling 164 (2021) 105-107.
- [3] Mohr S., Giurco D., Retamal M., Mason L., Mudd G., Global Projection of Lead-Zinc Supply from Known Resources, Resources 7:1 (2018) 1-15.
- [4] Pais M., Rao P., Biomolecules for Corrosion Mitigation of Zinc: A Short Review, Journal of Bio- and Tribo-Corrosion 5:92 (2019) 1-11.
- [5] Swetha G.A., Sachin H.P., A study on use of Telmisartan drug for corrosion inhibition of zinc in 0.1M hydrochloric acid: Surface characterization and Quantum studies, Chemical Data Collections 32, 100668 (2021) 1-17.
- [6] Pais M., Rao P., An Up-to-Date Review on Industrially Significant Inhibitors for Corrosion Control of Zinc, Journal of Bio- and Tribo-Corrosion 7:117 (2021) 1-13.
- [7] Ali S.M., Al lehaibi H.A., Control of zinc corrosion in acidic media: Green fenugreek inhibitor, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 26(2016) 3034–3045.
- [8] Umoren S.A., Solomon M.M., Obot I.B., Suleiman R.K., A critical review on the recent studies on plant biomaterials as corrosion inhibitors for industrial metals, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 76 (2019) 91–115.

- [9] Varshney A.K., Varshney S., Sharma A., Inhibition of Zinc by Natural Oil in 0.5N Hydrochloric Acid and 0.5N Sulfuric Acid, *, Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res., 44: 2: 29, (2017) 148-152.
- [10] Odusote J.K., Ayanda O.S., Yahya R.A., Inhibition of Corrosion of Galvanized Steel Sheet in 1M HCl and H₂SO₄ by *Plukenetia conophora* Leaf Extract, African Corrosion Journal 2:2 (2016) 18-24.
- [11] Ali A.I., Megahed H.E., El-Etre M.A., Ismail M.N., Zinc corrosion in HCl in the presence of aqueous extract of *Achillea fragrantissima*, J. Mater. Environ. Sci. 5:3 (2014) 923-930.
- [12] James A. O., Akaranta O., Inhibition of Corrosion of Zinc in Hydrochloric Acid Solution by Red Onion Skin Acetone Extract, Res.J.Chem.Sci. 1:1 (2011) 31-37.
- [13] Onen A.I., Ushie O.A., Attah C.E., Inhibiting Effect of *Swietenia Macrophylla* Leaf Extract on Zinc Corrosion in Hydrochloric Acid Solution International Journal of Advanced Research in Chemical Science (IJARCS) 4: 5 (2017) 1-8.
- [14] Bu U., Jackson E., Ia I., Ie U., *Mangifera indica* Leave Extracts as Organic Inhibitors on the Corrosion of Zinc Sheet in 5 M H₂SO₄ Solution, J. Appl. Sci. Environ. Manage. 19:1 (2015) 145 – 152.
- [15] Dass P.M., Onen A.I., Maitera O.N., Ushahemba G., Corrosion inhibition of zinc in acid medium by *Moringa oleifera* and *Mangifera indica* leaves extracts, International Journal of Development and Sustainability 4: 9 (2015) 940-950.
- [16] Fouda A.S., Aggour Y., Bekheit G., Ismail M.A., *Moringa oleifera* extract as green corrosion inhibitor for zinc in polluted sodium chloride solutions, International Journal of Advanced Research, 2 (2014) 1158–1170.
- [17] Abiola O.K., James A.O., The effects of aloe vera extract on corrosion and kinetics of corrosion process of zinc in HCl solution, Corrosion Science 52 (2010) 661–664.
- [18] Fouda A.S., Rashwan S.M., Kamel M.M., Arman N.M., Adsorption and Inhibition Behavior of *Avicennia Marina* for Zn Metal in Hydrochloric Acid Solution, Int. J. Electrochem. Sci., 12 (2017) 11789 – 11804.
- [19] Berté K.A.S., Beux M.R., Spada P.K.W.D.S., Salvador M., Hoffmann-Ribani R., Chemical Composition and Antioxidant Activity of Yerba-Mate (*Ilex paraguariensis* A.St.-Hil., Aquifoliaceae) Extract as Obtained by Spray Drying, Journal of Agricultural and Food Chemistry 59 (2011) 5523–5527.
- [20] Pomilio A.B., Trajtemberg S., Vitale A.A., High-Performance Capillary Electrophoresis Analysis of mate infusions prepared from stems and leaves of *Ilex paraguariensis* using Automated Micellar Electrokinetic Capillary Chromatography, Phytochemical Analysis 13 (2002) 235–241.
- [21] Heck C.I., Demejia E.G., Yerba Mate Tea (*Ilex paraguariensis*): A Comprehensive Review on Chemistry, Health Implications, and Technological Considerations, Journal of Food 72:9 (2007) 138-151.
- [22] Bockris JO'M., Yang B., The mechanism of corrosion inhibition of iron in acid solution by acetylenic alcohols, Journal of the Electrochemical Society 138 (1991) 2237-2252.
- [23] Pais M., Rao P., Maltodextrin for corrosion mitigation of zinc in sulfamic acid: Electrochemical, surface and spectroscopic studies, International Journal of Biological Macromolecules 145 (2020) 575–585.
- [24] Hukovic-Metikos M., Babik R., Grubac Z., The study of aluminium corrosion in acidic solution with nontoxic inhibitors, Journal Applied Electrochemistry 32 (2002) 35–41.
- [25] Li W., He Q., Zhang S., Pei C., Hou B., Some new triazole derivatives as inhibitors for mild Steel corrosion in acidic médium, J Appl Electrochem 38 (2008) 289–295.
- [26] Mourya P., Banerjee S., Singh M.M., Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by *Tagetes erecta* (Marigold flower) extract as a green inhibitor Corrosion Science 85 (2014) 352-363.
- [27] Ali S. M., Al Lehaibi H.A., Control of zinc corrosion in acidic media: Green fenugreek inhibitor, Trans, Nonferrous Met, Soc, China 26 (2016) 3034–3045.
- [28] Pinto G.M., Nayak J., Nityananda A.S., Corrosion inhibition of 6061 Al-15 vol. pct. SiC (p) composite and its base alloy in a mixture of sulphuric acid and hydrochloric acid, by 4- (N,N-dimethyl amino) benzaldehyde thiosemicarbazone, Mater. Chem. Phys.125 (2011) 628-640.
- [29] Cao C., On electrochemical techniques for interface inhibitor research, Corrosion Science 38 (1996) 2073-2082.
- [30] Abd El Haleem S.M., Abd El Wanees S., Abd El Aal E.E., Farouk A., Factors affecting the corrosion behaviour of aluminium in acid solutions.I. Nitrogen and/or sulphur-containing organic compounds as corrosion inhibitors for Al in HCl solutions, Corrosion Science 68 (2013) 1–13.
- [31] Beniken M., Driouch M., Sfaira M., Hammouti B., Ebn Touhami M., Mohsin M., Kinetic–Thermodynamic Properties of a Polyacrylamide on Corrosion Inhibition for C-Steel in 1.0 M HCl Medium: Part 2, Journal of Bio- and Tribo-Corrosion 4:34 (2018) 1-13.

- [32] Loto R.T., Surface coverage and corrosion inhibition effect of *Rosmarinus officinalis* and zinc oxide on the electrochemical performance of low carbon steel in dilute acid solutions, *Results in Physics* 8 (2018) 172–179.
- [33] Guruprasad A.M., Sachin H.P., Swetha G.A., Prasanna B.M., Adsorption and inhibitive properties of seroquel drug for the corrosion of zinc in 0.1 M hydrochloric acid solution, *International Journal of Industrial Chemistry* 10 (2019) 17–30.
- [34] Beda R.H.B., Niamien P.M., Avo Bilé E.B., Trokourey A., Research Article Inhibition of Aluminium Corrosion in 1.0M HCl by Caffeine: Experimental and DFT Studies, *Hindawi Advances in Chemistry*, Article ID 6975248, (2017) 1-10.
- [35] Morad M.S., Sarhan A.A.O., Application of some ferrocene derivatives in the field of corrosion inhibition, *Corrosion Science* 50 (2008) 744-753.
- [36] Deng S., Li X., Inhibition by *Jasminum nudiflorum* Lindl. leaves extract of the corrosion of aluminium in HCl solution, *Corrosion Science* 64 (2012) 253–262