

Extracto de semilla de aguacate como inhibidor ecológico de corrosión del acero en ácido sulfúrico

Avocado seed extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for steel in sulfuric acid

Nancy del C. Confortti de P.¹, Rosa M. Rodríguez B.¹, Roberto Réquíz C.¹, Miguel M. Pérez H.^{1*}

¹Universidad Metropolitana, Venezuela

Fecha de recepción: 14 de octubre de 2024. **Fecha de aceptación:** 1 de diciembre de 2024.

***Autor de correspondencia:** mperez@unimet.edu.ve

Resumen. La corrosión del acero en ambientes ácidos es un problema industrial severo. Este estudio explora el potencial de la semilla de aguacate criollo, un residuo agroindustrial, como inhibidor sostenible de la corrosión en acero al carbono. Se evaluó el extracto de semilla de aguacate criollo como inhibidor de la corrosión del acero al carbono en medios ácidos, analizando su eficiencia y mecanismos de acción. El extracto se obtuvo mediante maceración y extracción alcohólica, y se prepararon soluciones a diferentes concentraciones. Se usaron probetas de acero al carbono AISI 1010 en una solución de ácido sulfúrico al 0,5 M, siguiendo la norma ASTM G1-03. La eficiencia inhibitoria se evaluó mediante métodos gravimétrico y volumétrico y se analizaron isoterms de adsorción para comprender la interacción del inhibidor con la superficie metálica. Los resultados mostraron que la velocidad de corrosión disminuyó con el aumento de la concentración del inhibidor. El proceso de inhibición siguió los modelos de adsorción de Langmuir y Frumkin, indicando interacciones atractivas entre las moléculas adsorbidas y el acero. El análisis termodinámico sugirió un proceso de adsorción física espontáneo. La eficiencia de inhibición alcanzó hasta un 98% en las concentraciones más altas del inhibidor (10 g/L), superando a inhibidores tradicionales contaminantes que lograron un 95% bajo las mismas condiciones. Estos hallazgos posicionan al extracto de semilla de aguacate como una alternativa sostenible y prometedora para controlar la corrosión, promoviendo la valorización de residuos agroindustriales y fomentando prácticas más amigables con el medio ambiente.

Palabras clave. Acero al carbono, ácido sulfúrico, adsorción, corrosión, extracto semilla de aguacate, inhibidores ecológicos, sostenibilidad.

Abstract. The corrosion of steel in acidic environments is a serious industrial problem. This study explores the potential of the criollo avocado seed, an agro-industrial waste, as a sustainable and effective alternative to inhibit this process in carbon steel. The extract of criollo avocado seed was evaluated as a corrosion inhibitor for mild steel in acidic media, assessing its efficiency and the mechanisms of action involved. The extract was obtained through maceration and alcoholic extraction. Solutions at different concentrations were prepared for corrosion tests on AISI 1010 carbon steel specimens in a 0.5 M sulfuric acid solution at room temperature, following the ASTM G1-03 standard for superficial steel preparation. The inhibitory efficiency was evaluated using gravimetric and volumetric methods, and adsorption isotherms were analyzed to understand the interaction of the inhibitor with the metal surface. The results showed that the corrosion rate decreased with increasing inhibitor concentration. The inhibition process follows the Langmuir and Frumkin adsorption models, suggesting attractive interactions between the adsorbed molecules and the steel. Thermodynamic analyses suggested a spontaneous physical adsorption process. The inhibition efficiency reached up to 98% at the highest inhibitor concentrations (10 g/L), surpassing traditional contaminating inhibitors that achieved 95% under the same conditions. These findings position the avocado seed extract as a sustainable and promising alternative for controlling corrosion, promoting the valorization of agro-industrial waste, and encouraging more environmentally friendly practices.

Keywords. Carbon steel, sulfuric acid, adsorption, corrosion, avocado seed extract, eco-friendly inhibitors, sustainability.

1. Introducción

Los aceros al carbono son ampliamente utilizados en aplicaciones industriales debido a su accesibilidad y propiedades mecánicas, pero presentan alta susceptibilidad a la corrosión, especialmente en medios ácidos [1]. Los ácidos son comúnmente empleados en procesos industriales como el decapado, desincrustación, limpieza ácida y en la recuperación de pozos de petróleo y gas, así como en la industria petroquímica [2][3]. La elevada velocidad de corrosión en estos entornos conlleva grandes pérdidas económicas, mientras que la prevención de la corrosión implica importantes inversiones [2]. Entre los métodos más efectivos para controlar la corrosión se destaca el uso de inhibidores, sustancias que, en bajas concentraciones, reducen o previenen la interacción entre el metal y el medio corrosivo [4].

Aunque los inhibidores inorgánicos y orgánico-sintéticos han demostrado ser eficientes, su alta toxicidad, persistencia ambiental y costo los hacen menos sostenibles [5][6]. Ante esta problemática, la investigación actual se enfoca en encontrar alternativas ecológicas y biodegradables, como los inhibidores verdes derivados de extractos naturales de plantas, que contienen compuestos como alcaloides, taninos y flavonoides. Estos compuestos facilitan la adsorción en la superficie metálica, mejorando la eficacia del inhibidor [7 - 10].

En este contexto, el aguacate (*Persea americana Mill*) se presenta como una opción prometedora. La semilla del aguacate, a menudo desechada, contiene fitoquímicos con potencial inhibidor de la corrosión. [11-13]. Este estudio investiga el uso de un extracto alcohólico de la semilla de aguacate criollo (EASAC) como inhibidor de corrosión en acero AISI 1010 expuesto a una solución de ácido sulfúrico al 0.5 M, utilizando los métodos de pérdida de peso y evolución de hidrógeno.

2. Materiales y métodos

2.1 Composición de los cupones de acero

Se utilizó como material metálico acero al carbono AISI 1010 con las composiciones límites que se ilustran en la tabla 1.

Tabla 1. Composición química de los especímenes de acero al carbono

Elemento	C	Mn	S	P	Fe
% peso	0.08- 0.13	0.30- 0.60	0.5 máximo	0.04 máximo	Balance

El material empleado consistió en placas con las dimensiones 21.5 mm x 17.6 mm x 0,927 mm. Además, las láminas presentaban un orificio de 3.10 milímetros en uno de sus extremos.

2.2 Preparación de las probetas metálicas

Las probetas metálicas fueron acondicionadas cumpliendo con la norma ASTM G1-03 [14], práctica estándar para la preparación, limpieza y evaluación de muestras. Posteriormente se determinó la masa de estas, utilizando una balanza analítica, expresando el resultado como masa inicial, Mo.

2.3 Preparación del extracto de la semilla

El aguacate utilizado en este estudio fue recolectado en los mercados populares de la capital, Caracas, Venezuela. En primer lugar, se separó la carne del fruto de la semilla, seguido de un lavado de esta para eliminar cualquier suciedad; luego se ralló la semilla para así aumentar su área de contacto con los dos solventes a emplear. La extracción se llevó a cabo con la semilla del aguacate a madurez de consumo y a temperatura ambiente. Se procede con la maceración del limado de la semilla de aguacate con metanol (200 ml) los primeros 3 días, seguido del filtrado con embudo Büchner y una lana de vidrio para separar el extracto líquido del sólido y posterior guardado de la solución-extracto obtenida. Luego se macera el mismo rallado con etanol (200 ml) los 3 días restantes y se mezcla con la solución obtenida en el primer macerado. Por último, se utiliza un rotavapor para concentrar el extracto y obtener un aproximado de 80 ml de un extracto líquido de color marrón rojizo.

2.4 Preparación medio corrosivo

La solución corrosiva utilizada fue ácido sulfúrico 0.5 M preparada por dilución de H₂SO₄ grado analítico (97%) (Merck) con agua destilada. Utilizando una balanza analítica se pesaron diferentes cantidades del extracto de semilla de aguacate, para preparar tres concentraciones diferentes del inhibidor ecológico (4 g/L, 7 g/L y 10 g/L) en H₂SO₄ 0.5 M, respectivamente, como soluciones de prueba [15].

2.5 Procedimiento experimental

Los ensayos de corrosión con el indicador gravimétrico y volumétrico se realizaron simultáneamente, utilizando dos equipos de fabricación ad-hoc. Cada equipo estaba construido en vidrio y formado por una bureta invertida de 50 ml, la cual en su parte inferior estaba unida a un embudo con dos dispositivos de vidrio en su interior para asegurar las placas metálicas. En la parte superior de la bureta se colocó una manguera de látex para permitir la succión de la disolución a ensayar.

Cada montaje permitió evaluar la corrosión con el indicador volumétrico por duplicado y con el gravimétrico por cuadruplicado. Las probetas metálicas fueron sumergidas en la solución de ácido sulfúrico con y sin extracto de semilla de aguacate a varias concentraciones durante 120 minutos, a temperatura ambiente.

Para el procedimiento experimental se tomaron dos vasos de precipitado de 1 litro y se agregaron 500 ml de la solución a estudiar a cada uno de ellos. En cada embudo se colocaron dos placas de acero previamente preparadas. El equipo se introdujo en la solución y se procedió a succionar la misma con la ayuda de la manguera hasta que el líquido alcanzara el nivel superior de medición, V_o .

Se realizaron medidas de volumen de hidrógeno generado cada 5 minutos durante 120 minutos, V_i , y paralelamente se introdujo un termómetro para monitorear los cambios de temperatura durante el ensayo. Una vez finalizado el ensayo, las probetas de acero se limpian con un cepillo suave, se lavan con agua destilada, se enjuagan con acetona y luego se guardan en un desecador. Posteriormente cada lámina de acero se pesa y los resultados se expresan como masa final, M_f .

3. Resultados y discusión

3.1 Ensayos de pérdida de peso (Indicador gravimétrico)

La velocidad de corrosión del acero estudiado en la disolución 0,5M de H_2SO_4 sin y con la presencia del inhibidor verde (EASAC), a diferentes concentraciones (C_{inh}), se determinó utilizando la ecuación 1:

$$Km = \frac{M_0 - M_f}{S \cdot t} \quad (1)$$

Donde Km es la velocidad de corrosión por pérdida de peso y por unidad de superficie ($mg/cm^2 \cdot h$), M_0 es la masa inicial (mg), M_f es la masa final (mg), t es el tiempo total del ensayo (2 h) y S el área superficial de la probeta de ensayo (cm^2).

La eficiencia del inhibidor se determinó mediante la ecuación 2:

$$Eim (\%) = \frac{Km(\text{blanco}) - Km(\text{inh})}{Km(\text{blanco})} \times 100 \quad (2)$$

Donde Eim es el valor de la eficiencia del inhibidor expresado en %, $Km(\text{blanco})$ es la velocidad de corrosión por pérdida de peso y por unidad de superficie ($mg/cm^2 \cdot h$), sin la presencia del inhibidor y $Km(\text{inh})$ es la velocidad de corrosión por pérdida de peso y por unidad de superficie ($mg/cm^2 \cdot h$), en presencia del inhibidor. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Valores obtenidos promedios (*) de velocidad de corrosión, eficiencia del inhibidor verde (EASAC) y del inhibidor tradicional (piperidina), a partir del indicador gravimétrico a temperatura ambiente

Medio corrosivo	Conc. Inhibidor (C_{inh}), g/L	Km , $mg/cm^2 \cdot h$	Eim , %
H_2SO_4	0 (blanco)	2.0700	
EASAC	4	0.2750	86.5
EASAC	7	0.2590	87.5
EASAC	10	0.0674	96.8
Piperidina	10	0.0972	95.3

(*) Para ocho probetas.

En la tabla 2 se comparan los valores de eficiencia y de velocidad de corrosión del EASAC con relación a la piperidina, a la misma concentración (10 g/L), siendo la piperidina un inhibidor tradicional de la corrosión de aceros al carbono en ambientes ácidos [16 – 18].

Con la piperidina se obtienen valores de eficiencia levemente superiores para el inhibidor ecológico. Sin embargo, la piperidina puede tener varios efectos en la salud humana, dependiendo de la vía de exposición, la dosis y la duración de la exposición, como irritación, efectos respiratorios, efectos sistémicos, toxicidad aguda y sensibilización [19].

De lo anteriormente expuesto, se desprende que se podría utilizar, entonces, el inhibidor propuesto en este trabajo, el cual es ecológico y no tóxico para el ambiente. En la figura 1 se comparan los valores de velocidad de corrosión y de eficiencia del inhibidor para varias concentraciones de EASAC.

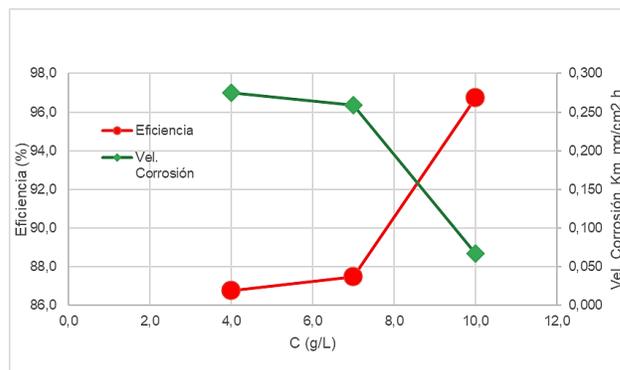


Figura 1. Velocidad de corrosión y eficiencia de inhibición en la corrosión del acero al carbono en H_2SO_4 , a distintas concentraciones de EASAC a temperatura ambiente.

La figura 1 muestra el efecto de la concentración de EASAC sobre la eficiencia de la inhibición y la velocidad de corrosión. Los parámetros de pérdida de peso obtenidos (C_{inh} , Km y Eim) se resumen en la tabla 2. A partir de la figura 1, se observa lo evidente de la eficiencia de la inhibición de la corrosión, la cual aumentó con el incremento de la concentración de EASAC, mientras que la velocidad de corrosión disminuyó. Cuando la concentración de EASAC fue de 10 g/L, la velocidad de corrosión fue de solo $0.0674 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$, y la eficiencia de la inhibición de la corrosión fue del 96.8%. El excelente efecto inhibidor de la corrosión del EASAC sobre el acero al carbono probablemente se debe a la presencia de sus diversos componentes orgánicos. Estos compuestos orgánicos (flavonoides, taninos, saponinas, fenólicos y alcaloides [20, 21] contienen grupos funcionales polares con heteroátomos, como N y O, así como enlaces dobles conjugados o anillos aromáticos, que actúan como los principales centros de adsorción [21]. Por lo tanto, es posible que se formen películas protectoras en la superficie del acero al carbono a través del proceso de adsorción, aumentando así

el área de cobertura superficial y reduciendo la velocidad de corrosión del acero al carbono en el medio ácido [22]. En la tabla 3 se muestra una comparativa con resultados obtenidos por otros investigadores, utilizando el mismo inhibidor verde (EASAC) en medio ácido.

Tabla 3. Comparativa de E_{im} , %, con otros investigadores utilizando el mismo inhibidor verde (EASAC), a temperatura ambiente

Medio ácido, M	Conc. Inhibidor, g/L	E_{im} , %	Autor	Tipo acero
H ₂ SO ₄ , 0.5 M	10	96.8	Este trabajo	0.08%C - 0.13%C
H ₂ SO ₄ , 0.5 M	4	86.5	Este trabajo	0.08%C - 0.13%C
H ₂ SO ₄ , 0.5 M	1,1	90.0	[40]	0.05%C
H ₂ SO ₄ , 0.75 M	10	74.6	[31]	0.19%C
HCl, 0.5 M	1,77	92.0	[41]	0.08%C
HCl, 1 M	2	93.2	[42]	0.179%C

Se observa que el inhibidor propuesto muestra valores competitivos del porcentaje de eficiencia en medio ácido, tanto con H₂SO₄ como con HCl, independientemente del tipo de acero involucrado, por lo que constituye un buen aporte como inhibidor de corrosión. Los mejores valores observados corresponden a H₂SO₄ 0.5 M y concentración del inhibidor 10 g/L, por lo que se decide trabajar, entonces, estos parámetros de trabajo.

3.2 Ensayos de evolución de hidrógeno (Indicador volumétrico)

La velocidad de corrosión del acero estudiado en la disolución 0,5M de H₂SO₄ sin y con la presencia del inhibidor verde (EASAC), a diferentes concentraciones, se determinó utilizando la ecuación 3:

$$Kv = \frac{V_0 - V_f}{s.t} \quad (3)$$

Donde Kv es la velocidad de corrosión por evolución de hidrógeno y por unidad de superficie ($\text{cm}^3/\text{cm}^2.\text{h}$), V_0 es el volumen inicial de hidrógeno (cm^3), V_f es el volumen final de hidrógeno (cm^3), t es el tiempo total del ensayo (2 h) y S el área superficial de la probeta de ensayo (cm^2).

La eficiencia del inhibidor se determinó mediante la ecuación 4.

$$E_{iv} (\%) = \frac{Kv(\text{blanco}) - Kv(\text{inh})}{Kv(\text{blanco})} \times 100 \quad (4)$$

Donde E_{iv} es el valor de la eficiencia del inhibidor expresado en %, $Kv(\text{blanco})$ es la velocidad de corrosión por evolución de hidrógeno y por unidad de superficie

($\text{cm}^3/\text{cm}^2.\text{h}$), sin la presencia del inhibidor y $Kv(\text{inh})$ es la velocidad de corrosión por evolución de hidrógeno y por unidad de superficie ($\text{cm}^3/\text{cm}^2.\text{h}$), en presencia del inhibidor.

En la figura 2 se muestra el valor de la magnitud de la corrosión expresada como indicador volumétrico, Kv en función del tiempo para el acero al carbono AISI 1010 en H₂SO₄ a 0.5 M con diferentes concentraciones de [EASAC] y el inhibidor orgánico convencional Piperidina a la misma concentración.

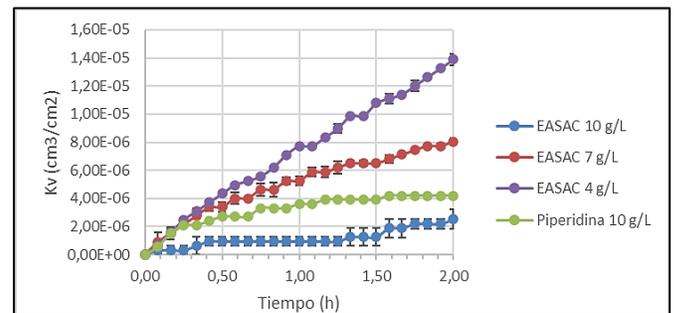


Figura 2. Gráfico de bigotes de magnitud de la corrosión expresada como Kv en función del tiempo para el acero al carbono AISI 1010 en H₂SO₄ a 0.5 M con diferentes concentraciones de semilla de [EASAC] y Piperidina a 10 g/L. a temperatura ambiente.

Queda corroborada la escogencia de los valores de concentración del inhibidor en 10g/L y medio de H₂SO₄ 0,5M, pues se observan menores valores de la corrosión, bajo estos parámetros. En la figura 3 se muestra el valor de la magnitud de la corrosión expresada como indicador volumétrico, Kv en función del tiempo para el acero al carbono AISI 1010 en H₂SO₄ a 0,5 M, sin inhibidor y con EASAC a la concentración de 10 g/L.

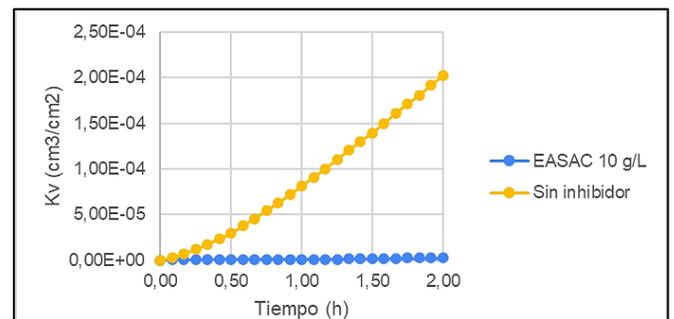


Figura 3. Gráfico de magnitud de la corrosión expresada como Kv en función del tiempo para el acero al carbono AISI 1010 en H₂SO₄ a 0.5 M, sin inhibidor y con EASAC a 10g/L, a temperatura ambiente.

En la tabla 4 se comparan los valores de eficiencia de inhibición obtenidos por el método gravimétrico y el método volumétrico. Como se puede observar, tanto en las figuras 2 y 3, se nota que el inhibidor EASAC, muestra una alta eficiencia al momento de actuar sobre el proceso de corrosión, pues inhibe significativamente el mencionado proceso, bajo las condiciones establecidas de 10 g/L y H₂SO₄ 0.5 M y adicionalmente, en el tiempo.

Tabla 4. Comparación de la eficiencia del inhibidor ecológico [EASAC] a diferentes concentraciones con el inhibidor tradicional (piperidina), a temperatura ambiente

Concentración del inhibidor	Eficiencia según el indicador gravimétrico (%)	Eficiencia según el indicador Volumétrico (%)
10.00 g/L [EASAC]	96.8	98.8
7.00 g/L [EASAC]	87.5	96.0
4.00 g/L [EASAC]	86.5	93.1
10.00 g/L Piperidina	95.3	97.9

Se observa que para ambos métodos (gravimétrico y volumétrico), la mayor eficiencia del inhibidor se maneja en función de las condiciones determinadas de concentración 10 g/l y en presencia de H₂SO₄ 0.5 M y que son valores comparables a los obtenidos con piperidina.

3.3 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción juegan un papel crucial en la comprensión del mecanismo detrás de las reacciones de inhibición de la corrosión. La interacción del inhibidor EASAC con la superficie del acero al carbono en medios ácidos se supone que está relacionada con su adsorción en la interfaz metal/solución. Las isotermas más utilizadas son las de Langmuir, Temkin, Freundlich y Frumkin [23].

La isoterma de Langmuir (C/θ vs C) asume que la adsorción es localizada [24] y no hay interacción entre las moléculas adsorbidas en la superficie. La isoterma de adsorción de Frumkin asume que hay alguna interacción entre los adsorbatos, la isoterma de adsorción de Temkin representa el efecto de la cobertura de múltiples capas [25] y la isoterma de Freundlich es particularmente útil para describir la adsorción en superficies heterogéneas y en casos donde la adsorción no alcanza una saturación máxima, lo que la diferencia de la isoterma de Langmuir. [26]

El modelo empírico de Freundlich es aplicable a la adsorción en capas múltiples, considerando una distribución no uniforme del calor de adsorción y diferentes afinidades en una superficie heterogénea [27]. Los valores experimentales obtenidos en este estudio se validaron gráficamente empleando las isotermas de Langmuir, Temkin, Freundlich y Frumkin.

3.3.1 Isoterma de Langmuir

La isoterma más frecuentemente utilizada es la de Langmuir [28].

Para este modelo de isoterma, el comportamiento se describe utilizando la ecuación 5.

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (5)$$

Donde C_{inh} representa la concentración del inhibidor en g/L, θ es la fracción de cobertura de la superficie del sólido, K_{ads} es la constante de equilibrio de adsorción de Langmuir, en g/L.

Para calcular θ , se utiliza la ecuación 6.

$$\theta = E_{im}/100 \quad (6)$$

Donde E_{im} corresponde al valor de eficiencia del inhibidor a partir del indicador gravimétrico, expresado en porcentaje, utilizándose los valores obtenidos en la ecuación 2.

Si se cumple el modelo de Langmuir, el gráfico de C_{inh}/θ en función de C_{inh} debe mostrar un comportamiento lineal con un valor del coeficiente de determinación (R^2), tendiendo a la unidad.

En la figura 4 se muestra la isoterma de adsorción de EASAC sobre la superficie del metal en el medio ácido ensayado.

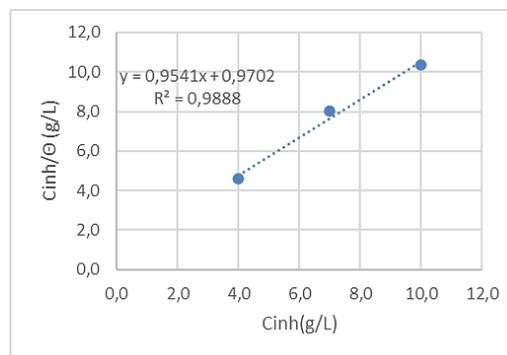


Figura 4. Isoterma de adsorción de Langmuir del inhibidor EASAC en el acero al carbono AISI 1010 en 0.5 M de H₂SO₄.

En la tabla 5, se muestra los parámetros termodinámicos extraídos de la figura 4. El comportamiento lineal observado ($R^2 = 0.988$), muestra que el proceso de inhibición del EASAC cumple con el modelo de adsorción de Langmuir.

Tabla 5. Parámetros termodinámicos para la adsorción de EASAC en H_2SO_4 0.5 M en acero al carbono a temperatura ambiente (método de pérdida de peso) en el tiempo de 2 horas

Inhibidor	Coefficiente de correlación lineal (R^2)	Pendiente	Intersección con el eje	K_{ads} , L/g
EASAC	0.988	0.9541	0.9702	1.031

Un valor de K_{ads} mayor que 1 indica que la adsorción es termodinámicamente favorable, reflejando una fuerte interacción entre el adsorbato y la superficie del adsorbente, lo que lleva a una mayor ocupación de los sitios de adsorción disponibles [29 -31].

La figura 5, representa la fracción de la cobertura Θ en función de la concentración del inhibidor EASAC [33, 34]. La tabla 6, recoge los valores extraídos de la figura 5.

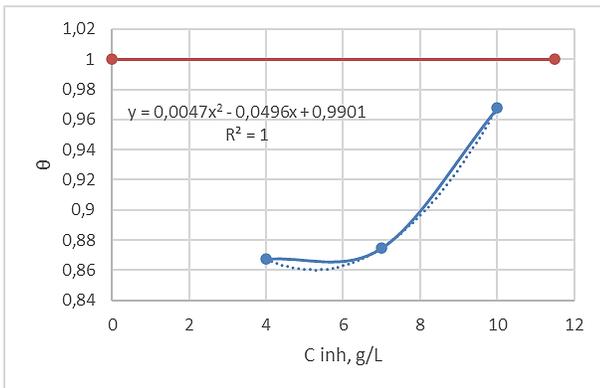


Figura 5. Gráfico de la fracción de cobertura, Θ , en función de la concentración inicial del inhibidor EASAC.

Tabla 6. Valores de coeficiente de correlación lineal y concentración óptima del inhibidor

Inhibidor	Coefficiente de correlación lineal (R^2)	Y, Θ	X, g/L
EASAC	1	1.00	10.75

La mejor tendencia de la función que une los tres puntos pertenecientes a las tres concentraciones iniciales es una función polinómica de grado 2. En función de lo que se observa y de acuerdo con la clasificación de Brunauer, se podría decir que se sigue el comportamiento de adsorción física, tipo III [24].

Prolongando dicha función para el valor de $Y = \Theta = 1$, se obtiene el valor de $X = 10.75$ g/L. De acuerdo con Langmuir, esta sería la concentración óptima para la formación de una monocapa del inhibidor sobre la superficie del acero [34 - 37].

3.3.2 Isoterma de Freundlich

La isoterma de Freundlich es la relación más antigua utilizada para describir la adsorción reversible y no ideal, sin limitarse a la formación de una monocapa. Este modelo empírico es aplicable a la adsorción en múltiples capas, considerando una distribución desigual del calor de adsorción y diferentes afinidades en una superficie heterogénea [38].

Esta isoterma se expresa comúnmente como se muestra en la ecuación 7 [39].

$$\log \theta = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_{inh} \quad (7)$$

Donde K_F es la constante de Freundlich y está relacionada con la capacidad de adsorción y $1/n$ es una constante que indica la heterogeneidad de la superficie ($0 < 1/n < 1$).

El gráfico de la figura 6, muestra un comportamiento no lineal ($R^2 = 0.699$). Al ser el valor de R^2 menor a 0.9, implica que el proceso de adsorción no se corresponde con este modelo.

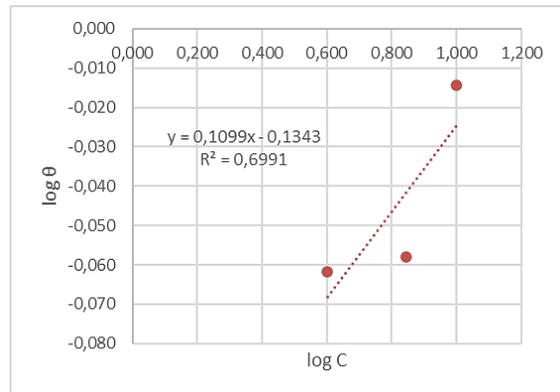


Figura 6. Isoterma de adsorción de Freundlich del inhibidor EASAC en el acero al carbono AISI 1010 en 0,5 M de H_2SO_4 .

3.3.3 Isoterma de Temkin

La isoterma de Temkin es un modelo de adsorción que toma en cuenta las interacciones entre los adsorbatos y los efectos de la cobertura de la superficie. A diferencia de la isoterma de Langmuir, que asume que todas las moléculas adsorbidas tienen la misma energía de adsorción y que no hay interacciones entre ellas, la isoterma de Temkin introduce una corrección para considerar la heterogeneidad de la superficie del adsorbente [40].

Esta isoterma se expresa comúnmente como se muestra en la ecuación 8.

$$\theta = \frac{2,303}{2a} \log K_T - \frac{2,303}{2a} \log C_{inh} \quad (8)$$

Donde K_T es la constante de adsorción de Temkin y “ a ” es un parámetro de atracción. En la figura 6 se muestra la isoterma de Temkin a partir de los datos experimentales obtenidos.

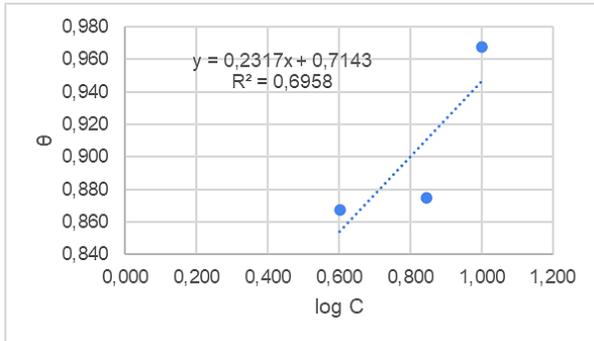


Figura 6. Isooterma de adsorción de Temkin del inhibidor EASAC en el acero al carbono AISI 1010 en 0,5 M de H₂SO₄.

El gráfico de la figura 6, muestra un comportamiento no lineal ($R^2 < 0.9$), lo cual indica que el proceso de adsorción no se corresponde con este modelo.

3.3.4 Isooterma de Frumkin

La isoterma de Frumkin es un modelo de adsorción que considera las interacciones entre las moléculas adsorbidas en la superficie del adsorbente. Este modelo (ecuación 9), que amplía la isoterma de Langmuir, es especialmente útil en situaciones donde ocurren interacciones atractivas o repulsivas entre las moléculas adsorbidas [41 - 43].

$$\log \left[C_{inh} \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \right] = 2,303 \log K_{Fr} + 2\alpha\theta \quad (9)$$

Donde K_{Fr} es la constante de adsorción de Frumkin y α es una constante que representa la interacción lateral entre las moléculas adsorbidas. Un valor positivo de α indica interacciones atractivas, mientras que un valor negativo indica interacciones repulsivas. En la figura 7 se muestra la isoterma de Frumkin a partir de los datos experimentales obtenidos.

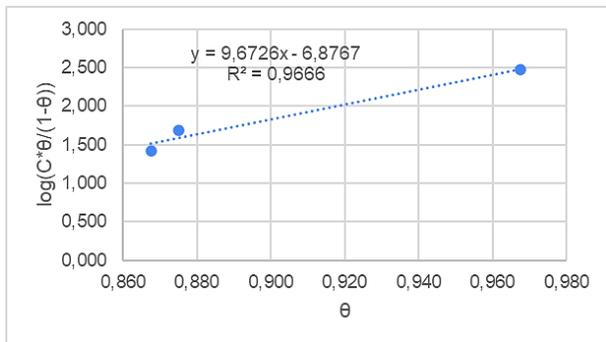


Figura 7. Isooterma de adsorción de Frumkin del inhibidor EASAC en el acero al carbono AISI 1010 en 0,5 M de H₂SO₄.

El comportamiento lineal observado ($R^2 = 0.967$), muestra que el proceso de inhibición del EASAC cumple con el modelo de adsorción de Frumkin.

El valor de $\alpha > 0$ (4.84) indica que las interacciones entre las moléculas adsorbidas de los distintos compuestos presentes en EASAC sobre la superficie del acero son atractivas, lo que podría resultar en una adsorción más fuerte a medida que incrementa la cobertura [44].

3.4 Estudio termodinámico

A partir del valor de la constante de isoterma de adsorción de Langmuir obtenida del gráfico de la figura 4, se calcula el valor de la energía libre de adsorción utilizando la ecuación 10 [45 -48].

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln(C_{H_2O} \times K_{ads}) \quad (10)$$

Donde ΔG°_{ads} es la energía libre de adsorción en kJ/mol, R es la constante universal de los gases (8.314 J/K.mol), T es la temperatura absoluta en Kelvin, el valor de la concentración del agua es $C_{H_2O} = 1000$ g/L y K_{ads} es la constante de equilibrio de adsorción de Langmuir, en L/g.

La tabla 7 muestra los parámetros termodinámicos obtenidos mediante el ajuste lineal de la isoterma de Langmuir. Según la literatura, un valor negativo de ΔG°_{ads} indica un proceso de adsorción espontáneo y una capa adsorbida estable sobre la superficie del acero [49]. Dado que este valor es menor a -20 kJ/mol, se sugiere que el proceso de adsorción de los componentes del EASAC sobre el acero al carbono es de naturaleza física [50, 51]. En este tipo de adsorción, las interacciones ocurren a través de fuerzas de Van der Waals entre los sitios activos de la superficie del metal y las moléculas adsorbidas, requiriendo energías inferiores a -20 kJ/mol para permitir la formación de capas múltiples [52].

Tabla 7. Estimación de la constante de adsorción y de la energía libre de Gibbs (ΔG°_{ads}) ajustada según el modelo de Langmuir para el acero AISI 1010 en una solución 0.5 M de H₂SO₄

Inhibidor	C_{inh} g/L	E_{im} , %	θ	K_{ads} L/g	ΔG°_{ads} , kJ/mol	R^2
[EASAC]	4.00	86.5	0.87	1.03	-17.2	0.988
	7.00	87.5	0.88			
	10.00	96.8	0.97			

El aumento en la cobertura de superficie (θ) con el incremento de la concentración del extracto puede deberse a la adsorción del inhibidor sobre la superficie del acero al carbono [53].

La inhibición de corrosión observada en el acero AISI 1010 en una solución de H₂SO₄ con el aumento de la concentración de EASAC puede explicarse por la adsorción de los componentes del EASAC en la superficie del metal, de acuerdo con el mecanismo propuesto por varios autores para la disolución anódica del hierro (Fe) en soluciones ácidas [54 - 56].

Las propiedades fundamentales de las isothermas de Langmuir pueden ser descritas utilizando una constante adimensional llamada factor de separación, R_L , también conocido como parámetro de equilibrio, el cual se define mediante la ecuación 11 [47, 57].

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L \cdot C_o)} \quad (11)$$

Donde C_o representa la concentración inicial de EASAC (g/L) y K_L denota la constante de adsorción de Langmuir (L/g). El valor del factor de separación R_L indica la naturaleza del proceso de adsorción [58].

El valor de R_L indica la forma de las isothermas, pudiendo ser desfavorable $R_L > 1$, lineal $R_L = 1$, favorable $0 < R_L < 1$ o irreversible $R_L = 0$ [59].

Como se muestra en la tabla 8, los valores del factor de separación R_L , obtenidos en este estudio, estuvieron en el rango de 0–1. Esto indica que el proceso de adsorción del EASAC es favorable para todas las concentraciones y confirma un proceso favorable de adsorción. Además, los valores más bajos de R_L a concentraciones de EASAC más altas, mostraron que la adsorción era más favorable a concentraciones más altas. El grado de favorabilidad generalmente se relaciona con la irreversibilidad del sistema, proporcionando una evaluación cualitativa de las interacciones acero- EASAC [60].

Tabla 8. Factor R_L (adimensional) obtenido para diferentes concentraciones de EASAC (g/L)

C_o EASAC, g/L	4	7	10
R_L	0.195	0.121	0.0884

En el contexto de la adsorción, el número de Hopping se refiere a la frecuencia con la que una partícula adsorbida (átomo o molécula) salta de un sitio de adsorción a otro. Es decir, es una medida de la movilidad de estas partículas sobre la superficie de un material. La ecuación 12 muestra la definición del número de Hopping, n [61].

$$n = \frac{1}{(1-\theta) \theta} \quad (12)$$

Donde n es el número de Hopping y θ es la cobertura de superficie. La tabla 9 muestra los valores de n en función de θ .

Tabla 9. Valores del número de Hopping en función de la cobertura de superficie

θ	n
0.87	8.8
0.88	9.5
0.97	34.4

El comportamiento de adsorción que surge de la modificación del adsorbente podría interpretarse desde el aspecto de los sitios vacantes. La probabilidad de encontrar sitios vacantes en la superficie del adsorbente se puede correlacionar con el número de saltos (n) realizados por las moléculas de EASAC antes de adherirse a un sitio de adsorción

en la superficie del acero al carbono [62]. En la tabla 9 se observa que al aumentar θ aumenta n . El número de saltos (n) puede usarse para describir la rapidez de un proceso de adsorción; por lo tanto, cuanto menor sea el número de saltos (n), más rápido será el proceso de adsorción [63].

4. Conclusiones

Se encontró que el extracto alcohólico de la semilla de aguacate criollo investigado funciona bien como inhibidor de la corrosión en una solución acuosa de ácido sulfúrico 0.5 M a temperatura ambiente.

Los resultados mostraron que la velocidad de corrosión disminuyó al aumentar la concentración del inhibidor

La adsorción de EASAC sobre acero al carbono en medio de ácido sulfúrico 0.5 M sigue las isothermas de adsorción de Langmuir y Frumkin.

El valor de ΔG° ads indica una adsorción física y espontánea de los componentes del EASAC en la superficie del acero al carbono.

La eficiencia de inhibición alcanzada a la mayor concentración supera al inhibidor contaminante tradicional Piperidina, bajo las mismas condiciones.

Por lo tanto, se puede concluir que el sistema inhibidor de EASAC mostró una buena concordancia con los resultados experimentales.

Estos resultados sugieren que el extracto de semilla de aguacate es una opción sostenible y con gran potencial para prevenir la corrosión, favoreciendo la valorización de los residuos agroindustriales y promoviendo prácticas más respetuosas con el medio ambiente.

AGRADECIMIENTOS

El material metálico fue suministrado por el Laboratorio “E” de la Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela, las experiencias se realizaron en los laboratorios del Departamento de Química, Facultad de Ciencias de la Universidad Metropolitana, Caracas, Venezuela.

CONFLICTO DE INTERESES

Los autores declaran que no existen intereses en competencia con respecto a la publicación de este artículo.

REFERENCIAS

- [1] P. Geethamani, "Corrosion inhibitors," in *Corrosion Inhibitors*, A. Singh, Ed., IntechOpen Books, 2019, pp. 2–22. DOI: <https://dx.doi.org/10.5772/intechopen.80542>.
- [2] NACE International IMPACT, "International measures of prevention, application, and economics of corrosion technologies study," G. Jacobson, Ed., NACE International, 2016.

- [3] P. Roy, P. Karfa, U. Adhikari, and D. Sukul, "Corrosion inhibition of mild steel in acidic medium by polyacrylamide grafted Guar gum with various grafting percentage: Effect of intramolecular synergism," *Corrosion Science*, vol. 88, pp. 246–253, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.07.039>.
- [4] H. H. Uhlig and R. W. Revie, *Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering*, 4th ed. Wiley, 2008.
- [5] A. A. Al-Amiery, W. N. R. W. Isahak, and W. K. Al-Azzawi, "Corrosion inhibitors: Natural and synthetic organic inhibitors," *Lubricants*, vol. 11, no. 4, p. 174, 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/lubricants11040174>.
- [6] R. C. da S. Lessa, "Synthetic organic molecules as metallic corrosion inhibitors: General aspects and trends," *Organics*, vol. 4, no. 2, pp. 232–250, 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/org4020019>.
- [7] G. Sığırcık, T. Tüken, and M. Erbil, "Assessment of the inhibition efficiency of 3,4-diaminobenzonitrile against the corrosion of steel," *Corrosion Science*, vol. 102, pp. 437–445, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.10.036>.
- [8] K. Krishnaveni and J. Ravichandran, "Effect of aqueous extract of leaves of *Morinda tinctoria* on corrosion inhibition of aluminium surface in HCl medium," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 24, no. 8, pp. 2704–2712, 2014. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63401-4](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63401-4).
- [9] C. Verma, E. E. Ebenso, I. Bahadur, I. B. Obot, and M. A. Quraishi, "5-(Phenylthio)-3H-pyrrole-4-carbonitriles as effective corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl: Experimental and theoretical investigation," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 212, pp. 209–218, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.09.009>.
- [10] A. S. Obot, E. J. Boekom, B. N. Ita, and E. C. Utam, "Kinetics consideration of ethanol leaves extract of *Costus lucanusianus* as green corrosion inhibitor for mild steel and aluminium in HCl solution," *International Journal of Research - GRANTHAALAYAH*, vol. 10, no. 1, 2022. DOI: <https://doi.org/10.29121/granthaalayah.v10.i1.2022.4461>.
- [11] V. L. Fulgoni, M. Dreher, and A. J. Davenport, "Avocado consumption is associated with better diet quality and nutrient intake, and lower metabolic syndrome risk in US adults: Results from the National Health and Nutrition Examination Survey (NHANES) 2001–2008," *Nutrition Journal*, vol. 12, p. 1, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1186/1475-2891-12-1>.
- [12] A. T. Oz and E. Kafkas, "Phytochemicals in fruits and vegetables," in *Superfood and functional food - An overview of their processing and utilization*, InTech, 2017. DOI: <https://doi.org/10.5772/66987>.
- [13] S. Ramadan and A. Ibrahim, "Fruits and vegetables as sources of functional phytochemicals for the prevention and management of obesity, diabetes, and cancer," in *Dietary phytochemicals*, C. Egbuna and S. Hassan, Eds., Springer, 2021, pp. 1–24. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-030-72999-8_8.
- [14] American Society for Testing and Materials, *ASTM G1-03: Standard practice for preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimens*, 2003.
- [15] D. Gusti, I. Lestari, F. Farid, and P. Sirait, "Protection of mild steel from corrosion using methanol extract of avocado (*Persea americana* mill) seeds in a solution of sulfuric acid," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1282, p. 012083, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1282/1/012083>.
- [16] K. Kalaiselvi, N. Saranya, and J. Mallika, "Piperidine and bispiperidine as corrosion inhibitor on mild steel in 1N hydrochloric acid medium," *International Journal of Scientific & Engineering Research*, vol. 5, no. 6, pp. 275–286, 2014. [Online]. Available: <https://www.ijser.org/onlineResearchPaperViewer.aspx?Piperidine-and-Bispiperidine-as-Corrosion-Inhibitor-on-Mild-Steel-in-1N-Hydrochloric-Acid-Medium.pdf>
- [17] T. G. Xavier, B. Thirumalairaj, M. Jaganathan, and J. Mallika, "Effect of piperidin-4-ones on the corrosion inhibition of mild steel in 1N H₂SO₄," *International Journal of Corrosion*, vol. 2015, p. 410120, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1155/2015/410120>.
- [18] A. A. Alamiery, "Study of corrosion behavior of N'-(2-(2-oxomethylpyrrol-1-yl)ethyl) piperidine for mild steel in the acid environment," *Biointerface Research in Applied Chemistry*, vol. 12, pp. 3638–3646, 2022. DOI: <https://doi.org/10.33263/BRIAC123.36383646>.
- [19] United States Environmental Protection Agency (USEPA), *Screening-Level Hazard Characterization Pyridine and Pyridine Derivatives Category*, 2009. [Online]. Available: <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockey=P1014CK7.txt>
- [20] H. Y. Setyawan et al., "Phytochemicals properties of avocado seed: A review," *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, vol. 733, p. 012090, 2021. DOI: <https://dx.doi.org/10.1088/1755-1315/733/1/012090>.
- [21] S. P. Bangar, K. Dunno, S. B. Dhull, A. Kumar Siroha, S. Changan, S. Maqsood, and A. V. Rusu, "Avocado seed discoveries: Chemical composition, biological properties, and industrial food applications," *Food Chemistry X*, vol. 16, p. 100507, 2022. DOI: <https://dx.doi.org/10.1016/j.fochx.2022.100507>.
- [22] V. V. Torres, R. S. Amado, F. Camila, et al., "Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution," *Corrosion Science*, vol. 53, no. 7, pp. 2385–2392, 2011. DOI: <https://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2011.03.021>.
- [23] A. K. Singh and M. A. Quraishi, "Effect of cefazolin on the corrosion of mild steel in HCl solution," *Corrosion Science*, vol. 52, no. 1, pp. 152–160, 2010. DOI: <https://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2009.08.050>.
- [24] D. J. Shaw, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, 4th ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, Boston, 1992.
- [25] M. I. Temkin and V. Pyzhev, "Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts," *Acta Physicochim URSS*, vol. 12, pp. 327–356, 1940.
- [26] K. Y. Foo and B. H. Hameed, "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems," *Chemical Engineering Journal*, vol. 156, no. 1, pp. 2–10, 2010. DOI: <https://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>.
- [27] A. W. Adamson and A. P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th ed., Wiley-Interscience, 1997.

- [28] I. Langmuir, "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 40, no. 9, pp. 1361-1403, 1918. DOI: <https://dx.doi.org/10.1021/ja02242a004>.
- [29] T. A. Saleh, "Isotherm models of adsorption processes on adsorbents and nanoadsorbents," in *Interface Science and Technology*, vol. 34, Elsevier, 2022, pp. 99-126. DOI: <https://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-849876-7.00009-9>.
- [30] H. Swenson and N. P. Stadie, "Langmuir's theory of adsorption: A centennial review," *Langmuir*, vol. 35, no. 16, pp. 5409-5426, 2019. [Online]. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00154>.
- [31] M. A. Islam, M. A. Chowdhury, M. S. I. Mozumder, and M. T. Uddin, "Langmuir adsorption kinetics in liquid media: Interface reaction model," *ACS Omega*, vol. 6, no. 22, pp. 14481-14492, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01449>.
- [32] J. Arballo, Campañone, and R. Mascheroni, "Valores experimentales y ecuaciones de predicción de isothermas de adsorción de frutas y hortalizas frescas y deshidratadas osmóticamente," in *CyTAI 2023*, Buenos Aires, Argentina, 2023.
- [33] "Tema 7. Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea," *Apuntes de Química Física Avanzada*, Departamento de Química Física, Universitat de València.
- [34] J. D. Wahyuningrum, S. Achmad, Y. M. Syah, B. Buchari, B. Bundjali, and Ariwahjoedi, "Adsorption and corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid medium by hexamethylenediamine tetra (methylene phosphonic acid)," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 52, no. S1, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.03.018>.
- [35] M. S. Morad and A. M. Kamal El-Dean, "2,2'-Dithiobis(3-cyano-4,6-dimethylpyridine): A new class of acid corrosion inhibitors for mild steel," *Corrosion Science*, vol. 48, no. 11, pp. 3398-3412, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.12.006>.
- [36] W. P. Savira, A. Wijaya, and R. Pambayun, "Physical, Chemical and Microbiology Characteristics of Kinang Extract Powder with Maceration Extraction Method," *Scholars Journal of Engineering and Technology*, vol. 08, no. 01, pp. 18-22, 2020. DOI: <https://doi.org/10.36347/sjet.2020.v08i01.004>.
- [37] S. Cheng, S. Chen, T. Liu, X. Chang, and Y. Yin, "Materials Letters," vol. 6, no. 14-15, pp. 3276-3280, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.11.102>.
- [38] A. W. Adamson and A. P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th ed. Wiley-Interscience, 1997.
- [39] K. Y. Foo and B. H. Hameed, "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems," *Chemical Engineering Journal*, vol. 156, pp. 2-10, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>.
- [40] N. O. Eddy, "Inhibitive and adsorption properties of ethanol extract of Colocasia esculenta leaves for the corrosion of mild steel in H₂SO₄," *Int. J. Phys. Sci.*, vol. 4, no. 4, pp. 165-171, 2009. DOI: <http://www.academicjournals.org/IJPS>.
- [41] A. W. Mohamad Sa'adan, M. Aziz, and R. Sundari, "Application of Frumkin Isotherm for Carbon Steel Corrosion in Soil Media," *Adv. Mater. Res.*, vol. 652-654, pp. 963-966, 2013. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.652-654.963>.
- [42] E. Ituen, O. Akaranta, and A. James, "Evaluation of performance of corrosion inhibitors using adsorption isotherm models: An overview," *Chem. Sci. Int. J.*, vol. 18, no. 1, pp. 1-34, 2017. DOI: <https://doi.org/10.9734/CSJI/2017/28976>.
- [43] M. I. Volkova-Gugeshashvili, A. G. Volkov, and V. S. Markin, "Adsorption at liquid interfaces: The generalized Frumkin isotherm and interfacial structure," *Russ. J. Electrochem.*, vol. 42, no. 10, pp. 1073-1078, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1023193506100132>.
- [44] N. O. Eddy and A. Odiogenyi, "Corrosion inhibition and adsorption properties of ethanol extract of Heinsia crinata on mild steel in H₂SO₄," *Pigment & Resin Technol.*, vol. 39, no. 5, pp. 288-295, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1108/03699421011076407>.
- [45] J. Dávila, K. Paucar, A. Vergara, I. Aoki, K. Cancino, and J. Falcón, "Bidens pilosa extract as a corrosion inhibitor on 1008 carbon steel in neutral medium: Original scientific paper," *J. Electrochem. Sci. Eng.*, vol. 14, no. 3, pp. 321-338, 2024. DOI: <https://doi.org/10.5599/jese.2331>.
- [46] M. C. Fernandes de Carvalho et al., "Electrochemical and economic evaluation of the cocoa bean shell as a corrosion inhibitor in acidic medium," *Mater. Res.*, vol. 25, e20210125, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2021-0125>.
- [47] I. C. Páez-Pumar Romer, V. Plazola Santana, M. Rodríguez Bengoechea, and M. Pérez Hernández, "Coconut shell charcoal adsorption to remove methyl orange in aqueous solutions," *IntechOpen*, 2022. DOI: <https://doi.org/10.5772/intechopen.102898>.
- [48] M. E. Zambrano Campitelli and M. M. Pérez Hernández, "Elaboración de carbón activado a partir de endocarpio de coco para la remoción de anaranjado de metilo en fase acuosa," *Rev. Int. Contamin. Amb.*, vol. 39, pp. 59-70, 2023. DOI: <https://doi.org/10.20937/RICA.54514>.
- [49] O. A. Akinbulumo, O. J. Odejobi, and E. L. Odekanle, "Thermodynamics and adsorption study of the corrosion inhibition of mild steel by Euphorbia heterophylla L. extract in 1.5 M HCl," *Results Mater.*, vol. 5, p. 100074, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rinma.2020.100074>.
- [50] A. Yurt, S. Ulutas, and H. Dal, "Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases," *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 2, pp. 919-925, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.01.026>.
- [51] G. M. Al-Senani, "The use of green leafy vegetables extracts as corrosion inhibitors for carbon steel in acidic medium," *World Applied Sciences Journal*, vol. 33, no. 10, pp. 1659-1666, 2015. DOI: <https://doi.org/10.5829/idosi.wasj.2015.33.10.101133>.
- [52] A. K. Singh and M. A. Quraishi, "Effect of cefazolin on the corrosion of mild steel in HCl solution," *Corrosion Science*, vol. 52, no. 1, pp. 152-160, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.08.050>.
- [53] M. Belkhaouda, L. Bammou, R. Salghi, O. Benali, A. Zarrouk, E. E. Ebenso, and B. Hammouti, "Avogadro nuts extract (ANE): An efficient inhibitor of C38 steel corrosion in hydrochloric acid," *Journal of Materials and Environmental Science*, vol. 4, no. 6, pp. 1042-1051, 2013. [Online]. http://www.jmaterenvironsci.com/Document/vol4/vol4_N6/14-1-JMES-556-2013-Belkhaouda.pdf.

- [54] P. C. Okafor, M. E. Ikpi, I. E. Uwaha, E. E. Ebenso, U. J. Ekpe, and S. A. Umoren, "Inhibitory Action of Phyllanthus amarus Extracts on the Corrosion of Mild Steel in Acidic Media," *Corrosion Science*, vol. 50, no. 8, pp. 2310-2317, 2008, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.05.009>.
- [55] J. O. M. Bockris, D. Drazic, and A. R. Despic, "Electrochimica Acta," vol. 4, pp. 325-361, 1961, DOI: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(61\)80026-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(61)80026-1).
- [56] T. W. Weber and P. K. Chakravorti, "Pore and solid diffusion models for fixed bed adsorbent," *Journal of the American Institute of Chemical Engineers*, vol. 20, pp. 228-252, 1974, DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.690200204>.
- [57] N. Kannan and M. M. Sundaram, "Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons: A comparative study," *Dyes and Pigments*, vol. 51, pp. 25-40, 2001, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(01\)00056-0](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(01)00056-0).
- [58] O. Oluwafemi, A. Ogunmodede, and A. Ojo, "Adsorptive removal of anionic dye from aqueous solutions by mixture of Kaolin and Bentonite clay: Characteristics, isotherm, kinetic and thermodynamic studies," *Iranica Journal of Energy & Environment*, vol. 6, no. 2, pp. 147-153, 2015, DOI: <https://doi.org/10.5829/idosi.ijee.2015.06.02.11>.
- [59] H. S. Y. Akrawi et al., "IOP Conference Series: Earth and Environmental Science," vol. 761, p. 012017, 2021, DOI: <https://doi.org/10.1088/1755-1315/761/1/012017>.
- [60] M. M. Aljumaily, H. M. Al-Hamandi, A. A. Al-Obaidi, and R. R. AL-Zidan, "The effect of calcium carbonate content on the zinc quantity-intensity relationship in some soils of Mosul, Irak," *Ciencia y Tecnología Agropecuaria*, vol. 23, no. 1, p. 2373, 2022. DOI: https://doi.org/10.21930/rcta.vol23_num1_art:2373
- [61] A. N. Ebelegi, N. Ayawei, and D. Wankasi, "Interpretation of adsorption thermodynamics and kinetics," *Open Journal of Physical Chemistry*, vol. 10, pp. 166-182, 2020. DOI: <https://doi.org/10.4236/ojpc.2020.103010>
- [62] M. C. Menkiti, M. C. Aneke, P. M. Ejikeme, O. D. Onukwuli, and N. U. Menkiti, "Adsorptive treatment of brewery effluent using activated Chrysophyllum albidum seed shell carbon," *SpringerPlus*, vol. 3, Article No. 213, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1186/2193-1801-3-213>
- [63] A. K. Meena, K. Kadirvelu, and G. K. Mishra, "Adsorption removal of heavy metals from aqueous solution by treated sawdust (*Acacia arabica*)," *Journal of Scientific and Industrial Research*, vol. 150, pp. 604-611, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.030>