

Extracto acuoso natural de *Morinda Citrifolia* como inhibidor de corrosión del acero AISI-1045 en ambientes ácidos de HCl

Mara Franco^a, Héctor Herrera-Hernández^b, Iván García-Orozco^a, Pilar Herrasti^{c,✉}

^aLaboratorio de investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA), Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Carretera Toluca-Atlaquemulco Km 14.5, Unidad San Cayetano, Toluca, Estado de México, 50200 México

^bUniversidad Autónoma del Estado de México, IIN-Laboratorio de Electroquímica y Corrosión de Materiales Industriales, Blvd. Universitario s/n, Predio San Javier Atizapán de Zaragoza, Edo. De Méx. 54500, México.

^cUniversidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias, Dpto. de Química Física, 28049 Madrid, España

✉ Autor para correspondencia: pilar.herrasti@uam.es

Enviado: 6 Julio 2017; Aceptado: 22 Enero 2018; Publicado on-Line: 17 Septiembre 2018

RESUMEN: Los compuestos tanto orgánicos como inorgánicos empleados en la industria para inhibir el proceso de corrosión de los metales y sus aleaciones son en su mayoría sustancias químicas altamente tóxicas, además de ser costosas. En este trabajo se han extraído en medio acuoso componentes azucarados derivados de la planta *Morinda Citrifolia* (MC) para obtener un inhibidor natural capaz de controlar el daño por corrosión, el cual puede sustituir a los inhibidores tradicionales, siendo amigable con el medio ambiente. Los resultados indican, que este compuesto ha demostrado un excelente comportamiento como inhibidor de la corrosión, alcanzando valores de inhibición hasta el 90% para concentraciones de inhibidor de entre 0,8 y 2 g·L⁻¹ y tiempos de inmersión 1 a 4 h. Se ha comprobado experimentalmente que el proceso de inhibición tiene lugar por la adsorción de las moléculas orgánicas naturales sobre la superficie del metal (AISI 1045), por un proceso de fisisorción.

PALABRAS CLAVE: Adsorción; AISI 1045; Corrosión; Extractos; Inhibidor; *Morinda Citrifolia*

Citar como/Citation: Franco, M.; Herrera-Hernández, H.; García-Orozco, I.; Herrasti, P. (2018). “Extracto acuoso natural de *Morinda Citrifolia* como inhibidor de corrosión del acero AISI-1045 en ambientes ácidos de HCl”. *Rev. Metal.* 54(4): e128. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.128>

ABSTRACT: *Natural liquid-extract of Morinda Citrifolia as corrosion inhibitor for steels (AISI-1045) exposed to acidic environments of HCl.* Both the organic and inorganic compounds commonly used in the industry to inhibit the corrosion process of metals and its alloys are mostly composed by highly toxic chemicals, in addition to being more expensive. In this research sugar-components derived from the *Morinda Citrifolia* (MC) leaves have been extracted in aqueous solution to perform a natural inhibitor capable to control de corrosion damage, which can replace the traditional inhibitors, being environmentally friendly. The experimental results indicate that this compound has shown excellent performance as corrosion inhibitor, reaching inhibition efficiency (EI), values up to 90% at inhibitor concentrations ranging 0.8 to 2 g·L⁻¹ and immersion times of about 1 to 4 h. It has been found that the inhibition process takes place by the adsorption of the molecules on the surface of the metal (AISI 1045), by a physisorption mechanism.

KEYWORDS: Adsorption; AISI 1045; Corrosion; Extract; Inhibitor; *Morinda Citrifolia*

ORCID: Mara Isabel Franco (<https://orcid.org/0000-0003-1793-462X>); Héctor Herrera-Hernández (<https://orcid.org/0000-0002-1485-3624>); Iván García-Orozco (<https://orcid.org/0000-0003-0643-3109>); Pilar Herrasti (<https://orcid.org/0000-0003-1067-0780>)

Copyright: © 2018 CSIC. Este es un artículo de acceso abierto distribuido bajo los términos de la licencia de uso y distribución Creative Commons Reconocimiento 4.0 Internacional (CC BY 4.0).

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales metálicos tienen una gran variedad de usos en la industria de la manufactura como herramental, componentes para maquinaria, soporte de estructuras o simplemente como producto terminado, estos regularmente son expuestos a trabajos de servicio prolongados en ambientes agresivos que suelen degradarse por el fenómeno conocido como corrosión electroquímica de los metales. Dentro de los metales el acero al carbono con especificación AISI 1045 tiene un gran uso en elaboración de herramientas, vigas estructurales, tubos para el transporte de fluidos, estructuras metálicas, entre otras, por lo que la prevención del proceso de corrosión o su parcial inhibición, ha sido objeto de numerosos estudios (Prabakaran *et al.*, 2017).

Entre los posibles métodos para prevenir la corrosión, se encuentra el uso de inhibidores, los cuales son sustancias que, agregadas en pequeñas cantidades al medio corrosivo, retrasan la velocidad de corrosión. Estas sustancias pueden ser orgánicas o inorgánicas y en general sus moléculas son adsorbidas sobre la superficie del metal para formar una barrera molecular, evitando el contacto directo del medio corrosivo con el material metálico. El mayor problema de los inhibidores que se usan en la actualidad, es que son sustancias químicas tóxicas y además costosas. Entre ellos se encuentran cromatos, fosfatos o compuestos orgánicos con alta toxicidad (Kesavan *et al.*, 2012). Los compuestos orgánicos naturales extraídos de partes de plantas: (corteza, raíz, hojas, frutos), han sido fundamentalmente utilizados en medicina como antiinflamatorios, antisépticos, antibacterianos entre otros (Abdallah *et al.*, 2016), pero en los últimos años se han empezado a estudiar extractos de plantas como inhibidores de la corrosión, también conocidos como “*Green-Inhibitors*”. Encontrando una fuente de compuestos biodegradables y amigables con el medio ambiente cuyo costo de extracción es sencillo y económico. La composición química de los extractos naturales es muy variada y presentan una gran cantidad de moléculas con átomos de C, N, O, P así como anillos aromáticos (Prabakaran *et al.*, 2016a). Estos átomos o compuestos contienen, electrones libres desapareados proporcionando a estas moléculas cargas negativas y la posibilidad de formación de enlaces tipo π , por lo que hace que se favorezca su adsorción sobre superficies metálicas. Estudios como los de Satapathy *et al.* (2009) demostraron que la inhibición de las moléculas orgánicas, provenientes de un extracto natural de *Justicia Gendarussa* (JGPE), se lleva a cabo por el mecanismo de adsorción física de las moléculas sobre la superficie del metal (Satapathy *et al.*, 2009). Por otro lado, Herrera-Hernández *et al.* (2015) y colaboradores encontraron que con tan solo 8 ml de GEL proveniente del ALOE-VERA es capaz de inhibir eficientemente hasta el 83% de

la corrosión de una varilla de refuerzo estructural expuesto a un medio corrosivo de 1M HCl, estas moléculas obedecen a un mecanismo de fisisorción con una energía estándar de adsorción (ΔG°_{ads}) de $-14,17 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Herrera-Hernández *et al.*, 2015). En tanto que, estudios de Mandujano-Ruíz *et al.* (2017), indican que el extracto de la planta *Opuntia Ficus-Indica* (NOPAL) tiene buena capacidad de inhibir hasta un 85% el proceso de corrosión del acero AISI 1018 expuesto a una solución de H_2SO_4 $0,6 \text{ mol}\cdot\text{lt}^{-1}$.

Otros compuestos naturales como aminoácidos (Ji *et al.*, 2011), antraquinonas, (Abiola y James, 2010), o polifenoles (El Hamdani *et al.*, 2015; Prabakaran *et al.*, 2016b), han sido también extraídos de plantas naturales. Otros extractos de la *Neolamarckia Cadamba* han sido también utilizados como inhibidores potenciales de la corrosión electroquímica (Raja *et al.*, 2013).

La *Morinda Citrifolia MC*, pertenece a la familia de las Rubiaceas, es originaria del sureste asiático y se cultiva en Polinesia, India, el Caribe, México y América central (Müller *et al.*, 2009). Esta planta contiene gran cantidad de compuestos químicos como: antraquinonas (1,3-dihidroxy-5-methoxy-6-metoxymetil-2-metil-9,10-antraquinona; 1,3-dihidroxi-5-metoxi-2,6 bismetoxymetil-9,10 antraquinona, conjugadas con algunas antraquinonas derivadas (Wang *et al.*, 2016), Aminoácidos, glicósidos, alcaloides, componentes fenólicos y flavonoides (Deng *et al.*, 2008; Zin *et al.*, 2002). En el mismo sentido, se ha comprobado sus propiedades antivirales, antiinflamatorias y antioxidantes (Sang *et al.*, 2001). La *Morinda Citrifolia* es una planta que promete ser un eficiente inhibidor del fenómeno de corrosión, por lo que el principal objetivo de estudio, es investigar el efecto de la mezcla de compuestos orgánicos, provenientes de un extracto acuoso de las hojas de *Morinda Citrifolia*, MC, para inhibir el proceso de corrosión en un acero al carbono AISI 1045 en medio ácido (HCl), ya que a través de estudios previos en la literatura la composición química del extracto de *Morinda Citrifolia*, confirma que cumple con una elevada capacidad para inhibir el proceso de corrosión en medios ácidos agresivos, donde: iones, aniones y cationes en el medio (H^+ , Cl^- , OH^-), degradan la superficie del acero simultáneamente al tiempo de exposición prolongada. La eficiencia de inhibición, EI, a la corrosión por la mezcla de compuestos orgánicos, así como las velocidades de corrosión, se estudiaron por técnicas electroquímicas de corriente directa DC y corriente alterna AC. Donde otro interés de este estudio, es utilizar los avances tecnológicos y herramientas electroquímicas que proporcionan mayor información sobre los mecanismos de forma sencilla, rápida y eficiente. Técnicas como: polarización potenciodinámica, PPT y espectroscopía de impedancia electroquímica, EIS, son cruciales para realizar análisis y estudios que contribuyan con la

preservación de los materiales metálicos expuestos a medios corrosivos.

Los estudios electroquímicos se corroboraron con datos obtenidos, mediante estudios físicos de pérdida de peso del metal en presencia y ausencia del inhibidor.

Para comprobar el daño de la superficie metálica después de un cierto tiempo de inmersión en el medio corrosivo, en ausencia y presencia del inhibidor *MC*, se realizaron estudios de caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido (SEM).

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Preparación del extracto de *Morinda Citrifolia*, *MC*

Se recolectaron hojas de *Morinda Citrifolia*, *MC*, estas se trituraron y se secaron a 60 °C durante 48 h. Se tomaron 5 g de hojas y se les añadió 50 mL de agua como disolvente. Durante tres días y bajo constante agitación se mantuvieron en maceración. Posteriormente se separaron las hojas y el extracto por filtración. Para el estudio de la capacidad inhibitoria del extracto se prepararon distintas concentraciones de este en el rango de 0,4 a 2,0 g·L⁻¹ en disoluciones 0,5 M de HCl. Las disoluciones fueron sonicadas, para homogeneizar las muestras y posteriormente ser empleadas para los estudios electroquímicos.

2.2. Preparación de los electrodos de trabajo

Como electrodo de trabajo se empleó un acero AISI 1045 con una composición química (0,05 %S; 0,04 %P; 0,02 %Si; 0,60 %Mn; 0,42 %C; 98,51 %Fe), maquinado y embutido en teflón inerte, con un área de exposición de 0,1963 cm². La superficie fue pulida con papel abrasivo de carburo de silicio (SiC) con diferente granulometría 220, 340, 400, 600, 1200, 1500 y 2000, para finalmente dar un acabado espejo con alúmina de 0,3 y 0,05 µm. Una vez perfectamente pulido se introdujo en agua desionizada y se sónico por un tiempo para eliminar las posibles partículas de alúmina que hubieran quedado adheridas.

2.3. Medida de la velocidad de corrosión

Para evaluar las velocidades de corrosión del acero inmerso en medio ácido y la eficiencia de inhibición de las diferentes concentraciones de inhibidor, se aplicaron técnicas de polarización por extrapolación de (TAFEL) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Así como medidas gravimétricas.

Todas las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente sin agitación. Se utilizó una celda electroquímica de configuración a tres electrodos, electrodo de trabajo WE (acero AISI-1045), barra de

grafito como contraelectrodo (CE) y Ag/AgCl/KCl_(sat) electrodo de referencia (RE), respectivamente.

Las diferentes concentraciones de inhibidor, a 0,5 M de HCl fueron estudiadas a diferentes tiempos de inmersión (1, 2, 3, 4 h), con el objetivo de evaluar la cinética de degradación del material como la del inhibidor y termodinámicamente como influye la desorción de los compuestos orgánicos en la interface metal-solución. Las medidas potenciodinámicas se realizaron a una velocidad de barrido de 1 mV·s⁻¹. Las medidas de impedancia electroquímica, se llevaron a cabo en el potencial a circuito abierto (OCP), aplicando un voltaje sinusoidal de 10 mV en un rango de frecuencias de 100 KHz a 1 Hz.

Todas las medidas se realizaron en presencia y ausencia de las concentraciones de inhibidor en un potenciostato/galvanostato AUTOLAB30 con módulo de impedancia. Estos experimentos fueron repetidos al menos tres veces en las mismas condiciones, para obtener un promedio de los datos.

Para las medidas gravimétricas se pesaron los electrodos y sumergieron en las disoluciones de 0,5 M de HCl con y sin inhibidor, se mantuvieron inmersos durante 1 h, posteriormente se secaron y pesaron nuevamente. Con la diferencia de peso, el tiempo de inmersión y el área del electrodo se calculó la velocidad de corrosión.

2.4. Difracción de rayos-X y microscopia electrónica de barrido SEM

Se realizó un estudio mediante difracción de rayos-X de la superficie del acero utilizando un difractómetro Siemens D-500 con ángulo rasante. La morfología del acero AISI 1045 después de la inmersión en las disoluciones con inhibidor a diferentes tiempos de inmersión se evaluó mediante un microscopio electrónico de emisión de campo Philips XL30 S-FEG.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Análisis mediante resonancia magnética del extracto

Una vez obtenidos los extractos se realizaron medidas de resonancia magnética nuclear, para determinar de forma general el tipo de compuestos que fueron extraídos. La Fig. 1 (a-b) muestra los espectros Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de protones y C¹³, respectivamente. La zona del espectro de protones revela que se trata de glucósidos por la cantidad de señales entre 2 y 4,5 ppm. Por otro lado, el espectro de C¹³ también indica los desplazamientos químicos de CH₂-OH entre 60 y 65 ppm y CH-OH entre 68 y 75 ppm, así como señales de protones anoméricos de azúcares entre 90 y 100 ppm. Por los resultados obtenidos podemos

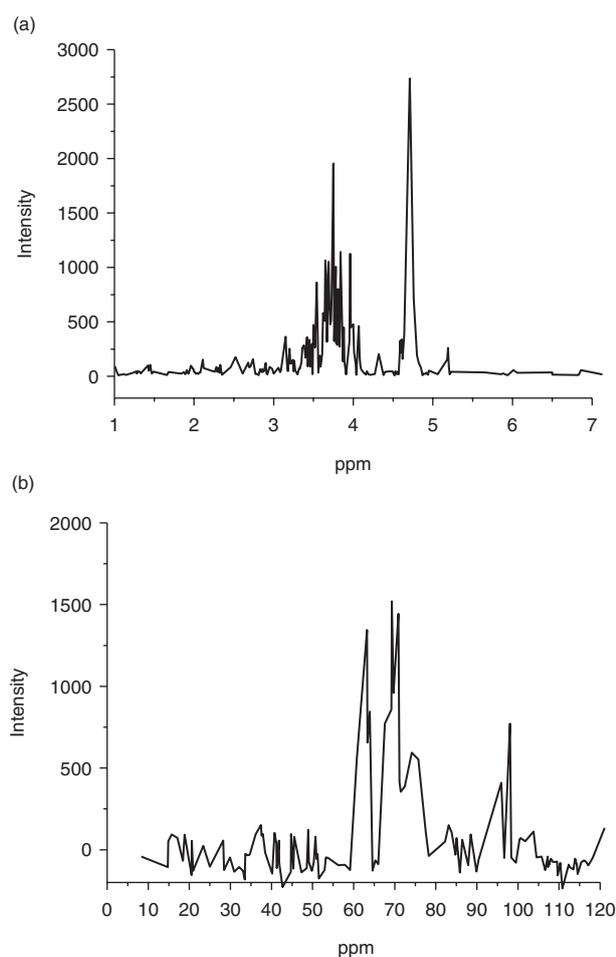


FIGURA 1. Espectros de RMN del extracto obtenido por extracción con agua de *Morinda Citrifolia*: (a) Protón y (b) C^{13} .

concluir que los compuestos que se extraen con agua de esta planta en su mayoría son compuestos azucarados.

3.2. Medidas de pérdida de peso

Para comprobar de forma sencilla que los compuestos extraídos mediante agua de las hojas de *Morinda Citrifolia* actuaban como inhibidores del proceso de corrosión, se realizaron pruebas gravimétricas a tiempo de 1 h empleando diferentes concentraciones de inhibidor en el medio, se utilizó la norma ASTM G1-90 (1990), para la limpieza del metal después de este tiempo. La velocidad de corrosión se calculó según la Ec. (1):

$$V_{\text{corr}} = \Delta m / \rho A t \quad (1)$$

donde: Δm es la diferencia de masa antes y después de la inmersión (g); ρ densidad del material ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$); A es el área expuesta de la probeta (cm^2); t es el tiempo de exposición.

Los resultados muestran una reducción de la velocidad de corrosión y por lo tanto una eficiencia de inhibición (EI) del orden del 80%. Estos valores altos de inhibición permitieron hacer un estudio más detallado mediante técnicas electroquímicas.

3.3. Polarización potenciodinámica

En la Fig. 2 se muestra las curvas de polarización potenciodinámica en medio 0,5 M de HCl en ausencia y presencia del inhibidor MC para las distintas concentraciones de extracto y tiempos de inmersión investigados. En la Tabla 1 se muestran los parámetros extraídos del ajuste de estas curvas. La eficiencia de inhibición (EI) se determinó mediante la Ec. (2) (Hooshmand Zaferani *et al.*, 2013).

$$EI (\%) = \left[\frac{i_{\text{corr}} - i_{\text{corr}}^{\text{inh}}}{i_{\text{corr}}} \right] \times 100 \quad (2)$$

donde i_{corr}^0 y i_{corr} son la densidad de corriente de intercambio en equilibrio en ausencia y presencia de inhibidor, respectivamente. Las velocidades de corrosión son calculadas estimando tener un ataque generalizado en la superficie del metal cuando es expuesto al medio ácido.

De los valores en la Tabla 1, podemos observar que cuando la concentración de inhibidor aumenta se produce una disminución de la velocidad de corrosión con respecto al blanco (metal sin inhibidor). Así mismo, esto da lugar a un aumento en la eficiencia de inhibición. Por otro lado, no se observan diferencias apreciables en ambos parámetros con el tiempo de inmersión, excepto a los tiempos más largos. Esto puede ser debido a que el tiempo de inmersión provoca un debilitamiento de la adsorción de las moléculas de extracto dando lugar a zonas no recubiertas donde el fenómeno de corrosión comienza a producirse.

Como se observa también en la Tabla 1, el potencial de equilibrio se desplaza tanto a valores positivos como negativos con respecto al valor del blanco, dependiendo de la concentración de inhibidor en el medio. Este desplazamiento no es en ningún caso mayor de 85 mV, este hecho indica que el inhibidor es de tipo mixto, afectando su adsorción tanto a la reacción catódica como anódica (Lozano *et al.*, 2014). Otro hecho que se observa es el tipo de comportamiento es el debido a la variación de las pendientes de Tafel catódica y anódica con las diferentes concentraciones de inhibidor, las cuales no siguen un patrón claro de aumento o disminución con este parámetro (Prabakaran, *et al.* 2016a).

La alta eficiencia de inhibición de las moléculas orgánicas del extracto de *Morinda Citrifolia* puede ser atribuido a un decrecimiento de centros activos sobre la superficie del metal por adsorción de las mismas sobre este (Bahrami *et al.*, 2010). En este

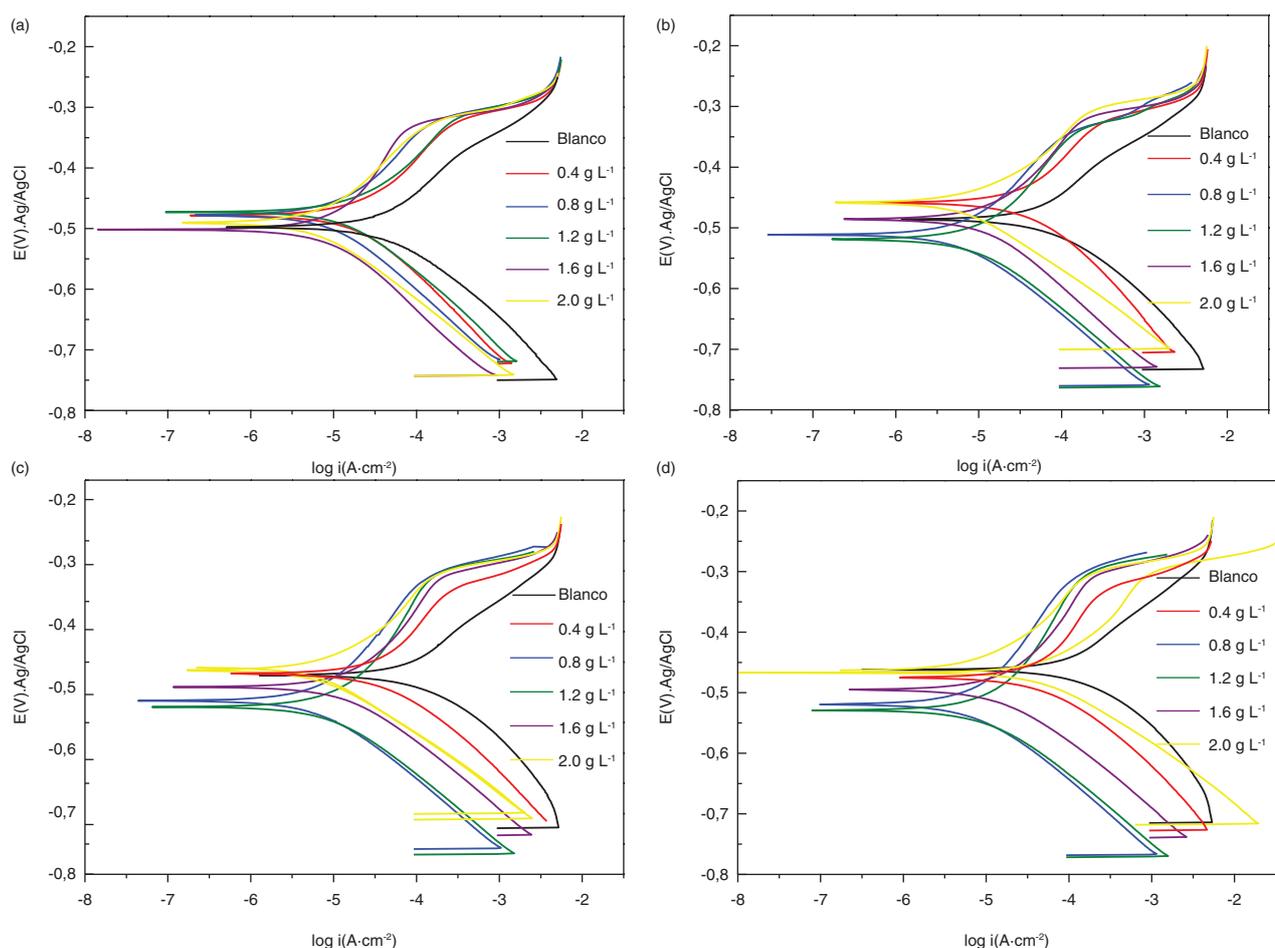


FIGURA 2. Curvas de polarización del extracto acuoso de *MC* en 0,5 M HCl en ausencia y en presencia de inhibidor a tiempos: (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 3 h y (d) 4 h.

sentido si la superficie está libre de sitios activos y presenta una capa adsorbida de moléculas orgánicas, esta capa actúa como protectora en la interfase metal/disolución, previniendo que especies químicas [H^+ , Cl^- , OH^-] puedan difundir hacia el interior del metal provocando su disolución (Torres *et al.*, 2014).

3.4. Impedancia electroquímica

Para tener un mejor análisis se realizó una comparación de los resultados obtenidos por polarización lineal (Tafel), con la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) donde se obtuvieron diagramas de impedancia en su representación de Nyquist Z_{real} vs. $Z_{imaginaria}$ (Fig. 3). Para simular y caracterizar dichos diagramas se utilizó un circuito eléctrico equivalente, ECC, sencillo como el de Randles, calculándose la resistencia de transferencia de carga (R_{tc}) y la capacidad de la doble capa (C_{dl}), así como la eficiencia de inhibición, valores que se muestran en la Tabla 2. Los valores R_{tc} aumentan

con el incremento de la concentración de inhibidor, mostrando similar comportamiento al deducido mediante curvas de polarización. La capacidad de la doble capa decrece simultáneamente, lo que demuestra la adsorción o modificación de la interfase por la presencia de moléculas sobre la superficie del metal. Del mismo modo que en los estudios potenciodinámicos, la representación de Nyquist refleja una disminución de la eficiencia del proceso de inhibición a largos tiempos de inmersión.

3.5. Difracción de rayos-X y microscopía electrónica de barrido

Con el fin de tratar de verificar la formación de esta capa sobre el metal, se realizaron medidas de difracción de rayos-X para tres casos particulares, del propio metal después de ser pulido, y de la superficie del metal después de estar sumergido durante una hora en 0,5 M de HCl sin inhibidor y con $2,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de inhibidor. Los difractogramas obtenidos se muestran en la Fig. 4. La Fig. 4a muestra el

TABLA 1. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización en presencia y ausencia del extracto MC a diferentes tiempos en medio HCl 0,5 M

Tiempo (h)	Concentración (g·L ⁻¹)	E _{corr} (V)	i _{corr} (A·cm ⁻²)	B _a (mV/Dec)	B _c (mV/Dec)	V _{corr} (mmpy)	% EI
1	Blanco	-0,497	3.08E-05	71,6	85,8	1,82	-
	0,4	-0,482	1.48E-05	66,2	85,2	0,88	51,9
	0,8	-0,472	9.73E-06	71,6	86,4	0,58	91,1
	1,2	-0,495	5.40E-06	68,8	68,7	0,32	95,1
	1,6	-0,489	7.71E-06	75,1	82,2	0,46	93,0
	2	-0,486	5.71E-06	67,7	62	0,34	94,8
2	Blanco	-0,486	2.2E-05	74,5	59,1	1,28	-
	0,4	-0,459	2.3E-05	112,7	87	1,36	79,11
	0,8	-0,517	4.4E-06	108,1	83	0,26	96,02
	1,2	-0,530	7.1E-06	130,8	64	0,42	93,57
	1,6	-0,486	7.7E-06	95,5	79	0,46	92,93
	2	-0,462	5.5E-06	74	84	0,33	94,94
3	Blanco	-0,473	6.17E-05	113,4	62,8	3,65	-
	0,4	-0,469	2.60E-05	124,8	79	1,54	76,28
	0,8	-0,522	5.11E-06	133,7	76,4	0,30	95,34
	1,2	-0,536	8.25E-06	149	91,9	0,49	92,48
	1,6	-0,489	8.71E-06	98,2	83,4	0,52	92,06
	2	-0,467	6.21E-06	92	73,9	0,37	89,93
4	Blanco	-0,461	7.68E-05	103,5	72,8	4,54	-
	0,4	-0,476	2.58E-05	113,8	64,4	1,53	68,76
	0,8	-0,521	5.09E-06	135	76,2	0,30	78,02
	1,2	-0,532	6.20E-06	107,3	76,8	0,37	58,93
	1,6	-0,497	8.60E-06	95,8	62,6	0,51	77,48
	2	-0,469	4.29E-06	87,1	65,6	0,25	68,85

difractograma del acero AISI 1045 en el que los picos de difracción corresponden al hierro, cuando este electrodo es sumergido en 0,5 M de HCl (Fig. 4b) el difractograma muestra una disminución de la intensidad del pico a 44,83 2 θ , conjuntamente con la aparición de otros picos de baja intensidad que han sido indexados a óxidos e hidróxidos formados sobre la superficie del mismo. En la Fig. 4c, claramente aparecen los dos picos de muy baja intensidad del hierro y ningún pico de formación de óxidos. Lo que indica con toda claridad que el metal ha sido protegido por la formación de una capa. Las micrografías realizadas mediante microscopía de barrido mostradas en la Fig. 5 confirman los resultados de los difractogramas obtenidos.

Así, la Fig. 5a muestra la superficie del acero AISI 1045 después de ser pulido, pudiéndose visualizar las pequeñas líneas de pulido. La Fig. 5b corresponde a la superficie del acero sumergido en la disolución 0,5 M de HCl, se puede observar claramente el deterioro sufrido por el material debido al proceso de corrosión y el ataque masivo de toda la superficie. Por el contrario, en la Fig. 5c la micrografía muestra la superficie del metal sumergido en

la disolución de HCl a la que se le ha adicionado 0,4 g·L⁻¹ de inhibidor, y ha estado inmerso por 1h, no se observa ningún ataque en la superficie y si una capa algo desenfocada debido al carácter orgánico de la misma.

3.6. Isotermas de adsorción

De los resultados obtenidos es claro, que la protección es debida a la adsorción de una capa orgánica sobre la interfaz del acero, para estudiar el tipo de interacción que ejercen las moléculas orgánicas sobre la superficie del metal, se realizaron cálculos con diferentes tipos de isotermas de adsorción que proporcionan información, sobre la tendencia que tiene el inhibidor para enlazarse a la superficie del metal (Deng y Li, 2012). La eficiencia de inhibición (EI) está relacionada con el grado de cobertura (θ) en la superficie del metal por las moléculas orgánicas. Los datos se ajustaron a diferentes modelos de adsorción: (Temkin, Frumkin, Freundlich y Lagmuir) (Mourya *et al.*, 2014), siendo la isoterma de Lagmuir la que mejor ajuste proporcionó. La ecuación que relaciona la constante de equilibrio de

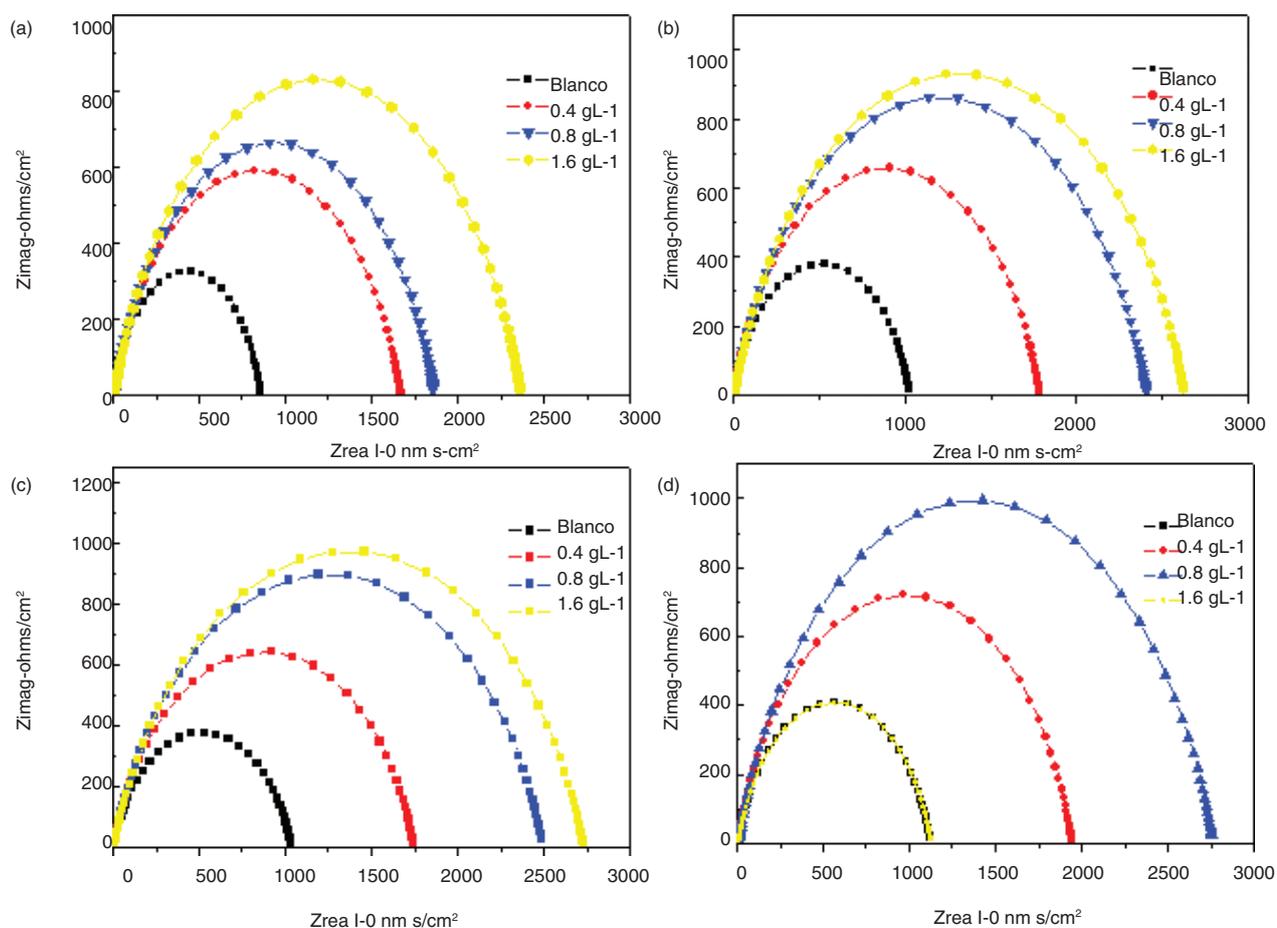


FIGURA 3. Diagramas de Nyquist de las diferentes concentraciones de inhibidor en función del tiempo: (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 3 h y (d) 4 h.

TABLA 2. Parámetros de impedancia para el acero AISI 1045 inmerso en 0,5 M de HCl en función del inhibidor de MC

Tiempo (h)	concentración inhibidor (g·L ⁻¹)	R _s (ohms·cm ²)	R _{tc} (ohms·cm ²)	C _{dl} (F·cm ⁻²)	EI (%)
1	Blanco	7,98	851	6.25E-05	-
	0,4	7,21	1670	2.84E-05	49,04
	0,8	9,50	1865	1.45E-04	54,37
	1,6	7,50	2347	2.94E-05	63,74
2	Blanco	8,59	1010	6.93E-05	-
	0,4	6,32	1786	2.31E-05	43,45
	0,8	5,74	2408	2.89E-05	58,06
	1,6	7,32	2627	2.72E-05	61,55
3	Blanco	6,5	1011	7.03E-05	-
	0,4	6,65	1773	2.25E-05	42,98
	0,8	5,82	2512	2.73E-05	59,75
	1,6	7,67	2750	2.63E-05	63,24
4	Blanco	5,89	1000	6.76E-05	-
	0,4	6,28	1950	2.18E-05	48,72
	0,8	6,31	2749	2.68E-05	63,62
	1,6	6,69	1135	2.51E-05	11,89

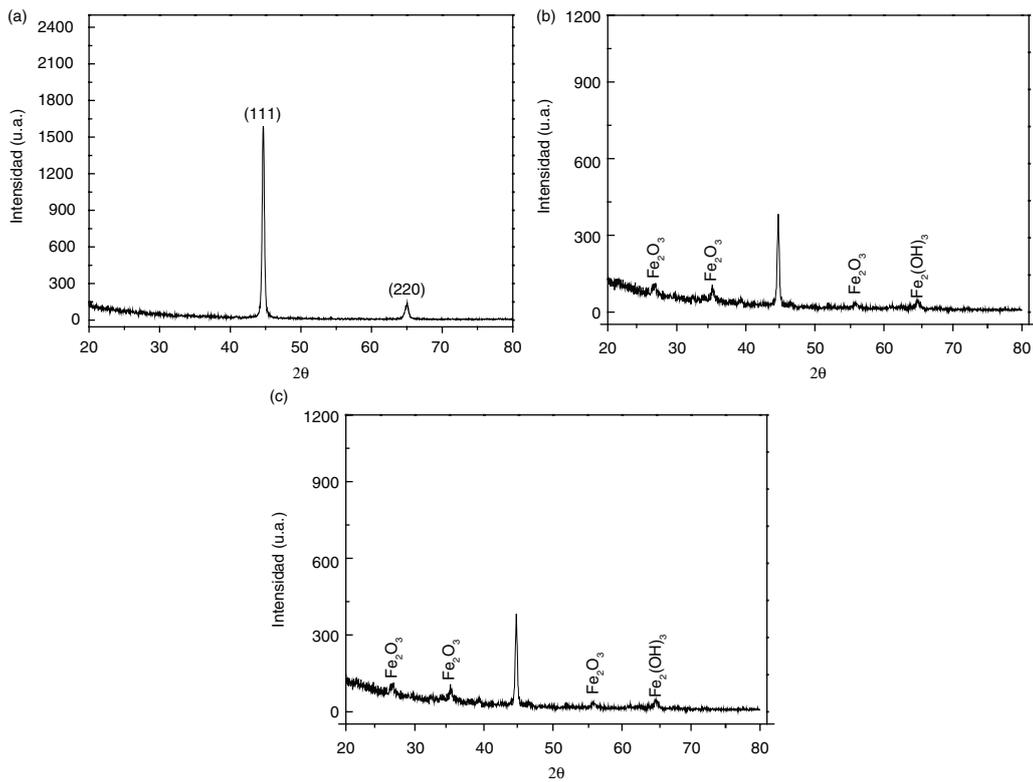


FIGURA 4. Difractogramas para acero AISI 1045 en presencia y ausencia de inhibidor, *MC* después de 1 h de inmersión en medio corrosivo HCl: (a) metal sin tratamiento; (b) metal en ausencia de inhibidor en medio corrosivo; y (c) metal en presencia de inhibidor-*MC* $2,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

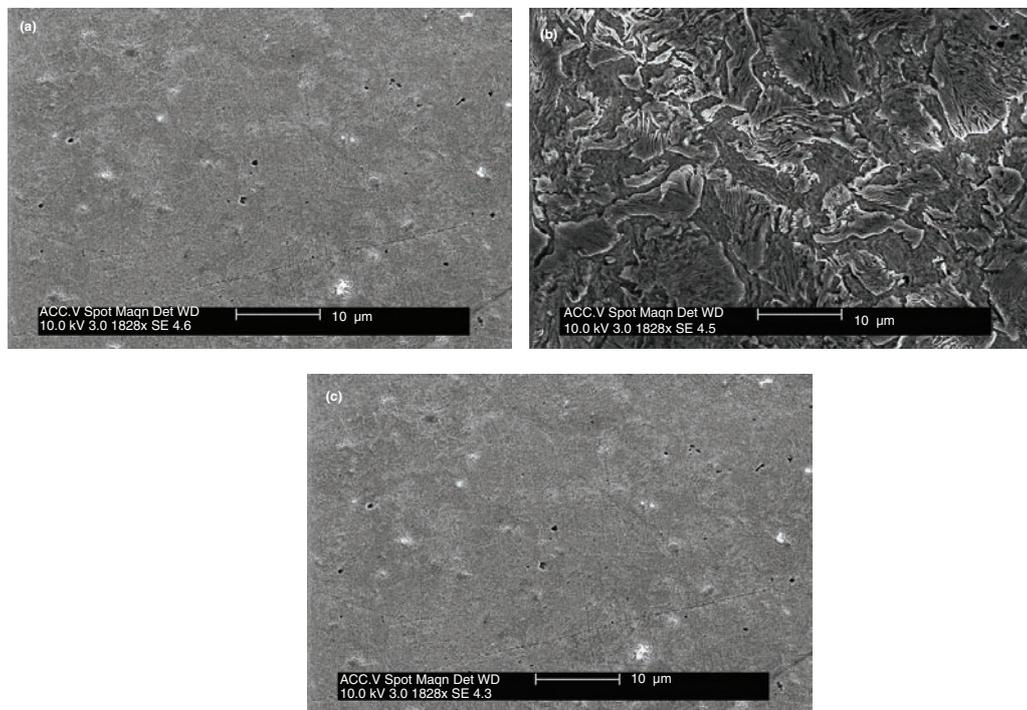


FIGURA 5. Micrografías del acero AISI 1045 inmerso en $0,5 \text{ M HCl}$ en presencia y ausencia de inhibidor- *MC* por tiempos de 1 h: (a) Metal después del pulido mecánico; (b) metal en medio ácido en ausencia de inhibidor; y (c) metal en presencia de inhibidor.

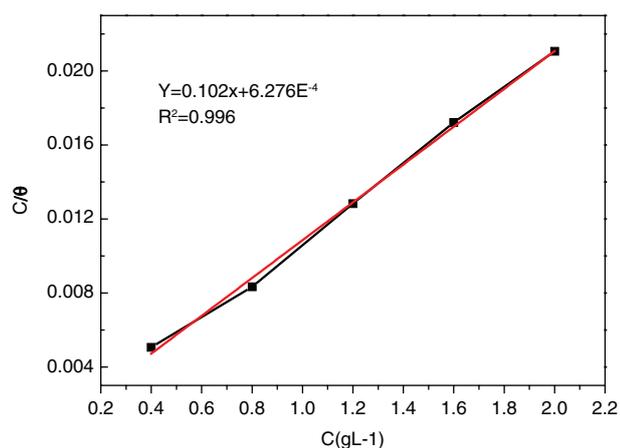


FIGURA 6. Isoterma de adsorción de Langmuir experimental del extracto-MC para el acero AISI 1045 en medio HCl 0,5 M.

adsorción (K_{ads}) con el recubrimiento (θ) en función de la concentración de inhibidor viene dada por la Ec. (3) (Verma *et al.*, 2017).

$$K_{ads}C = \frac{\theta}{1-\theta} \quad (3)$$

La ecuación 3 puede expresarse también mediante la Ec. (4):

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (4)$$

La Fig. 6 muestra la representación de dicha ecuación. De la pendiente de esta recta se calculó el valor de K_{ads} como 0,01. La variación de energía libre de Gibbs para este proceso puede ser calculada mediante la Ec. (5):

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln (55.5 * K_{ads}) \quad (5)$$

Donde, R corresponde a la constante de los gases ($8,3144 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T es la temperatura en (K) y K_{ads} obtenida por el inverso de la pendiente del ajuste lineal, siendo la constante 55.5 el número de moléculas de agua desplazadas de la superficie (Lozano *et al.*, 2014).

El valor de ΔG°_{ads} calculado fue de $-20 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Aunque la isoterma de Lagmuir es deducida para la adsorción química de una monocapa sobre una superficie, los valores tan bajos de la variación de energía libre nos indican que se trata de un proceso de interacción electrostática entre las moléculas orgánicas del extracto de *Morinda Citrifolia* y la superficie del acero (Krishnaveni y Ravichandran, 2014). La fisorción es una interacción más débil que la quimisorción por lo que esto explicaría porque a tiempos largos de inmersión las moléculas

orgánicas son desorbidas provocando un aumento de la velocidad de corrosión con respecto a tiempos menores de adsorción De Souza y Spinelli (2009).

CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos podemos concluir que los compuestos orgánicos extraídos mediante agua como disolvente de las hojas de la planta *Morinda Citrifolia*, MC, son excelentes inhibidores de la corrosión, consiguiéndose en muchos casos dependiendo de la concentración de inhibidor y del tiempo de inmersión eficiencias de inhibición de la corrosión por encima del 90%. Estos compuestos que son en su mayoría azúcares, se adsorben mediante interacción electrostática o fisorción sobre la superficie del metal, evitando la oxidación del mismo.

AGRADECIMIENTOS

Mara Franco quisiera agradecer a la beca del CONACYT que le ha permitido realizar su trabajo de tesis y su visita a la Universidad Autónoma de Madrid, UAM. También se agradece al proyecto MAT2015-67557-C2-2-P del Ministerio de Economía y Competitividad por su financiación. En particular el Dr. Héctor Herrera Hernández agradece el apoyo económico recibido por el proyecto de investigación 3817/2014/CID (UAEM-Secretaría de Investigación y Estudios Avanzados). Por último, Dr. Héctor Herrera Hernández y el Dr. Iván García Orozco, reconocen al CONACYT por la distinción al mérito como INVESTIGADOR NACIONAL, SNI.

REFERENCIAS

- Abdallah, M., Kamar, E.M., Salah Eid, El-Etre, A.Y. (2016). Animal glue as green inhibitor for corrosion of aluminum and aluminum-silicon alloys in sodium hydroxide solutions. *J. Mol. Liq.* 220, 755–761. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.04.062>.
- Abiola, O.K., James, A.O. (2010). The effects of Aloe Vera extract on corrosion and kinetics of corrosion process of zinc in HCl solution. *Corros. Sci.* 52 (2), 661–664. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.10.026>.
- ASTM G1-90 (1990). Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluation Corrosion test Specimens. ASTM standards.
- Bahrami, M.J., Hosseini, S.M.A., Pilvar, P. (2010). Experimental and theoretical investigation of organic compounds as inhibitors for mild steel corrosion in sulfuric acid medium. *Corros. Sci.* 52 (9), 2793–2803. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.04.024>.
- De Souza, F.S., Spinelli, A. (2009). Caffeic Acid as a Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel. *Corros. Sci.* 51 (3), 642–649. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.12.013>.
- Deng, S., West, B.J., Jensen, C.J. (2008). Simultaneous characterisation and quantitation of flavonol glycosides and aglycones in noni leaves using a validated HPLC-UV/MS method. *Food Chem.* 111 (2), 526–529. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.04.021>.
- Deng, S., Li, X. (2012). Inhibition by Ginkgo leaves extract of the corrosion of steel in HCl and H_2SO_4 solutions. *Corros. Sci.* 55, 407–415. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.11.005>.

- El Hamdani, N., Fdil, R., Tourabi, M., Jama, Ch., Bentiss, F. (2015). Alkaloids Extract of *Retama Monosperma* (L.) Boiss. seeds used as novel eco-friendly inhibitor for carbon steel corrosion in 1 M HCl solution: Electrochemical and Surface Studies. *Appl. Surf. Sci.* 357 (Part A), 1294–1305. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.159>.
- Herrera-Hernández, H., Franco-Tronco, M.I., Miranda-Hernández, J.G., Hernández-Sánchez, E., Espinoza-Vázquez, A., Fajardo, G. (2015). Gel de Aloe-Vera como potencial inhibidor de la corrosión del acero de refuerzo estructural. *Avances en Ciencias e Ingeniería* 6 (3), 9–23.
- Hooshmand Zaferani, S., Majid S., Zaarei, D., Reza Shishesaz, M. (2013). Application of eco-friendly products as corrosion inhibitors for metals in acid pickling processes - A Review. *J. Environ. Chem. Eng.* 1 (4), 652–657. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.09.019>.
- Ji, G., Kumar Shukla, S., Dwivedi, P., Sundaram, S., Prakash, R. (2011). Inhibitive Effect of Argemone Mexicana Plant Extract on Acid Corrosion of Mild Steel. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (21), 11954–11959. <https://doi.org/10.1021/ie201450d>.
- Kesavan, D., Gopiraman, M., Sulochana, N. (2012). Green Inhibitors for Corrosion of Metals: A Review. *Chem. Sci. Rev. Lett.* 1 (1), 1–8.
- Krishnaveni, K., Ravichandran, J. (2014). Effect of Aqueous Extract of Leaves of *Morinda Tinctoria* on Corrosion Inhibition of Aluminium Surface in HCl Medium. *T. Nonferr. Metal Soc. China* 24 (8), 2704–2712. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63401-4](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63401-4).
- Lozano, I., Mazario, E., Olivares-Xometl, C.O., Likhanova, N.V., Herrasti, P. (2014). Corrosion Behaviour of API 5LX52 Steel in HCl and H₂SO₄ Media in the Presence of 1,3-Dibencilimidazolium Acetate and 1,3-Dibencilimidazolium Dodecanoate Ionic Liquids as Inhibitors. *Mater. Chem. Phys.* 147 (1–2), 191–197. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.04.029>.
- Mandujano-Ruiz, A., Mortales-Hernández, J., Herrera-Hernández, H., Corona-Almazán, L.E., Juárez García, J.M. (2017). Evaluación del comportamiento electroquímico del extracto de nopal (*Opuntia Ficus-Indica*) como posible inhibidor de la corrosión. *Rev. Metal.* 53 (4), e108. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.108>.
- Mourya, P., Banerjee, S., Singh, M.M. (2014). Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acidic Solution by *Tagetes Erecta* (Marigold Flower) Extract as a Green Inhibitor. *Corros. Sci.* 85, 352–363. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.04.036>.
- Müller, J.C., Botelho, G.G., Bufalo, A.C., Boareto, A.C., Rattmann, Y.D., Martins, E.S., Cabrini, D.A., Outki, M.F., Dalsenter, P.R. (2009). *Morinda Citrifolia* Linn (Noni): In Vivo and in Vitro Reproductive Toxicology. *J. Ethnopharmacol.* 121 (2), 229–233. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2008.10.019>.
- Prabakaran, M., Seung-Hyun, K., Kalaiselvi, K., Hemapriya, V., Chung, III-M. (2016a). Highly Efficient *Ligularia Fischeri* Green Extract for the Protection against Corrosion of Mild Steel in Acidic Medium: Electrochemical and Spectroscopic Investigations. *J. Taiwan Inst. Chem. E.* 59, 553–562. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.08.023>.
- Prabakaran, M., Kim, S.-H., Hemapriya, V., Gopiraman, M., Kim, I.S., Chung, III-M. (2016b). *Rhus Verniciflua* as a Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 1 M H₂SO₄. *RSC Adv.* 6 (62), 57144–57153.
- Prabakaran, M., Kim, S.-H., Mugila, N., Hemapriya, V., Parameswari, K., Chitra, S., Chung, III-M. (2017). *Aster Koraiensis* as Nontoxic Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Sulfuric Acid. *J. Ind. Eng. Chem.* 52, 235–242. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.03.052>.
- Raja, P.B., Qureshi, A.K., Rahim, A.A., Osman, H., Awang, K. (2013). *Neolamarckia cadamba* alkaloids as eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl media. *Corros. Sci.* 69, 292–301. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.11.042>.
- Sang, S., Cheng, X., Zhu, N., Stark, R.E., Badmaev, V., Ghai, G., Rosent, R.T., Ho, C.T. (2001). Flavonol glycosides and novel iridoid glycoside from the leaves of *Morinda citrifolia*. *J. Agr. Food Chem.* 49 (9), 4478–4481. <https://doi.org/10.1021/jf010492e>.
- Satapathy, A.K., Gunasekaran, G., Sahoo, S.C., Amit, K., Rodrigues, P.V. (2009). Corrosion inhibition by *Justicia Gendarussa* plant extract in hydrochloric acid solution. *Corros. Sci.* 51 (12), 2848–2856. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.08.016>.
- Torres, V.V., Magalhães, M., Viana, G.M., Aguilar, S.P., Machado, S.P., Orofino, H., D'Elia, E. (2014). Study of Thioureas Derivatives Synthesized from a Green Route as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in HCl Solution. *Corros. Sci.* 79, 108–118. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.10.032>.
- Verma, Ch., Ebenso, E.E., Quraishi, M.A. (2017). Ionic Liquids as Green and Sustainable Corrosion Inhibitors for Metals and Alloys: An Overview. *J. Mol. Liq.* 233, 403–414. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.02.111>.
- Wang, J., Qin, X., Chen, Z., Ju, Z., He, W., Tan Y., Zhou, Z., Tu, Z.; Lu, F., Liu, Y. (2016). Two new anthraquinones with antiviral activities from the barks of *Morinda citrifolia* (Noni). *Phytochem. Lett.* 15, 13–15. <https://doi.org/10.1016/j.phytol.2015.11.006>.
- Zin, Z.M., Abdul-Hamid, A., Osman, A. (2002). Antioxidative activity of extracts from *Mengkudu* (*Morinda Citrifolia* L.) root, fruit and leaf. *Food Chem.* 78 (2), 227–231. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(01\)00402-2](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(01)00402-2).