

# Pectina de tejocote como inhibidor de la corrosión del acero API 5LX52 en medio ácido

Manríquez Ramírez María Elena<sup>2\*</sup>, Corrales Luna Mónica<sup>1</sup>, Ezeta Mejía Araceli<sup>1</sup>, Romero Hernández Adrián<sup>1</sup>, Cabrera Sierra Román<sup>3</sup>, Arce Estrada Elsa Miriam<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Politécnico Nacional. ESIQIE. Depto. Ingeniería en Metalurgia y Materiales. UPALM Ed. 7, CDMX, C. P. 07738, México.

<sup>2</sup>Instituto Politécnico Nacional. ESIQIE. Laboratorio de Investigación de Físico-Química. Edif. Z5, 2do piso. CDMX, C. P. 07738, México.

<sup>3</sup>Instituto Politécnico Nacional. ESIQIE. Depto. Ingeniería Química Industrial, Edif. 7, CDMX, C.P. 07738, México.

\*Autor para correspondencia: marymanriquez@yahoo.com.mx

## Recibido:

12/junio/2017

## Aceptado:

1/agosto/2017

## Palabras clave

Pectina, inhibidor, acero

## Keywords

Pectin, inhibitor, steel

## RESUMEN

La corrosión de metales y aleaciones en diferentes ambientes agresivos es comúnmente controlada mediante la adición de inhibidores de corrosión. En el presente trabajo se muestra un estudio sobre la extracción de la pectina de tejocote identificada a partir de la técnica FTIR y su aplicación como un inhibidor de la corrosión del acero API 5L X52 en medio ácido. Mediante las técnicas de Polarización Lineal y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, se estableció que la eficiencia de inhibición de la corrosión del acero se incrementa con el incremento en la concentración de la pectina, alcanzándose eficiencias de hasta un 80%.

## ABSTRACT

Metals and alloys corrosion in different aggressive environments is commonly controlled by the addition of corrosion inhibitors. The present work shows Tejocote pectin extraction study, identified by FTIR and its applications as corrosion inhibitor of API 5L X52 steel in acidic medium. Through the techniques of Linear Polarization and Electrochemical Impedance Spectroscopy, it was established that the corrosion inhibition efficiency of the steel increases with the raise in pectin concentration, achieving efficiencies of up to 80%.

## Introducción

El desarrollo y uso de inhibidores de corrosión (IC) basados en compuestos orgánicos heterocíclicos ha presentado un incremento en los últimos años, en diversos campos tales como el automotriz, construcción, químico, alimentos, agua, energía, vehículos marinos y petróleo, entre otros. Diversos estudios han demostrado que la eficiencia de los inhibidores de corrosión orgánicos se debe a que estos compuestos poseen grupos funcionales polares conteniendo nitrógeno, azufre, fósforo u oxígeno en su molécula o compuestos heterocíclicos y electrones- $\pi$  que le brindan a estos compuestos capacidad de adsorción sobre la superficie metálica y formar una capa protectora que inhibe el proceso de corrosión. La eficiencia de este tipo de inhibidores de corrosión depende también de la naturaleza y del estado de la superficie metálica (Raja *et al.*, 2008).

La estabilidad de la película del IC depende de las propiedades fisicoquímicas de la molécula relacionadas con sus grupos funcionales, aromaticidad, posibles efectos estéricos, densidad electrónica de los átomos donadores, tipo de medio en donde se presenta la corrosión y la naturaleza de la interacción entre el inhibidor y la superficie metálica (Chandler *et al.*, 2002).

Existen antioxidantes naturales los cuales pueden ser utilizados como inhibidores de corrosión, los cuales pueden ser sintetizados o extraídos de frutos, semillas y diversas plantas (Praveen *et al.*, 2009; Vrsalovic, 2009).

En los últimos años los productos bionaturales han cobrado importancia debido a sus innumerables beneficios para la salud. Uno de estos productos es la pectina, que es un biopolímero constituido principalmente por ácido galacturónico, y que debido a sus propiedades gelificantes y de adsorción se emplea en la industria de los alimentos, cosmética y farmacéutica. Es por esas propiedades que la pectina se ha utilizado también como inhibidor de corrosión con buenos resultados.

Extractos de frutas y plantas conteniendo pectinas entre otros compuestos han sido evaluados como IC. Cítricos como la naranja y el limón, mango, fruta de la pasión, jitomate son una fuente abundante de pectina y existen diferentes estudios relacionados sobre su uso como IC. En México, se cuenta con una elevada producción de tejocote, el cual es también una fuente importante de pectina, por lo que existe la posibilidad de utilizar los residuos industriales de este fruto como un IC. En este trabajo se estudió el efecto y el desempeño de la pectina extraída a partir del tejocote como IC del acero API 5LX52 en una solución de 0.5M HCl, utilizando las

técnicas electroquímicas de Polarización lineal (PL) y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS). La caracterización de la pectina extraída se llevó a cabo mediante la técnica de Espectroscopia FT-IR.

## Metodología

### Extracción y caracterización de la pectina

Para la extracción de la pectina a partir de la cáscara del tejocote, se le adicionó HCl al 37%, hasta obtener un pH de 3 y se mantuvo a una temperatura de 70 °C. Posteriormente se llevó a cabo la precipitación de la pectina mediante la adición de alcohol etílico, y finalmente el extracto se secó en un horno a 40 °C. Para la determinación de los grupos funcionales se utilizó un equipo espectroscopia infrarroja Perkin Elmer (FTIR) acoplado a un accesorio de transmitancia reflectada, ATR.

### Preparación de soluciones

El medio de agresivo utilizado en este estudio fue una solución de 0.5 M HCl al cual se le adicionaron 200, 500, 750 y 1000 ppm de la pectina de tejocote.

### Preparación de testigos metálicos del acero API 5LX52

El acero empleado en el estudio fue acero al carbón API 5LX52, cuya composición es: 0.24%C, 0.05%Si, 0.01%Cu, 0.021%Ni, 0.018%P, 0.014%S, 0.092%V, 0.001%Mo 0.001 y el remanente corresponde al hierro.

### Caracterización electroquímica

Para las pruebas electroquímicas se maquilaron probetas cilíndricas del acero API 5L X52, las cuales se montaron en resina epóxica de manera tal de tener un área expuesta de 0.1963 cm<sup>2</sup>. La superficie expuesta del acero (electrodo de trabajo, ET) fue desbastada con papel de carburo de silicio grados 240, 400 y 600. Al final del desbaste, el electrodo fue lavado con agua desionizada y etanol de acuerdo a las normas ASTM G 01-03, 2003 y ASTM G 31-72, 2004.

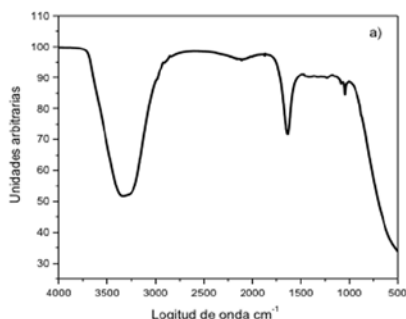
Las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo en una celda de vidrio con tres electrodos: el electrodo de referencia de Calomel Saturado (ECS,  $E^{\circ} = 0.2415$  V) acoplado a un capilar de Luggin para minimizar la caída óhmica, el contraelectrodo de grafito y el acero como electrodo de trabajo (ET). Todos los potenciales están referidos al electrodo ECS. Los estudios se realizaron a temperatura ambiente. Se empleó un potencióstato/galvanostato Autolab Modelo PGSTAT302N, acoplado

a una PC para el control y adquisición de datos y el software utilizado fue el NOVA 1.11. En las pruebas de polarización lineal se llevó a cabo un barrido de potencial entre -250 y +250 mV con respecto al potencial a circuito abierto (OCP) a una velocidad de barrido de  $v=0.0016$  mVs<sup>-1</sup>. Los espectros de impedancia electroquímica se obtuvieron aplicando una perturbación de  $\pm 10$  mV de amplitud en un barrido de frecuencias de 100 mHz a 0.01 Hz. Para el análisis de los resultados se utilizó el software FRA (Frequency Response Analyzer System).

## Resultados y discusión

### FT-IR de la pectina del tejocote

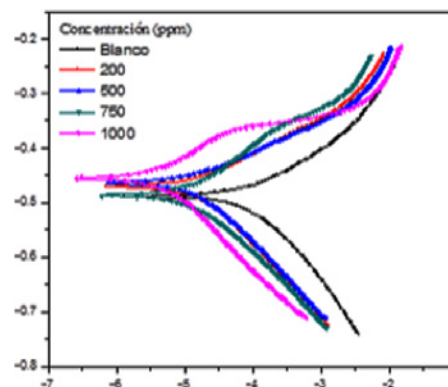
En la Figura 1 se muestra el espectro FT-IR de la pectina extraída de tejocote, observándose dos señales anchas a 3143.40 y 3377.16 cm<sup>-1</sup> debidas a las vibraciones de tensión del O-H, indicando que existen estos grupos en la estructura de la pectina. La banda de 2930 cm<sup>-1</sup> corresponde a la tensión del C-H de los grupos CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>. Las bandas de particular importancia para la determinación del grado de esterificación son aquellas que aparecen alrededor de 1630 cm<sup>-1</sup> y 1750 cm<sup>-1</sup> que corresponden a los grupos carboxilos libres y esterificados, y permiten la identificación de pectinas de alto y bajo metoxilo. Las bandas con un alargamiento pronunciado entre 1626.15–1646.99 cm<sup>-1</sup> corresponden a la banda de vibración de tensión simétrica del grupo C-O-O. La presencia de ambas bandas confirma el alto grado de esterificación y la presencia de pectina de alto metoxilo. Las señales muy pequeñas a 1370.51–1441.11 cm<sup>-1</sup> y 1365.84–1443.29 cm<sup>-1</sup>, corresponden a la banda de vibración de tensión del C-O-H. A 1327.93 y 1365.84 cm<sup>-1</sup>, existe una banda de vibración de tensión del C-O. Las señales a 1235.03 y 1238.43 cm<sup>-1</sup> corresponden a la banda de vibración de tensión asimétrica del C-O-C, indicando la abundancia de los grupos metoxilos (-O-CH<sub>3</sub>). Las señales fuertes a 1021.18 cm<sup>-1</sup> y 1037.52 cm<sup>-1</sup> corresponden a la vibración de tensión del grupo simétrico C-O-C que confirma también el alto grado de esterificación y la presencia de pectina de alto metoxilo. (S.A. Umoren et al., 2015)



**Figura 1.** FTIR de la pectina de tejocote.

### Mediciones de polarización lineal

Se obtuvieron las curvas de polarización de Tafel en ausencia y presencia del inhibidor derivado de la cáscara de tejocote para el acero API 5L X52 en 0.5M HCl. En la Figura 2 se muestran los gráficos  $j-E$  correspondientes obtenidos a 25 °C y una  $v=0.0016$  mVs<sup>-1</sup>. Los parámetros de corrosión tales como el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) y las pendientes anódica y catódica ( $\beta_a$  y  $\beta_c$ ) fueron obtenidos por extrapolación de las pendientes de Tafel y sus valores se muestran en la Tabla 1. Del análisis de la Figura 2 y de la Tabla 1 es evidente que las corrientes de las ramas anódica y catódica en presencia del IC, son menores que en ausencia del inhibidor denotando una inhibición de ambas reacciones (oxidación y reducción). Por otro lado, los valores del  $E_{corr}$  en presencal del inhibidor se desplazan en dirección positiva, sin embargo, el desplazamiento es menor a 85 mV, indicando que la pectina se comporta como un inhibidor de tipo mixto, es decir que reduce la velocidad tanto de la reacción de oxidación del metal como de la reacción de reducción de los protones (Amin et al., 2009; Zaky et al., 2008).



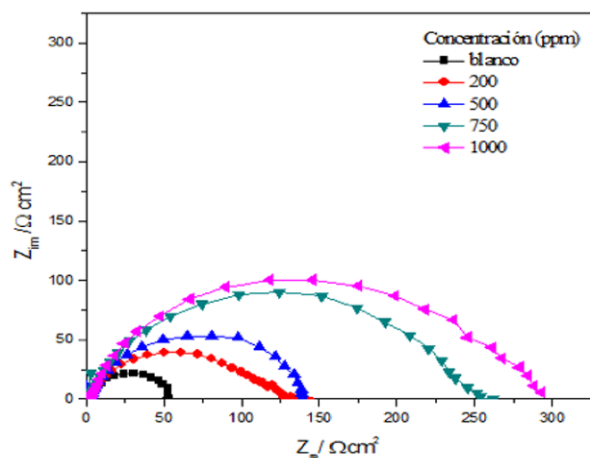
**Figura 2.** Curvas Tafel del acero API 5L X52 en una solución de 0.5M HCl en ausencia y presencia de diferentes concentraciones de pectina a 25°C.

**Tabla 1.** Parámetros electroquímicos calculados a partir de la técnica de polarización potenciodinámica.

Concentración (ppm)	$\beta_a$ (mV/dec <sup>-1</sup> )	$\beta_c$ (mV/dec <sup>-1</sup> )	$E_{corr}$ (mV)
Blanco	133	72	492.8
200	129	69	467.0
500	117	57	461.7
750	-	98	449.5
1000	-	61	459.2

### Estudios por Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

Para obtener un análisis más específico de los procesos que se llevan a cabo en la interface metal/solución y del proceso de inhibición de la corrosión del acero se procedió a obtener y modelar los espectros de impedancia obtenidos. La Figura 3 muestra los diagramas de Nyquist en ausencia y presencia de la pectina a 25 °C. En todos los casos se observa una respuesta similar: semicírculos deprimidos, causados por la inhomogeneidad de la superficie metálica debido a la rugosidad de la superficie y/o a efectos interfaciales (Umoren *et al*, 2016). Esta respuesta indica que el proceso de la disolución del acero, está controlada por un solo proceso de transferencia de carga, el cual no se modifica por la presencia del IC (Amin *et al*, 2009). Por otra parte, se observa que el diámetro del semicírculo tiende a incrementarse con el incremento en la concentración del IC, indicando un incremento en la resistencia a la transferencia de carga debido a la adsorción del IC sobre la superficie metálica (Zaky *et al*, 2008). Este incremento en el módulo de impedancia del sistema a medida que la concentración del IC se incrementa, sugiere la formación de una película protectora sobre la superficie del acero y consecuentemente, la reducción en la velocidad de corrosión.



**Figura 3.** Diagramas Nyquist para el sistema API 5LX52 en 0.5M HCl en ausencia y presencia de diferentes concentraciones de pectina.

Los espectros de impedancia fueron ajustados mediante el software NOVA 1.11 con el circuito equivalente  $R_s(R_{tc}CPE)$ , mostrado en la Figura 4, donde  $R_s$  es la resistencia de la solución,  $R_{tc}$  es la resistencia a la transferencia de carga y  $CPE$  es el elemento de fase constante. Este elemento es definido como:

$$Z_{CPE} = Q^{-1}(iw)^{-n} \quad (1)$$

donde  $Q$  es el coeficiente de proporcionalidad o admitancia,  $w$  es la frecuencia angular en  $\text{rads}^{-1}$ ,  $i$  es la unidad imaginaria  $i^2 = -1$ , y  $n$  es el exponente del CPE, el cual da idea de la heterogeneidad o rugosidad de la superficie. Dependiendo del valor de  $n$ , el  $CPE$  puede representar la resistencia ( $n = 0, Y_o = R$ ), la capacitancia ( $n = 1, Y_o = C$ ), la inductancia ( $n = -1, Y_o = L$ ) o la impedancia de Warburg ( $n = 0.5, Y_o = W$ ) (Branzoi *et al*, 2002).

**Tabla 2.** Parámetros electroquímicos calculados a partir de la técnica EIS para el sistema API 5LX52 en 0.5M HCl en ausencia y presencia de diferentes concentraciones de pectina.

Concentración (ppm)	$R_s$	$C_{dl}$	$n_1$	$R_{ct}$	EI (%)
Blanco	1.96	276	0.78	54.2	-
200	2.73	198	0.78	114.3	52.5
500	2.33	207	0.80	144.2	62.4
750	3.22	283	0.83	254.3	78.6
1000	1.49	290	0.85	273.4	80.1

Los parámetros cinéticos obtenidos del ajuste de los espectros de impedancia se muestran en la Tabla 2. Para determinar el valor de la capacitancia asociada al semicírculo se consideró el parámetro de la admitancia ( $Q$ ) debida al con la capacitancia interfacial. Para el cálculo se consideró la ecuación, que establece la relación entre dichos parámetros, así como la eficiencia calculada a partir de la resistencia a la transferencia de carga:

$$C_{dl} = (Y_o 2\pi f_{max})^{n-1} \quad (2)$$

El espesor de la capa protectora,  $d$ , que está relacionada con la  $C_{dc}$ , se calculó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$C_{dc} = \epsilon \epsilon_0 / d \quad (3)$$

Donde  $\epsilon$  es la constante dieléctrica de la capa protectora y  $\epsilon_0$  es la permitividad del espacio libre.

La eficiencia de inhibición se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$EI_{EIS}(\%) = \frac{R_{tc} - R_{tc}^0}{R_{tc}} * 100 \quad (4)$$

donde  $R_{tc}$  y  $R_{tc}^0$  es la resistencia de transferencia de carga en presencia y ausencia de inhibidor, respectivamente.

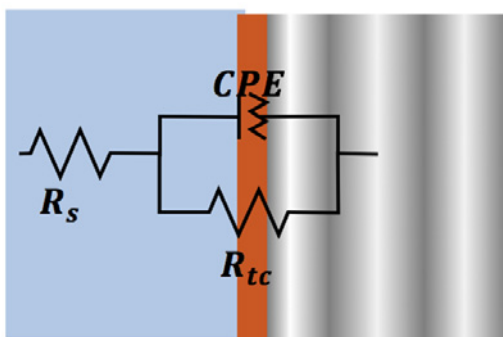


Figura 4. Circuito eléctrico equivalente (CQ).

Se observa que a medida que se incrementa la concentración del IC los valores de  $R_s$  se incrementan. Los valores de  $R_{tc}$  que indican el estado de la superficie, caracterizado por diferentes fenómenos como la heterogeneidad de la superficie resultante de la rugosidad de la misma, la distribución de los sitios activos, la disolución del metal, la presencia de impurezas, la adsorción del inhibidor o la formación de una capa porosa, varía entre 0.78-0.85. El valor menor corresponde a la solución de 0.5M HCl en ausencia del IC, indicando que se tiene una superficie no homogénea resultante de un ataque uniforme, mientras que, en presencia del IC, el valor del parámetro  $n$  se incrementa, lo que significa, que la heterogeneidad de la superficie disminuye, resultado de la adsorción del IC en la superficie. Los valores de  $R_{tc}$  aumentan con el aumento de la concentración; debido a la sustitución de moléculas de agua por moléculas del IC en la capa de Helmholtz y un cambio en la constante dieléctrica (Boukamp 1989). De este análisis puede deducirse que las moléculas de IC sustituyen a las moléculas de agua para formar una capa de IC protectora sobre la superficie del metal.

## Conclusiones

El estudio de la extracción y aplicación como IC de la pectina de tejocote muestra la posibilidad de utilizar la cáscara de tejocote como una fuente económica de pectina, permitiendo a la vez resolver de manera adecuada el manejo de estos residuos. La técnica de FTIR mostró que fue posible la extracción de la pectina del tejocote con un alto grado de esterificación y metoxilo. Las técnicas electroquímicas de polarización lineal e impedancia electroquímica revelaron que la adición de la pectina de tejocote inhibe el proceso de corrosión del acero API 5LX52 en HCl, incrementando su eficiencia con el incremento en su concentración. La mayor eficiencia de la pectina se obtuvo en presencia de 1000 ppm. El potencial de corrosión no se desplazó más de  $\pm 85$  mV por lo que a la pectina se le clasifica como un inhibidor de tipo mixto.

## Agradecimientos

Los autores agradecen el soporte financiero proporcionado por la SIP-IPN y las becas SNI, BEIFI y CONACYT.

## Referencias

- Amin M. A., Khaled K. F., Fadl S. A. (2009). Testing validity of the Tafel extrapolation method for monitoring corrosion of cold rolled steel in HCl solutions: Experimental and theoretical studies, *Corrosion Science*, 51: 882-94.
- Amin M. A., Abd El-Rehim S. S., El-Sherbini E. E., Hazzazi O., Abbas M. (2009). Polyacrylic acid as a corrosion inhibitor for aluminium in weakly alkaline solutions. Part I. Weight loss, polarization, and impedance EFM and EDX studies. *Corrosion. Science*, 51:658-667.
- Branzoi V, Golgovici F, Branzoi F. (2002). Aluminium corrosion in hydrochloric acid solutions and the effect of some organic inhibitors. *Materials Chemistry and Physics*. 78:122-131.
- Boukamp B. (1989). Equivalent circuits (EQUIV.PAS), 3.97:80-87.
- Chandler C., Kharshan M., Furman A. (2002). Sugar beets against corrosion. *Corrosion Reviews*, 20: 379-390.
- Praveen B. M., Venkatesha T. V. (2009). Metal as Corrosion Inhibitor for Steel. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 4: 267-275.
- Raja P. B., Sethuraman M. G., (2008). Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media—A review, *Materials Letters*, 62: 113-116.
- Tüken T., Dmir T., Kicir N., Sigircik G., Erbil M. (2012). Inhibition effect of 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide against steel corrosion, *Corrosion Science*, 59:110-118.
- Umoren S. A., Obot I.B., Madhankumar A., Gasem Z. M. (2015). Performance evaluation of pectin as eco-friendly corrosion inhibitor for X60 pipeline steel in acid medium: Experimental and theoretical approaches, *Carbohydrate Polymers*, 124: 280-291.
- Umoren S.A., Madhankumar A. (2016). Effect of addition of CeO<sub>2</sub> nanoparticles to pectin as inhibitor of X60 steel corrosion in HCl medium. *Journal of mecular liquids*. 224: 72-82.



Vrsalovic L., Kliškic M. Gudic S. (2009). Application of Phenolic Acids in the Corrosion Protection of Al-0.8Mg Alloy in Chloride Solution. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 4:1568 – 1582.

Zaky N. A., Negm F. M. (2008). Corrosion inhibition efficiency of nonionic Schiff base amphiphiles of p-aminobenzoic acid for aluminum in 4 N HCl, *Colloids Surface A*, 322: 97-102.