

Extractos de plantas: posible solución sustentable de la corrosión de estructuras

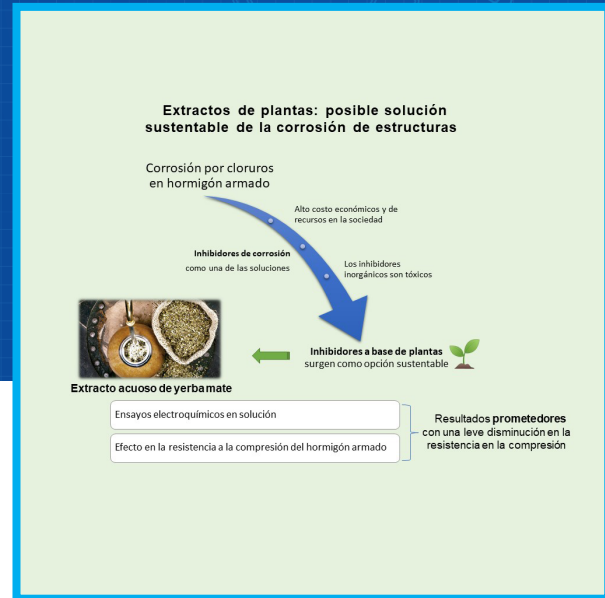
Natalia Delbianco^a, Rocío Peralta Ring^a, Carla Priano^a,
Mónica Pérez^b, Edgardo Fabián Irassar^c

a. Departamento de Ingeniería de la Universidad Nacional del Sur.

b. Departamento de Química-INQUISUR de la Universidad Nacional del Sur.

c. Facultad de Ingeniería – CIFICEN (UNCPBA-CIC-CONICET).

Contacto: natalia.delbianco@uns.edu.ar



RESUMEN

La acción de ciertos agentes en el ambiente causa una reducción en la vida en servicio del hormigón armado. La patología más frecuente es la corrosión de la armadura por cloruros que implica altos costos económicos y de recursos para asegurar la vida útil proyectada, lo cual compromete la sustentabilidad de la construcción. Una de las soluciones utilizadas son los inhibidores de corrosión inorgánicos, los cuales fueron prohibidos recientemente por ser tóxicos. En este contexto surgen los inhibidores a base de extractos de plantas como alternativa sustentable. En este trabajo, se analiza la respuesta del extracto acuoso de yerba mate sobre aceros expuestos a una solución agresiva. Además, se estudia su efecto en la resistencia a la compresión del hormigón. Los resultados de este inhibidor resultan prometedores como reemplazo de las tecnologías actuales, a pesar de haber registrado una leve reducción en el valor de resistencia a la compresión.

ABSTRACT

Certain agents present in the environment cause a reduction in the reinforced concrete service life. Corrosion of the rebar due to chlorides is frequent and involves high economic and resource costs to ensure the projected useful life, which compromises the construction sustainability. Inorganic corrosion inhibitors are one of the solutions, but they were recently banned as toxic. In this context, plant extracts inhibitors develop as a sustainable alternative. In this article, the response of the yerba mate aqueous extract added to steels exposed to an aggressive solution is analysed. In addition, its effect on the concrete compressive strength is studied. The results of this type of inhibitor are promising as a replacement for current technologies, despite a slight reduction in the value of compression resistance.

Palabras clave: corrosión, inhibidores, extracto vegetal, hormigón.

INTRODUCCIÓN

El hormigón es uno de los materiales más difundido en la industria de la construcción, debido a su versatilidad, resistencia, bajo costo de fabricación y mantenimiento. Está constituido por una mezcla de cemento, arena, piedra y agua. Además, si se trata de hormigón armado, se incluyen barras de acero que quedan embebidas en el hormigón. Sin embargo, estas estructuras pueden deteriorarse por la presencia de agentes agresivos en el ambiente en el que se encuentran emplazadas.

La corrosión de las armaduras es una de las formas más habituales de deterioro en hormigón armado. Ésta se trata de la interacción de un metal con el medio que lo rodea, lo que genera una alteración de sus propiedades tanto físicas como químicas. Los agentes agresivos pueden ser cloruros (corrosión por cloruros) o dióxido de carbono (carbonatación) que penetran en la estructura a través de los poros de la matriz. La corrosión genera la reducción de la sección transversal del hierro, el desprendimiento del recubrimiento del hormigón por la acción expansiva de los óxidos y la fragilización del acero, lo que se traduce en una menor vida útil de la estructura.

Debido al problema expuesto, el estudio de sistemas o sustancias capaces de retardar o impedir la corrosión del acero son de gran importancia, ya que los costos de reparación superan notablemente a los sistemas de prevención y las pérdidas económicas derivadas de las estructuras dañadas por corrosión han superado cifras alarmantes [1]. El uso de inhibidores de corrosión dentro del hormigón es una alternativa viable para controlar el fenómeno de la corrosión mediante la reducción de su velocidad a valores tolerables [2]. Desde los años '70 se han usado compuestos inorgánicos, entre los que se destaca el nitrito de calcio que, en presencia de cloruros, retrasa la iniciación de la corrosión. Sin embargo, se ha demostrado que la mayoría de los inhibidores sintéticos son tóxicos para los seres humanos y el ambiente [3].

Con el objeto de buscar soluciones más sustentables, se han estudiado compuestos orgánicos naturales para inhibir la corrosión del acero. Los extractos derivados de vegetales son una alternativa interesante, dado que, en primer lugar, son una fuente rica en compuestos antioxidantes y, en segundo lugar, son un recurso económico renovable y más seguro para el ambiente [4, 5].

Extractos de plantas [6, 7], semillas [8, 9, 10], residuos de fruta [11] fueron ensayados como inhibidores de la corrosión del acero con resultados prometedores.

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 [12], 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 [13] y del acero SAE 1010, donde 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 [14].

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 esta etapa se estudiará la influencia del extracto acuoso de yerba mate en el acero de construcción y en hormigón. Se busca, por un lado, determinar el poder anticorrosivo del extracto y, por el otro, verificar que este aditivo natural no modifique en gran medida las propiedades del material.



Figura 1: Extracto liofilizado de yerba mate antes (izquierda) y después (derecha) de ser molido.

DESARROLLO

Materiales y métodos

Preparación de los extractos

Se preparó un extracto liofilizado de yerba mate (*Ilex paraguariensis*), de origen comercial (Figura 1). 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. Este proceso de liofilización se realizó mediante un equipo Rifcor, modelo L-A-B4.

Ensayo en aceros: Potencial a circuito abierto (PCA)

Se registró la variación del PCA en el tiempo con un potencióstato, durante una hora, tiempo en el cual las muestras de acero son expuestas a una

solución salina de agua tridestilada al 3,5% (p/v) de NaCl con y sin la presencia de extracto de yerba mate liofilizado al 1% (p/v).

Para realizarlo, se utilizó un equipo PAR-M273A, un programa computacional SOFT-CORR II, un electrodo de referencia de Calomel Saturado (ECS), acero de construcción ADN 420 Φ 4,2 mm como electrodo de trabajo, NaCl y el extracto liofilizado (Figura 2).



Figura 2: Disposición de electrodos en la solución para el ensayo PCA.

Ensayo en aceros: Difracción de rayos X y microscopía óptica

Para estos ensayos, se utilizó una barra de acero tipo ADN 420 con un diámetro de 16 mm, empleada habitualmente como armadura en la construcción. Se cortaron 3 muestras de 1 cm de espesor y se lijó las caras cortadas con el fin de lograr una superficie perfectamente plana. Además, se perforó en las corrugas sobresalientes de la sección circular para poder dejarlo sumergido en el tubo de ensayo, donde se realizó el experimento.

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

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

Concluido dicho período, 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. 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 3: Difractómetro de rayos X.

Complementariamente se observó al microscopio la capa generada sobre la superficie de las probetas expuestas a la solución salina. El microscopio utilizado es un equipo Nikon Eclipse LV100.

Ensayo en hormigón

Se dosificó un hormigón de referencia con relación agua-cemento (a/c) 0,45, para cumplir con la normativa vigente según el ambiente marino (M3) al que está orientado este hormigón y una cantidad de cemento de 380 kg/m³.

Para ello se trabajó con un cemento proveniente de una fábrica de la prov. de Buenos Aires clasificados como CPN 40 (ARS); agua desmineralizada donde se disolvió el extracto antes de utilizarla, arena natural silíceica de módulo de finura 2,33 y un agregado natural de tamaño máximo nominal 9,5 mm, provenientes del sur de la provincia de Buenos Aires.

Se moldearon 3 juegos de 4 probetas 15 cm. Un juego es patrón (P), otro con una incorporación de 1,15% de liofilizado de yerba mate en masa de cemento (Y1) y, el último, con 2,3% de liofilizado (Y2).

Resultados y discusión

Ensayo en aceros

Potencial a circuito abierto (PCA)

En la Figura 4 se observan las curvas obtenidas con el ensayo PCA. La curva (a) representa la solu-

ción patrón mientras que la curva (b) es la solución con el agregado de extracto de yerba mate.

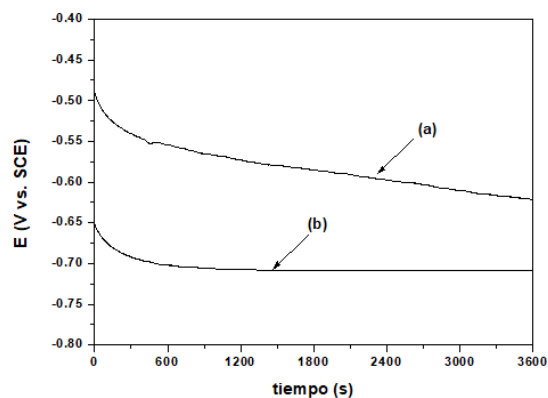


Figura 4: PCA vs. tiempo: (a) sol. salina patrón y (b) sol. patrón con extracto de yerba mate

El efecto inhibitorio del extracto produce un desplazamiento del potencial de corrosión hacia potenciales más negativos, donde el hierro entra en zona de inmunidad tal como se observa en el diagrama de Pourbaix [15].

Difracción de rayos X y microscopía óptica

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 5).

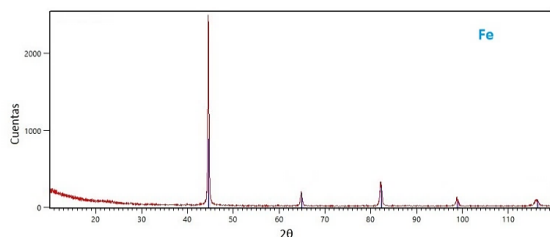


Figura 5: Difractograma del acero sin exposición.

La Figura 6 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.

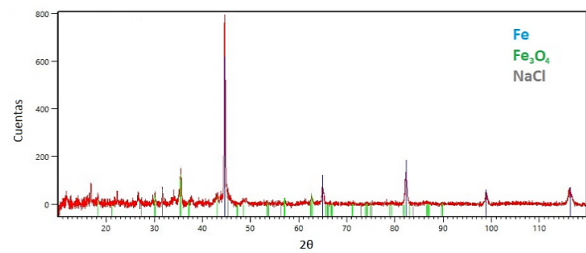


Figura 6: Difractograma del acero con exposición y sin extracto.

En la Figura 7 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).

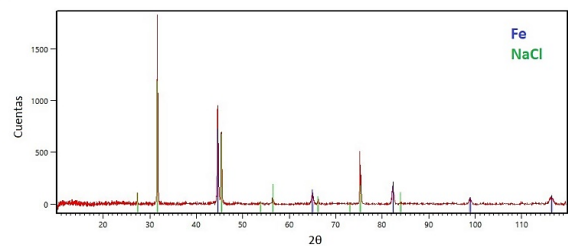


Figura 7: acero con exposición y con extracto de yerba mate.

Según estos resultados de DRX, el extracto habría inhibido la formación de óxidos sobre la superficie del acero en contacto con la solución salina, mediante la formación de una fina capa protectora. Además, estos resultados de DRX de los productos generados sobre la superficie del acero ADN 420 analizadas in situ están en total concordancia con los obtenidos en un trabajo previo [16].

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 8) mientras que en la muestra B se generó una capa de color azul intenso o negro (Figura 9).

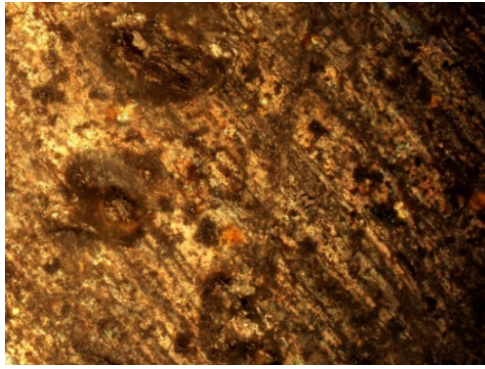


Figura 8: acero con exposición y sin extracto (500x).

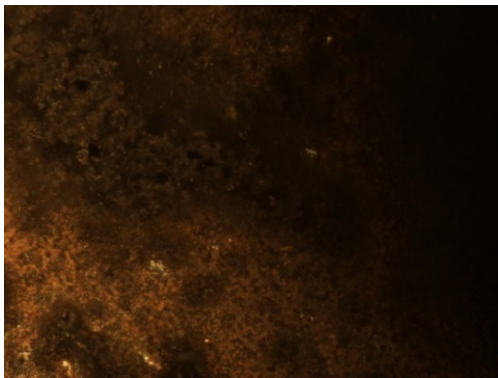


Figura 9: Acero con exposición y con extracto de yerba mate (500x).

La presencia de esta capa estaría asociada con la formación de complejos entre el hierro y los compuestos fenólicos presentes en el extracto de yerba mate [17]. 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 [18]. La Figura 10 muestra la formación de los productos de reacción que se generan segundos después de poner en contacto el metal con los extractos.



Figura 10: Formación de productos de reacción extracto-metal.

Ensayo en hormigón
Luego de elaborar los hormigones con la incor-

poración de los extractos vegetales, no se registraron modificaciones en los tiempos de fragüe para ninguna de las dos dosis utilizadas. Se detectó que, a medida que aumentó la concentración del extracto adicionado, la consistencia del hormigón también aumentó. El uso del extracto vegetal de yerba mate generó un efecto fluidificante que podría relacionarse a la posible incorporación de aire en las mezclas en estado fresco, debido a la presencia de materia orgánica. En trabajos previos sobre morteros con la adición de extractos vegetales, se observó la presencia de abundantes burbujas de aire al momento del mezclado de las muestras. El análisis de esta premisa será objeto de estudios posteriores.

En la Figura 11 se muestra cómo varía la resistencia a la compresión a 7 días y a 28 días debido a la incorporación de extracto acuoso liofilizado de yerba mate a la mezcla de hormigón.

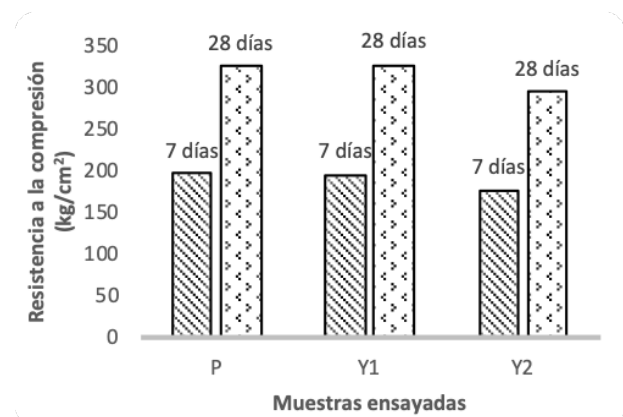


Figura 11: Gráfico de resistencia a la compresión: (P) patrón, (Y1) patrón con una incorporación de 1,15% en masa de cemento de extracto y (Y2) patrón con 2,3%.

La menor dosis de extracto (Y1) no afectó el parámetro analizado, ya que el valor fue del mismo orden que el patrón (P). En cambio, el hormigón Y2 presentó una merma en la resistencia a compresión, pero la misma fue menor al 10%. Este efecto podría estar relacionado a lo indicado anteriormente respecto a la incorporación de aire a la mezcla fresca, de los extractos vegetales.

CONCLUSIONES

En primer lugar, según los resultados obtenidos, el extracto presenta alto potencial para inhibir la formación de óxidos sobre la superficie del acero en contacto con la solución salina, mediante la formación de una fina capa protectora, en el período de tiempo analizado.

Por otra parte, el efecto inhibitorio del extracto produce un desplazamiento del potencial de corro-

sión hacia potenciales más negativos, donde el hierro entra en zona de inmunidad según parámetros electroquímicos.

La adición del extracto de yerba mate en hormigón produce una leve reducción en la resistencia a compresión que podría estar vinculada a la incorporación de aire en las mezclas frescas.

La composición de la capa protectora generada entre el extracto y el metal y la posible incorporación de aire por la presencia de materia orgánica del extracto vegetal, serán analizados en una etapa posterior.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Departamento de Ingeniería, a la Secretaría General de Ciencia y Tecnología de la Universidad Nacional del Sur y al CONICET por el apoyo brindado para el desarrollo de estas investigaciones.

REFERENCIAS

- [1] Castañeda-Valdéz A., Rodríguez-Rodríguez, M. (2014). Las pérdidas económicas causadas por el fenómeno de la corrosión atmosférica del acero de refuerzo embebido en el hormigón armado. *Revista CENIC. Ciencias Químicas*, 45. Recuperado en: <https://www.redalyc.org/pdf/1816/181632610001.pdf>.
- [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] Salleh S. *et al.* (2021). Plant extracts as green corrosion inhibitor for ferrous metal alloys: A review. *Journal of Cleaner Production*, 304, 127030.
- [7] Alrefaee S. *et al.* (2021). Challenges and advantages of using plant extract as inhibitors in modern corrosion inhibition systems: Recent advancements. *Journal of Molecular Liquids*, 321, 114666.
- [8] M. Radi, R. Melian, M. Galai, N. Dkhirche, M. Makha, Chandrabhan Verma, C. Fernandez, M. EbnTouhami (2021). Pumpkin seeds as an eco-friendly corrosion inhibitor for 7075-T6 alloy in 3.5% NaCl solution: Electrochemical, surface and computational studies. *Journal of Molecular Liquids*, 337, 116547.
- [9] About S. *et al.* (2021). Ceratonia Siliqua L seeds extract as eco-friendly corrosion inhibitor for carbon steel in 1 M HCl: Characterization, electrochemical, surface analysis, and theoretical studies. *Journal of Molecular Structure*, 1240, 130611.
- [10] Gallia M. *et al.* (2020). Pehuén (*Araucaria araucana*) seed residues are a valuable source of natural antioxidants with nutraceutical, chemoprotective and metal corrosion-inhibiting properties. *Bioorganic Chemistry*, 104, 104175.
- [11] Odewunmi N., Umoren S., Gasem Z (2015). Watermelon waste products as green corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 1, 286-96.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] Pourbaix M. (1966). *Atlas of the Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution*. Pergamon Press, 172 p.
- [16] Delbianco N., Pérez M., Flamini D., Priano C, Ortega N.F., "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.
- [17] Abdullah Dar, M., "A review: plant extracts and oils as corrosion inhibitors in aggressive media", *Industrial Lubrication and Tribology*, 63, 4, (2011), 227-33.
- [18] Sangeetha M., Rajendran S., Muthumegala T.S., Krishnaveni A. (2011). Green corrosion inhibitors-An Overview. *Zaštita Materijala*, 52 (1), 3-19.