

Tópico: 06. Corrosión, protecciones y electroquímica.

Evaluación de extracto a base de *Agavoideae* como inhibidor de la corrosión en un medio ácido.

J.P. Flores-De los Ríos^{1*}, C.G. Nava-Dino², M. Sánchez-Carrillo¹, J.G. Chacón-Nava¹, E. Huape-Padilla³, L. Bejar-Gomez³, M.A. Neri-Flores¹, A. Martínez-Villafañe¹.

¹Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C. Chihuahua, Chihuahua., México.

²Universidad Autónoma de Chihuahua. Facultad de Ingeniería. Chihuahua, Chihuahua. México.

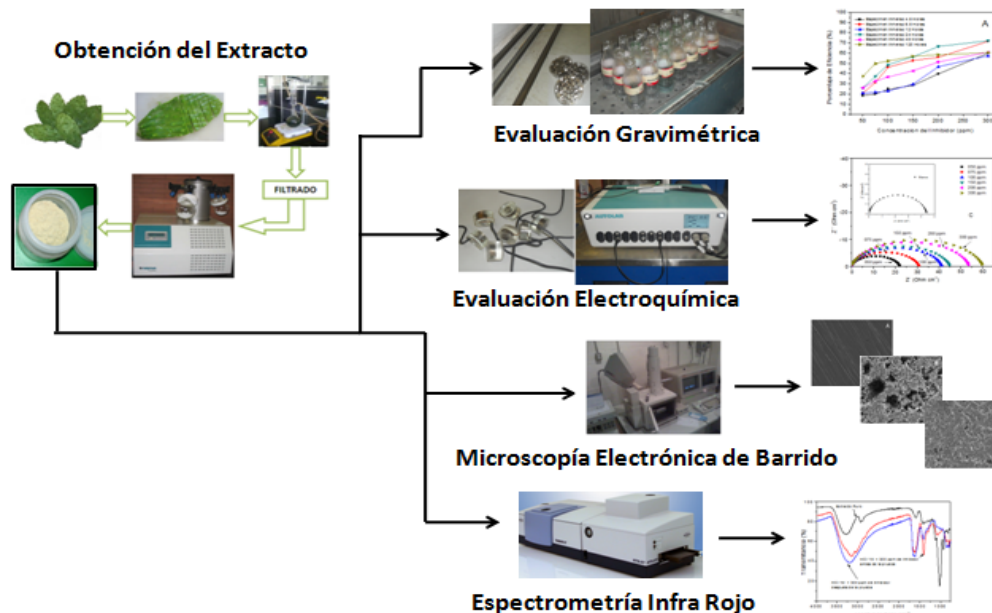
³Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Facultad de Ingeniería Mecánica, Morelia, Michoacán, México.

Email: juan.flores@cimav.edu.mx, ndino@uach.mx, sanchez.carrillo@cimav.edu.mx, jose.chacon@cimav.edu.mx, pahuen@gmail.com, lbejargomez@yahoo.com.mx, miguel.neri@cimav.edu.mx, martinez.villafane@cimav.edu.mx

Preferencia de presentación (oral o póster): ORAL

Palabras Claves: Acero al carbono, inhibidor de corrosión, adsorción.

Resumen Grafico:



La obtención del extracto de *Agavoideae* (Agave) fue por el método de reflujo, se colocaron 50g de Agave en 100ml de agua destilada, después de una hora se filtro y se liofilizó por una noche obteniendo el polvo denominado extracto de Agave. La solución con la cual se experimento fue HCl 1M. Todas las pruebas se realizaron a 25, 40 y 60°C. Las pruebas gravimétricas se mantuvieron a 4.5, 6.5, 12, 24, 48 y 120 horas de inmersión, adicionando el extracto de Agave en partes por millón (0, 50, 75, 100, 150, 200 y 300). Las pruebas electroquímicas realizadas fueron curvas de polarización y espectroscopia de impedancia electroquímica adicionando las mismas concentraciones en ppm. La caracterización de resultados se llevo a cabo en el microscopio electrónico de barrido así como por la técnica de espectroscopia infrarroja. Los resultados indican que el incremento en la eficiencia de inhibición aumenta al adicionar una mayor concentración de extracto, sin embargo la eficiencia disminuye al aumentar la temperatura de exposición. La mejor eficiencia fue de 96% a 25°C.

Tópico: 06. Corrosión, protecciones y electroquímica.

Evaluación de extracto a base de *Agavoideae* como inhibidor de la corrosión en un medio ácido.

***J.P. Flores-De los Ríos*^{1*}, *C.G. Nava-Dino*², *M. Sánchez-Carrillo*¹, *J.G. Chacón-Nava*¹, *E. Huape-Padilla*³, *L. Bejar-Gomez*³, *M.A. Neri-Flores*¹, *A. Martínez-Villafañe*¹.**

¹Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C. Chihuahua, Chihuahua., México.

²Universidad Autónoma de Chihuahua. Facultad de Ingeniería. Chihuahua, Chihuahua. México.

³Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Facultad de Ingeniería Mecánica, Morelia, Michoacán, México.

*Autor correspondiente email: juan.flores@cimav.edu.mx

ABSTRACT

The effect of Agavoideae (Agave) as green corrosion inhibitor for carbon steel in HCl 1M solution has been investigated by weight loss measurements (WL), linear polarization (LP), potentiodynamic polarization curves (PPC) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Also, scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) were applied. The inhibitor concentrations used ranged from 0 to 300 ppm at 25°C and 40°C. The results indicated the inhibition efficiency increases with increasing Agave extract concentration, however, the inhibition efficiency decreased with increasing temperature. The inhibition behavior has been associated with adsorption effects. On the whole, the best efficiency was obtained at 300ppm and 25°C.

Keywords: Carbon steel, Corrosion inhibition, Adsorption.

RESUMEN

El efecto de Agavoideae (Agave) como inhibidor de la corrosión verde para acero al carbono en una solución de HCl 1M ha sido investigado por mediciones de pérdida de peso (PP), curvas de polarización (CP) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE). Además, se empleó la microscopía electrónica de barrido (MEB), y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (IR-FT) para el complemento de los resultados. Las concentraciones de inhibidor utilizadas variaron de 0 a 300 partes por millón (ppm) a 25°C y 40°C. Los resultados indican que la eficiencia del Agave como inhibidor aumenta al adicionar mayores concentraciones de extracto. Sin embargo dicha eficiencia disminuye conforme aumentamos la temperatura. El comportamiento de inhibidor del Agave a sido asociado al efecto de adsorción. La mejor eficiencia se obtuvo adicionando 300ppm a una temperatura de 25°C.

Palabras Clave: Acero al carbono, inhibidor de corrosión, adsorción.

1. Introducción

Soluciones ácidas han sido utilizadas en la limpieza y decapado de estructuras de acero, normalmente estos procesos van acompañados por una considerable disolución del metal. Existe una creciente preocupación sobre la toxicidad de los inhibidores de la corrosión en la industria. En el pasado, los tratamientos de corrosión más eficientes para el acero al carbono en medios ácidos se basaban en inhibidores inorgánicos tales como cromatos, nitratos y polifosfatos. Los efectos tóxicos no sólo afectaban a los organismos vivos, sino también al planeta Tierra, generando un impacto altamente tóxico en el medio ambiente y causando problemas de riesgo para la salud [1]. La función de los inhibidores es la adsorción de iones o moléculas en la superficie del metal. Los inhibidores reducen la velocidad de corrosión por el incremento o decremento de las reacciones anódicas/catódicas. El decremento de la velocidad de difusión de los reactantes en la superficie del metal y el decremento de la resistencia eléctrica de la superficie del metal [2]. Gran número de compuestos orgánicos han sido reportados como efectivos inhibidores de corrosión. Esta propiedad ha sido atribuida a su estructura molecular, ya que nos indica la capacidad de adsorción de las moléculas [5]. C. Kamal [6] estudió la eficiencia de la *Spirulina platensis* en acero al carbono en 1 M HCl y 1 M H₂SO₄. A.Y. El-Etre [7] estudió el efecto anticorrosivo del extracto acuoso de hojas de olivo en 2 M HCl en acero al carbono. A.Y. El-Entre [8] investigó la acción de la miel natural como inhibidor. Taleb H. Ibrahim [9] investigó el efecto como inhibidor de la corrosión de la piel de la papa, en un acero al carbono con un medio 2 M de HCl. A.M. Abdel-Gaber [10] realizó estudios como inhibidores de corrosión a diversos extractos de plantas, manzanilla, hierba del limón, comino negro y frijol. El objetivo del presente estudio fue evaluar el efecto como inhibidor de la corrosión del extracto de *Agavoideae* en una solución ácida de HCl 1M en diferentes temperaturas, para dicho objetivo se empleó técnicas electroquímicas así como caracterizaciones en microscopía electrónica de barrido y análisis infrarrojo.

2. Experimental.

Los especímenes de acero con la composición: C = 0.15%, Mn = 0.70%, P = 0.010%, S = 0.027%, Cr = 0.016%, Ni = 0.12%, Al = 0.006%, Cu = 0.044% y balance de Fe. La barra de acero con diámetro de 1cm fueron cortadas en secciones de 1cm de largo para ser empleadas en las pruebas de pérdida de peso. Los especímenes fueron desbastados empleando lijas de SiC en 100, 260, 400, 600 y 800 grados. Después, se limpiaron con agua destilada, se secaron con etanol y se guardaron en un desecador. Especímenes para pruebas electroquímicas fueron encapsulados en resina epóxica con un área de exposición de 0.7850 cm².

50 g de *Agavoideae* seccionados fueron colocados en 100 ml de agua destilada y colocados a reflujo con un tiempo de duración de 1 hora, después del calentamiento, la solución fue filtrada y secada en un liofilizador. El extracto sólido fue usado como inhibidor de la corrosión.

El medio corrosivo en los experimentos es HCl 1M, el cual se preparo con reactivo Sigma-Aldrich grado analítico al 38%. Agua destilada fue empleada para la preparación de la solución ácida.

Los especímenes de acero fueron inmersos en 50 ml de HCl 1M con diferentes concentraciones de inhibidor (0, 50, 75, 100, 150, 200 y 300 ppm) en tiempos de exposición de 4.5, 6.5, 12, 24, 48 y 120 horas. Después de la exposición, los especímenes fueron lavados con agua destilada y secados con metanol. La pérdida de peso (en gramos) fue tomada con la diferencia de pesos de los especímenes de acero antes y después de la inmersión. Las pruebas se realizaron por triplicado. Las temperaturas en que se realizaron los diferentes experimentos fueron de 25, 40 y 60°C. Para el cálculo de la pérdida de peso se usó la ecuación siguiente:

$$\Delta W = (m_1 - m_2) / A \quad \text{Ec.1}$$

donde m_1 es la masa del espécimen antes de la inmersión, m_2 es la masa del espécimen después de la inmersión, y A es el área de exposición del espécimen. El porcentaje de eficiencia (EI) del extracto de Agave fue calculada con la ecuación 2.

$$EI (\%) = 100 (\Delta W_1 - \Delta W_2) / \Delta W_1 \quad \text{Ec. 2}$$

donde ΔW_1 es la pérdida de peso sin inhibidor, y ΔW_2 es la pérdida de peso con inhibidor. Los especímenes se pesaron en balanza con sensibilidad de 0.1 mg.

La exposición de los especímenes fue en una celda típica de tres electrodos con 50 ml de solución ácida (HCl 1M). Se utilizó un electrodo de calomel saturado y un electrodo de platino como referencia y auxiliar, respectivamente. Los experimentos de curvas de polarización (CP) se realizaron con un barrido de 1 mV/s en un intervalo de -500 a +500mV con respecto a su valor de E_{corr} . El valor de la densidad de corriente fue obtenido usando la extrapolación de Tafel. Los experimentos fueron realizados usando un Potenciostato/Galvanostato Autolab-84861. La eficiencia del inhibidor (EI) fue determinada con la siguiente ecuación:

$$EI(\%) = 100 (I_{corr,b} - I_{corr,i}) / I_{corr,b} \quad \text{Ec. 3}$$

donde $I_{corr,i}$ y $I_{corr,b}$ son la densidad de corriente con y sin inhibidor respectivamente. Las mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) se realizaron en base a la E_{corr} usando una amplitud de 10mV y un rango de frecuencia de 100 mHz-100Kz. La eficiencia del inhibidor fue calculada con la siguiente ecuación:

$$EI(\%) = 100 (R_{ct2} - R_{ct1}) / R_{ct1} \quad \text{Ec. 4}$$

donde R_{ct1} es la resistencia a transferencia de carga sin inhibidor y R_{ct2} es la transferencia de carga con inhibidor. Los valores de R_{ct} fueron determinados con el diámetro del semicírculo en los gráficos de Nyquist. Los experimentos se llevaron a cabo en un Solartron Impedance / Gain-Phase analyzer SI-1260.

El análisis de la mejor eficiencia mediante la técnica de espectrometría infra rojo (FT-IR) fue realizada en un rango de frecuencia de 4000 a 700 cm⁻¹. La inmersión fue por 24 horas a 25°C. Después de evaporar el solvente, la superficie del acero fue raspada cuidadosamente y analizada usando un Perkin Elmer Model-spectroscopy .

Especímenes fueron inmersos 24 horas a 25 °C en la solución ácida adicionando 300 ppm del extracto de Agave. Al finalizar el experimento, el espécimen fue lavado con agua destilada, y

secado con etanol. Se analizó la superficie usando un microscopio electrónico de barrido JEOL-JSM5800LV.

3. Resultados y Discusión.

La Fig. 1 muestra el efecto de la adición del extracto de Agave en diferentes concentraciones y diferentes temperaturas. Se observa que la eficiencia del extracto aumenta al incrementar la adición de partes por millón (ppm). La máxima eficiencia se obtuvo con 300 ppm a una temperatura de 25°C. El incremento en la eficiencia del extracto es debido al incremento de moléculas adsorbidas en la superficie del metal. Sin embargo la eficiencia disminuye al aumentar la temperatura. La Tabla 1 resume los valores de eficiencias del extracto de Agave a diferentes temperaturas, indicando como disminuye la eficiencia de inhibición al aumentar la temperatura.

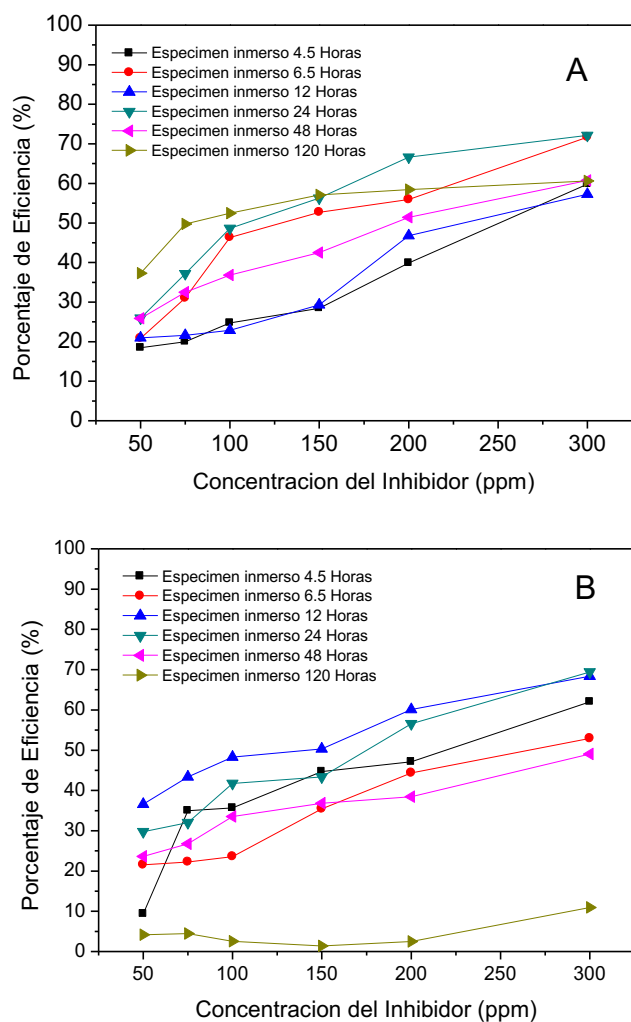


Fig. 1. Eficiencia de Inhibición del extracto de Agave en una solución HCl 1M usando el método de Pérdida de Peso. A es en 25°C y B es en 40°C.

Concentración De Inhibidor (ppm)	Temperatura (°C)	Eficiencia (%)
0	25	---
50		21
75		31
100		46
150		53
200		56
300	72	
0	40	---
50		29
75		32
100		41
150		43
200		56
300	69	

Tabla 1. Valores de Eficiencia en experimentos con la técnica de Pérdida de Peso empleando diferentes concentraciones de Extracto de Agave.

Las curvas de polarización que se obtuvieron se observan en la Fig. 2. Los experimentos se realizaron en una solución ácida de HCl 1M a 25°C utilizando diferentes concentraciones de extracto de Agave como Inhibidor. La densidad de corriente (I_{corr}), el potencial de corrosión (E_{corr}), y las pendientes anódicas y catódicas (ba y bc) fueron obtenidas empleando la extrapolación de Tafel. La eficiencia de inhibición (%) fue calculada usando la Ec. 3. Los parámetros electroquímicos se enlistan en la Tabla 2. En la Fig. 2 se observa el efecto de la adición del extracto de Agave, la reducción en la densidad de corriente es significativa al adicionar mayores concentraciones de inhibidor. Estos resultados indican una adsorción de las moléculas del extracto de Agave en la superficie del metal, reduciendo la disolución del metal en la rama anódica y retardando la evolución del hidrógeno en la rama catódica. Estos resultados sugieren que el extracto de Agave puede ser clasificado como un inhibidor mixto. La máxima eficiencia se obtuvo al adicionar 300ppm de extracto.

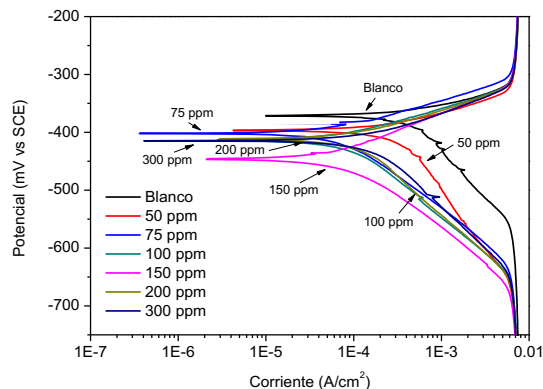


Fig. 2. Curvas de polarización obtenidas en una solución HCl 1M a 25°C adicionando diferentes concentraciones de extracto de Agave.

Concentración De Inhibidor (ppm)	Temperatura (°C)	E _{corr} (mV vs. SCE)	I _{corr} (μA/cm ²)	Eficiencia (%)
0	25	-384	601	---
50		-441	448	21
75		-419	242	31
100		-393	197	46
150		-410	148	53
200		-419	132	56
300		-440	106	72

Tabla 2. Parámetros Electroquímicos empleando de la técnica Curvas de Polarización en solución de HCl 1M a 25°C utilizando diferentes concentraciones de extracto de Agave.

La Fig. 3 muestra los diagramas de Nyquist obtenidos en una solución HCl 1M en presencia y ausencia de extracto de Agave. Los diagramas de Nyquist obtenidos sin la adición del extracto fueron magnificados para su mejor análisis. Los diagramas de Nyquist muestra un semicírculo deprimido, este comportamiento indica que la corrosión del acero en la solución ácida HCl 1M es controlada por la transferencia de carga. El diámetro de los semicírculos aumento al incrementar la concentración de extracto de Agave, este incremento es debido a la adsorción de moléculas en la superficie del metal. Los parámetros derivados de los diagramas de Nyquist se enlistan en la Tabla 3. La Tabla 3 muestra el incremento de la *R_{ct}* y una disminución en la *C_{dl}*. Estos resultados se atribuyen a la formación de una capa protectora entre el acero y la solución ácida. La eficiencia de inhibición fue calculada usando la Ec. 4. Para obtener los valores de la capacitancia de doble capa (*C_{dl}*) se utilizó la siguiente ecuación:

$$C_{dl} = 1 / 2\pi f_{max} R_{ct} \quad \text{Ec. 5}$$

La máxima eficiencia (96%) se obtuvo adicionando 300ppm de extracto de Agave a 25°C.

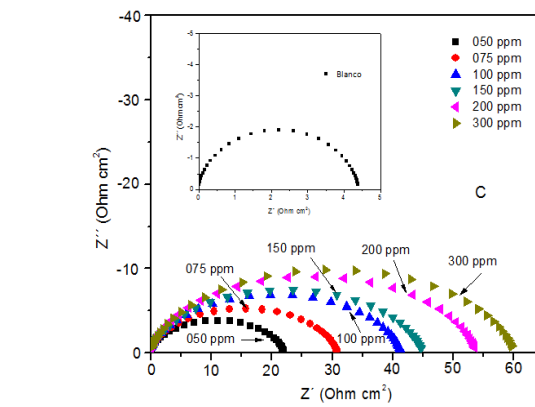
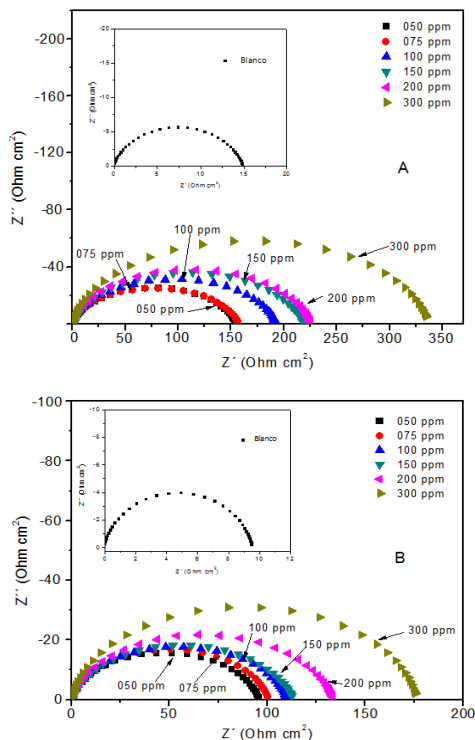


Fig. 3. Diagramas de Nyquist obtenidos en una solución HCl 1M a diferentes concentraciones de extracto de Agave. A es en 25°C, B en 40°C y C en 60°C.

Concentración De Inhibidor (ppm)	Temperatura (°C)	R _{ct} (Ωcm ²)	C _{dl} (μFcm ⁻²)	Eficiencia (%)
0	25	15	1061	---
50		150	105	90
75		152	104	90
100		183	86	92
150		218	72	93
200		225	70	94
300		333	47	96
0	40	9	1675	---
50		97	163	90
75		100	158	91
100		115	138	92
150		117	135	92
200		132	120	93
300		176	90	94
0	60	4	3617	---
50		22	704	81
75		31	505	86
100		42	375	89
150		45	352	90
200		54	291	91
300		60	264	92

Tabla 3. Valores obtenidos en experimentos con la técnica de Espectroscopia Impedancia Electroquímica en HCl 1M empleando diferentes concentraciones de Extracto de Agave.

La Fig. 4 muestra los espectros FT-IR del extracto de Agave en diferentes condiciones. Una cuidadosa investigación de los espectros revela algunos picos similares, sin embargo, la intensidad aumento o disminuye al adicionar el extracto de Agave. Un pico fuerte y ancho a 3000/3300cm⁻¹ puede ser atribuido a vibraciones de tensión N-H. Un pequeño pico a 2900cm⁻¹ fue observado en el extracto puro. Este pico puede ser atribuido a la vibración de tensión C-H. Vibración de tensión C-C se observa en el extracto puro y después del experimento en 1420cm⁻¹. Bandas de absorción en 1590/1600/1616cm⁻¹ fueron encontradas debido a las vibraciones en tensión de C=O o N=O, C=N y C=C. Un pico a 1400cm⁻¹ es atribuido a la vibración en

tensión C-N antes de la prueba. Este mismo pico se identifico para los experimentos antes y después de la prueba, sin embargo la intensidad de ellos aumenta. Lo contrario sucede en 1000cm^{-1} donde los picos disminuyen su intensidad antes y después del experimento. Vibración de Flexión atribuida a C-N. Un pico a $700/800\text{cm}^{-1}$ corresponde a la vibración de Flexión N-H para los tres experimentos. Los resultados anteriores indican que el extracto de Agave contiene moléculas orgánicas que generan propiedades de buen inhibidor. Un resumen de las bandas y las vibraciones se observa en la Tabla 4.

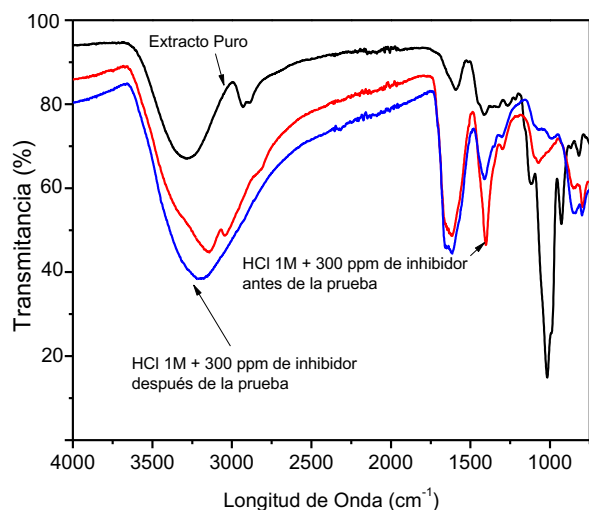


Fig. 4. Espectros FT-IR para el extracto de Agave puro, antes y después del experimento.

Extracto Puro		HCl 1M+300ppm de inhibidor antes de la prueba		HCl 1M+300ppm de inhibidor después de la prueba	
Frec (cm ⁻¹)	Grupo Funcion-	Frec (cm ⁻¹)	Grupo Funcion-	Frec (cm ⁻¹)	Grupo Funcion-
3300	N-H	3300	N-H	---	---
---	---	3200	N-H	3200	N-H
---	---	3000	N-H	---	---
2900	C-H	2900	C-H	1667	C=O
1590	C=O, N=O	1616	C=C	1600	C=N
1420	C-C	1400	C-N	1420	C-C
1000	C-N	1000	C-N	1000	C-N
800	N-H	700	N-H	780	N-H

Tabla 4. Identificación de picos en el espectro de IR-FT para extracto puro, antes y después del experimento.

Imágenes de microscopía electrónica de barrido fueron necesarias para observar la interacción entre la superficie del metal y la solución ácida. La Fig 5 representa las diferentes morfologías en donde se obtuvo la mejor eficiencia en una inmersión de los especímenes de 24 horas. La Fig 5A muestra la superficie del acero sin exposición en el ambiente ácido. La Fig. 5B muestra una superficie donde los efectos de corrosión son severos, el acero fue expuesto a una solución de HCl 1M a 25°C en ausencia de inhibidor. El crecimiento de la película es significativo. La Fig

5C representa el efecto de inhibición que tiene el extracto de Agave, se adicionaron 300ppm y la homogeneidad en el crecimiento de la película es muy significativo, así como la disminución en el deterioro del acero.

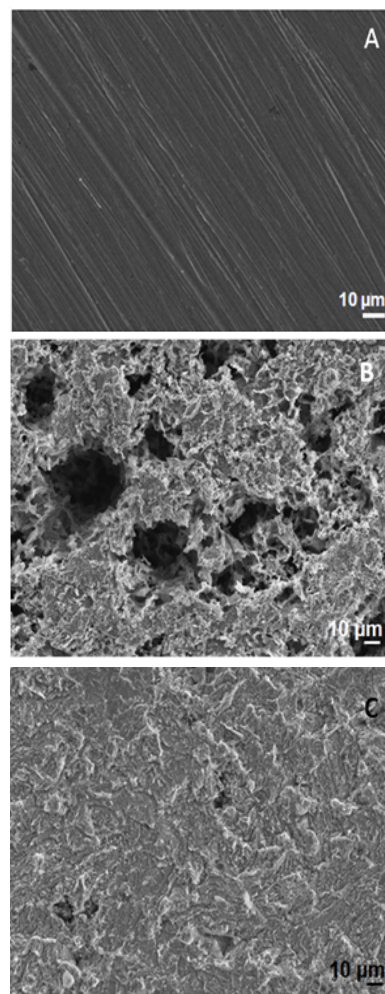


Fig. 5. Imágenes de MEB: A. Acero, B. Especimen expuesto en HCl 1M a 25°C sin inhibidor, C. Especimen expuesto en HCl 1M a 25°C con inhibidor.

4. Conclusiones.

El incremento en la eficiencia del extracto de agave es considerable al incrementar la concentración de este en la solución ácida. Sin embargo, al incrementar la temperatura de operación la eficiencia del extracto de Agave disminuye. Las mejores eficiencias se obtuvieron adicionando 300ppm de extracto de nopal en temperatura de 25°C. Los resultados en curvas de polarización determinan que el extracto de Agave es un inhibidor mixto, afectando la disolución del metal en la rama anódica y la evolución del hidrógeno en la rama catódica. Se identifico al extracto de Agave como un buen inhibidor de la corrosión, alcanzando eficiencias hasta de 96%.

Agradecimientos

Los autores del presente trabajo agradecen a Karla Campos Venegas, Oscar O. Solís Canto, Manuel Román Aguirre, Luis de la Torre Sáenz, Adán Borunda Terrazas, Víctor M. Orozco Carmona, Gregorio Vázquez Olvera y Jair Marcelo Lugo Cuevas por su apreciable colaboración.

REFERENCIAS

- [1] V.S. Sastri, *Corrosion Inhibitors*, John Wiley & Sons, New York, 1998.
- [2] P. Lowmunkhong, D. Ungthararak, P. Sutthivaiyakit. *Tryptamine as a corrosion inhibitor of mild steel in hydrochloric acid solution*. *Corrosion Science* 52. 30–36. 2010.
- [3] A. Quraishi, H.K. Sharma, *Materials Chemistry and Physics* 78 (2002) 18.
- [4] C. Kamal, M.G. Sethuraman. *Spirulina platensis – A novel green inhibitor for acid corrosion of mild steel*. *Arabian Journal of Chemistry*, doi:10.1016/j.arabjc.2010.08.006. 2010.
- [5] A.Y. El-Etre. *Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves*. *Journal of Colloid and Interface Science* 314. 578–583. 2007.
- [6] A.Y. El-Etre. *Natural honey as corrosion inhibitor for metals and alloys. I. copper in neutral aqueous solution*. *Corros. Sci.* 40. 1845–1850. 1998.
- [7] Taleb H. Ibrahim, Youssef Chehade y Mohamed Abou Zour. *Corrosion Inhibition of Mild Steel using Potato Peel Extract in 2M HCl Solution*. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6. 6542 – 6556. 2011.
- [8] A.M. Abdel-Gaber, B.A. Abd-El-Nabey, I.M. Sidahmed, A.M. El-Zayady, M. Saadawy. *Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media*. *Corrosion Science* 48 (2006) 2765–2779.