

Prosopis pallida Gum as a novel ecological corrosion inhibitor for P11 steel in 1 M HCl

Nilthon Zavaleta Gutierrez, Dr^{1*}, Aldo Castillo Chung, MSc.¹, Juan Vega González, Dr.¹, Norberto Ñique Gutierrez, Dr²

¹Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Nacional de Trujillo, Perú, nzavaleta@unitru.edu.pe, acastillo@unitru.edu.pe, jvega@unitru.edu.pe

²Departamento de Ingeniería de Materiales, Universidad Nacional de Trujillo, Perú, nnique@unitru.edu.pe

Abstract– *The gum from the seeds of Prosopis pallida (GPP) as an economic and ecological source was used to prepare a new green corrosion inhibitor for P11 steel in an acid medium. The inhibition efficiency of GPP was evaluated using weight loss, open circuit potential, potentiodynamic polarization, polarization resistance, electrochemical frequency modulation, and electrochemical impedance spectroscopy. Considering the five techniques used, an average maximum inhibition efficiency of 80.3% was achieved at 65 °C using 140 ppm of GPP. It was found that the inhibition efficiency and the adsorption equilibrium constant increased with increasing temperature. The adsorption standard enthalpy was positive and the apparent activation energy decreased with increasing GPP concentration. All these parameters indicate that the adsorption of GPP on the surface of P11 steel occurs through chemical adsorption. Furthermore, GPP acts as a mixed type inhibitor and the results obtained show that it has a high capacity to reduce acid corrosion, particularly at high temperatures.*

Keywords- *Green corrosion inhibitor, Prosopis pallida, P11 steel, Electrochemical frequency modulation, Electrochemical impedance spectroscopy*

Digital Object Identifier (DOI):

<http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2021.1.1.360>

ISBN: 978-958-52071-8-9 ISSN: 2414-6390

Goma de *Prosopis pallida* como un nuevo inhibidor de corrosión ecológico para el acero P11 en HCl 1M

Nilthon Zavaleta Gutierrez, Dr.^{1*}, Aldo Castillo Chung, MSc.¹, Juan Vega González, Dr.¹, Norberto Ñique Gutierrez, Dr.²

¹Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Nacional de Trujillo, Perú, nzavaleta@unitru.edu.pe, acastillo@unitru.edu.pe, jvega@unitru.edu.pe

²Departamento de Ingeniería de Materiales, Universidad Nacional de Trujillo, Perú, nnique@unitru.edu.pe

Resumen– La goma de las semillas del *Prosopis pallida* (GPP) como fuente económica y ecológica se utilizó para preparar un nuevo inhibidor de corrosión verde para el acero P11 en medio ácido. La eficiencia de inhibición de la GPP se evaluó mediante la pérdida de peso, el potencial de circuito abierto, la polarización potenciodinámica, la resistencia a la polarización, la modulación de frecuencia electroquímica, y la espectroscopía de impedancia electroquímica. Considerando las cinco técnicas empleadas, se logró una eficiencia de inhibición máxima promedio de 80.3% a 65 °C utilizando 140 ppm de GPP. Se encontró que la eficiencia de inhibición y la constante de equilibrio de adsorción incrementaron con el aumento de la temperatura. La entalpía estándar de adsorción fue positiva y la energía de activación aparente disminuyó con el aumento de la concentración de la GPP. Todos estos parámetros indican que la adsorción de la GPP sobre la superficie del acero P11 se produce a través de una adsorción química. Además, la GPP actúa como un inhibidor de tipo mixto y los resultados obtenidos demuestran que tiene una alta capacidad para disminuir la corrosión ácida, particularmente a altas temperaturas.

Palabras clave– Inhibidor de corrosión verde, *Prosopis pallida*, Acero P11, Modulación de frecuencia electroquímica, Espectroscopía de impedancia electroquímica

I. INTRODUCCIÓN

La corrosión es un fenómeno natural y espontáneo que transforma a los metales puros o aleaciones, en sus estados de menor energía que pueden ser óxidos, carbonatos, sulfatos, sulfuros, etc., mediante reacciones químicas o electroquímicas con su medio. Las pérdidas económicas por corrosión son enormes y se estima que oscilan entre el 2.4 y el 4.5% del PIB de países industrializados como EE. UU., China, India, etc. [1].

El acero de baja aleación Cr-Mo, ASTM A335 grado P11, se utiliza ampliamente en las tuberías de las calderas de las centrales termoeléctricas debido a su buena resistencia a alta temperatura y al creep [2]. Durante su operación, en el interior de las tuberías se produce una acumulación progresiva de productos de corrosión generando problemas de transferencia de calor y fallas prematuras en estos componentes. Una forma de eliminar estos depósitos es mediante una limpieza química, que entre sus etapas incluye el uso de ácido con inhibidores de corrosión para disolver selectivamente los residuos de corrosión, siendo más utilizados para tal propósito el ácido clorhídrico [3].

La aplicación de inhibidores de corrosión en los procesos industriales tales como decapado de metales, limpieza química de tuberías y acidificación de pozos de petróleo, es un método utilizado como técnica de protección de la corrosión de los aceros [4]. Estos inhibidores están compuestos principalmente de sustancias orgánicas que contienen heteroátomos en su estructura química. Los heteroátomos de O, N, S y P, con alta densidad de electrones, actúan como centros activos para ser adsorbidos en la superficie del metal [5]. Diversos factores afectan la adsorción del inhibidor sobre la superficie del metal, como la temperatura, la concentración del inhibidor y su estructura molecular [5]. Los inhibidores de corrosión orgánicos sintetizados industrialmente presentan altas eficiencias de inhibición de la corrosión; sin embargo, estos inhibidores además de ser costosos, son tóxicos para el medio ambiente y los humanos. Las estrictas normativas medioambientales y la mayor conciencia ecológica han obligado a los investigadores a buscar inhibidores de corrosión más seguros denominados “inhibidores de corrosión verdes” debido a sus principales propiedades como la no toxicidad, la biodegradabilidad y el bajo costo [6]. Los extractos vegetales derivados de las diferentes partes de la planta como hojas, semillas, frutos, corteza, raíces y las gomas naturales, han ganado atención como inhibidores de corrosión debido a su excelente propiedad inhibidora, biodegradabilidad, fácil disponibilidad y viabilidad económica [7]. En la última década ha recibido una atención importante por los investigadores, el uso de gomas naturales como inhibidor de corrosión ambientalmente seguro para metales y aleaciones. La goma arábiga (GA) se ha evaluado como inhibidor de corrosión para el acero dulce (MS) y aluminio en H₂SO₄ 2M, mediante las técnicas de pérdida de peso y termométricas, en el rango de temperatura de 30 °C a 60 °C [8]. Con una dosificación de 500 ppm de GA, se observó una mejor eficiencia de inhibición (EI) del 79.69% a 30 °C para el aluminio; mientras que para el MS la EI fue de 37.88% a 60 °C. La adsorción de la GA sobre el MS y aluminio obedeció a la isoterma de adsorción de Temkin y se informó de adsorción química para el MS y adsorción física para el aluminio [8]. En la Ref. [9] se informó el comportamiento anticorrosivo de la goma guar (GG) para el acero al carbono (grado L-52) en H₂SO₄ 1 M, utilizando técnicas de pérdida de peso y polarización de Tafel. La GG se comportó como un inhibidor de tipo mixto. Una dosificación de 1500 ppm de GG mostró una EI del 93.8%. Su adsorción sobre el acero al carbono obedeció a la isoterma de adsorción de

Digital Object Identifier (DOI):

<http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2021.1.1.360>

ISBN: 978-958-52071-8-9 ISSN: 2414-6390

Langmuir [9]. Una goma obtenida a partir de las semillas de algarrobo se evaluó como inhibidor de corrosión en aceros al carbono del tipo B500, 44 y 39, en una solución de H_2SO_4 1 M y 10^{-3} M NaCl [10]. Se encontró que la goma de algarrobo era un buen inhibidor de la corrosión para estos tipos de aceros alcanzando eficiencias de inhibición mayores al 80% con una dosificación de 500 ppm [10]. La goma de almendra (GA) fue evaluada como inhibidor de corrosión del MS en HCl 1 M, usando la técnica gravimétrica en el rango de temperatura de 30 a 60 °C [11]. Se encontró que la EI aumentó con el incremento de la concentración y la temperatura, dando una EI significativa del 96.4% a 300 ppm a 60 °C. La adsorción de GA sobre el MS se ajustó a la isoterma de adsorción de Langmuir [11]. En la Ref. [12] se informó que la goma *Boswellia serrata* exhibe una EI significativa del 91.9% en MS en HCl 1 M a 30 °C a una concentración de 500 ppm mediante la utilización de técnicas gravimétricas y electroquímicas. La adsorción de la goma sobre el MS obedeció a la isoterma de adsorción de Langmuir y los parámetros termodinámicos y de activación determinaron que los constituyentes de la goma interactúan con la superficie del MS mediante mecanismos de fisisorción y quimisorción. En otro estudio realizado en la Ref. [13], se evaluó el efecto inhibidor de la corrosión de la goma de tragacanto para el MS en HCl 1M, mediante las técnicas de pérdida de peso, impedancia electroquímica y polarización de Tafel, en el rango de temperatura de 30 °C a 60 °C. Se encontró que la goma presenta una alta EI del 96.3% para una concentración de 500 ppm a 60 °C. La EI incrementó con la concentración de la goma y la temperatura. Su mecanismo de adsorción fue del tipo fisisorción [13]. En la Ref. [14] se evaluó la goma xantana como inhibidor de corrosión del MS en HCl al 15%, reportando una EI del 90.8% para una concentración de 500 ppm a 25 °C. Sin embargo, en la Ref. [15] el estudio realizado con la goma xantana en MS en HCl 1 M, reportó solo una EI máxima del 74.24% con una concentración de 1000 ppm a 30 °C. En ambos casos la goma de xantana fue adquirida en forma pura, pero a diferentes fabricantes.

El *Prosopis pallida* es una leguminosa arbórea que se encuentra en zonas áridas y semiáridas de Perú. La goma del *Prosopis pallida* (GPP) se encuentra en la porción de endospermo de las semillas. Es un polímero natural compuesto por grasas (0.82%), proteínas (1.02%) y carbohidratos (94.59%). Los carbohidratos de la GPP son polisacáridos compuestos principalmente por manosa y galactosa [16]. Hay muchos artículos publicados relacionados con el uso de gomas naturales como inhibidor de la corrosión como se indicó anteriormente, pero no hay ningún hecho conocido disponible relacionado con el uso de la GPP como inhibidor de la corrosión en acero en 1 M HCl. En este estudio, exploramos la naturaleza anticorrosiva de la GPP como inhibidor de corrosión ecológico para el acero P11 en HCl 1M. El impacto ambiental de la GPP agregada a la solución de limpieza química de HCl es insignificante, y su solubilidad en esta solución es beneficiosa para su adsorción sobre la superficie del acero P11. Por lo tanto, la GPP tiene potencial como inhibidor de corrosión verde. Se

emplearon técnicas como gravimétrica, polarización potenciodinámica, resistencia a la polarización lineal, espectroscopia de impedancia electroquímica, modulación de frecuencia electroquímica y espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, para evaluar la eficiencia de inhibición de la corrosión de la GPP en el acero P11.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

A. Materiales

Para la obtención de la GPP se utilizó semillas de *Prosopis pallida* procedente de la provincia de Piura, al noroeste de Perú, América del Sur. Los ensayos de corrosión se realizaron con electrodos de trabajo fabricados desde un tubo sin costura del acero ASTM A335 grado P11; este acero es utilizado en los tubos de las calderas de las centrales termoeléctricas. La composición del acero P11 fue C: 0.11%; Mn: 0.56%; Si: 0.63%; S: 0.003%; P: 0.007%; Cr: 1.38%; Mo: 0.45%, examinado por el método de espectrometría de emisión óptica.

B. Extracción de la goma de *Prosopis pallida*

Vainas secas y maduras de *Prosopis pallida* se recolectaron al azar desde los bosques secos de Piura, Perú. Se seleccionaron vainas enteras y sanas, y se colocaron en una estufa a 60 °C por 24 horas para extraer la mayor cantidad de humedad. Una vez secas las vainas, se pasaron por una chancadora que permitió separar de la vaina el endocarpio y mesocarpio. Posteriormente con una pinza se extrajo las semillas desde el endocarpio en forma manual. La cantidad de semillas del *Prosopis pallida* obtenida correspondió al 8.63 % del peso total de la vaina seca. La GPP se extrajo mediante un procedimiento acuoso usando agua bidestilada. La temperatura de extracción fue 100 °C, con una relación de agua (ml)/semilla (g) de 25:1, por un tiempo de 1 h y sin agitación. Seguidamente se realizó la separación de la solución conteniendo la goma mediante filtración al vacío. La semilla retenida en el papel filtro se volvió a procesar con el procedimiento inicial. La solución filtrada, se centrifugó a 1550 RPM por tiempo de 10 minutos, para separar restos no filtrados. La solución centrifugada pasó directamente a su evaporación en una estufa a 80 °C. La GPP deshidratada fue pulverizada en una pulverizadora de anillos, obteniendo un rendimiento del 15.75%.

C. Caracterización del extracto

La GPP deshidratada y pulverizada, se ensayó con un espectrofotómetro Infrarrojo con transformada de Fourier, marca Thermo Scientific, modelo Nicolet iS50, equipado con una celda de reflectancia total atenuada de ZnSe

D. Análisis gravimétrico

Se utilizaron muestras de láminas delgadas del acero P11 con área geométrica expuesta entre 14 a 15 cm². Las muestras fueron desbastadas hasta lija 1000, lavadas en agua destilada, acetona y secadas con aire tibio. Se calculó el área y se registró el peso de cada probeta mediante una balanza analítica (± 0.1 mg). Posteriormente, las muestras se sumergieron en 350 ml de la solución de ensayo por 4 h de duración a las temperaturas de

25 °C, 45 °C y 65 °C. Se enjuagaron con abundante agua y se limpiaron vigorosamente con cepillo de cerdas; seguido con agua destilada y sumergidas en acetona. Las probetas se secaron con aire tibio y finalmente se registró el peso. Todos los ensayos se realizaron al menos por triplicado, para verificar la reproducibilidad de los mismos. Para calcular la velocidad de corrosión (V_{corr}^{PP}), en mm/año, se utilizó la ecuación (1), que corresponde a una corrosión uniforme.

$$V_{corr}^{PP} \left[\frac{mm}{año} \right] = 8.76 \times 10^4 \left[\frac{m_1 - m_2}{A \cdot t} \right] \left[\frac{1}{\rho} \right] \quad (1)$$

dónde, m_1 y m_2 son las masas (g) de la muestra de acero antes y después de la inmersión en la solución de prueba, respectivamente, A es el área expuesta de la muestra (cm²), t el tiempo de inmersión (h) y ρ , es la densidad del acero (7.86 g cm⁻³). El porcentaje de eficiencias de inhibición (% EI_{pp}) se calculó mediante la ecuación (2):

$$\%EI_{pp} = \frac{V_{corr,o}^{PP} - V_{corr,inh}^{PP}}{V_{corr,o}^{PP}} \times 100 \quad (2)$$

dónde, $V_{corr,o}^{PP}$ y $V_{corr,inh}^{PP}$ son las velocidades de corrosión del acero en ausencia y presencia de la GPP, respectivamente.

D. Ensayos electroquímicos

Se realizaron en una celda de tres electrodos de vidrio de 150 cm³ de capacidad. La celda consistió de un electrodo de trabajo cilíndrico del acero P11 con un área expuesta de alrededor de 4.0 cm², un electrodo de calomel saturado como electrodo de referencia, una varilla de grafito como contraelectrodo y un termómetro para la medición de la temperatura. Un capilar de Luggin fue acondicionado cerca de la superficie del electrodo de trabajo para minimizar la caída IR. Las soluciones de HCl 1.0 M se prepararon por disolución del HCl 36% con agua bidestilada, al cual se le adicionó la GPP en concentraciones de 10, 50, 100 y 150 ppm. Previo a los ensayos, el electrodo de trabajo fue desbastado hasta lija 1000, lavado con agua bidestilada, con acetona y secado. Todos los ensayos electroquímicos se realizaron por triplicado utilizando el potenciostato Gamry Reference 3000. El electrodo de trabajo se mantuvo por un tiempo de 30 min en las soluciones ácidas antes del inicio de las mediciones para lograr un valor cuasi estacionario para el potencial de circuito abierto (OCP).

Las curvas de polarización potenciodinámicas (CPP) se obtuvieron con una velocidad de barrido de 0.5 mV/s. El rango de potencial evaluado fue de ± 0.25 V respecto al potencial de corrosión (E_{corr}). Utilizando el software DC105 de Gamry se obtuvieron, a partir de las CPP, la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}^{CPP}) y las pendientes de Tafel (β_c y β_a) de cada ensayo. El porcentaje de eficiencia de inhibición (% EI_{CPP}) se calculó a partir de la ecuación (3):

$$\%EI_{CPP} = \frac{i_{corr,o}^{CPP} - i_{corr,inh}^{CPP}}{i_{corr,o}^{CPP}} \times 100 \quad (3)$$

dónde $i_{corr,o}^{CPP}$ y $i_{corr,inh}^{CPP}$ son los valores de densidad de corriente de corrosión del acero en ausencia y presencia de la GPP, respectivamente. Para cada ensayo, también se determinó los valores de velocidad de corrosión (V_{corr}^{CPP}) en mm año⁻¹, a partir

de los valores de densidad de corriente de corrosión (i_{corr}^{CPP}), mediante la ecuación (4):

$$V_{corr}^{CPP} \left[\frac{mm}{año} \right] = 3,267.98 \left[\frac{i_{corr}^{CPP} \cdot P_{eq}}{\rho} \right] \quad (4)$$

dónde, i_{corr} , es la densidad de corriente de corrosión (A cm⁻²); P_{eq} , la masa equivalente del hierro (27.925 g); y ρ , es la densidad del acero (7.86 g cm⁻³).

Los ensayos de modulación de frecuencia electroquímica (EFM) se realizaron aplicando una señal de perturbación de 10 mV de amplitud respecto al OCP y con dos frecuencias de 2 y 5 Hz. Con los datos de densidades de corriente y frecuencias se graficaron los espectros de intermodulación y mediante el software EFM 140 se obtuvieron la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}^{EFM}), las pendientes de Tafel (β_c y β_a) y los factores de causalidad (CF2 y CF3) [17]. Para el cálculo del porcentaje de eficiencia de inhibición (% EI_{EFM}) y velocidad de corrosión (V_{corr}^{EFM}), se utilizaron las ecuaciones (3) y (4), respectivamente.

Para las mediciones de resistencia a la polarización lineal, se utilizó un barrido de ± 20 mV respecto al OCP a una velocidad de 0.1 mV/s, y la resistencia a la polarización (R_p) se obtuvo a partir de la pendiente de la curva E vs i en las proximidades del E_{corr} , mediante el software DC105 de Gamry. Dado que la teoría electroquímica asume que $1/R_p$ es directamente proporcional a la velocidad de corrosión, el porcentaje de eficiencia de inhibición (% EI_{Rp}) de la GPP se calculó a partir de valores de R_p , usando la ecuación (5).

$$\%EI_{Rp} = \frac{R_{p,inh} - R_{p,o}}{R_{p,inh}} \times 100 \quad (5)$$

dónde $R_{p,o}$ y $R_{p,inh}$ son los valores de resistencia a la polarización en ausencia y presencia de la GPP, respectivamente. Para el cálculo de la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}^{Rp} , A cm⁻²) se utilizó la ecuación de Stern-Geary, ecuación (6):

$$i_{corr}^{Rp} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 (\beta_a + \beta_c) R_p} \quad (6)$$

dónde, β_a y β_c son las pendientes de Tafel anódica y catódica (V/década) obtenidas desde los ensayos EFM, y R_p es la resistencia a la polarización ($\Omega \cdot \text{cm}^2$). La V_{corr}^{Rp} en (mm año⁻¹) se obtuvo mediante la ecuación (4).

Los ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se realizaron utilizando señales de corriente alterna de amplitud de 10 mV respecto al OCP en el rango de frecuencias de 10000 Hz hasta 0.1 Hz. Los datos de impedancias obtenidos se ajustaron al circuito eléctrico equivalente mostrado en la figura 1; donde, R_s es la resistencia de la solución, R_{ct} es la resistencia a la transferencia de carga, y C_{dl} es la capacitancia de la doble capa eléctrica. Debido a que los semicírculos de las curvas de Nyquist presentaron una depresión, el elemento capacitivo fue reemplazado por un elemento de fase constante (CPE) para obtener una mayor precisión en el ajuste de los datos. Con este circuito equivalente, el ajuste se realizó utilizando el software EIS3000 de Gamry. Las eficiencias de inhibición de la GPP se calcularon a partir de

valores de R_{ct} obtenidos desde los ensayos de impedancia, usando la ecuación (7):

$$\%EI_{EIS} = \frac{R_{ct,inh} - R_{ct,o}}{R_{ct,inh}} \times 100 \quad (7)$$

dónde $R_{ct,o}$ y $R_{ct,inh}$ son los valores de resistencia a la transferencia de carga en ausencia y presencia de la GPP, respectivamente. Para el cálculo de la densidad de corriente de corrosión ($i_{corr}^{EIS}, A\ cm^{-2}$) se utilizó la ecuación (6) considerando las pendientes de Tafel anódica y catódica ($V\ década^{-1}$) obtenidas a partir de los ensayos EFM. La V_{corr}^{EFM} en ($mm\ año^{-1}$) se obtuvo mediante la ecuación (4).

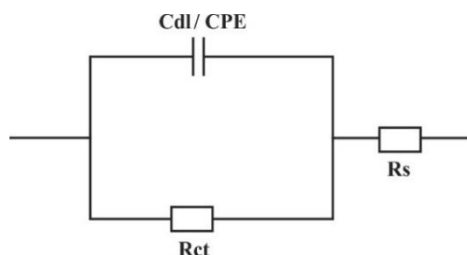


Fig. 1 Circuito equivalente usado para ajustar los datos experimentales de impedancia.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Caracterización de la goma de *Prosopis pallida*

Para identificar la goma del *Prosopis pallida* mediante la determinación de la presencia de grupos funcionales característicos en ella, se adoptó el análisis FTIR de la GPP, Fig. 2. El espectro tiene una forma similar a los espectros FTIR reportados de galactomananos de diversas fuentes [18], [19]. Hay varias bandas de absorción que son comunes entre los galactomananos estudiados, es decir, el estiramiento de los grupos O-H, una banda ancha centrada alrededor de $3400\ cm^{-1}$ o la banda de estiramiento asimétrico C-H a $2930\ cm^{-1}$. Otras bandas de absorción características se observan en la región de 1150 a $950\ cm^{-1}$, estas bandas están asociadas a los diversos modos de vibración de los grupos C-O y C-O-H de los carbohidratos. Las bandas a 870 y $810\ cm^{-1}$ indican la presencia de unidades de β -D-manopiranosas y unidades de α -D-galactopiranosas, respectivamente [20]. El contenido de proteínas en las muestras podría provocar la presencia de la banda de absorción en $1622\ cm^{-1}$ que es característico de la flexión del enlace amida. La presencia de estos grupos funcionales sugiere la existencia de los componentes antes mencionados en la GPP.

B. Ensayos gravimétricos

La Tabla 1 muestra los valores de las velocidades de corrosión del acero P11 junto con la eficiencia de la GPP para inhibir la corrosión en una solución de HCl 1 M a 25, 45 y 65 °C, sin y con diferentes concentraciones de la GPP. Puede observarse en la tabla que V_{corr}^{pp} del acero disminuye y la EI_{pp} aumenta con el incremento de la concentración del inhibidor. Este efecto puede ser atribuido a la formación de una capa

protectora de las moléculas de la GPP sobre la superficie del acero. La cantidad de inhibidor adsorbido y la cobertura de la superficie del acero aumentan con el incremento de la concentración de la GPP. También se muestra que la EI_{pp} aumenta con el incremento de la temperatura del medio. La EI_{pp} alcanza su valor máximo de 79% a una concentración de 150 ppm de la GPP a 60 °C. El aumento de la EI_{pp} al incrementar la temperatura del medio corrosivo en todas las concentraciones estudiadas, implica que la GPP se adsorbe químicamente sobre la superficie del acero y, por lo tanto, con una fuerte fuerza de atracción, y también a alta temperatura, las moléculas de agua se desorben de la superficie del acero y, proporcionan más área para la adsorción de moléculas de la GPP sobre la superficie del acero P11 [21].

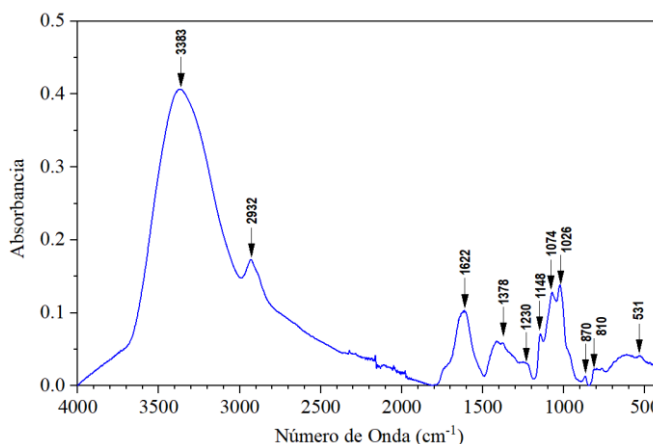


Fig. 2 Espectro FTIR de la goma de *Prosopis pallida*

TABLA 1
PARÁMETROS DE CORROSIÓN PARA EL ACERO P-11 EN HCL 1 M EN AUSENCIA Y PRESENCIA DE LA GPP A PARTIR DE MEDICIONES DE PÉRDIDA DE PESO A DIFERENTES TEMPERATURAS.

GPP (ppm)	25°C		45°C		65°C	
	V_{corr}^{pp} (mm año ⁻¹)	EI_{pp} (%)	V_{corr}^{pp} (mm año ⁻¹)	EI_{pp} (%)	V_{corr}^{pp} (mm año ⁻¹)	EI_{pp} (%)
Blanco	1.310 ± 0.030	-	4.552 ± 0.181	-	20.206 ± 0.875	-
10	0.850 ± 0.002	35.09	2.518 ± 0.027	44.68	9.883 ± 0.360	51.09
50	0.578 ± 0.005	55.88	1.714 ± 0.032	62.34	4.937 ± 0.120	75.57
100	0.541 ± 0.012	58.70	1.589 ± 0.026	65.10	4.213 ± 0.075	79.15
150	0.519 ± 0.004	60.38	1.484 ± 0.020	67.41	4.244 ± 0.054	79.00

C. Mediciones de potencial de circuito abierto

El OCP del electrodo de trabajo se registró antes de los ensayos electroquímicos durante 30 min para alcanzar una condición de estado estable, y se realizaron en ausencia y presencia de diversas concentraciones de la GPP a diferentes temperaturas. Las gráficas correspondientes se muestran en la Fig. 3 y revelan que el tiempo fue suficiente para alcanzar un estado cuasi-estacionario. Como se observa en la Fig. 3, el OCP inicial del electrodo en presencia de la GPP a diferentes temperaturas es más noble que el sistema no inhibido. El valor

de OCP para las soluciones en blanco aumenta con el tiempo, mientras que para las soluciones con la GPP el OCP alcanza en un corto tiempo un valor cuasi-estable, especialmente a 65 °C. Un OCP estable indica la estabilidad de la película protectora formada sobre la superficie del acero por las moléculas de la GPP. Para concentraciones altas de la GPP el estado cuasi-estacionario se alcanza más rápido, probablemente debido a que la película inhibidora se forma más fácilmente y es estable. Además, una comparación de los valores de OCP en blanco y con presencia de la GPP indica cambios de OCP inferiores a 85 mV a las temperaturas evaluadas (40 mV a 25°C, 12 mV a 45 °C y -16 mV a 65 °C); por lo tanto, se puede decir que la GPP funciona como un inhibidor de corrosión de tipo mixto.

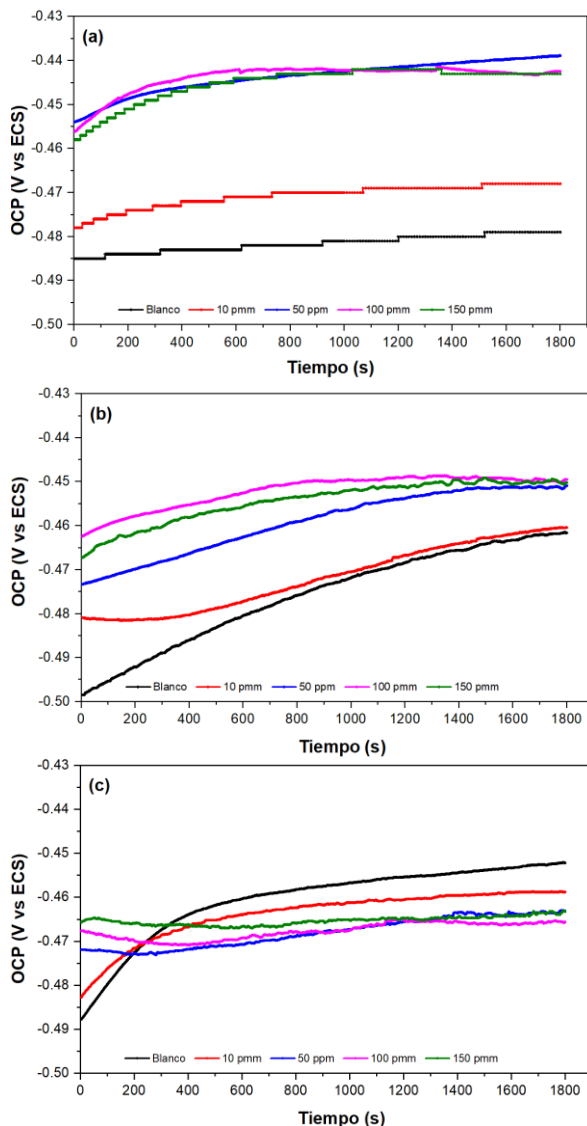


Fig. 3 Evolución del OCP con tiempo medido para el acero P11 en HCl 1 M sin y con varias concentraciones de la GPP a (a) 25, (b) 45 y (d) 65 °C.

D. Polarización potenciodinámica

La Fig. 4 muestra el efecto de la concentración de la GPP en las CPP del acero P11 en HCl 1 M, a 25 °C, 45 °C y 65 °C.

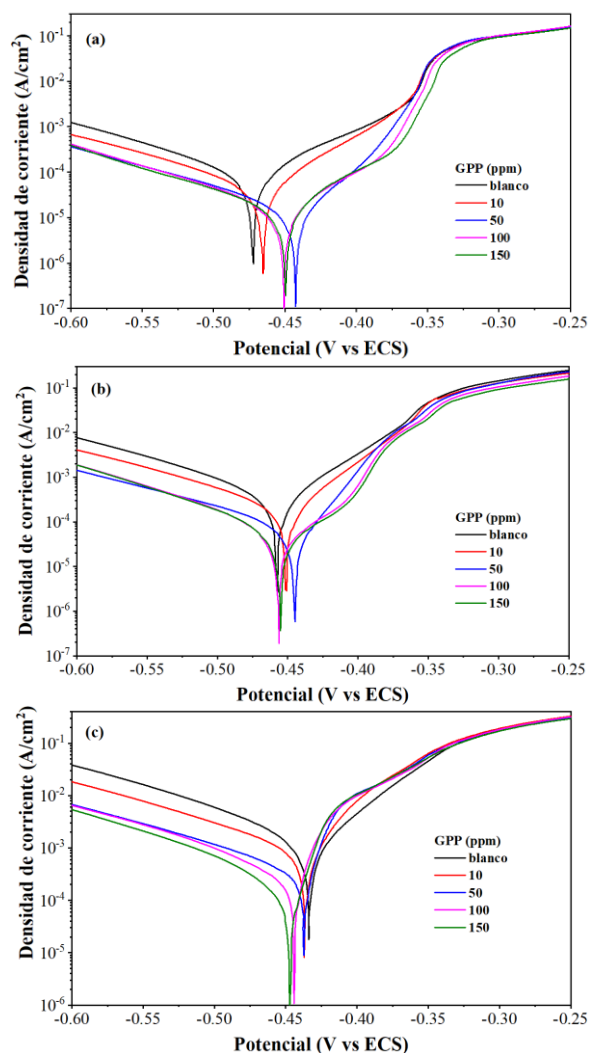


Fig. 4 Curvas de polarización del acero P11 en HCl 1 M conteniendo diferentes concentraciones de la GPP (ppm) a 25°C, 45°C y 65°C.

Con el aumento de la concentración de la GPP, se observa el desplazamiento de las curvas anódicas y catódicas a valores menores de densidades de corriente, disminuyendo la velocidad de corrosión (i_{corr}^{CPP}). Asimismo, el aumento de la concentración de la GPP produce un desplazamiento del E_{corr} hacia potenciales más nobles para las temperaturas de 25 °C y 45 °C y un desplazamiento a potenciales más activos a 65 °C. Este cambio indica que a bajas temperaturas las moléculas de la GPP son más adsorbidas en los sitios anódicos, inhibiendo las reacciones anódicas; caso contrario ocurre a alta temperatura donde la inhibición es mayor en los sitios catódicos. La Tabla 2 presenta los parámetros electroquímicos, tales como E_{corr} , i_{corr}^{CPP} y pendientes de Tafel anódica (β_a) y catódica (β_c) que se calcularon mediante la técnica de extrapolación de Tafel. Generalmente, si el desplazamiento del E_{corr} es mayor a 85 mV con respecto a E_{corr} de la solución desinhibida, el inhibidor puede ser considerado como de tipo catódico o anódico. Los desplazamientos máximos del E_{corr} obtenidos fueron de 36.7 mV (25°C), 11.8 mV (45°C) y -12 mV (65 °C), y están en

concordancia con los obtenidos en los ensayos OCP, y confirma que la GPP es un inhibidor de tipo mixto con efecto inhibitor principalmente anódico a 25 y 45 °C y efecto inhibitor catódico a 65 °C. La tabla 2 muestra que la disminución en la densidad de la corriente de corrosión es directamente proporcional a la concentración del inhibidor. Se mejoró la cobertura de la superficie aumentando la concentración de la GPP a cada temperatura. Este comportamiento podría atribuirse a una fuerte interacción entre el inhibidor y la superficie de acero. Los heteroátomos de oxígeno y nitrógeno en la estructura molecular de la GPP pueden donar pares de electrones solitarios a los orbitales 3d del hierro en la superficie del acero, mejorando tanto la adsorción de la GPP sobre la superficie como la inhibición de la corrosión. La eficiencia de inhibición máxima obtenida fue 81.8 % a 65 °C utilizando 150 ppm. Los valores de EI_{CPP} obtenidos a partir de las CPP son comparables con los valores obtenidos de las mediciones gravimétricas (EI_{pp}). Estos resultados demuestran que la GPP tiene un potencial considerable para inhibir la corrosión, especialmente a altas temperaturas.

TABLA 2

PARÁMETROS ELECTROQUÍMICOS OBTENIDOS MEDIANTE LA TÉCNICA DE EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL PARA EL ACERO P11 EN HCL 1.0 M CON DIFERENTES CONCENTRACIONES DE LA GPP Y TEMPERATURAS.

T (°C)	GPP (ppm)	$-E_{corr}$ (mV)	i_{corr}^{CPP} ($\mu A cm^{-2}$)	β_a (mV dec ⁻¹)	$-\beta_c$ (mV dec ⁻¹)	EI_{CPP} (%)
25	Blanco	470.3 ± 1.5	65.7 ± 11.3	67.8 ± 0.5	102.3 ± 0.4	-
	10	465.7 ± 1.1	44.9 ± 2.1	58.5 ± 2.2	108.1 ± 0.7	31.7 ± 3.1
	50	443.6 ± 1.2	19.3 ± 0.3	47.2 ± 2.0	121.5 ± 6.8	70.7 ± 0.5
	100	449.4 ± 1.4	17.2 ± 1.7	66.2 ± 6.2	111.6 ± 7.3	73.9 ± 2.6
	150	450.0 ± 2.0	16.0 ± 0.9	62.1 ± 2.1	108.6 ± 0.3	75.6 ± 1.4
45	Blanco	457.1 ± 0.5	334.1 ± 27.4	61.2 ± 2.1	101.5 ± 1.5	-
	10	450.3 ± 2.1	211.7 ± 7.2	48.3 ± 1.2	107.4 ± 1.0	36.6 ± 2.2
	50	445.3 ± 1.5	87.3 ± 8.1	34.3 ± 0.4	124.0 ± 2.9	73.9 ± 2.4
	100	456.8 ± 0.8	76.2 ± 3.7	48.1 ± 1.4	101.5 ± 1.8	77.2 ± 1.1
	150	456.7 ± 1.5	70.3 ± 5.2	53.7 ± 3.4	99.6 ± 1.1	78.9 ± 1.6
65	Blanco	434.7 ± 0.9	1529.5 ± 138.6	57.5 ± 2.6	106.3 ± 2.2	-
	10	436.5 ± 0.7	885.1 ± 20.3	41.6 ± 2.1	119.2 ± 3.3	42.1 ± 1.3
	50	437.3 ± 0.6	362.4 ± 48.4	26.2 ± 3.2	119.9 ± 1.6	76.3 ± 3.2
	100	443.7 ± 0.6	314.9 ± 11.1	24.2 ± 0.4	109.3 ± 4.2	79.4 ± 0.7
	150	446.7 ± 1.5	278.7 ± 5.5	22.9 ± 0.7	112.6 ± 0.5	81.8 ± 0.36

E. Modulación de frecuencia electroquímica

La Fig. 5 muestra un ejemplo representativo de los espectros de intermodulación que se obtienen con esta técnica, en este caso para el acero P11 sin y con 150 ppm de la GPP a 65 °C. Los picos más altos se utilizaron para calcular la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}^{EFM}), las pendientes de Tafel (β_a y β_c), y los factores de causalidad, CF-2 y CF-3, y son mostrados en la tabla 3, junto con los valores de eficiencia de inhibición (EI_{EFM}) calculados utilizando la ecuación (3). Los datos mostrados en la Tabla 3 permiten observar cuatro aspectos importantes: (i) la velocidad de corrosión del acero P11 en HCl 1.0 M, sin inhibidor, incrementa con la temperatura; (ii) un incremento en la concentración de la GPP disminuye la velocidad de corrosión, para todas las temperaturas evaluadas; (iii) el efecto inhibitor de la GPP incrementa con la

temperatura, lo cual sugiere un proceso de quimisorción de las moléculas de la GPP sobre la superficie del acero, y (iv) los factores de causalidad obtenidos bajo las diferentes condiciones experimentales son aproximadamente iguales a los valores teóricos de (2) y (3), lo que significa una alta calidad de los datos experimentales. En concordancia con la técnica gravimétrica y extrapolación de Tafel, los ensayos EFM muestran un aumento en los valores para la eficiencia de inhibición con el incremento de concentración de la GPP y la temperatura, obteniéndose una eficiencia de inhibición máxima del 76.8 % a 65 °C utilizando 150 ppm de la GPP.

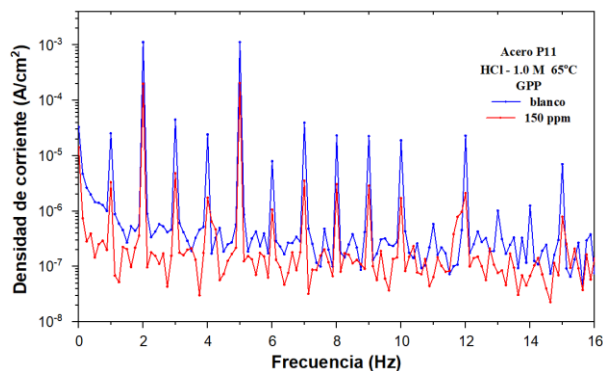


Fig. 5 Espectros de intermodulación registrado para el acero P11 en HCl 1 M en ausencia y presencia de 150 ppm de GPP a 65°C

TABLA 3

PARÁMETROS DE MODULACIÓN DE FRECUENCIA ELECTROQUÍMICA PARA EL ACERO P11 EN HCL 1.0 M CON DIFERENTES CONCENTRACIONES DE LA GPP Y TEMPERATURAS.

T (°C)	EPP (ppm)	i_{corr}^{EFM} ($\mu A cm^{-2}$)	β_a (mV dec ⁻¹)	β_c (mV dec ⁻¹)	CF-2	CF-3	EI_{EFM} (%)
25	Blanco	85.6 ± 7.3	68.7 ± 1.5	107.3 ± 2.8	1.95	3.19	-
	10	68.8 ± 3.9	72.7 ± 0.1	114.7 ± 1.7	1.96	3.32	19.7 ± 4.6
	50	42.3 ± 2.3	77.9 ± 2.4	127.7 ± 1.6	1.90	3.23	50.7 ± 2.7
	100	31.9 ± 2.5	86.9 ± 4.5	127.8 ± 2.6	1.98	3.75	62.8 ± 3.0
	150	30.0 ± 1.7	90.2 ± 2.2	132.2 ± 4.9	2.04	3.03	64.9 ± 2.0
45	Blanco	297.4 ± 18.3	71.0 ± 0.9	95.7 ± 2.3	2.01	3.16	-
	10	219.2 ± 3.3	71.1 ± 1.4	98.9 ± 1.4	1.94	3.01	26.3 ± 1.1
	50	128.0 ± 8.2	75.3 ± 1.4	113.0 ± 3.3	1.96	3.23	56.9 ± 2.7
	100	101.3 ± 4.6	94.2 ± 1.5	110.7 ± 3.3	2.22	3.34	65.9 ± 1.5
	150	96.0 ± 3.7	93.5 ± 0.17	107.0 ± 2.4	2.06	2.97	67.7 ± 1.2
65	Blanco	1345.1 ± 49.1	74.9 ± 1.6	89.8 ± 1.1	1.99	3.07	-
	10	916.8 ± 2.5	72.5 ± 0.5	93.6 ± 2.0	1.94	3.15	30.9 ± 0.2
	50	421.0 ± 31.6	73.0 ± 1.6	102.3 ± 1.0	1.96	3.01	68.7 ± 2.3
	100	334.8 ± 9.9	81.1 ± 2.0	105.2 ± 1.3	2.02	3.14	75.1 ± 0.7
	150	311.8 ± 10.3	91.0 ± 1.7	102.5 ± 1.7	2.31	3.05	76.8 ± 0.8

F. Resistencia a la polarización lineal

La Tabla 4 muestra los valores electroquímicos obtenidos mediante esta técnica sin y con diferentes concentraciones de la GPP a diferentes temperaturas. Dos aspectos importantes se observan en la Tabla 4; en primer lugar, el incremento en la concentración de la GPP produce un aumento en la resistencia a la polarización para todas las temperaturas evaluadas; y, en segundo lugar, el efecto inhibitor de la GPP (EI_{Rp}) incrementa con la temperatura. Estos resultados indican que la GPP es un

buen inhibidor de la corrosión del acero P11 en HCl 1 M. Los valores de eficiencia de inhibición obtenidos con esta técnica están en concordancia con los obtenidos con las técnicas gravimétrica, Tafel y EFM.

TABLA 4

PARÁMETROS DE RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL PARA EL ACERO P11 EN UNA SOLUCIÓN DE HCl 1 M EN AUSENCIA Y PRESENCIA DE DIFERENTES CONCENTRACIONES DE LA GPP A DIFERENTES TEMPERATURAS.

T (°C)	EPP (ppm)	R_p ($\Omega.cm^2$)	$-E_{corr}$ (mV)	v_{corr}^{Rp} (mm año ⁻¹)	EI_{Rp} (%)
25	Blanco	240.5 ± 32.0	468.6 ± 1.2	0.889 ± 0.128	-
	10	320.1 ± 20.0	466.5 ± 1.3	0.703 ± 0.042	24.68 ± 4.54
	50	583.5 ± 49.1	449.6 ± 0.8	0.420 ± 0.037	58.57 ± 3.63
	100	829.7 ± 17.2	440.3 ± 0.8	0.314 ± 0.006	71.00 ± 0.60
	150	879.8 ± 8.1	445.3 ± 1.4	0.307 ± 0.002	72.66 ± 0.25
45	Blanco	53.3 ± 1.5	456.9 ± 0.7	3.859 ± 0.110	-
	10	77.6 ± 1.5	456.1 ± 1.4	2.686 ± 0.053	31.34 ± 1.35
	50	145.7 ± 14.9	451.0 ± 0.2	1.575 ± 0.172	63.15 ± 4.02
	100	218.3 ± 19.2	458.8 ± 1.7	1.181 ± 0.104	75.46 ± 2.17
	150	227.3 ± 5.3	454.2 ± 1.4	1.107 ± 0.026	76.54 ± 0.55
65	Blanco	11.2 ± 0.2	448.4 ± 0.6	18.311 ± 0.343	-
	10	18.9 ± 0.1	455.1 ± 1.9	10.908 ± 0.064	40.44 ± 0.35
	50	37.1 ± 1.7	458.2 ± 0.9	5.792 ± 0.258	69.68 ± 1.35
	100	59.5 ± 3.7	462.9 ± 1.2	3.888 ± 0.231	81.07 ± 1.13
	150	66.1 ± 1.4	466.7 ± 1.4	3.677 ± 0.076	82.99 ± 0.35

G. Espectroscopia de impedancia electroquímica

La Fig. 6 muestra las gráficas de Nyquist de los resultados de EIS obtenidos durante la corrosión del acero P11 en solución de HCl 1 M en ausencia y presencia de varias concentraciones de la GPP a diferentes temperaturas. Las formas de semicírculos deprimidos de los gráficos de Nyquist en los sistemas en blanco y con la GPP implican que las reacciones de corrosión están siendo controladas por los fenómenos de transferencia de carga. El incremento del diámetro del diagrama de Nyquist se considera como un indicador de la fuerza del inhibidor en la inhibición del proceso de corrosión. Es obvio que un aumento de temperatura conduce a una disminución del tamaño del diámetro de los semicírculos. Se observa que las adiciones de la GPP en la solución de HCl 1M, no cambia la forma los gráficos de Nyquist, lo que indica que la adsorción de la GPP en la superficie del acero P11 no cambia el mecanismo de corrosión ácida, pero altera drásticamente las propiedades dieléctricas de la doble capa eléctrica. El diámetro del diagrama de Nyquist incrementó con el aumento de la concentración de la GPP, para cada temperatura. La Tabla 5 muestra los parámetros EIS obtenidos del ajuste de los datos de impedancia al circuito equivalente mostrado en la Fig. 1; también se muestra los valores de la eficiencia de inhibición obtenidos. Los resultados de la Tabla 5 muestran claramente que la adición de la GPP a la solución ácida causó una disminución de C_{dl} y un incremento de la R_{ct} . Esto sugiere que las moléculas de la GPP se adsorben sobre la superficie del acero durante el proceso de corrosión y, genera una disminución de la constante dieléctrica

local y/o un aumentó el espesor de la doble capa en la interface medio/metal. Estas observaciones podrían deberse a la sustitución de las moléculas del inhibidor con especies que fueron adsorbidos inicialmente en la superficie del acero tales como las moléculas de agua u otras especies de la solución. Así, las moléculas de la GPP adsorbidas crean una película hidrófoba en la superficie del acero y limitan el área de la superficie metálica que está expuesta a la solución ácida. Además, EI_{EIS} también mejora con el incremento de la concentración de la GPP y demuestra su capacidad de protección de la corrosión, alcanzando una eficiencia de inhibición máxima del 81.1% a 65 °C utilizando 150 ppm de la GPP.

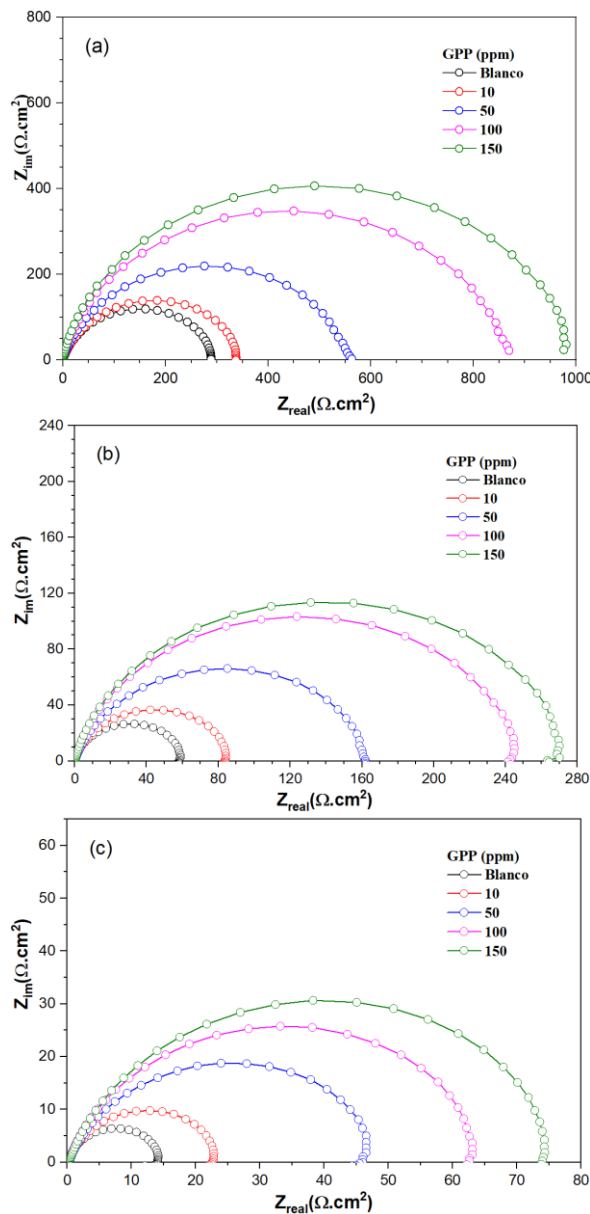


Fig. 6 Gráficos de Nyquist para el acero P11 en HCl 1 M con diferentes concentraciones de la GPP (ppm) a 25°C, 45°C y 65°C

TABLA 5

PARÁMETROS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA PARA EL ACERO P11 EN HCL 1.0 M CON DIFERENTES CONCENTRACIONES DE LA GPP Y TEMPERATURAS.

T (°C)	EPP (ppm)	R _{ct} (Ω cm ²)	R _s (Ω cm ²)	C _{dl} (μF cm ⁻²)	v _{corrEIS} (mm año ⁻¹)	EI _{EIS} (%)
25	Blanco	278.0 ± 32.3	0.15 ± 0.06	127.4 ± 13.7	0.77 ± 0.10	-
	10	353.6 ± 19.5	0.26 ± 0.04	110.4 ± 4.1	0.64 ± 0.03	21.2 ± 4.3
	50	599.7 ± 32.2	0.18 ± 0.06	92.5 ± 0.8	0.41 ± 0.02	53.5 ± 2.5
	100	843.5 ± 54.0	0.22 ± 0.05	69.4 ± 4.4	0.31 ± 0.02	66.9 ± 2.7
	150	953.7 ± 19.8	0.29 ± 0.03	50.0 ± 1.4	0.28 ± 0.01	70.8 ± 0.6
45	Blanco	64.3 ± 5.2	0.29 ± 0.01	179.4 ± 4.2	3.21 ± 0.27	-
	10	89.4 ± 3.6	0.32 ± 0.04	156.1 ± 13.4	2.33 ± 0.10	28.0 ± 2.9
	50	163.0 ± 11.5	0.17 ± 0.05	116.9 ± 4.5	1.40 ± 0.10	60.4 ± 2.8
	100	244.2 ± 7.9	0.21 ± 0.02	75.9 ± 2.3	1.05 ± 0.03	73.6 ± 0.9
	150	264.2 ± 12.0	0.11 ± 0.03	78.6 ± 5.2	0.95 ± 0.04	75.6 ± 1.1
65	Blanco	13.8 ± 0.4	0.28 ± 0.00	366.0 ± 3.8	14.88 ± 0.41	-
	10	21.1 ± 1.1	0.30 ± 0.03	252.9 ± 26.4	9.80 ± 0.50	34.1 ± 3.3
	50	46.5 ± 2.2	0.21 ± 0.11	170.4 ± 28.3	4.63 ± 0.22	70.2 ± 1.4
	100	64.2 ± 1.4	0.26 ± 0.05	121.6 ± 6.4	3.60 ± 0.08	78.4 ± 0.5
	150	73.2 ± 2.9	0.19 ± 0.07	122.4 ± 14.1	3.32 ± 0.13	81.1 ± 0.8

En general, considerando las cinco técnicas (PP, Tafel, Rp, EFM y EIS) utilizadas para evaluar el efecto inhibidor de la GPP en el proceso corrosivo del acero P11 en HCl 1.0 M, las eficiencias de inhibición promedio, con una dosificación de 150 ppm de la GPP, fueron de 68.9 ± 6.1 %, 73.23 ± 5.3 %, 80.3 ± 2.4 % a temperaturas de 25 °C, 45 °C y 65 °C, respectivamente. Los resultados obtenidos con las cinco técnicas, bajo las diferentes condiciones de ensayo, mostraron una buena concordancia.

H. Isoterma de adsorción y cálculos termodinámicos

La adsorción de las moléculas orgánicas para formar una película anticorrosiva en la superficie del acero es un paso principal para la inhibición. Para determinar la naturaleza o mecanismo de adsorción de las moléculas de la GPP sobre el acero, se utilizaron las cinco isotermas más empleadas: Langmuir, Frumkin, Temkin, Freundlich y Flory Huggins. Los resultados obtenidos con las cinco técnicas fueron ajustados a las cinco isotermas consideradas, encontrándose en todos los casos un mejor ajuste de los datos a la isoterma de adsorción de Langmuir, según la ecuación:

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{k_{ads}} + C_{inh} \quad (8)$$

donde, C_{inh} es la concentración de inhibidor en el volumen total de la solución de ensayo, θ es el grado de cobertura de la superficie (θ = IE/100), y k_{ads} es la constante de equilibrio para el proceso de adsorción. En la figura 7 se muestra, el ajuste de los datos obtenidos con las técnicas EFM y EIS a la isoterma de adsorción de Langmuir, mientras que los resultados de todos ajustes realizados se muestran en la Tabla 6. Los valores de los coeficientes de correlación lineal fueron muy cercanos a 1.0, lo que indica que la adsorción de la GPP sobre la superficie de acero en una solución de HCl 1 M obedece a la isoterma de

adsorción de Langmuir. En consecuencia, sobre la base de esta isoterma de adsorción, se deduce que la agresión del medio corrosivo se mitigó por la formación de una monocapa de moléculas de la GPP sobre la superficie del acero.

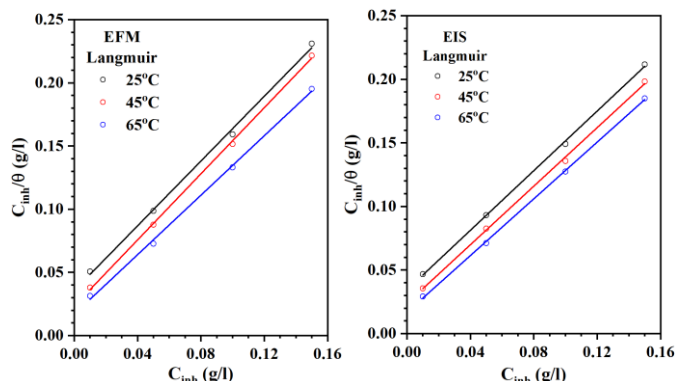


Fig. 7 Isoterma de adsorción de Langmuir para el acero P11 en HCl 1 M con diferentes concentraciones de la GPP a 25°C, 45°C y 65°C. Técnicas EFM y EIS

TABLA 6

CONSTANTE DE ADSORCIÓN DE EQUILIBRIO Y COEFICIENTE DE CORRELACIÓN DEL AJUSTE DE LOS DATOS DE CORROSIÓN DEL ACERO P11, EN PRESENCIA DE LA GPP, A LA ISOTERMA DE LANGMUIR. TÉCNICAS DE PÉRDIDA DE PESO, TAFEL EFM, RP Y EIS.

T °C	PP		Tafel		EFM		Rp		EIS	
	k _{ads}	R ²	k _{ads}	R ²	k _{ads}	R ²	k _{ads}	R ²	k _{ads}	R ²
25	83.3	0.999	64.1	0.996	28.1	0.997	37.6	0.998	29.1	0.999
45	116.2	0.999	78.3	0.998	42.8	0.999	50.7	0.998	42.0	0.998
65	160.1	0.999	94.4	0.999	59.0	0.998	69.0	0.999	59.6	0.999

Asimismo, en la Tabla 6 se observa, para las cinco técnicas utilizadas, un incremento de la constante de adsorción con el aumento de la temperatura. El valor de k_{ads} designa la fuerza de adsorción del inhibidor en la superficie del acero, lo que indica que con el aumento de la temperatura la GPP se adsorbe con más fuerza sobre la superficie de acero incrementando su eficiencia de inhibición y sugiere que éste es quimisorbido sobre la superficie del acero. La energía libre estándar de adsorción (ΔG_{ads}^o) se puede calcular usando la siguiente ecuación:

$$k = \left(\frac{1}{C_{H_2O}} \right) \exp \left[\frac{-\Delta G_{ads}^o}{RT} \right] \quad (9)$$

donde C_{H₂O} es la concentración del agua en solución en g L⁻¹, cuyo valor numérico es 1000, R es la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta. Para obtener la entalpía estándar de adsorción (ΔH_{ads}^o), que en el modelo de Langmuir se considera independiente del grado de recubrimiento, se realizó la regresión lineal entre ln k y 1/T, según la ecuación de Van't Hoff:

$$\ln k = \frac{-\Delta H_{ads}^o}{R} \left[\frac{1}{T} \right] + Constant \quad (10)$$

Posteriormente, introduciendo los valores de ΔG_{ads}^o y ΔH_{ads}^o en la ecuación (11) se obtuvieron los valores de entropía

estándar de adsorción (ΔS_{ads}^o), para todas las temperaturas estudiadas.

$$\Delta G_{ads}^o = \Delta H_{ads}^o - T\Delta S_{ads}^o \quad (11)$$

La Tabla 7 presenta los parámetros termodinámicos de adsorción obtenidos a partir de los valores de las constantes de adsorción mostrados en la Tabla 6. Los valores negativos de ΔG_{ads}^o indican la espontaneidad del proceso de adsorción de la GPP sobre la superficie del acero. Los valores de ΔG_{ads}^o obtenidos están en el rango de $-25.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $-33.7 \text{ kJ mol}^{-1}$, tomando valores más negativos conforme incrementa la temperatura. En general, se ha informado que los valores de ΔG_{ads}^o que son menos negativos que -20 kJ mol^{-1} y más negativos que -40 kJ mol^{-1} significan fisiorción y quimisorción, respectivamente. Los valores obtenidos están en el rango de -20 kJ mol^{-1} y -40 kJ mol^{-1} , lo que sugiere la modificación en la naturaleza de la adsorción, mediante la cual el inhibidor se adsorbe físicamente a baja temperatura, mientras que la quimisorción se favorece a temperaturas más altas [22]. Otro parámetro termodinámico importante para el estudio del mecanismo de inhibición de la corrosión por la GPP, es la entalpía de adsorción. Mientras que un proceso de adsorción endotérmica ($\Delta H_{ads}^o > 0$) se atribuye de manera inequívoca a quimisorción, un proceso de adsorción exotérmica ($\Delta H_{ads}^o < 0$) puede implicar fisiorción o quimisorción o una mezcla de ambos procesos [23]. Los valores calculados por las diferentes técnicas para ΔH_{ads}^o están en el rango de 8.1 a 15.6 kJ mol^{-1} , lo que indica que la GPP se adsorbe químicamente sobre la superficie del acero mediante un proceso endotérmico y su adsorción se ve facilitado con el incremento de la temperatura.

TABLA 7

PARÁMETROS TERMODINÁMICOS PARA LA ADSORCIÓN DE LA GPP SOBRE LA SUPERFICIE DEL ACERO P11 EN HCL, A DIFERENTES TEMPERATURAS.

TÉCNICAS DE PÉRDIDA DE PESO, TAFEL EFM, RP Y EIS.

T (°C)	Técnica				
	PP	Tafel	EFM	Rp	EIS
ΔG_{ads}^o (kJ/mol)					
25	-28.07	-27.42	-25.38	-26.10	-25.47
45	-30.84	-29.79	-28.20	-28.64	-28.14
65	-33.68	-32.19	-30.87	-31.31	-30.90
ΔH_{ads}^o (kJ/mol)					
25					
45	13.67	8.11	15.56	12.70	14.99
65					
ΔS_{ads}^o (J/mol)					
25	140.1	119.2	145.5	130.2	135.8
45	140.0	119.2	145.2	130.0	135.8
65	140.1	119.3	145.6	130.2	135.8

I. Energía de activación y efecto de la temperatura

El incremento de la temperatura produce un aumento en la velocidad de los procesos electroquímicos y, por lo tanto, influencia en la cinética y equilibrio de adsorción del inhibidor. Investigaciones con la variable temperatura permiten determinar la energía de activación y el factor pre-exponencial en ausencia y en presencia del inhibidor. Los resultados

obtenidos pueden ayudar a dilucidar el mecanismo de inhibición de la corrosión. Los parámetros de activación se determinaron a partir de la ecuación de Arrhenius, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$V_{corr} = A \exp \left[\frac{-E_a^*}{RT} \right] \quad (10)$$

donde E_a^* es la energía de activación aparente; A es la constante pre-exponencial de Arrhenius, R es la constante de los gases y T la temperatura absoluta. En la Fig. 8 se presenta las gráficas de Arrhenius a partir de los datos obtenidos con las técnicas EFM y EIS, mientras que en la Tabla 8 se lista las energías de activación obtenidas desde las 5 técnicas empleadas para evaluar el proceso corrosivo. Los resultados de la tabla 8 muestran que la E_a^* disminuye en presencia de la GPP en comparación con la solución desinhibida. El incremento en la eficiencia de inhibición con el aumento de la temperatura, así como la menor E_a^* en presencia de inhibidores indica que las moléculas de la GPP han interactuado químicamente con la superficie del acero y el proceso de adsorción es la quimisorción [24].

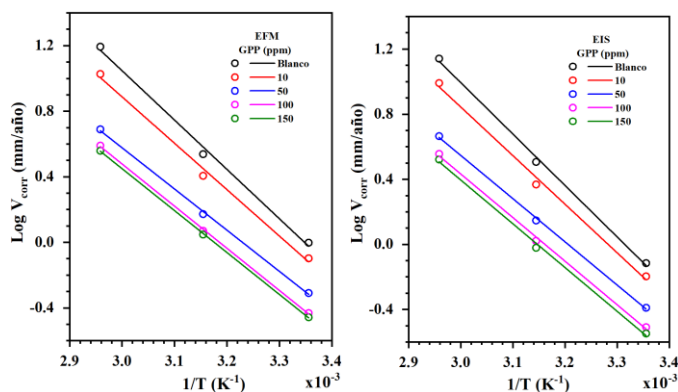


Fig. 8 Gráfica de Arrhenius para la velocidad de corrosión del acero P11 en HCl 1 M con diferentes concentraciones del GPP.

TABLA 8

ENERGÍAS DE ACTIVACIÓN PARA EL ACERO P11 EN HCL, EN AUSENCIA Y PRESENCIA DE GPP. TÉCNICAS DE PÉRDIDA DE PESO, TAFEL EFM, RP Y EIS.

GPP (ppm)	Técnica				
	PP	Tafel	EFM	Rp	EIS
ΔE_a^* (kJ/mol)					
0	57.12	65.87	57.64	63.22	61.97
10	51.18	62.40	54.21	57.32	57.14
50	44.88	61.41	48.13	54.87	50.81
100	42.97	60.88	49.25	52.65	51.26
150	43.95	59.80	48.99	51.95	51.47

IV. CONCLUSIONES

La toxicidad y el bajo rendimiento de inhibición de la corrosión a alta temperatura son dos retos serios de los inhibidores de corrosión. En este estudio, se investigó el inhibidor de corrosión a base de gomas extraídas desde las semillas del *Prosopis pallida* (GPP) para la inhibición de la

corrosión del acero P11 en HCl 1 M a diferentes temperaturas. La GPP actúa como un óptimo inhibidor de la corrosión del acero P11 en HCl 1 M. Se encontró que el efecto de inhibición de la corrosión dependía de la concentración del inhibidor y la temperatura. Las eficiencias de inhibición promedio obtenidas a partir de las cinco técnicas utilizadas en la evaluación fue de 68.9% a 25 °C, 73.2% a 45°C y 80.3% a 65°C, para una concentración de 150 ppm de la GPP. Los estudios de polarización potenciodinámica revelan que la GPP funciona como un inhibidor de tipo mixto, pero bajo control anódico a baja temperatura y bajo control catódico a alta temperatura. Se encontró que la GPP funciona como un inhibidor debido a la adsorción de sus moléculas sobre la superficie del acero, que puede aproximarse mediante el modelo de la isoterma de adsorción de Langmuir. La eficiencia de inhibición y la constante de adsorción de equilibrio incrementaron con el aumento de temperatura; la entalpía de adsorción estándar fue positiva y la energía de activación disminuyó con el incremento de la concentración de la GPP. Todos estos parámetros indican que la adsorción de la GPP en la superficie del acero P11 ocurre mediante una adsorción química. Las cinco técnicas utilizadas para evaluar el efecto inhibidor de la GPP mostraron una buena concordancia en los resultados.

AGRADECIMIENTO

Este proyecto fue financiado por el Plan de Uso de Recursos del Ministerio de Educación (PUR-MINEDU) según Resolución Rectoral N° 1171-2020/UNT.

REFERENCES

- [1] H. Baorong, *The Cost of Corrosion in China*, Science Press, Beijing, 2018, pp.1-33
- [2] D. Gandy, *The grades 11 and 12 low alloy steel handbook*, Electric Power Research Institute, Final Report, 2007.
- [3] M.-D. Majnoui., E. Jaffer Arif, *Chemical Cleaning of an Industrial Boiler–An Overview*, International Water Conference, paper No IWC-03-34, 2003, pp. 1-8.
- [4] M. Finšgar, and J. Jackson, “Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review”, *Corrosion Science*, vol. 86, pp. 17–41, September 2014.
- [5] W. Hongyu, et al., “Green Inhibitors for Steel Corrosion in Acidic Environment: State-of-art”, *Materials Today Sustainability*, Vol. 10, pp. 1-15, December 2020.
- [6] S. K. Sharma, and A. Sharma, “Green corrosion inhibitors: status in developing countries”. In *Green corrosion chemistry and engineering*, S. K. Sharma, Ed. Wiley–VCH Publications, Weinheim, 2011, pp. 157-176.
- [7] C. Verma, E. E. Ebenso, I. Bahadur, and M.A. Quraishi, “An overview on plant extracts as environmental sustainable and green corrosion inhibitors for metals and alloys in aggressive corrosive media”, *Journal of Molecular Liquids*, vol. 266, No. 15, pp. 577-590, September 2018.
- [8] S. A. Umoren, “Inhibition of aluminium and mild steel corrosion in acidic medium using gum Arabic”, *Cellulose*, vol. 15, No. 5, pp. 751–761, September 2008
- [9] M. Abdallah, “Guar gum as corrosion inhibitor for carbon steel in sulphuric acid solutions”, *Portugaliae Electrochimica Acta*, vol. 22, No. 2, pp. 161–175, February 2004.
- [10] A. Jano, A. Lame, and E. Kokalari, “Use of extracted green inhibitors as a friendly choice in corrosion protection of low alloy carbon steel”, *Kemija u Industriji*, vol. 6, No. 11-12, pp. 497–503, October 2012.
- [11] M. Mobin, I. Ahmad, M. Basik, M. Murmu, and P. Banerjee, “Experimental and theoretical assessment of almond gum as an economically and environmentally viable corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl”, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, vol. 18, pp. 1–18, October 2020.
- [12] M. Mobin, M. Basik, and J. Aslam, “Boswellia serrata gum as highly efficient and sustainable corrosion inhibitor for low carbon steel in 1 M HCl solution: Experimental and DFT studies”, *Journal of Molecular Liquids*, vol. 263, No. 1, pp. 174-186, August 2018.
- [13] M. Mobin, M. Rizvi, L.O. Olasunkanmi, and E. E. Ebenso, “Biopolymer from tragacanth gum as a green corrosion inhibitor for carbon steel in 1 M HCl solution”. *ACS Omega*, vol. 2, No. 7, pp. 3997–4008, July 2017.
- [14] A. Biswas, S. Pal, and G. Udayabhanu, “Experimental and theoretical studies of xanthan gum and its graft co-polymer as corrosion inhibitor for mild steel in 15% HCl”, *Applied Surface Science*, vol. 353, No. 30, pp. 173–183, October 2015.
- [15] M. Mobin, and M. Rizvi, “Inhibitory effect of xanthan gum and synergistic surfactant additives for mild steel corrosion in 1 M HCl”, *Carbohydrate Polymers*, vol. 136, pp. 384-393, January 2016
- [16] L. Chaires-Martínez, J. A. Salazar-Montoya, and E. G. Ramos-Ramírez, “Physicochemical and functional characterization of the galactomannan obtained from mesquite seeds (*Prosopis pallida*)”, *European Food Research and Technology*, vol. 227, No. 2, pp. 1669-1676, October 2008.
- [17] R. W. Bosch, J. Hubrecht, W. F. Bogaerts, and B.C. Syrett, “Electrochemical Frequency Modulation: A New Electrochemical Technique for Online Corrosion Monitoring”, *Corrosion*, vol. 57, No. 1, pp. 60–70, January 2001.
- [18] M. A. Cerqueira, et al, “Structural and thermal characterization of galactomannans from non-conventional sources”, *Carbohydrate Polymers*, vol. 83, No. 1, pp. 179-185, January 2011.
- [19] X. Wang, et al, “Structure-antioxidant relationships of sulfated galactomannan from guar gum”, *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 46, No. 1, pp. 59-66, January 2010.
- [20] B. M. Prado, S. Kim, B. Ozen, and L. J. Mauer, “Differentiation of carbohydrate gums and mixtures using Fourier transform infrared spectroscopy and chemometrics”, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 53, No. 8, pp. 2823-2829, March 2005.
- [21] M. Mobin, and M. Rizvi, “Polysaccharide from Plantago as a green corrosion inhibitor for carbon steel in 1 M HCl solution”, *Carbohydrate Polymers*, vol. 160, No. 15, pp. 172–183, March 2017.
- [22] F. Bentiss, M. Lebrini, and M. Lagrenée, “Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles/hydrochloric acid system”, *Corrosion Science*, vol. 47, No 12, pp. 2915-2931, December 2005.
- [23] W. Durmie, R. D. Marco, A. Jefferson, and B. Kinsella, “Development of a structure – activity relationship for oil field corrosion inhibitors”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 146, No. 5, pp. 1751-1756, 1999.
- [24] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, and M. Christov, “AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives”, *Corrosion Science*, vol. 45, No. 1, pp. 33-58, January 2003.