

GEL DE *ALOE-VERA* COMO POTENCIAL INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN DEL ACERO DE REFUERZO ESTRUCTURAL

ALOE-VERA GEL AS POTENTIAL CORROSION INHIBITOR FOR CONCRETE STEEL REINFORCEMENT

Héctor Herrera-Hernández^{1*}, Mara I. Franco-Tronco^{1**}, José G. Miranda-Hernández¹, Enrique Hernández-Sánchez², Araceli Espinoza-Vázquez³, Gerardo Fajardo⁴

(1) Universidad Autónoma del Estado de México, IIN-Área de Electroquímica y Corrosión de Materiales, Blvd. Universitario s/n, Predio San Javier Atizapán de Zaragoza, Estado de México 54500 - México

(2) Instituto Politécnico Nacional, UPIBI, Av. Acueducto s/n Barrio la Laguna Ticomán, 07340 México, D.F. - México

(3) Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Metalurgia, Av. Universidad No. 3000 Ciudad Universitaria, Coyoacán México D.F. 04510 - México

(4) Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Civil, Av. Universidad s/n, Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León 66455 - México

*autor de contacto (e-mail: hherrerah@uaemex.mx)

** Estancia de investigación en el Centro Universitario UAEM Valle de México (Sept.-Dic. 2014).

Recibido: 08/04/2015 - Evaluado: 18/05/2015 - Aceptado: 23/06/2015

RESUMEN

En el presente trabajo se estudia electroquímicamente un GEL extracto de las hojas de *ALOE VERA* como un posible inhibidor de la corrosión del acero de refuerzo estructural del concreto. Los estudios de corrosión se llevaron a cabo en 1M de HCl y utilizando la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se evaluó la resistencia a la corrosión en presencia y ausencia del GEL. Los diagramas de impedancia mostraron que la adición en diferentes proporciones del GEL inhibe notablemente el proceso de la corrosión del acero inmerso en la solución ácida. También se determinó que las moléculas del GEL obedecen a un mecanismo de fisorción sobre la superficie del metal de acuerdo con el modelo de isoterma de Langmuir con un ΔG°_{ads} de alrededor de -14.17 kJ/mol. El GEL se clasificó como un inhibidor orgánico del tipo mixto.

ABSTRACT

In this work a GEL extracted from *ALOE VERA* leaves has been electrochemically studied as a possible corrosion inhibitor for concrete steel rebar. The corrosion resistance was evaluated by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) measurements in hydrochloric acid solution (1M HCl) as a function of GEL-inhibitor addition, uninhibited measurements were also discussed. The impedance results revealed that after addition of different GEL-extract proportion, the corrosion process of the steel exposed to acidic solution is remarkably inhibited, and it was also determined that the molecules of the GEL-extract follow a physisorption mechanism on the metal surface according to the Langmuir isotherm model with and adsorption standard free energy of about ΔG°_{ads} -14.17 kJ/mol. In this sense, the GEL extracted from *ALOE-VERA* leaves behaved as a mixed-type inhibitor.

Palabras clave: hojas de ALOE-VERA, impedancia electroquímica, inhibidor de corrosión, acero de refuerzo
Keywords: *ALOE VERA* leaves, electrochemical impedance, corrosion inhibitor, steel rebar

INTRODUCCIÓN

En la última década se ha observado un desarrollo creciente en la ingeniería industrial y en la producción manufacturera, así como la consolidación de *Centros de Investigación en Tecnología* como proveedores de servicios a estas industrias; las cuales han sido impulsadas por las tendencias de la globalización para un bienestar social-económico. Son múltiples y variadas las necesidades que han inducido a varias compañías globalizadas a establecer convenios de colaboración con los llamados *Centros Tecnológicos de Investigación y Desarrollo (CTDIC)* para la generación de nuevos materiales que puedan cumplir con los requerimientos del mercado y de esta forma ser cada vez más competitivos (Merritt Tapia, 2007). Por mencionar algunas como: la optimización de procesos, menor costo de fabricación, alta resistencia mecánica y durabilidad de los materiales, mejor calidad e innovación del producto, facilidad de distribución de producto, investigación aplicada, y por supuesto la formación de recursos humanos de alto nivel. Dentro de estas necesidades, por ejemplo se han creado materiales estructurales compuestos tales como: el *concreto reforzado*, *perfiles de acero embebidos en concreto*, *estructuras tubulares de acero rellenos de concreto*, *trabes o lozas de concreto prefabricado reforzadas con vigas de acero*, entre otros. Este tipo de materiales han encontrado su aplicación principal en la construcción de edificios de gran altura, puentes, muros de contención, edificios urbanos de varios niveles, viviendas, fachadas, columnas, muelles, entre otros. Estas aplicaciones principalmente pertenecen a un sistema integral en el que se combinan elementos de acero estructural (varilla de refuerzo) con elementos de concreto (grava, arena, agua aditivos y cemento). La varilla de acero es embebida en concreto para reforzar el sistema resultando en una construcción compuesta (Larrúa *et al.*, 2009), en el que trabajan en conjunto los elementos estructurales para resistir esfuerzos, contracciones, vibraciones y cargas aplicadas inherentes a la estructura del que forman parte.

En este sentido y ante el gran desarrollo tecnológico en las diferentes áreas del conocimiento nos encontramos en una época en la cual el cuidado del ambiente es fundamental y prioritario. La preservación de las estructuras de acero o de concreto reforzado de las obras civiles es fundamental, ya que su degradación implica pérdidas financieras. A nivel mundial, se estima que el 40% del total de las estructuras de concreto reforzado deben seguir algún mantenimiento y/o reparación, mientras que el resto debe ser reemplazado por completo. De ahí el interés por el desarrollo de tecnologías innovadoras que retarden o inhiban los procesos que causan el deterioro de las estructuras (Red PREVENIR, 2012). Adicionalmente al impacto socioeconómico, se presentan también riesgos a la integridad física de las personas debido a los accidentes que pueden ocasionar el deterioro de dichas estructuras. Las estructuras de concreto reforzado pueden presentar grietas por la acción de cargas exteriores denominadas sollicitaciones simples (de tracción, compresión, flexión, corte y torsión). Con la presencia de agrietamientos en el concreto reforzado, el ingreso de agua y de agentes agresivos (iones: como sulfatos, cloruros en regiones marinas y CO₂ en zonas urbanas e industriales) es inevitable. La combinación de estos agentes agresivos con la interacción del medio ambiente causa la degradación del acero de refuerzo y el deterioro del concreto. A este fenómeno se le conoce como corrosión, el cual se define como el proceso de deterioro de los materiales en el que se afectan principalmente las propiedades físicas, causado por reacciones electroquímicas (oxidación y reducción) que se generan al ponerse en contacto en su entorno de servicio. La corrosión del acero embebido en el concreto es reconocida como principal causa de mantenimiento y reparación a nivel mundial (Neville, 1999).

De los mecanismos de deterioro, la corrosión debida a la carbonatación ocurre en estructuras de concreto reforzado localizadas en áreas urbano-industriales, las cuales son caracterizadas por las grandes emisiones de dióxido de carbono (CO₂) al ambiente proveniente de los vehículos y de las plantas industriales. Este proceso se lleva a cabo mediante la difusión del CO₂ presente en el ambiente y se propaga a través de los poros del concreto. Una vez en el interior, reacciona con los álcalis presentes en los poros provocando una disminución de la alcalinidad del concreto a valores de pH de 9 o incluso menos. Cuando la carbonatación llega a la interfase acero/concreto, la pasividad inicial del acero se pierde, dando lugar a la corrosión generalizada del acero. Como consecuencia de esto, ocurre el agrietamiento del concreto, reduciendo así la vida útil de la estructura (Solís *et*

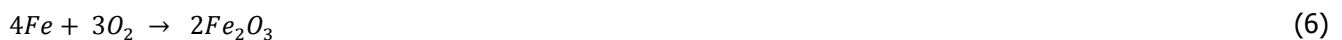
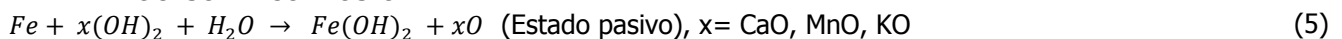
al., 2005). En este sentido, el crecimiento urbano se ha incrementado desmesuradamente debido a la mala planeación de las tendencias socioeconómicas y demográficas de las grandes ciudades, lo que ha provocado el aumento de las construcciones, alta demanda de los recursos naturales-energéticos, mayor índice de desechos contaminantes y por ende la emisión de gases y polvos a la atmósfera (NO_2 , SO_2 , CO_2), y en conjunto con la humedad relativa forman factores ambientales idóneas para que ocurra la despasivación de los materiales y su consecuente degradación estructural (Peña *et al.*, 2011). Se estima que el 55% del deterioro de las estructuras de concreto es provocado por el proceso de carbonatación tal como lo menciona González Díaz (2010), el cual se trata de un mecanismo físico-químico que modifica lentamente las propiedades químicas del concreto y avanza del exterior al interior de la masa del concreto. Puede ser representado con las siguientes reacciones químicas.

PROCESO DE CARBONATACIÓN



Cuando el acero de refuerzo se despasiva tiende a iniciar un proceso de corrosión, siempre y cuando exista humedad y oxígeno suficiente. Las reacciones electroquímicas que describen este proceso son:

PROCESO DE CORROSIÓN



Actualmente existen diversos métodos de prevención y protección en estructuras de acero reforzado para incrementar su durabilidad. Tal es el caso de técnicas como protección catódica mediante ánodos de sacrificio discretos (Del Valle Moreno *et al.*, 2006). Por otro lado, la realcalinización electroquímica (RAE) es otra técnica muy reciente que se utiliza para recuperar el pH del concreto (González *et al.*, 2011). Los métodos más comunes de reparación y rehabilitación para incrementar la vida de servicio de las estructuras dañadas por corrosión inducida por carbonatación han sido el reemplazo del elemento o la remoción del concreto contaminado y su consecuente sustitución con morteros alcalinos, refuerzo con placas de acero o instalación de soportes adicionales (Bertolini *et al.*, 2003). Sin embargo, estos procedimientos han sido considerados muy caros y técnicamente cuestionables a causa de los aspectos relacionados a la durabilidad y a la calidad de la reparación. La propia remoción puede causar problemas tanto a la estructura bajo reparación como a las estructuras en la vecindad de ésta, por ejemplo debido a la interrupción del servicio, producción de escombros, o generación de ruido. Por otro lado, existen recubrimientos y/o selladores anti-carbonatación para detener el avance del frente de carbonatación. Sin embargo actualmente investigadores (Espinoza Vazquez *et al.*, 2011;

Palomar Pardavé *et al.*, 2012) están estudiando otras maneras de inhibir los procesos de corrosión del acero a partir de compuestos orgánicos utilizados como inhibidores de dicha corrosión. Algunos compuestos heterocíclicos orgánicos con heteroátomos de oxígeno y azufre como el imidazol o el tiazol y sus compuestos derivados resultan ser eficientes inhibidores de la corrosión de acero, ya que inducen una mayor adsorción de las moléculas del inhibidor en la superficie del acero formando películas protectoras. Otras sustancias inhibidoras de la corrosión provienen de plantas verdes, que de acuerdo a sus propiedades son implementadas tanto en la medicina como en aplicaciones en la industria metal-mecánica, ya sea en fármacos o actuando como posibles sustancias antioxidantes e inhibidoras de la corrosión de metales industriales, ejerciendo así una propiedad bifuncional. Tal es el caso de la planta de *ALOE VERA* originaria del norte de África, conocida en Sudamérica como sábila. Esta planta se encuentra de manera abundante en México dada las condiciones climatológicas que permiten la reproducción y propagación de la especie. Se compone de agua, resina, aloína, enzimas, proteínas, vitaminas, aminoácidos, magnesio, titanio, calcio, potasio entre otros (Hamman, 2008). Estos compuestos son empleados para el tratamiento de una amplia gama de patologías para el beneficio de la salud (Singh, 2012).

Dadas las condiciones que anteceden para otras especies de *ALOE-VERA*, en general están constituidas por compuestos de tipo antraquinonas, y el compuesto orgánico que predomina es la aloína. Estudios anteriores han demostrado que este compuesto actúa como un buen mecanismo de inhibición de la corrosión en materiales metálicos (Prato *et al.*, 2008). Otros investigadores, han estudiado diferentes moléculas semejantes a la estructura química de la aloína por tener un comportamiento de inhibición de la corrosión similar; tal es el caso de Conforti y González (2012) quienes evaluaron la eficiencia del extracto de mango como inhibidor de la corrosión en cupones de acero al carbono. Otros han sintetizado derivados de benzotiazoles (Patel *et al.*, 2014), por otro lado Singh y Quraishi (2010) estudiaron los efectos de inhibición de antibioticos que se utilizan frecuentemente para el tratamiento de infecciones bacterianas como lo es el CEFAZOLIN derivado del grupo de la cefalosporina. Con referencia a lo anterior, se destaca la insuficiencia información que permita comprender el comportamiento de los mecanismos de interacción fisicoquímica y electroquímica del gel de *ALOE VERA* y su correspondiente efectividad como una sustancia inhibidora de la corrosión que presenta el acero de refuerzo embebido en concreto.

Para ello, en este trabajo de investigación, en el que se contribuye con la innovación de la tecnología ecológica se realizó una evaluación electroquímica para conocer la efectividad de un GEL extracto de la planta de *ALOE VERA* como retardador (inhibidor ecológico) de la corrosión del acero de refuerzo (REBAR) mediante el uso de la técnica de impedancia electroquímica (EIS), durante la exposición del REBAR en medio ácido con y sin inhibidor natural. Otro de los intereses de esta investigación es mostrar que la técnica EIS es una herramienta muy útil para el análisis y control de la integridad de los materiales industriales que se utilizan en la construcción.

MATERIALES Y METODOS

El procedimiento experimental se divide en dos partes fundamentales, la primera consiste en la extracción del GEL "ALOE VERA" y la preparación de una suspensión líquida concentrada del extracto "GEL" (inhibidor natural); mientras que la segunda parte comprende la evaluación mediante técnicas electroquímicas en el que se permite evaluar el desempeño y el mecanismo de inhibición del extracto-GEL de *ALOE VERA* como posible inhibidor de la corrosión.

Obtención del GEL de *ALOE VERA*

La colección de la materia prima se llevó a cabo en la zona conurbada del Estado de México, se eligieron hojas de la *ALOE VERA* con un estado óptimo. Previo lavado con agua, se procedió a la extracción del GEL en forma pura utilizando el método de incisión, que consiste en seccionar la parte superior y posterior de la hoja para dejar expuesto la sustancia cristalina. El GEL se encuentra entre una capa gruesa y un recubrimiento fibroso de ALOÍNA, el cual se extrae de las hojas frescas mediante un proceso de raspado y se mezcla homogéneamente, para ser usada en su condición concentrada.

Materiales y pruebas electroquímicas

La evaluación electroquímica del GEL de *ALOE VERA* se experimentó en su forma pura y cristalina. Se cortaron probetas de una varilla corrugada de acero cilíndrica de 2.54 cm (1 pulgada) de diámetro con área expuesta de 1 cm². Este es un acero de refuerzo estructural (varilla corrugada grado-42, REBAR comúnmente utilizado en la industria de la construcción) que cumple con lo especificado en la norma mexicana NMX-C-407-ONNCCE-2001 (2005). La composición química de este acero de refuerzo se presenta en la Tabla 1. La preparación superficial del REBAR (electrodo de trabajo, RE) involucró un procedimiento metalográfico estándar con la finalidad de remover productos de oxidación y tener una superficie uniforme. Las características microestructurales del REBAR se revelaron utilizando una solución de NITAL al 2% (4% ácido nítrico + 96% alcohol etílico) a diferentes tiempos de ataque desde 1 hasta 5 segundos de inmersión a temperatura ambiente. Las micrografías se obtuvieron antes y después del ataque para determinar las fases y los constituyentes presentes en el acero empleando un microscopio óptico marca OLYMPUS 5X.

Tabla 1: Composición química en % peso del acero de refuerzo estructural para concreto.

%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Ni	%Cu
0.42	0.16	0.90	0.01	0.03	0.14	0.13	0.30

La muestra de acero pulida se coloca en una celda electroquímica convencional de tres electrodos (diseño propio, Herrera-Hernandez *et al.*, 2007, Garfias García *et al.*, 2010) con capacidad de 20 ml, como electrodo auxiliar-CE se utilizó una barra de grafito, como electrodo de referencia-RE un microelectrodo de Ag/AgCl acoplado a un capacitor de 35 μ F para minimizar dispersión de datos a alta frecuencia, y como electrodo de trabajo-WE el acero de refuerzo REBAR. La representación gráfica de este arreglo se muestra en la Figura 1. De este modo la muestra de acero se mantuvo en inmersión todo el tiempo de prueba a una base de 5 ml de la solución de HCl 1M, sustancia preparada con agua destilada a temperatura ambiente sin desairar utilizada como medio corrosivo.

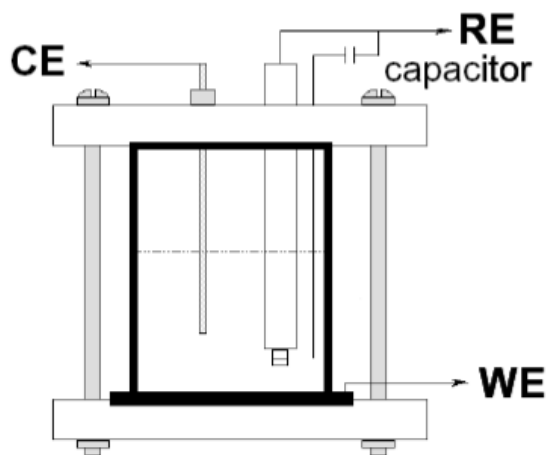


Fig. 1: Representación esquemática del diseño de la celda electroquímica utilizada en las pruebas de corrosión (CE= contra electrodo; RE=electrodo de referencia y WE= electrodo de trabajo).

Para llevar a cabo la evaluación de la eficiencia del GEL, se utilizaron distintas adiciones correspondientes a 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 y 16 ml. Para cada adición se aplicó la técnica de impedancia electroquímica (EIS) usando como parámetro una diferencia de potencial sinusoidal de 10 \pm mV en un intervalo de frecuencia de 100000 a 0.001Hz, con respecto al potencial de corrosión, E_{corr} medido en condiciones de laboratorio. Los datos de impedancia se obtuvieron con la ayuda de un Potenciostato/Galvanostato marca Princeton Applied Research

(PAR) modelo VersaSTAT-4. Los resultados electroquímicos obtenidos se compararon en ausencia y en presencia del GEL-inhibidor y fueron complementados con las observaciones de microscopia óptica. En tal sentido, fue posible comprobar la efectividad de inhibición del GEL proveniente del *ALOE VERA* como retardador del fenómeno de corrosión. La eficiencia de inhibición (EI) fue determinada en % mediante la siguiente ecuación.

$$EI, \% = \frac{\frac{1}{R_{tc}}(\text{blanco}) - \frac{1}{R_{tc}}(\text{inhib.})}{\frac{1}{R_{tc}}(\text{blanco})} \quad (9)$$

Donde:

1/R_{tc} (blanco): Velocidad de corrosión del acero de refuerzo sin inhibición.

1/R_{tc} (inhib.): Velocidad en presencia del inhibidor.

Por último, el mecanismo de inhibición que obedecen las moléculas del GEL de *ALOE VERA* fue determinado mediante un análisis termodinámico utilizando el modelo de adsorción LANGMUIR.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Corrosión del acero estructural

En la Figura 2, se muestran los diagramas de impedancia en la representación de Nyquist (Z_{imag} vs Z_{real}), correspondiente al acero de refuerzo (REBAR) expuesto en 1M de HCl y con diferentes adiciones de HCl y sin GEL-inhibidor. Estos diagramas muestran el comportamiento electroquímico de la región interfacial entre el acero y el medio corrosivo, en el que se observa un solo semicírculo en todo el espectro de frecuencia, lo que indica el mecanismo de la transferencia de carga o electrones entre los iones de la solución (Cl^- , H^+ , OH^-) y del metal (Fe^+) inducido por una diferencia de potencial. Esto permite entender la cinética y el mecanismo de la interacción de cargas sobre la interface conocida como doble capa electroquímica. La cual se define como la zona comprendida de partículas cargadas eléctricamente y dipolos muy bien orientados en función de los iones presentes en el medio acuoso (electrolito), los cuales están sometidos a fuerzas eléctricas de atracción y repulsión, a interacciones químicas de óxido-reducción, transporte de electrones/masa y a la ordenación propia de su interfase. Por lo tanto, las propiedades de la interfase dependerán de la naturaleza y de las características microestructurales del electrodo de trabajo (REBAR). La Figura 3 muestra los rasgos microestructurales observados por microscopia óptica, los cuales se revelaron con el reactivo NITAL a diferentes tiempos de ataque.

Las micrografías de la Figura 3 muestran la presencia de microporos distribuidos uniformemente en la matriz metálica. Las fases y los constituyentes revelados son más notables a mayor tiempo de ataque. Se puede observar que la estructura está compuesta por granos de ferrita (fase blanca) rodeada por un microconstituyente conocido como perlita (fase oscura). Teóricamente hay 44% de perlita y 56% de ferrita. La perlita se caracteriza por ser una mezcla eutéctica de FERRITA ($\text{Fe-}\alpha$) y CEMENTITA (Fe_3C), y está aparece en forma de láminas alternadas a consecuencia de la solidificación lenta desde la región austenítica, constituyente que le proporciona dureza al $\text{Fe-}\alpha$. Por otro lado, la ferrita es una solución sólida de carbono en Fe, y cristaliza en el sistema cúbico centrado en el cuerpo (BCC) y solo puede disolver 0.008% C a temperatura ambiente. Debido al bajo contenido de carbono que permite la estructura, la ferrita es una fase blanda y dúctil, y precipita como granos poligonales claros. Por lo tanto, la combinación de las fases FERRITA/CEMENTITA establecen una diferencia de potencial en presencia del electrolito 1M HCl, obedeciendo a un mecanismo de disolución galvánica local que permite el intercambio de iones en la superficie. En estas condiciones, las reacciones de transferencia de carga (anódica y catódica) se desarrollan entre las fases locales dando como resultado una corrosión localizada del metal, es decir corrosión por picaduras. La ferrita juega un papel muy importante sobre la velocidad de la corrosión, ya que se considera más anódica que la perlita.

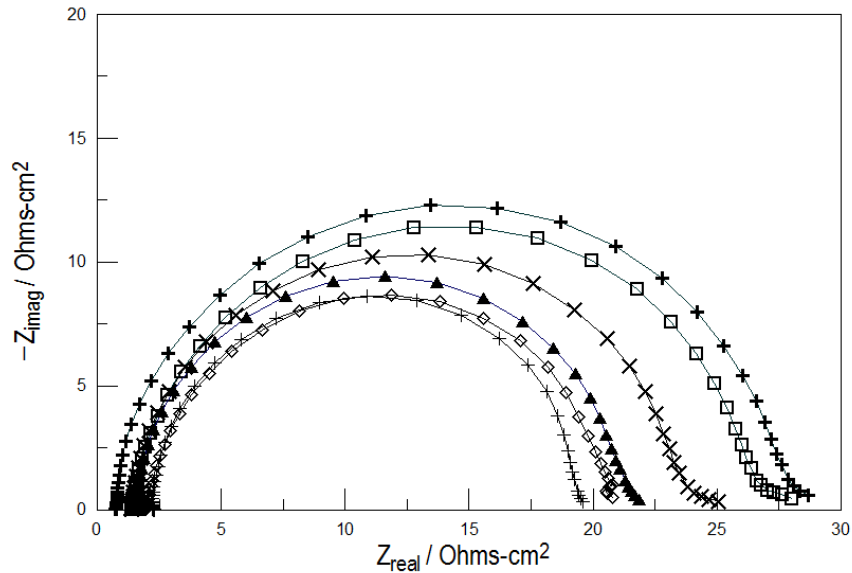


Fig. 2: *Diagramas* de impedancia en la representación de NYQUIST para el acero de refuerzo (REBAR) evaluado en una solución corrosiva de 1M HCl sin inhibidor a diferentes adiciones de HCl (+2ml, □4ml, x8ml, ▲10ml, ◇12ml, +16ml).

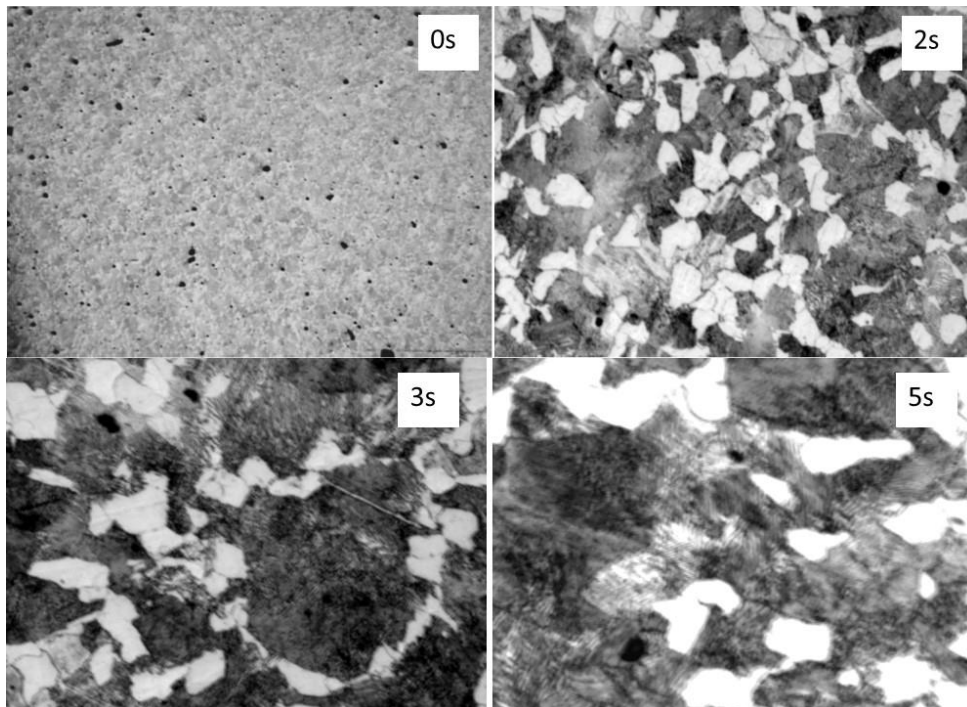


Fig. 3: Micrografías ópticas a 50X del acero de refuerzo (REBAR) a diferente tiempo de ataque (0, 2, 3 y 5 seg) con el reactivo NITAL.

El mecanismo de la disolución del acero (Fe^0/Fe^{++}) por la acción galvánica se puede observar mediante la continua disminución del diámetro del semicírculo de la Figura 2, a medida que incrementa la cantidad del medio corrosivo en ml. La magnitud del semicírculo se relaciona con la resistencia a la transferencia de carga, o

inversamente proporcional a la velocidad de corrosión. Debido a que la naturaleza de la interface acero/electrolito se puede entender como el proceso de carga eléctrica de un capacitor y la transferencia de carga como la resistencia al paso de iones. Este comportamiento experimental puede ser muy bien descrito por un modelo eléctrico "R(QR)" que se compone por resistores y capacitores como el que muestra en la Figura 4. Este modelo se encuentra representado por un circuito eléctrico equivalente para obtener los parámetros cinéticos del mecanismo de disolución del acero por la acción galvánica entre las distintas fases. En la Tabla 2 se presentan los parámetros de impedancia obtenidos a partir de los ajustes de los datos EIS experimentales del acero de refuerzo (REBAR) en HCl sin inhibidor.

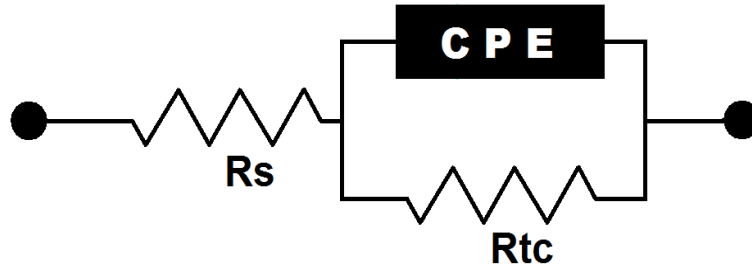


Fig. 4. Circuito eléctrico equivalente propuesto para el ajuste de los datos experimentales de EIS; R_s : Resistencia del electrolito, CPE: Elemento de fase constante y R_{tc} ; Resistencia a la transferencia de carga.

Tabla 2: Parámetros de impedancia para el acero de refuerzo (REBAR) inmerso en 1M HCl en función de la concentración del HCl sin inhibidor.

PARÁMETRO EIS	5ml	+2ml	+4ml	+8ml	+10ml	+12ml	+16ml
R_s [Ohms-cm ²]	1.5	0.47	1.4	1.4	1.63	1.97	2.2
R_{tc} [Ohms-cm ²]	28.4	26.34	25.34	22.52	19.67	19.04	17.2
C_{dl} [F/cm ²]	60.6e ⁻⁶	0.5e ⁻³	0.94e ⁻³	1.01e ⁻³	1.38e ⁻³	1.46e ⁻³	1.62e ⁻³

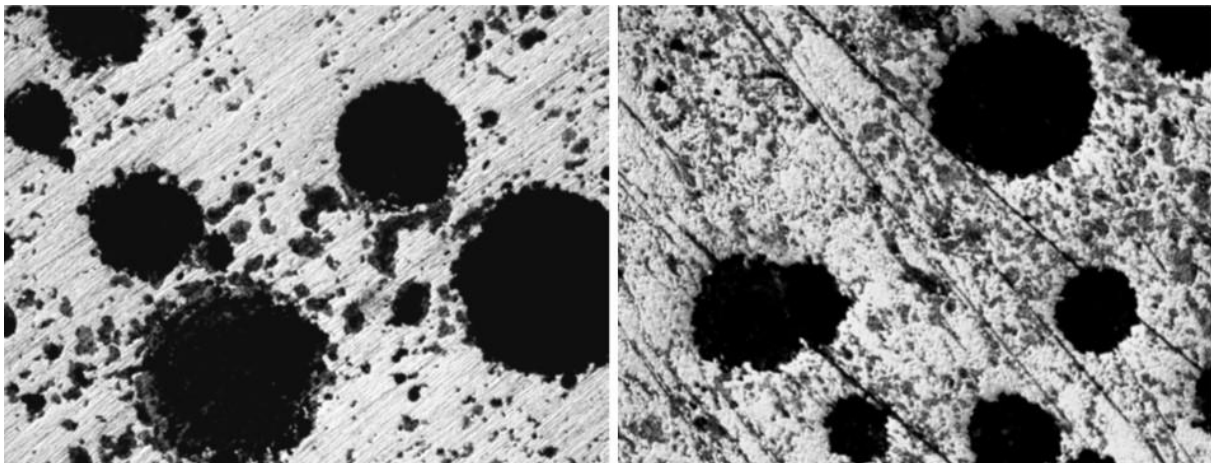
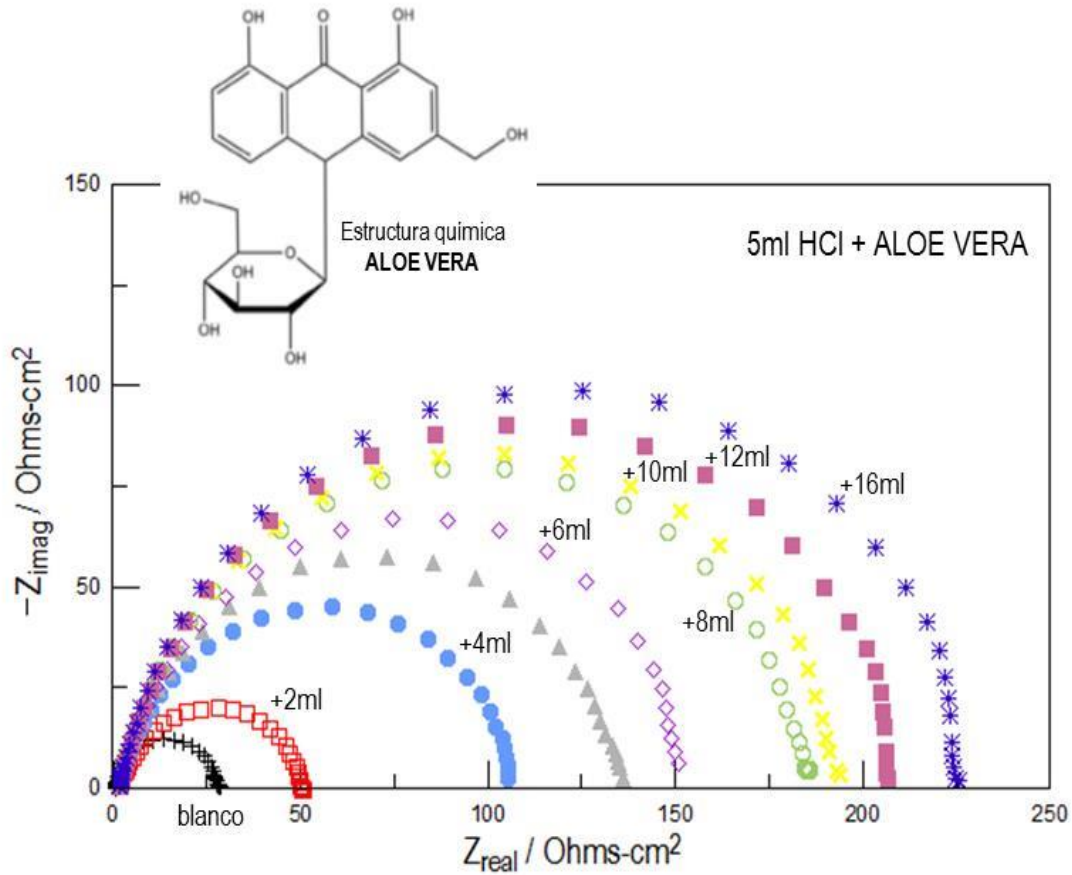


Fig. 5: Micrografías del acero de refuerzo (REBAR) a 5X después de las pruebas de corrosión en 1M HCl sin GEL-inhibidor.

Como se puede observar en la Tabla 2, el valor de R_{tc} disminuye de 28.4 hasta 17.2 Ω -cm² a medida que incrementa la cantidad de HCl, y por tanto la carga de iones en la interfase o doble capa electroquímica, C_{dl} , es

abundante y su magnitud incrementa del orden de $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ a mF/cm^2 , esto indica el progreso del daño por corrosión. De acuerdo al análisis por microscopía óptica de la Figura 5, se determinó que el deterioro del acero sigue un mecanismo de corrosión por picaduras, en el que las interfases de la región ferrítica y perlítica interactúan conectándose eléctricamente con el electrolito. De este modo, los procesos de transferencia de carga y de masa son activados de acuerdo a la energía interfacial, $E_{\text{corr}} = -647 \text{ mV}$. Las imágenes de la Figura 5, muestran picaduras con forma esférica y distribuida aleatoriamente en la matriz de acero, siguiendo un modelo autocatalítico en el que las picaduras se propagan en volumen y longitudinalmente, lo que hace un daño muy peligroso para las estructuras industriales.



Eficiencia de inhibición

La Figura 6 muestra los resultados de impedancia electroquímica en diagramas característicos de NYQUIST para diferentes adiciones del GEL de *ALOE VERA* (desde 2 ml hasta 16 ml) a una base de 5 ml de HCl 1M.

Estos diagramas de NYQUIST revelan que el valor de la resistencia a la transferencia de carga (Z_{real}) aumenta considerablemente en varios órdenes de magnitud con el incremento del GEL. Este aumento de Z_{real} es el resultado de la adición de las moléculas del GEL-inhibidor (*ALOE VERA*) desde 2 hasta 16 ml al medio ácido. En efecto, en la Figura 6 se observa una sola constante de tiempo en todo el rango de frecuencia que incrementa su diámetro cuando se agrega más moléculas de *ALOE VERA* al medio ácido, esto indica la adsorción del

inhibidor sobre la superficie metálica. Las moléculas de la *ALOE VERA* debido a condiciones termodinámicas tienden a adsorberse a la superficie metálica formando de esta manera multicapas, que sirven de barrera física al acero protegiéndolo de la corrosión por picaduras en HCl 1M.

A partir de una modelación matemática de los datos experimentales de EIS con un circuito eléctrico equivalente como el de la Figura 4, se obtienen los parámetros cinéticos del proceso de corrosión y su inhibición utilizando un GEL de *ALOE VERA*, los cuales se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3: Parámetros de impedancia para el acero de refuerzo (REBAR) inmerso en 5ml de HCl 1M en función de la concentración del inhibidor.

ADICIÓN DEL GEL DE ALOE-VERA

PARÁMETRO EIS	BLANCO	2ml	4ml	6ml	8ml	10ml	12ml	14ml	16ml
E_{corr} [mV]	-647.15	-625.03	-623.4	-619.5	-619.8	-618.9	606.6	-555.4	-532
R_s [Ohms-cm ²]	0.76	1.67	1.67	1.66	1.63	2.13	1.49	2.02	1.7
R_{tc} [Ohms-cm ²]	26.34	50.51	108.4	136.5	155.5	185	197	212	229.7
C_{dl} [μ F/cm ²]	496	173.85	126.59	95.91	32.57	29.97	27.07	26.21	21.98
EI [%]	-	47.8	75.7	72.5	83.0	85.8	86.6	87.5	88.5

En la Tabla 3 se observa que cuando la concentración de las moléculas de GEL incrementa, el valor de la carga de la capacitancia en la interfase de la doble capa electroquímica, C_{dl} , tiende a disminuir. Este comportamiento está asociado a una disminución de la constante dieléctrica en las regiones locales entre ferrita/perlita debido a un mecanismo de adsorción molecular del inhibidor en la interfase eléctrica metal/electrolito, incrementando el espesor de la doble capa electroquímica. Por lo tanto, los valores de C_{dl} pueden proporcionar información acerca de la capacidad de inhibición de las moléculas. En este caso, la disminución de los valores de C_{dl} es causado por el reemplazamiento gradual de las moléculas de agua, iones OH⁻ y iones Cl⁻ (responsables de la corrosión por picaduras) por la adsorción de moléculas orgánicas provenientes del GEL sobre la superficie metálica, de esta manera se produce la inhibición de las reacciones de disolución del Fe. Además, en la Tabla 3 se presenta el valor de la eficiencia de inhibición (EI) para cada concentración calculada utilizando la ecuación 9. Se puede apreciar que a partir de 8 ml de la adición del GEL concentrado se alcanza considerablemente el 83% de EI. Este resultado fue confirmado por las imágenes de microscopía óptica obtenidas después de la evaluación electroquímica en medio ácido con y sin inhibidor (véase Figura 7). En estas imágenes se observa, un efecto notable de las moléculas de *ALOE-VERA* que inhiben el proceso de corrosión por picaduras del acero de refuerzo (REBAR) expuesto en ácido clorhídrico.

Mecanismo de adsorción

El análisis por modelación de las isothermas de adsorción puede proporcionar información fundamental de la tendencia de un componente orgánico a concentrarse en la interface del metal. El proceso de adsorción ocurre por dos mecanismos adsorción física (fisisorción) y adsorción química (quimisorción); La fisisorción se lleva a cabo por interacciones de fuerzas de Van Der Waals entre los sitios activos de la superficie metálica y las moléculas adsorbidas requiriendo valores de energía por debajo de -20 kJ/mol para formar multicapas. Mientras que el proceso de quimisorción, las interacciones involucran intercambio de cargas y fuerza análogas de enlace coordinado entre la superficie metálica y las moléculas orgánicas, para la formación de monocapas a energías alrededor de -40 KJ/mol (Singh & Quraishi, 2010).

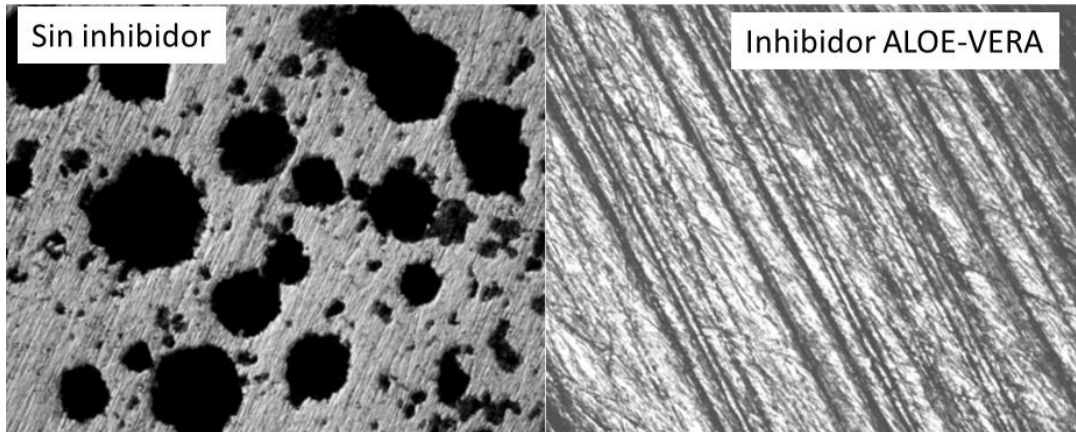


Fig. 7: Micrografías ópticas del acero de refuerzo (REBAR) a 5X después de las pruebas de corrosión EIS en 1M HCl sin inhibidor y con moléculas de ALOE-VERA como inhibidor de la corrosión.

Por otro lado, el valor de la eficiencia de inhibición (EI) es un parámetro importante que se puede relacionar con el grado de cobertura de la superficie metálica, mediante la siguiente expresión:

$$\theta = \frac{icorr(blanco) - icorr(inhibidor)}{icorr(blanco)} \quad (10)$$

Se puede relacionar con los diferentes modelos de adsorción mostrados en las ecuaciones del 11 al 14, para explicar mejor el comportamiento del inhibidor *ALOE VERA* a las diferentes concentraciones evaluadas.

$$Ck_{ads} = \frac{\theta}{1-\theta} \quad \text{Modelo de Temkin} \quad (11)$$

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{k_{ads}} + C \quad \text{Modelo de Langmuir} \quad (12)$$

$$Ck_{ads}^{1/n} = \theta \quad \text{Modelo de Freundlich} \quad (13)$$

$$Ck_{ads} = \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) e^{f\theta} \quad \text{Modelo de Frumkin} \quad (14)$$

Entonces, en la Figura 8 se muestra la isoterma de adsorción de *LANGMUIR* para el GEL de *ALOE VERA* a las diferentes adiciones estudiadas, la cual sigue un comportamiento lineal ya que el valor del coeficiente de correlación es cercano a 1, esto se puede observar en la Tabla 4.

La energía libre de adsorción de *Gibbs* (ΔG°_{ads}) puede ser estimada mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta G^\circ_{ads} = -RT \ln k_{ads} \quad (15)$$

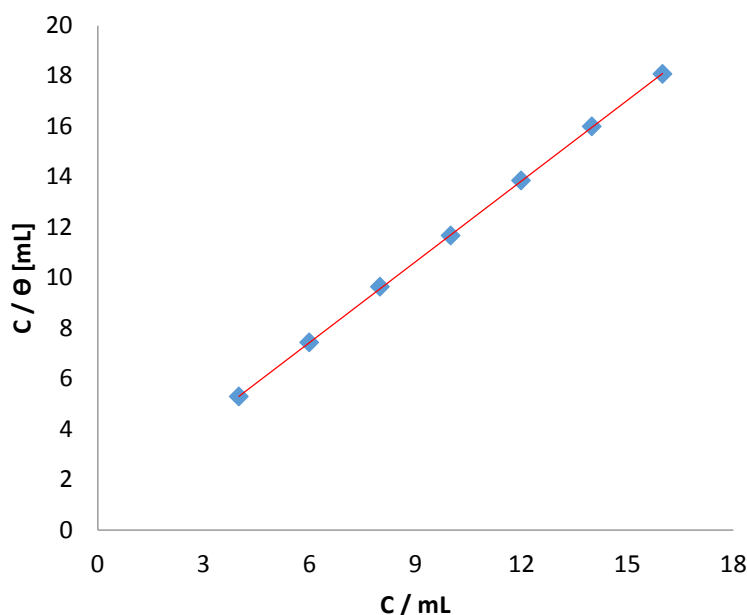


Fig. 8: Comparativo de la isoterma de adsorción de LANGMUIR experimental del GEL ALOE-VERA para el acero de refuerzo (REBAR) en HCl 1M.

En la Tabla 4 se muestran los parámetros termodinámicos obtenidos del ajuste lineal de la isoterma de LANGMUIR. El valor negativo del ΔG°_{ads} de acuerdo a la literatura nos describe un proceso de adsorción espontáneo. Debido a que el valor es menor a -20 kJ/mol, éste representa un proceso de fisorción del inhibidor orgánico sobre la superficie del acero de refuerzo (Espinoza *et al.*, 2011; Palomar *et al.*, 2012). Además el valor de ΔG°_{ads} es muy similar a otras moléculas utilizadas como el pantoprazol (-16.83 KJ/mol) (Espinoza *et al.*, 2014) que es utilizado como inhibidor efectivo de la corrosión de aceros en ductos para el transporte de hidrocarburos.

Tabla 4: Estimación de la constante de adsorción y la Energía Libre de Gibbs (ΔG°_{ads}) ajustado con el modelo de LANGMUIR para el acero de refuerzo (REBAR) en HCl 1M.

Inhibidor	Ecuación de la regresión Lineal / mL	$\ln K_{ads}$	ΔG°_{ads} (KJ/mol)	R^2
ALOE-VERA	$C/\theta = 1.1117 C + 512.95$	6.24	-14.17	0.9978

CONCLUSIONES

El objetivo de este trabajo fue mostrar la efectividad de un GEL natural extraído de las hojas del *ALOE VERA* como una sustancia inhibidora de la corrosión del acero de refuerzo. Bajo las condiciones de ensayo utilizadas en este trabajo se determinó por EIS que la adición de 8 ml del GEL puede inhibir eficientemente hasta el 83% la corrosión del acero expuesto a un medio corrosivo.

De acuerdo con los resultados de la isoterma de LANGMUIR, el mecanismo de inhibición obedece a un proceso de fisorción de las moléculas de ALOE VERA que forman multicapas en la interface del acero/electrólito a la

energía de absorción de -14.17 kJ/mol. Estos resultados fueron confirmados por la disminución de los valores de carga de la doble capa electroquímica ($\sim 32.57 \mu\text{F}/\text{cm}^2$) que indican la presencia de moléculas adsorbidas en la interfase eléctrica del acero y modifican la constante dieléctrica. Estas moléculas incrementan el efecto de barrera frente a los iones corrosivos.

Dado el efecto sobre el comportamiento electroquímico en presencia del GEL y del mecanismo físico descrito, esta sustancia se puede clasificar como un inhibidor natural del tipo mixto, pero con mayor tendencia a la rama anódica, es decir puede suprimir las reacciones desarrolladas por la fase ferrítica.

Este estudio también permitió mostrar que la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) sea considerada como una herramienta muy eficaz para el monitoreo del proceso de la corrosión y el análisis de la integridad del acero de refuerzo que se utiliza en estructuras de concreto. Mediante diagramas de NYQUIST se determinó el proceso de disolución de la interfase del acero con respecto al medio corrosivo mediante un mecanismo de transferencia de carga y con ello establecer criterios cinéticos para entender el proceso de corrosión por picaduras que degrada al acero de refuerzo en ambientes ácidos. Por lo tanto, la técnica EIS se muestra como una técnica confiable y eficaz para realizar estudios de integridad en estructuras metálicas con concreto y tomar medidas preventivas, como lo es la aplicación de métodos de protección utilizando moléculas naturales provenientes de plantas verdes, como métodos alternativos ecológicos.

AGRADECIMIENTOS

H. Herrera agradece el apoyo económico otorgado a través de los proyectos SEP-PROMEP 103.5/13/6535 y UAEM-SIyEA (Secretaría de Investigación y Estudios Avanzados) 3817/2014/CID. También se agradece al alumno de servicio a la investigación Uriel Z. Tolentino González por el apoyo técnico brindado en el análisis de la microscopía óptica y al estudiante del 8º semestre de Ingeniería Industrial Erick Monroy Barreto por las pruebas de corrosión como parte de su tesis de licenciatura. Por último los autores reconocen al CONACyT por la aportación económica mensual por el desempeño como investigador nacional con reconocimiento SNI.

REFERENCIAS

1. Bertolini, L., Pedferri, P., Radaelli, E. & Pastore, T. (2003). Repassivation of steel in carbonated concrete induced by cathodic protection. *Materials and Corrosion*, 54 (3),163-175.
2. Conforti, G.L. & González, C.E. (2012). Evaluar eficiencia del extracto de mango como inhibidor de la corrosión en cupones de acero al carbono mediante pruebas estáticas y dinámicas de laboratorio. Tesis de Licenciatura, Universidad Central de Venezuela. Venezuela, Caracas. <http://saber.ucv.ve/jspui/handle/123456789/3512?mode=full>. Consultado en Enero 2015.
3. Del Valle Moreno, A., Torres Acosta, A., Terán Guillén, J., Pérez Quiroz, J.T. & Oidor Salinas, P. (2006). Protección catódica de concreto reforzado usando ánodos de sacrificio discretos. Publicación técnica No.209 (ISSN 0188-7297), Instituto Mexicano del Transporte, 7-18.
4. Espinoza Vazquez, A., Negrón Silva, G.E., Angeles Beltrán, D., Palomar Pardavé, M.E., Romero Romo, M.A. & Herrera Hernández, H. (2011). Pantoprazol as inhibitor of API 5L X52 steel corrosion in HCl 1M. *ECS Transactions*, 36 (1),207-216.

5. Espinoza-Vázquez, A., Negrón-Silva, G.E., González-Olvera, R., Angeles-Beltrán, D., Herrera-Hernández, H., Romero-Romo, M., *et al.* (2014). Mild steel corrosion inhibition in HCl by di-alkyl and di-1,2,3-triazole derivatives of uracil and thymine. *Materials Chemistry and Physics*, *145*, 407-417.
6. Garfias García, F., Colin Paniagua, F.A., Herrera-Hernández, H., Juárez García J.M., Palomar Pardavé, M.E. & Romero Romo, M.A. (2010). Electrochemical and Microscopy Study of Localized Corrosion on a Sensitized Stainless Steel AISI 304. *ECS Transactions*, *29* (1) 93-102.
7. González Díaz, F. (2010). Realcalinización electroquímica del concreto reforzado carbonatado: Una opción de prevención contra la corrosión. Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Nuevo León. San Nicolás de los Garza, México. <http://eprints.uanl.mx/2142/>. Consultado en Diciembre 2014.
8. González, F., Fajardo, G., Arliguie, G., Juárez, C.A. & Escadeillas, G. (2011). Electrochemical Realkalisation of Carbonated Concrete: an Alternative Approach to Prevention of Reinforcing Steel Corrosion. *Int. J. Electrochem. Sci.*, *6*, 6332-6349.
9. Hamman, J.H. (2008). Composition and applications of Aloe Vera leaf gel. *Molecules*, *13*, 1599-1616.
10. Herrera-Hernandez, H., Vargas-Garcia, J.R., Hallen-Lopez, J.M. & Mansfeld, F. (2007). Evaluation of different sealing methods for anodized aluminum-silicon carbide (Al/SiC) composites using EIS and SEM techniques. *Materials and Corrosion*, *58*, 825-832.
11. Larrúa, R., Olivera, I., Caballero, Y., Filiberto, Y., Guerra, M., Bello, R., *et al.* (2009). Aplicación de la inteligencia artificial a la predicción de la capacidad resistente última de las conexiones en estructuras compuestas acero-hormigón. *Revista de la construcción*, *8* (2), 109-119.
12. Merritt Tapia, H. (2007). Competitividad y globalización en la industria mexicana: el papel de los centros tecnológicos de investigación y desarrollo. *Mundo Siglo XXI*, *8*, 69-88.
13. Neville, A. (1999). *Tecnología del Concreto*. Capítulo 11, pp. 392-401. Instituto Mexicano del Cemento y del Concreto, 4a. Edición.
14. NMX-C-407-ONNCCE-2001 (2005). Industria de la construcción – Varilla corrugada de acero proveniente de lingote y palanquilla para refuerzo de concreto – Especificaciones y métodos de prueba, <http://www.onncce.org.mx>.
15. Palomar-Pardavé, M., Romero-Romo, M., Herrera-Hernández, H., Abreu-Quijano, M.A., Likhanova, N., Uruchurtu, J., *et al.* (2012). Influence of the alkyl chain length of 2 amino 5 alkyl 1,3,4 thiadiazole compounds on the corrosion inhibition of steel immersed in sulfuric acid solutions. *Corrosion Science*, *54*, 231-243.
16. Patel, N.S., Beranek, P., Nebyla, M., Přebyl, M. & Šnita, D. (2014). Inhibitive effects by some Benzothiazole derivatives on mild steel corrosion in 1N HCl. *Int. J. Electrochem. Sci.*, *9*, 3951-3960.
17. Peña, D.Y., Estupiñán, H., Vázquez, C. & Mejía, E. (2011). Determinación de la despasivación en varillas de acero de refuerzo en solución poro de agua de mar por medio de técnicas electroquímica. *Prospect*, *9* (1), 13-20.
18. Prato, M.R., Ávila, R., Donquis, C., Medina, E. & Reyes, R. (2008). Antraquinonas en Aloe Vera Barbadosis de zona semiáridas de Falcón, Venezuela, como inhibidores de la corrosión. *Multiciencias*, *8* (2), 148-154.

19. Red PREVENIR (2012). Prevención de problemas patológicos en estructuras de concreto, Cap. 5, pp. 248-277. 1ª ed. ISBN 978-607-00-4916-3 (formato e-book).
20. Singh, A.K. & Quraishi, M.A. (2010). Effect of Cefazolin on the corrosion of mild steel in HCl solution. *Corrosion Science*, 52 (1), 152-160.
21. Singh, R.K. (2012). Corrosion protection of stainless steel in vegetables by aloe vera juice. *International journal of applied engineering technology*, 2 (3), 28-35.
22. Solís Carcaño, R.G., Moreno, E.I. & Castro Borges, P. (2005). Durabilidad de la estructura de concreto de vivienda en la zona costera. *Ingeniería*, 9 (1), 13-18.

