

Extractos orgánicos de plantas como inhibidores de corrosión del acero

Natalia Delbianco^{1,2}, **Mónica Pérez**³, **Daniel Flamini**⁴, **Carla Priano**², **Néstor F. Ortega**^{2,5}

1- Becaria doctoral CONICET.

2- Instituto de Ingeniería, Departamento de Ingeniería, UNS-CIC.

3- Departamento de Química, INQUISUR, UNS-CONICET.

4- Departamento de Ing. Química, INIEC, UNS.

5- Comisión de Investigaciones Científicas de la Prov. de Buenos Aires

e-mail: nfortega@criba.edu.ar



RESUMEN

La corrosión es una de las patologías más frecuentes del hormigón armado, en el mundo. Esto implica altos costos de reparaciones, para asegurar la vida útil proyectada. Una de las soluciones son los inhibidores de corrosión inorgánicos, altamente utilizados en la industria, pero resultaron ser compuestos tóxicos para el ser humano y el ambiente. En este contexto surgen como alternativa, los inhibidores de corrosión de origen vegetal, con resultados prometedores en las investigaciones realizadas hasta el momento. En este trabajo, se analiza el comportamiento de extractos acuosos de yerba mate y de orégano como posibles inhibidores de corrosión. Se expusieron barras de acero ADN420 a una solución corrosiva, con y sin la incorporación de los extractos. Luego de 30 días, mediante la técnica de Difracción de Rayos X y el ensayo de Potencial a Circuito Abierto, se constató el efecto inhibitorio de los compuestos naturales.

ABSTRACT

Corrosion is one of the most common pathologies of reinforced concrete worldwide. This implies high repair costs to ensure the projected lifetime. Using inorganic corrosion inhibitors is one of the solutions, which is highly known in the industry, but they turned out to be toxic for humans and the environment. In this background, plant-based corrosion inhibitors are emerging as an alternative with hopeful results. The performance of aqueous extracts based on yerba mate and oregano is analysed in this study as possible corrosion inhibitors. ADN420 steel bars were exposed to a corrosive solution, with and without the addition of natural extracts. After 30 days, with the X-ray diffraction technique and the Open Circuit Potential test, the inhibitory effect of natural compounds was confirmed.

Palabras clave: corrosión, inhibidores, extractos vegetales, hormigón.

INTRODUCCIÓN

El hormigón armado es un material de construcción que permite obtener una gran variedad de formas y terminaciones de manera económica y segura que garantiza, en la mayoría de los casos, una prolongada vida útil de la estructura sin necesidad de intervenciones. Sin embargo, existen ocasiones en las que actúan agentes externos sobre el material y causan una amplia reducción de su vida en servicio.

Un caso particular es la corrosión por cloruros, que es una de las patologías más comunes de este material en el mundo. Ésta se origina por el ingreso de iones cloruro a la matriz del hormigón que producen una alteración del pH de la misma, generando una despasivación de la armadura y, con esto, el posterior ataque a dicho acero de refuerzo. Este mecanismo provoca un deterioro en las propiedades mecánicas de la armadura y con ello, en las del hormigón armado, lo cual exige la realización de costosas reparaciones a la estructura para asegurar la vida útil proyectada.

Una de las soluciones a este fenómeno es el uso de un inhibidor de corrosión. Este es una sustancia química que, presente en el sistema de corrosión en una correcta dosis (preferentemente baja), disminuye la velocidad de corrosión sin cambiar significativamente la concentración de ningún agente corrosivo [1]. Estos compuestos permiten aumentar el período de servicio antes de ser necesaria una intervención en la estructura. En un comienzo fueron muy utilizados los inhibidores inorgánicos, como el nitrito de calcio, con muy buenos resultados en cuanto a su acción principal de reducir la velocidad de la corrosión a valores tolerables [2]. Sin embargo, se confirmó luego que éstos son tóxicos, tanto para el ambiente como para las personas [3], por ello, su uso ha sido limitado.

En una búsqueda de soluciones más sustentables a esta patología, los extractos derivados de vegetales resultaron ser una alternativa interesante. Es por esto que su uso ha cobrado relevancia en el último tiempo, dado que son un recurso económico, renovable y más seguro para el ambiente [4, 5]. En los últimos años, se han realizado numerosas investigaciones para comprobar su posible uso como sustitución de los inhibidores inorgánicos. Los extractos de banana [6], café [7] y pimienta negra [8], entre otros [9, 10], fueron ensayados en medios ácidos como inhibidores solubles de la corrosión del acero. Se ha demostrado también que la aloína, compuesto predominante en la planta de Aloe vera, actúa como un buen inhibidor de la corrosión en materiales metálicos [11] y el gel natural extraído de las hojas de esta misma planta resulta efectivo para inhibir la corrosión del acero [12].

Un caso particular de protección lo constituye la yerba mate (*Ilex paraguariensis*), de la cual se han reportado gran cantidad de compuestos antioxidantes presentes en el extracto acuoso [13], los cuales pueden actuar como inhibidores orgánicos de la corrosión [3]. Se ha estudiado el extracto acuoso de la yerba mate como inhibidor de la corrosión del aluminio y del cobre inmerso en solución de cloruro de sodio [14] y del acero SAE 1010 [15]. Se demostró que los extractos pueden ser incorporados como aditivos en pinturas anticorrosivas, debido a que reducen la velocidad de corrosión del acero, generando películas protectoras sobre su superficie [15].

Otro espécimen de planta a destacar es el orégano (*Origanum vulgare*). Investigadores han informado que los extractos acuosos de esta especie presentan una importante actividad antioxidante in vitro [16] y ha sido demostrado también que pueden ser utilizados como inhibidores en los procesos de corrosión del acero de bajo contenido de carbono [17].

El presente trabajo es parte de un plan más amplio que propone el estudio de la acción inhibidora de compuestos orgánicos naturales, extraídos de la yerba mate y del orégano, en armaduras de refuerzo embebidas en morteros cementicios y en hormigón. En una primera instancia, se analizó el efecto de los extractos en matrices cementicias [18, 19]. En esta etapa, se estudió el comportamiento del acero de construcción ADN 420 expuesto a una solución agresiva de cloruro de sodio con la incorporación de los extractos acuosos de yerba mate y de orégano para evaluar su poder anticorrosivo.

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación de los extractos

Se prepararon extractos acuosos liofilizados de orégano (*Origanum vulgare*) y yerba mate (*Ilex paraguariensis*), ambos de origen comercial.

La extracción se realizó a partir de mezclas de material vegetal seco y agua, las cuales fueron colocadas durante 2 horas a 40°C, en baño ultrasónico para aumentar la eficiencia de extracción. Luego, el sobrenadante que contiene los compuestos antioxidantes fue separado del residuo sólido por filtración, posteriormente centrifugado y finalmente liofilizado (Figura 1).

Para liofilizar los extractos, las muestras centrifugadas fueron colocadas primero en bandejas de aluminio con la tapa perforada y frezadas a -35°C a presión atmosférica. Luego, fueron liofilizadas en vacío, a -40 °C y con una presión de 0.040 mmHg por 4 días, con un equipo Rificor, modelo L-A-B4. Finalmente, los extractos liofilizados fueron alma-

cenados en un desecador al vacío en un ambiente oscuro. Este proceso permite conservar las propiedades antioxidantes del extracto en el tiempo, ya que el extracto acuoso en forma líquida es un producto muy susceptible al deterioro [20].



FIGURA 1: Extractos liofilizados de yerba mate (izquierda) y orégano (derecha).

Proceso de exposición

Se prepararon tres soluciones salinas con cloruro de sodio (NaCl) al 3,5% (p/v). Una de ellas sin la incorporación de extractos (Muestra A), otra con extracto de yerba mate (Muestra B) y la última, con extracto de orégano (Muestra C), ambos extractos incorporados al 1% (p/v) (Figura 2).



FIGURA 2: Solución de NaCl sin extracto (izquierda), con extracto de yerba mate (centro) y con extracto de orégano (derecha).

El acero ensayado es una barra de tipo ADN 420 con un diámetro de 16 mm, utilizado habitualmente como armadura en la construcción.

Se cortaron 4 muestras de 1 cm de espesor y se lijaron las caras cortadas con el fin de lograr una superficie perfectamente plana para la exposición. En la Figura 3 se observan los especímenes antes y después de ser lijada su superficie.

Además, se puede ver cómo se perforó en las corrugas sobresalientes de la sección circular, para poder dejarlo sumergido en el tubo de ensayo sin tocar los bordes, dónde se realizó el proceso de exposición.



FIGURA 3: Muestras de acero.

De las cuatro probetas de acero, tres fueron sumergidas y la restante se conservó como muestra de referencia sin exposición.

Las muestras de acero se mantuvieron sumergidas en cada una de las soluciones y a temperatura de laboratorio, por un período de un mes.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Análisis del precipitado (ex situ)

Una vez finalizado el proceso de exposición de las muestras, se retiraron las probetas de acero y las soluciones utilizadas se centrifugaron. El precipitado obtenido, conteniendo los compuestos formados debido a la exposición, fue llevado a sequedad, en estufa a 60°C, y se molió a polvo, de un tamaño aproximado de partícula de 200 μm , para realizar el ensayo de DRX.

El análisis de rayos X se realizó empleando un difractómetro de rayos X Rigaku, DMax IIIC con monocromador de grafito que operó con un voltaje de 35 KV y una corriente de 15 mA. Los difractogramas se obtuvieron desde $2\theta = 3^\circ$ hasta $2\theta = 60^\circ$.

Análisis de los productos superficiales del acero (in situ)

En una segunda etapa, se analizaron in situ mediante DRX, los productos presentes en la superficie de la probeta con el fin de comparar con lo obtenido de forma ex situ.

Para ello, una vez concluido el período de exposición, se retiraron las probetas de acero de la solu-

ción y se procedió a secarlas a estufa a 60°C, para su posterior análisis mediante DRX.

En este caso, para poder analizar la muestra de acero, se utilizó un difractómetro de Rayos X multipropósito, modelo PANalytical Empyrean 3, equipado con un tubo de Rayos X metalocerámico con ánodo de Cu y un detector PIXcel3D.

Las muestras fueron montadas en una cuna de Euler (Figura 4), que permite el control automático de la posición z de la muestra, la cual fue alineada con el uso de un comparador de alta precisión.

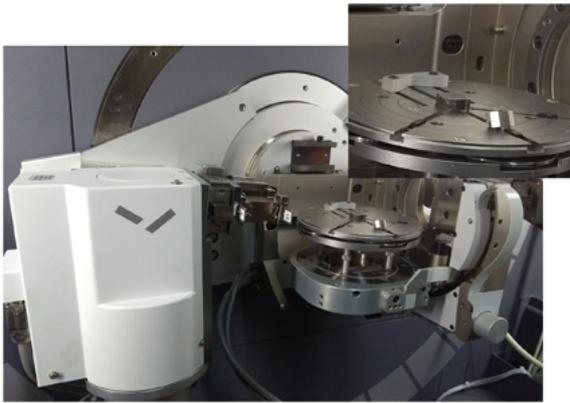


FIGURA 4: Cuna de Euler con la muestra de acero ADN 420 en posición para ser ensayada.

Para eliminar la fluorescencia del Fe de la muestra, se utilizó un monocromador de grafito, para la radiación de Cu en el haz difractado. El haz de electrones impactando sobre el ánodo de Cu, utilizado como fuente de Rayos X fue operado a una tensión de $V = 45 \text{ kV}$ y una corriente de $I = 40 \text{ mA}$. Los datos experimentales fueron colectados utilizando un modo continuo de medición, con una velocidad de $3,3524^\circ/\text{min}$ para el rango $10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$.

Potencial a Circuito Abierto (PCA)

En este ensayo se registra con un potenciostato como varía el PCA en el tiempo, por una hora. Durante este tiempo, las muestras de acero fueron sumergidas en las mismas soluciones que las utilizadas en el proceso de exposición.

Para realizar este ensayo se utilizó un equipo PAR-M273A, un programa computacional SOFT-CORR II y se empleó una celda compuesta por un electrodo de referencia de Calomel Saturado (SCE) y el electrodo de trabajo, para el que se utilizaron barras de acero de construcción con un diámetro de 4,2 mm (Figura 5).



FIGURA 5: Ensayo PCA.

En la Figura 6 se observa un detalle del montaje necesario para la medición del potencial a circuito abierto.

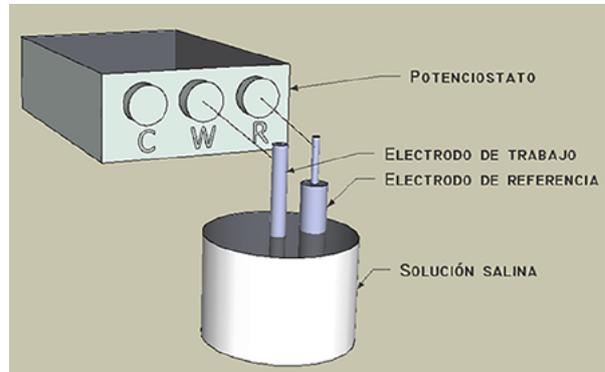


FIGURA 6: Detalle del montaje, (W) Electrodo de trabajo, (R) Electrodo de Referencia y (C) Contraelectrodo.

DESARROLLO

Proceso de exposición

Se expusieron las muestras de acero a las soluciones corrosivas con y sin la incorporación de los posibles inhibidores naturales para simular el ataque producido durante la corrosión y observar el comportamiento de los extractos en dicho proceso.

Algo a remarcar en este proceso es que, al momento de sumergir las probetas en las soluciones preparadas, fue posible observar una reacción entre el acero y los extractos diluidos. La misma dio lugar a la formación de una sustancia densa y de color negro, la cual inmediatamente posterior al contacto comenzó a precipitar (Figura 7).

Luego de unas pocas horas de exposición, se observó que los compuestos generados en la reacción mencionada tiñeron completamente la solución y permaneció de esta forma hasta finalizado el mes de exposición (Figura 8). Esta reacción descrita sucede tanto con la solución que tiene incorporado el extracto de orégano, como la que tiene el extracto de yerba mate (Muestras B y C).

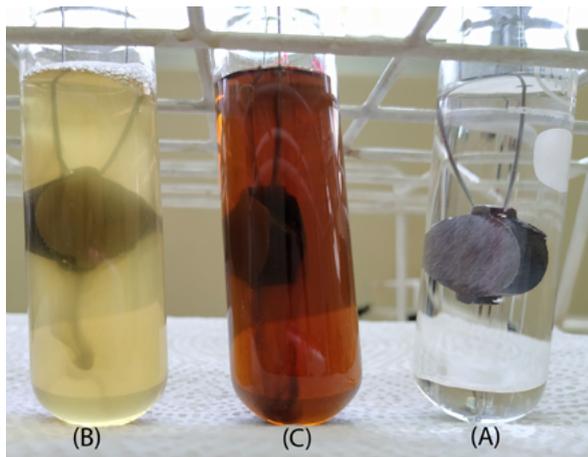


FIGURA 7: Probetas al inicio del proceso, (A): Solución de NaCl sin extracto, (B): con extracto de yerba mate y (C): con extracto de orégano.

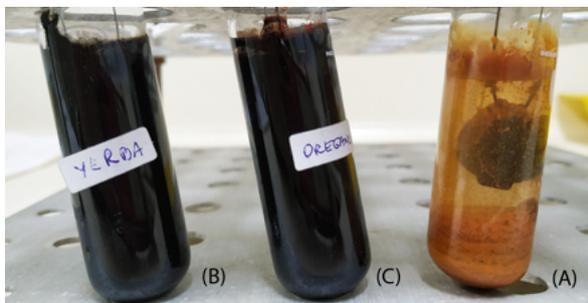


FIGURA 8: Probetas al final del proceso. (A): Solución de NaCl sin extracto, (B): con extracto de yerba mate y (C): con extracto de orégano.

Los extractos vegetales contienen una amplia variedad de compuestos orgánicos. La mayoría de ellos contienen heteroátomos como fósforo (P), nitrógeno (N), azufre (S) y oxígeno (O). Estos átomos se combinan con los iones del metal, a través de sus electrones y esto genera que se formen películas protectoras en la superficie del metal que previenen la corrosión [21].

Análisis por DRX

Análisis del precipitado (*ex situ*)

Los compuestos formados luego de un período de un mes de exposición del acero a la solución salina, con y sin extractos, fueron analizados por DRX.

En la Figura 9, se observa el diagrama para la Muestra (A), sin incorporación de extractos. En dicho difractograma, se observan picos (H) correspondientes a Halita (NaCl) y picos (M) indicativos de la presencia de Magnetita (Fe_3O_4), característico de la corrosión del acero.

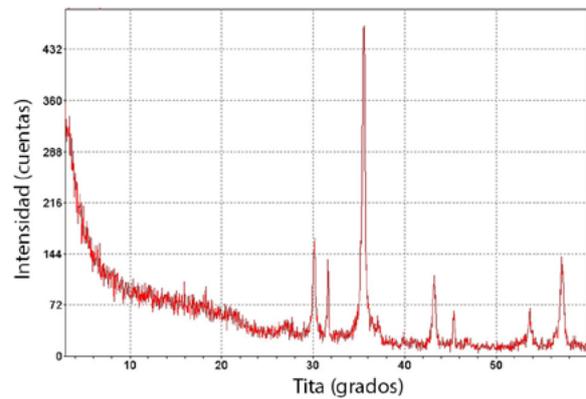


FIGURA 9: Difractograma del precipitado de la solución salina sin extractos incorporados (Muestra A).

En cambio, cuando se analizó el resultado del precipitado donde se incorporó el extracto de yerba mate, Muestra (B) (Figura 10) sólo se observan picos de Halita y picos no definidos con ruido abundante, característicos de estructuras amorfas semejantes a los del extracto puro.

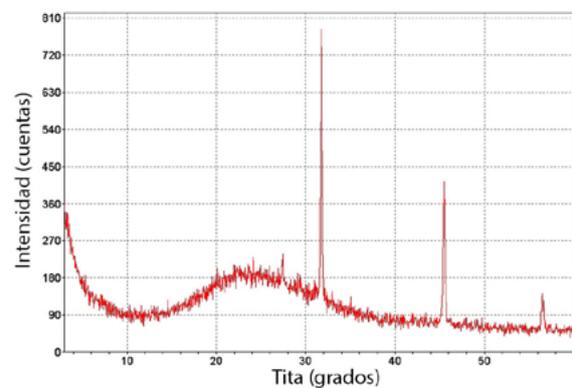


FIGURA 10: Difractograma del precipitado de la solución con extracto de Yerba Mate (Muestra B).

Una situación similar ocurre al analizar el precipitado de la Muestra (C), la cual contiene extracto de orégano (Figura 11).

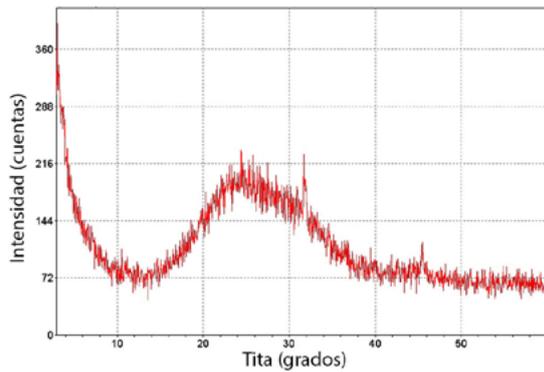


FIGURA 11: Diffractograma del precipitado de la solución con extracto de Orégano (Muestra C).

Análisis de los productos superficiales del acero (in situ)

En una segunda instancia se evaluaron los productos presentes en la superficie del acero de manera in situ (adheridos sobre la probeta), por medio de la técnica de difracción de Rayos X.

Primero, se analizó la muestra de referencia sin exposición, habiéndose detectado sólo los picos del hierro (Fe) (Figura 12).

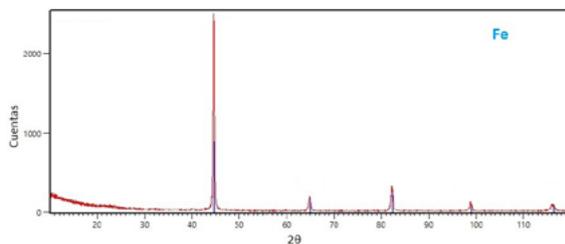


FIGURA 12: Diffractograma del acero antes de la exposición, muestra de referencia.

La Figura 13 muestra el difractograma obtenido sobre la Muestra (A) expuesta a la solución salina sin ningún extracto incorporado. En este caso, se encontraron presentes los picos de cloruro de sodio (NaCl), de hierro (Fe) y, además, picos de una estructura cristalina correspondiente a magnetita (Fe_3O_4), claro indicio de la existencia de un proceso corrosivo en desarrollo.

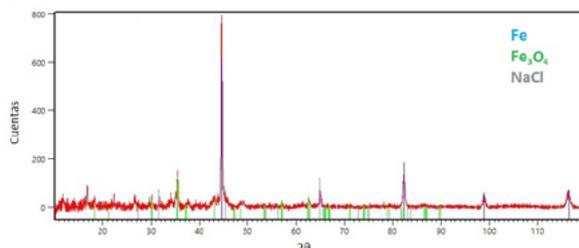


FIGURA 13: Diffractograma del acero luego de la exposición (Muestra A).

En la Figura 14 se muestra el difractograma obtenido de los productos generados sobre la superficie de la Muestra (B), que fue expuesta a la solución salina con la incorporación del extracto de yerba mate. Sólo se observan los picos correspondientes a cloruro de sodio (NaCl) y a hierro (Fe). Esto significa que, a diferencia del caso anterior, en esta muestra no se detecta la presencia de magnetita (Fe_3O_4), lo cual es un indicador de la actividad anticorrosiva de los extractos en análisis.

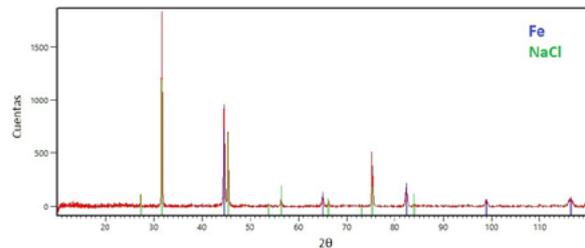


FIGURA 14: Diffractograma del acero luego de la exposición (Muestra B).

Una situación similar se aprecia al analizar, por DRX, la superficie de la muestra de acero sumergida en la solución salina, con la incorporación del extracto de orégano, Muestra C (Figura 15).

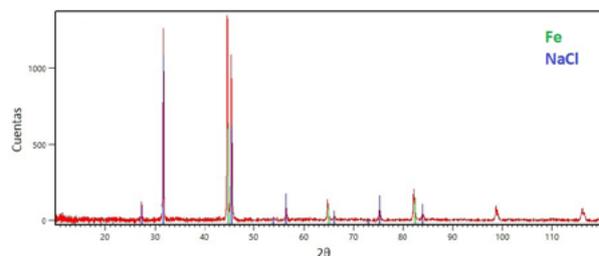


FIGURA 15: Diffractograma del acero luego de la exposición (Muestra C).

Al analizar los distintos difractogramas de las muestras que fueron expuestas a un medio corrosivo, se observa que, tanto en los ensayos ex situ como in situ, se detectan los mismos picos. Esto indica que los productos precipitados en las soluciones y los adheridos a la superficie del acero son concordantes.

Después de un mes de exposición, los extractos habrían inhibido la formación de óxidos sobre la superficie del acero en contacto con la solución salina. Esto sería posible debido a la fina capa protectora, generada por la combinación de los heteroátomos de los extractos vegetales de yerba mate y de orégano con los iones del metal, a través de sus electrones. Esta explicación da respuesta tanto al origen de la sustancia que se generó desde el primer contac-

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Departamento de Ingeniería y a la Secretaría General de Ciencia y Tecnología de la Universidad Nacional del Sur y a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC) por el apoyo brindado para el desarrollo de estas investigaciones.

REFERENCIAS

- [1] ISO (2020). ISO 8044:2020 *Corrosion of metals and alloys – Vocabulary*, International Organization for Standardization, Suiza, 29 pp.
- [2] Abdulrahman, A.S.; Mohammad, I.; Mohammad S.H. (2011). Corrosion inhibitors for steel reinforcement in concrete: A review. *Scientific Research and Essays*, 6(20), 4152-4162.
- [3] Satapathy, A.K.; Gunasekaran, G.; Sahoo, S.C.; Rodríguez P.V. (2009). Corrosion inhibition by Justicia gendarussa plant extract in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science*, 51 (12), 2848-2856.
- [4] Kesavan, D.; Gopiraman, M.; Sulochana, N. (2012). Green inhibitors for corrosion of metals: A review. *Chemical Science Review and Letters*, 1 (1), 1-8.
- [5] Abdullah Dar, M. (2011). A review: plant extracts and oils as corrosion inhibitors in aggressive media. *Industrial Lubrication and Tribology*, 63 (4), 227-233.
- [6] Ji, G.; Anjum, S.; Sundaram, S.; Prakash, R. (2015). Musa paradisiaca peel extract as green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution. *Corrosion Science*. 90, 107–117.
- [7] Vasconcelos Torres, V.; Salgado Amado, R.; Faia de Sá, C.; Lopez Fernandez, T.; da Silva Riehl, C.; Guedes Torres, A. (2011). Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution. *Corrosion Science*. 53, 2385-2392.
- [8] Raja, P.; Sethuraman, M. (2008). Inhibitive effect of black pepper extract on the sulphuric acid corrosion of mild steel. *Materials Letters*. 62, 2977–2979.
- [9] Afidah, A.R.; Rocca, E.; Steinmetz, J.; Kassim, M.J. (2008). Inhibitive action of mangrove tannins and phosphoric acid on pre-rusted steel via electrochemical methods. *Corrosion Science*. 50, 1546–1550.
- [10] Abdel-Gaber, A.M.; Khamis, E.; Abo-ElDahab, H.; Adeel, S. (2008). Inhibition of aluminium corrosion in alkaline solutions using natural compound. *Materials, Chemistry and Physics*. 109, 297–305.
- [11] Prato, M.; Ávila, R.; Donquis, C.; Medina, E.; Reyes R. (2008). Antraquinonas en Aloe Vera Barbadosensis de zona semiáridas de Falcón, Venezuela, como inhibidores de la corrosión. *Multiciencias*. 8 (2), 148-154.
- [12] Herrera Hernández, H.; Franco Tronco, M.; Miranda Hernández, J.; Hernández Sánchez, E.; Espinoza Vázquez, A.; Fajardo, G. (2015). Gel de Aloe Vera como potencial inhibidor de la corrosión del acero de refuerzo estructural. *Avances en Ciencias e Ingeniería*. 6 (3), 9-23.
- [13] Bracesco, N.; Sanchez, A.; Contreras, V.; Menini, T.; Gugliucci, A. (2011). Recent advances on Ilex paraguariensis research: Minireview. *Journal of Ethnopharmacology*. 136 (3), 378- 384.
- [14] Derna, A.; Méndez, C.; Gassa, L.; Ares, A. (2017). Green extract of mate tea as corrosion inhibitor of copper and aluminum. *Proceedings of the 3rd Pan American Materials Congress. The Minerals, Metals & Materials Series*.135-144.
- [15] Roselli, S.; Bogdan, S.; Deyá, C.; Romagnoli, R. (2016). Inhibidor anticorrosivo eco-amigable para recubrimientos acuosos protectoras del acero: Ylex paraguariensis (yerba mate). *Avances en Ciencias e Ingeniería*. 7 (3), 65-72.
- [16] Pérez, M.; Banek, S.; Croci, C. (2011). Retention of antioxidant activity in gamma irradiated Argentinian sage and oregano. *Food Chemistry*, 126, 121-126.
- [17] Challouf, H.; Souissi, N.; Messaouda, M.; Abidi, R.; Madani, A. (2016). Origanum majorana Extracts as Mild Steel Corrosion Green Inhibitors in Aqueous Chloride Medium. *Journal of Environmental Protection*. 7, 532-544.
- [18] Delbianco, N.; Priano, C.; Pérez, M.; Señas, L.; Ortega, N.F. (2018). Estudio de morteros cementicios con inhibidores orgánicos de corrosión. *VIII Congreso Internacional y 22° Reunión Técnica de la Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón*, 345-352.
- [19] Delbianco, N.; Ortega, N.F.; Pérez, M.; Priano, C. (2019). Estudio de extractos acuosos de Orégano y Yerba Mate como Inhibidores de la Corrosión en Hormigón Armado. *Actuales investigaciones en tecnología del cemento y el hormigón en Argentina*, LE-MIT, 37-40.
- [20] Delbianco, N.; Priano, C.; Pérez, M.; Ortega, N.F. (2020). Plant extracts as corrosion inhibitors: effect of lyophilisation. *18th LACCEI International Multi-Conference for Engineering, Education, and Technology*, 5p.
- [21] Sangeetha, M.; Rajendran, S.; Muthumegala, T.S.; Krishnaveni, A. (2011). Green corrosion inhibitors - An Overview. *Zaštita Materijala*. 52 (1), 3-19.
- [22] Bilurbina Alter L.; Liesa Mestres F.; Iribarren Laco J. I. (2003). *Corrosión y Protección*, ediciones UPC. Barcelona, 273p.