

INHIBIDOR ANTICORROSIVO ECO-AMIGABLE PARA RECUBRIMIENTOS ACUOSAS PROTECTORAS DEL ACERO: *Ylex paraguariensis* (YERBA MATE)

ECO-FRIENDLY ANTICORROSIVE INHIBITOR FOR WATER BASED COATINGS TO PROTECT STEEL: *Ylex paraguariensis* (YERBA MATE)

Sol Roselli^{1,2}, Sofía Bogdan^{1,2}, Cecilia Deyá^{1,3}, Roberto Romagnoli^{1,4}

(1) CIDEPINT (Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas) CONICET-CIPBA

Av. 52 entre 121 y 122, (B1900AYB) La Plata - Argentina

(2) Becaria CONICET; (3) Investigadora CONICET y docente Facultad de Ingeniería, UNLP; (4) Investigador CONICET y docente Facultad de Ciencias Exactas, UNLP

(e-mail: c.deya@cidepint.gov.ar)

Recibido: 30/12/2015 - Evaluado: 19/02/2016 - Aceptado: 22/03/2016

RESUMEN

En este trabajo fue evaluado la capacidad anticorrosiva de extractos de la yerba mate (*Ilex paraguariensis*) sobre el acero SAE 1010, a fin de ser incorporado en una pintura anticorrosiva. El extracto acuoso se obtuvo a partir de la mezcla de hojas y palos de yerba mate de dos marcas comerciales. Los ensayos preliminares se realizaron mediante técnicas electroquímicas, microscopía electrónica de barrido y análisis de energía dispersiva de rayos X, demostrando que la incorporación de los extractos contribuye a la disminución de la velocidad de corrosión del acero generando películas protectoras sobre su superficie. En base a estos resultados se formuló una pintura de base acuosa que fue evaluada mediante ensayos de envejecimiento acelerado (cámaras de niebla salina y de humedad) y técnicas electroquímicas (potencial de corrosión y resistencia iónica). Se concluye que los extractos reducen la velocidad de corrosión y que es posible incorporarlos a una pintura anticorrosiva con resultados prometedores.

ABSTRACT

In this paper the anticorrosive capacity of *Ilex paraguariensis* (yerba mate) extract on SAE 1010 steel, was evaluated, in order to be incorporated in an anticorrosive paint. The aqueous extract was obtained from the mixture of leaves and sticks mate two trademarks. Preliminary assays were performed using electrochemical techniques, scanning electron microscopy and energy dispersive x-ray analysis. The results showed that the incorporation of the extracts contribute to diminish steel corrosion rate forming protective films on the surface. Based on these results, a water-based paint was formulated, prepared and evaluated employing accelerated tests (salt spray and humidity chambers) and electrochemical techniques (corrosion potential and ionic resistance). It's concluded that the extract diminished corrosion rate and that it is possible to incorporate them in an anticorrosive paint with promising results.

Palabras clave: *Ilex paraguariensis*, electroquímica, corrosión, pintura

Keywords: *Ilex paraguariensis*, electrochemistry, corrosion, coatings

INTRODUCCIÓN

La corrosión es un proceso de deterioro de los metales que ocasiona pérdidas económicas y riesgos para las personas que circundan las estructuras dañadas. Uno de los métodos más utilizados para su protección es el uso de pinturas que incluyen pigmentos anticorrosivos en su formulación. Entre estos pigmentos, el más utilizado es el fosfato de cinc (que reemplazó hace unos 20 años al cromato de cinc), pero el anión cuando está presente en efluentes causa eutroficación de lagos y lagunas [Odum, 1972] mientras que el catión está siendo cuestionado por su toxicidad [Han *et al.*, 2008]. Es por ello que en la actualidad, hay un gran interés por encontrar inhibidores de la corrosión que sean capaces de reemplazar a los tradicionales (cromatos y fosfatos) para reducir riesgos medioambientales y en la salud. En este sentido, los extractos derivados de plantas son una alternativa muy interesante dado que son un recurso económico, renovable y seguro para el medioambiente (Kesavan *et al.*, 2012; Abdullah Dar, 2011, Raja & Sethuraman, 2008a). Los extractos de *Musa paradisiaca* (banana), *Coffea arabic* y *Coffea canephora* (café) y *Piper nigrum* (pimienta negra), [Ji *et al.*, 2015; Vasconcellos Torres *et al.*, 2011; Raja & Sethuraman 2008b], entre otros, fueron ensayados en medio ácidos como inhibidores solubles de la corrosión del acero. Derna *et al.* (2014), ensayaron el extracto acuoso de la *Ilex paraguariensis* (yerba mate) como inhibidor de la corrosión del aluminio y del cobre inmersos en solución de cloruro de sodio.

La yerba mate (*Ilex paraguariensis*) es una planta arbórea ampliamente cultivada en las zonas sub-tropicales y templadas de Argentina, especialmente en la provincia de Misiones. Se han reportado gran cantidad de compuestos presentes en el extracto acuoso como alcaloides, flavonoides, vitaminas, taninos, ácidos caféicos, entre otros (Bracesco *et al.*, 2011). Muchos de estos compuestos pueden actuar como inhibidores orgánicos de la corrosión (Kesavan *et al.*, 2012).

El objetivo de este trabajo fue evaluar el extracto acuoso de yerba mate (*Ilex paraguariensis*) como inhibidor de la corrosión del acero SAE 1010 en solución de NaCl. Los ensayos preliminares realizados demostraron que los extractos reducen la velocidad de corrosión del acero generando películas protectoras sobre su superficie. Ello condujo a formular una pintura de base acuosa que fue evaluada mediante ensayos de envejecimiento acelerado y técnicas electroquímicas. Los resultados de los ensayos con las pinturas fueron promisorios y justifican futuros trabajos en el tema.

METODOLOGÍA

Obtención de los extractos de yerba mate

Para obtener los extractos se utilizaron dos marcas comerciales de yerba mate procedentes de la provincia de Misiones, se los identificó como extractos de yerba mate 1 y 2.

En primer lugar, se colocaron 25 g de yerba mate en un recipiente con agua destilada a temperatura ambiente (25 °C), y se dejaron macerar durante 10 minutos (Derna *et al.*, 2014). Luego, por medio de una bomba de succión, se realizó vacío de forma tal de filtrar el sobrenadante mediante un kitasato. Este procedimiento se repitió con distintos volúmenes sucesivos de agua destilada: 40 ml, 60 ml y 80 ml. Finalmente se centrifugó la solución obtenida, descartando el sólido y guardando el extracto a 4°C hasta su posterior utilización.

Estudio de la capacidad inhibidora de los extractos

La capacidad inhibidora de los extractos obtenidos fue evaluada mediante técnicas electroquímicas. Se obtuvo la velocidad de corrosión (I_c) del acero inmerso en el electrolito (NaCl 0,05 M), sin y con distintas concentraciones de solución de extracto (3,3, 6,6 y 10 % v/v), por el método de la resistencia a la polarización (con compensación de caída óhmica). Un electrodo de calomel saturado (ECS) y un electrodo de platino fueron usados como electrodo de referencia y contraelectrodo, respectivamente. La amplitud del barrido fue $\pm 0,020$ V

con respecto al potencial a circuito abierto y la velocidad de barrido de 0,117 mV/s. El área expuesta fue de 0,28 cm². Las medidas fueron realizadas luego de 2 y 24 h de inmersión con un potenciostato/galvanostato PAR modelo 273A.

El potencial de corrosión fue medido en función del tiempo respecto al ECS con un potenciostato/galvanostato Gamry Interface 1000. El electrolito soporte utilizado fue NaCl 0,05 M. Las medidas fueron realizadas durante 4 h y luego de 24 horas en solución 6,6 %v/v debido a que fue la que arrojó los mejores resultados en el ensayo anterior. Los resultados obtenidos en estos ensayos se compararon a los de un blanco: sustrato de acero inmerso en solución de NaCl 0,05 M. Luego de 24 h de inmersión en el electrolito, los paneles ensayados fueron observados mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y la composición del film protector formado fue determinada mediante análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX).

Formulación, preparación y aplicación de las pinturas

Las pinturas anticorrosivas fueron preparadas en dispersora de alta velocidad. Se formularon con una resina epoxídica de dos componentes: una emulsión basada en una mezcla de bisfenol A y F con contenido de sólidos de 100 %p/p y el agente de curado, una poliamidoamina modificada en agua con un contenido de sólidos del 50 %p/p. En la Tabla 1 se presenta la formulación de la pintura utilizada como control (blanco) y la de las pinturas elaboradas con extracto de yerba mate 2 como agente anticorrosivo con dos solventes de dilución distintos: agua destilada, y una mezcla xileno/etanol, que se designaron como pinturas 1 y 2 respectivamente. En primer lugar, se preparó el componente A de la pintura. Para ello se agregó antiespuma al agente de curado para, luego, añadir el extracto de yerba mate y completar la formulación pigmentaria con barita, dióxido de titanio, talco y mica. Por otro lado, se preparó el componente B, consistiendo en una dispersión de resina, extracto 2 y agente antiespuma. Las pautas para la formulación de las pinturas anticorrosivas figuran en la literatura especializada sobre el tema (Gerhard & Bittner, 1986; Bittner, 1989). Previo a la aplicación de las pinturas sobre el sustrato, se unificaron los componentes A y B preparados, en una relación A/B=2,5. Se probaron dos solventes de dilución distintos: agua destilada (pintura 1) y una mezcla de xileno/ etanol en relación 1:1 (pintura 2), hasta ajustar la viscosidad a un valor aproximado 80-100UK. El blanco fue preparado utilizando como solvente agua destilada en los componentes A y B.

Las pinturas formuladas se aplicaron con pincel sobre paneles de acero SAE 1010 (15,0 x 7,5 x 0,2 cm), arenado hasta un grado Sa 2 ½ (norma SIS 05 59 00, rugosidad superficial de 20 ± 2 µm), y desengrasados con tolueno. El espesor final de película seca fue de 80 ± 10 µm. Los paneles pintados fueron mantenidos durante 14 días en ambiente de laboratorio (20 ± 2 °C y 65 % de humedad relativa) antes de ser ensayados.

Tabla 1: Composición del componente A y B (% en peso) de las pinturas y del solvente de dilución respecto al peso de pintura total.

Componente A	Blanco	1	2
Agente de curado	38,7	38,7	38,7
Antiespuma	0,3	0,3	0,3
Extracto yerba mate	---	15,5	15,5
Agua destilada	15,5	---	---
Regulador de pH	1,3	1,3	1,3
Sulfato de bario	10,6	10,6	10,6
Dióxido de titanio	14,8	14,8	14,8
Talco	9,6	9,6	9,6
Mica	9,2	9,2	9,2

Componente B	Blanco	1	2
Resina (1:1)	81,2	81,2	81,2
Extracto yerba mate	---	18,2	18,2
Agua destilada	18,2	---	---
Antiespuma	0,6	0,6	0,6

Solvente de dilución		1	2
	---	3,4	1,4

Evaluación de los recubrimientos: ensayos de envejecimiento acelerado y ensayos electroquímicos

Un conjunto de tres paneles pintados, por cada pintura formulada, se colocó en la cámara de niebla salina (ASTM B117) a fin de evaluar el grado de oxidación (ASTM D 610) y el de avance de la corrosión en presencia de una falla (ASTM D1654). Para esto último se realizó un corte en cruz con un cortante de forma tal de atravesar el recubrimiento y dejar expuesto el metal desnudo.

Otro conjunto de paneles pintados fue colocado en la cámara de humedad (ASTM D2247) de modo de evaluar el grado de ampollado (ASTM D714).

La celda para llevar a cabo los ensayos electroquímicos fue construida delimitando un área circular de 3 cm² mediante un tubo de acrílico sobre la superficie pintada y llenándolo con solución 0,5M de NaCl, como electrolito soporte.

La resistencia iónica entre el sustrato de acero pintado y un electrodo de platino fue medida con un conductímetro ATI Orion Modelo 170 usando como electrolito soporte NaCl 0,5 M, a una frecuencia de 1000 Hz. El potencial de corrosión fue monitoreado frente a un ECS con un voltímetro de alta impedancia de entrada.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Capacidad inhibidora de los extractos

En la Tabla 2 se observa que la velocidad de corrosión (I_c) disminuyó a las 2 h de iniciados los ensayos y que esta tendencia se mantuvo luego de 24 h de ensayo. El incremento de la concentración de extracto no introdujo variaciones significativas en la I_c como así tampoco el cambio de extracto. Los valores más bajos de velocidad de corrosión se registraron para el extracto 1 en una concentración de 6,6 %v/v, reduciendo la I_c en dos órdenes de magnitud respecto al blanco, a las 24 h de inmersión. Los pH medidos en ambas soluciones fueron similares: 5,37, mientras que en el blanco fue de 6,80.

Tabla 2: Velocidad de corrosión de muestras inmersas en soluciones de distinta concentración de solución de extracto de yerba mate en NaCl 0,05 M.

		EXTRACTO YERBA MATE 1							
		Blanco		3,3 %v/v		6,6 %v/v		10,0 %v/v	
		2h	24h	2h	24h	2h	24h	2h	24h
I_c	/ $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	45,1	89,0	11,6	5,5	7,7	0,8	16,9	5,9
		EXTRACTO YERBA MATE 2							
		Blanco		3,3 %v/v		6,6 %v/v		10%v/v	
		2h	24h	2h	24h	2h	24h	2h	24h
I_c	/ $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	45,1	89,0	12,6	5,4	6,8	4,8	7,3	4,6

La Figura 1 muestra que, en ambos casos, el potencial de corrosión (E_c) fue desplazado hacia valores más negativos, partiendo de -0,35 V y -0,45 V para el extracto 1 y 2, respectivamente. Las curvas de potencial que se obtuvieron en ambos casos son muy similares. A las 24 h el E_c medido en los sustratos inmersos en las suspensiones con extractos fueron iguales: -0,728 V, mientras que para el blanco se registró el valor de -0,642 V. Aunque los valores registrados del E_c indicarían que el sustrato se está corroyendo en todos los casos en este intervalo de tiempo, ocurre a velocidades más bajas si la suspensión en que se encuentra inmerso contiene extracto de yerba mate.

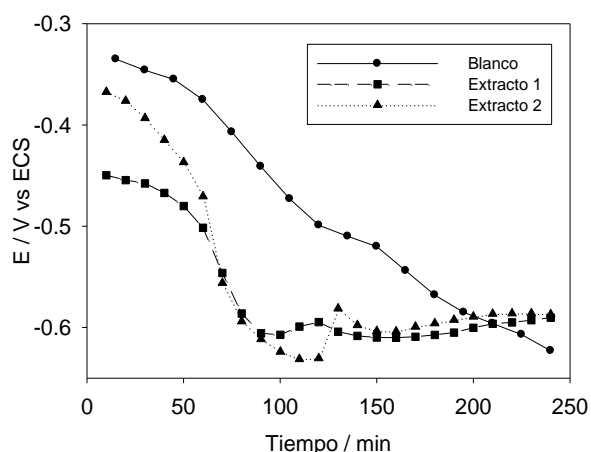


Fig. 1: Potencial de corrosión del acero SAE 1010 en los extractos de yerba mate

Microscopía de barrido electrónico

En la Figura 2 se observan las micrografías electrónicas de barrido de paneles de acero luego de 24 h de inmersión en la solución sin inhibidor y en soluciones que contienen los extractos. La superficie del sustrato sumergido en una solución sin inhibidor estaba recubierta con una película porosa. Sin embargo, al incorporar extracto de yerba mate a la suspensión se pudo observar la formación de una película base homogénea de bajo espesor dado que se visualizaron las rayas del pulido y la aparición de algunos "pits". El análisis EDX sobre toda la superficie del panel de acero reveló la presencia de hierro y de oxígeno, en todos los casos. Esto indica que la presencia del extracto favorece la formación de una película protectora de óxido que disminuye la velocidad de corrosión del acero.

La película de óxidos formada así como la modificación del potencial de corrosión pueden estar relacionados con la interacción entre los óxidos presentes en el sustrato y los taninos derivados del ácido gálico que forman parte de los extractos acuosos de la yerba mate (Brascresco *et al.*, 2011; Favre & Landolt, 1993).

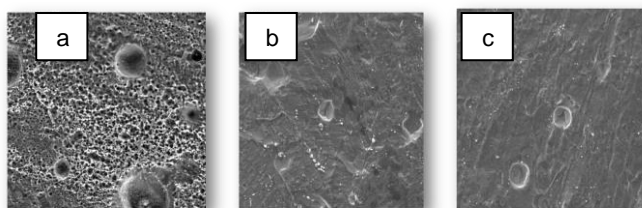


Fig. 2: Micrografía electrónica de barrido sobre un panel de acero inmerso 24 h en: a) 0,05 M de NaCl, b) 0,05 M de NaCl y extracto de yerba mate 1 al 6,6 %v/v, c) 0,05 M de NaCl y extracto de yerba mate 2 al 6,6 %v/v.

Evaluación de los recubrimientos

Ensayos acelerados

Ninguno de los paneles pintados presentó corrosión durante el ensayo en cámara de niebla salina. El grado de avance de la corrosión en la zona de falla fue superior en el caso de las pinturas con extracto que en el caso del blanco (Tabla 3).

Tabla 3: ^aGrado de avance de corrosión en una falla (ASTM D1654) en paneles pintados expuestos en cámara de niebla salina (ASTM B 117) y ^bgrado de ampollado (ASTM D714) en paneles expuestos en cámara de humedad (ASTM D2247).

Pinturas	Niebla Salina			Humedad		
	96h	168h	744h	96h	168h	744h
	G ^a	G ^a	G ^a	B ^b	B ^b	B ^b
Blanco	10	10	10	8MD	8MD	8D
1	10	9	8	8MD	8D	4D
2	10	9	9	8F	8MD	6MD

^a Avance de corrosión en una falla (mm)	0	0-0,5	0,5-1
Nro. asignado	10	9	8

Frecuencia	^b Grado de ampollado			
	Denso (D)	Medio Denso (MD)	Medio (M)	Escaso (F)
Tamaño	10	8	6, 4	2
Comentarios	Sin ampollas	Pequeñas ampollas fácilmente visualizadas	Tamaños progresivamente mayores	

En la cámara de humedad, la pintura 2 presentó mejor comportamiento que la pintura 1, aunque el comportamiento no fue superior al del blanco. Sin embargo, las diferencias son poco significativas.

En concordancia con los resultados obtenidos en el ensayo de resistencia al flujo de iones, la barrera que ofrece la película mejora al utilizar la mezcla xileno/etanol como co-solvente, al mejorar, posiblemente, la coalescencia de la resina y el mojado de los pigmentos (Bielman *et al.*, 2000).

Ensayos electroquímicos

Tanto la pintura 1 como la 2, presentaron cierto efecto barrera luego de un día de exposición, $R_i > 2 \text{ M}\Omega$ (Fig. 3); se considera que el efecto barrera total es alcanzado cuando $R_i > 100 \text{ M}\Omega$ (Szauer, 1982). Este último caso no se observó en ninguna de las pinturas. Las dos pinturas que contenían extracto de yerba mate presentaron un mayor efecto barrera con respecto al blanco, siendo mayor el de la pintura 2, con valores de R_i cercanos a los $5 \text{ M}\Omega$, durante todo el ensayo.

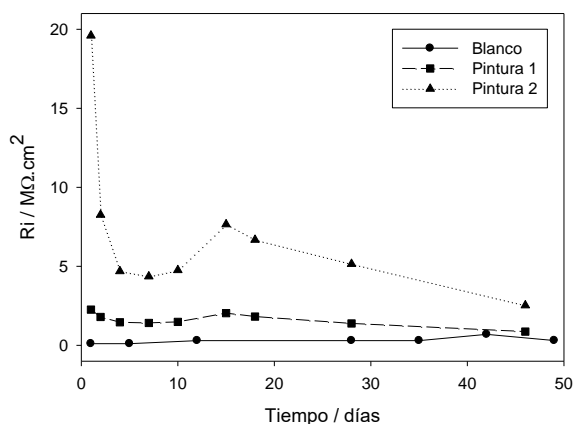


Fig. 3: Resistencia iónica de paneles pintados en función del tiempo de exposición en NaCl 0,5 M

El potencial de corrosión (Fig. 4) del acero con las pinturas con extracto de yerba mate fue desplazado hacia valores más positivos que el del blanco durante todo el período de evaluación, siendo el comportamiento de las pinturas con extracto de yerba mate, muy similar.

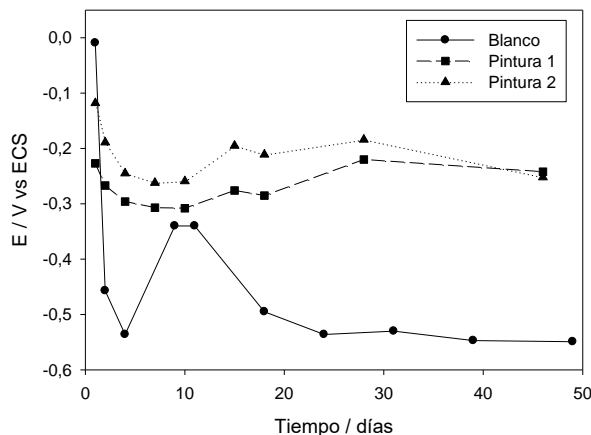


Fig. 4: Potencial de corrosión de paneles pintados en función del tiempo de exposición en NaCl 0,5M.

CONCLUSIONES

Los extractos acuosos de yerba mate reducen la velocidad de corrosión del acero. Este hecho los habilita para funcionar como inhibidores de la corrosión en solución acuosa y para ser incorporados como aditivos en pinturas anticorrosivas.

Cuando se los incorpora en recubrimientos anticorrosivos se observó que no existieron diferencias significativas entre el empleado como control y los que contenían el extracto de yerba mate. Sin embargo, los ensayos electroquímicos demostraron que la resistencia iónica aumenta y el potencial de corrosión se desplaza hacia valores más positivos con respecto al blanco y en función del tiempo de inmersión. Este aspecto justifica una investigación futura sobre la utilización de este extracto en el campo de la tecnología de pinturas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a: CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas); CIC (Comisión de Investigaciones Científicas de la Pcia de Buenos Aires); y UNLP (Universidad Nacional de La Plata) por el financiamiento de esta investigación.

REFERENCIAS

1. Abdullah Dar, M. (2011). A review: plant extracts and oils as corrosion inhibitors in aggressive media. *Industrial Lubrication and Tribology*, 63 (4), 227-233.
2. Bieleman, J., Heilen, W., Silber, S., Ortelt, M. & Scholz, W. (2000). *Surface-active agents*. En J. Bieleman (ed.) Additives for Coating (pp. 180-199). Delden, Países Bajos.
3. Bracesco, N., Sanchez, A.G., Contreras, V., Menini, T. & Gugliucci, A. (2011). Recent advances on *Ilex paraguariensis* research: Minireview. *Journal of Ethnopharmacology*, 136, 378-384.

4. Bittner A. (1989). Advanced phosphate anticorrosive pigments for compliant primers. *J. of Coatings Technology*, 61 (777) 14-18.
5. Derna, A.M., Gassa, L.M. & Ares, A.E. (2014). Extracto acuoso de la yerba mate (*Ilex paraguariensis*) como inhibidor de la corrosión del cobre y el aluminio en soluciones cloruradas. Resultados preliminares. Proceeding SAM-CONAMET/IBEROMAT/MATERIA (trabajo 4335) Santa Fe, 21 - 24 de octubre de 2014.
6. Favre, M. & Landolt, D. (1993). The influence of gallic acid on the reduction of rust on painted steel surfaces. *Corrosion Science*, 34 (9), 1481-1494.
7. Gerhard, A. & Bittner, A. (1986). Second generation phosphate anticorrosive pigments. Formulating rules for full replacement of new anticorrosive pigments. *J. of Coatings Technology*, 58 (740) 59-65.
8. Han T., Han Y-S., Park C.Y., Jun Y. S., Kwon M. J., Kang S-H., *et al.* (2008). Spore release by the green alga *Ulva*: A quantitative assay to evaluate aquatic toxicants. *Environmental Pollution*, 153, 699-705.
9. 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.
10. Kesavan, D., Gopiraman, M. & Sulochana, N. (2012). Green Inhibitors for Corrosion of Metals: A Review. *Chem Sci. Rev. Lett.*, 1 (1), 1-8.
11. Odum, E.P. (1972). *Ecología*. 3ra ed. México D.F: Editorial Interamericana, pp. 117-118.
12. Raja, P.B. & Sethuraman, M.G. (2008a). Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media — A review. *Materials Letters*, 62, 113-116.
13. Raja, P.B. & Sethuraman, M.G. (2008b). Inhibitive effect of black pepper extract on the sulphuric acid corrosion of mild steel. *Materials Letters*, 62, 2977-2979.
14. Szauer, T. (1982). Electrical and electrochemical resistances for the evaluation of protective nonmetallic coatings. *Progr. Org. Coat.*, 10, 157-170.
15. Vasconcelos Torres, V., Salgado Amado, R., Faia de Sá, C., Lopez Fernandez, T., da Silva Riehl, C.A., Guedes Torres, A., *et al.* (2011). Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution. *Corrosion Science* 53, 2385-2392.