

EFFECTO DE EXTRACTOS DE ORÉGANO Y YERBA MATE SOBRE LA SUPERFICIE DEL ACERO ADN 420

N Delbianco^{1,2}, C Priano², M Pérez³ y NF Ortega^{2,4}

¹ Becaria CONICET, UNS, Dep. Ing., UNS-CIC, B. Blanca, delbianconati@gmail.com

² Instituto de Ingeniería, Dep. Ingeniería, UNS-CIC, B. Blanca, cpriano@uns.edu.ar

³ Dep. Química, INQUISUR, UNS-CONICET, B. Blanca, mperez@criba.edu.ar

⁴ Comisión de Investigaciones Científicas de la Prov. de Buenos Aires, nfortega@criba.edu.ar

RESUMEN

Una de las soluciones al proceso corrosivo de las armaduras del hormigón es el empleo de inhibidores de corrosión inorgánicos, pero son dañinos para el ambiente, siendo una alternativa el uso de extractos vegetales. En este trabajo, se evaluó el efecto de extractos acuosos sobre la superficie de acero ADN 420, sumergidas en solución salina al 3,5 % de NaCl, con y sin la incorporación de extractos de orégano y yerba mate. Para ello, se empleó la técnica de Difracción de Rayos X, obteniéndose diagramas sobre la superficie de las barras de acero en concordancia con un trabajo previo. Estos resultados afirman que sólo la muestra sin extractos presentó óxidos de hierro, mientras que no se detectó la formación de dichos óxidos, con la incorporación de los extractos a la solución salina. Los extractos inhibieron la corrosión del acero ADN 420, expuesto a una solución salina en el tiempo de exposición estudiado.

Palabras claves: corrosión, inhibidores orgánicos, hormigón.

INTRODUCCIÓN

La importancia de los temas relacionados con la corrosión de los metales, se basa, principalmente, en tres razones: seguridad, conservación de recursos y económicas [1]. Esta patología pone en riesgo la seguridad, ya que disminuye la resistencia mecánica de las estructuras afectadas. Además, se reduce ampliamente su vida útil, lo que implica un gasto mayor de recursos para reparar o realizar una nueva estructura. Por último, el impacto económico relacionado con esta patología es importante y está relacionado con el punto anterior. Los efectos de la corrosión pueden ser mitigados gracias a buenas prácticas de construcción, junto con la utilización de productos que ayuden a disminuir la velocidad del proceso.

Una de las soluciones a este problema puede ser el uso de inhibidores de corrosión. Éstos son sustancias químicas que, agregadas en concentraciones bajas a un ambiente, reducen efectivamente la velocidad de corrosión de los elementos que protegen [1]. A principios de los '70, se comenzaron a utilizar los inhibidores inorgánicos, con muy buenos resultados, en cuanto a su acción de reducir la velocidad de la corrosión. Sin embargo, se confirmó luego que éstos son tóxicos, tanto para el ambiente como para las personas, por ello, su uso ha sido limitado. Una alternativa interesante es el uso de inhibidores vegetales, que son no tóxicos (también llamados ecológicos o verdes). Su uso ha cobrado relevancia, ya que se considera que causan un daño mínimo o nulo al medio ambiente, presentan una disponibilidad inmediata y se obtienen de fuentes renovables. Por ello, estos inhibidores

orgánicos han sido objetivo de numerosos estudios en los últimos años. Los extractos de banana [2], café [3] y pimienta negra [4], entre otros [5, 6], fueron ensayados en medios ácidos como inhibidores solubles de la corrosión del acero. Otros estudios demuestran que el gel natural extraído de las hojas de Aloe Vera, resulta efectivo para inhibir la corrosión del acero [7]. Además, esta planta y *Azadirachta Indica* (Neem) fueron estudiadas como inhibidores de corrosión de armaduras de hormigón armado, donde se obtuvieron muy buenos resultados [8].

Un caso particular de protección lo constituye la yerba mate (*Ilex paraguariensis*). Se han reportado gran cantidad de compuestos antioxidantes presentes en el extracto acuoso de esta planta [9], que 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 [10] y del acero SAE 1010 [11]. 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. Por otra parte, ha sido informado que los extractos acuosos de orégano (*Origanum vulgare*) presentan una importante actividad antioxidante *in vitro* [12] y también pueden ser utilizados como inhibidores en los procesos de corrosión del acero, de bajo contenido de carbono [13].

Este trabajo es parte de un plan de tesis doctoral en el que se analizan extractos de orégano y de yerba mate como inhibidores de corrosión de las armaduras. El objetivo de este estudio, en particular, es comprobar las propiedades inhibitorias de dichos extractos, mediante un ensayo de exposición de un acero de construcción a un ambiente agresivo con y sin la incorporación del extracto. Se analizó *in situ* la capa adherida a la superficie del acero luego de un mes de exposición a una solución salina, complementando un trabajo previo [14].

MATERIALES Y MÉTODOS

Acero

El acero ensayado es una barra con un diámetro de 16 mm, acero tipo ADN 420, utilizado habitualmente como armadura en la construcción. Se cortaron 4 muestras de 1 cm de espesor y se lijó las caras cortadas con el fin de lograr una superficie perfectamente plana. En la Figura 1 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, dónde se realizó el experimento.



Figura 1: Muestras de acero antes (izquierda) y después (derecha) de ser pulidas.

Extractos acuosos liofilizados de origen vegetal

Se prepararon extractos liofilizados de orégano (*Origanum vulgare*) y yerba mate (*Ilex paraguariensis*), ambos de origen comercial (Figura 2). La extracción se realizó a partir de mezclas de material vegetal seco y agua. 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, centrifugado y finalmente, liofilizado para una mejor conservación.



Figura 2: Extractos liofilizados de yerba mate (izquierda) y orégano (derecha).

Proceso de exposición

Tres probetas de acero fueron sumergidas en una solución de NaCl al 3,5 % sin la incorporación de extractos (Muestra A), con extracto de yerba mate (Muestra B) y con extracto de orégano (Muestra C), incorporados al 1 % (p/v).

Las muestras de acero se mantuvieron sumergidas en cada una de las soluciones y a temperatura de laboratorio, por un período de un mes. La probeta restante se conservó como muestra de referencia sin exposición.



Figura 3: Solución de NaCl (3,5 %) sin extracto (izquierda), con extracto de yerba mate (centro) y con extracto de orégano (derecha).

Difracción de Rayos X (DRX)

Concluido el período de exposición, se retiraron las probetas de acero de la solución y se procedió a secarlas a estufa a una temperatura aproximada de 60°C, para luego analizar *in situ* los productos presentes en su superficie, mediante DRX. Para ello, 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. 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 kV y una corriente de I=40 mA. Los datos experimentales fueron colectados utilizando un modo continuo de medición, con una velocidad de 3.3524 °/min para el rango $10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$.



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

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Proceso de exposición

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 comenzó a precipitar (Figura 5 izquierda). Luego de unas pocas horas de exposición, se observó que los compuestos generados en la reacción tiñen completamente la solución (Figura 5 derecha). Esta reacción descrita sucede tanto con la solución que tiene incorporado el extracto de orégano, como la que tiene el extracto de yerba mate.

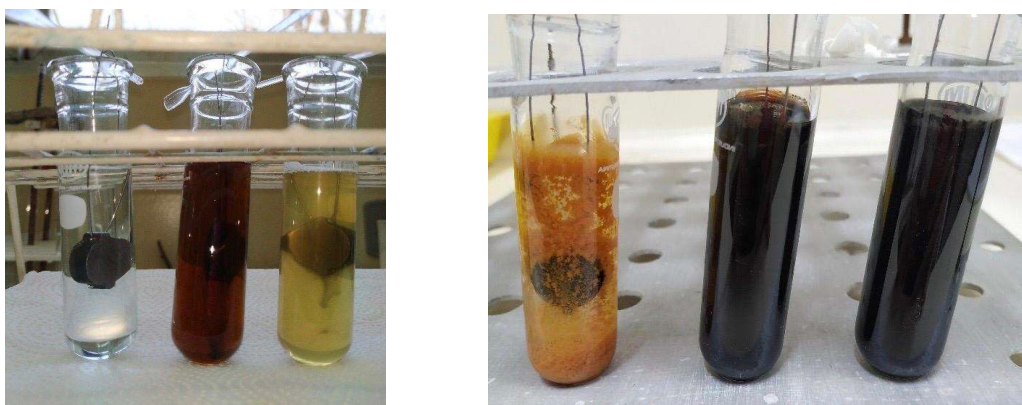


Figura 5: Probetas al inicio (izquierda) y al final (derecha) de la exposición. (A): Solución de NaCl sin extracto, (B): con extracto de yerba mate y (C): con extracto de orégano.

El comportamiento de las muestras expuestas a la solución, con la incorporación de los extractos (muestras B y C) contrasta con lo observado en la muestra A. En esta última, se registró el habitual proceso de corrosión del acero, cuando está expuesto a una solución salina.

Análisis por Difracción de Rayos X

Por medio de la técnica de difracción de Rayos X, se evaluaron los productos presentes en la superficie del acero. Primero, se analizó la muestra de referencia sin exposición, habiéndose detectado sólo los picos del hierro (Fe) (Figura 6).

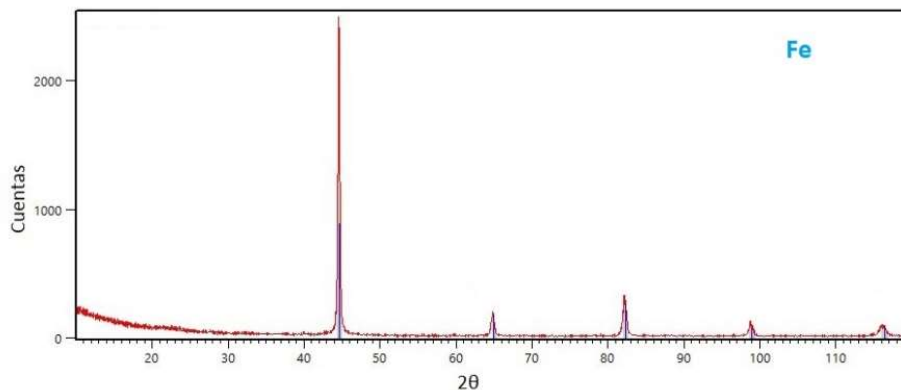


Figura 6: Difractograma del acero antes de la exposición, muestra de referencia.

La Figura 7 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.

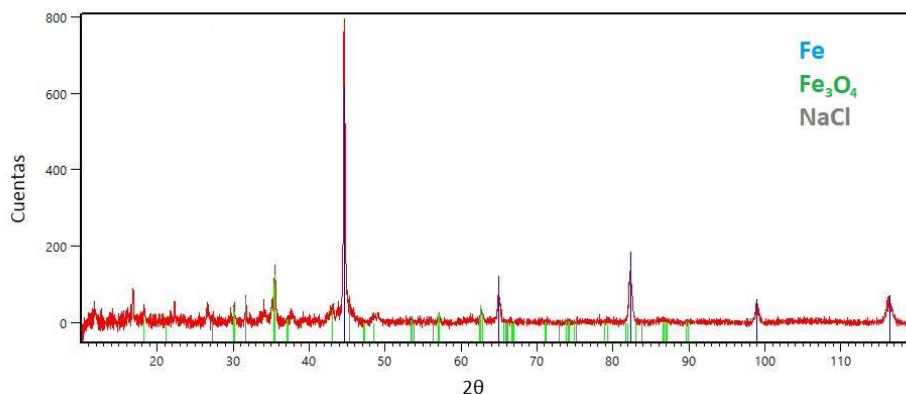


Figura 7: Difractograma del acero luego de la exposición (Muestra A)

En la Figura 8 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 hierro (Fe) y a diferencia del caso anterior, no se detecta la presencia de magnetita (Fe_3O_4). 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 9).

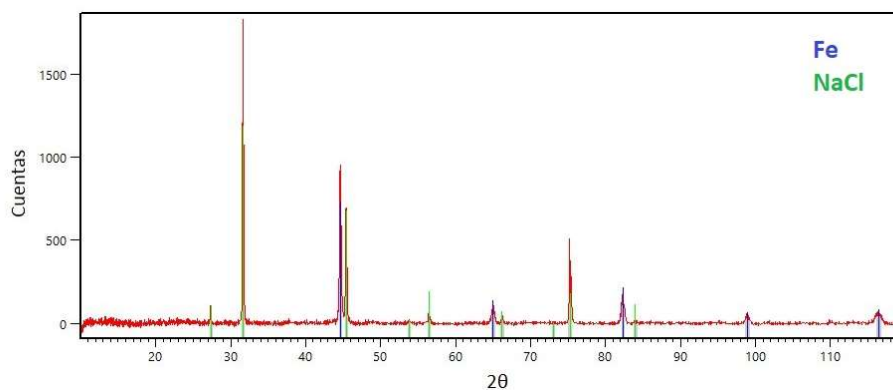


Figura 8: Difractograma del acero luego de la exposición con extracto de yerba mate en la solución salina (Muestra B).

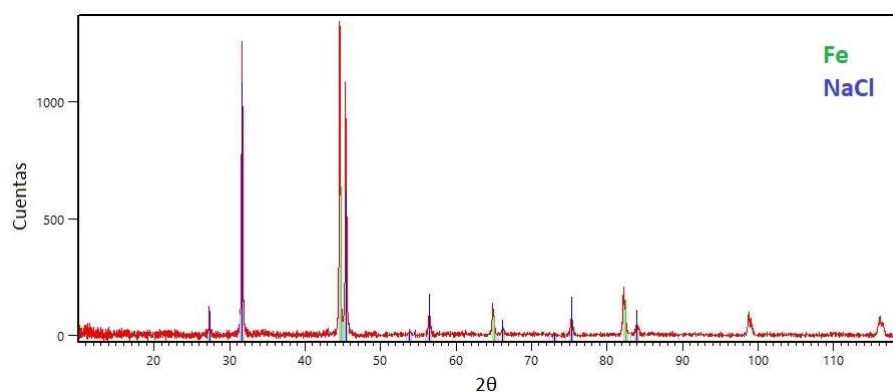


Figura 9: Difractograma del acero luego de la exposición a una solución salina, con extracto de orégano (Muestra C).

Estos resultados de DRX de los productos generados sobre la superficie del acero ADN 420 analizados *in situ* están en total concordancia con los obtenidos en un trabajo previo. En dicho trabajo se demostró la ausencia de óxidos en el precipitado (*ex situ*), luego de la exposición de barras de acero a una solución salina que contenía los extractos naturales utilizados en el presente trabajo. Además, se midió el potencial a circuito abierto (PCA) del acero sumergido en dichas soluciones durante una hora (Figura 10) [14].

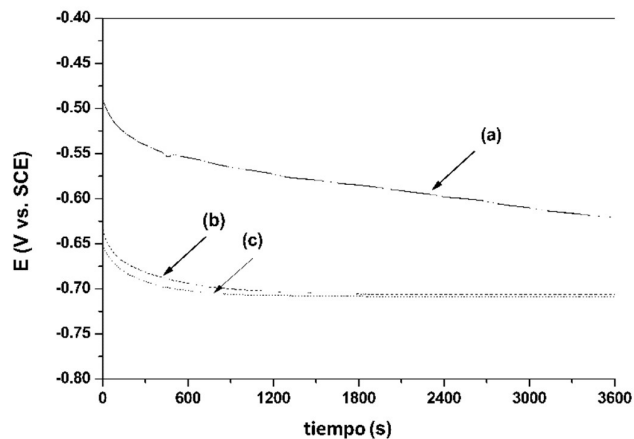


Figura 10: Gráfico PCA vs tiempo [14].

En el gráfico anterior se observa el efecto que produjeron ambos extractos (curvas b y c) al desplazar el potencial de corrosión hacia potenciales más negativos, con respecto a la muestra (a), donde el hierro entra en zona de inmunidad, tal como se observa en el diagrama de Pourbaix [15]. Este resultado refuerza la idea del efecto inhibitorio de ambos extractos.

Complementariamente, en el presente trabajo se observó al microscopio la capa generada sobre la superficie de las probetas expuestas a la solución salina. En la muestra A se apreció el color rojizo (Figura 11 a) mientras que en las muestras B y C se generó una capa de color azul intenso o negro (Figura 11 b y c).

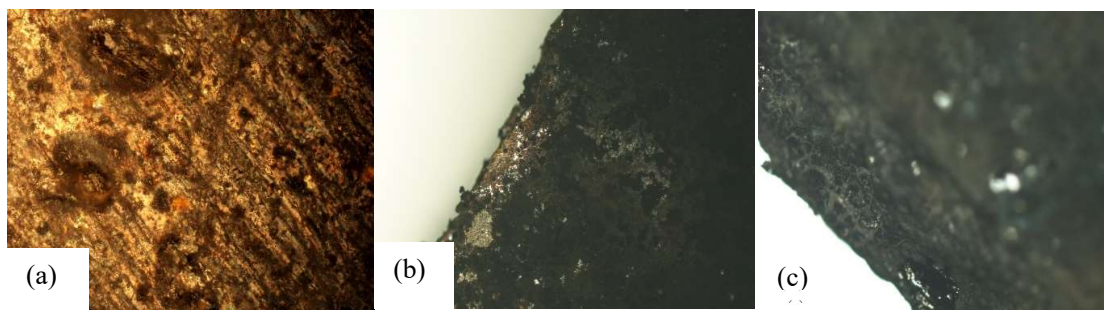


Figura 11: Productos generados sobre la superficie de las probetas (500X), (a): muestra A sin extractos, (b): muestra B con extracto de yerba mate y (c) muestra C con extracto de orégano.

Los extractos vegetales contienen una amplia variedad de compuestos orgánicos. La mayoría de ellos contienen heteroátomos como P, N, S, O. Estos átomos se combinan con los iones del metal, a través de sus electrones. Por lo tanto, se forman películas protectoras en la superficie del metal que previenen la corrosión [16]. El análisis de las mismas será objeto de estudios posteriores.

CONCLUSIONES

En este trabajo se expuso un acero ADN 420, por un período de un mes, a una solución salina. Cuando se incorporaron extractos vegetales de orégano y yerba mate al medio agresivo, se pudo observar la formación de una capa en la interfase metal-solución, que podría estar relacionada con la adsorción de los compuestos orgánicos de los extractos vegetales a la superficie del metal.

Los extractos de orégano y yerba mate presentaron un comportamiento propio de los inhibidores de corrosión, al prevenir la formación de óxidos sobre la superficie del acero ADN 420, en contacto con una solución salina, durante el tiempo de exposición estudiado. Este resultado complementa el obtenido en el trabajo anterior ya que, tanto en la superficie de la probeta como en el precipitado de la solución, no se detectó la presencia de óxidos al incorporar cada uno de los extractos vegetales al ambiente agresivo.

La siguiente etapa en el plan de tesis es evaluar el comportamiento de los extractos dentro de una matriz de hormigón armado. Por otro lado, resulta de interés realizar un análisis cualitativo de los compuestos generados por el contacto directo de los extractos con el acero, que podrían dar lugar a la película protectora formada en la superficie del mismo.

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] Revie RW, Uhlig HH, "Corrosion and corrosion control", Edición N°4, John Wiley & Sons, (2008), p. 490.
- [2] Ji G, Anjum S, Sundaram S, Prakash R, "Musa paradisica peel extract as green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution", Corrosion Science, vol. 90, (2015), 107–117.
- [3] Vasconcelos Torres V, Salgado Amado R, Faia de Sá C, Lopez Fernandez T, da Silva Riehl C, Guedes Torres A, "Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution", Corrosion Science, vol. 53, (2011), 2385-2392.
- [4] Raja P, Sethuraman M, "Inhibitive effect of black pepper extract on the sulphuric acid corrosion of mild steel", Materials Letters, vol. 62, (2008), 2977–2979.
- [5] Afidah AR, Rocca E, Steinmetz J, Kassim MJ, "Inhibitive action of mangrove tannins and phosphoric acid on pre-rusted steel via electrochemical methods", Corrosion Science, vol. 50, (2008), 1546–1550.
- [6] Abdel-Gaber AM, Khamis E, Abo-EIDahab H, Adeel S, "Inhibition of aluminium corrosion in alkaline solutions using natural compound", Materials, Chemistry and Physics, vol. 109, (2008), 297–305.
- [7] Herrera Hernández H, Franco Tronco M, Miranda Hernández J, Hernández Sánchez E, Espinoza Vázquez A, Fajardo G, "Gel de Aloe Vera como potencial inhibidor de la corrosión del acero de refuerzo estructural", Avances en Ciencias e Ingeniería, vol. 6, N° 3, (2015), 9-23.
- [8] Lisha C, Rajalingam M, George S, "Corrosion resistance of reinforced concrete with green corrosion inhibitors", International Journal of Engineering Science Invention Research & Development, vol. 3, N° 9, (2017), 687-691.
- [9] Bracesco N, Sanchez A, Contreras V, Menini T, Gugliucci A, "Recent advances on Ilex paraguariensis research: Minireview", Journal of Ethnopharmacology, vol.136, N° 3, (2011), 378-384.
- [10] Derna A, Méndez C, Gassa L, Ares A, "Green extract of mate tea as corrosion inhibitor of copper and aluminum", 3rd Pan American Materials Congress. The Minerals, Metals & Materials Series, (2017), 135-144.
- [11] Roselli S, Bogdan S, Deyá C, Romagnoli R, "Inhibidor anticorrosivo eco-amigable para recubrimientos acuosos protectoras del acero: Ylex paraguariensis (yerba mate)", Avances en Ciencias e Ingeniería, vol. 7, N°3, (2016), 65-72.
- [12] Pérez M, Banek S, Croci C, "Retention of antioxidant activity in gamma irradiated argentinian sage and oregano", Food Chemistry, vol. 126, (2011), 121-126.
- [13] Challouf H, Souissi N, Messaouda M, Abidi R, Madani A, "Origanum majorana Extracts as Mild Steel Corrosion Green Inhibitors in Aqueous Chloride Medium", Journal of Environmental Protection, vol. 7, (2016), 532-544.
- [14] Delbianco N, Pérez M, Flamini D, Priano C, Ortega NF, "Estudio de extracto de yerba mate y orégano como posibles inhibidores de corrosión del acero en el hormigón armado", IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental, (2019), 6 p.
- [15] Pourbaix M, "Atlas of the Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution", Pergamon Press (1966).
- [16] Sangeetha M, Rajendran S, Muthumegala TS, Krishnaveni A, "Green corrosion inhibitors-An Overview", Zaštita Materijala, vol. 52, N° 1, (2011), 3-19.