

16. Ingeniería de Materiales

Evaluación de Stevia Rebaudiana como inhibidor ecológico de la corrosión del acero al carbono en medio ácido

Burgos, Noelia J.; noeliajburgos3@gmail.com; Mollica, Ana Sofía;

sofiamollica93@gmail.com; Navarro, Alvaro Martín; alvaromartin1821@gmail.com; Pastrana,

Pablo Patricio; pablopastrana203@gmail.com; Fiori Bimbi, Victoria (orientadora); Alvarez,

Patricia; palvarez@fbqf.unt.edu.ar (orientadora)

Universidad Nacional de Tucumán

Resumen

Los fenómenos de corrosión en los aceros al carbono producidos por el uso extensivo de ácidos minerales en procesos industriales han llevado al agregado de productos químicos como inhibidores de la corrosión. Ha cobrado importancia el empleo de extractos naturales obtenidos de las hojas de plantas, cáscaras y semillas de frutos, como inhibidores ecológicos de la corrosión debido a su efecto seguro, uso práctico, bajo costo y por ser materiales renovables. En este trabajo se evaluó las propiedades anticorrosivas del extracto de hojas de Stevia Rebaudiana sobre el acero al carbono en medio de HCl 1M.

Se realizaron estudios de pérdida de peso para determinar velocidad de corrosión, C_R ($\text{mg}/\text{cm}^2 \text{ h}$) = pérdida de peso de chapa de acero/área x tiempo, para diferentes temperaturas y concentraciones del extracto. Se aplicaron técnicas electroquímicas: espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y curvas de polarización en función de la concentración del inhibidor. Además mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX) se analizó la morfología superficial del acero en ausencia y presencia del extracto. Los resultados obtenidos por pérdida de peso muestran que la máxima eficiencia de inhibición es del 93%. La velocidad de corrosión disminuye con el incremento de la concentración del inhibidor y aumenta con la temperatura. Los estudios de EIS mostraron un aumento en la resistencia de transferencia de carga y una disminución de la capacidad de la doble capa con el incremento de la concentración del extracto indicando la formación de una película superficial. Las imágenes SEM y EDX confirman la presencia del extracto sobre la superficie del acero.

Palabras clave: inhibidor, corrosión, productos naturales, EIS.

Introducción

Los extractos vegetales se obtienen principalmente de hojas, cáscara y semillas de las frutas. Estos contienen mezclas de moléculas orgánicas formadas con átomos de nitrógeno, azufre y oxígeno, los que han sido informados en una gran variedad de estudios como inhibidores efectivos para la corrosión de metales en diferentes medios agresivos (Vinod Kumar, Pillai, Rexin Thusnavis, Mater, 2011).

El empleo de compuestos naturales, que no producen impacto negativo en el medio ambiente, se debe a su efecto seguro, uso práctico, bajo costo y por ser materiales renovables (Alvarez, Fiori-Bimbi, Neske, Brandán, Gervasi, 2018); (Garai Jaisankar, J.K. Singh, A. Elango, 2012); (Li, Deng, Fu, Xie, 2014); (Ostovari, Hoseinie, Peikari, Shadizadeh, Hashemi, 2009); (Odewunmi, Umoren, Gasem, Ganiyu, Muhammad, 2015).

El extracto de hojas de Stevia Rebaudiana, planta nativa de sureste de Paraguay, tiene entre sus componentes diferentes glucósidos y sus propiedades anticorrosivas fueron estudiadas en medio de ácido sulfúrico por Cang, Shi, Shao, y Xu, (2012).

En el presente trabajo se investigaron las propiedades como inhibidor de la corrosión del extracto de las hojas de Stevia Rebaudiana sobre el acero al carbono en medio de ácido clorhídrico, que es el más usado en los tratamientos

superficiales industriales. Se realizaron estudios de pérdida de peso para distintas concentraciones del inhibidor y a diferentes temperaturas. Se emplearon técnicas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y curvas de polarización para distintas concentraciones del inhibidor. Además se utilizaron técnicas de SEM y EDX para confirmar la presencia del inhibidor en la superficie del metal.

Objetivos

Determinar la velocidad de corrosión del acero al carbono en soluciones ácidas del extracto de Stevia Rebaudiana para distintas concentraciones y temperaturas. Observar la pérdida de material de las chapas metálicas mediante micrografías de superficie obtenidas por SEM. Confirmar mediante EDX la presencia de la película de inhibidor sobre la superficie de las mismas.

Materiales y Métodos

Se investigaron las propiedades de inhibición de la corrosión de soluciones de Stevia Rebaudiana de concentraciones (0, 60, 90, 120, 180, y 240) mg/L en medio de HCl 1M en chapas de acero al carbono, sumergidas durante 3 horas.

Se realizaron estudios de pérdida de peso para determinar velocidad de corrosión, $C_R(\text{mg}/\text{cm}^2 \text{h}) = \text{pérdida de peso de chapa de acero}/\text{área} \times \text{tiempo}$, para diferentes

temperaturas y concentraciones del extracto.

Para las medidas electroquímicas se empleó una celda convencional de tres electrodos. **Electrodo de trabajo:** placas de acero de dimensiones (1x4x0,1) cm, **contraelectrodo:** una placa de Pt de gran área, y **electrodo de referencia:** Calomel saturado.

Se aplicaron las técnicas electroquímicas: espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y curvas de polarización en función de la concentración del inhibidor a 298K.

Se realizaron estudios morfológicos de las chapas de acero al C por SEM con un microscopio electrónico de barrido Zeiss Supra 55VP. Los perfiles composicionales se obtuvieron mediante espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX).

Resultados y Discusión

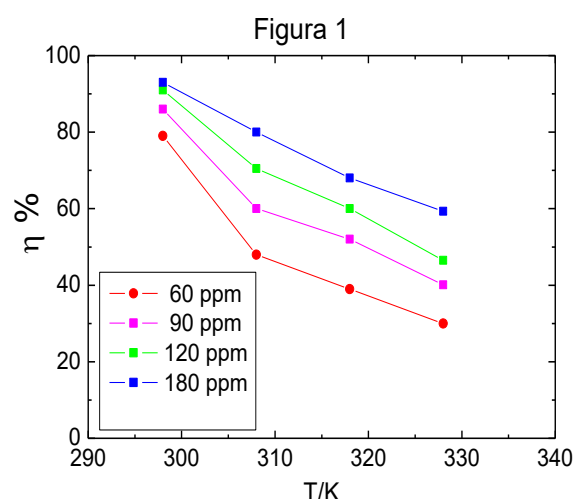
Efecto de la temperatura:

Para estudiar el efecto de la temperatura sobre la eficiencia de inhibición (η) de Stevia Rebaudiana, se realizaron determinaciones de pérdida de peso en el rango de temperaturas de 298 a 328 K a las distintas concentraciones del inhibidor. Se calculó la eficiencia de inhibición a partir de:

$$\eta = \frac{C_{R0} - C_{Ri}}{C_{R0}} \times 100$$

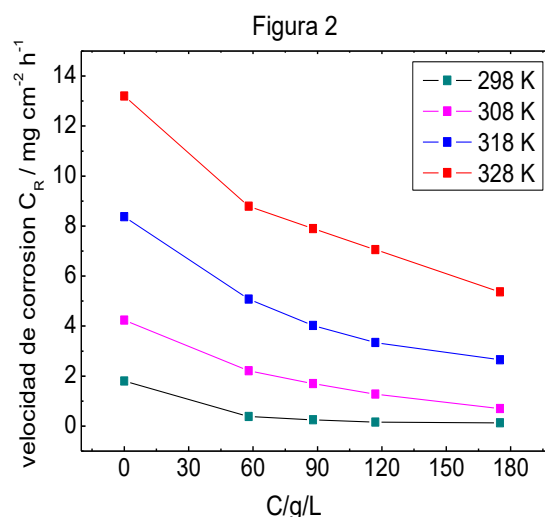
C_{R0} = Velocidad de corrosión sin inhibidor

C_{Ri} = Velocidad de corrosión con inhibidor



Como se observa en la Figura 1, la eficiencia de inhibición disminuye al aumentar la temperatura, para las distintas concentraciones del extracto.

Esta disminución en la inhibición se debe a la desorción del extracto de la superficie del metal según Ahamad, Prasad y Quraishi, (2010). A mayor temperatura, se produce una mayor desorción de moléculas inhibidoras y una mayor superficie de metal entra en contacto con el ácido, lo que da como resultado un aumento en la velocidad de corrosión (Sudheer, Quraishi, 2013).



La velocidad de corrosión aumenta con el incremento de la temperatura y disminuye a concentraciones mayores de Stevia Rebaudiana como se muestra en Figura 2. Los valores de eficiencia de inhibición ($\eta\%$) y pérdida de peso a diferentes temperaturas y concentraciones se resumen en la Tabla 1.

T (K)	C(g L ⁻¹)	Pérdida de peso (mg cm ⁻² h ⁻¹)	$\eta\%$
298	blanco 1M	1.8	-
	60	0.38	79.0
	90	0.25	86.0
	120	0.16	91.0
	180	0.125	93.0
308	blanco 1M	4.2	-
	60	2.21	48.0
	90	1.70	60.0
	120	1.28	70.5
	180	0.70	80.0
318	blanco 1M	8.4	-
	60	5.08	39.0
	90	4.02	52.0
	120	3.34	60.0
	180	2.65	68.0
328	blanco 1M	13.2	-
	60	8.79	30.0
	90	7.90	40.1
	120	7.06	46.5
	180	5.37	59.3

Tabla 1

La relación entre la velocidad de corrosión C_R del acero al C en medio ácido y la temperatura (T) se expresa mediante la ecuación de Arrhenius (Noor y Al-Moubaraki, 2008)

$$C_R = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Donde C_R es la velocidad de corrosión, E_a es la energía de activación aparente, R es la constante universal de los gases (8.314 J K⁻¹mol⁻¹), T es la temperatura absoluta y A es el factor de frecuencia.

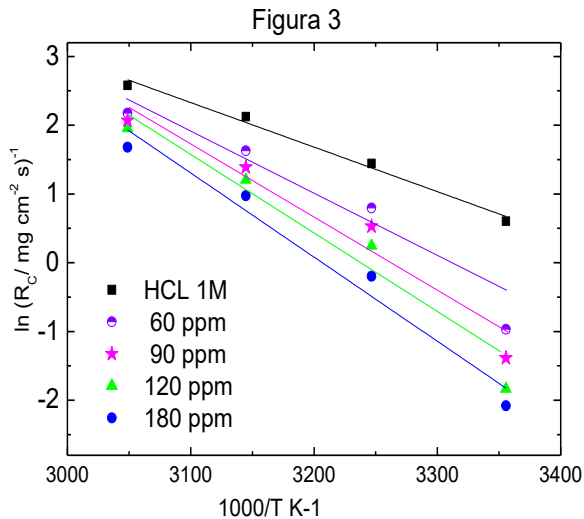
C (mgr L ⁻¹)	E_a (kJ mol ⁻¹)
Blanco 1.0 M	53.9
60	83.0
90	91.3
120	99.6
180	101.2

Tabla 2

Los mayores valores de E_a (Tabla 2) en presencia de inhibidor se pueden correlacionar con el aumento del espesor de la doble capa debido a la mejora en el proceso inhibición de la corrosión (Singh, 2008).

Además indica que aumenta la barrera energética para el proceso de corrosión y una fuerte acción inhibidora de la Stevia Rebaudiana, mostrando el carácter electrostático de la adsorción del extracto en la superficie de la chapa de acero (adsorción física) según Umoren y Obot (2008).

La grafica de $\ln C_R$ vs $1/T$ para la corrosión del acero al carbono en medio de HCl 1M, en ausencia y presencia de diferentes concentraciones de Stevia Rebaudiana Figura 3.



Medidas Electroquímicas

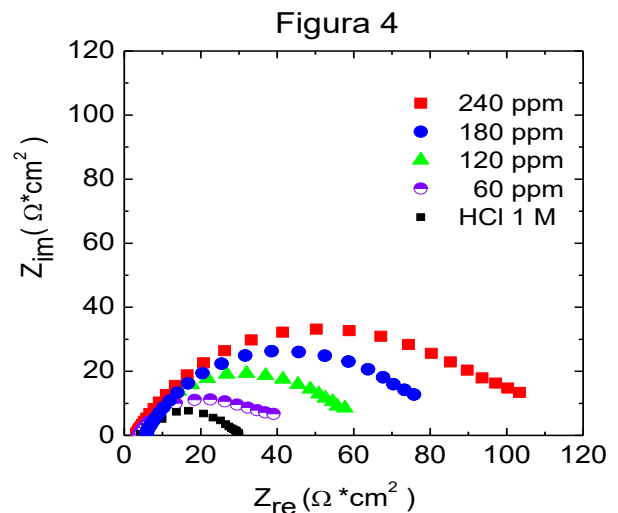
EIS

Los datos de impedancia (EIS) son registrados para un rango de frecuencias de (50 KHz – 10 mHz) para el acero al carbono en solución del HCl 1M en ausencia y presencia del extracto de Stevia Rebaudiana con concentraciones crecientes, después de 1 h de inmersión a 298 K y se muestran en la Figura 4 (diagrama de Nyquist).

La tabla 3 resume los parámetros de corrosión óptimos obtenidos del ajuste de los datos experimentales a un circuito eléctrico equivalente.

El proceso de corrosión está controlado por la presencia del inhibidor, el cual dificulta la difusión de electrones necesaria para la reacción sobre la

superficie del electrodo. Dicho proceso tiene dos pasos en la interfaz electroquímica, primero, la oxidación del metal (proceso de transferencia de carga) y luego, la difusión de los iones desde la superficie metálica a la solución (proceso de transporte de masa).



C (gr/L)	$R_t / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{dl} / \mu\text{F cm}^{-2}$	$\eta/\%$
0.0	25.8	411	-
60	41.2	260	37
120	59.0	193	53.0
180	82.0	138	66.4
240	111	102	75.2

Tabla 3

Curvas de polarización

De las curvas de polarización (Figura 5) registradas después de 1 h de inmersión a 298 K, para diferentes concentraciones de Stevia Rebaudiana en medio de HCl 1 M

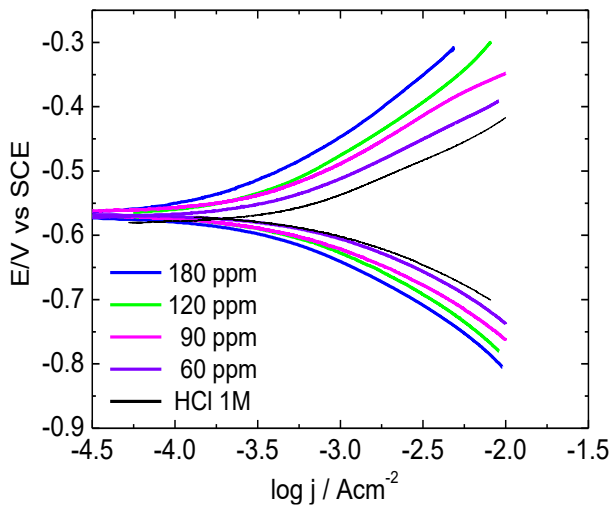
Universidad Nacional de Cuyo | Mendoza | Argentina
se obtuvieron los parámetros de corrosión resumidos en la Tabla 4.

17, 18 y 19 de octubre de 2018

ausencia (Figura 6- 1000X) y presencia del inhibidor (Figura 7- 1000X) después de estar 3 días sumergida en la solución de 180 ppm en HCl 1M. Los resultados mostraron que la superficie de la chapa de acero en solución sin inhibidor presenta grietas y picaduras debido al ataque del ácido (Figura 6).

Mientras que la Figura 7 muestra la eficacia del extracto de Stevia Rebaudiana como inhibidor de la corrosión debido a la adsorción de este en la superficie del metal.

Figura 5



Se observa que a medida que aumenta la concentración del inhibidor aumenta la resistencia de polarización R_p indicando una mayor inhibición de la corrosión.

C(gr/L)	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu A cm^{-2}$)	-bc (mV/dec)	ba (mV/dec)	R_p (Ωcm^2)
0.0	-561	720	110	92	38.0
60	-564	446	105	113	52
90	-564	309	104	136	83
120	-566	288	127	163	107
180	-568	269	132	191	126

Tabla 4

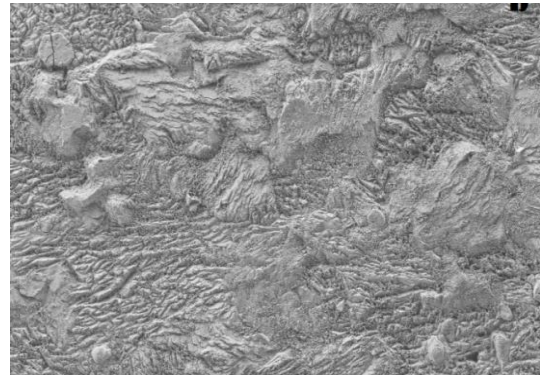


Figura 6

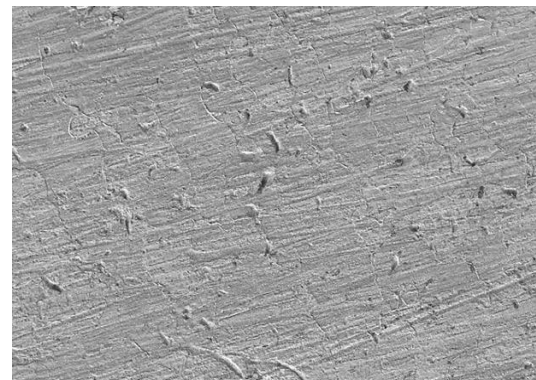


Figura 7

Análisis de superficie- SEM

Las micrografías obtenidas de las chapas de acero al carbono revelan la morfología que resultó después de la prueba en

Espectroscopía de Energía Dispersiva de rayos X- EDX

Los resultados de los espectros de EDX se muestran en las Figuras 8 y 9.

La Figura 8 representa el espectro EDX de la chapa de acero, después de estar expuesta durante 3 días, al medio corrosivo de HCl 1M que se corresponde con la micrografía de la Figura 6.

En la Figura 9 se muestra el espectro EDX de la muestra de acero al carbono sumergida en ácido con inhibidor, o sea sumergida en una solución de 1M HCl con Stevia Rebaudiana 180 ppm. Se puede observar una línea característica adicional debido a la presencia de O y el aumento del % en peso de los átomos de C corroborando la presencia del inhibidor en la superficie del metal (debido a los átomos de C y O de los componentes del extracto de hojas de Stevia Rebaudiana). La variación del % en peso de los átomos de C y O se muestra en la tabla 5.

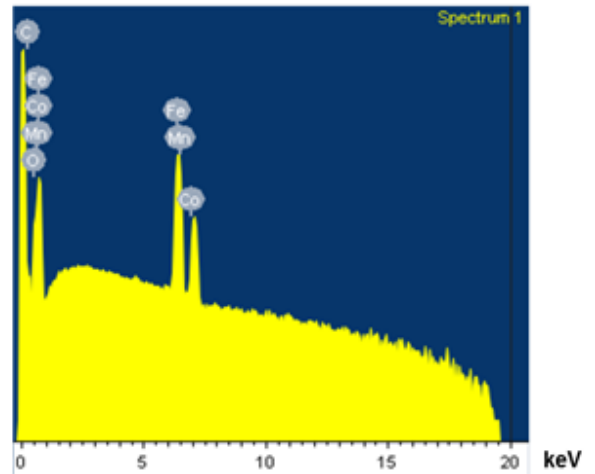


Tabla 9

	Chapa	Chapa Con Inhibidor
Elemento	% peso	% peso
C	5.53	6.71
O	---	4.70
Mn	0.36	0.34
Fe	93.77	87.70
Co	0.34	0.55

Tabla 5

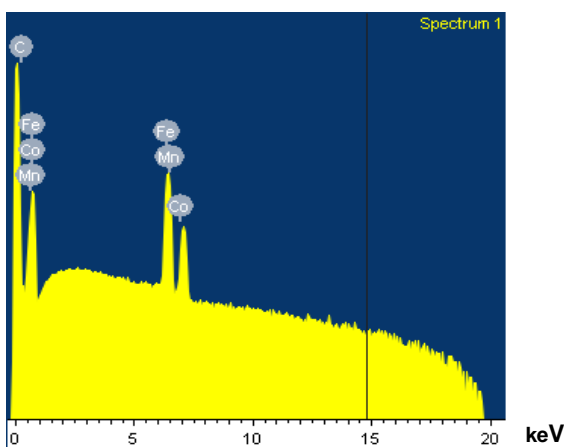


Figura 8

Conclusiones

El extracto de Stevia Rebaudiana actúa como un eficiente inhibidor ($\eta = 93\%$) de la corrosión del acero al carbono a las concentraciones y temperaturas estudiadas.

La inhibición de la corrosión es debida a la adsorción del extracto sobre la superficie del acero. Una disminución en η con la temperatura, combinada con un aumento de E_a en presencia del inhibidor, indica

una adsorción física en la superficie metálica.

Los resultados de las medidas electroquímicas confirman que la *Stevia Rebaudiana* funciona como un inhibidor mixto, afectando la reacción anódica más marcadamente que la catódica.

Los diagramas de Nyquist muestran que la R_t aumenta con la concentración del extracto. La disminución de la capacitancia indica la formación de una película superficial.

Las imágenes SEM y EDX confirman la presencia del extracto sobre la superficie del acero.

Bibliografía

Alvarez, P. E., Fiori-Bimbi, M. V., Neske, A., Brandán S. A. y Gervasi C. A. (2018). *Rollinia Occidentalis* extract as green corrosion inhibitor for carbon steel in HCl solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 58, 92–99.

Golestani, G., Shahidi, M. y Ghazanfari, D. (2014). Electrochemical evaluation of antibacterial drugs as environment-friendly inhibitors for corrosion of carbon steel in HCl solution. *Applied Surface Science*, 308, 347–362.

Cang, H., Shi, W., Shao, J. & Xu, Q (2012). Study of *Stevia Rebaudiana* Leaves as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Sulphuric Acid by Electrochemical Techniques. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7, 3726 – 3736.

Vinod Kumar, K.P., Sankara Narayana Pillai M., Rexin Thusnavis, G. (2011).

Seed Extract of *Psidium guajava* as Ecofriendly Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Medium. *J. Mater. Sci. Technol.*, 27, 1143-1149.

Garai, S., Jaisankar, P., Singh, J. K., Elango, A. (2012). Effect of *Catharanthus roseus* (*Vince rosea*) and Turmeric (*Curcuma longa*) extracts as Green Corrosion Inhibitors for Mild Steel in 1 M HCl. *Corros. Sci.*, 60, 193-204.

Li, X., Deng, S., Fu, H., Xie, X., (2014). Synergistic inhibition effects of bamboo leaf extract/major components and iodide ion on the corrosion of steel in H_3PO_4 solution. *Corros. Sci.*, 78, 29-42.

Kamal, C., Sethuraman, M. G., (2012). *Caulerpin A* bis-Indole Alkaloid as a Green Inhibitor for the Corrosion of Mild Steel in 1 M HCl Solution from the Marine Alga *Caulerpa racemosa*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, 10399-10407.

Ostovari, A., Hoseinie, S. M., Peikari, M., Shadizadeh, R. S., Hashemi, S. J., (2009). Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawsone, Gallic acid, α -d-Glucose and Tannic acid). *Corros. Sci.*, 51, 1935-1949.

Odewunmi, N. A., Umoren, S. A., Gasem, Z. M., Ganiyu, S. A., Muhammad, Q., Taiwan, J., (2015). The inhibition performance of sulfamerazine for

Universidad Nacional de Cuyo | Mendoza | Argentina
corrosion of mild steel. Inst. Chem. Eng.,
51, 177-185.

17, 18 y 19 de octubre de 2018

Ahamad, I., Prasad, R., y Quraishi, M. A.,
(2010). Inhibition of mild steel corrosion in
acid solution by Pheniramine drug:
Experimental and theoretical study Corros.
Sci., 52, 3033-3041.

Financiamiento

Consejo de Investigaciones de la UNT