



Inhibidor anticorrosivo “eco-amigable” para pinturas acuosas protectoras del acero: Yerba mate

S. Roselli

CIDEPINT (Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas), La Plata, Argentina

e-mail de autora: estelectro3@cidepint.gov.ar

Director:

R. Romagnoli, CIDEPINT, Profesor de la UNLP Facultad de Cs. Exactas, La Plata, Argentina.

Co-Directora:

M.C. Deyá, CIDEPINT, Profesor de la UNLP Facultad de Ingeniería, La Plata, Argentina.

Grupo Colaborador:

S. Bogdan, CIDEPINT, La Plata, Argentina.

Tópico sugerido: Otros materiales

Resumen

La corrosión es un proceso de deterioro de materiales que ocasiona, no únicamente pérdidas económicas, sino también riesgos para las personas que circundan las estructuras dañadas. Dentro de las medidas preventivas empleadas para retardar dicho proceso, se encuentra el empleo de cubiertas orgánicas, alternativa económica, de fácil aplicación y mantenimiento. En la actualidad, hay un gran interés por encontrar inhibidores de la corrosión, ecoamigables, para reducir riesgos medioambientales y en la salud.

Por este motivo, el objetivo de este trabajo fue evaluar 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 acuso se obtuvo a partir de la mezcla de hojas y palos de yerba mate. Se eligieron dos marcas comerciales procedentes de la Provincia de Misiones.

Los ensayos preliminares se realizaron mediante técnicas electroquímicas, a fin de evaluar la capacidad inhibidora de la corrosión del acero inmerso en soluciones de yerba mate, a distintas concentraciones de extracto. La superficie del metal inmerso durante 24h, fue observada mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y la composición de la película formada evaluada usando una sonda EDX (análisis de energía dispersiva de rayos X).

Los resultados demostraron que la incorporación de la yerba mate, en una solución salina, reduce la velocidad de corrosión del acero.

En base a los resultados de los ensayos preliminares, se formuló una pintura epoxídica de base acuosa con extracto de yerba mate como agente anticorrosivo.

La capacidad protectora del recubrimiento fue evaluada mediante ensayos de envejecimiento acelerado (cámara de humedad), evaluándose los grados de corrosión y ampollado y mediante técnicas electroquímicas (potencial de corrosión y resistencia iónica).

Palabras clave: extractos naturales, inhibidores, electroquímica, corrosión, pinturas.

Keywords: natural extracts, inhibitors, electrochemistry, corrosion, paints.

1. Introducción

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 [1,2].

La yerba mate (*Ilex paraguariensis*) es una planta arbórea ampliamente cultivada en las zonas subtropicales y templadas de nuestro país, especialmente en la Provincia de Misiones. Se han reportado gran cantidad de compuestos presentes en el extracto acuoso como alcaloides, flavonoides, vitaminas, taninos, entre otros [3]. Muchos de estos compuestos

pueden actuar como inhibidores orgánicos de la corrosión [1].

2. Metodología

2.1 Obtención de los extractos de yerba mate

Los extractos acuosos se obtuvieron simulando la mateada [4]. En primer lugar, se colocaron 25 g de yerba mate en un recipiente con agua destilada en reposo, a temperatura ambiente (25 °C), durante 10 minutos. Luego, por medio de una bomba de succión, se realizó vacío a efecto de simular la mateada y pasar la solución a un kitasato. Este procedimiento se repitió con distintos volúmenes de agua destilada: 40 ml, 60 ml y 80 ml. Finalmente se centrifugó la solución obtenida, descartando el sólido y guardando el extracto en heladera para su posterior utilización.

1.2 Estudio de la capacidad inhibidora de los extractos

El comportamiento protector de los extractos obtenidos fue evaluado mediante técnicas electroquímicas. La velocidad de corrosión (i_c) del acero inmerso en el electrolito (NaCl 0,05M), sin y con distintas concentraciones de extracto (3,3, 6,6 y 10 % v/v), fue obtenida de curvas de 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 del potencial a circuito abierto y la velocidad de barrido de 0,417 mV/s. El área expuesta fue de 0,28 cm². Las medidas fueron realizadas luego de 2 y 24 h de inmersión con un potencióstato/galvanostato PAR modelo 273. El potencial de corrosión fue medido en función del tiempo respecto al ECS con un potencióstato/galvanostato Gamry Interface 1000. El electrolito soporte utilizado fue NaCl 0,05M. Las medidas fueron realizadas durante 4 h y luego de 24 horas en solución 6,6%v/v debido a 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 0,05M y etanol. Luego de 24 h de inmersión en el electrolito los paneles ensayados fueron observados mediante microscopía de barrido electrónico (MEB) y la composición del film protector formado determinada mediante análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX).

1.3 Formulación, preparación y aplicación de las pinturas

Las pinturas anticorrosivas se formularon con una resina epoxy de dos componentes: una emulsión basada en una mezcla de bisfenol A y F con 100% p/p contenido de sólidos 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 blanco y con extracto de yerba mate como agente anticorrosivo con dos solventes de dilución distintos: agua destilada, y una mezcla xileno/etanol, pintura 1 y 2 respectivamente.

Las pinturas fueron preparadas en dispersora de alta velocidad hasta alcanzar un grado de dispersión aceptable (grado 5 en la escala Hegdman). En primer lugar, se preparó el componente A de la pintura. Para ello se agregó antiespumante al agente de curado, para luego añadir el solvente o 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, solvente o extracto y agente antiespumante. Las pautas para la formulación de las pinturas anticorrosivas figuran en la literatura especializada sobre el tema [5,6]. 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 y añadiendo agua destilada (pintura 1) y una mezcla de xileno/ etanol en relación 1:1

(pintura 2), hasta ajustar la viscosidad valor aproximado 80-100UK.

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), con una rugosidad superficial promedio de 20 ± 2 μ m y desengrasados con tolueno. El espesor final de película seca fue de 80 ± 10 μ m. Los paneles pintados fueron mantenidos durante 7 días en ambiente de laboratorio (20 ± 2 °C y 65% de humedad relativa) antes de ser ensayados.

Tabla 1—Composición de las pinturas (% en peso)

	Componentes	Blanco	1	2
	Agente de curado	27,7	27,7	27,7
	Antiespuma	0,2	0,2	0,2
	Extracto yerba mate	---	11,1	11,1
	Solvente	11,1	---	---
A	Regulador de pH	0,9	0,9	0,9
	Sulfato de bario	7,6	7,6	7,6
	Dióxido de titanio	10,6	10,6	10,6
	Talco	7,0	7,0	7,0
	Mica	6,6	6,6	6,6
	Resina (1:1)	23,1	23,1	23,1
B	Extracto yerba mate	---	5,2	5,2
	Solvente	5,2	---	---
	Antiespuma	0,2	0,2	0,2
	Solvente	---	11,6	4,8

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

La celda para llevar a cabo los ensayos electroquímicos fue construida delimitando un área circular de 3 cm² mediante un tubo de acrílico, de 7 cm de alto, sobre la superficie pintada y llenándolo con el electrolito soporte (NaCl 0,5M). La resistencia iónica entre el sustrato de acero pintado y un electrodo de platino fue medida con un conductímetro ATI Orion, Modelo 170, con una frecuencia de 1000 Hz. El potencial de corrosión fue monitoreado contra un ECS con un voltímetro de alta impedancia de entrada.

Paneles pintados se colocaron en la cámara de niebla salina (ASTM B 117) a fin de evaluar el grado de oxidación (ASTM D 610) y de avance de la corrosión en presencia de una falla (ASTM D 1654).

Otro set de paneles pintados fue colocado en la cámara de humedad (ASTM D 2247) de modo de evaluar el grado de ampollado (ASTM D 714).

3. Resultados

3.1 Capacidad inhibidora de los extractos

En la Tabla 2 se observa que la velocidad de corrosión disminuyó a las 2 h de iniciados los ensayos y, para una misma concentración, se observaron leves disminuciones a las 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 6,8.

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

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
$I_c / \mu A.cm^{-2}$	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
$I_c / \mu A.cm^{-2}$	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.

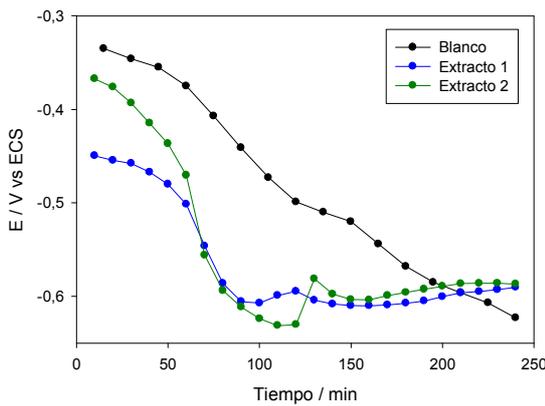


Figura 1. Potencial de corrosión a circuito abierto sobre acero SAE 1010

3.2 Microscopía de barrido electrónico

En la Figura 2 se observan las micrografías SEM sobre paneles de acero luego de 24 h de inmersión en la solución sin inhibidor y con ambos extractos. La superficie del sustrato sumergido en una solución sin inhibidor presenta alta porosidad. Sin embargo, al

incorporar extracto de yerba mate a la suspensión, puede observarse sobre el sustrato la formación de una película base homogénea de bajo espesor dada la visualización de rayas del pulido de la preparación del sustrato y la aparición de algunos pits. El análisis EDX sobre toda la superficie del panel de acero reveló un contenido de hierro y de oxígeno.

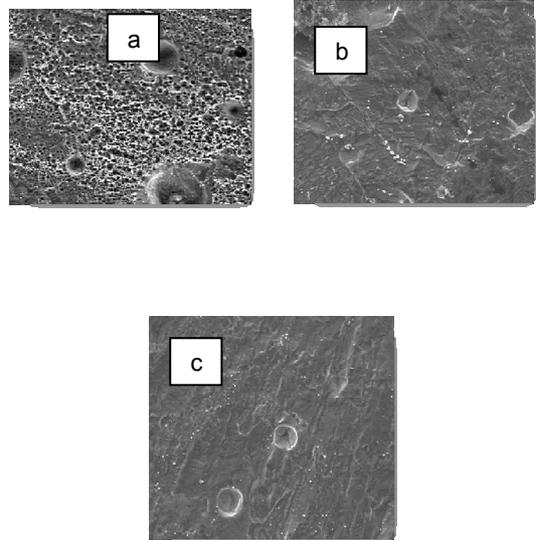


Figura 2. Micrografía SEM sobre un panel de acero inmerso 24 h en: a) 0,025M de NaCl, b) 0,025M de NaCl y extracto de yerba mate 1 al 6,6%v/v, c) 0,025M de NaCl y extracto de yerba mate 2 al 6,6%v/v.

3.3 Evaluación de los recubrimientos
3.3.1 Ensayos electroquímicos

Tanto la pintura 1 como la 2, presentaron cierto efecto barrera luego de un día de exposición, $R_i > 2M\Omega$ (Fig. 3); se considera que el efecto barrera total es alcanzado cuando $R_i > 100M\Omega$ [8]. 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 $M\Omega$, durante todo el ensayo, presentó mejores resultados respecto a la pintura 1.

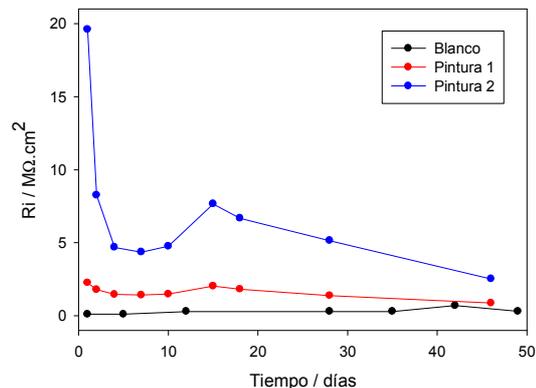


Figura 3. Resistencia iónica de paneles pintados en función del tiempo de exposición en NaCl 0,5M

El potencial de corrosión (Fig. 4) de ambas pinturas fue superior al del acero desnudo (-0,6V) para todo el período de evaluación, siendo el comportamiento de muy similar.

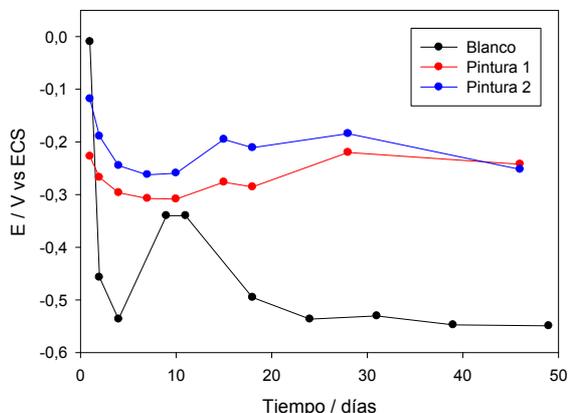


Figura 4. Potencial de corrosión de paneles pintados en función del tiempo de exposición en NaCl 0,5M.

3.3.2 Ensayos acelerados

Ninguna de las pinturas 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).

En la cámara de humedad, la pintura 1 presentó mejor comportamiento que la pintura 2. Aunque el tamaño de las ampollas de la pintura 2 fue superior al de la 1, la densidad de ampollado fue menor. No se percibieron grandes discrepancias entre el comportamiento observado de la pintura 1 y el blanco.

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

Tabla 3. ^a Grado de avance de corrosión en una falla (ASTM D 1654) en paneles pintados expuestos en cámara de niebla salina (ASTM B 117) y ^b grado de ampollado (ASTM D 714) en paneles expuestos en cámara de humedad (ASTM D 2247).

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

4. Conclusiones

Los extractos acuosos de yerba mate reducen la velocidad de corrosión del acero SAE 1010, inmerso en solución salina 0,05M, en dos de magnitud con respecto al blanco.

La película protectora formada sobre el acero inmerso en las soluciones con los extractos fue de aspecto homogéneo con algunos pits que no presentaron óxido.

La pintura 2 tuvo mejor comportamiento anticorrosivo que la 1.

Existe buena concordancia entre los resultados obtenidos por medio de las distintas técnicas de evaluación empleadas.

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] D. Kesavan, M. Gopiraman, N. Sulochana, Green Inhibitors for Corrosion of Metals: A Review, *Che Sci Rev Lett*, **1(1)** (2012) 1-8.

[2] M. Abdullah Dar, A review: plant extracts and oils as corrosion inhibitors in aggressive media, *Industrial Lubrication and Tribology*, **63(4)** (2011) 227-233.

[3] N. Bracesco, A. G. Sanchez, V. Contreras, T. Menini, A. Gugliucci, Recent advances on Ilex paraguariensis research: Minireview, *Journal of Ethnopharmacology*, **136** (2011) 378- 384.

[4] A.M. Derna, L.M.Gassa, A.E. Ares, Extracto acuoso de la yerba mate (Ilex paraguariensis) como inhibidor de la corrosión del cobre y el aluminio en soluciones cloruradas. Resultados preliminares, Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET/IBEROMAT/MATERIA, 2014.

[5] A. Gerhard, A. Bittner, *J. of Coatings Technology*, **58 (740)** (1986) 59-65.

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

[6] A. Bittner, *J. of Coatings Technology*, **61 (777)** (1989) 14-118.

