

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS**



TESIS

Estudio de extractos etanólicos y acuosos de la *Annona muricata L.* (guanábana) como inhibidor ecológico de la corrosión del acero en medio ácido

**PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE DOCTOR EN
CIENCIAS CON MENCIÓN EN QUÍMICA**

ELABORADO POR:

ABEL FERNANDO VERGARA SOTOMAYOR

ASESOR

ADOLFO LA ROSA TORO GÓMEZ

**LIMA – PERÚ
2020**

ESTA TESIS SE LO DEDICO A MIS PADRES
VALENTIN Y AQUILINA Y A TODA LA FAMILIA

AGRADECIMIENTO

Esta tesis fue realizado en las instalaciones del Laboratorio 23A - Laboratorio de Corrosión de la Facultad de Ingeniería Química y Textil que tuvo origen en el año 1985, y de ahí hasta estos tiempos actuales muchas tesis de Pregrado y Posgrado se han realizado ahí, así como en el Laboratorio de Química de la Facultad de Ciencias. Agradezco a las autoridades que me ha permitido trabajar en todas estas instalaciones.

Agradezco por la presente al Dr. Adolfo La Rosa Toro el asesor de esta tesis, a los Dres. Karin paucar Cuba y Dr. Hugo Cahuana Loza como especialistas de esta tesis que finalmente me permite obtener el Grado Académico de Doctor.

ÍNDICE

1. Resumen	1
2. Estado del arte	5
3. Justificación científica y social del tema	10
3.1. Identificación del aporte científico inédito del proyecto	11
4. Hipótesis	11
5. Objetivos	
5.1. Objetivo general	12
5.2. Objetivos específicos	12
6. Metodología experimental	
6.1. Recolección de hojas y frutos	13
6.2. Procesamiento del fruto y las hojas	
6.2.1. Hojas	14
6.2.2. Fruto	14
6.3. Metodología experimental de obtención y caracterización del extracto	
6.3.1. Extracción etanólica y acuosa	16
6.3.2. Filtración al vacío	16
6.3.3. Caracterización fisicoquímica y fitoquímica de los extractos etanólico y acuoso	
6.3.3.1. Densidad	17
6.3.3.2. pH	18
6.3.3.3. Índice de refracción	18
6.3.3.4. Sólidos solubles	18
6.3.3.5. Tamizaje fitoquímico	18
6.3.4. Caracterización inhibitoria del extracto final de los extractos etanólico y acuoso	
6.3.4.1. Ensayos gravimétricos (pérdida de masa)	20
6.3.4.2. Métodos electroquímicos	21
6.3.4.3. Isotermas de Langmuir	29
6.3.4.4. Espectroscopía Raman	32
6.3.4.5. Morfología superficial del acero inhibido	32

7. Procedimiento experimental	
7.1. Recolección de las hojas y frutos de la <i>Annona muricata</i> L. (guanábana)	34
7.2. Procesamiento de la <i>Annona muricata</i> L.	35
7.3. Caracterización de las muestras de las diferentes partes de la planta	37
7.4. Procedimiento experimental de extracción etanólica y acuosa	
7.4.1. Extracción de la masa inhibidora a temperatura ambiente	38
7.4.2. Extracción de la masa inhibidora a diferentes temperaturas	40
7.4.3. Extracción de la masa inhibidora a diferentes tiempos de extracción	40
7.5. Procedimiento del análisis fisicoquímico y fitoquímico de los extractos etanólico y acuoso	
7.5.1. Densidad	42
7.5.2. pH	42
7.5.3. Índice de refracción	42
7.5.4. Sólidos solubles	43
7.5.5. Tamizaje fitoquímico	43
7.5.6. Contenido de fenoles totales	45
7.5.7. Contenido de alcaloides	45
7.6. Procedimiento de medición de la capacidad inhibidora del extracto	
7.6.1. Acero a proteger	45
7.6.2. Procedimiento de medición de la capacidad inhibidora del extracto	
7.6.2.1. Ensayos gravimétricos (pérdida de masa)	46
7.6.2.2. Ensayos electroquímicos	46
7.7. Isoterma de Langmuir	48
7.8. Espectroscopía Raman	48
7.9. Morfología superficial del acero inhibido	49
8. Resultados experimentales y discusión	
8.1. Recolección y procesamiento	50
8.2. Caracterización de las diferentes partes de la planta	50
8.3. Caracterización de la capacidad inhibidora de la corrosión de los extractos etanólico y acuoso por método electroquímico a diferentes condiciones de extracción (relación masa/volumen, tiempo y temperaturas)	
8.3.1. Caracterización de la solución ácida	51
8.3.2. Caracterización de la capacidad inhibidora del extracto etanólico	51

8.3.2.1. Extracto etanólico de hojas	51
8.3.2.2. Extracto etanólico de cáscaras	56
8.3.2.3. Extracto etanólico de semillas	57
8.3.3. Caracterización de la capacidad inhibidora del extracto acuoso	
8.3.3.1. Extracto acuoso de hojas	58
8.3.3.2. Extracto acuoso de cáscaras	59
8.3.3.3. Extracto acuoso de semillas	61
8.4. Caracterización fisicoquímica y fitoquímica de los extractos etanólico y acuoso	62
8.5. Contenido de fenoles totales y alcaloides	64
8.6. Evaluación de la eficiencia inhibidora de los extractos etanólico y acuoso de las hojas, cáscaras y semillas por los métodos gravimétrico, isotermas de Langmuir y electroquímico a diferentes concentraciones y temperaturas en HCl 1M	
8.6.1. Ensayos gravimétricos a diferentes concentraciones y temperaturas	65
8.6.2. Ensayos Electroquímicos	
8.6.2.1. Pendientes de Tafel	76
8.6.2.2. Espectroscopía de Impedancia electroquímica (EIE)	80
8.6.3. Isotermas de Langmuir	83
8.7. Espectroscopía Raman	85
8.8. Morfología superficial	87
9. Resumen de resultados	89
10. Conclusiones	92
11. Referencias	94
12. Anexos	104

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.- Tipos de protección contra la corrosión [1]	5
Figura 2.- Diferentes inhibidores que forman película protectora [1]	5
Figura 3.- (a) Formación de capa de óxido sobre superficie metálica. (b) Formación de capa de adsorción inhibidor-óxido sobre la superficie metálica [2].	6
Figura 4.- Estructura química de compuestos activo sulfurado y oxihidrido	6
Figura 5.- Estructura química de los alcaloides, flavonoides y otros	9
Figura 6.- Superficie metálica protegida por un alcaloide que se adhiere con el ion metálico [1]	9
Figura 7.- Metodología para obtener las muestras de hojas, cáscaras y semillas de una planta (elaborado en el presente trabajo)	13
Figura 8.- Metodología para obtener el extracto etanólico, acuoso y su caracterización (elaborado en el presente trabajo)	15
Figura 9.- Picnómetro	17
Figura 10.- pH-metro	18
Figura 11.- Tratamiento del extracto para realizar pruebas fitoquímicas [35]	19
Figura 12.- Potenciostato de tres electrodos de acuerdo a la Norma ASTM G 59	21
Figura 13.- Potencial de reposo en el tiempo	22
Figura 14.- Resistencia de Polarización Lineal	22
Figura 15.- Determinación de la R_p por el método RPL	23
Figura 16.- Curvas de pendiente de tafel	23
Figura 17.- Determinación de la I_{corr} a partir de las pendientes de tafel de acuerdo a la Norma ASTM G59	24
Figura 18.- Esquema del procedimiento de medición por los métodos electroquímicos	24
Figura 19.- Diagrama de bode: Magnitud de Impedancia (r) vs frecuencia (f); Ángulo de fase (Θ) vs. Frecuencia (f) [40]	25
Figura 20.- Diagrama de Nyquist de un proceso de transferencia de carga en la presencia de difusión [40]	26
Figura 21.- Esquema eléctrico o circuito de Randles como resultado de los diagramas de Bode y Nyquist (a). Esquema eléctrico de una película de aluminio (b) [41]	26
Figura 22.- Formación de la doble capa formada	27
Figura 23.- Aplicación de corriente directa CD a la doble capa [43]	27

Figura 24.- Aplicación de la corriente alterna CA a la doble capa [43]	28
Figura 25.- Comportamiento de la doble capa ante la CD y CA [43]	28
Figura 26.- Comportamiento de la doble capa ante bajas y altas frecuencias [43]	29
Figura 27.- Isoterma de adsorción de extracto metanólico de <i>Erigeron floribundus</i> [37]	29
Figura 28.- Solute o inhibidor adsorbido sobre la superficie sólida [38]	30
Figura 29.- Adsorción física [38]	30
Figura 30.- Adsorción química [38]	30
Figura 31.- Adsorción fundamental, Bockris	31
Figura 32.- Influencia de las moléculas de H ₂ O polar sobre los átomos en un cristal del metal (Me). El agua toma cationes ferroso Fe ²⁺ (Me ²⁺). e ⁻ denota los electrones. δ ⁻ y 2δ ⁺ son las cargas en los átomos H y O respectivamente del H ₂ O. El gráfico esta hecho por el artista Vladimir Frenkel [91]	
Figura 33.- a) Adsorción competitiva y (b) adsorción cooperativa entre un ion cloruro y el inhibidor orgánico. Reproducido con permiso de © NACE International 1974 [92]	
Figura 34.- a) Una radiación electromagnética de frecuencia ν_0 se dispersa parcialmente al interaccionar con una muestra b) Efecto Raman. La energía de una parte de los fotones dispersados disminuye en $h\nu$ debido a la transferencia de energía a la muestra en forma vibracional (líneas de Stokes). Si los niveles vibracionales excitados están suficientemente poblados, es posible observar también la dispersión de fotones cuya energía ha aumentado en $h\nu$ (líneas de anti-stokes) c) En el detector se observa una banda intensa en ν_0 debida a la luz dispersada sin efecto Raman y otra banda (línea Stokes) mucho mas débil a una frecuencia $\nu_0 - \nu$, donde ν corresponde a una frecuencia vibracional. A veces es posible observar, aunque mucho más débilmente, la línea anti-Stokes a $\nu_0 + \nu$	32
Figura 35.- En esta figura se muestra las diferentes respuestas que da un material al ser estimulado con un haz de luz. La respuesta a captar los electrones secundarios resulta el MEB	33
Figura 36.- Vivero frutícola FORTU. Recolección del fruto y las hojas de la <i>Annona muricata</i> L.	34
Figura 37.- Fruto y hojas recolectadas del vivero FORTU	34
Figura 38.- Pesado y pelado del fruto de la guanábana	35
Figura 39.- Pesado de la semilla obtenida del fruto de la guanábana	35
Figura 40.- Vista del secado de las hojas, cáscara y semilla de la guanábana	36
Figura 41.- Proceso de molienda	36
Figura 42.- Almacenamiento en un desecador	37
Figura 43.- Determinación del contenido de humedad	37
Figura 44- Determinación de contenido de cenizas	38

Figura 45.- Extracción por agitación	39
Figura 46.- Proceso de filtración	39
Figura 47.- Enrasado del filtrado a 100 mL	39
Figura 48.- Extracto 20 mL separado para medición de su propiedad inhibidora	40
Figura 49.- Sistema de agitación para realizar la extracción a diferentes temperaturas y tiempos	41
Figura 50.- Muestras de extractos que ingresan a la estufa para determinar sólidos solubles	42
Figura 51.- Equipo de baño termostatzado	45
Figura 52.- Procedimiento para medir por los métodos electroquímicos lijar hasta lija N° 1000, armado del sistema de 3 electrodos y conexión al potencióstato Gamry Reference 600	46
Figura 53.- Equipo Raman HORIBA Xplora	47
Figura 54.- a) Microscopio electrónico de barrido Quanta 250 y b) Microscopio óptico Zeiss Axiocam ERc 5s	48
Figura 55.- Potencial E_{OCP} en el tiempo, RPL y pendientes de Tafel cambiando la masa de extracción y manteniendo 21 °C y 2 h de extracción	51
Figura 56.- Potencial E_{OCP} en el tiempo, RPL y pendientes de Tafel cambiando la temperatura de extracción y manteniendo la masa 10 g y 2 h de extracción	52
Figura 57.- Potencial E_{OCP} en el tiempo, RPL y pendientes de Tafel cambiando el tiempo de extracción y manteniendo masa 10 g y 21 °C de extracción	53
Figura 58.- R_P (ohm) de la masa, temperatura y tiempo de la extracción etanólica de hojas de <i>Annona muricata L.</i>	54
Figura 59.- R_P (ohm) de la masa en la extracción etanólica de cáscaras a 21 °C de <i>Annona muricata L.</i>	55
Figura 60.- R_P (ohm) de la masa en la extracción etanólica de semillas de la <i>Annona muricata L.</i>	56
Figura 61.- R_P (ohm) de la masa, temperatura y tiempo de la extracción de la extracción acuosa de hojas de <i>Annona muricata L.</i>	59
Figura 62.- R_P (ohm) de la masa en la extracción acuosa de cáscaras de <i>Annona muricata L.</i>	59
Figura 63.- R_P (ohm) de la masa en la extracción acuosa de semillas de <i>Annona muricata L.</i>	60
Figura 64.- a) Temperatura (°C) – velocidad de corrosión ($g\ cm^{-2}\ dia^{-1}$) b) Temperatura (°C) – Eficiencia % (η) c) Concentración (% v/v) – Eficiencia % (η) del extracto etanólico de hojas	66
Figura 65.- a) Temperatura (°C) – velocidad de corrosión ($g\ cm^{-2}\ dia^{-1}$) b) Temperatura (°C) – Eficiencia % (η) c) Concentración (% v/v) – Eficiencia % (η) del extracto acuoso de hojas	

Figura 66.- a) Temperatura (°C) – velocidad de corrosión (g cm ⁻² dia ⁻¹) b) Temperatura (°C) – Eficiencia % (η) c) Concentración (% v/v) – Eficiencia % (η) del extracto etanólico de cáscaras	67 69
Figura 67.- a) Temperatura (°C) – velocidad de corrosión (g cm ⁻² dia ⁻¹) b) Temperatura (°C) – Eficiencia % (η) c) Concentración (% v/v) – Eficiencia % (η) del extracto acuoso de cáscaras	70
Figura 68.- a) Temperatura (°C) – velocidad de corrosión (g cm ⁻² dia ⁻¹) b) Temperatura (°C) – Eficiencia % (η) c) Concentración (% v/v) – Eficiencia % (η) del extracto etanólico de semilla	72
Figura 69.- a) Temperatura (°C) – velocidad de corrosión (g cm ⁻² dia ⁻¹) b) Temperatura (°C) – Eficiencia % (η) c) Concentración (% v/v) – Eficiencia % (η) del extracto acuoso de semilla	73
Figura 70.- Las mayores eficiencias de los diferentes extractos etanólicos y acuosos de las hojas, cáscaras y semillas de la <i>Annona muricata L.</i>	74
Figura 71.- Curvas de polarización potenciodinámica del acero en HCl 1M en ausencia y presencia del extracto etanólico de las hojas de <i>Annona muricata L.</i>	75
Figura 72.- Curvas de polarización potenciodinámica del acero en HCl 1M en ausencia y presencia a diferentes concentraciones del extracto acuoso de las hojas de la <i>Annona muricata L.</i>	76
Figura 73.- Velocidad de corrosión por pendientes de tafel, de extractos etanólicos y acuosos de hojas, cáscaras y semillas de la <i>Annona muricata L.</i>	78
Figura 74.- Eficiencia por pendientes de tafel, de extractos etanólicos y acuosos de hojas, cáscaras y semillas de la <i>Annona muricata L.</i>	78
Figura 75.- Diagrama de Nyquist del acero en HCl 1M en ausencia y presencia de diferentes concentraciones del extracto etanólico de hojas de <i>Annona muricata L.</i>	80
Figura 76.- Diagrama de Nyquist del acero en HCl 1M en ausencia y presencia de diferentes concentraciones del extracto acuoso de hojas de <i>Annona muricata L.</i>	80
Figura 77.- Eficiencia por espectroscopía de impedancia electroquímica, de extractos etanólicos y acuosos de hojas, cáscaras y semillas de <i>Annona muricata L.</i>	81
Figura 78.- Circuito eléctrico de Randles que interpreta una película orgánica sobre la superficie del metal	81
Figura 79.- Isotermas de Langmuir del extracto etanólico de hojas de la <i>Annona muricata L.</i>	82
Figura 80.- Isotermas de Langmuir a diferentes temperaturas de los a) extractos acuoso de hojas, b) extracto etanólico de cáscaras, c) extracto acuoso de hojas, d) extracto etanólico de semillas, e) extracto acuoso de semillas	83

Figura 81.- Espectros Raman obtenidos para: a) Extracto inhibidor etanólico sólido, b) superficie del acero después de 2 horas de inmersión en HCl 1M conteniendo 6% del extracto inhibidor etanólico y c) superficie del acero después de 2 horas de inmersión en HCl 1M. 84

Figura 82.- Imágenes SEM del acero 1008 a 5000X a) sin ser atacado b) atacado con HCl 1M y c) atacado con HCl 1M + 6% v/v inhibidor etanólico de hojas de la *Annona muricata L.* 86

Figura 83.- Imágenes microscopio óptico del acero 1008 a 200X a) sin ser atacado b) atacado con HCl 1M y c) atacado con HCl 1M + 6% v/v inhibidor etanólico de hojas de la *Annona muricata L.* 86

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.- Grupo químicos de adhesión sobre superficie metálica [1]	8
Tabla 2.- Listado de algunos inhibidores ecológicos [13]	8
Tabla 3.- Procedimientos de extracción con solventes [29]	16
Tabla 4.- Metodologías de propiedades fisicoquímicas	17
Tabla 5.- Masa de cáscaras y semillas a partir del fruto, y hojas de <i>Annona muricata</i> L. (guanábana).	49
Tabla 6. Contenido de Humedad de hojas, cáscaras y semillas	49
Tabla 7.- Extracción etanólica de hojas: 2 h de extracción a 21 ± 1 °C	50
Tabla 8.- Extracción etanólica 10 g de hojas: 21, 40 y 50 ± 1 °C y 2 h de extracción	52
Tabla 9.- Extracción etanólica de hojas a 21 ± 1 °C	53
Tabla 10.- Extracción etanólica de cáscaras: 2 h de extracción a 21 ± 1 °C	55
Tabla 11.- Extracción etanólica de semillas: 2 h de extracción a 21 °C	56
Tabla 12.- Extracción acuosa de hojas: 2 h de extracción a 21 ± 1 °C	57
Tabla 13.- Extracción acuosa de hojas: 21, 40, 50 y 60 ± 1 °C y 2 h de extracción	57
Tabla 14.- Extracción acuosa de hojas a 50 ± 1 °C	58
Tabla 15.- Extracción acuosa de cáscaras 2 h de extracción a 21 °C	58
Tabla 16.- Extracción acuosa de semillas 2 h de extracción a 21 °C	60
Tabla 17.- Densidad, pH e índice de refracción de extractos etanólicos y acuosos de hojas, cáscaras y semillas de <i>Annona muricata</i> L.	61
Tabla 18.- Sólidos solubles de extractos etanólicos y acuosos de hojas, cáscaras y semillas de <i>Annona muricata</i> L.	62
Tabla 19.- Tamizaje fitoquímico de extractos etanólico y acuoso de hojas, cáscaras y semillas de la <i>Annona muricata</i> L.	62
Tabla 20.- Contenido de fenoles totales y alcaloides de extractos etanólico y acuoso de las hojas de la <i>Annona muricata</i> L.	63
Tabla 21.- Velocidad de corrosión C_R del acero en HCl 1M a diferentes condiciones de temperatura obtenido por el método de pérdida de masa	64
Tabla 22.- Velocidad de corrosión, eficiencia y superficie cubierta del extracto etanólico y acuoso de hojas a diferentes concentraciones y temperatura	65

Tabla 23.- Velocidad de corrosión, eficiencia y superficie cubierta del extracto etanólico y acuoso de cáscaras a diferentes concentraciones y temperatura	68
Tabla 24.- Velocidad de corrosión, eficiencia y superficie cubierta del extracto etanólico y acuoso de semilla a diferentes concentraciones y temperatura	71
Tabla 25.- Parámetros de la polarización potenciodinámica del acero en medio HCl 1M en ausencia y presencia del extracto etanólico inhibidor de la corrosión a diferentes concentraciones	76
Tabla 26.- Parámetros de la polarización potenciodinámica del acero en medio HCl 1M en ausencia y presencia del extracto acuoso inhibidor de la corrosión a diferentes concentraciones	77
Tabla 27.- Parámetros del Circuito equivalente de Randles de los extractos inhibidores de la corrosión del acero en HCl 1M obtenidos a partir de la <i>Annona muricata L.</i>	79
Tabla 28.- Valores de K_{ads} de los extractos etanólicos y acuosos de <i>Annona muricata L.</i>	84
Tabla 29.- Interacción de Grupos funcionales con la superficie del acero	85
Tabla 30.- Condiciones en la que se obtiene extractos etanólicos y acuosos con mayor capacidad inhibidora	89

Estudio de extractos etanólicos y acuosos de la *Annona muricata L.* (Guanábana) como inhibidor ecológico de la corrosión del acero en medio ácido

1. RESUMEN

Los extractos etanólicos y acuosos de las hojas, cáscara y semillas de la *Annona muricata L.* (guanábana) fueron estudiados como inhibidor de la corrosión del acero 1008 en solución de HCl 1M utilizando los ensayos de pérdida de masa, electroquímicos: resistencia polarización lineal (RPL), pendientes de tafel y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE), Espectroscopía Raman y microscopía electrónica de barrido (MEB). Para el estudio, inicialmente se establecieron las condiciones de extracción (masa, tiempo y temperatura) a fin de determinar los extractos con la mayor capacidad inhibidora de la corrosión asociada al mayor valor de resistencia a la polarización, R_p , obteniéndose por ejemplo el valor 1089 Ohm, para el caso del extracto etanólico de las hojas las condiciones fueron 10 g, 2h y 21°C. La caracterización fisicoquímica y química de los extractos etanólicos y acuosos se realizó a través de la medida de densidad, pH e índice de refracción y el tamizaje fitoquímico y cuantificación de metabolitos, respectivamente. En relación a la caracterización fisicoquímica, se compararon los valores obtenidos por los extractos con los valores obtenidos por los solventes etanol y agua, para confirmar que se produjo la extracción y el tamizaje fitoquímico para evidenciar la presencia de metabolitos como alcaloides, taninos, fenoles, lactonas, flavonoides, entre otros. Para el extracto etanólico de hojas la cuantificación de metabolitos reportó en fenoles totales y alcaloides valores de 582,99 µg EAG / mL extracto y 3,76 % lupanina, respectivamente.

La eficiencia de inhibición de la corrosión de los extractos etanólicos y acuosos de las hojas, cáscaras y semillas de la *Annona muricata L.* así obtenidos se evaluaron sobre acero 1008 inmerso en HCl 1M mediante los ensayos de pérdida de peso y electroquímicos a diferentes concentraciones del extracto inhibidor, entre 1% y 8% v/v, y a diferentes condiciones de temperaturas: 21°C, 30°C, 40°C y 50°C. Los extractos etanólicos y acuosos de las hojas reportaron una mayor eficiencia de inhibición al 6% v/v. Las isothermas de Langmuir obtenidas a partir de los resultados de los ensayos de pérdida de peso, permitieron establecer que el mecanismo de protección del acero en medio ácido en presencia de los extractos inhibidores se debió a la adsorción de una capa en la superficie del metal. Los ensayos electroquímicos reportaron que los extractos inhibidores actuaron como inhibidores del tipo mixto con carácter catódico. La verificación de la existencia de un producto

adsorbido en la superficie del acero expuesto al HCl 1M en presencia del extracto etanólico de las hojas se realizó mediante la Espectroscopía Raman y las imágenes obtenidas por microscopía electrónico de barrido (MEB) complementadas con imágenes obtenidas por microscopía óptica (MO).

Palabras claves: *Annona muricata L., extracto, acero al carbono, pérdida de peso, ensayos electroquímicos.*

Study of ethanolic and aqueous extracts of *Annona muricata L.* (Soursop) as an ecological inhibitor of corrosion of steel in acid medium

1. ABSTRACT

The ethanolic and aqueous extracts of leaves, peel and seeds of the *Annona muricata L.* (soursop) were studied as a corrosion inhibitor of 1008 steel in 1M HCl solution using mass loss tests, electrochemical tests: linear polarization resistance (RPL), tafel fit and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), Raman spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM). For this study, the extraction conditions (mass, time and temperature) were initially established in order to determine the extracts with the highest corrosion inhibitory capacity associated with the highest polarization resistance value, R_p , obtaining for example the value of 1089 Ohm, in the case of the ethanolic extract of the leaves, the conditions were 10 g, 2h and 21°C. The physicochemical and chemical characterization of the ethanolic and aqueous extracts were carried out through the measurement of density, pH and refractive index and the phytochemical screening and quantification of metabolites, respectively. In relation to the physicochemical characterization, the values obtained by the extracts were compared with the values obtained by the ethanol and water solvents, to confirm the extraction took place phytochemical screening to demonstrate the presence of metabolites such as: alkaloids, tannins, phenols, lactones, flavonoids, among others. For the ethanolic extract of leaves the quantification of metabolites reported in total phenols and alkaloids values of 582.99 $\mu\text{g EAG} / \text{mL extract}$ and 3.76% lupanin, respectively.

The corrosion inhibition efficiency of the ethanolic and aqueous extracts of the leaves, peels and seeds of the *Annona muricata L.* thus obtained was evaluated on 1008 steel immersed in 1M HCl by weight loss and electrochemical tests at different concentrations of the inhibitor extract, between 1% and 8% v/v, and at different temperature conditions: 21°C, 30°C, 40°C and 50°C. The ethanolic and aqueous extracts of the leaves reported a greater efficiency of inhibition at 6% v/v. The Langmuir isotherms obtained from the results of the weight loss tests, allowed to establish that the mechanism of protection of steel in acidic medium in the presence of inhibitor extracts was due to the adsorption of a layer on the metal surface. Electrochemical tests reported that the inhibitory extracts acted as cathodic mixed type inhibitors. The verification of the existence of a product adsorbed on the surface of the steel exposed to 1M HCl in the presence of the ethanolic extract of the leaves was performed using Raman Spectroscopy and the images obtained by scanning electron microscopy (SEM)

supplemented with images obtained by microscopy optical (MO).

Keywords: *Annona muricata L., extract, carbon steel, weight loss, electrochemical tests.*

2. ESTADO DEL ARTE

Un material que está inmerso en diferentes ambientes agresivos necesita de un sistema de protección. En la industria se aplican varios tipos de protección: protección catódica, protección anódica, inhibidores de corrosión, etc., ver figura 1 [1,2].



Figura 1. Tipos de protección contra la corrosión

Los inhibidores de corrosión, son productos que actúan formando películas sobre la superficie metálica en pequeñas proporciones, tales como los molibdatos, fosfatos o etanolaminas, cromatos, ver figura 2. Los inhibidores para mejorar su protección a la corrosión se mezclaban, para actuar sinérgicamente, con otros inhibidores tales como nitritos, fosfatos y silicatos. Algunos inhibidores como la etanolamina y los cromatos son tóxicos. Además, la producción de muchos de estos inhibidores contamina el ambiente [1]. En la figura 3 se muestra la película formada por un inhibidor sobre la superficie del acero al carbono [2].



Figura 2. Diferentes inhibidores que forman película protectora [1]

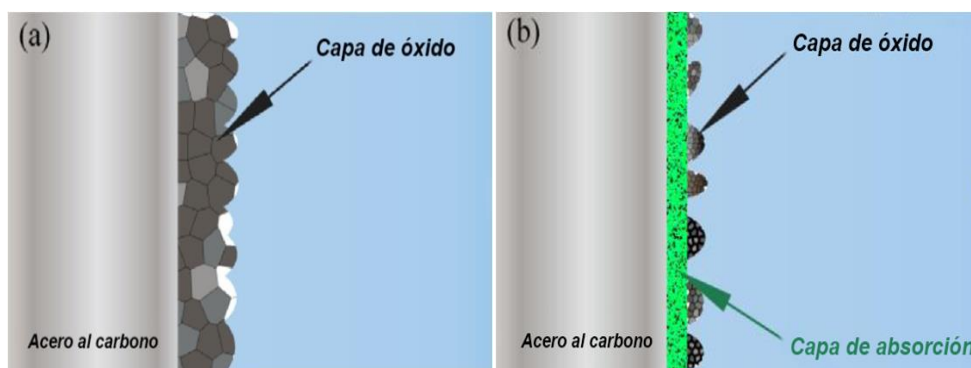


Figura 3. (a) Formación de capa de óxido sobre superficie metálica. (b) Formación de capa de adsorción inhibitor-óxido sobre la superficie metálica [1]

En 1930, extractos de plantas (tallos secos, hojas y semillas) de *Celidonia* (*Chelidonium majus*) y otras plantas se utilizaban como inhibidor en baños de decapado con H_2SO_4 . Una torta de aceite finamente dividido, y un subproducto formado en la fabricación de fitina, forman el aditivo ZH-1, que fue desarrollado para el control de la corrosión. Las proteínas de animales (productos de las industrias de carne y leche) también fueron utilizados para retardar la corrosión ácida. Así como otros aditivos que son usados en solución ácida como las harinas, salvado, levadura, y una mezcla de melaza y aceite vegetal, almidón e hidrocarburos (alquitranes y aceites). "Antra" hecha por sulfonación de aceite de antraceno, consiste en aceites pesados obtenidos en el fraccionamiento de alquitrán de hulla, fue utilizado en Rusia [3].

Saleh (1982) informó que el extracto de *Opuntia*, *Aleo ERU* hojas, cáscaras de naranja y mango protegen de manera adecuada al acero en HCl 5% y 10% a 25 y 40 °C. Srivatsava (1981) encontró que el tabaco, el pimienta negro, las semillas de aceite de ricino, la goma de acacia, y la lignina puede ser buenos inhibidores para el acero en medio ácido. De hecho, los primeros inhibidores de la corrosión, patentados, para frenar la corrosión del hierro en medio ácido fueron productos naturales, tales como la harina, levadura, etc., con eficiencias altas de alrededor del 90% [3,4] o productos de la industria de alimentos que formaban una película protectora adsorbida. Cabrera (1977) encontraron que la melaza tratada en solución alcalina puede inhibir la corrosión del acero en HCl, utilizado en la limpieza ácida [3].

En general esta acción inhibitoria de la corrosión de una sustancia que es añadida a un medio corrosivo, y reduce de manera significativa la velocidad de corrosión de los materiales metálicos se debe a compuestos activos nitrogenados, alcoholes acetilénicos y compuestos sulfurados como se muestra en la figura 4. Los compuestos superficiales activos pueden pertenecer al grupo de sustancias aniónicas, como por ejemplo alquil o

alquilfenilsulfonatos o alquilsulfatos con $C_{10} - C_{18}$ cadena alquílicas, o de grupos no iónicos como son los derivados etoxilados o alcoholes superiores, fenoles o alquilfenoles; compuestos orgánicos, que en general, contienen en su estructura la presencia de anillo o cadenas largas de carbono, radicales OH o elementos como el Nitrógeno. En medio ácido, la mayor parte de los inhibidores sintéticos de uso industrial generan productos secundarios como el clorometiléter y biclorometiléter, muchos de ellos volátiles y cancerígenos [4,5].

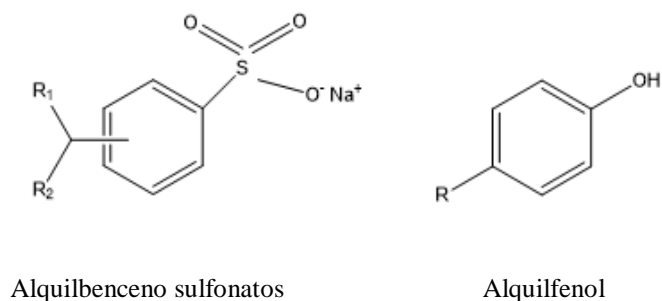


Figura 4. Estructura química de compuestos activo sulfurado y oxihidrido

Los extractos de plantas son un conjunto de sustancias dentro de las cuales hay componentes activos inhibidores. Estos componentes activos inhibidoras son compuestos orgánicos que contienen uno o más grupos funcionales con uno o más heteroátomos como N, O, S, P o Se, a través de los cuales hay adhesión a la superficie del metal. Algunos de los grupos de adhesión comunes se enumeran en la Tabla 1. Estos grupos están unidos a una cadena matriz, que aumenta la capacidad de la molécula inhibidora para cubrir una mayor área de superficie. Unidades repetitivas de la cadena matriz resultan ser grupos metilo y fenilo. La cadena matriz puede contener moléculas adicionales, o grupos sustituyentes, para mejorar la fuerza de unión electrónica del grupo de adhesión en el metal y/o para aumentar el área de la superficie a proteger [1-6].

La presencia de estos compuestos activos mencionados, se han observado en extractos de hojas, tallos, raíces, frutos, cáscaras, etc. de diferentes plantas, siendo así significativo el interés en la comunidad científica internacional para la obtención de inhibidores, dado que estos resultan ser ecológicos. En la Tabla 2, se muestran algunos inhibidores ecológicos de las plantas y sus hojas, cáscara y semillas en medio ácido que tienen una eficiencia de protección entre el 80% y el 90%. A diferencia de los inhibidores sintéticos, estos son amigables con el medio ambiente, están disponibles y baratos [4,7-11]. Este tipo de inhibidores naturales se han estudiado y desarrollado con mayor énfasis en los últimos años [4-16].

Tabla 1. Grupo químicos de adhesión sobre superficie metálica [2]

Estructura	Nombre	Estructura	Nombre
- OH	Hidroxi	- CONH ₂	Amida
- C=C -	- Yne	- SH	Tiol
- C-O-C -	Epoxi	- S -	Sulfuro
- COOH	Carboxi	- S=O	Sulfoxido
- C-N-C -	Amina	- C=S -	Tio
- NH ₂	Amino	- P=O	Fosfonio
- NH	Imino	- P -	Fosfo
- NO ₂	Nitro	- As -	Arsano
- N=N-N -	Triazol	- Se -	Selene

Tabla 2. Listado de algunos inhibidores ecológicos

Metal	Medio	Extracto Inhibidor	Eficiencia	Referencia	Año
Zinc	HCl 2M	<i>Aloe vera</i>	67%	[17]	2010
Acero dulce	HCl 15%	<i>Aloe vera + Inulin</i>	85%	[18]	2016
Acero dulce	HCl 1M	Hojas de <i>Mentha rotundifolia</i>	92%	[19]	2014
Acero dulce	H ₂ SO ₄ 0,5M	Hojas de <i>Amaranthus cordatus</i>	95%	[20]	2014
Acero dulce	H ₂ SO ₄ 0,5M	Planta de <i>Chenopodium Ambrosioides</i>	94%	[21]	2014
Acero dulce	HCl 1M	Hojas de <i>Calotropis gigantea</i>	96%	[22]	2015
Acero dulce	HCl 1M	Hoja de <i>Galinsoga parviflora</i>	98%	[23]	2016
Acero dulce	H ₂ SO ₄ 1M	Hoja de <i>Fenugreek</i>	89%	[24]	2017
Acero S300	HCl 1M	Planta de <i>Cuminum Cuminum</i>	97%	[25]	2018
Acero dulce	HCl 1M	Planta de <i>Matricaria aurea</i>	93%	[26]	2019
Acero C35E	HCl 1M	Hojas y corteza de <i>Grapefruit</i>	87%	[27]	2017
Acero dulce	HCl 1M	Semilla de <i>Hunteria umbellata</i>	97%	[28]	2016
Acero dulce	HCl 1M	Semilla de <i>Cuminum Cuminum</i>	93%	[29]	2012
Acero dulce	HCl 1M	Cáscara de cebolla	99%	[30]	2018
Acero dulce	HCl 0,1M	Cáscara de Banana	87%	[31]	2019
Acero dulce	Agua ácida	Cáscara de Papa	92%	[32]	2020

Como se observa en la Tabla 2, el acero es un material ampliamente estudiado en diferentes medios, pero su inhibición es necesaria dada su limitada resistencia a la corrosión, especialmente en medios ácidos. En soluciones de ácido clorhídrico la intensidad de su deterioro por corrosión se ve acelerada por productos de corrosión que son solubles [1,2],

motivo por el cual, en aplicaciones como: ácido para decapado, limpieza industrial, desincrustante, etc., se suele recurrir al uso de inhibidores a fin de disminuir la disolución del acero en contacto con el ácido [1,2].

La *Annona muricata* L. (Guanábana) es una especie frutícola perteneciente a la familia de las *Annonaceas*, originaria de América tropical y subtropical. Es una de las especies comestibles más importantes por su agradable sabor y aroma, así como por sus múltiples usos tanto como fruta fresca como procesada [33]. En nuestro país, la presencia de esta planta data de los años 1200 a.C. dada su representación en la cerámica de nuestras antiguas culturas [34]. Actualmente su cultivo se realiza en los departamentos de Loreto, San Martín, Ucayali y parte de Cajamarca, y bajo riego en la costa, en Lambayeque, La Libertad, Junín, Ica y Lima, con una exportación que se ha ido incrementando en los últimos años [33,34]. Debido al interés taxonómico y farmacológico, las investigaciones químicas sobre los extractos de diferentes partes de esta planta son de especial interés [35-44]. A través de estos estudios, se ha evidenciado en su composición química la presencia de compuestos fenólicos, alcaloides, flavonoides, antraquinonas, entre otros [3-16, 43,44], como se muestra en la figura 5. Estos compuestos mediante un proceso de adsorción química se adhieren sobre la superficie metálica para protegerlo [17-32], ver figura 6, comportándose como un inhibidor de corrosión.

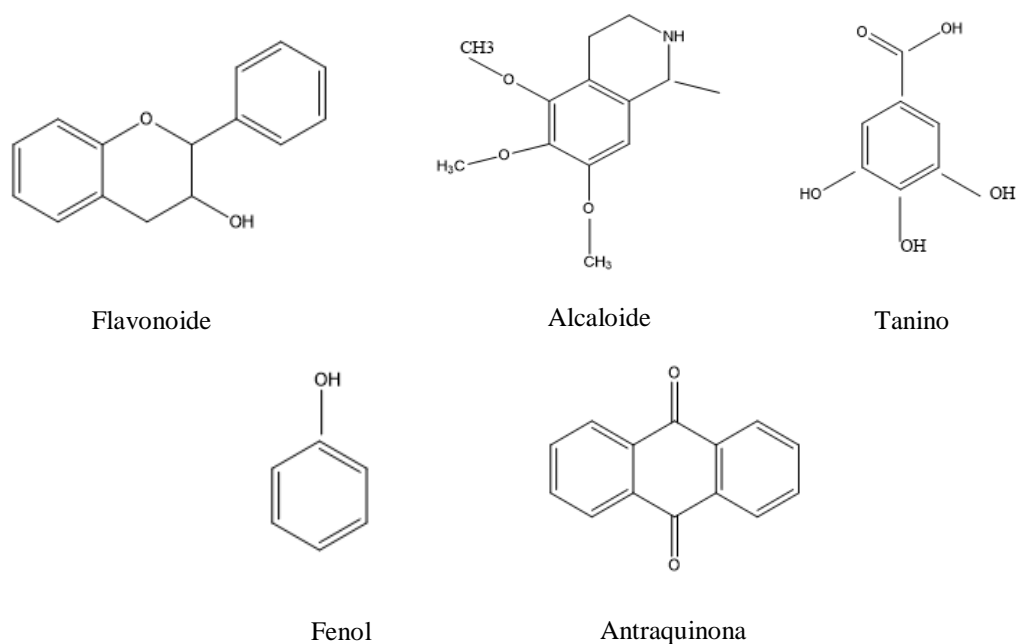


Figura 5. Estructura química de los alcaloides, flavonoides y otros

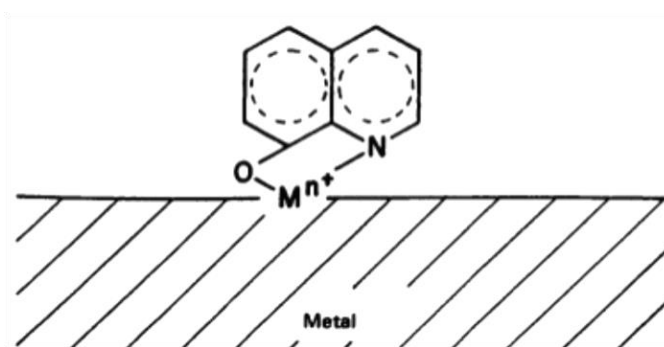


Figura 6. Superficie metálica protegida por un alcaloide que se adhiere con el ion metálico [2]

El uso de inhibidores de corrosión ecológicos del acero en medio HCl 1M a partir de los extractos de diferentes plantas es amplia, ver Tabla 2. Sin embargo, a nivel internacional existen muy pocas investigaciones sobre el estudio de extracto etanólico de la hoja [45,46] de la *Annona muricata L.*, con eficiencias del inhibidor de 80.61%; y ningún reporte sobre el extracto etanólico de cáscaras y semillas así como de extractos acuosos de la *Annona muricata L.* (Guanábana) usados como inhibidores de la corrosión. En nuestro país, las investigaciones relacionadas son incipientes [47]. Por tanto, a través del presente trabajo se pretende comprobar la posibilidad de usar los extractos etanólicos y acuosos de las diferentes partes de la *Annona muricata L.* de origen peruano como inhibidor ecológico de la corrosión del acero expuesto a soluciones de HCl 1M, potenciar su uso y obtener, de este modo, una nueva línea de aplicación industrial para nuestras plantas nativas.

3. JUSTIFICACIÓN CIENTÍFICA Y SOCIAL DEL TEMA

En estos tiempos donde se busca evitar la contaminación ambiental y diversificar los usos de nuestros recursos naturales como la *Annona muricata L.* [48,49] toma importancia; tal es así que sustancias químicas como los inhibidores de corrosión no pueden ser de naturaleza y producción tóxica o contaminante. Este proyecto busca, a partir de la *Annona muricata L.* (Guanábana) utilizando agua y etanol como solventes, obtener extractos naturales que sean amigables con el medio ambiente.

El estudio de las propiedades de inhibición de la *Annona muricata L.* permitirá evaluar las posibilidades de su aplicación como protección contra la corrosión del acero en soluciones ácidas, así como establecer los límites de utilización según la concentración del inhibidor y la temperatura del ácido en contacto con el medio corrosivo, y así ampliar las sustancias naturales con propiedades inhibidoras y esclarecer los mecanismos de su inhibición.

El estudio de la capacidad y eficiencia de inhibición de la corrosión abrirá una nueva línea de aplicación para algunas plantas, a partir de sus desechos (hojas, cáscaras y semillas) [50] permitiendo obtener un inhibidor de corrosión amigable con el ambiente y fácilmente disponibles y barato, creando así una alternativa de reforestación en diferentes regiones. La obtención de extractos a partir de hojas, cáscaras y semillas, será bastante económico, ya que estas materias primas prácticamente son desechos del uso de la fruta, y en la parte extractiva, se usa agua o etanol que no representan un costo significativo.

Los diferentes componentes de las 4400 plantas nativas utilizadas en el Perú han sido estudiados extensamente con fines: alimenticios, medicinales, cosmética, curtiembre, farmacéutico, etc. [35-44]. La obtención de los inhibidores de corrosión a partir de extractos de hojas, cáscaras y semillas podrá tener un impacto ambiental favorable.

Se usarán materias primas que son desechos agroindustriales. Los residuos sólidos generados después de extraer a los metabolitos, pueden ser usados como abono, o transformados en compost, ya que son biodegradables, al igual que el agua y el etanol.

3.1. IDENTIFICACIÓN DEL APORTE CIENTIFICO INÉDITO DEL PROYECTO

- 1.- Se realizará el estudio de la *Annona muricata L.* para su aplicación como inhibidor de corrosión considerando que la mayor parte de las referencias bibliográficas reportan su estudio para aplicaciones medicinales [41-44].
- 2.- Se realizará el estudio sobre partes de esta planta (hoja, cáscara y semilla) que suelen ser desechadas para consumo humano.
- 3.- Se realizará el estudio de las eficiencias inhibidoras de la corrosión de una planta oriunda del Perú como la *Annona muricata L.*, específicamente de Huaral, Lima.
- 4.- Se realizará el estudio y comparación de las eficiencias inhibidoras de los extractos etanólico y acuoso de la *Annona muricata L.*: hoja, cáscara y semilla.

4. HIPÓTESIS

Los extractos etanólicos de las hojas de la *Annona muricata L.* así como los alcaloides aislados a partir de la *Annona squamosa* han presentado propiedades de inhibición de la corrosión del acero en medio ácido [45,46]. Los extractos etanólicos y acuosos de las hojas de *Annona muricata L.* (Guanábana) usado en aplicaciones medicinales presentan un alto contenido de componentes activos perteneciente a grupos alcaloides, flavonoides, fenólicos etc. [42,43]. La hipótesis central de la tesis es que los extractos etanólico y acuoso de las

hojas, cáscaras y semillas de la *Annona muricata L.* (Guanábana) oriunda de nuestro país tendrían componentes activos, asociados en la inhibición de la corrosión, y por tanto estos extractos podrían ser en particular usados como inhibidores de corrosión del acero al carbono en medio ácido.

5. OBJETIVOS

5.1. OBJETIVO GENERAL

Utilizar los extractos de las diferentes partes de la *Annona muricata L.* (hojas, cáscara y semilla) de origen peruano como inhibidor ecológico de la corrosión del acero expuesto a un medio ácido.

5.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1.- Obtener extractos de diferentes partes de la planta con diferentes solventes (etanol y agua).
- 2.- Caracterizar los extractos etanólicos y acuosos
- 3.- Evaluar la capacidad inhibidora de los extractos etanólicos y acuosos obtenidos a diferentes condiciones de temperaturas, tiempo y masa de extracción de la corrosión del acero al carbono en HCl 1M
- 4.- Evaluar a diferentes temperaturas la eficiencia inhibidora de los extractos etanólicos y acuosos de la corrosión del acero al carbono en HCl 1M a los extractos que resulte con mayor capacidad inhibidora.

6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para obtener las muestras de hojas, cáscaras y semillas de una planta, y a partir de ellos el extracto etanólico o acuoso, se realiza la siguiente metodología, ver figura 7 [51-53].

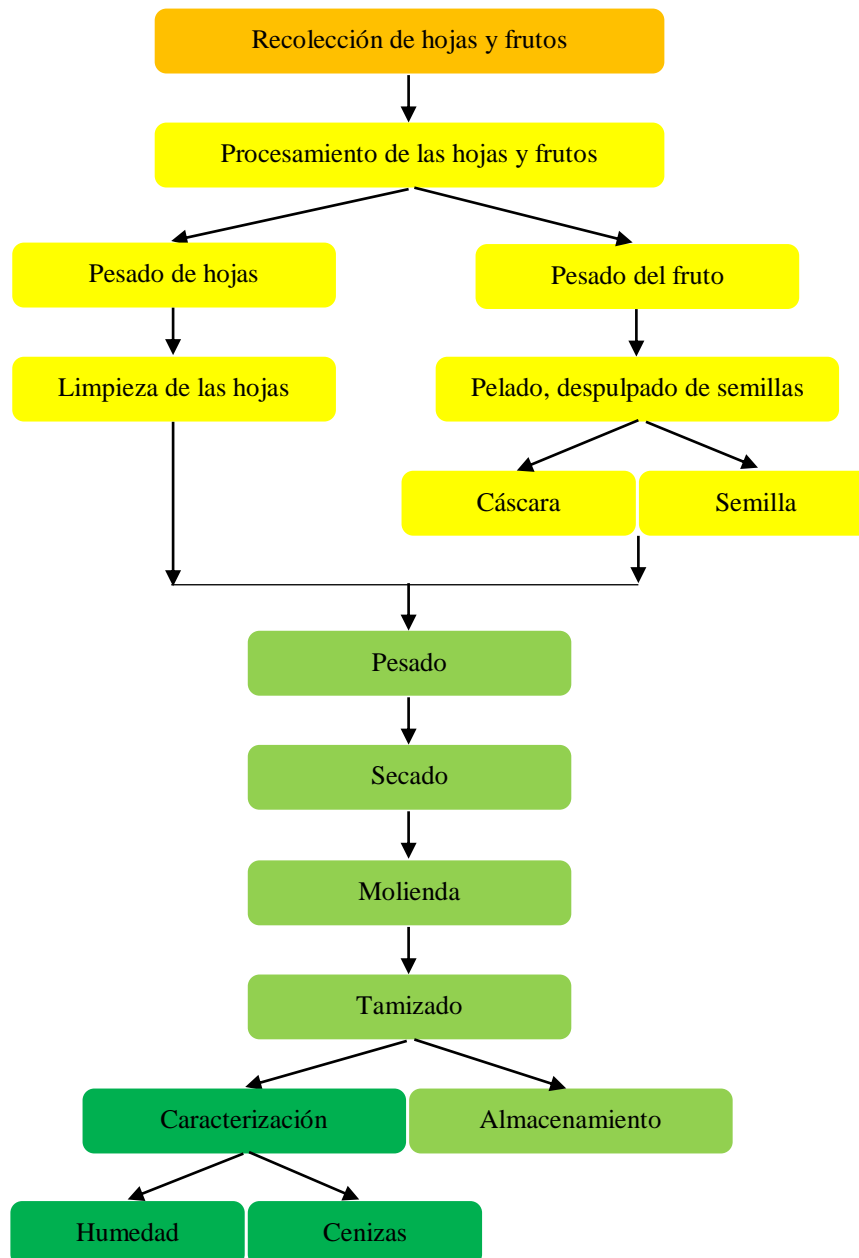


Figura 7. Metodología para obtener las muestras de hojas, cáscaras y semillas de una planta (elaborado en el presente trabajo)

6.1. Recolección de hojas y frutos

Para recolectar hojas y frutos previamente se localiza el lugar o zona en la que producen el fruto de la planta, y determinar la fecha de cosecha para poder recolectar en ese momento.

6.2. Procesamiento del fruto y las hojas

Teniendo el fruto y las hojas, estos serán transportados al lugar donde se procesarán estas. En este lugar antes de manipular el fruto y las hojas se realizará el proceso de pesado.

6.2.1. Hojas

Se realiza la limpieza para luego pesar y después secarlo. Después del secado de las hojas pasa al proceso de molienda y tamizado.

6.2.2. Fruto

El fruto es pelado para obtener la cáscara, y es despulpado para obtener las semillas. Luego se pesará para pasar al proceso de secado. Finalmente se procederá a la molienda y tamizado.

El pesado en cada punto del proceso mencionado es para caracterizar el fruto, la cáscara, la semilla y las hojas en cuanto al rendimiento de las muestras, así como la humedad y las cenizas. La molienda y el tamizado determinó un área superficial baja que ayuda a una mayor extracción.

Finalmente una parte de las muestras obtenidas de hojas, cáscaras y semillas se almacenan en un ambiente seco hasta ser usadas en la evaluación de las propiedades inhibitoras. A estas muestras obtenidas, también se le realiza la caracterización del contenido de humedad y cenizas, con la finalidad de definir el contenido de agua y minerales (elementos inorgánicos como el calcio, fosforo, hierro, etc.)

6.3. Metodología experimental de obtención y caracterización del extracto

Las muestras tamizadas se retiran del almacenamiento para realizar el proceso de extracción etanólica y acuosa. Del extracto obtenido se caracteriza sus propiedades fisicoquímicas e inhibitoras (pH, densidad, índice de refracción, sólidos solubles, contenido de alcaloides y fenoles) para establecer su perfil de propiedades; y se realiza la prueba de tamizaje fitoquímico para determinar la presencia de los componentes activos que puede tener el extracto y así luego poder cuantificar el contenido de alcaloides y fenoles. En la figura 8 se muestra la metodología experimental de extracción [54-56].

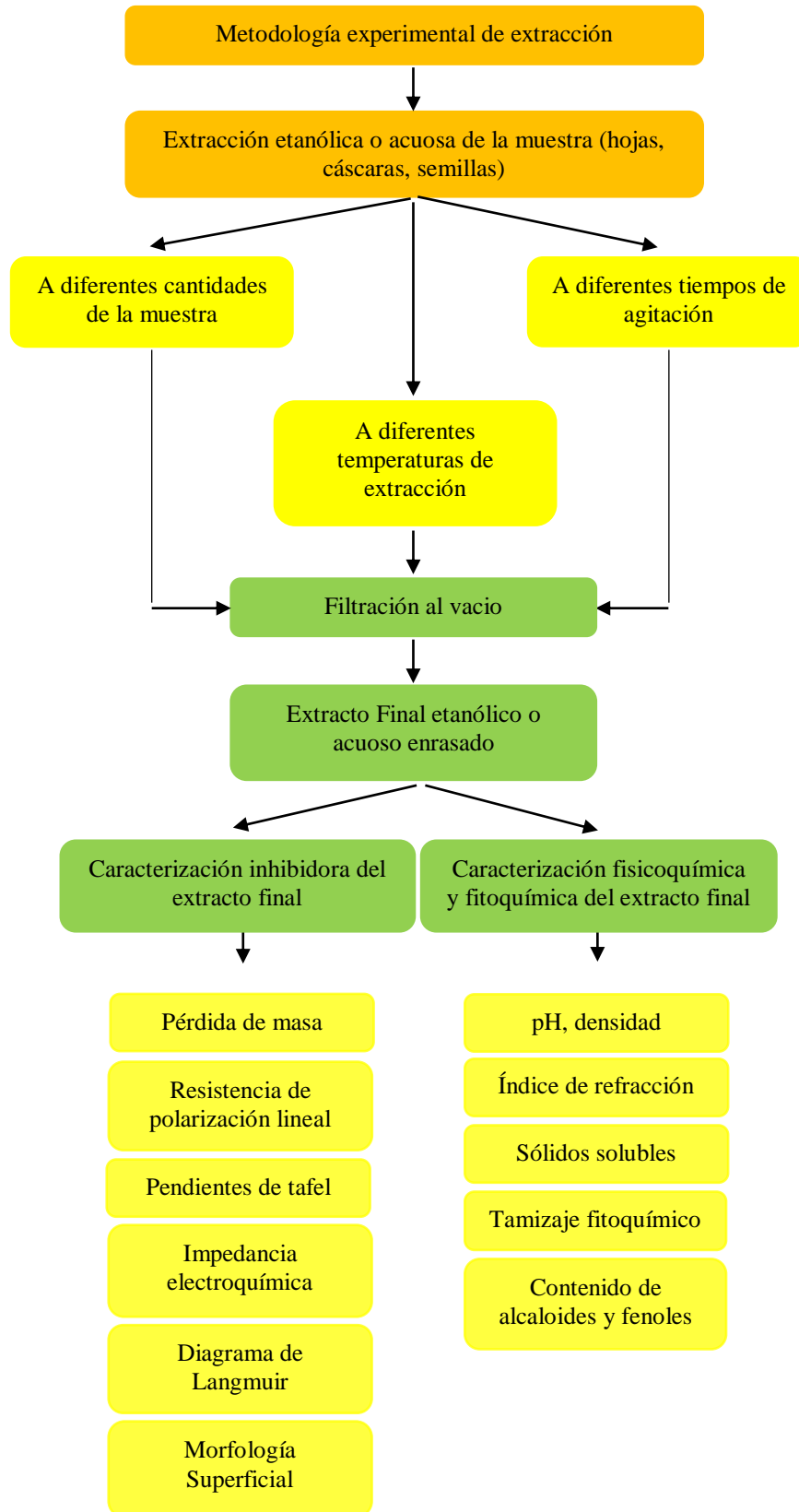


Figura 8. Metodología para obtener el extracto etanólico, acuoso y su caracterización (elaborado en el presente trabajo)

6.3.1. Extracción etanólica y acuosa

Para realizar una extracción con solventes se tiene una variedad de procedimientos como se muestra en la tabla 3 [52-55].

Tabla 3. *Procedimientos de extracción con solventes*

Extracciones discontinuas	Temperatura	Tiempo	Solventes
Maceración	Ambiente	Horas – días	Agua, mezclas hidroalcoholicas, glicerina
Digestión	>ambiente	Horas – días	Agua, mezclas hidroalcoholicas, glicerina
Infusión	T próximo a la ebullición T menor a la ebullición	1-2 minutos hasta 30 minutos	Agua
Decocción	T de ebullición	15-30 minutos	Agua
Extracciones continuas	Temperatura	Tiempo	Disolventes
Percolación	T Ambiente	Variable	Variados
Soxhlet	T de ebullición	Variable	Variados

Estas extracciones se pueden realizar a diferentes condiciones de temperatura de extracción, diferentes cantidades o concentraciones de extracto inhibidor y diferentes tiempos de extracción. En la búsqueda, de poder determinar las condiciones operativas para una cantidad de extracto, de la mayor capacidad inhibidora.

6.3.2. Filtración al vacío

Para poder separar los sólidos que quedan de las muestras (hojas, cáscaras, semillas) del extracto obtenido en el proceso de extracción se procede a una filtración al vacío.

6.3.3. Caracterización fisicoquímica y fitoquímica de los extractos etanólico y acuoso

Luego de haber obtenido el extracto etanólico o acuoso se procede a su caracterización mediante la medición de la densidad, pH, índice de refracción y sólidos

solubles con la finalidad de estandarizar las propiedades de estos; y sobre todo determinar la presencia de los metabolitos secundarios activos tales como los alcaloides y fenoles establecer la proporción de estas en el material de origen mediante el tamizaje fitoquímico, contenido de fenoles totales y contenido de alcaloides [51, 54, 55].

Habiendo una variedad de métodos de medición de las propiedades fisicoquímicas, en la tabla 4 se listan los métodos más comunes.

Tabla 4. Metodologías de propiedades fisicoquímicas

Propiedad	Método
Densidad	Hidrómetro, Picnometría, Densímetro digital [57]
pH	Indicador en disolución, papel indicador y pH-metro [58]
Sólidos solubles	Gravimétrico, refractometría [59]

6.3.3.1. Densidad

El método a utilizar para medir la densidad en este trabajo es mediante un picnómetro. El picnómetro es un recipiente de vidrio, como se muestra en la figura 9, con un volumen definido. Se pesa el picnómetro vacío (M1) y, a continuación, se llena con la muestra y se vuelve a pesar (M2). La diferencia entre M1 y M2 (= masa de la muestra) dividida entre el volumen del picnómetro es la densidad de la muestra [57].



Figura 9. Picnómetro

6.3.3.2. pH

La determinación del pH se realiza utilizando un pHmetro, ver figura 10, este valor está relacionado directamente con la concentración de iones H_3O^+ en solución; donde previamente a la medición se ajusta, con soluciones tampón de pH 4,01 y 7,01 [58].



Figura 10. pH-metro

6.3.3.3. Índice de refracción

Viene dado por la relación entre la velocidad de la luz en el aire y la velocidad en la sustancia de ensayo. Para su determinación se emplea el refractómetro de Abbe. Es un valor útil para establecer la pureza de las soluciones, cuyos valores figuran en muchas de las farmacopeas [59].

6.3.3.4. Sólidos solubles

Los sólidos solubles se determinaron por método gravimétrico, basado en la evaporación de la muestra a analizar, de manera que el residuo se obtenga seco. Se mide la variación de masa, de un volumen del extracto contenido en un envase sometido a temperaturas altas en una estufa; debido a la pérdida de masa de sustancias volátiles por el calentamiento y se pesa luego hasta una variación de peso constante 0,1 mg. Las mediciones se realizan por triplicado [60].

6.3.3.5. Tamizaje fitoquímico

El tamizaje fitoquímico o screening fitoquímico es una de las etapas iniciales de la investigación fitoquímica, que permite determinar cualitativamente los principales grupos químicos presentes en una planta y a partir de allí, orientar la extracción y/o fraccionamiento de los extractos para el aislamiento de los grupos de mayor interés [61-65]. El tamizaje fitoquímico es una técnica que se utiliza para detectar metabolitos secundarios presentes en especies vegetales, desde el punto de vista cualitativo y se basa en

la realización de reacciones químicas con diferentes reactivos, donde la aparición de un determinado color o precipitado coloreado o no, es indicativo de la presencia de un determinado metabolito. Estos ensayos no brindan un criterio absoluto y confirmativo de la presencia de estos compuestos, pues se pueden producir numerosas interferencias en estas reacciones, producto de la presencia en el medio de otras sustancias (metabolitos secundarios o no), capaces de reaccionar en forma similar, provocando reacciones falsas positivas [63-65].

Como ya se precisó en el estado del arte, hay componentes activos como los alcaloides y fenoles cuyas presencias determinan la capacidad inhibidora del extracto; a continuación se muestra en la figura 11, las metodologías fitoquímicas que determinan la presencia de algunos componentes activos.

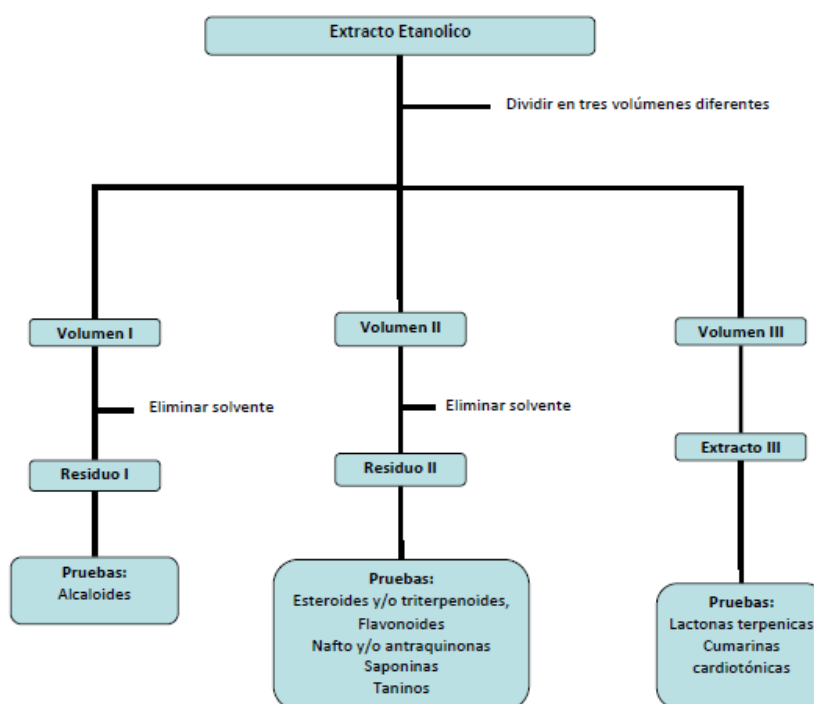


Figura 11. Tratamiento del extracto para realizar pruebas fitoquímicas [62]

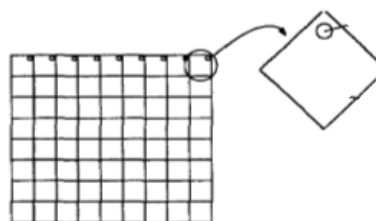
6.3.4. Caracterización inhibidora del extracto final de los extractos etanólico y acuoso

6.3.4.1. Ensayos gravimétricos (pérdida de masa)

Este ensayo se basa en las normas ASTM G1 y G31 [66-68].

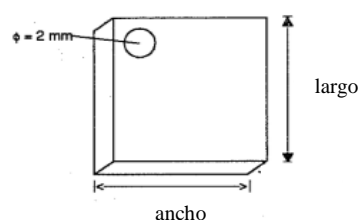
Preparación de materiales

Una plancha de acero, se cuadrícula las áreas que se necesita para obtener las muestras deseadas; luego se corta y perfora con una broca cada uno de las muestras obtenidas.



Limpieza inicial

A la muestra se le decapa todo el óxido (HCl, H₂SO₄, HNO₃), se elimina la grasa o aceite (solventes o agua caliente) para finalmente dejarla completamente seca.



Lijado

Las muestras se lijan con papel lija entre el número 80 a 1000 en contacto con agua, para luego ser limpiados con acetona o ultrasonido, y así eliminar vestigios de grasas, aceite u óxido remanente. Al final se secan y se guarda en un desecador.



Pesada

Las muestras secas para ser utilizadas se pesan rápidamente en la balanza analítica. La pesada debe hacerse con pinzas para no dejar grasa en las muestras. Se registra el peso de cada muestra y se les coloca un hilo de nylon para proceder a sumergirlos en la solución agresiva.



Los resultados de pesar las muestras, sirven para determinar la velocidad de corrosión que puede ser expresada en (g/cm²·día), la eficiencia del inhibidor y grado de cubrimiento de la superficie metálica a proteger fue calculada usando las siguientes fórmulas:

$$\text{Velocidad de corrosión } C_R \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \times \text{día}} \right) = \frac{K \times \Delta m}{A \times T \times D} \quad (\text{ecuación 1})$$

Donde: $K = 8.76 \times 10^4$, Δm = pérdida de masa en gramos, A = área en cm^2 , T = tiempo en horas y D = densidad del acero 7.86 g/cm^3 .

Eficiencia de inhibición [28],
$$\eta (\%) = \frac{\Delta m_o - \Delta m_i}{\Delta m_o} \times 100 \quad (\text{ecuación 2})$$

Donde: Δm_o y Δm_i son las pérdidas de masa en ausencia y presencia del inhibidor, respectivamente.

El grado de cubrimiento (Θ) [28] fue calculado a partir de las medidas de pérdida de masa,

Superficie cubierta
$$\theta = \frac{\Delta m_o - \Delta m_i}{\Delta m_o} \quad (\text{ecuación 3})$$

Donde: Δm_o y Δm_i son las pérdidas de masa en ausencia y presencia del inhibidor, respectivamente [69-71].

6.3.4.2. Métodos electroquímicos

La medición de la propiedad inhibidora de la corrosión del extracto, se puede realizar a través de ensayos electroquímicos de resistencia a la polarización lineal (RPL), pendientes de tafel e impedancia electroquímica. Para la realizar estos ensayos se utiliza un sistema de tres electrodos y un potenciostato [72], ver figura 12. Los tres electrodos está constituido por un electrodo de trabajo que resulta ser la placa de acero, el electrodo de referencia del sistema Ag/AgCl o calomel y el contraelectrodo es de platino. Las placas de acero al carbono que son desbastados sucesivamente usando lija N°80-1000. El área de exposición de la muestra metálica es tal que se utiliza 50 ml de solución agresiva.

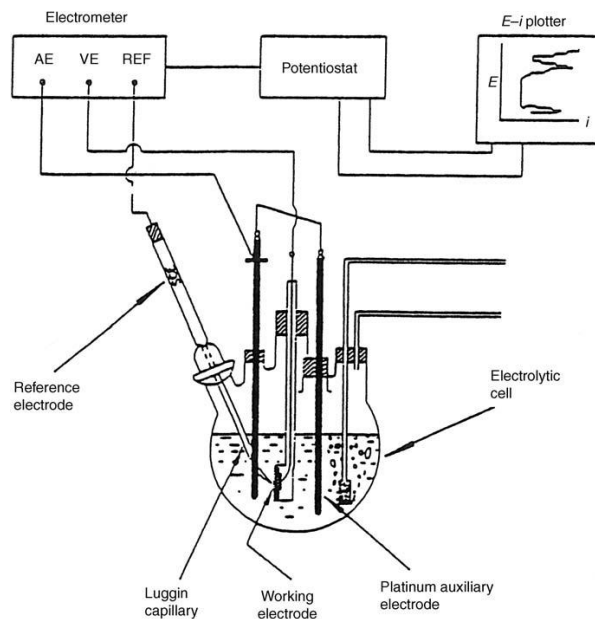


Figura 12. Potenciostato de tres electrodos de acuerdo a la Norma ASTM G 5 [72]

La medición por RPL, pendientes de tafel e impedancia electroquímica se realizará después de estar la muestra sumergida durante 1h en la solución de ensayo tras realizada la medición de potencial de reposo E_{OCP} , ver figura 13 [73-77].

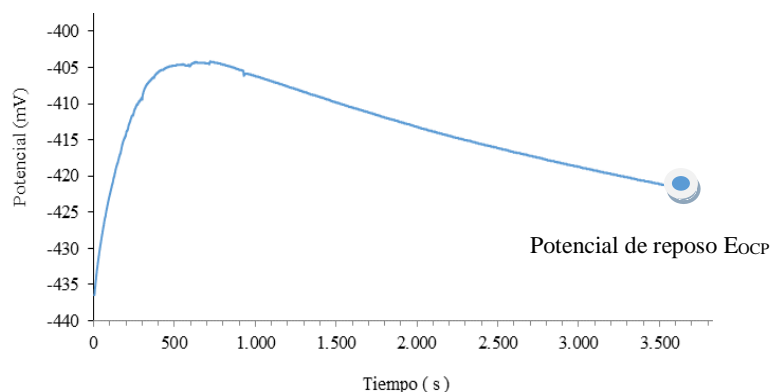


Figura 13. Potencial de reposo en el tiempo

Resistencia de Polarización lineal

Para obtener el valor de la resistencia a polarización lineal, primero se medirá el potencial de reposo E_{OCP} , ver figura 13, de la placa y luego se polarizará esta placa entre ± 20 mV, ver figura 14, respecto a su potencial de reposo a una velocidad de barrido de 0.166 mV/s.

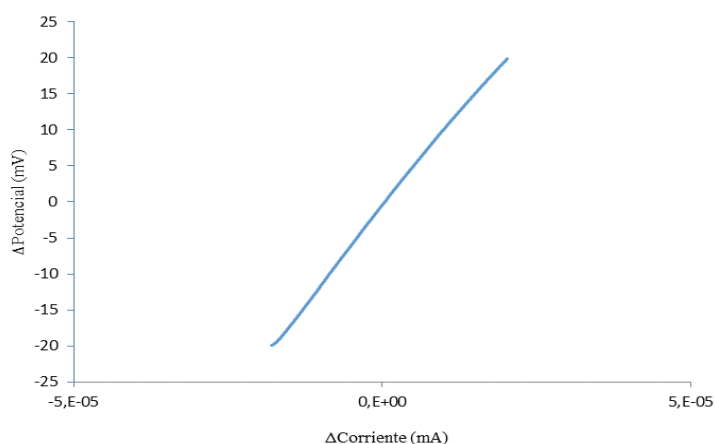


Figura 14. Resistencia de Polarización Lineal

El método RPL desarrollado por Stern y colaboradores [1], se basa en que las curvas de polarización de una celda de corrosión en un pequeño entorno del potencial de reposo E_{OCP} son prácticamente rectas dadas las mediciones de la corriente, I (A) entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar. La resistencia a la polarización R_p (Ω) viene dada por $(\Delta E/\Delta I)$, como se muestra en la figura 15 [74,78].

$$R_P = \frac{B}{I_{\text{corr}}} = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (\text{ecuación 4}) \quad B = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} \quad (\text{ecuación 5})$$

R_P : resistencia de polarización

B : constante de polarización empírica

i_{corr} : corriente de corrosión

β_a pendiente de tafel anódica

β_c pendiente de tafel catódica

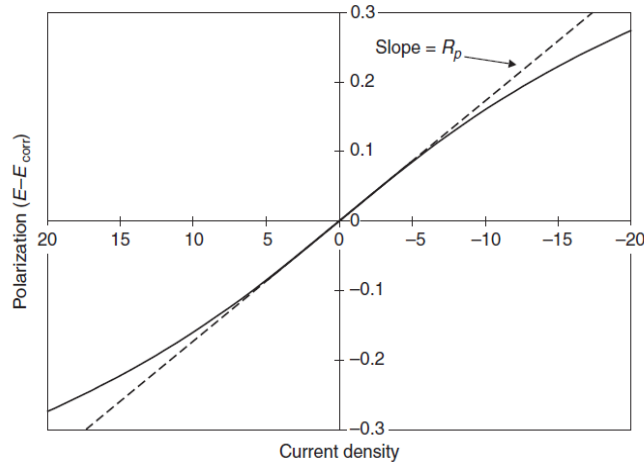


Figura 15. Determinación de la R_P por el método RPL [73]

Este valor de R_P determina la capacidad protectora de una solución sin inhibidor y con inhibidor. De acuerdo a la ecuación 4 de R_P , a mayor R_P el I_{corr} es menor.

La eficiencia de un inhibidor se calcula por el ensayo RPL, utilizando la siguiente fórmula:

$$\eta (\%) = \frac{R_P - R_P^*}{R_P} \times 100 \quad (\text{ecuación 6})$$

Donde: R_P e R_P^* son la resistencia de polarización presencia y ausencia del inhibidor respectivamente [74,78].

Pendientes de Tafel

Para determinar las pendientes de Tafel, se polarizará los cupones a valores de ± 250 mV respecto a su potencial de reposo E_{OCP} a una velocidad de barrido de 0.166 mV/s. Con este ensayo se determinará el comportamiento anódico o catódico del acero o del inhibidor en un medio agresivo con o sin inhibidor, ver la figura 16.

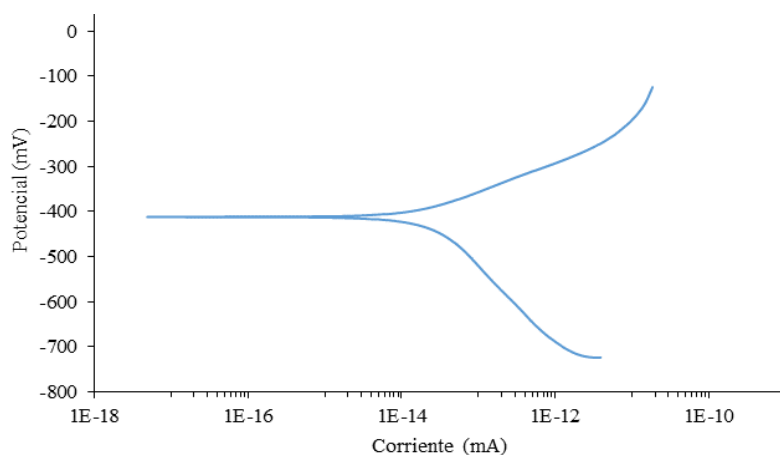


Figura 16. Curvas de pendiente de tafel

Adicionalmente se determinará la velocidad de corrosión i_{corr} y el potencial de corrosión E_{corr} en el cruce de las pendientes de tafel, tal como se muestra en la figura 17.

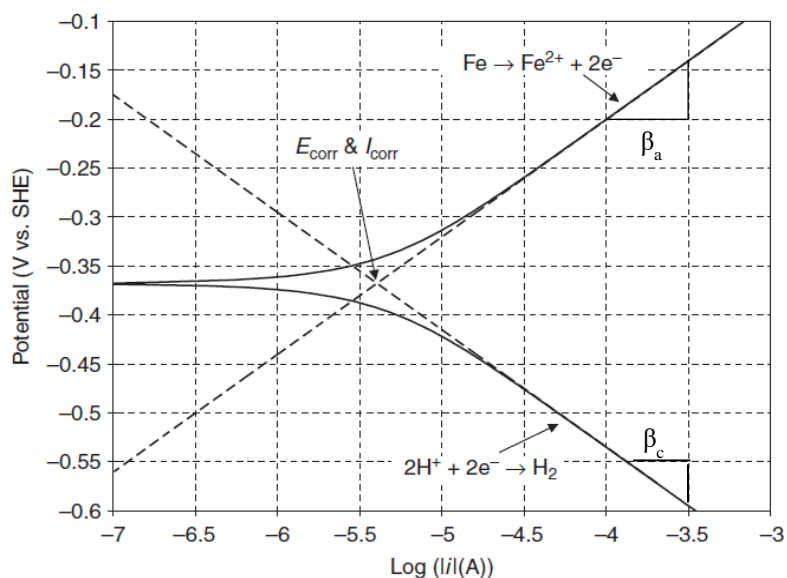


Figura 17. Determinación de la I_{corr} a partir de las pendientes de tafel [73]

La eficiencia de un inhibidor se calcula por el ensayo pendiente de tafel utilizando la siguiente fórmula:

$$\eta (\%) = \frac{I_{\text{corr}} - I_{\text{corr}}^*}{I_{\text{corr}}} * 100 \quad (\text{ecuación 7})$$

Donde: I_{corr} e I_{corr}^* son la densidad de corriente de corrosión en ausencia y presencia del inhibidor respectivamente. En la figura 18 se muestra un esquema de los ensayos electroquímicos de resistencia de polarización y pendientes de Tafel [73-78].

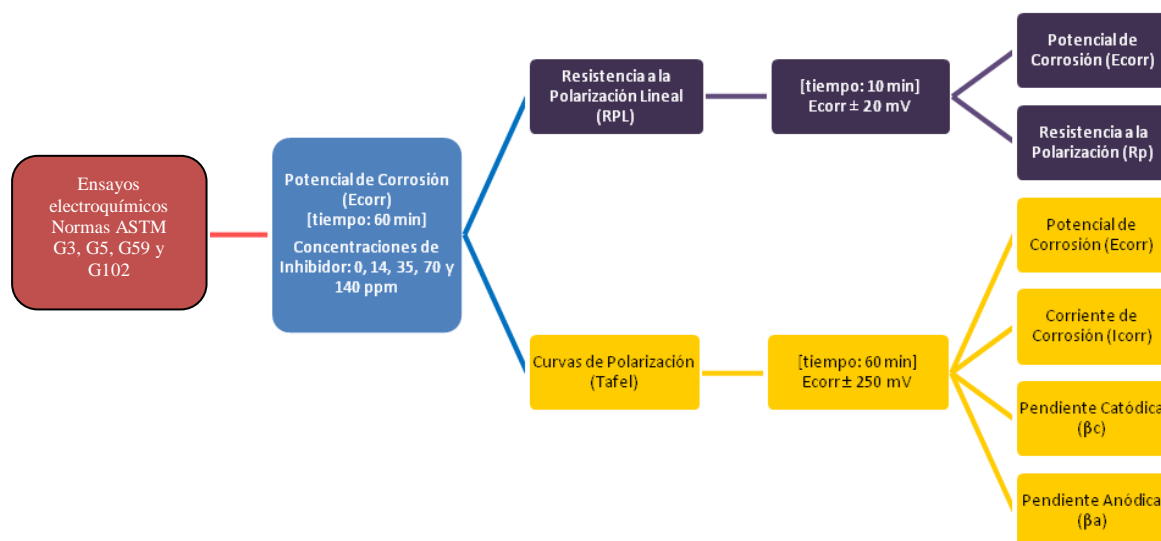


Figura 18. Esquema del procedimiento de medición por los métodos electroquímicos

La Espectroscopía de Impedancias Electroquímicas (EIE)

Es un ensayo electroquímico que determina circuitos electrónicos generando y analizando una señal de frecuencia y fase variable; a partir de una perturbación sinusoidal de potencial eléctrico y una respuesta de corriente en una celda electroquímica caracterizándose así las propiedades superficiales de los materiales incluso en medios poco conductores.

Existen dos formas de representar gráficamente los resultados de impedancia obtenidos de un ensayo de EIS:

- 1.- Diagrama de Nyquist, donde se representa la parte imaginaria multiplicada por -1 ($-Z''$), frente a la parte real (Z'). Permite identificar diferentes parámetros como " R_p " la resistencia de la transferencia de cargas del material estudiado; " C " capacidad de la interfaz estudiada y " R_Ω " resistencia del medio electrolítico.
- 2.- Diagramas de Bode, donde se representan el logaritmo del módulo de la impedancia ($\log r$) y el desfase (f) en función del logaritmo de la frecuencia ($\log f$). Este diagrama informa la impedancia de transferencia de cargas del material con el medio electrolítico en función de la frecuencia.

En los ensayos de impedancia electroquímica (EIS), Norma ASTM G106: las curvas de impedancia se obtendrán en el rango de 10^6 a 10^{-3} Hz y 10mV de amplitud. Para dichas mediciones se usará una celda de 3 electrodos acoplado a un potenciostato / galvanostato / ZFRA, ver figura 19 y 20 [79-81].

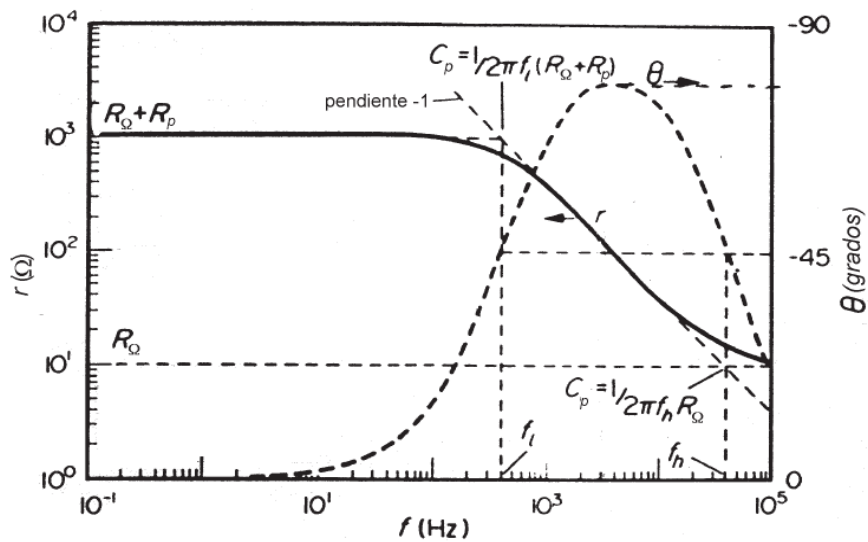


Figura 19. Diagrama de bode: Magnitud de Impedancia (r) vs frecuencia (f); Ángulo de fase (Θ) vs. Frecuencia (f) [74]

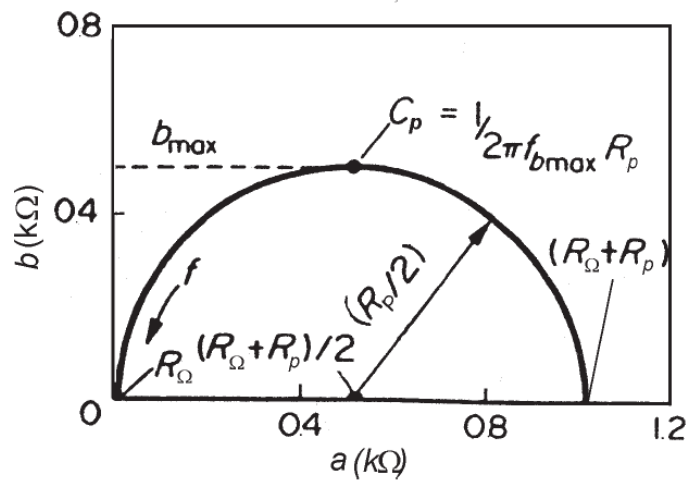


Figura 20. Diagrama de Nyquist de un proceso de transferencia de carga en la presencia de difusión [74]

A partir de estos diagramas del ensayo EIS se determina el esquema de un circuito eléctrico o llamado circuito de Randles de la película que se forma sobre la superficie a proteger, como se muestra, a través de los valores y formas que dan cada una de los diagramas obtenidos, ver figura 21.

La eficiencia de un inhibidor se calcula por el ensayo de impedancia electroquímica utilizando la siguiente fórmula:

$$\eta (\%) = \frac{R_{ct} - R_{ct}^*}{R_{ct}} * 100 \quad (\text{ecuación 8})$$

Donde: R_{ct} e R_{ct}^* son la resistencia de polarización presencia y ausencia del inhibidor respectivamente [82-84].

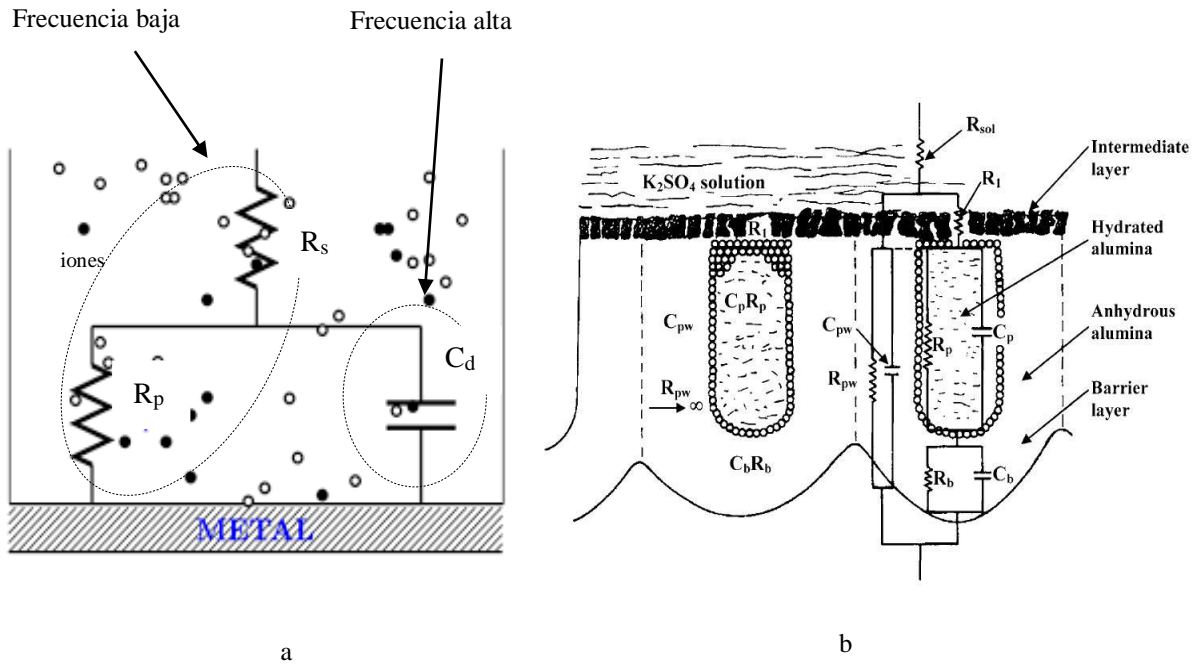


Figura 21. Esquema eléctrico o circuito de Randles como resultado de los diagramas de Bode y Nyquist (a). Esquema eléctrico de una película de aluminio (b) [85]

Estos ensayos electroquímicos de resistencia de polarización, pendientes de tafel y espectroscopía de impedancias electroquímicas, se basan en la formación de una doble capa electroquímica (como un capacitor) sobre la superficie del metal tan pronto es sumergido en una solución o electrolito, ver figura 22; y en la superficie del metal la conformación de zonas anódicas y catódicas.

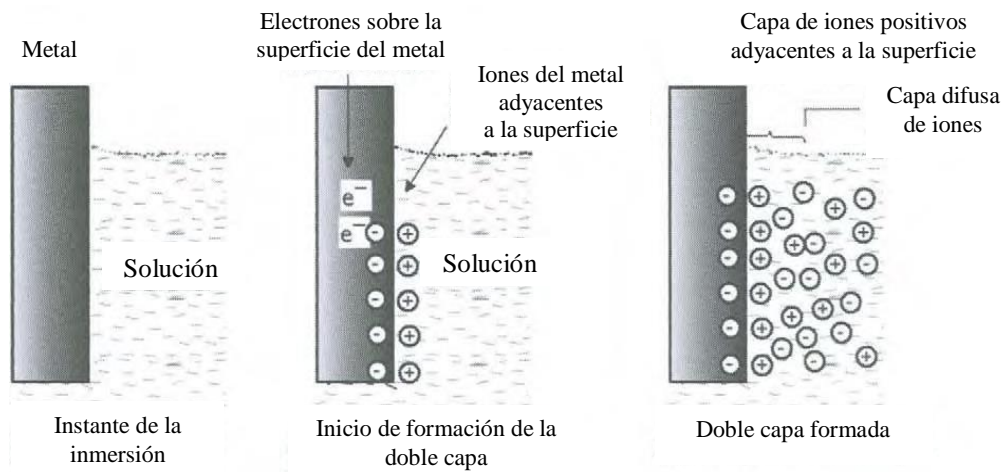


Figura 22. Formación de la doble capa formada [86]

En los ensayos de resistencia de polarización y pendientes de tafel se aplica un estímulo de corriente directa (CD) a través del potenciostato; como si fuera una batería o fuente de alimentación, los átomos superficiales se ionizan y el electrón fluye hacia la

fuente de alimentación generando un potencial entre la doble capa y la superficie del metal donde se produce la movilidad de los iones a través de la doble capa, ver figura 23.

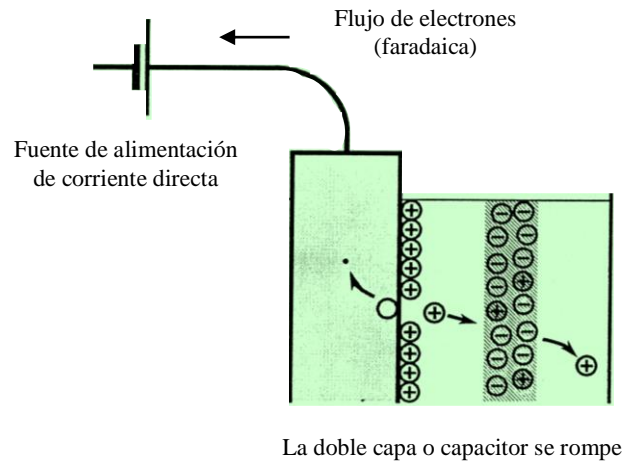


Figura 23. Aplicación de corriente directa CD a la doble capa [87]

A diferencia de los anteriores, durante la medición de la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) se aplica corriente alterna (CA) a través del potencióstato. Se produce una movilidad de la doble capa a la entrada y salida de la corriente determinándose así un comportamiento de carga y descarga de la doble capa, ver figura 24.

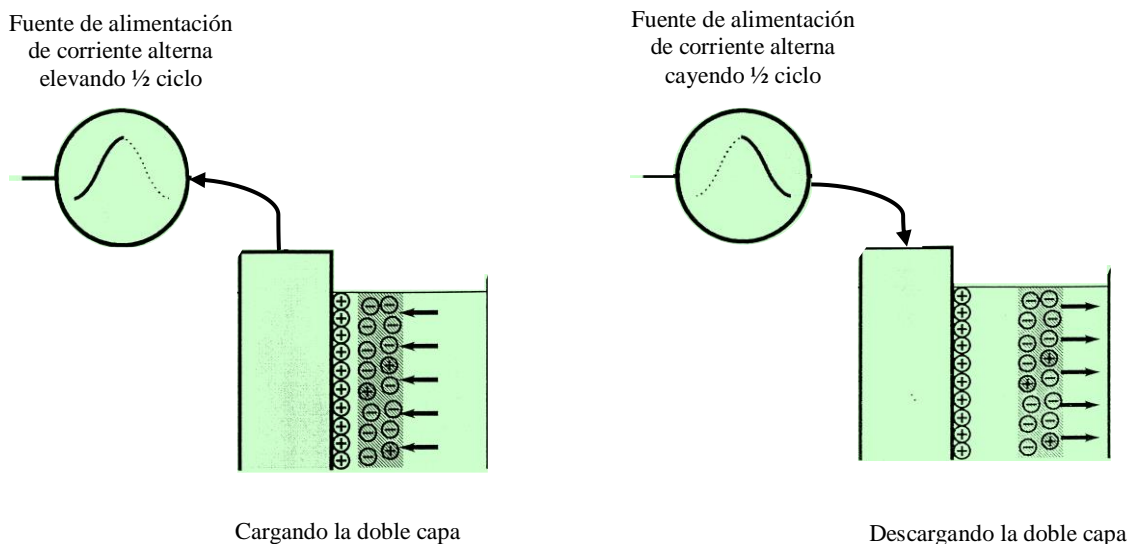


Figura 24. Aplicación de la corriente alterna CA a la doble capa [87]

Cuando se aplica CD la doble capa se comporta como un resistor y cuando se aplica CA ésta se comporta como un capacitor. En CD fluye una corriente neta y se manifiesta las reacciones químicas (corrosión). En la CA no fluye una corriente neta no se manifiesta una

reacción química y no se rompe la doble capa, ver figura 25.

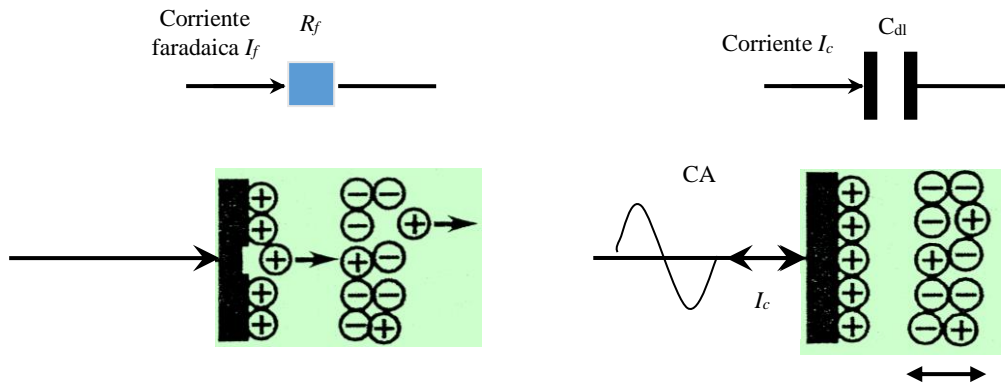


Figura 25. Comportamiento de la doble capa ante la CD y CA [87]

El potencióstato es capaz de proporcionar corriente a diferentes frecuencias que puede ser aplicada al metal. Cuando se aplica bajas frecuencias, C_{dl} es alto, entonces la corriente pasa por el electrolito y se puede medir la resistencia del electrolito, R_e y la resistencia faradaica R_f y el comportamiento es de como si pasara una CD. Cuando se aplica altas frecuencias, C_{dl} es bajo, entonces la corriente pasa por la C_{dl} y el comportamiento es de como si pasara CA, ver figura 26.

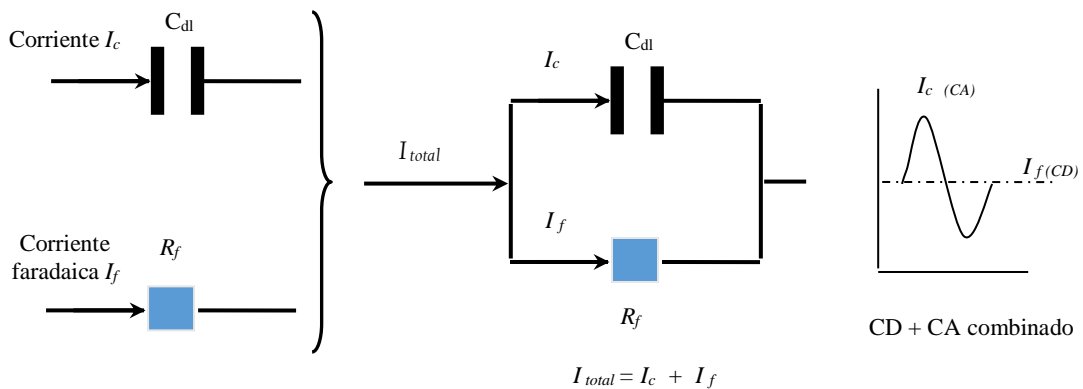


Figura 26. Comportamiento de la doble capa ante bajas y altas frecuencias [87]

6.3.4.3. Isotermas de Langmuir

Una isoterma de adsorción relaciona la concentración del inhibidor en solución a la cantidad de inhibidor absorbido por la superficie. A través de los resultados del ensayo de pérdida de peso y a diferentes temperaturas, éstas se pueden asociar con la isoterma de adsorción de Langmuir, ver figura 27, Frumkin, Hill de Boer, Parsons, Temkin, Flory-Huggins, entre otros; que explican la capacidad de adsorción que tiene un inhibidor sobre la superficie a proteger, ver figura 28.

El uso de isothermas de adsorción en el estudio de la capacidad de inhibición de la corrosión de un inhibidor, es una herramienta muy usada para inferir sobre su mecanismo de inhibición de como las moléculas de un soluto se concentran en una superficie sólida por la acción de fuerzas intermoleculares entre el soluto y el sólido. Estas fuerzas intermoleculares determinan un equilibrio sobre la superficie que se expresan como isothermas de adsorción. La capacidad de adsorción depende de la composición química, temperatura, etc. [37].

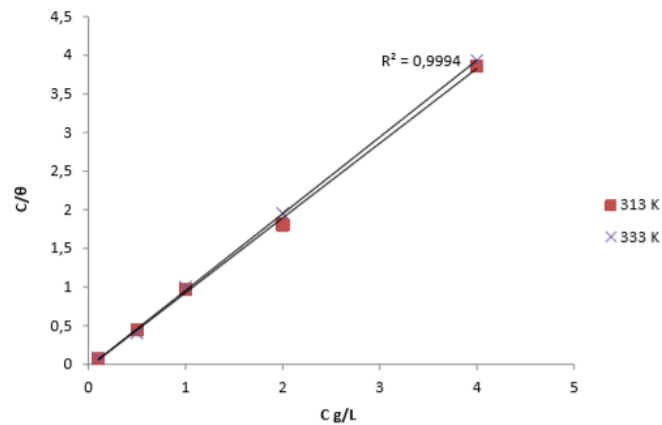


Figura 27. Isotherma de adsorción de extracto metanólico de *Erigeron floribundus* [88]

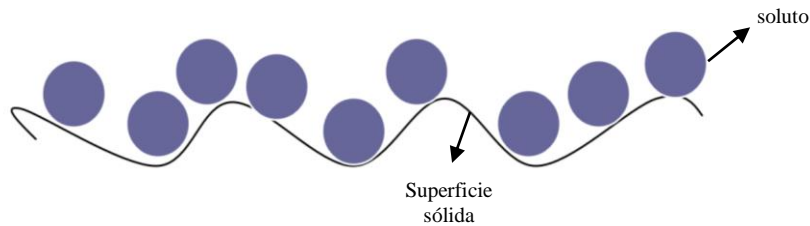


Figura 28. Solutos o inhibidores adsorbidos sobre la superficie sólida [89]

Hay dos tipos de adsorción [89]:

Adsorción física (fisorción), las moléculas se adhieren a través de las fuerzas de van der Waals con una energía ΔH de adsorción de alrededor de 20 kJ/mol, formándose así multicapas, donde el adsorbato conserva su naturaleza, ver figura 29.



Figura 29. Adsorción física [89]

Adsorción química (quimisorción), las moléculas se adhieren a través del enlace químico (atracción de iones opuestos, coordinadas o covalentes) con una energía ΔH alrededor de 200 kJ/mol donde se forman monocapas donde el adsorbato puede perder su naturaleza, ver figura 30.



Figura 30. Adsorción química [89]

En este trabajo se utilizará la isoterma de Langmuir que en la mayoría de los casos de extractos naturales cumple la correlación lineal siguiente:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (\text{ecuación 9})$$

Donde θ es la superficie cubierta, C (g/L) es la concentración de inhibidor y K_{ads} es la constante de equilibrio adsorción-desorción o la constante de unión de la reacción de adsorción. La K_{ads} se obtiene a partir de la intersección, de la línea de regresión lineal de los datos de C y C/θ , en el diagrama de la figura 27.

De acuerdo a Jhon Bockris considera que la isoterma de Langmuir considera el paso fundamental de adsorción, ver figura 31.

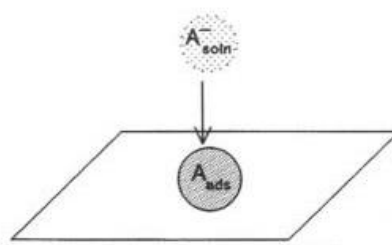


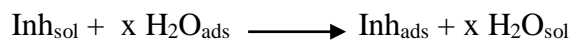
Figura 31. Adsorción fundamental, Bockris

La inhibición de la corrosión de los productos naturales puede atribuirse a sustancias fitoquímicas que contienen alcaloides, carboxilácidos, quetonas, alcoholes, taninos, bases nitrogenadas, carbohidratos, proteínas, flavonoides, pigmentos orgánicos, compuestos fenólicos, aminoácidos y sus productos de hidrólisis ácida.

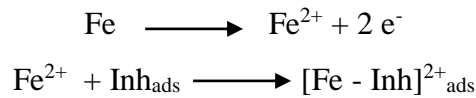
Los extractos de inhibidores naturales como los extractos de hojas, cortezas, semillas, frutas y raíces incluyen mezclas de compuestos orgánicos que tienen átomos de

nitrógeno, azufre y oxígeno en funcionamiento grupos (O-H, C = C, C = O, N-H, C - O), así como enlaces múltiples y anillos aromáticos que actúan como inhibidores en un ambiente corrosivo [90].

El primer paso en el proceso de inhibición es la adsorción de películas sobre la superficie del metal para evitar la corrosión. Los diversos componentes pueden reaccionar con los iones producidos en la superficie de metal corroído como Fe^{2+} en una superficie de acero con poco carbono y producir complejos organometálicos de $[Fe-Inh]$. El proceso de adsorción de un inhibidor ocurre con el reemplazo de una o más moléculas de agua que son pre adsorbidas en la superficie metálica, ver figura 32:



Los subíndices "sol" y "ads" se refieren a la solución y las especies adsorbidas. Luego los inhibidores adsorbidos pueden combinarse con iones Fe^{2+} en la superficie del metal y producir complejos $[Fe-Inh]$, ver figura 33 (ejemplo gráfico de anión Cl^-):



La película formada de estos compuestos depende de su resistencia y su solubilidad en el ambiente corrosivo. Si el complejo no se disuelve, se evita la reacción de corrosión, pero si el complejo es soluble, se produce la disolución o corrosión del metal, que es obvio a baja concentración del inhibidor. En esta situación, la cantidad de superficie protegida de los compuestos del inhibidor no es suficiente para formar una capa protectora sobre la superficie, por lo que se adsorbe y se disuelve rápidamente en un ambiente corrosivo. Al aumentar la concentración, la materia orgánica se vuelve suficiente para establecer el complejo, reducir la solubilidad y producir deseable inhibición de la corrosión [90].

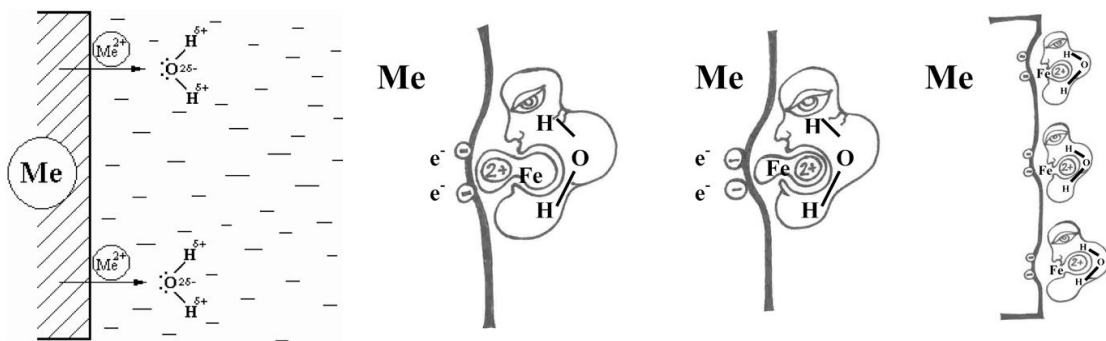


Figura 32. Influencia de las moléculas de H_2O polar sobre los átomos en un cristal del metal (Me). El agua toma cationes ferroso Fe^{2+} (Me^{2+}). e^- denota los electrones. δ^- y $2\delta^+$ son las cargas en los átomos H y O respectivamente del H_2O . El gráfico esta hecho por el artista Vladimir Frenkel [91].

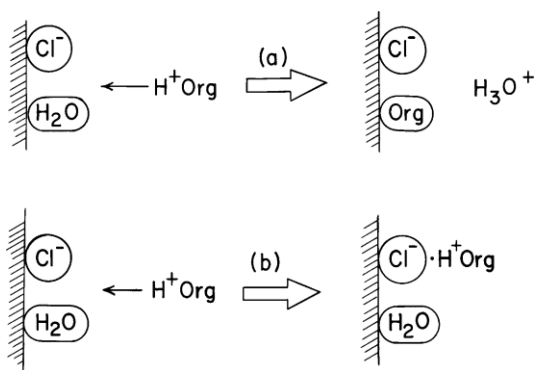


Figura 33. a) Adsorción competitiva y (b) adsorción cooperativa entre un ion cloruro y el inhibidor orgánico. Reproducido con permiso de © NACE International 1974 [92].

6.3.4.4. Espectroscopía Raman

Espectroscopía Raman estudia la luz dispersada en lugar de la absorbida o emitida. Una molécula puede absorber la energía de un fotón que coincide con una diferencia entre los niveles cuánticos. Pero la colisión entre fotón y molécula también puede dispersar el fotón, independientemente de la energía de éste. La mayoría de los fotones dispersados no sufren ningún cambio en su frecuencia y energía, pero una pequeña fracción intercambia energía con la molécula durante la colisión, efecto Raman, ver figura 32 [93].

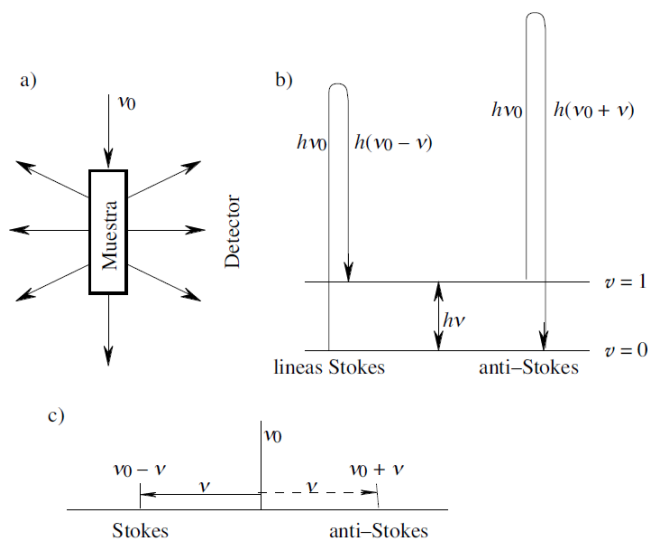


Figura 34. a) Una radiación electromagnética de frecuencia ν_0 se dispersa parcialmente al interactuar con una muestra b) Efecto Raman. La energía de una parte de los fotones dispersados disminuye en $h\nu$ debido a la transferencia de energía a la muestra en forma vibracional (líneas de Stokes). Si los niveles vibracionales excitados están suficientemente poblados, es posible observar también la dispersión de fotones cuya energía ha aumentado en $h\nu$ (líneas de anti-stokes) c) En el detector se observa una banda intensa en ν_0 debida a la luz dispersada sin efecto Raman y otra banda (línea Stokes) mucho mas débil a una frecuencia $\nu_0 - \nu$, donde corresponde a una frecuencia vibracional. A veces es posible observar, aunque mucho más débilmente, la línea anti-Stokes a $\nu_0 + \nu$ [93]

6.3.4.5. Morfología superficial del acero inhibido

Las evidencias físicas de una superficie protegida, se realizará a través del Microscopio Electrónico de Barrido MEB y microscopio óptico, donde se observará directamente la topografía de la película formada.

El aspecto técnico de este microscopio es la interacción de los electrones con la materia y la forma de obtener información tanto estructural como de caracterización de defectos. En muchos sentidos, el microscopio electrónico de barrido ofrece una solución ideal a los problemas que presentan los microscopios ópticos ($\lambda \sim 0.5 \mu\text{m}$) que no pueden obtener resolución atómica ya que la longitud de onda de la radiación incidente es demasiado grande. Con el MEB se pueden obtener electrones acelerados con λ asociada bastante menor de 1 \AA , y por tanto se puede obtener, al menos teóricamente, resolución atómica. Con las lentes adecuadas se puede transformar los electrones difractados en la imagen real. Los electrones en el MEB se generan por efecto termo-iónico en un filamento (cátodo) que es generalmente wolframio, y se mono cromatizan acelerándolos a través de un voltaje en un sistema sometido a vacío. Para un voltaje de 100 kV, la longitud de onda asociada a los electrones es 0.037 \AA (0.01 \AA para 1 MV) [94].

Los electrones secundarios de baja energía ($<50 \text{ eV}$) emitidos de la superficie de la muestra se puede utilizar para dar un tipo de imagen MEB. Para facilitar esta emisión de electrones se metaliza el material recubriéndola de una pequeña capa de un metal conductor como el Au. El haz de e- se puede concentrar en una zona diminuta ($\sim 20 \text{ \AA}$) que puede barrer la superficie del espécimen al ser deflectado por bobinas adecuadas. Los electrones secundarios se detectan por encima del espécimen y la imagen muestra la intensidad de los electrones secundarios emitidos por las diferentes partes de la muestra, ver figura 35 [94].

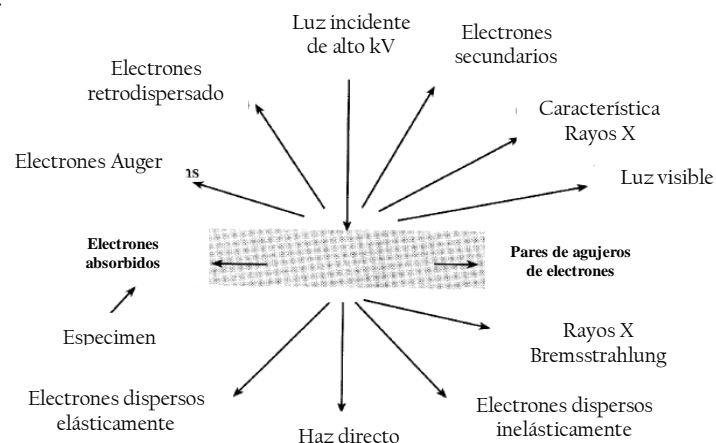


Figura 35. En esta figura se muestra las diferentes respuestas que da un material al ser estimulado con un haz de electrones paralelo. La respuesta a captar los electrones secundarios resulta el MEB [94].

7. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

7.1. Recolección de las hojas y frutos de la *Annona muricata* L. (guanábana)

Las hojas y fruto de la guanábana fueron recolectadas del Vivero “FORTU”, ubicada en el kilómetro 23 de la Panamericana Norte – Lima - Huaral, es uno de los viveros que cuenta con un mayor número de plántones de *Annona muricata* L. (guanábana), alrededor de 70 plántones, motivo por el cual fue el vivero seleccionado para adquirir el material de trabajo. Para recolectar la guanábana se realizaron varios viajes antes, durante y después de la floración del fruto que son en los 4 primeros meses del año, ver figuras 36 y 37 [95,96].



Figura 36. Vivero frutícola FORTU. Recolección del fruto y las hojas de la *Annona muricata* L.



Figura 37. Fruto y hojas recolectadas del vivero FORTU

La verificación de la naturaleza de los plántones se realizó recolectando muestras de las mismas y se solicitó su estudio taxonómico en el Museo de Historia Natural de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, dando como resultado la naturaleza de la planta como *Annona muricata* L. y la toxicidad [43,44] de ella, ver Anexo 1.

7.2. Procesamiento de la *Annona muricata L.*

Las muestras de hojas fueron recolectadas antes de la floración del fruto; mientras que las cáscaras y semillas fueron obtenidas durante la producción del fruto. Las cáscaras y las semillas fueron separadas del fruto por el proceso de pelado y despulpado respectivamente, previamente antes de ser procesados, ver figuras 38 y 39.



Figura 38. Pesado y pelado del fruto de la guanábana



Figura 39. Pesado de la semilla obtenida del fruto de la guanábana

Las muestras pesadas fueron molidas, secadas y almacenadas en bolsas de papel hasta su uso para la extracción.

Las muestras fueron procesadas de la manera siguiente antes de su almacenamiento:

- i) *Secado*: se realizó a temperatura ambiente (20 °C), a la sombra y con corriente de aire, por un periodo de 4 días, de modo tal que no se produzca hongos sobre todo en las semillas y cáscaras, ver figura 40.



Figura 40. Vista del secado de las hojas (a), cáscara y semilla (b) de la guanábana

ii) *Molienda*: se realizó empleando un molino manual hasta alcanzar un tamaño de partícula correspondiente a la Malla 10 (2 mm). Este procedimiento fue realizado con la intención de obtener una mayor área superficial para una mayor y eficiente extracción, ver figura 41.



Figura 41. Proceso de molienda (a) y tamizado (b)

iii) *Almacenamiento*: en bolsas de papel cubiertas de plástico, hasta realización de la extracción, para que no se humedezca nuevamente las hojas, cáscaras y semillas molidas y tamizadas, ver figura 42.



Figura 42. Almacenamiento en un desecador

7.3. Caracterización de las muestras de las diferentes partes de la planta

Las muestras de la planta procesadas fueron caracterizadas de la manera siguiente:

i) *Humedad*: la determinación del contenido de humedad de las hojas, cáscaras y semillas molidas se realizó pesando en un crisol por triplicado 1,0000 g de cada uno de los materiales, colocandose estas en una estufa Ecocell a 105 °C hasta que la variación de masas sea igual a 0,1 mg, ver figura 43.



Figura 43. Determinación del contenido de humedad

ii) *Cenizas*: el contenido de cenizas de las hojas, cáscaras y semillas molidas se realizó en un crisol donde se pesó por triplicado 2,0000 g de hojas, cáscara o semillas, y fueron llevados a una mufla Barnstead Thermolyne donde se elevó la temperatura hasta 350 °C

durante una hora, 550 °C durante la siguiente hora y 700 °C una hora más. Se debe verificar la calcinación de la muestra con la observación de un color blanco de las cenizas. El residuo calcinado contenido en el crisol es pesado nuevamente y por diferencia de pesos se obtiene las cenizas del material, ver figura 44.

Con estas caracterizaciones de las partes de la planta se establece las propiedades de humedad y ceniza de estas, bajo que condiciones llega de la zona de recolección [97].



Figura 44.- Determinación de contenido de cenizas

7.4. Procedimiento experimental de extracción etanólica y acuosa

Los extractos etanólicos (acuosos) que servirán como inhibidor de la corrosión a partir de las hojas, cáscaras y semillas ya molidas de la guanábana se obtuvieron utilizando como solvente el Etanol Absoluto para análisis, EMSURE, 99,9%, Merck, $d = 0,79 \text{ g/ml}$ y agua desionizada ($5 \mu\text{S/cm}$).

7.4.1. Extracción de la masa inhibidora a temperatura ambiente

- 1.- En un vaso de precipitado se pesaron 5, 10 y 15 g de hojas, cáscaras y semilla se realizó la extracción usando 100 mL de etanol (agua) a temperatura ambiente y 2 h de agitación magnética, ver figura 45.



Figura 45. Extracción por agitación

2.- Se realizó la filtración al vacío del extracto usando papel filtro Grado 393, Sartorius edim, ver figura 46.

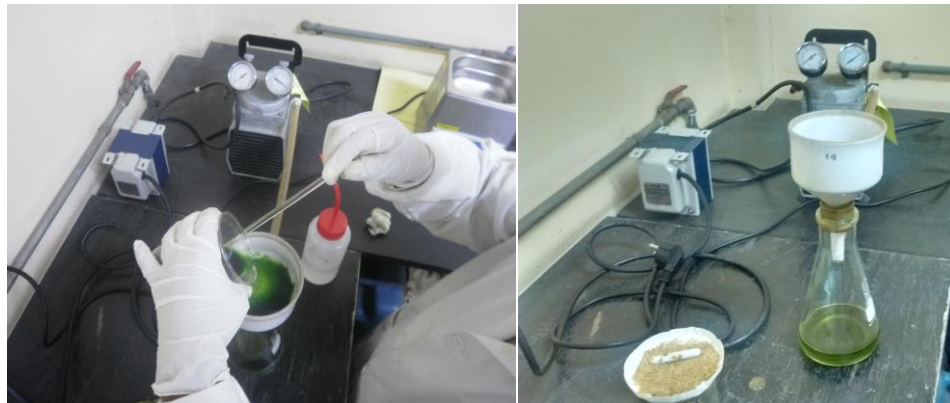


Figura 46. Proceso de filtración

3.- El volumen filtrado se enrasa con etanol (agua) hasta completar 100 mL., ver figura 47.



Figura 47. Enrasado del filtrado a 100 mL

- 4.- El extracto etanólico (acuoso) fue dividido en dos porciones: 80 mL para medición de los sólidos solubles y 20 mL para medición de capacidad inhibidora de la corrosión, ver figura 48 [99].



Figura 48. Extracto 20 mL separado para medición de su propiedad inhibidora.

7.4.2. Extracción de la masa inhibidora a diferentes temperaturas

Para realizar la extracción a diferentes temperaturas de extracción se procede de la siguiente forma:

- 5.- Con el resultado obtenido en el ítem 4 sobre capacidad inhibidora, se procedió a pesar hojas, cáscara o semilla de la *Annona muricata* y 100 mL de etanol (agua) para realizar extracciones a diferentes temperaturas: temperatura ambiente, 40 y 50 ± 1 °C durante 2 h de agitación magnética, ver figura 49.
- 6.- Se realizó el mismo procedimiento indicado en los ítems del 2 al 4.

7.4.3. Extracción de la masa inhibidora a diferentes tiempos de extracción

Cuando se tiene que realizar extracciones a diferentes tiempos de extracción se procede de la siguiente forma:

- 7.- Con el resultado obtenido en el ítem 4 sobre capacidad inhibidora se procedió a pesar hojas, cáscara o semilla de *Annona muricata L.* y se realizó la extracción usando 100 mL de etanol (agua) a diferentes tiempos de extracción: 1 h, 2 h y 6 h, ver figura 49.
- 8.- Se realizó el mismo procedimiento indicado en los ítems del 2 al 4.

En los diferentes procedimientos de extracción se busca determinar la mayor capacidad inhibidora, sobre el acero SAE 1008, a una proporción de masa, temperatura y tiempo de extracción.

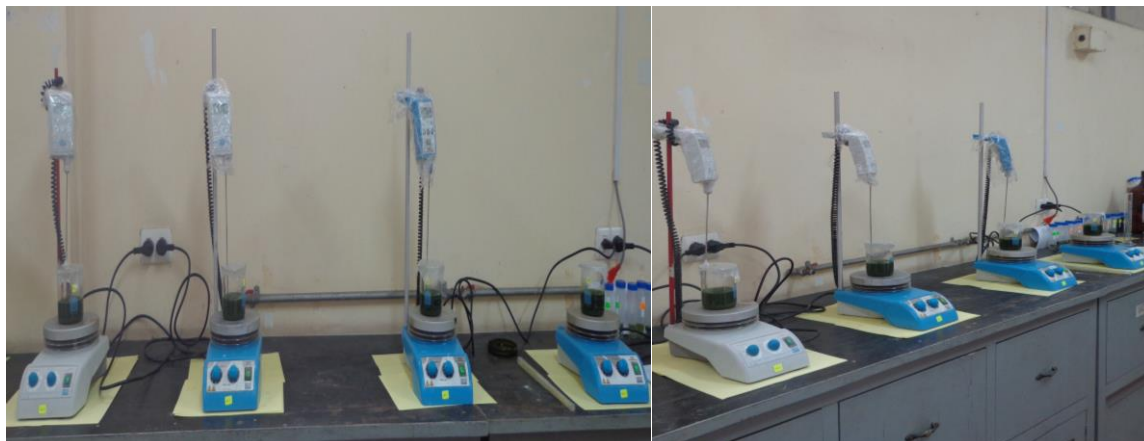


Figura 49. Sistema de agitación para realizar la extracción a diferentes temperaturas y tiempos

7.5. Procedimiento del análisis fisicoquímico y fitoquímico de los extractos etanólico y acuoso

Luego de haber obtenido la extracción etanólica (acuoso) de la *Annona muricata L.* y determinado la capacidad inhibidora de esta se realiza la caracterización del extracto, con la finalidad de estandarizar sus propiedades y sobre todo determinar la presencia de los metabolitos secundarios activos tales como los alcaloides y flavonoides y así establecer la proporción de estas en el material de origen [97,98].

7.5.1. Densidad

Se pesó un picnómetro limpio, seco y vacío de 5 mL; la extracción etanólica o acuoso se adicionó al picnómetro a la temperatura ambiente 21 °C (± 1 °C). Las mediciones se realizaron por triplicado ($d_{\text{etanol}} = 0,79$ g/mL).

7.5.2. pH

La medición se realizó con un pHmetro HI 2211 de Hanna Instruments, se usaron como soluciones de ajuste, soluciones tampón de pH 4,01 y 7,01. Las mediciones se realizaron por triplicado.

7.5.3. Índice de refracción

Se utilizó un refractómetro de la marca Atago. Se colocó aproximadamente 0,3 mL del solvente usado para la obtención del extracto sobre el medidor y se ajusta a cero. Se adiciona 0,3 mL del extracto a analizar y se anota el valor medido. Las mediciones se realizaron por triplicado.

7.5.4. Sólidos solubles

Se midió por triplicado la variación de la masa de 80 mL del extracto contenido en un petri de 100 mL sometido en una estufa Ecocell a 40 ± 1 °C debido a la pérdida de masa de sustancias volátiles por el calentamiento y se pesa luego hasta peso constante 0,1 mg. Para la medición del peso constante se retiró el petri y se coloca en una desecadora hasta que alcance la temperatura ambiente. Las mediciones se realizaron por triplicado, ver figura 50.



Figura 50. Muestras de extractos que ingresan a la estufa para determinar sólidos solubles

7.5.5. Tamizaje fitoquímico

Recientemente, hay muchos estudios realizados sobre *Annonaceae sp.* en sus hojas, corteza, semillas y frutos para sus componentes fitoquímicos. En uno de los estudios, un análisis fitoquímico preliminar reveló la presencia de metabolitos secundarios como taninos, esteroides, glucósidos cardíacos, etc., que estaban presentes en pequeñas cantidades en las hojas de *A. muricata L.* (Pathak et al., 2010).

Otro análisis fitoquímico del extracto de hoja de *A. muricata L.* etanólica reveló la presencia de flavonoides, terpenoides, taninos, glucósidos cardíacos y azúcares reductores. (Kumar et al., 2009).

El examen fitoquímico de las diferentes partes de la planta de *A. muricata L.* también mostró la presencia de flavonoides, terpenoides, azúcar reductora, antraquinona, taninos y glucósidos cardíacos. Los fitoconstituyentes en las hojas de *A. muricata L.* contienen un principio alcaloide llamado 6-hidroxiundulatina y otros alcaloides (Vimala et al., 2012).

En cada estudio hay diferentes hallazgos sobre los componentes fitoquímicos

obtenidos, por lo tanto, no es sorprendente que existan diferencias en los efectos antimicrobianos de las especies de plantas, debido a las propiedades fitoquímicas y las diferencias entre especies. (Pathak et al, 2010).

Para determinar la presencia de componentes activos que tiene los extractos etanolicos o acuosos de la *Annona muricata L.* se realiza un tamizaje fitoquímico mediante los siguientes procedimientos [43, 44]:

Reacción de Mayer: Se agregó 1 mL de HCl 10 % al extracto. Se calentó a 60 °C por 10 min y se agrega el reactivo de Mayer. Se formó un precipitado blanco.

Reacción de Dragendorff: Se agregó 1 mL de HCl 10 % al extracto. Se calentó a 60 °C por 10 min y se agregó el reactivo de Dragendorff. Se formó un precipitado blanco naranja-rojizo.

Reacción de Bouchadart: La adición de solución de yoduro de potasio precipitó los alcaloides en medio ácido. Se agregó 1 mL de HCl 10% al extracto. Se calentó a 60 °C por 10 min y se agregó el reactivo de Bouchadart. Se formó un precipitado marrón.

Reacción de Wagner: El anión triyoduro es el que atrae de manera electrostática al alcaloide protonado. Se agregó 1 mL de HCl 10 % al extracto. Se calentó a 60 °C por 10 min y se agregó el reactivo de Wagner. Se formó un precipitado marrón.

Reacción de Sonneschein: En esta reacción se agregó 1 mL de HCl 10 % al extracto. Se calentó a 60 °C por 10 min y se agregó el reactivo de Sonneschein. Se formó un precipitado anaranjado.

Reacción de Popoff: En esta reacción se agregó 1 mL de HCl 10 % al extracto. Se calentó a 60 °C por 10 min y se agregó una solución saturada de ácido pícrico. Se formaron cristales observables al microscopio.

Identificación de Taninos: Al extracto se añadió 1 gota de FeCl₃ al 1 %. Se observó una coloración marrón indicativo de taninos condensados.

Identificación de fenoles: Al extracto se añadió 5 gotas de FeCl₃ al 1 %. Se observó una coloración marrón indicativo de taninos condensados.

Identificación de saponinas: Se diluyó 1 mL del extracto en 10 mL de agua destilada. Se agitó vigorosamente por 30 segundos y se evaluó la formación de espuma persistente por 1 min. la muestra no formó espuma persistente por más de 1 minuto.

Identificación de lactonas sesquiterpénicas (reacción de Legal): Al extracto se agregó 5 gotas de nitroprusiato de sodio. Se evidenció una coloración rojo oscura.

Identificación de flavonoides (reacción de Shinoda): Al extracto se le agregó de 2 a 3

virutas de magnesio (sólido) y de 2 a 3 gotas de HCl concentrado. Se observó un anillo rosado en la superficie de la solución.

7.5.6. Contenido de fenoles totales

La concentración de fenoles totales se midió por espectrometría UV-Visible, basándose en una reacción colorimétrica de óxido-reducción. El agente oxidante que se utilizó es el reactivo de Folin-Ciocalteu. Se utilizó ácido gálico como estándar para preparar una solución madre de 100 ppm (0,1mg/mL) [43, 44,100]:.

7.5.7. Contenido de alcaloides

Para la extracción de los alcaloides se utilizó 100 mL de extracto etanólico de hojas y se filtró con papel whatman N°2. Se concentró en rotavapor a 60 °C por 5 horas hasta 1/10 de su volumen inicial. Se agregó 15 mL de HCl 10 % y se llevó a baño maría a 60°C por 30 minutos. Tras agitación constante, se enfrió y filtró. El filtrado fue trasvasado a una pera de decantación, se agregó éter de petróleo y se extrajo la parte acuosa (el alcaloide en forma de sal) luego se alcaliniza con Na(OH) 1 N hasta pH=12 y se dejó en reposo por 24 horas. Se extrajo el alcaloide en forma básica con tres porciones de 15 ml de diclorometano en una pera de decantación. Se dejó en reposo por 1 día. Se separó la fase orgánica y se evaporó hasta ¼ del volumen inicial. Se tomó una alícuota de 1 mL para reconstituirlo en medio ácido.

Para la cuantificación volumétrica. Se toma una alícuota de 1 mL y reconstituye con 10mL de ácido acético, 5 mL de ácido fórmico, 3 mL de anhídrido acético, 3 gotas de cristal violeta. Se valora con ácido perclórico 0,01N hasta el punto final que es el cambio de coloración de azul a verde.

7.6. Procedimiento de medición de la capacidad inhibidora del extracto

7.6.1. Acero a proteger

La determinación de la capacidad y eficiencia inhibidora se realizó sobre el acero SAE 1008 cuya composición química es: C 0.04, Si 0.01, Mn 0.18, P 0.018, S 0.007, B 0.0008 y Fe 99.7442.

7.6.2. Procedimiento de medición de la capacidad inhibidora del extracto

Para determinar la capacidad inhibidora de los extractos mencionados sobre el acero SAE 1008 se realizó los ensayos por pérdida de peso y los ensayos electroquímicos.

7.6.2.1. Ensayos gravimétricos (pérdida de masa)

En el ensayo de pérdida de masa, se realizó cortando probetas de acero con dimensiones de 4.0 x 1.0 x 0.2 cm. Las muestras fueron previamente tratadas mecánicamente a través del desbaste superficial con ayuda de lijas que va de grado 80 a 1000 para posteriormente ser desengrasadas usando etanol antes de ser usadas. Las muestras fueron colgadas en la solución de ensayo con la ayuda de un hilo de nylon que pasa por un agujero de sujeción. El volumen de la solución corrosiva para todos los experimentos fue de 50 mL. La solución experimental usada fue HCl 1M en ausencia y presencia de diferentes concentraciones (del 1% al 8%) de los extractos etanólicos y acuosos, ver figura 51.

El procedimiento consistió en anotar la masa inicial de la muestra antes de ser inmersa completamente en la solución de ensayo a temperatura ambiente (21°C) durante una exposición de 2h. Después de transcurrido este tiempo, las muestras fueron retiradas, enjuagadas con agua destilada, secadas completamente y anotado su peso final.

El efecto de la temperatura en la eficiencia de inhibición se realizó tomando en cuenta la concentración óptima o de mayor eficiencia del extracto inhibidor dentro del rango de concentración (1% al 8%). Las muestras de acero fueron expuestas en la solución de ensayo a diferentes condiciones de temperatura: 21°C, 30°C, 40°C y 50°C en un periodo de inmersión de 2h en ausencia y presencia del inhibidor. Para alcanzar las temperaturas de trabajo se usó un baño termostatzado controlado con un control a $\pm 1^\circ\text{C}$.



Figura 51. Equipo de baño termostatzado

7.6.2.2. Ensayos electroquímicos

Para los ensayos electroquímicos de resistencia a la polarización lineal (RPL), pendientes de tafel e impedancia electroquímica, se utilizó un sistema de tres electrodos y

un potenciostato Gamry Reference 600. Como electrodo de trabajo se utilizaron placas de acero al carbono de 5.0 x 2.5 x 0.2 cm que fueron previamente tratadas mecánicamente a través del desbaste superficial sucesivamente usando lijas entre los grados N°80 a N°1000 para posteriormente ser desengrasadas usando etanol, el área de exposición de la muestra metálica fue de 0.7238 cm² usando 50 mL de solución de HCl 1 M que contenía o no extracto etanólico (acuoso) del material de estudio. Como electrodo auxiliar se utilizó platino tipo hoja de 1.0 x 1.0 x 0.01 cm y como electrodo de referencia se usó el electrodo de calomel saturado (CSE). Antes de hacer las medidas electroquímicas se realizó la medida de potencial de circuito abierto del electrodo de trabajo (E_{OCP}), durante 1h en la solución de ensayo.

Los ensayos electroquímicos se realizaron como en el caso del ensayo gravimétrico a diferentes concentraciones de 1%, 2%, 4% y 6%.

En el ensayo de resistencia de polarización lineal RPL se determinó la resistencia a la polarización, R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) del acero en medio ácido en ausencia y presencia de diferentes concentraciones del extracto inhibidor y temperatura. La polarización se aplicó desde un potencial catódico de -20 mV (vs. SCE) hacia un potencial anódico de +20 mV (vs. SCE) respecto al E_{OCP} a una velocidad de barrido 0.5 mVs⁻¹, las mediciones se hicieron por triplicado.

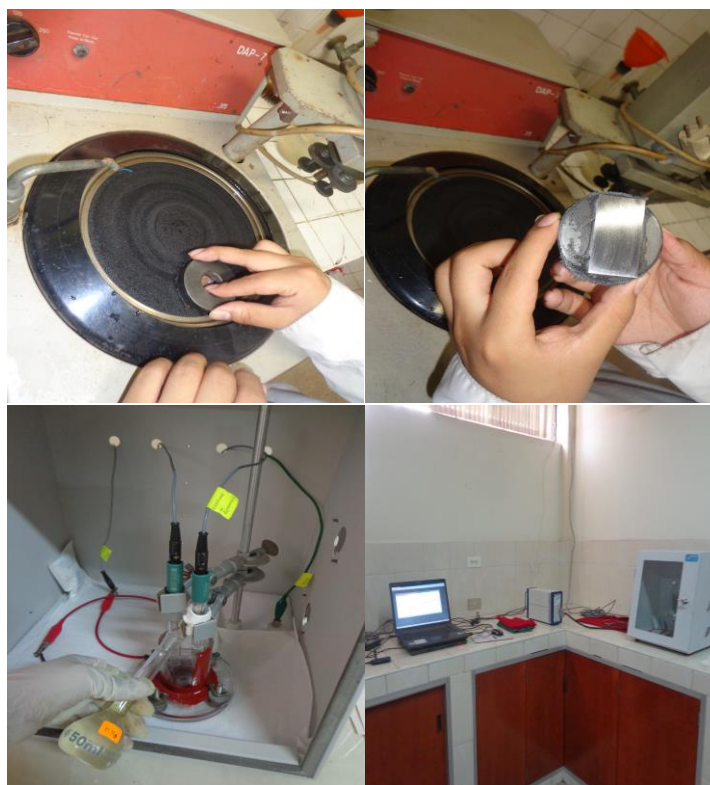


Figura 52. Procedimiento para medir por los métodos electroquímicos. Lijar hasta lija N° 1000, armado del sistema de 3 electrodos y conexión al potenciostato Gamry Reference 600.

El ensayo de pendientes de Tafel se realizó para evaluar el potencial de corrosión (E_{corr}) y las pendientes de Tafel β_a y β_c del acero en medio ácido en ausencia y presencia de diferentes concentraciones del extracto inhibidor, del 1% al 6%. La polarización se aplicó desde un potencial catódico de -200 mV (vs. SCE) hacia un potencial anódico de +200 mV (vs. SCE) respecto al E_{OCP} a una velocidad de barrido $0,5 \text{ mVs}^{-1}$. A partir de las curvas de polarización se determinó: las pendientes de Tafel, potencial de corrosión, E_{corr} y la densidad de corriente de corrosión, I_{corr} , las mediciones se hicieron por triplicado, ver figura 52.

Con la misma muestra de acero 1008 que se utiliza en el ensayo de pendientes de Tafel, se realiza el ensayo por espectroscopia de impedancia electroquímica con un barrido de frecuencia de 0.1 Hz a 10^5 Hz y con un voltaje de corriente alterna de 10 mV [101-102].

7.7. Isotermas de Langmuir

La isoterma de Langmuir que se correlaciona con la naturaleza del extracto de la *Annona Muricata L.* de acuerdo a la ecuación (9):
$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{\text{ads}}} + C$$

Esta correlación se ha evaluado de los datos del ensayo gravimétrico donde la concentración del inhibidor “C” es de 1%, 2%, 4%, 6% y 8% y las temperaturas de 21°C, 30°C, 40°C y 50°C [103-105].

7.8. Espectroscopía Raman

Para realizar la Espectroscopía Raman se usó el equipo de marca Horiba Xplora, que tiene acoplado un microscopio, ver figura 53.

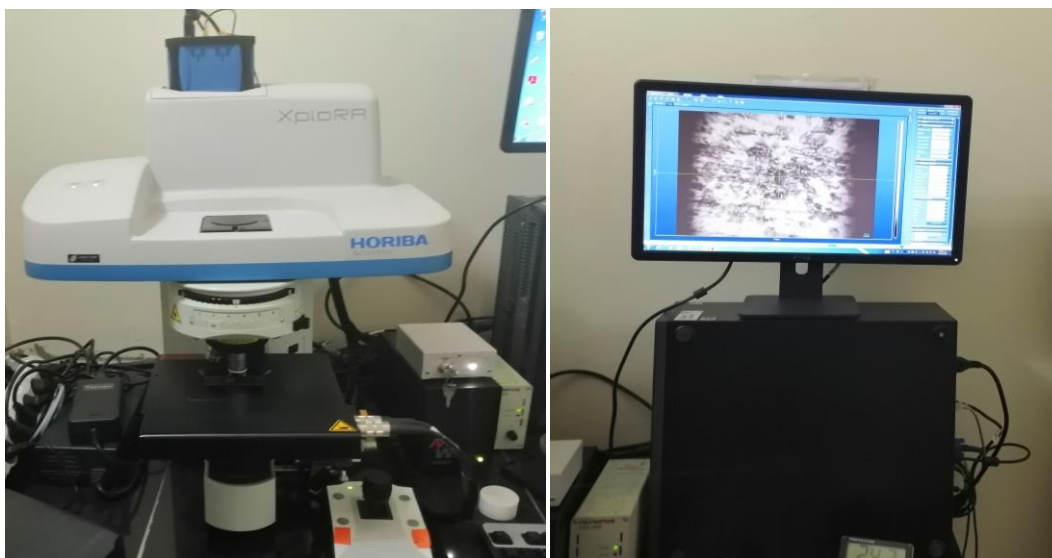


Figura 53. Equipo Raman HORIBA Xplora

En este equipo se realizaron las mediciones de Espectroscopia Raman del acero 1080 inmerso 2h en la solución ácida de HCl 1M, del sólido del inhibidor obtenido mediante la evaporación del etanol (que contenía el inhibidor disuelto) y del inhibidor adherido sobre la superficie del acero después de 2h de inmersión en HCl 1M.

7.9. Morfología superficial del acero inhibido

La realización de las imágenes al microscopio electrónico de barrido MEB y microscopio óptico se tomó las muestras de acero después de su inmersión en la solución acuosa de HCl 1M, durante 2 h, en ausencia y presencia del extracto inhibidor etanólico y acuoso, fueron lavados con agua, secados con etanol y almacenados en desecador hasta su evaluación. La evaluación superficial de las muestras de acero se realizó en un microscopio electrónico de barrido Quanta 250 y microscopio óptico Zeis Axiocam ERc 5s, ver figura 54.



Figura 54. a) Microscopio electrónico de barrido Quanta 250 y b) Microscopio óptico Zeis Axiocam ERc 5s.

8. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

8.1.-Recolección y procesamiento

En la tabla 5 se muestra la masa molida de las hojas, cáscaras y semillas secas de la *Annona muricata L.* (guanábana).

Tabla 5. Masa de cáscaras y semillas a partir del fruto, y hojas de *Annona muricata L.* (Guanábana)

Muestras de estudio	Masa de frutos (kg)	Masa recolectada a partir del fruto (kg)	Masa molida (kg)	Rendimiento (%)
Hojas	---	6,90 ± 0,01	2,20 ± 0,01	31,88 ± 0,64
Cáscaras	23,00 ± 0,01	1,02 ± 0,01	0,90 ± 0,01	3,91 ± 0,08
Semillas	23,00 ± 0,01	0,53 ± 0,01	0,30 ± 0,01	1,30 ± 0,02

En relación a la masa recolectada, los resultados indican que las hojas presentan un rendimiento de ocho y veinticinco veces mayor que la reportada por las cáscaras y semillas, respectivamente.

8.2.- Caracterización de las diferentes partes de la planta

Los resultados muestran un mayor contenido de humedad en las cáscaras en comparación con las hojas y semillas. En relación al contenido de cenizas las hojas muestran un mayor contenido de materia inorgánica comparado con las cáscaras y semillas, ver tabla 6.

Tabla 6. Contenido de Humedad de hojas, cáscaras y semillas de la *Annona muricata L.*

Muestra de estudio	Humedad (%)	Cenizas %
Hojas	7,0919 ± 0,0704	8,43 ± 0,21
Cáscaras	13,5854 ± 0,1058	2,52 ± 0,41
Semillas	7,5236 ± 0,0894	1,20 ± 0,36

8.3.- Caracterización de la capacidad inhibidora de la corrosión de los extractos etanólico y acuoso por método electroquímico a diferentes condiciones de extracción (relación masa/volumen, tiempo y temperaturas)

La obtención de los extractos etanólico y acuoso a partir de las hojas, cáscaras y semillas de la *Annona muricata L.* con la mayor capacidad inhibidora de la corrosión del acero al carbono en una solución de HCl 1 M se realizó mediante los ensayos electroquímicos de resistencia a la polarización (RPL) y pendientes de tafel a diferentes relaciones masa, tiempo y temperatura de extracción. Los ensayos se realizaron por triplicado y con una buena reproducibilidad de la capacidad inhibidora.

8.3.1.- Caracterización de la solución ácida

Los ensayos electroquímicos se realizaron usando 50 mL de una solución de HCl 1 M, $d_{21^{\circ}\text{C}}$ de 1,015 g/ml luego de exponer al acero durante 1 h de inmersión en dicha solución. Los resultados obtenidos del potencial, E_{OCP} (mV_{ESC}), y de la resistencia a la polarización, R_p (Ohm) del acero al carbono en solución ácida y que servirán de comparación o de referencia, fueron de -433,0 mV y 35,78 Ohm, respectivamente, ver figura 55.

8.3.2.- Caracterización de la capacidad inhibidora del extracto etanólico

8.3.2.1.- Extracto etanólico de hojas

Los resultados de los ensayos electroquímicos de los extractos obtenidos manteniendo la temperatura a 21°C y 2h de agitación y cambiando la masa de las hojas sometidas a extracción se muestran en la figura 53 y parámetros principales en la tabla 7.

Tabla 7. Extracción etanólica de hojas: 2 h de extracción a $21 \pm 1^{\circ}\text{C}$

Masa base húmeda (g)	Masa base seca (g)	Masa de sólidos solubles (g)	E_{OCP} (mV)	R_p (Ohm)
5,0009 ± 0,0001	4,6458 ± 0,0041	0,4492 ± 0,0030	-433,2	405,5
10,0006 ± 0,0001	9,2914 ± 0,0082	1,0821 ± 0,0149	-422,5	1089,0
15,0011 ± 0,0001	13,9360 ± 0,0123	1,8573 ± 0,0521	-417,6	262,0

Aplicando la ecuación 4 para la obtención del R_p . De los resultados obtenidos, ver tabla 7, se establece que el extracto etanólico con la mayor capacidad inhibidora de la corrosión se alcanzó utilizando 10 g de hojas a 21 °C y 2 h y que el valor de R_p fue de

1089,0 Ohm y que el valor del E_{ocp} del acero en presencia del extracto inhibidor resultó ser más catódico comparado con el obtenido en ausencia del mismo.

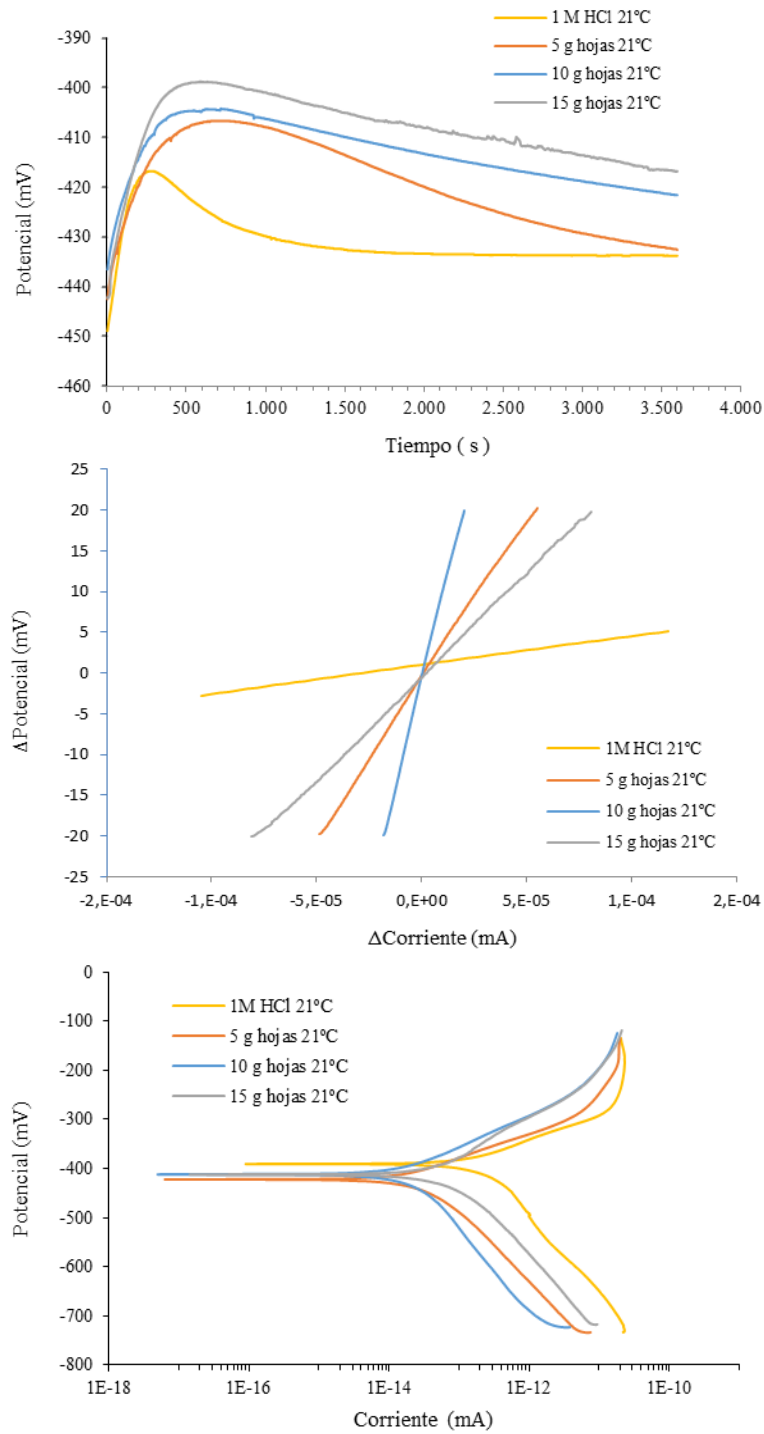


Figura 55. Potencial (E_{OCP}) en el tiempo, RPL y pendientes de Tafel cambiando la masa de extracción a 21 °C y 2 h de extracción

Utilizando una masa de extracción de 10 g de hojas, se realizaron los ensayos electroquímicos a los extractos etanólicos obtenidos modificando el tiempo y temperatura

de extracción; los resultados se muestran en las figuras 56 y 57 y los parámetros correspondientes en las tablas 8 y 9.

Tabla 8. Extracción etanólica 10 g de hojas: 21, 40 y 50 ± 1°C y 2 h de extracción

Temperatura (°C)	Masa base húmeda (g)	Masa base seca (g)	Masa de sólidos solubles (g)	E _{OCP} (mV)	R _p (Ohm)
21	10,0006 ± 0,0001	9,2906 ± 0,0082	1,0821 ± 0,0149	-422,5	1089,0
40	10,0003 ± 0,0001	9,2903 ± 0,0082	1,5280 ± 0,0276	-434,8	746,5
50	9,9998 ± 0,0001	9,2898 ± 0,0082	1,5016 ± 0,0204	-426,2	888,7

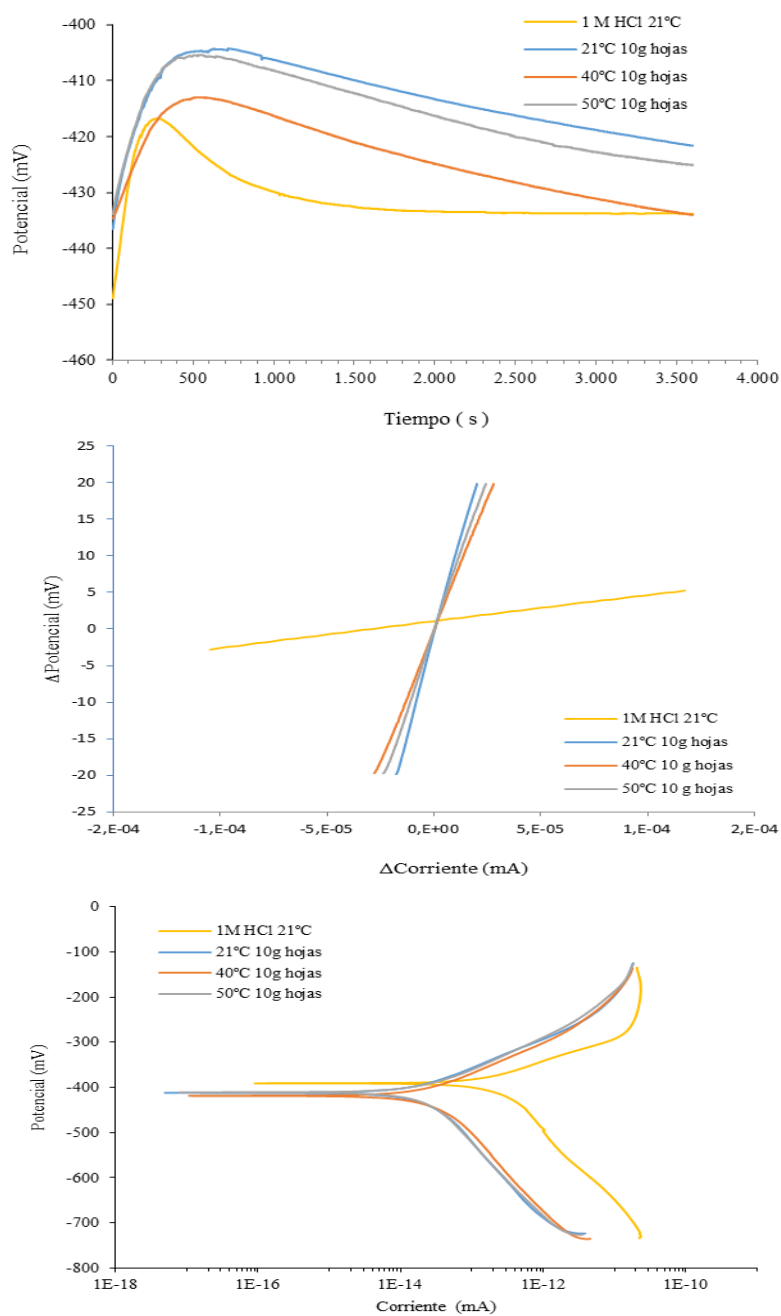


Figura 56. Potencial E_{OCP} en el tiempo, RPL y pendientes de Tafel cambiando la temperatura de extracción a 10 g y 2 h de extracción

Tabla 9. Extracción etanólica de hojas a $21 \pm 1^\circ\text{C}$

Tiempo de extracción (h)	Masa base húmeda (g)	Masa base seca (g)	Masa de sólidos solubles (g)	E_{OCP} (mV)	R_p (Ohm)
1	$10,0006 \pm 0,0001$	$9,2906 \pm 0,0082$	$1,0139 \pm 0,0141$	-421,8	906,7
2	$10,0006 \pm 0,0001$	$9,2906 \pm 0,0082$	$1,0821 \pm 0,0141$	-422,5	1089,0
6	$10,0009 \pm 0,0001$	$9,2908 \pm 0,0082$	$1,1026 \pm 0,0154$	-433,7	710,2

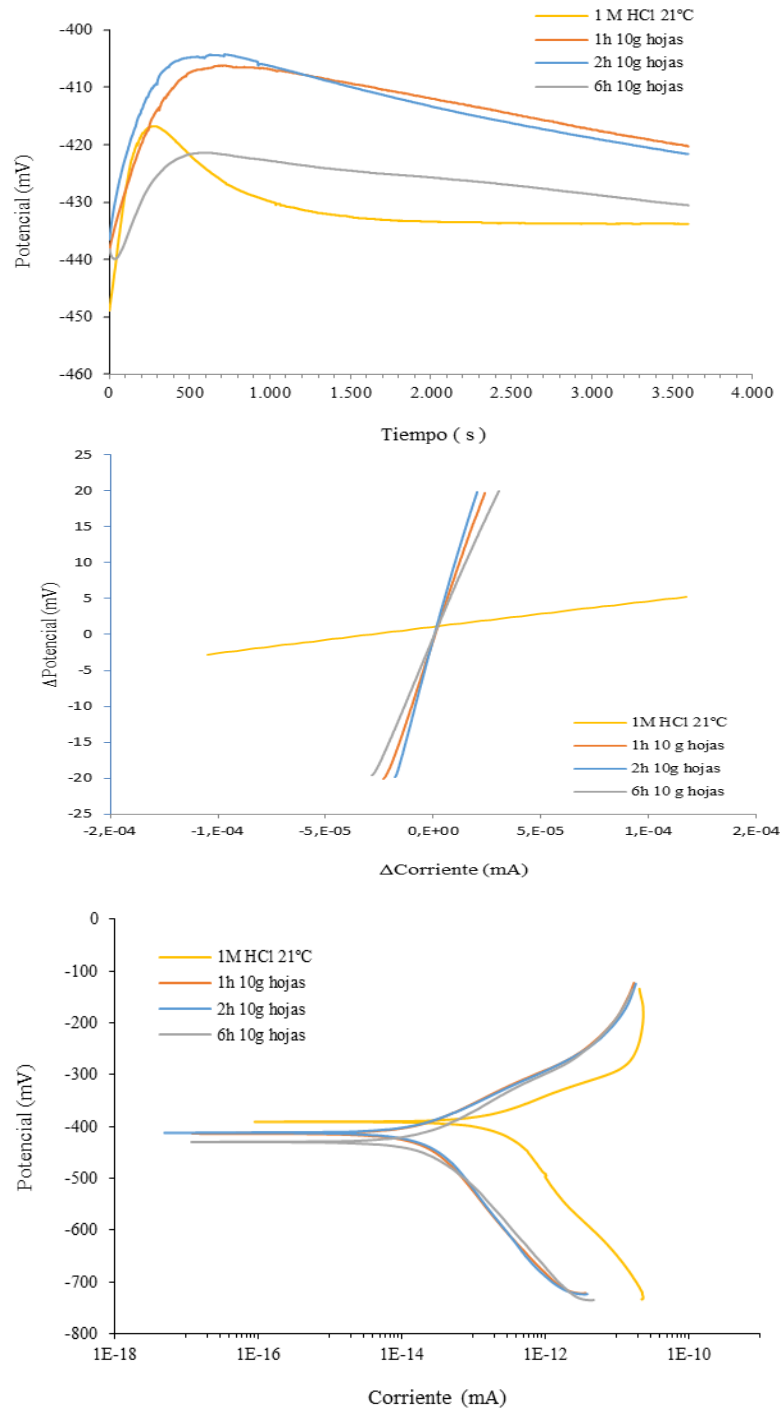


Figura 57. Potencial E_{OCP} en el tiempo, RPL y pendientes de Tafel cambiando el tiempo de extracción y manteniendo masa 10 g y 21°C de extracción

De los parámetros obtenidos en las tablas 7, 8 y 9 se puede establecer que las condiciones de extracción que favorecen la mayor capacidad inhibidora de la corrosión del extracto etanólico, es cuando se obtiene un valor de R_P de 1089 ohm y que las condiciones utilizadas fueron 2 h y 21°C.

La figura 58 que representa los valores de R_P a las diferentes condiciones de obtención de los extractos etanólicos de las hojas de la *Annona muricata L.* permite establecer que un incremento en la masa de sólidos solubles extraídos no necesariamente incrementa el valor de R_P .

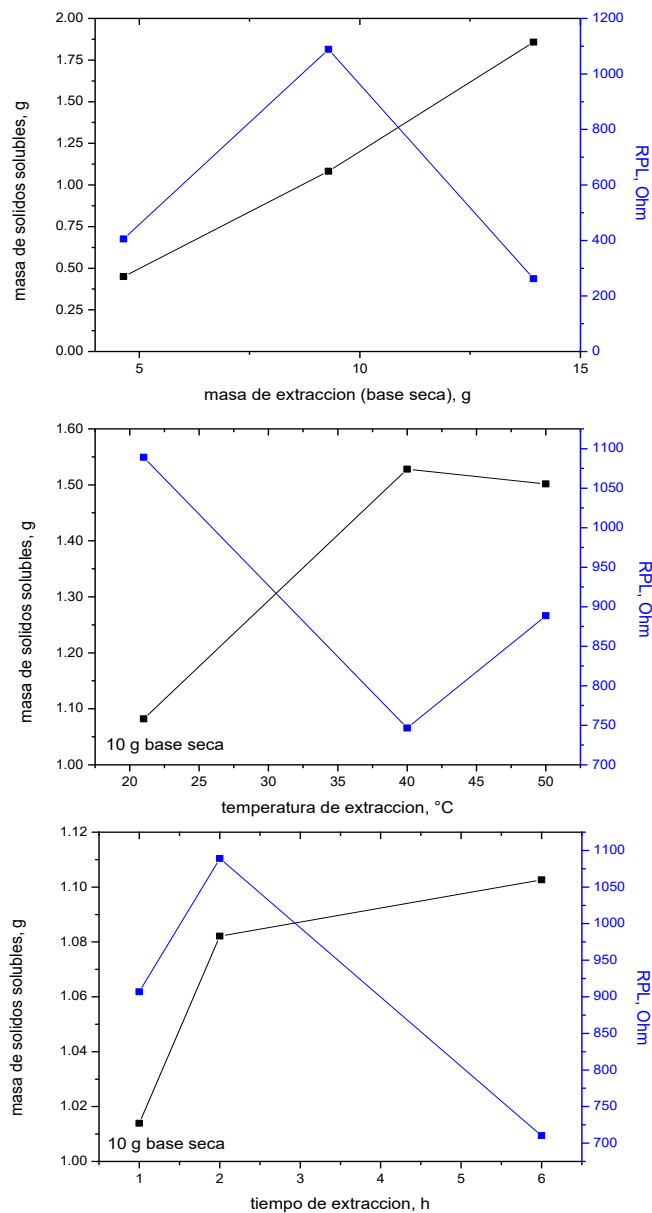


Figura 58. R_P (ohm) de la masa, temperatura y tiempo de la extracción etanólica de hojas de *Annona muricata L.*

La obtención de los extractos etanólicos de cáscaras y semillas se realizó sólo a temperatura de 21°C para poder comparar los valores de R_P obtenidos para las hojas, debido a que mostraron una tendencia a disminuir con el incremento de la temperatura.

8.3.2.2.- Extracto etanólico de cáscaras

En la figura 59 se representa la masa de extracción en la extracción etanólica de la cáscara de la *Annona muricata L.* y en la tabla 10 los parámetros correspondientes, E_{OCP} y R_P . De los resultados obtenidos en la tabla 10 y su representación en la figura 57, se puede establecer que si bien se observa un incremento de R_P con el incremento de la masa de sólidos solubles, este valor no alcanza a superar el valor de 1089,0 Ohm obtenido para las hojas, ver Anexo 3.

Tabla 10. Extracción etanólica de cáscaras: 2 h de extracción a 21 ± 1 °C

Masa base húmeda (g)	Masa base seca (g)	Masa de sólidos solubles (g)	E_{OCP} (mV)	R_P (Ohm)
10,0003 ± 0,0001	8,6403 ± 0,0095	0,8493 ± 0,0100	-427,1	48,63
20,0000 ± 0,0001	17,2800 ± 0,0189	1,5034 ± 0,0238	-413,5	226,5
30,0000 ± 0,0001	25,9200 ± 0,0284	2,1961 ± 0,0546	-420,8	314,8

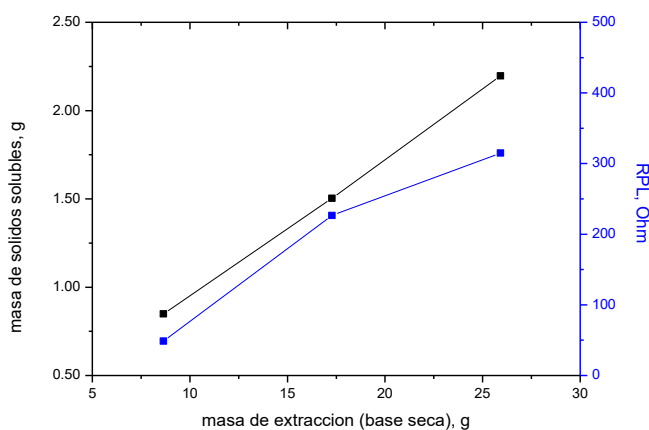


Figura 59. R_P (ohm) de la masa en la extracción etanólica de cáscaras a 21 °C de *Annona muricata L.*

Adicionalmente el bajo rendimiento en la recolección del fruto comparado con el obtenido para las hojas así como la obtención de una consistencia cada vez más viscosa cuando se incrementaron la masa, tiempo y temperatura de extracción de las cáscaras limitaron una mayor extensión en su estudio.

8.3.2.3.- Extracto etanólico de semillas

En la figura 60 se representa la masa en la extracción etanólica de las semillas de la *Annona muricata L.* y en la tabla 11 los parámetros correspondientes, E_{OCP} y R_p . De los resultados obtenidos en la tabla 11 y su representación en la figura 58, se puede establecer que si bien se observa un incremento de R_p con el incremento de la masa de sólidos solubles, este valor supera al valor obtenido para las cáscaras pero no alcanza a superar tanto el valor de 1089,0 Ohm obtenido para las hojas.

Considerando que con un incremento de la masa de semillas se observa también un incremento en la formación de una emulsión y que un incremento de la temperatura disminuye el valor de R_p , ver Anexo 3, solo se realizó la extracción a 21 °C y 2h de extracción.

Tabla 11. Extracción etanólica de semillas: 2 h de extracción a 21 °C

Masa base húmeda (g)	Masa base seca (g)	Masa de sólidos solubles (g)	E_{OCP} (mV)	R_p (Ohm)
5,0009 ± 0,0001	4,6258 ± 0,0042	1,2233 ± 0,0153	-413,5	141,9
10,0015 ± 0,0001	9,2514 ± 0,0083	1,3978 ± 0,0148	-415,6	1172,0
15,0004 ± 0,0001	13,8754 ± 0,0125	2,1581 ± 0,0236	-407,5	456,5

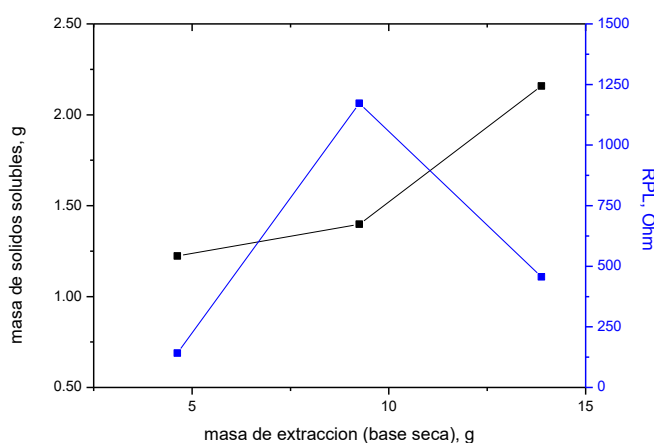


Figura 60. R_p (ohm) de la masa en la extracción etanólica de semillas de la *Annona muricata L.*

El bajo rendimiento en la recolección del fruto comparado con el obtenido para las hojas así como la obtención de una consistencia cada vez más viscosa cuando se incrementaron la masa, tiempo y temperatura de extracción de las cáscaras limitaron una mayor extensión en su estudio.

8.3.3.- Caracterización de la capacidad inhibidora del extracto acuoso

8.3.3.1.- Extracto acuoso de hojas

Los resultados de los ensayos electroquímicos de los extractos obtenidos manteniendo la temperatura a 21 °C y 2 h de agitación y cambiando la masa de las hojas de *Annona muricata L.* sometidas a extracción se muestran en la figura 59 y los parámetros principales en la tabla 12, ver Anexo 3.

Tabla 12. Extracción acuosa de hojas: 2 h de extracción a 21 ± 1 °C

Masa base húmeda (g)	Masa base seca (g)	Masa de sólidos solubles (g)	E _{OCP} (mV)	R _P (Ohm)
1,0004 ± 0,0001	0,9294 ± 0,0009	0,1857 ± 0,0015	-417,8	65,9
5,0006 ± 0,0001	4,6456 ± 0,0041	0,6793 ± 0,0052	-412,9	152,4
10,0006 ± 0,0001	9,2906 ± 0,0082	0,7905 ± 0,0079	-420,1	381,0

De los resultados obtenidos en la tabla 12, se establece que el extracto acuoso que utilizó 10g de hojas a 21 °C y 2 h de extracción alcanzó la mayor capacidad inhibidora de la corrosión, un valor de R_P 381,0 Ohm y que el valor del E_{OCP} del acero en presencia del extracto inhibidor acuoso resultó ser más catódico comparado con el obtenido en ausencia del mismo. El estudio utilizando una masa de hojas a más de 10g no se realizó porque requería una mayor adición de agua para homogenizar la extracción y por tanto una mayor velocidad de agitación, superior a 1500 rpm lo que hacía ya evidenciar una desventaja adicional frente a los extractos etanólicos.

Utilizando una masa de extracción de 10g de hojas, se realizaron los ensayos electroquímicos a los extractos acuosos obtenidos modificando el tiempo y temperatura de extracción; los resultados se muestran en el Anexo 3 y los parámetros correspondientes en las tablas 13 y 14.

Tabla 13. Extracción acuosa de hojas: 21, 40 y 50 ± 1 °C y 2 h de extracción

Temperatura (°C)	Masa base húmeda (g)	Masa base seca (g)	Masa de sólidos solubles (g)	E _{OCP} (mV)	R _P (Ohm)
21	10,0006 ± 0,0001	9,2906 ± 0,0082	0,7900 ± 0,0079	-420,1	381,0
40	10,0006 ± 0,0001	9,2906 ± 0,0082	0,9844 ± 0,0092	-421,7	595,1
50	10,0016 ± 0,0001	9,2906 ± 0,0082	0,9907 ± 0,0098	-424,3	647,4

Tabla 14. Extracción acuosa de hojas a 50 ± 1 °C

Tiempo de extracción (h)	Masa base húmeda (g)	Masa base seca (g)	Masa de sólidos solubles (g)	E _{OCP} (mV)	R _P (Ohm)
1	10,0018 ± 0,0001	9,2917 ± 0,0082	0,9800 ± 0,0023	-423,0	135,0
2	10,0016 ± 0,0001	9,2915 ± 0,0082	0,9907 ± 0,0098	-424,3	647,4
6	10,0020 ± 0,0001	9,2919 ± 0,0082	1,3096 ± 0,0207	-415,3	178,8

De los parámetros obtenidos en las tablas 13 y 14 se puede establecer que las condiciones de extracción que favorecen la mayor capacidad inhibidora de la corrosión del extracto acuoso se alcanza obteniendo un valor de R_P de 647,4 Ohm a 2 h y 50°C.

La figura 61 que representa los valores de R_P a las diferentes condiciones de obtención de los extractos etanólicos de las hojas de la *Annona muricata L.* permite establecer que un incremento en la masa de sólidos solubles extraídos incrementa el valor de R_P.

La obtención de los extractos acuosos de cáscaras y semillas se realizó sólo a temperatura de 21°C para poder comparar los valores de R_P obtenidos para las hojas, debido a que mostraron una tendencia a disminuir con el incremento de la temperatura, ver Anexo 3.

8.3.3.2.- Extracto acuoso de cáscaras

En la figura 62 se representa la masa de extracción de la cáscara de la *Annona muricata L.* y en la tabla 15 los parámetros correspondientes, E_{OCP} y R_P, ver Anexo 3. De los resultados obtenidos en la tabla 15 y su representación en la figura 60, se puede establecer que, si bien se observa un incremento de R_P con el incremento de la masa de sólidos solubles, este valor no alcanza a superar el valor de 647,4 Ohm obtenido para las hojas. Asimismo, cabe señalar que si bien se observa que existe un aumento en la masa de sólidos solubles, no se realizaron pruebas con un mayor aumento de masa, temperatura y tiempo de extracción debido a que cada vez el extracto adquiriría una consistencia cada vez más viscosa.

Tabla 15. Extracción acuosa de cáscaras 2 h de extracción 21 ± 1 °C

Masa base húmeda (g)	Masa base seca (g)	Masa de sólidos solubles (g)	E _{OCP} (mV)	R _P (Ohm)
5,0018 ± 0,0001	4,3216 ± 0,0048	0,7045 ± 0,0071	-434,0	55,3
10,0014 ± 0,0001	8,6412 ± 0,0095	2,3186 ± 0,0703	-410,1	119,0
15,0015 ± 0,0001	12,9613 ± 0,0142	3,355	-408,5	125,1

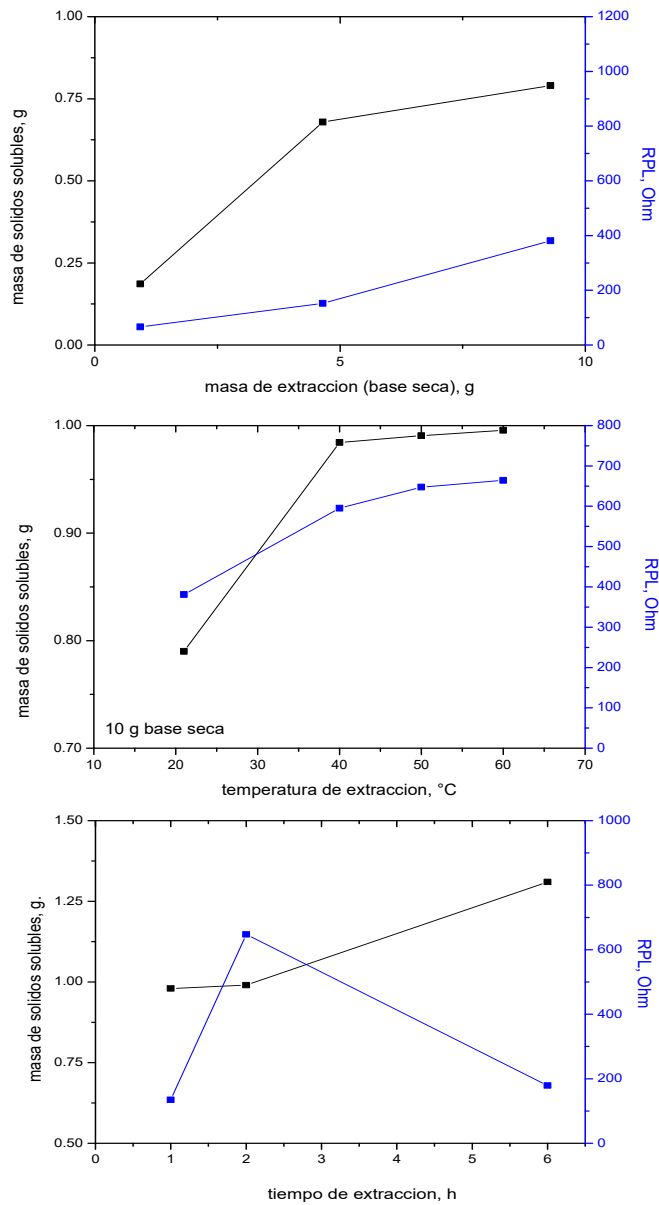


Figura 61. R_P (ohm) de la masa, temperatura y tiempo de la extracción de la extracción acuosa de hojas de *Annona muricata L.*

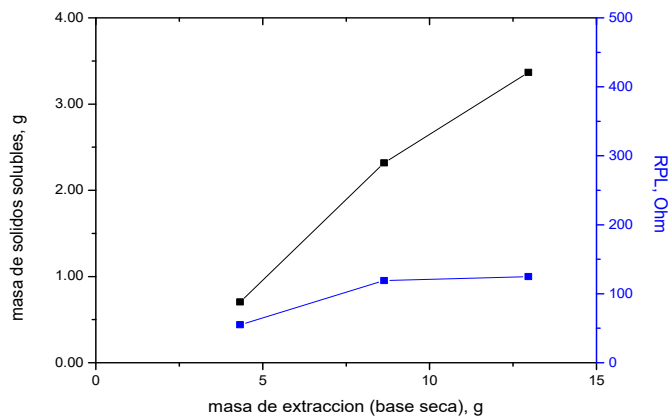


Figura 62. R_P (ohm) de la masa en la extracción acuosa de cáscaras de *Annona muricata L.*

8.3.3.3.- Extracto acuoso de semillas

En la figura 63 se representa la masa en la extracción acuosa de las semillas de la *Annona muricata L.* y en la tabla 16 los parámetros correspondientes, E_{OCP} y R_p . De los resultados obtenidos en la tabla 16 y su representación en la figura 63, se puede establecer que con un incremento de la masa de sólidos solubles extraídos favorece un incremento de R_p y que este valor supera el valor obtenido para los extractos acuosos de las cáscaras y hojas. Sin embargo, considerando que con un incremento de la masa de semillas se observa también un incremento en la formación de una emulsión en el extracto y que un incremento de la temperatura disminuye el valor de R_p , ver Anexo 3, y que probablemente la formación de esta emulsión sea la que produzca una mayor resistencia del extracto apantallando la verdadera medición; solo se realizó la extracción a 21 °C y 2h de extracción.

En la figura 63 se muestra la representa final de la masa de extracción acuosa de las cáscaras de la *Annona muricata L.*

Tabla 16. Extracción acuosa de semillas 2 h de extracción a 21 °C

Masa base húmeda (g)	Masa base seca (g)	Masa de sólidos solubles (g)	E_{OCP} (mV)	R_p (Ohm)
1,0010 ± 0,0001	0,9259 ± 0,0009	0,0806 ± 0,0076	-408,0	299,7
5,0020 ± 0,0001	4,6269 ± 0,0042	0,4164 ± 0,0044	-435,1	960,0
10,0018 ± 0,0001	9,2517 ± 0,0083	0,7906 ± 0,0098	-427,4	1281,0

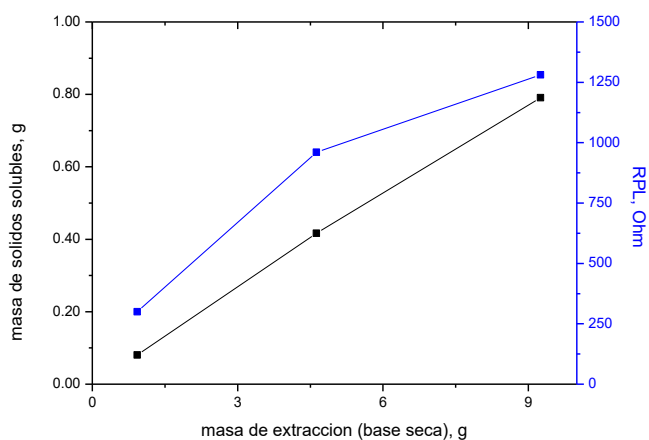


Figura 63. R_p (ohm) de la masa en la extracción acuosa de semillas de *Annona muricata L.*

8.4. Caracterización fisicoquímica y fitoquímica de los extractos etanólico y acuoso

En las tablas 17 y 18 se muestran los resultados experimentales de la medición de la densidad, índice de refracción y pH como parámetros de la caracterización fisicoquímica.

Los resultados obtenidos de estos parámetros muestran que existen diferencias notables frente a los reportados para los solventes etanol y agua, es decir, 0,79 y 1 g/mL, y el índice 1,361 y 1,33, respectivamente, reportando los extractos etanólicos y acuosos mayores valores en dichas propiedades. En relación al pH, los extractos etanólicos y acuosos resultaron ligeramente ácidos .

Tabla 17. Densidad, pH e índice de refracción de extractos etanólicos y acuosos de hojas, cáscaras y semillas de *Annona muricata L.*

Material de estudio		Densidad (g/mL)	pH	Índice de refracción
Extracto Etanólico ($\rho=0,79$ g/mL) (1,35 IR etanol)	Hojas	$0,8054 \pm 0.0001$	$5,51 \pm 0,02$	$1,3649 \pm 0,0001$
	Cáscaras	$0,8107 \pm 0.0001$	$4,69 \pm 0,01$	$1,3663 \pm 0,0001$
	Semillas	$0,8107 \pm 0.0001$	$6,29 \pm 0,02$	$1,3633 \pm 0,0001$
Extracto acuoso ($\rho=1,00$ g/mL) (1,33 IR agua)	Hojas	$1,0112 \pm 0.0003$	$6,00 \pm 0,02$	$1,3351 \pm 0,0003$
	Cáscaras	$1,0179 \pm 0.0002$	$4,37 \pm 0,02$	$1,3369 \pm 0,0002$
	Semillas	$1,0061 \pm 0.0002$	$6,77 \pm 0,02$	$1,3330 \pm 0,0002$

En la tabla 18 se reportan los sólidos solubles obtenidos de los extractos seleccionados. A partir de dichos resultados, se puede establecer que tanto en el etanol como el agua han producido la extracción de metabolitos a partir de las hojas, cáscaras y semillas de la *Annona muricata L.* [43,44,100] y que el contenido de sólidos de los extractos etanólico y acuoso de las cáscaras tienen mayor contenido de sólidos comparado con las hojas y semillas, lo cual se puede relacionar con el mayor índice de refracción reportado por dichos extractos.

Los resultados del tamizaje fitoquímico de los extractos etanólicos y acuosos muestran la presencia de fenoles, alcaloides, taninos y flavonoides. En menor grado o casi nula se evidencia de la presencia de lactonas sesquiterpénicas y saponinas, ver tabla 19. De los resultados obtenidos y de los reportados por extractos de otras plantas con propiedades inhibitoras de la corrosión se puede establecer que los extractos etanólico y acuoso en

estudio, también muestran la presencia de metabolitos con propiedades inhibitoras de la corrosión [95-98].

Tabla 18. *Sólidos solubles de extractos etanólicos y acuosos de hojas, cáscaras y semillas de Annona muricata L.*

Material de estudio		Sólidos solubles (g)	Material de estudio		Sólidos solubles (g)
Extracto Etanólico	Hojas	1,0821 ± 0,0149	Extracto acuoso	Hojas	0,9907 ± 0,0098
	Cáscaras	2,1961 ± 0,0546		Cáscaras	2,3186 ± 0,0703
	Semillas	1,2233 ± 0,0153		Semillas	0,0806 ± 0,0076

Tabla 19. *Tamizaje fitoquímico de extractos etanólico y acuoso de hojas, cáscaras y semillas de la Annona muricata L.*

Ensayo	Extracto etanólico			Extracto acuoso		
	Hojas	Cáscaras	Semillas	Hojas	Cáscaras	Semillas
Alcaloides						
Reacción de Mayer	+	+	+	+	+	+
Reacción de Dragendorff	++	++	+++	++	+	+++
Reacción de Bouchardat	++	+	+	+	-	++
Reacción de Wagner	+	+	++	+	+	+
Reacción de Sonneschein	++	+	++	+	-	+
Reacción de Popoff	+	+	++	-	-	+++
Taninos						
	++	+++	+++	++	+	-
Fenoles						
	++	+++	+++	+++	+	+
Saponinas						
	-	-	-	-	+	+
Lactonas sesquiterpénicas						
	++	+	++	+	+++	+
Flavonoides						
	++	+++	+++	+++	++	-

(-) no se observa presencia del Metabolito,
 (+) baja evidencia,
 (++) evidencia,
 (+++) alta evidencia.

En general, de los resultados obtenidos por los extractos etanólicos y acuosos de las hojas, cáscaras y semillas de la *Annona muricata L.* se puede establecer que el mayor contenido de sólidos disueltos favorece el incremento de la resistencia a la polarización, R_p , que está asociada a una mayor protección contra la corrosión del acero en medio ácido. Los ensayos electroquímicos de pendientes de tafel confirman dicha protección a través del desplazamiento hacia la izquierda de la curva de polarización que determina que la densidad de corrosión de corrosión, I_{corr} en presencia del extracto inhibidor sea menor que el I_{corr} obtenido en ausencia del mismo.

Los resultados obtenidos por el tamizaje fitoquímico de los extractos etanólicos y acuosos seleccionados confirmaron el comportamiento de los extractos etanólicos y acuosos obtenidos mediante los ensayos electroquímicos y que guardan relación con la presencia de metabolitos secundarios, tales como fenoles, alcaloides, flavonoides, taninos, entre otros, ver tabla 19.

8.5. Contenido de fenoles totales y alcaloides

Adicionalmente se determinó el contenido de sólidos de algunos componentes de los metabolitos secundarios que confirman la presencia de los fenoles y alcaloides en los extractos etanólicos y acuosos de las hojas, cáscaras y semillas de la *Annona muricata L.*, ver tabla 20, que muestran con el resto de metabolitos determinados en el tamizaje que producen un sinergismo que determina la capacidad inhibidora de los extractos [100].

Tabla 20. Contenido de fenoles totales y alcaloides de extractos etanólicos de hojas, cáscaras y semillas y extracto acuoso de hojas de *Annona muricata L.*

	EXTRACTO ETANÓLICO		
	Hojas	Cáscara	Semillas
Fenoles totales ($\mu\text{g EAG/mL}$)	582,9918 \pm 3,3593	737,7049 \pm 5,1229	660,0068 \pm 6,4462
Alcaloides (% de lupanina)	3,6710 \pm 0,0160	2,0530 \pm 0,0380	0,7149 \pm 0,0627
	EXTRACTO ACUOSO		
Fenoles totales ($\mu\text{g EAG/mL}$)	523,3435 \pm 8,1582	390,0120 \pm 5,3212	244,0301 \pm 6,4310
Alcaloides (% de lupanina)	1,5212 \pm 0,0748	0,1502 \pm 0,0020	0,1802 \pm 0,0010

8.6.- Evaluación de la eficiencia inhibidora de los extractos etanólico y acuoso de las hojas, cáscaras y semillas por los métodos gravimétrico, isothermas de Langmuir y electroquímico a diferentes concentraciones y temperaturas en HCl 1M

8.6.1.- Ensayos gravimétricos a diferentes concentraciones y temperaturas

En la tabla 21 se muestran los resultados obtenidos en los ensayos gravimétricos a temperaturas comprendidas entre 21°C y 50°C. La velocidad de corrosión, C_R , del acero 1008 en solución de HCl 1M se determinó usando la ecuación 1. Los resultados obtenidos muestran que la velocidad de corrosión aumenta significativamente con el incremento de la temperatura, alcanzando a 50°C una velocidad de corrosión aproximadamente 7 veces mayor que la evidenciada a 21°C.

Tabla 21. Velocidad de corrosión C_R del acero 1008 en HCl 1M a diferentes condiciones de temperatura obtenido por el método de pérdida de masa

Temperatura (°C)	Velocidad de corrosión, C_R (g·cm ⁻² ·d ⁻¹)
21	0,0189
30	0,0386
40	0,0822
50	0,1275

La eficiencia de inhibición de los extractos etanólico y acuoso de las hojas, cáscaras y semillas de la *Annona muricata L.* a temperaturas comprendidas entre 21°C y 50°C y concentración entre 1% al 8% v/v se determinó usando la ecuación 2, los resultados se reportan en las tablas del 22 al 24 y se representan en las figuras 64 al 69.

La figura 64a, muestra que la presencia del extracto inhibidor reduce la velocidad de corrosión del acero en HCl 1M que en ausencia del mismo. Con relación al incremento de la temperatura, se puede establecer que para concentraciones del extracto inhibidor entre 4% y 8% v/v la velocidad de corrosión se reduce más significativamente que las concentraciones de 1% y 2%, lo cual está asociado a una mayor superficie cubierta del inhibidor que protege la superficie del metal. En relación a la eficiencia del inhibidor, se puede establecer que un incremento en la concentración del inhibidor favorece la eficiencia de inhibición cuando la temperatura no excede los 40°C y la que mayor eficiencia de inhibición es cuando la concentración es de 6% v/v en todas las temperaturas, ver figura 64b. Asimismo, se puede establecer que a partir de una concentración 4% v/v la eficiencia de inhibición no se

incrementa significativamente con el incremento de la temperatura. La figura 64c, muestra que a partir de una concentración del 6% v/v la eficiencia decrece en las temperaturas de 21°C a 50°C. Por tanto, la mayor eficiencia de inhibición de la corrosión del acero en HCl 1M se presentó cuando la concentración del extracto etanólico de hojas fue del 6% v/v para temperaturas comprendidas entre 21°C y 50°C.

Tabla 22. *Velocidad de corrosión, eficiencia y superficie cubierta del extracto etanólico y acuoso de hojas a diferentes concentraciones y temperatura*

Extracto etanólico de hojas				Extracto acuoso de hojas			
T(°C)	Velocidad de corrosión, C_R ($g \cdot cm^{-2} \cdot d^{-1}$)	Eficiencia de inhibición, η (%)	Superficie cubierta Θ	Velocidad de corrosión, C_R ($g \cdot cm^{-2} \cdot d^{-1}$)	Eficiencia de inhibición, η (%)	Superficie cubierta Θ	
1%	21	0,0051	73,02	0,7302	0,0059	68,78	0,6878
	30	0,0112	70,86	0,7086	0,0090	76,68	0,7668
	40	0,0260	68,37	0,6837	0,0191	76,76	0,7676
	50	0,0810	36,47	0,3647	0,0656	48,55	0,4855
2%	21	0,0023	87,83	0,8783	0,0039	79,37	0,7937
	30	0,0052	86,53	0,8653	0,0054	86,01	0,8601
	40	0,0178	78,35	0,7835	0,0127	84,55	0,8455
	50	0,0361	71,69	0,7169	0,0294	76,94	0,7694
4%	21	0,0018	90,48	0,9048	0,0027	85,71	0,8571
	30	0,0027	93,01	0,9301	0,0032	91,71	0,9171
	40	0,0050	93,92	0,9392	0,0070	91,48	0,9148
	50	0,0113	91,14	0,9114	0,0120	90,59	0,9059
6%	21	0,0015	92,06	0,9206	0,0026	86,07	0,8607
	30	0,0016	95,85	0,9585	0,0029	92,41	0,9241
	40	0,0037	95,50	0,9550	0,0060	92,73	0,9273
	50	0,0094	92,63	0,9263	0,0098	92,31	0,9231
8%	21	0,0021	88,89	0,8889	0,0033	82,53	0,8253
	30	0,0027	93,01	0,9301	0,0034	91,08	0,9108
	40	0,0049	94,04	0,9404	0,0062	92,45	0,9245
	50	0,0098	92,31	0,9231	0,0102	92,01	0,9201

En relación con la velocidad de corrosión y la eficiencia de inhibición que produce la presencia del extracto acuoso de las hojas a diferentes concentraciones y temperaturas, las cuales están representadas en la figura 65; se puede establecer un comportamiento similar al manifestado por el extracto etanólico de hojas. Por tanto, la mayor eficiencia de inhibición de la corrosión del acero en HCl 1M presentada por el extracto acuoso de hojas se alcanzó cuando la concentración del extracto acuoso fue del 6% v/v para temperaturas comprendidas entre 21°C y 50°C.

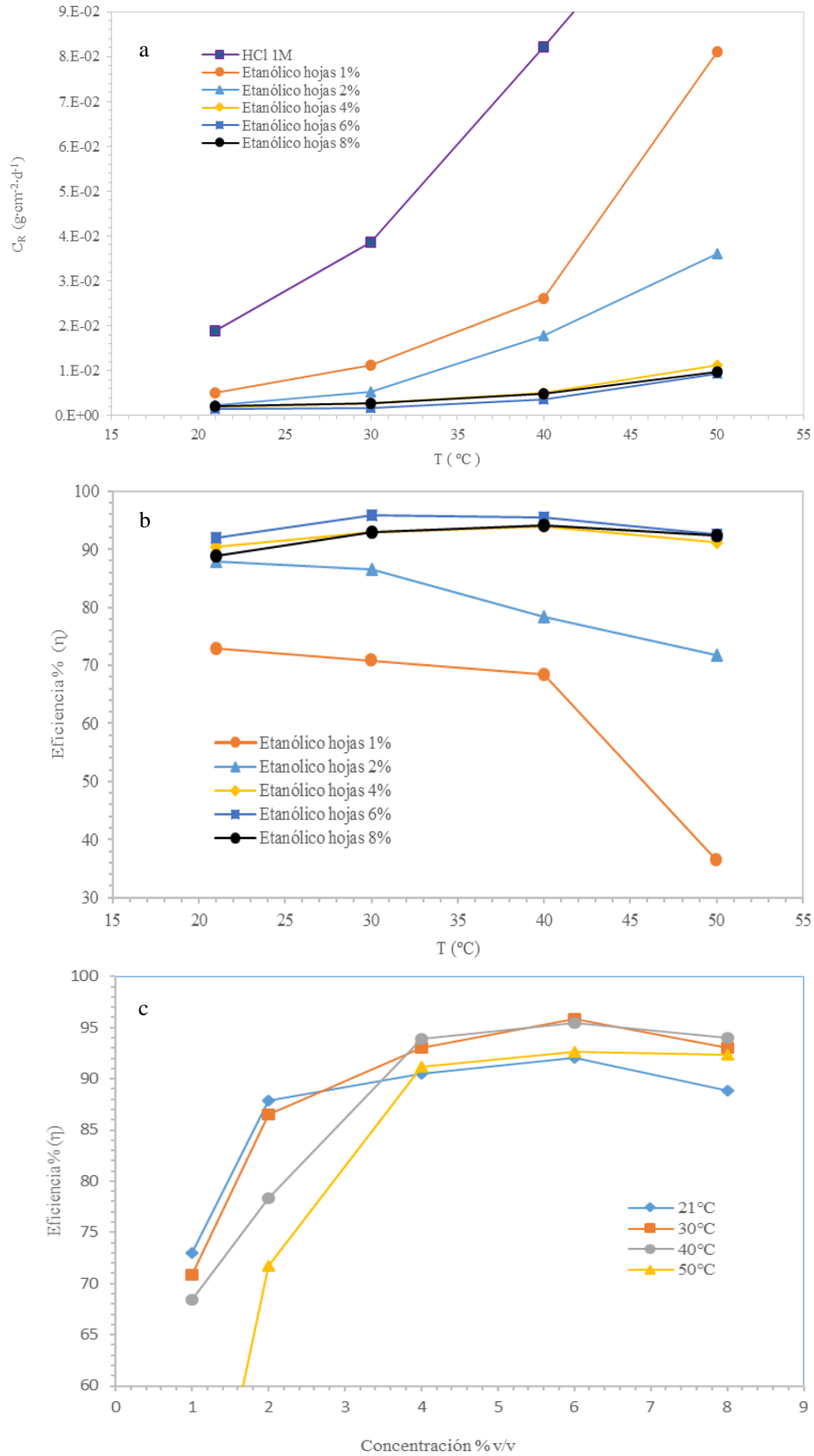


Figura 64. a) Temperatura (°C) – velocidad de corrosión ($\text{g cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) b) Temperatura (°C) – Eficiencia % (η) c) Concentración (% v/v) – Eficiencia % (η) del extracto etanólico de hojas

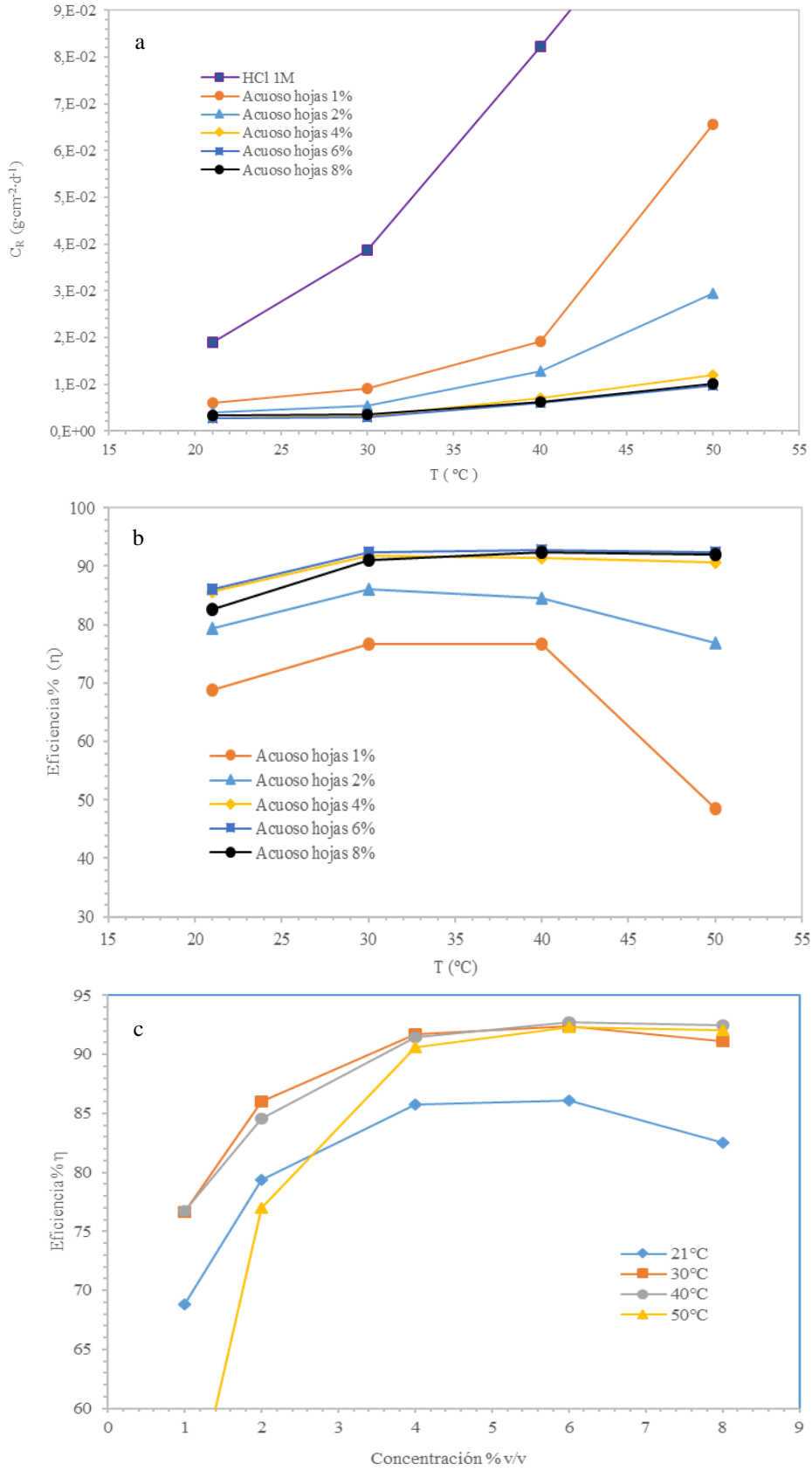


Figura 65. a) Temperatura (°C) – velocidad de corrosión ($g\ cm^{-2}\ dia^{-1}$) b) Temperatura (°C) – Eficiencia % (η) c) Concentración (% v/v) – Eficiencia % (η) del extracto acuoso de hojas

Tabla 23. *Velocidad de corrosión, eficiencia y superficie cubierta del extracto etanólico y acuoso de cáscaras a diferentes concentraciones y temperatura*

Extracto etanólico de cáscara				Extracto acuoso de cáscara			
T (°C)	Velocidad de corrosión, C _R (g·cm ⁻² ·d ⁻¹)	Eficiencia de inhibición, η (%)	Superficie cubierta Θ	Velocidad de corrosión, C _R (g·cm ⁻² ·d ⁻¹)	Eficiencia de inhibición, η (%)	Superficie cubierta Θ	
1%	21	0,009	52,38	0,5238	0,0116	38,62	0,3862
	30	0,0113	70,70	0,7070	0,0175	54,54	0,5454
	40	0,0194	76,38	0,7638	0,0419	49,04	0,4904
	50	0,0440	65,50	0,6550	0,0817	35,95	0,3595
2%	21	0,0042	77,78	0,7778	0,0076	59,79	0,5979
	30	0,0066	83,03	0,8303	0,0110	71,51	0,7151
	40	0,0172	79,03	0,7903	0,0340	58,61	0,5861
	50	0,0384	69,86	0,6986	0,0650	49,02	0,4902
4%	21	0,0022	88,36	0,8836	0,0059	68,78	0,6878
	30	0,0040	89,71	0,8971	0,0094	75,72	0,7572
	40	0,0117	85,73	0,8573	0,0217	73,64	0,7364
	50	0,0337	73,61	0,7361	0,0465	63,55	0,6355
6%	21	0,0021	88,89	0,8889	0,0052	72,49	0,7249
	30	0,0035	90,84	0,9084	0,0073	80,98	0,8098
	40	0,0093	88,75	0,8875	0,0148	82,00	0,8200
	50	0,0281	77,93	0,7793	0,0346	72,88	0,7288
8%	21	0,0018	90,48	0,9048	0,0038	79,89	0,7989
	30	0,0029	92,49	0,9249	0,0053	86,27	0,8627
	40	0,0068	91,73	0,9173	0,0090	89,05	0,8905
	50	0,0135	89,41	0,8941	0,0148	88,39	0,8839

De acuerdo a la tabla 23 y las figuras 66a y 67a, se puede establecer que las velocidades de corrosión del acero en HCl 1M alcanzadas en presencia del extracto etanólico de cáscaras son menores que las alcanzadas en presencia del extracto acuoso de cáscaras. Asimismo, se observa que en ausencia y presencia del extracto inhibidor etanólico y acuoso de las cáscaras, la velocidad de corrosión aumenta con el incremento de la temperatura.

El incremento de la temperatura en presencia de concentraciones del extracto inhibidor entre 1% y 6% v/v produce un aumento más acentuado de la velocidad de corrosión que la producida al 8% v/v, probablemente asociado a la mayor superficie cubierta del inhibidor que protege la superficie del metal frente al ataque de la solución ácida.

Con relación al efecto en la eficiencia de inhibición por el incremento de la temperatura, se puede establecer para el extracto etanólico que la eficiencia aumenta con el incremento de la concentración hasta los 30°C y que decae a 40°C. La mayor eficiencia,

92,49%, se alcanza a 8% v/v y que a partir de dicha concentración la eficiencia inhibidora de la corrosión del extracto etanólico varía disminuyendo muy ligeramente con el incremento de la temperatura.

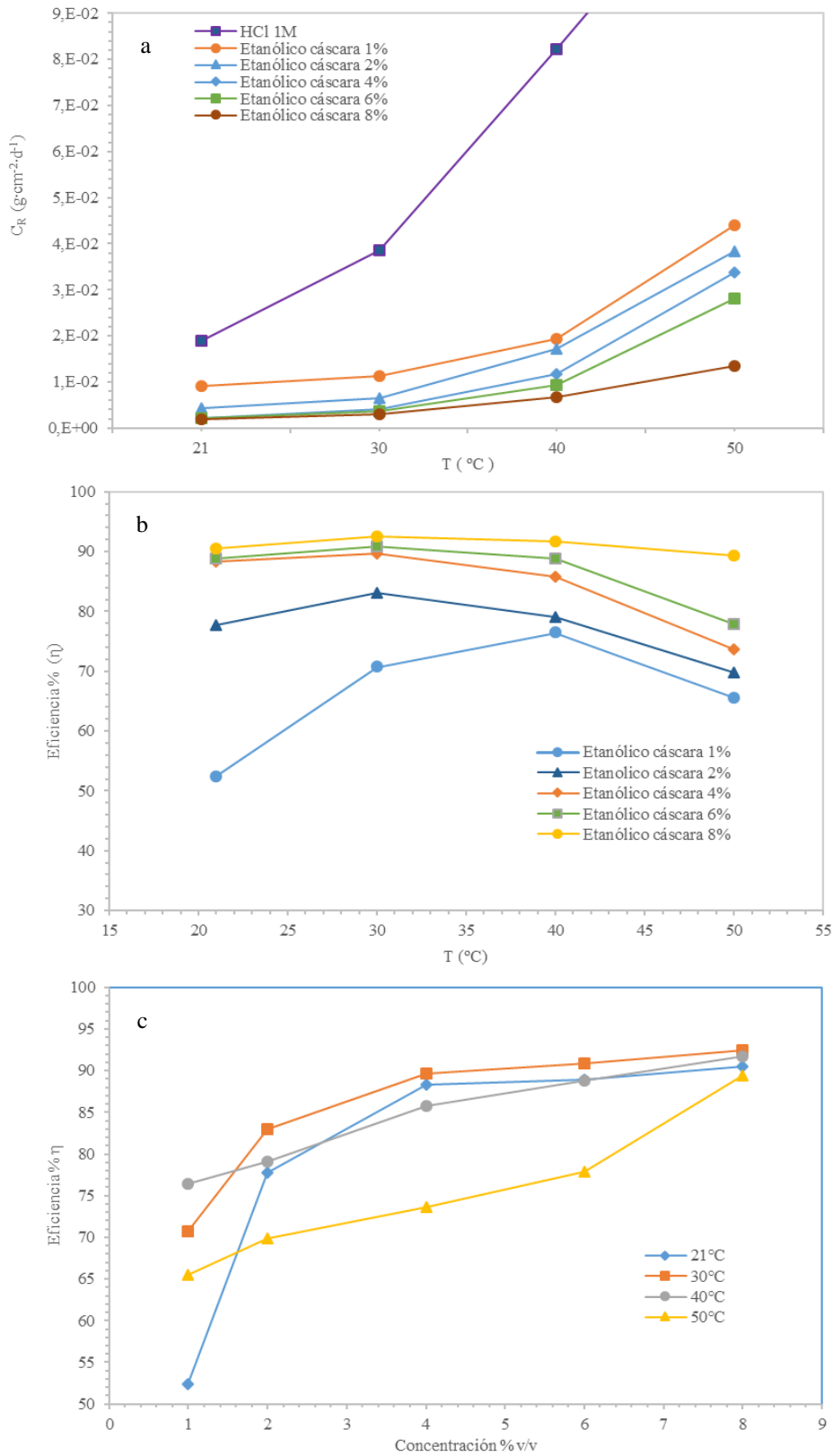


Figura 66. a) Temperatura (°C) – velocidad de corrosión ($g\ cm^{-2}\ dia^{-1}$) b) Temperatura (°C) – Eficiencia % (η) c) Concentración (% v/v) – Eficiencia % (η) del extracto etanólico de cáscaras

Mientras que para el extracto acuoso se puede establecer que la eficiencia aumenta con el incremento de la concentración hasta 40°C y que decae a 50°C.

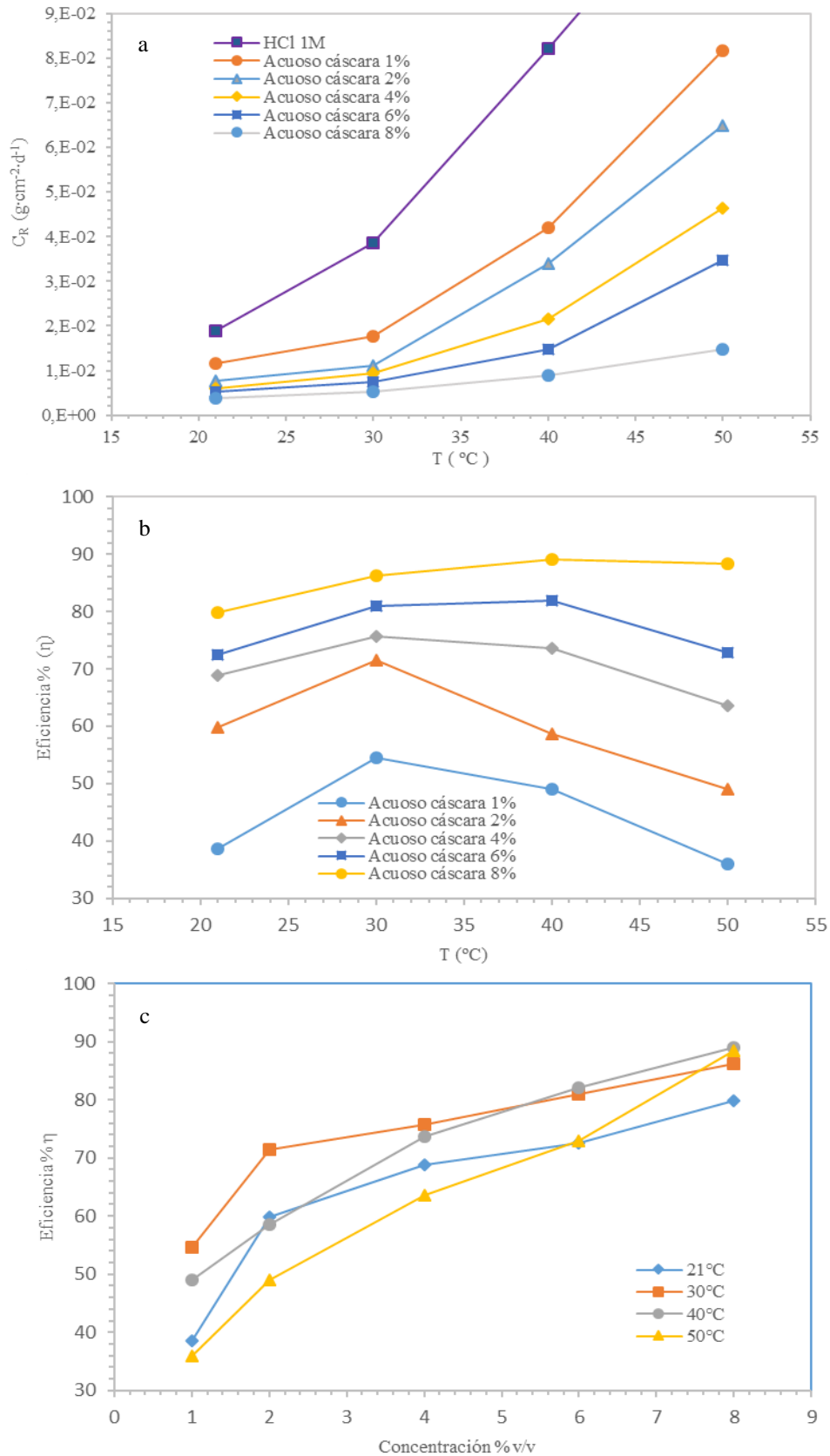


Figura 67. a) Temperatura (°C) – velocidad de corrosión ($\text{g cm}^{-2} \text{ día}^{-1}$) b) Temperatura (°C) – Eficiencia % (η) c) Concentración (% v/v) – Eficiencia % (η) del extracto acuoso de cáscaras

La mayor eficiencia, 89,05%, se alcanza a 8% v/v y que a partir de dicha concentración la eficiencia inhibidora de la corrosión del extracto acuoso varía muy ligeramente con el incremento de la temperatura.

Las figuras 66c y 67c, muestran que la eficiencia de inhibición aumenta con el incremento de la concentración con el incremento de la temperatura.

Tabla 24. *Velocidad de corrosión, eficiencia y superficie cubierta del extracto etanólico y acuoso de semilla a diferentes concentraciones y temperatura*

Extracto etanólico de semilla				Extracto acuoso de semilla			
T (°C)	Velocidad de corrosión, C_R ($g \cdot cm^{-2} \cdot d^{-1}$)	Eficiencia de inhibición, η (%)	Superficie cubierta Θ	Velocidad de corrosión, C_R ($g \cdot cm^{-2} \cdot d^{-1}$)	Eficiencia de inhibición, η (%)	Superficie cubierta Θ	
1%	21	0,0108	42,86	0,4286	0,0096	49,21	0,4921
	30	0,0258	33,23	0,3323	0,0156	59,56	0,5956
	40	0,0565	31,29	0,3129	0,0354	56,98	0,5698
	50	0,1189	6,76	0,0676	0,1064	16,53	0,1653
2%	21	0,0043	77,25	0,7725	0,0036	80,95	0,8095
	30	0,0160	58,64	0,5864	0,0071	81,63	0,8163
	40	0,0392	52,26	0,5226	0,0120	85,41	0,8541
	50	0,0980	23,17	0,2317	0,0192	84,93	0,8493
4%	21	0,0026	86,24	0,8624	0,0026	86,24	0,8624
	30	0,0078	79,80	0,7980	0,0036	90,62	0,9062
	40	0,0214	74,02	0,7402	0,0061	92,63	0,9263
	50	0,0673	47,18	0,4718	0,0108	91,54	0,9154
6%	21	0,0022	88,36	0,8836	0,0018	90,48	0,9048
	30	0,0056	85,60	0,8560	0,0026	93,26	0,9326
	40	0,0110	86,65	0,8665	0,0048	94,16	0,9416
	50	0,0477	62,58	0,6258	0,0078	93,88	0,9388
8%	21	0,0021	88,89	0,8889	0,0017	91,01	0,9101
	30	0,0042	89,12	0,8912	0,0023	94,04	0,9404
	40	0,009	89,05	0,8905	0,0033	95,99	0,9599
	50	0,0154	87,92	0,8792	0,0070	94,51	0,9451

De la tabla 24 y en la figura 68a, se muestra que en ausencia y presencia del extracto etanólico de semillas la velocidad de corrosión aumenta con el incremento de la temperatura; siendo más pronunciado el incremento para las concentraciones entre 1% al 6% v/v comparado con la alcanzada al 8% v/v, probablemente debido a la mayor superficie cubierta del inhibidor que protege la superficie del metal frente al ataque de la solución ácida.

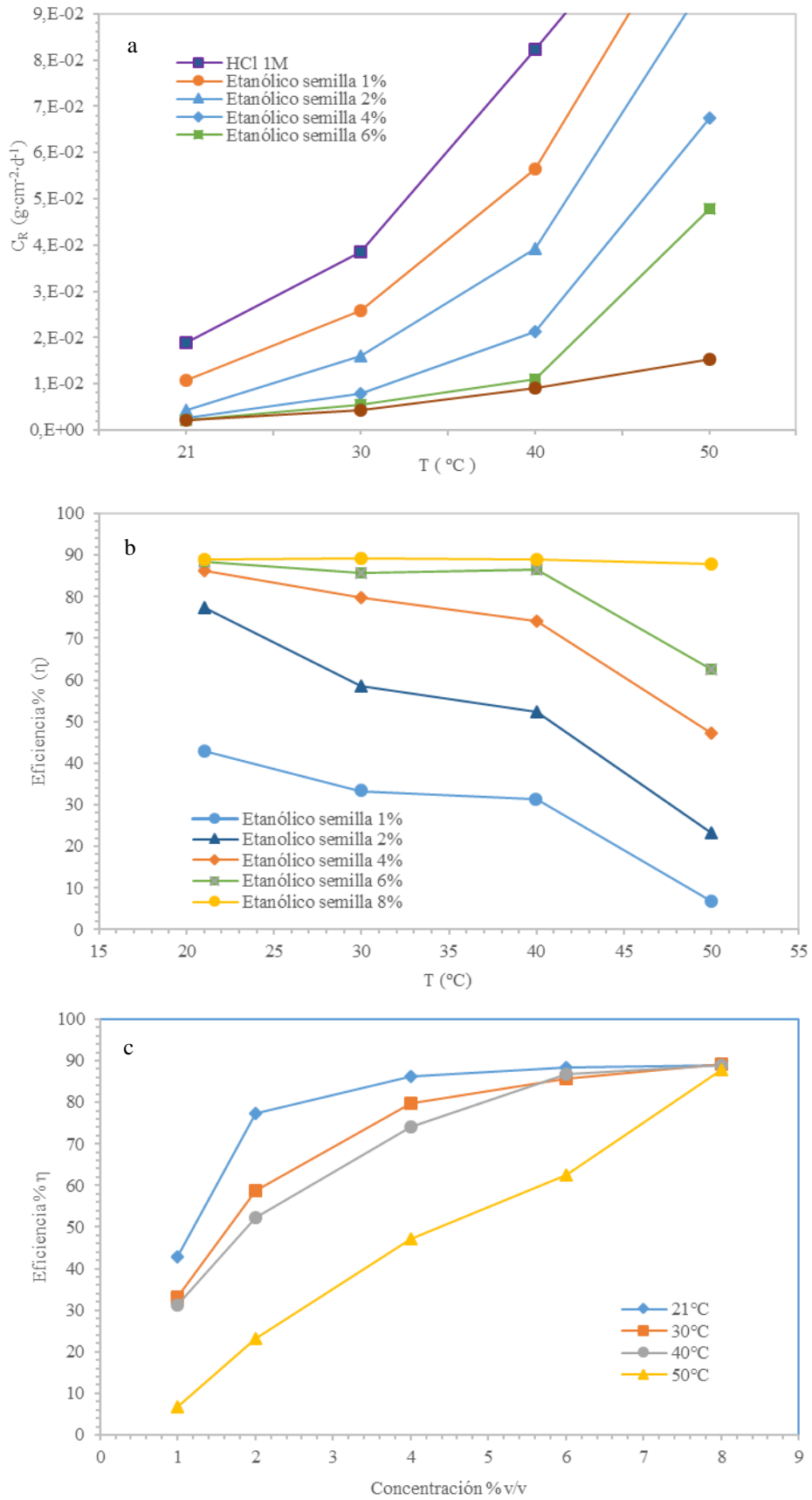


Figura 68. a) Temperatura (°C) – velocidad de corrosión ($\text{g cm}^2 \text{ dia}^{-1}$) b) Temperatura (°C) – Eficiencia % (η) c) Concentración (% v/v) – Eficiencia % (η) del extracto etanólico de semilla

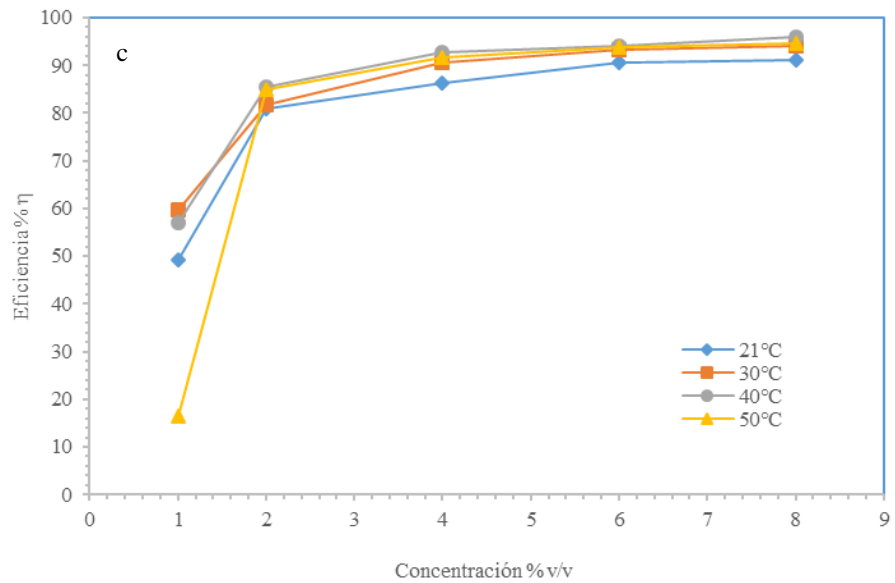
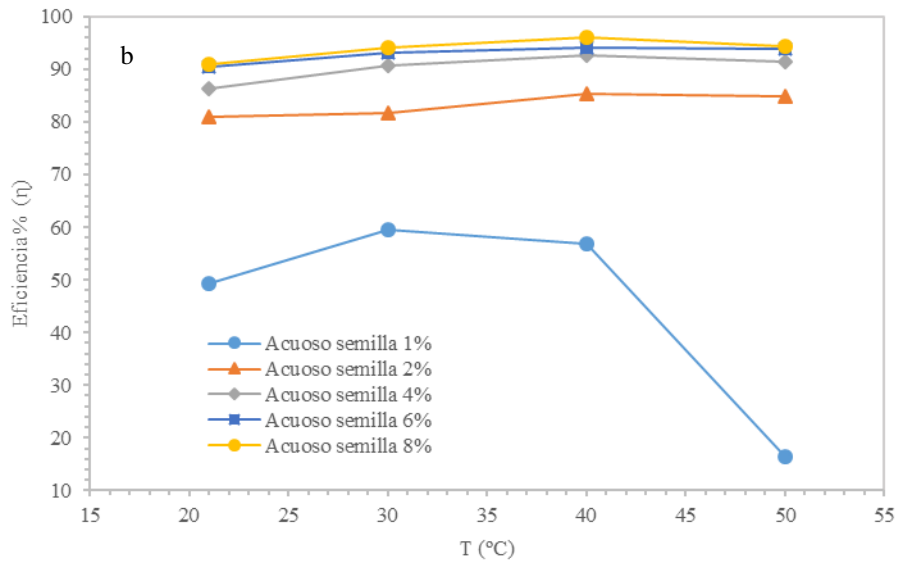
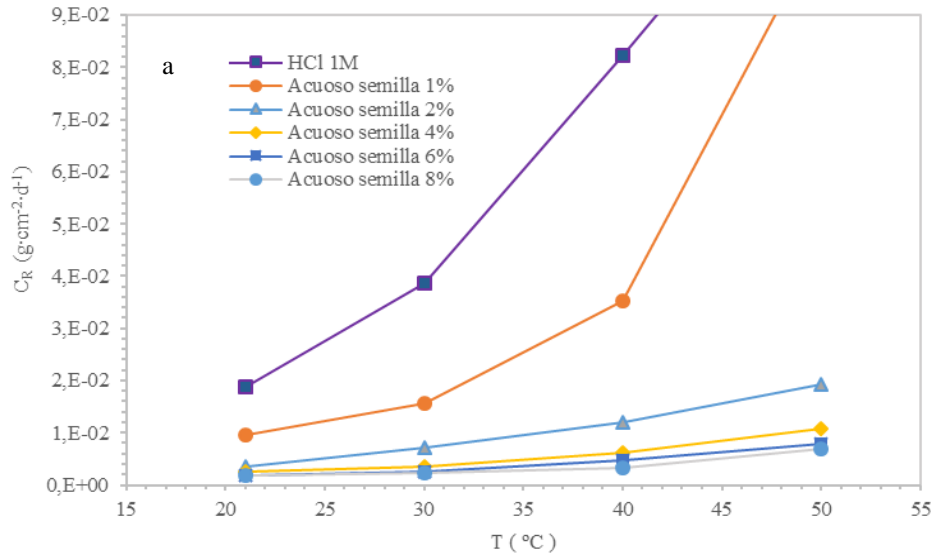


Figura 69. a) Temperatura (°C) – velocidad de corrosión ($\text{g cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) b) Temperatura (°C) – Eficiencia % (η) c) Concentración (% v/v) – Eficiencia % (η) del extracto acuoso de semilla

La eficiencia del inhibidor a las diferentes temperaturas, se puede establecer que en presencia del extracto etanólico de semillas entre 1% al 4% v/v la eficiencia disminuye a medida que aumenta la temperatura, para el caso del 6% v/v cae a 40°C; y la que mayor eficiencia se alcanza al 8% v/v del extracto inhibidor, ver figura 66b y que a dicha concentración la eficiencia inhibidora no varía significativamente en función a la temperatura. A mayor concentración mayor eficiencia hasta 89%, ver figura 68c.

En el caso del extracto acuoso de semilla, al realizar los ensayos gravimétricos se observa la formación de una emulsión de aceite disperso en el seno del extracto acuoso. En la figura 69a, se muestra que en la ausencia y presencia del extracto inhibidor la velocidad de corrosión aumenta con el incremento de la temperatura; para la concentración de 1% v/v la velocidad de corrosión varía más pronunciadamente respecto a la observada a la concentración entre 2% al 8% v/v probablemente debido a la formación de una película sobre la superficie del metal que protege al acero de la acción del ácido.

En la figura 69b la eficiencia del inhibidor aumenta con el incremento de la concentración entre 2% al 8% v/v y con el incremento de la temperatura hasta alcanzar 40°C donde se observa que se reduce, excepto para la concentración del 1% v/v donde se reduce a partir de 30°C; y que a las diferentes temperaturas la mayor eficiencia se alcanza al 8% v/v del extracto inhibidor y que a las concentraciones comprendidas entre 2% al 8% v/v la variación de la eficiencia de la inhibición es constante.

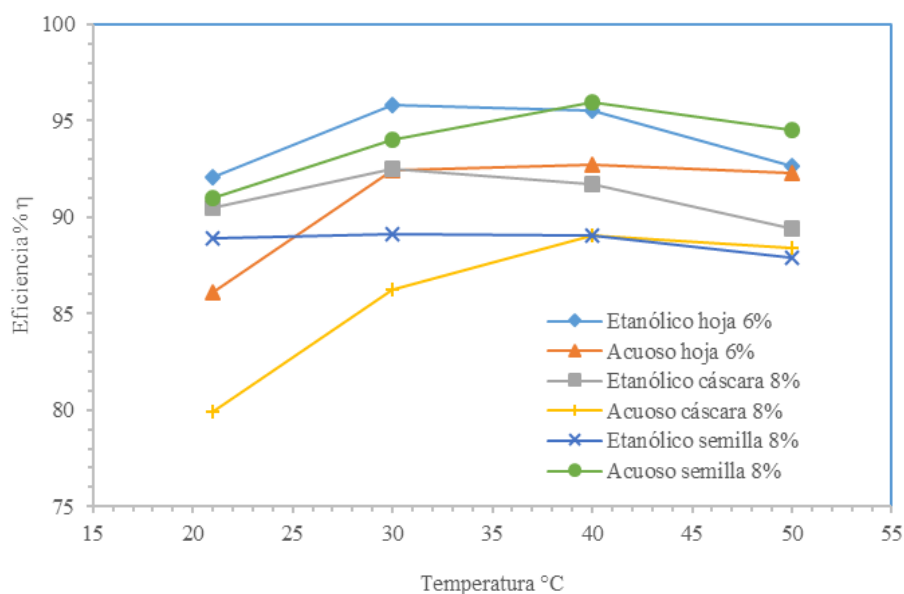


Figura 70. Las mayores eficiencias de los diferentes extractos etanólicos y acuosos de las hojas, cáscaras y semillas de la *Annona muricata* L.

Las mayores eficiencias de cada uno de los extractos estudiados se muestran en la figura 70. El extracto inhibidor de mayor eficiencia es el extracto etanólico de hojas, es notorio que a partir de 40°C el extracto acuoso de semilla tiene mayor eficiencia con una emulsión de aceite disperso en el seno del extracto; con lo cual, el extracto acuoso de hojas sería el segundo de mayor eficiencia a diferentes temperaturas sin tomar en cuenta las eficiencias del extracto acuoso de semilla [101,102].

8.6.2.- Ensayos Electroquímicos

Los ensayos electroquímicos se estudiaron para concentraciones de los extractos inhibidores comprendidos entre 1% y 6% v/v, tomando como referencia la concentración del extracto etanólico de las hojas de *Annona muricata L.* que fueron los extractos que mostraron las mayores eficiencias de inhibición a 21°C [103-105].

8.6.2.1 Pendientes de Tafel

Las figuras 71 y 72 muestran las curvas de polarización anódica y catódica del acero en soluciones de HCl 1 M en ausencia y presencia de extractos etanólicos y acuosos de la *Annona muricata L.* a 21°C. En las tablas 25 y 26 se muestran los parámetros cinéticos obtenidos a partir de las curvas de polarización potenciodinámicas, para evaluar la corriente de corrosión, I_{corr} , potencial de corrosión, E_{corr} y las pendientes β_a y β_c , y la eficiencia de inhibición, η (%), ésta última obtenida a partir de la ecuación 7.

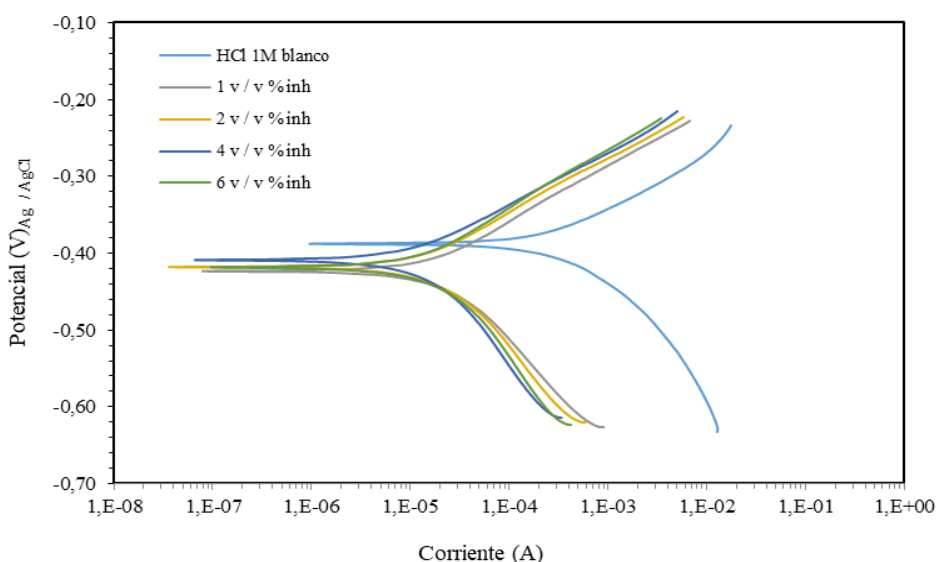


Figura 71. Curvas de polarización potenciodinámica del acero en HCl 1M en ausencia y presencia del extracto etanólico de las hojas de *Annona muricata L.*

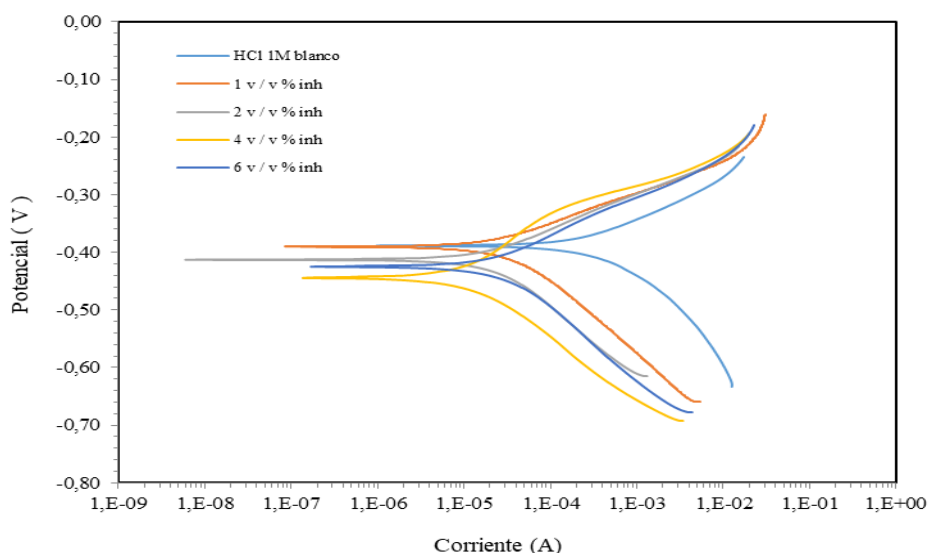


Figura 72. Curvas de polarización potenciodinámica del acero en HCl 1M en ausencia y presencia a diferentes concentraciones del extracto acuoso de las hojas de la *Annona muricata L.*

Tabla 25. Parámetros de la polarización potenciodinámica del acero en medio HCl 1M en ausencia y presencia del extracto etanólico inhibidor de la corrosión a diferentes concentraciones

	Concentración (%v/v)	R_p (ohm)	E_{corr} (mV)	I_{corr} (μA)	E_{oc} (mV)	β_a (mV)	β_c (mV)	Eficiencia η (%)
	Blanco Sin inhibidor	35,7	-388,0	221,0	-434,4	67,5	-78,6	---
Hojas	1	985,7	-422,8	16,5	-427,0	79,6	-97,5	92,53
	2	1454	-417,9	13,2	-422,1	80,5	-93,2	94,02
	4	1481	-417,9	12,5	-423,8	84,4	-89,7	94,30
	6	1853	-408,0	9,9	-414,6	70,7	-100,0	95,52
Cáscara	1	90,2	-402,0	91,3	-425,0	69,8	-106,1	58,69
	2	420,7	-422,0	26,4	-424,9	65,5	-81,7	88,01
	4	843,0	-436,0	21,2	-440,4	81,0	-89,7	90,40
	6	1033,0	-427,0	18,0	-431,5	79,7	-107,5	91,85
Semillas	1	103,2	-401,9	39,5	-430,7	55,9	-70,3	82,12
	2	251,1	-411,5	23,6	-417,9	47,8	-56,1	89,32
	4	783,4	-425,8	22,6	-424,1	65,4	-96,9	89,77
	6	796,5	-425,7	19,9	-428,8	65,9	-95,7	90,99

Tabla 26. *Parámetros de la polarización potenciodinámica del acero en medio HCl 1M en ausencia y presencia del extracto acuoso inhibidor de la corrosión a diferentes concentraciones*

	Concentración (%v/v)	R _p (ohm)	E _{corr} (mV)	I _{corr} (μA)	E _{oc} (mV)	β _a (mV)	β _c (mV)	Eficiencia η (%)
	Blanco Sin inhibidor	35,7	-388,0	221,0	-434,4	67,5	-78,6	---
Hojas	1	249,1	-390,3	23,1	-410,9	59,0	-90,3	89,55
	2	683,5	-413,0	15,4	-416,1	64,3	-83,5	93,03
	4	971,4	-443,9	12,3	-443,1	134,0	-	94,43
	6	1008,1	-424,5	11,9	-428,6	78,8	-	94,62
Cáscara	1	115,70	-401,3	56,4	-426,2	73,2	-79,0	74,48
	2	155,5	-414,4	41,1	-429,9	64,3	-55,4	81,40
	4	157,8	-395,7	17,6	-433,9	51,0	-51,3	92,03
	6	406,4	-404,1	14,7	-436,7	60,4	-58,3	93,35
Semillas	1	94,10	-364,0	75,7	-418,9	71,3	-	65,75
	2	123,8	-379,5	34,9	-415,2	61,5	-73,3	84,21
	4	732,3	-409,2	18,7	-423,3	70,1	-79,5	91,53
	6	1305,0	-426,3	12,9	-433,2	70,0	-94,5	94,16

De los resultados obtenidos, en las figuras 71 y 72 se puede observar que un incremento de la concentración del extracto inhibidor en la solución ácida, afecta ambas reacciones, anódica y catódica producidas en la superficie del acero, desplazando el E_{corr} a un valor más negativo que el observado en ausencia del inhibidor.

Asimismo, las curvas de polarización muestran que en presencia del extracto inhibidor la disolución anódica del acero se reduce y al mismo tiempo, la reacción catódica de evolución de hidrógeno, es retardada probablemente debido al bloqueo superficial que se produce debido a la adsorción de las moléculas del extracto inhibidor sobre la superficie del acero. Aquí también se puede establecer que los valores de E_{corr} del acero en presencia del extracto inhibidor respecto al E_{corr} en ausencia del mismo, varían hacia la dirección más negativa con el incremento de la concentración del extracto inhibidor, alcanzando variaciones entre 10 - 56 mV; sin embargo, no se puede establecer una relación directamente proporcional entre el E_{corr} y el incremento de la concentración del inhibidor. Tomando en cuenta que, para la clasificación de un inhibidor, cuando la diferencia entre el E_{corr} en presencia y ausencia del inhibidor no es mayor de 85 mV se le puede clasificar como inhibidor anódico o catódico; por tanto, se puede establecer que el extracto inhibidor en estudio es del tipo mixto. En este caso es un inhibidor mixto con carácter catódico [106, 109,110].

La corriente de corrosión (I_{corr}) disminuye apreciablemente con el incremento de la concentración del inhibidor, ver figura 73, probablemente debido al incremento en el porcentaje de área superficial bloqueada por la adsorción del inhibidor (Θ). Las pendientes β_a y β_c muestran también una variación con el incremento en la concentración del inhibidor, aunque la pendiente catódica se ve mucho más afectada que la anódica, con lo cual se presume de un control mixto con características predominantemente catódica. De los resultados de eficiencia de inhibición, se puede establecer que la eficiencia aumenta con el incremento de la concentración del extracto inhibidor.

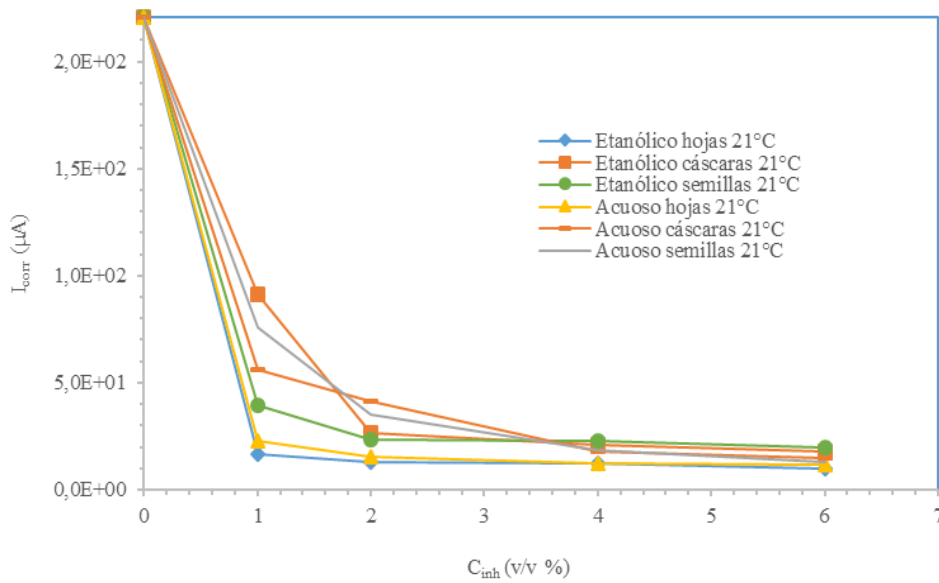


Figura 71. Velocidad de corrosión por pendientes de tafel, de extractos etanólicos y acuosos de hojas, cáscaras y semillas de la *Annona muricata* L.

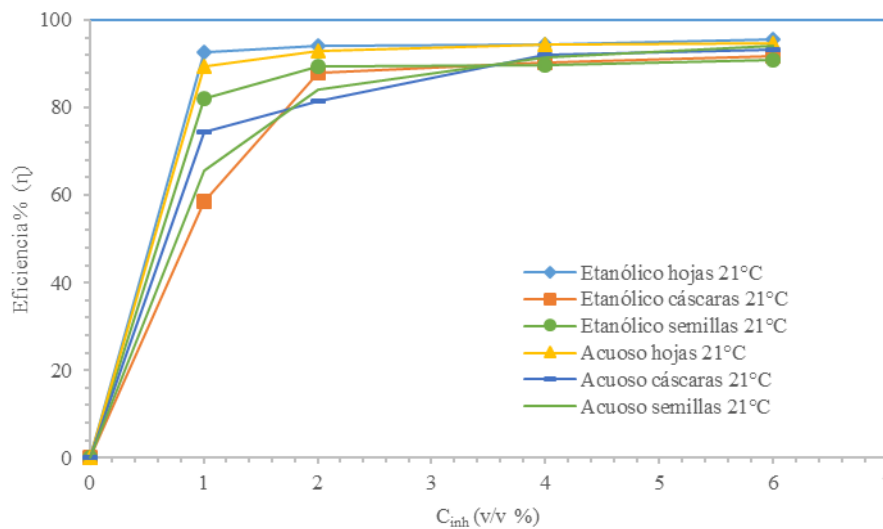


Figura 72. Eficiencia por pendientes de tafel, de extractos etanólicos y acuosos de hojas, cáscaras y semillas de la *Annona muricata* L.

Los valores de eficiencia de inhibición obtenidos a partir de las curvas de polarización y reportados en las tablas 25 y 26, muestran concordancia con los resultados obtenidos en los ensayos gravimétricos, ver figura 74.

8.6.2.2 Espectroscopía de Impedancia electroquímica (EIE)

La tabla 27 muestra los resultados obtenidos de la espectroscopía de impedancia electroquímica de los extractos etanólicos y acuosos de la *Annona muricata L.*, respectivamente. La resistencia del electrolito, R_s , varía entre 4 y 8 ohm, un valor bastante bajo de resistencia que corresponde al de una solución de HCl 1 M. La resistencia a la transferencia de carga, R_{tc} , o resistencia a la polarización aumenta con el incremento de la concentración del extracto inhibidor; lo cual guarda concordancia con los resultados obtenidos por los otros métodos electroquímicos y gravimétricos.

Tabla 27. *Parámetros del Circuito equivalente de Randles de los extractos inhibidores de la corrosión del acero en HCl 1M obtenidos a partir de la Annona muricata L.*

Extracto inhibidor	Concentración (%v/v)	R_s (Ohm)	R_{tc} (ohm)	$Y_o \times 10^{-6}$	a	Eficiencia η (%)	
	Blanco Sin inhibidor	5,261	28,82	141,00	0,893		
Etanólico	Hojas	1	5,464	956,2	54,76	0,762	96,99
		2	5,790	1355,0	50,12	0,787	97,87
		4	7,422	1450,0	50,22	0,751	98,01
		6	6,562	1891,0	45,46	0,773	98,48
	Cáscara	1	5,663	90,66	78,27	0,873	68,21
		2	5,639	428,7	48,31	0,834	93,28
		4	5,665	759,2	53,69	0,763	96,20
		6	6,417	1026,0	48,07	0,793	97,19
	Semillas	1	5,438	103,8	81,97	0,869	72,24
		2	5,672	252,2	66,32	0,835	88,57
		4	6,299	792,8	54,88	0,808	96,36
		6	5,189	820,9	54,02	0,801	96,49
Acuoso	Hojas	1	4,818	263,4	53,30	0,878	89,06
		2	4,817	811,3	43,62	0,856	96,45
		4	5,270	1094,5	39,20	0,867	97,37
		6	5,370	1428,9	46,64	0,855	97,98
	Cáscara	1	4,737	111,5	105,9	0,844	74,15
		2	4,944	162,8	77,24	0,849	82,29
		4	4,952	310,3	64,6	0,868	90,71
		6	5,303	451,4	59,55	0,837	93,62
	Semillas	1	4,680	53,63	108,50	0,871	46,26
		2	5,531	89,85	92,55	0,864	67,92
		4	4,583	565,3	61,20	0,829	94,90
		6	4,554	720,5	71,04	0,798	96,00

En las figuras 75 y 76 a manera de ejemplo, ver Anexo 4, se muestra las curvas de impedancia para el acero en HCl 1M en ausencia y presencia del extracto etanólico y acuoso del inhibidor obtenido a partir de hojas de la *Annona muricata L.*, respectivamente. Los Diagramas de Nyquist permiten establecer semicírculos con valores de R_{tc} más altos para las soluciones con extractos etanólicos de hojas que aquellas con extractos acuosos.

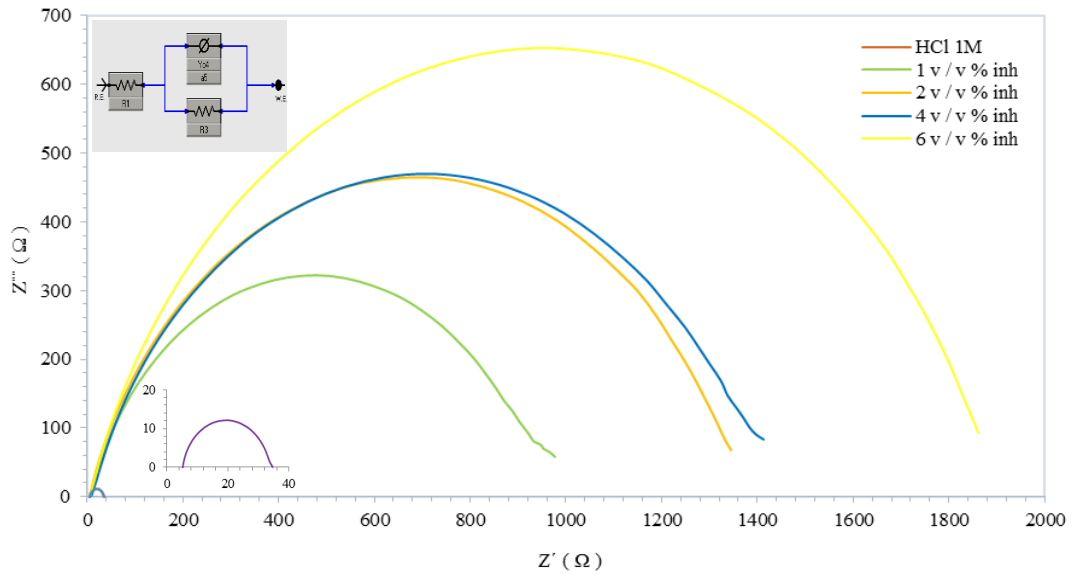


Figura 75. Diagrama de Nyquist del acero en HCl 1M en ausencia y presencia de diferentes concentraciones del extracto etanólico de hojas de *Annona muricata L.*

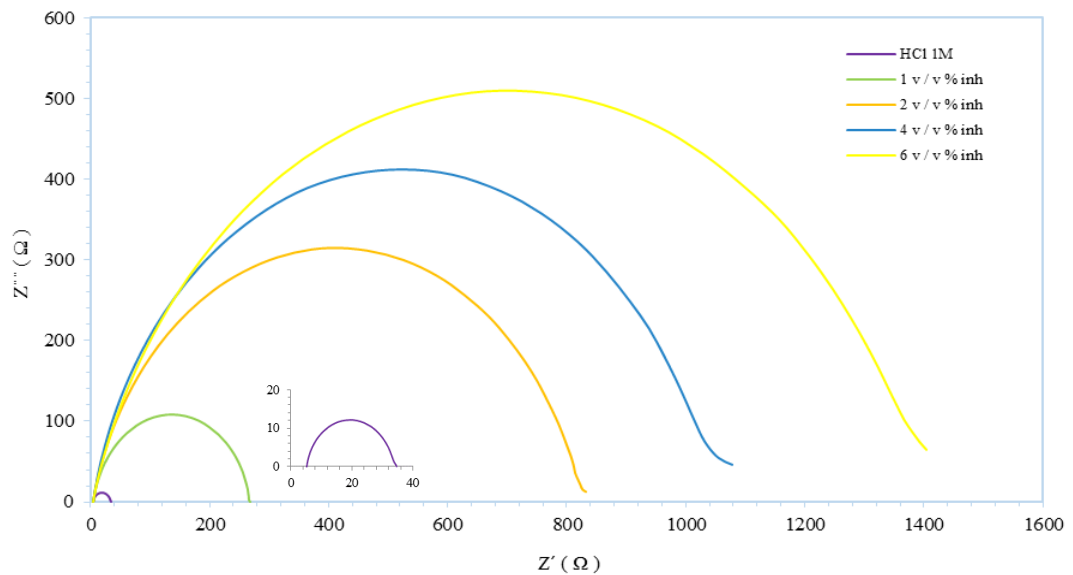


Figura 76. Diagrama de Nyquist del acero en HCl 1M en ausencia y presencia de diferentes concentraciones del extracto acuoso de hojas de *Annona muricata L.*

En la figura 77 se muestra que las eficiencias de inhibición de los extractos etanólico y acuoso de hojas aumentan con el incremento de la concentración, las cuales guardan concordancia con los resultados obtenidos por los ensayos gravimétricos y electroquímicos de pendientes de Tafel.

De acuerdo con el comportamiento de los diferentes extractos en los ensayos de impedancia electroquímica se determinó el circuito eléctrico de Randles que se observa en las figuras 73 y 76. Los circuitos obtenidos confirman que sobre la superficie del acero hay una película adherida como se muestra la figura 78.

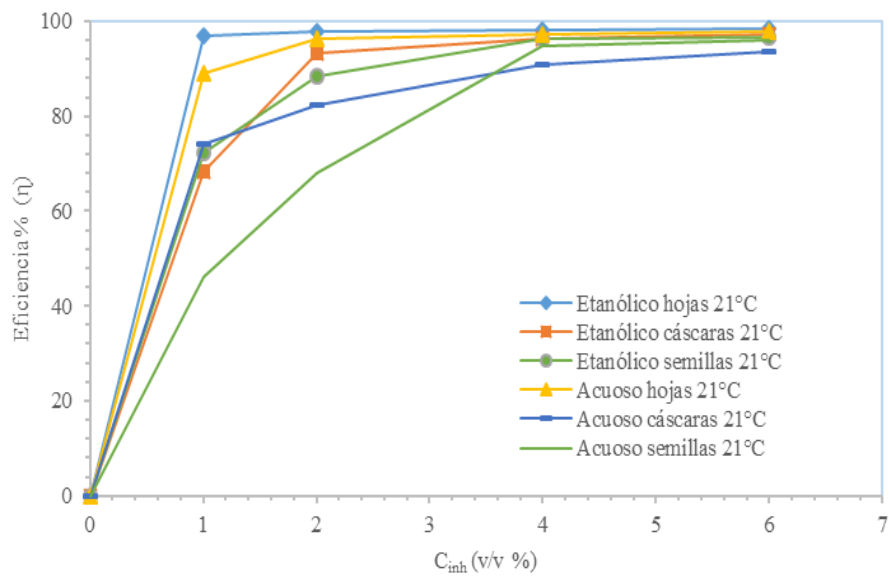


Figura 77. Eficiencia por espectroscopía de impedancia electroquímica, de extractos etanólicos y acuosos de hojas, cáscaras y semillas de *Annona muricata* L.

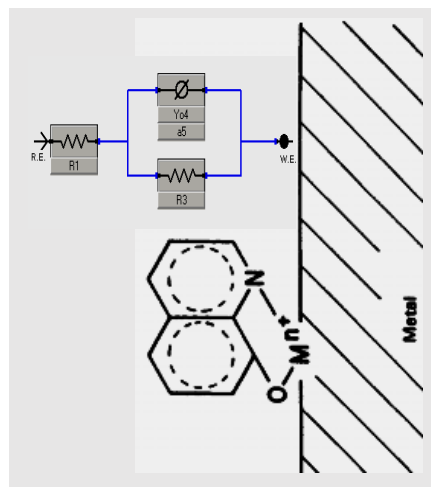


Figura 78. Circuito eléctrico de Randles que interpreta una película orgánica sobre la superficie del metal

8.6.3.- Isotermas de Langmuir

De los resultados obtenidos por los ensayos gravimétricos para los diferentes extractos reportados en las tablas 22, 23 y 24, se estableció la relación entre la concentración del inhibidor, C , y C/θ a diferentes temperaturas, ver figuras 79 y 80; a fin de establecer si el mecanismo de inhibición correlaciona con la Isoterma de adsorción de Langmuir [107-110].

Los resultados obtenidos para el extracto etanólico de hojas muestran una relación lineal de las estas variables y que el mecanismo de protección es a través de la adsorción del inhibidor en la superficie del acero, ver figura 79, y que dicha linealidad se ve disminuida con el incremento de la temperatura, 50°C .

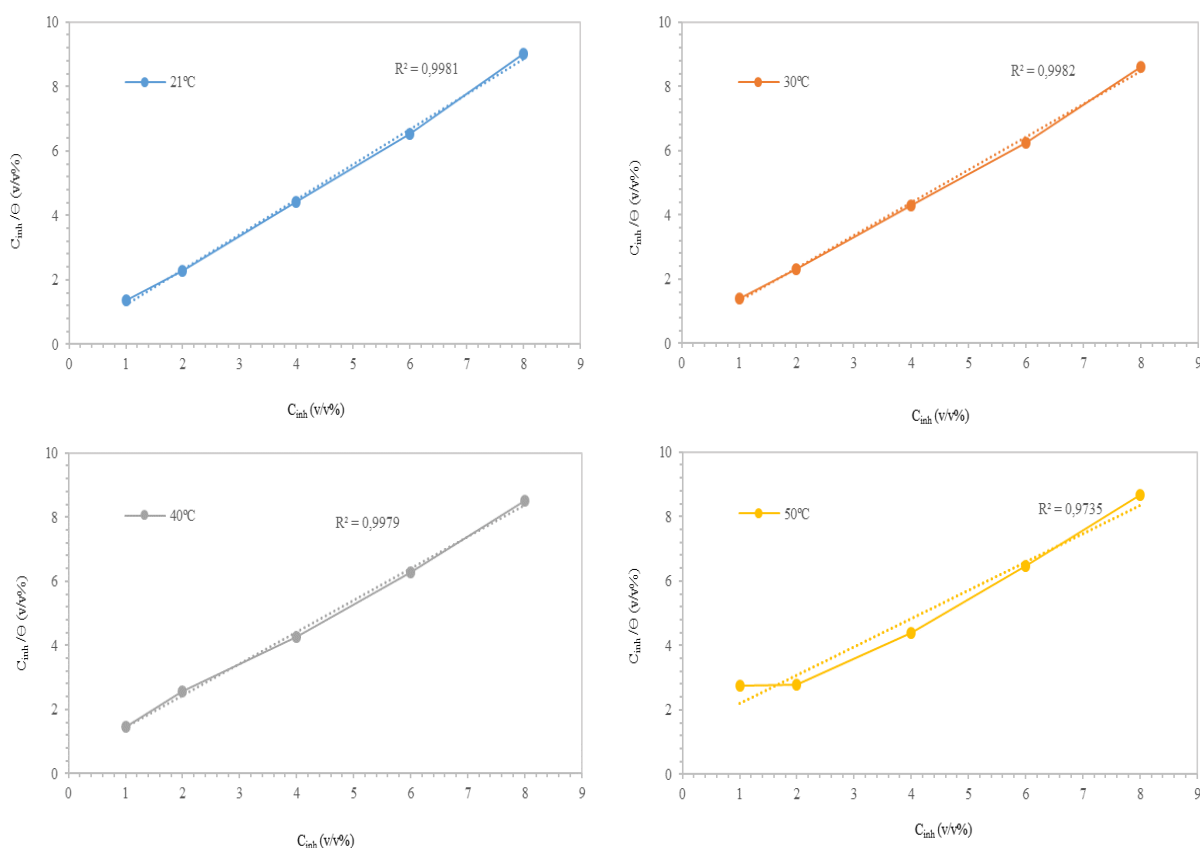


Figura 79. Isotermas de Langmuir del extracto etanólico de hojas de la *Annona muricata* L.

La figura 80 muestra la relación lineal a diferentes concentraciones C y C/θ para los extractos etanólicos y acuosos en estudio, sugiriendo que la adsorción del inhibidor a diferentes concentraciones y temperaturas está gobernada por la isoterma de adsorción de Langmuir salvo en aquellas soluciones donde la eficiencia de inhibición no es tan alta como por ejemplo para los extractos etanólico y acuoso de semillas a 50°C , con lo cual se puede establecer que a estas condiciones no hay interacción entre las especies adsorbidas y la superficie del metal su protección está gobernada por otro mecanismo de adsorción.

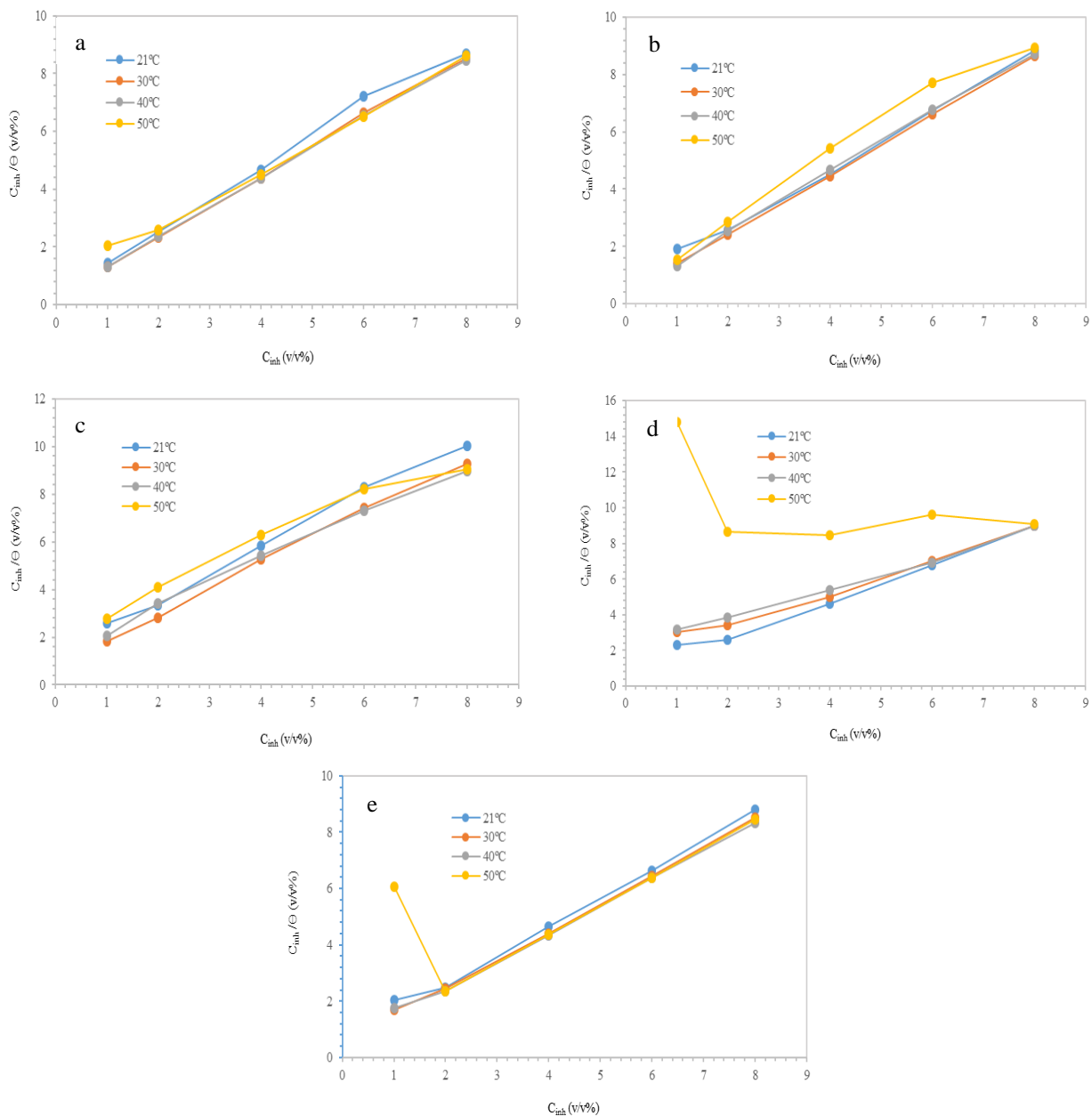


Figura 80. Isothermas de Langmuir a diferentes temperaturas de los a) extractos acuoso de hojas, b) extracto etanólico de cáscaras, c) extracto acuoso de hojas, d) extracto etanólico de semillas, e) extracto acuoso de semillas

La tabla 28 reporta la constante de adsorción, K_{ads} de los diferentes extractos a 21°C, dando como resultado que los extractos etanólico y acuoso de hojas presentan los valores más altos y que justifican la mayor eficiencia de inhibición determinados a través de los distintos ensayos realizados.

Tabla 28. Valores de K_{ads} de los extractos etanólicos y acuosos de *Annona muricata* L.

Inhibidor	K_{ads} (L/g)
Extracto etanólico hojas	41,4
Extracto etanólico cáscaras	18,6
Extracto etanólico semillas	13,3
Extracto acuoso hojas	22,3
Extracto acuoso cáscaras	7,0
Extracto acuoso semillas	19,5

8.7. Espectroscopía Raman

La caracterización del extracto inhibidor etanólico y de la superficie del acero en ausencia y presencia del extracto inhibidor etanólico de hojas al 6% v/v en HCl 1M se realizó mediante la transformada de Fourier de los espectros Raman, ver figura 81 [111-115].

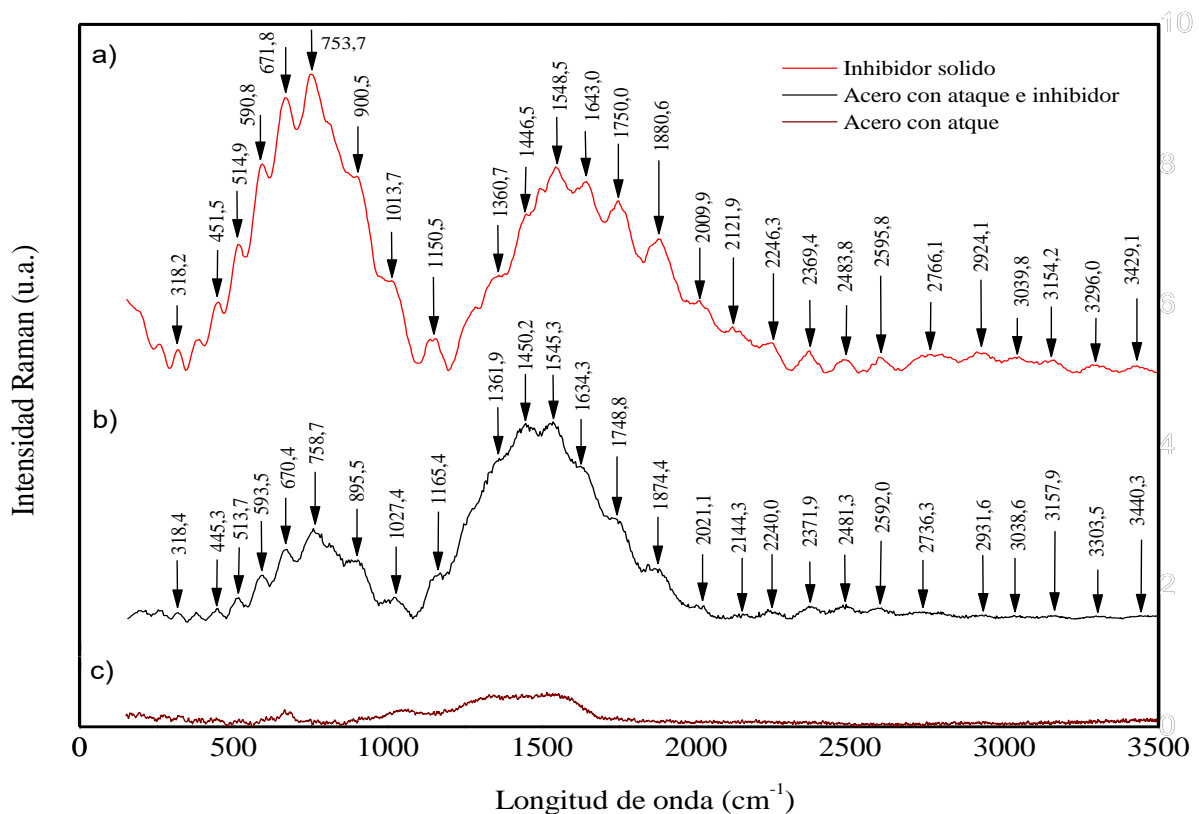


Figura 81.- Espectros Raman obtenidos para: a) Extracto inhibidor etanólico sólido, b) superficie del acero después de 2 horas de inmersión en HCl 1M conteniendo 6% del extracto inhibidor etanólico y c) superficie del acero después de 2 horas de inmersión en HCl 1M.

El espectro Raman de la figura 81a y 81b revela la presencia de un alto número de picos pertenecientes a grupos funcionales del extracto inhibidor. En el rango espectral entre 514,9 y 3154 cm^{-1} de la figura 81a se puede observar los valores desplazados de los picos en la figura 81b, este comportamiento que está asociado a la interacción de los grupos funcionales de los componentes del inhibidor con la superficie del acero como mecanismo de inhibición. En la figura 81c, a una escala amplificada y diferente a la utilizada para mostrar los espectros de las figuras 81a y 81b, se observa la ausencia de la mayor parte de picos de las especies orgánicas antes mencionadas relacionados con los componentes del extracto inhibidor, lo cual se puede justificar por tratarse de una superficie metálica que no presenta vibraciones, más que las posiblemente asociada a los óxidos superficiales. En la tabla 29 se muestra las principales interacciones de los grupos funcionales y sus desplazamientos.

Tabla 29.- Interacción de Grupos funcionales con la superficie del acero

Figura 81 (a)	Figura 81 (b)	Grupos funcionales
514,9	513,7	vibraciones de flexión del plano del anillo aromático
671,8	670,4	vibraciones fuera del plano del anillo aromático
900,5	895,5	vibraciones de deformación del C-H fuera del plano
1013,5	1027,4	vibraciones del anillo aromático en el plano
1150,5	1165,4	vibraciones de deformación del C-H en el plano
1548,0	1545,3	vibraciones de estiramiento del anillo aromático C=C y vibraciones suaves de CH ₂
1643,0	1634,3	estiramientos vibracionales de C=N y C=O
2924,1	2931,6	vibraciones de estiramiento asimétricos del C-H
3154,2	3157,9	vibraciones de N-H

Los resultados Raman proveen una evidencia directa de la adsorción de extracto inhibidor adherido a la superficie del acero 1008 que le provee de protección frente al ataque corrosivo de la solución ácida HCl 1M.

8.8. Morfología superficial

Las figuras 82 muestran las imágenes MEB de la superficie de las muestras de acero 1008 expuestas en HCl 1M en ausencia y en presencia de los extractos obtenidos de las hojas de *Annona muricata L.* Las imágenes MEB muestran la reducción del deterioro superficial que experimentaron las muestras de acero en presencia de los extractos, confirmando la capacidad inhibidora de la corrosión de estos extractos frente al medio agresivo HCl 1M el cual produjo un severo daño del acero. Adicionalmente se muestra unas imágenes del microscopio óptico para complementar lo visto en el MEB, ver figura 83 [106, 108, 109].

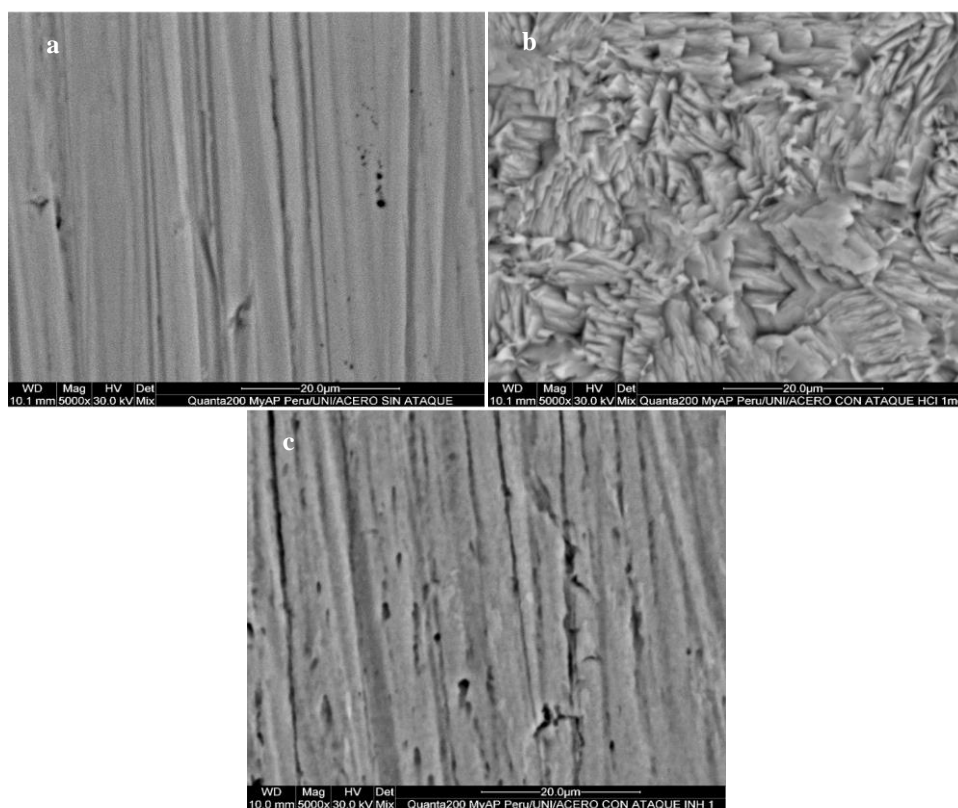


Figura 82.- Imágenes MEB del acero 1008 a 5000X a) sin ser atacado b) atacado con HCl 1M y c) atacado con HCl 1M + 6% v/v inhibidor etanólico de hojas de la *Annona muricata L.*

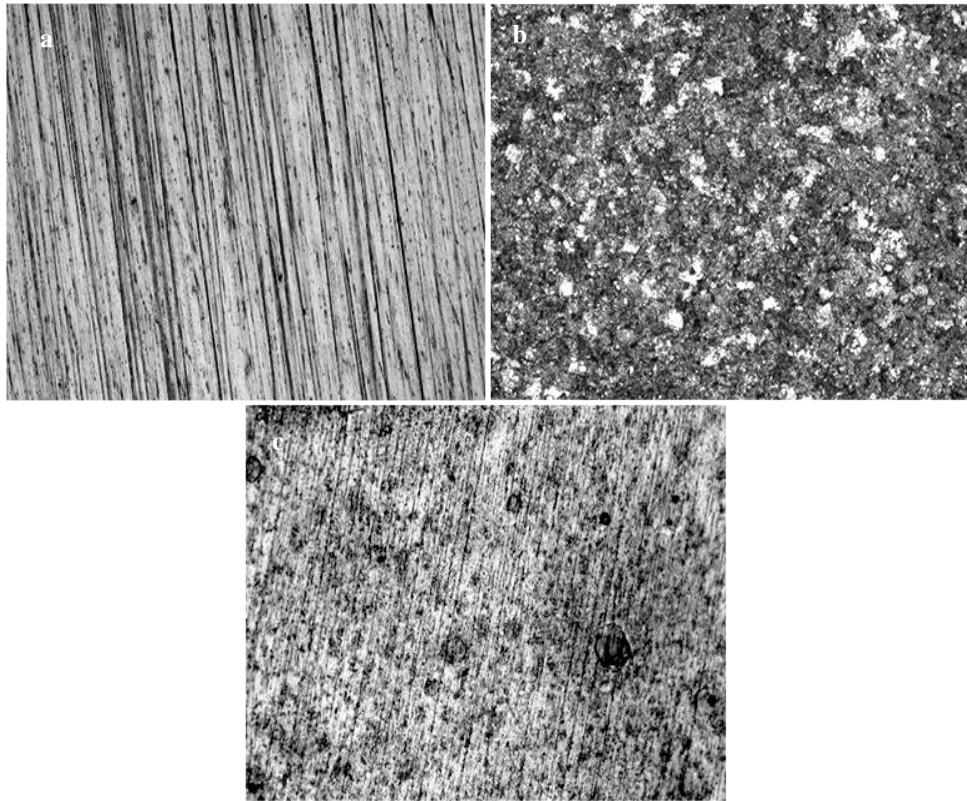


Figura 83.- Imágenes microscopio óptico del acero 1008 a 200X a) sin ser atacado b) atacado con HCl 1M y c) atacado con HCl 1M + 6% v/v inhibidor etanólico de hojas de la *Annona muricata L.*

9. RESUMEN DE RESULTADOS

El estudio taxonómico de las hojas, cáscaras y semillas en el Museo de Historia Natural de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos confirmó que las partes de la planta en estudio correspondían a la *Annona muricata L.* (guanábana). En relación a la recolección y el acondicionamiento de las muestras (secado, molienda y tamizado), las hojas alcanzaron un rendimiento de 31,88%, el cual corresponde a 8 y 25 veces mayor que el alcanzado por las cáscaras y semillas, respectivamente.

Las hojas, cáscaras y semillas de la *Annona muricata L.* fueron caracterizadas en su contenido de humedad y porcentaje de cenizas. Las hojas mostraron menor contenido de humedad y mayor porcentaje de cenizas, 7,09% y 8,43%, respectivamente; en comparación a las cáscaras y semillas.

Los resultados de los ensayos electroquímicos preliminares, pendientes de tafel y resistencia de polarización lineal (RPL), aplicados sobre el acero en una solución de HCl 1M en presencia y ausencia de los extractos etanólico y acuoso de las hojas, cáscaras y semillas; permitieron establecer en función a la mayor capacidad inhibidora de la corrosión las mejores condiciones de extracción para la obtención de los extractos inhibidores naturales según el solvente utilizado en la extracción, etanol y agua, ver tabla 30.

Tabla 30. Condiciones en la que se obtiene extractos etanólicos y acuosos con mayor capacidad inhibidora

		Hoja	Cáscara	Semilla
Etanólico	Masa (g)	10	30	5
	Temperatura (°C)	21	21	21
	Tiempo de extracción (h)	2	2	2
Acuoso	Masa (g)	10	10	1
	Temperatura (°C)	50	21	21
	Tiempo de extracción (h)	2	2	2

Los extractos así obtenidos fueron caracterizados en su densidad, pH e índice de refracción. En relación a la densidad, todos los extractos mostraron densidades mayores a las densidades de los solventes puros; en el caso del extracto etanólico alrededor de 0,81 g/mL y del extracto acuoso alrededor de 1,011 g/mL. En el caso del pH y el índice de refracción tanto el extracto etanólico como el acuoso resultaron ser ligeramente ácidos y

con índices de refracción ligeramente mayor a los índices de refracción de los solventes puros.

Los resultados del tamizaje fitoquímico realizado a los extractos inhibidores evidenciaron la presencia de metabolitos secundarios: alcaloides, taninos, fenoles, flavonoides y lactonas sesquiterpénicas, entre otros.

La evaluación de las propiedades inhibitorias de la corrosión de los extractos etanólicos y acuosos sobre el acero en HCl 1M se realizó mediante los ensayos gravimétricos y electroquímicos. Los resultados de los ensayos gravimétricos permitieron establecer que la eficiencia de inhibición se incrementa con el incremento de la concentración y de la temperatura, alcanzando los extractos etanólico y acuoso de las hojas los valores más altos a 6% v/v de concentración a 40°C. Asimismo, permitió establecer que a 6% v/v a las diferentes condiciones de temperaturas estudiadas: 21, 30, 40 y 50°C en comparación con los extractos etanólicos y acuosos de cáscaras y semillas, las eficiencias de inhibición de los extractos etanólicos y acuosos de las hojas fueron significativamente superiores. La correlación lineal de los resultados en las isothermas de Langmuir permitió establecer que hay una monocapa adherida sobre la superficie inhibida del acero.

Los resultados obtenidos de los ensayos electroquímicos, pendientes de tafel, permitieron establecer que la eficiencia inhibitoria del extracto de las hojas, cáscaras y semillas a 21°C se incrementa con el incremento de la concentración del extracto inhibidor. Asimismo, la alteración de las ramas anódicas y catódicas de las curvas potenciodinámicas obtenidas en presencia de los extractos inhibidores respecto a las obtenidas en ausencia de los mismos, así como la desviación del valor de sus E_{corr} entre 10-56 mV respecto al E_{corr} en su ausencia, permitió establecer que los extractos inhibidores son del tipo mixto pero con carácter catódico. Los ensayos electroquímicos de impedancia electroquímica también permitieron establecer que la eficiencia de inhibición se incrementa con el incremento de la concentración inhibitoria a 21°C. La correlación de los resultados de impedancia mediante un circuito eléctrico de Randles permitió confirmar la existencia de una película adherida sobre la superficie del acero.

El estudio de los Espectros Raman del extracto que mostró la mayor eficiencia de inhibición y del acero expuesto al HCl 1M en ausencia y presencia del mismo, extracto etanólico de las hojas de *Annona muricata L.*, confirmó la presencia de grupos funcionales como el anillo aromático, C-H, C=C, CH₂, C=O, C=N, N-H adheridos en la superficie protegida del acero. Las imágenes MEB de la morfología superficial alcanzada por el acero expuesto al HCl 1M en ausencia y presencia de dicho extracto revelaron también la

protección superficial producida debido a la presencia de una película adherida a su superficie.

10. CONCLUSIONES

- Las hojas, cáscaras y semillas de la *Annona muricata L.* (guanábana), materiales que normalmente son desechables, pueden ser usadas en la obtención de extractos etanólico y acuosos con propiedades inhibidoras de la corrosión del acero 1008 en HCl 1M.
- La densidad e índice de refracción de los extractos etanólicos y acuosos de las hojas, cáscaras y semillas de la *Annona muricata L.* resultaron mayores que los solventes puros, evidenciando que se produjo la extracción con presencia de metabolitos los cuales fueron confirmados con los resultados del tamizaje fitoquímico y su cuantificación preliminar.
- En general, los extractos etanólicos y acuosos presentaron un ligero carácter ácido, con valores de pH entre 5 y 6.
- La determinación de las condiciones de extracción (masa, tiempo y temperatura), se alcanzó usando los valores de R_P reportados cuando el acero 1008 es sometido a soluciones de HCl 1M en ausencia y presencia del extracto inhibidor. El valor de R_P de 35,78 Ohm, en ausencia del inhibidor, se incrementó significativamente en presencia del mismo, evidenciando así las propiedades inhibidoras de los extractos naturales.
- Los ensayos gravimétricos y electroquímicos, a diferentes temperaturas y concentración del extracto tanto etanólico como acuoso de las hojas, cáscaras y semillas de la *Annona muricata L.* permitieron establecer su comportamiento como inhibidor frente a la corrosión del acero 1008 inmerso en una solución de HCl 1 M.
- En los ensayos gravimétricos, los extractos etanólico y acuoso de las hojas mostraron una mayor eficiencia de inhibición en comparación con los extractos etanólicos y acuoso de las cáscaras y semillas. Los extractos etanólicos de las hojas, cáscaras y semillas mostraron en general un incremento en la eficiencia inhibidora con el incremento de la concentración y el incremento de la temperatura, específicamente entre 21 y 40°C, decayendo cuando se alcanzó la temperatura de 50°C.
- Los ensayos gravimétricos, permitieron establecer que en todas las condiciones de temperatura de estudio, entre 21°C y 50°C, a 6% v/v de concentración los extracto etanólico y acuoso de hojas se alcanzó la mayor eficiencia inhibidora de la corrosión del acero 1008 en una solución acuosa HCl 1M, en comparación a las diferentes concentración del resto de extractos evaluados.
- Los resultados de los ensayos gravimétricos y su correlación con la isoterma de Langmuir a diferentes temperaturas y concentraciones de los extractos etanólicos y acuosos de las

hojas, cáscaras y semillas de la *Annona muricata L.* permitieron establecer que el mecanismo de inhibición de la corrosión es debido a la adsorción del extracto inhibidor en la superficie del acero.

- Los ensayos electroquímicos permitieron establecer que el potencial de corrosión, E_{corr} , del acero en HCl 1M en presencia de los extractos inhibidores etanólicos y acuoso de las hojas, cáscaras y semillas de la *Annona muricata L.* a diferentes concentraciones y 21°C presentaron potenciales más catódicos que el acero en ausencia del inhibidor, alcanzando diferencias de hasta 56 mV, lo que confirmó su comportamiento como inhibidor mixto y con un cierto carácter catódico.
- Los ensayos electroquímicos de impedancia del acero 1008 en HCl 1M, permitieron establecer un incremento de la impedancia y un decrecimiento de capacitancia de la doble capa electroquímica en presencia del extracto inhibidor de las hojas, cáscaras y semillas de la *Annona muricata L.* confirmando sus propiedades inhibidoras de la corrosión.
- Las imágenes obtenidas mediante MEB y Microscopía Óptica mostraron el menor deterioro superficial del acero expuesto a la solución corrosiva de HCl 1M en presencia del extracto inhibidor y confirmaron la presencia de una capa superficial sobre el acero.
- El desplazamiento de las bandas características de grupos funcionales en los espectros Raman del acero expuesto a la solución corrosiva de HCl 1M en presencia del extracto inhibidor confirmaron la presencia de una capa superficial sobre el acero.

11. REFERENCIAS

1. Uhlig H. and Revie W. (Cuarta Edición). (2008). *Corrosion and Corrosion Control*. Cap. 17 2303-2316. Hoboken New Jersey, USA: John Wiley & Sons.
2. Uhlig H. (Tercera edición). (2011). *Uhlig's Corrosion Handbook*. Ottawa, Ontario, Canada: Editorial John Wiley & Sons.
3. Bothi P. and Gopalakrishnan M. (2008). Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media - A review. *Materials Letters*, 62, 113–116.
4. Singh A., Ebenso E., Quraishi M. (2012). Corrosion Inhibition of Carbon Steel in HCl Solution by some Plant Extracts. *International Journal of Corrosion*, 12.
5. Acharya M., Chouhan S., Dixit A., Gupta D. (2013). Green Inhibitors for Prevention of Metal and Alloys Corrosion: An Overview. *Chemistry and Materials Research*, 3(6).
6. Gece G. (2011). Drugs: A review of promising novel corrosion inhibitors. *Corrosion Science Elsevier*, 53, 3873-3898.
7. Marzorati S., Verotta L., Trasatti S. (2019). Review Green Corrosion Inhibitors from Natural Sources and Biomass Wastes. *Molecules*, 24, 48.
8. Khan G., Salim K., Basirun W., Mohd H., Lafta F. (2015). Application of Natural Product Extracts as Green Corrosion Inhibitors for Metals and Alloys in Acid Pickling Processes- A review. *International Journal Electrochemical Science*, 10, 6120 – 6134.
9. Sangeetha M., Rajendran S., Muthumegala T., Krishnaveni A. (2011). Green corrosion inhibitors-An Overview . *Zaštita Materijala*, 52, 1.
10. Bothi P., Ismail M., Ghoreishiamiri S., Mirza J. (2016). Reviews on Corrosion Inhibitors: A Short View. *Chemical Engineering Communications*, 203, 1145–1156.
11. Ramya K., Muralimohan N. (2016). Study on Corrosion Inhibitor in Mild Steel by Various Habitual Plant Extract – Review. *International Journal of Chemical Concepts*, 2(2), 70-75.
12. Kesavan D., Gopiraman M., Sulochana N. (2012). Green Inhibitors for Corrosion of Metals: A Review. *Chemical Science Review and Letters*, 1(1),1-8.
13. Jyothi S., Subba Y., Ratnakumar S. (2019). Natural Product as Corrosion Inhibitors in various corrosive media: A Review. *Rasayan J. Chem.*, 12(2), 537-544.
14. Senthil D., Saratha R., Vasantha R. (2016). Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid medium using plant extracts – A succinct review. *International Journal of Science, Engineering and Technology Research*, 5(12).

15. Nair R. (2017). Green corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium. *International Journal of Modern Trends in Engineering and Research*, 04(12).
16. Chigondo M., Chigondo F.(2016). Recent Natural Corrosion Inhibitors for Mild Steel: An Overview. *Journal of Chemistry*, 16.
17. Abiola O., James A. (2010). The effects of Aloe vera extract on corrosion and kinetics of corrosion process of zinc in HCl solution. *Corrosion Science*, 52, 661–664.
18. Ajayi O., Everitt N., Voisey K. (2016). Evaluation of Inulin and Aloe Vera as Green Corrosion Inhibitors for Mild Steel in 15% HCl. *Faculty of Engineering, The University of Nottingham*.
19. Khadraoui A., Khelifa A., Hamitouche H., Mehdaoui R. (2014). Inhibitive effect by extract of *Mentha rotundifolia* leaves on the corrosion of steel in 1 M HCl solution. *Res Chem Intermed*, 40, 961–972.
20. Nwankwo M., Offor P., Neife S., Oshionwu C., Idenyi N. (2014). *Amaranthus cordatus* as a Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in H₂SO₄ and NaCl. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 2, 194-199.
21. Khadraoui A., Khelifa A., Boutoumi H, Mettai B., Karzazi Y. Hammouti B. (2014). Corrosion Inhibition of Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution by *Mentha Pulegium* Extract. *Portugaliae Electrochimica*, 32(4), 271-280.
22. Desai P. (2015). Inhibitory action of extract of Ankado (*Calotropis gigantea*) leaves on mild steel corrosion in hydrochloric acid solution. *Int.J.Curr.Microbiol.App.Sci*, 4(1), 437-447.
23. Divya P., Saratha R., Priya S. (2016). Impediment Effect of *Galinsoga parviflora* (Quick Weed) on Mild Steel Corrosion in 1 M HCl. *Chemical Science Review and Letters*. 5(18), 115-126.
24. Kumar L., Kaur K., Kaur R., Bhawsar J. (2017). Corrosion Inhibition Efficiency of *Fenugreek* Leaves Extract on Mild Steel Surface in Acidic Medium. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 9(6), 57-64.
25. Idouhli R., Abouelfida A., Benyaich A., Aityoub A. (2018). *Cuminum Cyminum* Extract- A Green Corrosion Inhibitor of S300 Steel in 1 M HCl. *Chemical and Process Engineering Research*, 44.
26. Khan M., Abdullah M., Mahmood A., Al-Mayouf A., Alkhatlan H. (2019). Evaluation of *Matricaria aurea* Extracts as Effective Anti-Corrosive Agent for Mild Steel in 1.0 M HCl and Isolation of Their Active Ingredients. *Sustainability*, 11, 7174.

27. Batah A., Anejjar A., Bammou L., Belkhaouda M., Salghi R., Bazzi L. (2017). Carbon Steel Corrosion Inhibition by Rind and Leaves Extracts of Grapefruit in 1.0 M Hydrochloric Acid. *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 8(9), 3070-3080.
28. Kanayo K., Olusegun S., Tomi O. (2016). Corrosion inhibition and adsorption mechanism studies of *Hunteria umbellata* seed husk extracts on mild steel immersed in acidic solutions. *Alexandria Engineering Journal*, 55, 673–681.
29. Singh A., Ebenso E., Quraishi M. (2012). Theoretical and Electrochemical Studies of *Cuminum Cyminum* (Jeera) extract as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7, 8543 – 8559.
30. Muhammad A., Samudra A., Estu R. (2018). Corrosion Inhibitor of Carbon Steel from Onion Peel Extract. *MATEC Web of Conferences*, 156.
31. Bala C., Balamurugan S., Balamurugan P., Beneston S. (2019). Corrosion Inhibition of Mild Steel by using Banana Peel Extract. *International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering*, 8(6), 2278-3075.
32. Attia E., Elazabawy O., Hassan N., Hyba A. (2020). Potato Peel Extract As An Eco-Friendly Corrosion Inhibitor For Carbon Steel In Formation Water. *International Journal of Advanced Research and Publications*, 4(3).
33. Leiva S., Gayoso G., Chang L. (2018). *Annona muricata* L. “guanábana” (Annonaceae), una fruta utilizada como alimento en el Perú prehispánico. *Arnaldoa*, 25(1)
34. Benquique C. (2018). Las plantas de la amazonia, una puerta a la gestión empresarial. *Revista digital Investigación y negocios*, 11(18), 123-129.
35. Vit P., Santiago B., Pérez-Pérez E. (2014). Composición química y actividad antioxidante de pulpa, hoja y semilla de guanábana *Annona muricata* L. *Interciencia*, 39(5).
36. Hasrat J., Pieters L., De Backer J., Vauquelin G., Valietinck A. (1997). Screening of medicinal plants from Suriname for 5-HT_{1A} ligands: Bioactive isoquinoline alkaloids from the fruit of *Annona muricata*. *Phytomedicine*, 4(2), 133-140.
37. Quispe A., Zavala D., Posso M., Rojas J., Vaisberg A. (2007). Efecto citotóxico de *Annona muricata* (guanabana) en cultivo de líneas celulares de adenocarcinoma gástrico y pulmonar. *CIMEL*, 12(1).
38. Arroyo J., Prashad M., Vásquez Y., Li E., Tomás G. (2005). Actividad citotóxica *in vitro* de la mezcla de *Annona muricata* y *Krameria lappacea* sobre células cancerosas de

- glándula mamaria, pulmón y sistema nervioso central. *Rev Peru Med Exp Salud Publica*, 22(4).
39. Jaramillo M., Arango G., González M., Robledo S., Velez I. (2000). Cytotoxicity and antileishmanial activity of *Annona muricata* pericarp. *Fitoterapia Elsevier*, 71, 183-186.
 40. Arroyo J., Martínez J., Ronceros G., Palomino R., Villarreal A. (2009). Efecto hipoglicemiante coadyuvante del extracto etanólico de hojas de *Annona muricata* L (guanábana), en pacientes con diabetes tipo 2 bajo tratamiento de glibenclamida. *An Fac med.*, 70(3), 163-7.
 41. Ferreira L., Castro P., Chagas A., França S., Belebani R. (2013). In vitro anthelmintic activity of aqueous leaf extract of *Annona muricata* L.(Annonaceae) against *Haemonchus contortus* from sheep. *Experimental Parasitology*, 134, 327–332.
 42. Kim G., Zeng L., Alali F., Rogers L., Wu F. Sastrodihardjo S. (1998). Muricoreacin and Murihexocin C mono-tetrahydrofuran acetogenins from the leaves of *annona muricata*. *Phytochemistry*, 38(1), 454-460.
 43. Zorofchian S., Fadaeinasab M., Nikzad S., Mohan G., Mohd H., Abdul H. (2015). *Annona muricata* (Annonaceae): A Review of Its Traditional Uses, Isolated Acetogenins and Biological Activities. *Int. J. Mol. Sci.*, 16, 15625-15658.
 44. Coria A., Montalvo E., Yahia E., Obledo E. (2018). *Annona muricata*: A comprehensive review on its traditional medicinal uses, phytochemicals, pharmacological activities, mechanisms of action and toxicity. *Arabian Journal of Chemistry*, 11, 662–691.
 45. Vimala R., Rose L. and Raja S. (2012). A study on the phytochemical analysis and corrosion inhibition on mild steel by *Annona muricata* L. leaves extract in 1 N hydrochloric acid. *Der Chemica Sinica*, 3(3) 582-588.
 46. Iroha N., Chidiebere M. (2017). Evaluation of the Inhibitive Effect of *Annona Muricata* L.leaves Extract on Low-Carbon Steel Corrosion in Acidic Media. *International Journal of Materials and Chemistry*, 7(3), 47-54.
 47. Vergara A., Paucar K., Pizarro P., Jara A. (2013). *Alcaloides del extracto de hojas de Annona muricata* L. y su uso como inhibidor de la corrosión del acero en medio ácido. Proyecto de Investigación. Universidad Nacional de Ingeniería-Facultad de Ingeniería Química y Textil. Lima-Perú.

48. Blacio K.P. (2010). *Proyecto de Pre Factibilidad para la Exportacion de Pulpa de Guanábana al Mercado Aleman en el periodo 2008 – 2018*. (Tesis de grado, Universidad Tecnológica Equinoccial, Ecuador).
49. Quispe M.K. (2017). *Exportación de Filtrantes a base de hojas de guanábana a Nueva York- Estados Unidos*. (Tesis de grado, Universidad San Martín de Porras, Lima, Perú).
50. Jiménez A., Rodríguez L., Murillo W., Méndez J., Rueda E. (2013). Actividad anti-alimentaria de metabolitos secundarios de residuos cítricos sobre *Spodoptera frugiperda* (Lepidoptera: Noctuidae). *Revista Colombiana de Entomología*, 39(1), 113-119.
51. Chasquibol N., Yácono J. (2015). Composición fitoquímica del aceite de las semillas del fruto del “Aguaymanto”, *Physalis peruviana L.*. *Rev Soc Quím Perú*, 81(4).
52. Caldas A. (2012). *Optimización, escalamiento y diseño de una planta piloto de extracción sólido líquido*. (Tesis de grado, Universidad de Cuenca, Cuenca, Colombia).
53. Contreras E., Ruiz J. (2012). *Estudio comparativo de dos métodos de extracción para el aceite esencial presente en la cáscara de Pomelo (Citrus máxima)*. (Tesis de grado, Universidad de Cartagena, Cartagena de Indias, Colombia).
54. Rivas C., Oranday M., Verde M. (2016). *Investigación en plantas de importancia médica*. Lima-Perú, Omnia Publisher SL.
55. Guerra, A. E. (2005). *Obtención, caracterización y evaluación de las propiedades físicoquímicas de los extractos fluidos, blandos y secos así como de las tinturas del rizoma y de la fronda de Calahuala (Phlebodium pseudoaureum) a nivel de laboratorio*. (Tesis de grado, Universidad de San Carlos de Guatemala, Guatemala).
56. Vejar A., Tolosa B., Parra J., Rodríguez D. (2016). Uso de la cáscara de mamón (*Melicoccus bijugatus*) para el teñido de telas. *Avances en Química*, 11(3), 123-128.
57. <http://www.monografias.com/trabajos93/practica-densidad/practica-densidad.shtml>
58. <http://www.ehu.eus/biomoleculas/ph/medida.html>
59. <http://www.metas.com.mx/guiametas/La-Guia-MetAs-08-12-refraccion.pdf>
60. http://vinodefruta.com/medicion_de_los_ss_marco.html
61. Hermosilla R., Almeida M., Viera Y., Morales J., Sanchez Y. (2013). Estudio fitoquímico y control de calidad de extractos de hojas de *Rheedia aristata* Griseb. *Revista Cubana de Plantas Medicinales*, 18(3), 361-367.

62. Jara A. B. (2013). *Análisis Fitoquímico y Determinación de la Actividad Antioxidante del Extracto Etanólico de las hojas de la especie Piper imperiale (Piperaceae)*. (Tesis de grado, Universidad de Ciencias Aplicadas y Ambientales U.D.C.A., Bogotá, Colombia).
63. Castillo O., Medina G. (2013). *Identificación de Metabolitos Secundarios presentes en la Planta Nativa Cucharilla (Oreocallis grandiflora)*. (Tesis de grado, Universidad Nacional del Callao, Callao, Lima).
64. Quispillo J. (2013). *Separación, Purificación y posible Identificación de Metabolitos Secundarios del Escobillón Rojo (Callistemon speciosus)*. (Tesis de grado, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba, Ecuador).
65. Hurtado V. (2018). *Componentes Fitoquímicos y Capacidad Antioxidante de Cáscaras de Frutas de Mayor Consumo en el Perú*. (Tesis de grado, Universidad Peruana de Ciencias Aplicadas, Lima, Perú).
66. Meas, Y., López W. (1991). *Tres métodos para evaluar una velocidad de corrosión*. Universidad Autónoma Metropolitana Lztapalapa, Mexico. Universidad Nacional Autónoma de México.
67. ASTM G1. Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens (2003).
68. ASTM G 31. Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals (1999).
69. Nkem B., Akens H. (2019). Inhibition and adsorption of oil extract of *Balanites aegyptiaca* seeds on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid environment. *World Scientific News*, 126, 183-197.
70. Vikas, Kumar P., Goyat G., Kumar S, Om H. (2018). Corrosion Inhibition Study of Dodecylamine as long Chain Amine Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution. *IJSRSET*, 4(1), 2395-1990.
71. Nkem B., Madueke N. (2018). Effect of *Triumfetta rhomboidea* Leaves Extract on the Corrosion Resistance of Carbon Steel in Acidic Environment. *Chemical Science International Journal*, 25(2), 1-9.
72. ASTM G 5. Standard Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements (1999).
73. ASTM G 3. Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing (1999).

74. Perez N. (2004). *Electrochemistry and Corrosion Science*. New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow. Kluwer Academic Publishers.
75. Uscanga Y. (2014). *Estudio Electroquímico de un acero X70 en Agua de Mar con Inhibidor de Corrosión bajo condiciones de flujo*. (Tesis de Maestría, Universidad Veracruzana, Boca del Río, Veracruz, México).
76. Leena P., Hukuman Z., Biju A., Jisha M. (2019). Studies on Methanolic Extract of *Lepidagathis keralensis* as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 1M HCl. *J. Electrochem. Sci. Technol*, 10(2), 231-243.
77. Mobin M., Basik M., Aslam J. (2019). *Pineapple Stem Extract (Bromelain) as an Environmental Friendly novel Corrosion Inhibitor for low carbon steel in 1 M HCl*. *Measurement, Elsevier*, 134, 595–605.
78. ASTM G 59. Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements (2003).
79. ASTM G 106. Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements (1999).
80. Franco T. M. (2017). *Estudio electroquímico de las interacciones formadas por el extracto activo de las hojas de Morinda citrifolia en la inhibición de la corrosión de acero estructural*. (Tesis de Maestría, Universidad Autónoma del estado de México, Toluca, México).
81. Lugo I. G. (2015). Evaluación electroquímica de recubrimientos anticorrosivos en condiciones de alta presión. (Tesis de Maestría, Universidad Veracruzana, Boca del Río, Veracruz, México).
82. Fdil R., Tourabi M., Derhali S., Mouzdahir M., Sraidi K. (2018). Evaluation of alkaloids extract of *Retama monosperma (L.) Boiss.* stems as a green corrosion inhibitor for carbon steel in pickling acidic medium by means of gravimetric, AC impedance and surface studies. *J. Mater. Environ. Sci.*, 9(1), 358-369.
83. Mohsen A. (2015). Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by *Senna-italica* extract. *IJRRAS*, 22(2).
84. Sasi R., Karthik R., Chen S., Prakash P. (2016). Electrochemical and Quantum Chemical Studies of 1, 5-bis (2-nitrophenyl)-1, 4-pentadien-3-one as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11, 8892 – 8913.

85. Feliu S.Jr., González J., López V., Bartolome J. (2007). Characterisation of porous and barrier layers of anodic oxides on different aluminium alloys. *J Appl Electrochem*, 37, 1027–1037.
86. Ahmad Z. (2006). Principles Corrosion Engineering and Corrosión Control. Elsevier Science & Technology Books.
87. <http://corrosion.kaist.ac.kr>
88. Abeng F., IdimV., Nna P. (2017). Kinetics and Thermodynamic Studies of Corrosion Inhibition of Mild Steel Using Methanolic Extract of *Erigeron floribundus* (Kunth) in 2 M HCl Solution. *World news natural sciences*, 10, 26-38.
89. http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Unidad3Adsorcion_19664.pdf
90. Ghanavati S., Javaheran M. (Primera edición) (2019). *Natural Corrosion Inhibitors*. Cap. 4 18-19. Morgan & Claypool publishers.
91. Groysman A. (2010). *Corrosion for Everybody*. Springer Dordrecht Heidelberg London New York.
92. McCafferty E. (2010). *Introduction to Corrosion Science*. Springer New York Dordrecht Heidelberg London.
93. http://www3.uah.es/edejesus/resumenes/DECI/tema_2.pdf
94. http://webdeptos.uma.es/qicm/doc_docencia/tema14_me.pdf
95. Eugenia García (2010). La guanábana (*Annona muricata L.*). Propiedades y usos. *Revista CitriFrut*, 27(1).
96. Badrie N., Schauss A. (2010). Soursop (*Annona muricata L.*): Composition, Nutritional Value, Medicinal Uses, and Toxicology. *Elsevier*.
97. Ramirez R., Arenas L., Acosta K., Yamarte M. (2012). Efecto del escaldado sobre la calidad nutricional de pulpa de guanábana (*Annona muricata L.*). *Rev. Iber. Tecnología Postcosecha*, 48(13), 48-57.
98. Restrepo J., Vinasco L. (2010). Evaluación fisicoquímica de la fracción lipídica de las semillas de guanábana (*Annona muricata*) y la chirimoya (*Annona cherimolia*). *Revista de ciencias de la Universidad del Valle*, 10, 117-124.
99. Vergara A., Paucar K., Pizarro P., Jara A. (2013). *Alcaloides del extracto de hojas de Annona muricata L. y su uso como inhibidor de la corrosión del acero en medio ácido*. (Tesis de grado, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú).




- 100.Poma E., Requis E., Gordillo G., Fuertes M. (2011). Estudio fitoquímico y actividad antiinflamatoria de la *Annona muricata* L. (guanábana) de Cuzco. *Ciencia e Investigación*, 14(2), 29-33.
- 101.Shyamala M. (2013). *Plants extracts as corrosión inhibitors, Studies on the inhibitory effect of plant extracts on corrosión of mildsteel in hydrochloric acid médium*. Lambert Academic Publishing.Heinrich.
- 102.Abousalem A., Fouda A. (2015). *Natural corrosión inhibitors for carbón Steel in aqueous solutions, some medicinal plant extracts as corrosión inhibitors for carbón Steel in aqueous solutions*. Lambert Academic Publishing.Heinrich.
- 103.Obot L., Onyeachu I. (2018). Electrochemical frequency modulation (EFM) technique: Theory and recent practical applications in corrosion research. *Journal of Molecular Liquids*, 249 , 83–96.
- 104.Allaoui M., Rahim O., Sekhri L. (2017). Electrochemical Study on Corrosion Inhibition of Iron in acidic medium by *Moringaoleifera extract*. *Oriental Journal of Chemistry*, 33(2), 637-646.
- 105.Iroha1 N., Nnanna L. (2019). Electrochemical and Adsorption Study of the anticorrosion behavior of Cefepime on Pipeline steel surface in acidic Solution. *J. Mater. Environ. Sci.*, 10(10), 898-908.
- 106.Singh A., Lin Y., Ebenso E., Liu W. (2014). Ginkgo biloba fruit extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for J55 steel in CO₂ saturated 3.5% NaCl solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*.
107. Shukla S., Quraishi M., Ebenso E. (2011). Adsorption and Corrosion Inhibition Properties of Cefadroxil on Mild Steel in Hydrochloric Acid. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6, 2912 – 2931.
- 108.Kavitha R., Kesavan D., Sankar A. (2014). Adsorption of Extract of *Milletia pinnata* on Mild Steel: A Green Inhibitor for Protection of Steel Surface at Different Corrosive Environments. *Chem Sci Rev Lett*, 3(11S), 200-209.
- 109.Hazwan M., Jain M., Razali N., Dahon N., Nasshorudin D. (2011).The effect of *Tinospora crispa* extracts as a natural mild steel corrosion inhibitor in 1 M HCl solution. *Arabian Journal of Chemistry*.
- 110.Nkem B., Nnanna L., (2020). Leucas Martinicensis as an Inhibitor of Carbon Steel Corrosion in Acidic Medium. *International Journal of Research*, 7(4).

111. Lecante A., Robert F., Lebrini M., Roos C. (2011). Inhibitive Effect of *Siparuna Guianensis* Extracts on the Corrosion of Low Carbon Steel in Acidic Media. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6, 5249 – 5264.F
112. Fengting L., Suiqing L., Xuefei L. (2008). Study of PH Dependence of 2-Mercaptobenzothiazole by Surface Enhanced FT-Raman Scattering. *International Journal for Rapid Communication*, 33(6), 901-907.
113. Frosch T., Schmitt M., Schenzel k., Faber J. (2006). In Vivo Localization and Identification of the Antiplasmodial Alkaloid Dioncophylline A in the Tropical Liana *Triphyophyllum peltatum* by a Combination of Fluorescence, Near Infrared Fourier Transform Raman Microscopy, and Density Functional Theory Calculations. *Biopolymers*. DOI 10.1002/bip.
114. Pompeu D., Larondelle Y., Rogez H., Abbas O., Fernández J. (2018). Characterization and discrimination of phenolic compounds using Fourier transform Raman spectroscopy and chemometric tools. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* 22(1), 13-28.
115. Fernández D. (2018). Estudio experimental y teórico de sustancias con interés biológico y nutricional: espectroscopía Raman e infrarroja. (Tesis de Doctorado, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España).

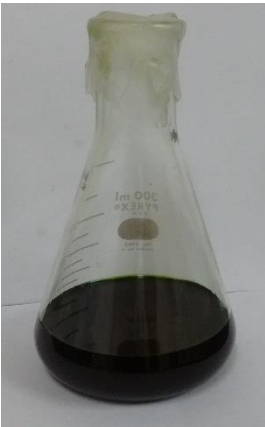
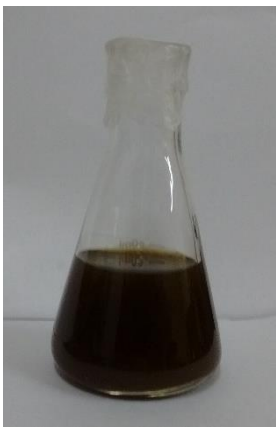
12. ANEXOS



ANEXO 1


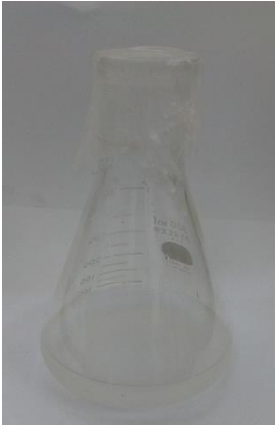
CONSTANCIA DE DETERMINACIÓN TAXONÓMICA DE MUESTRA DE VEGETAL (raíz, tallo y hoja) DEL MATERIAL DE ESTUDIO.

	UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS Universidad del Perú, DECANA DE AMÉRICA	
MUSEO DE HISTORIA NATURAL		
<i>"Año de la Diversificación Productiva y del Fortalecimiento de la Educación"</i>		
CONSTANCIA N° 02-USM-2015		
<p>LA JEFA(E) DEL HERBARIO SAN MARCOS (USM) DEL MUSEO DE HISTORIA NATURAL, DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS, DEJA CONSTANCIA QUE:</p>		
<p>La muestra vegetal (raíz, tallo y hoja) recibida de la UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA en Av. Túpac Amaru 210, Rímac, ha sido estudiada y clasificada como: <i>Annona muricata</i> L. y tiene la siguiente posición taxonómica, según el Sistema de Clasificación de Cronquist (1988).</p>		
<p>DIVISION: MAGNOLIOPHYTA</p>		
<p>CLASE: MAGNOLIOPSIDA</p>		
<p>SUBCLASE: MAGNOLIIDAE</p>		
<p>ORDEN: MAGNOLIALES</p>		
<p>FAMILIA: ANNONACEAE</p>		
<p>GENERO: ANNONA</p>		
<p>ESPECIE: <i>Annona muricata</i> L.</p>		
<p>Nombre vulgar: "guanábana" Determinado por Blgo. Mario Benavente Palacios.</p>		
<p>Se extiende la presente constancia a solicitud de la parte interesada, para fines de estudios.</p>		
<p>Fecha, 12 de enero de 2015</p>		
		
<p>Dra. BETTY MILLAN SALAZAR JEFA (E) DEL HERBARIO SAN MARCOS (USM)</p>		
<hr/>		
Av. Arenales 1256, Jesús María Apdo. 14-0434, Lima 14, Perú	Telfs. (511)471-0117, 470-4471, 470-7918, 619-7000 anexo 5703	e-mail: museohn@unmsm.edu.pe http://museohn.unmsm.edu.pe

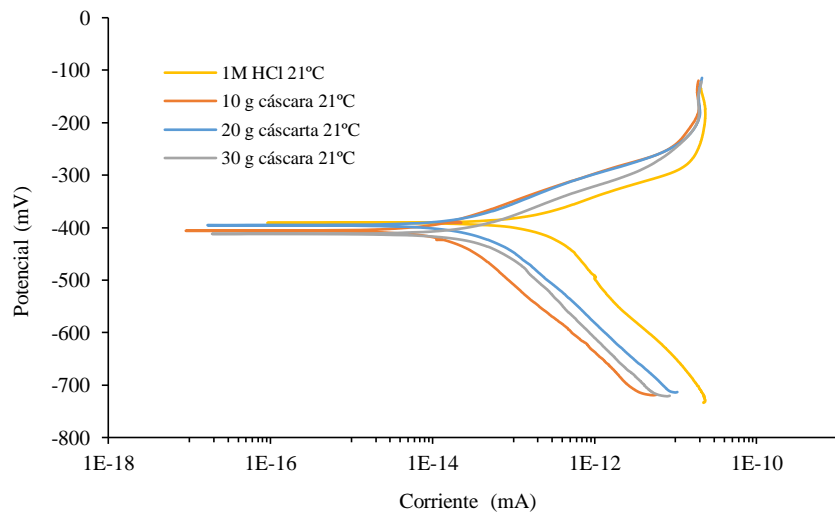
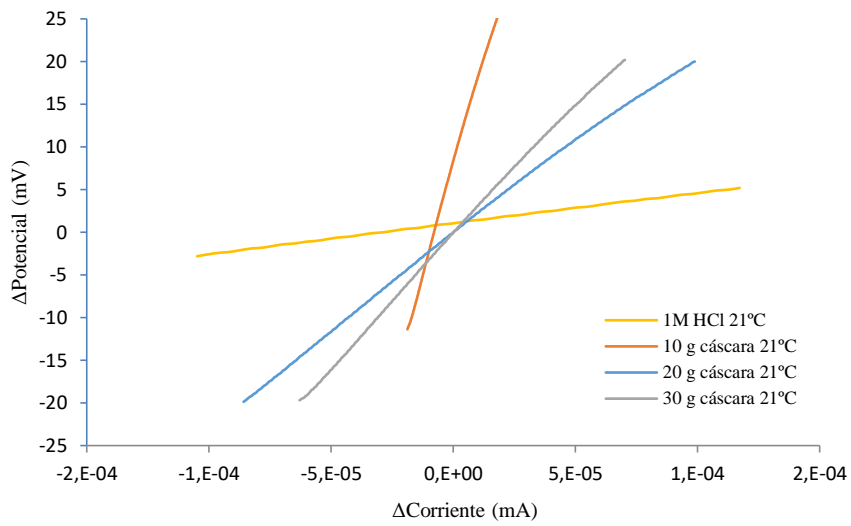
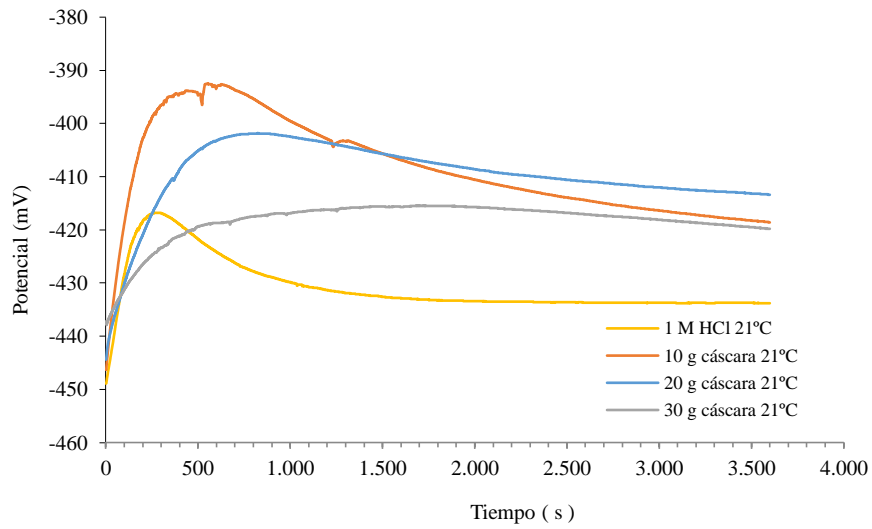
ANEXO 2

Hojas	
Extracto etanólico	Extracto acuoso
	
<p>10g. base húmeda, 2h, 21°C masa de sólidos solubles = 1.0821 g. R_P (1.25 ml de extracto) = 1089.0 Ohm</p>	<p>10g base húmeda, 2h, 50°C masa de sólidos solubles = 0.9907g. R_P (1.25 ml de extracto) = 647.4 Ohm</p>

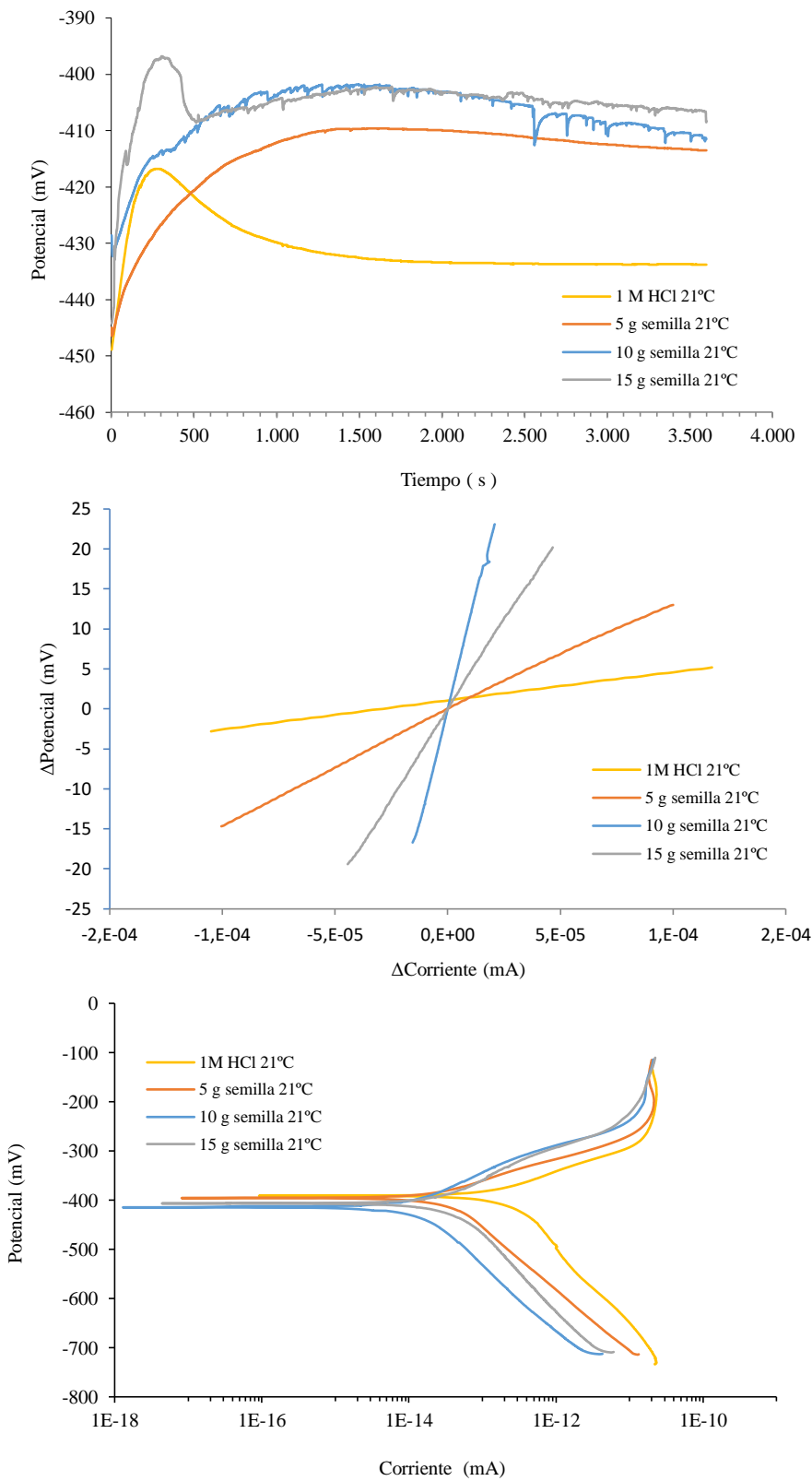
Cáscaras	
Extracto etanólico	Extracto acuoso
	
<p>30g. base húmeda, 2h, 21°C masa de sólidos solubles = 2.1961 g. R_P (1.25 ml de extracto) = 314.8 Ohm</p>	<p>10g base húmeda, 2h, 21°C masa de sólidos solubles = 2.3186 g. R_P (1.25 ml de extracto) = 119.0 Ohm</p>

Semillas	
Extracto etanólico	Extracto acuoso
	
<p>5g. base húmeda, 2h, 21°C masa de sólidos solubles = 1.2233 g. R_p (1.25 ml de extracto) = 141.9 Ohm</p>	<p>1g base húmeda, 2h, 21°C masa de sólidos solubles = 0.0806 g. R_p (1.25 ml de extracto) = 299.7 Ohm</p>

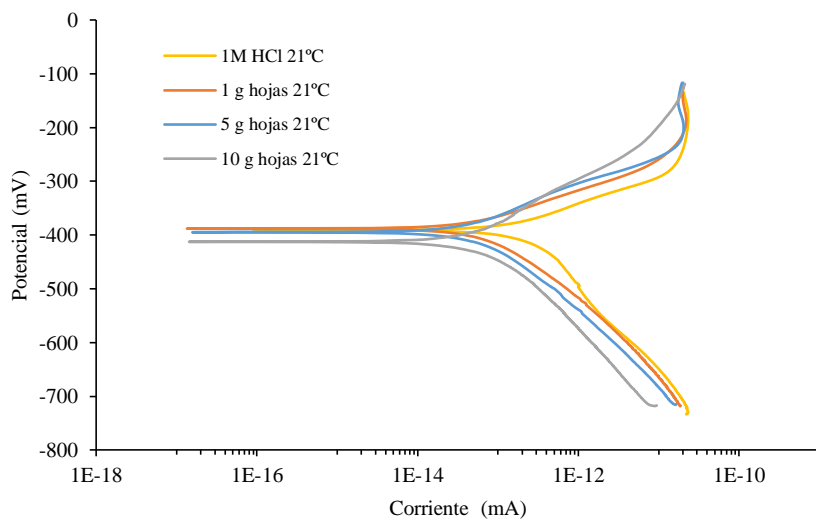
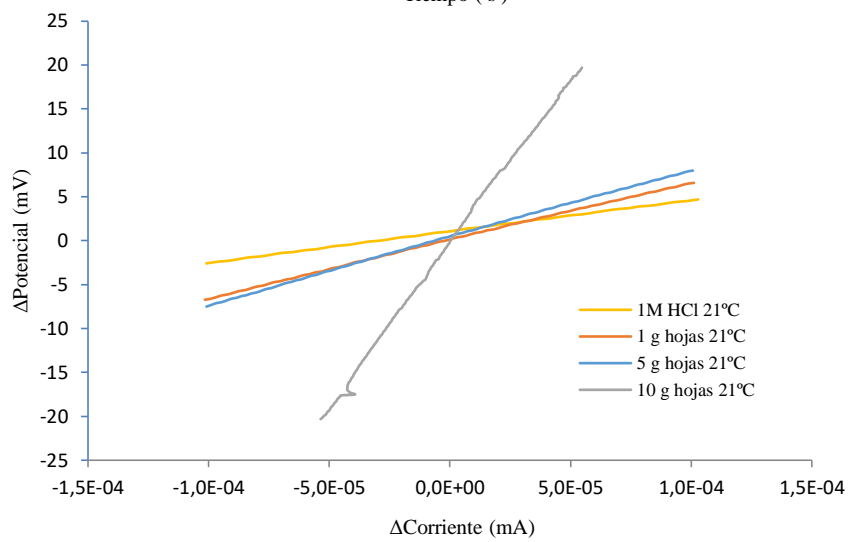
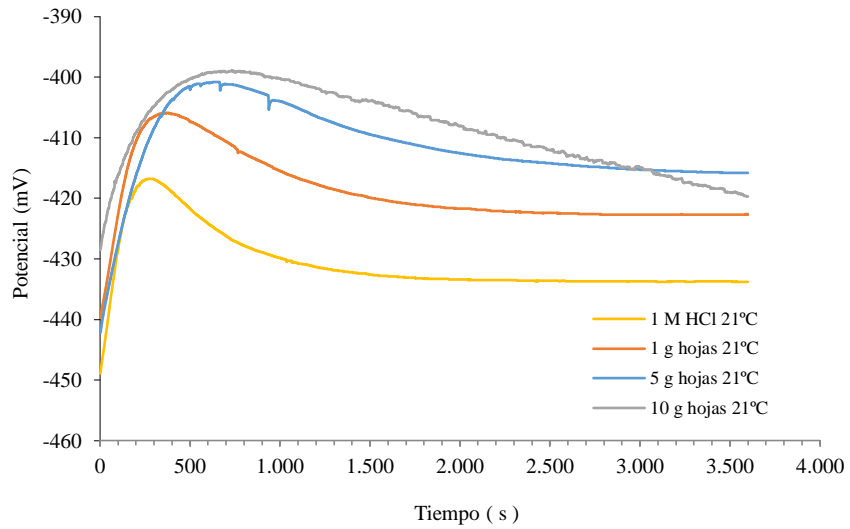
ANEXO 3



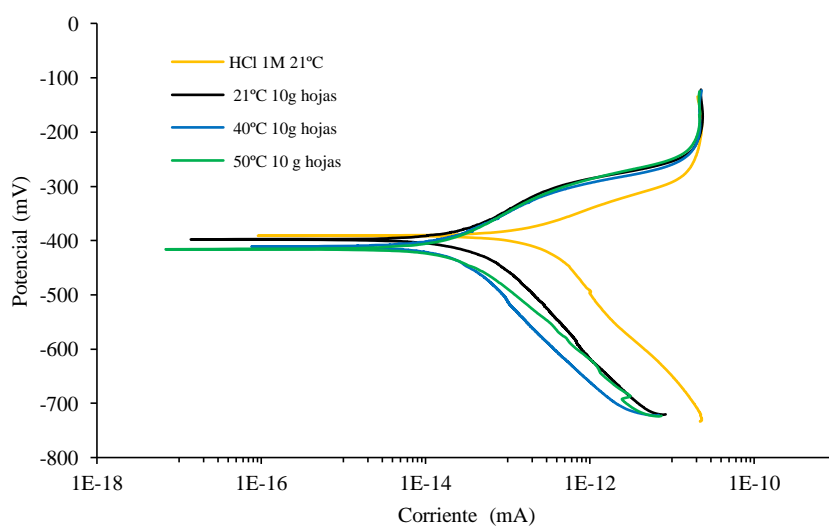
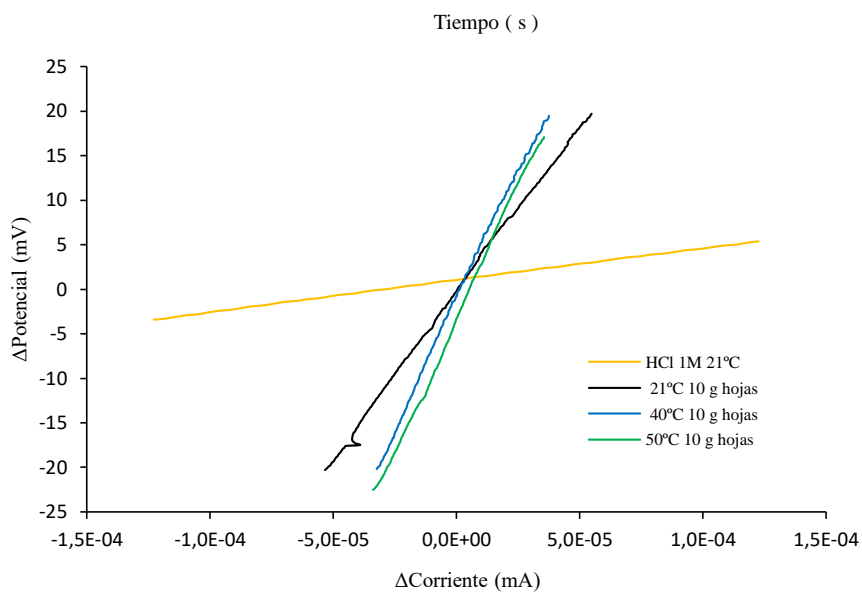
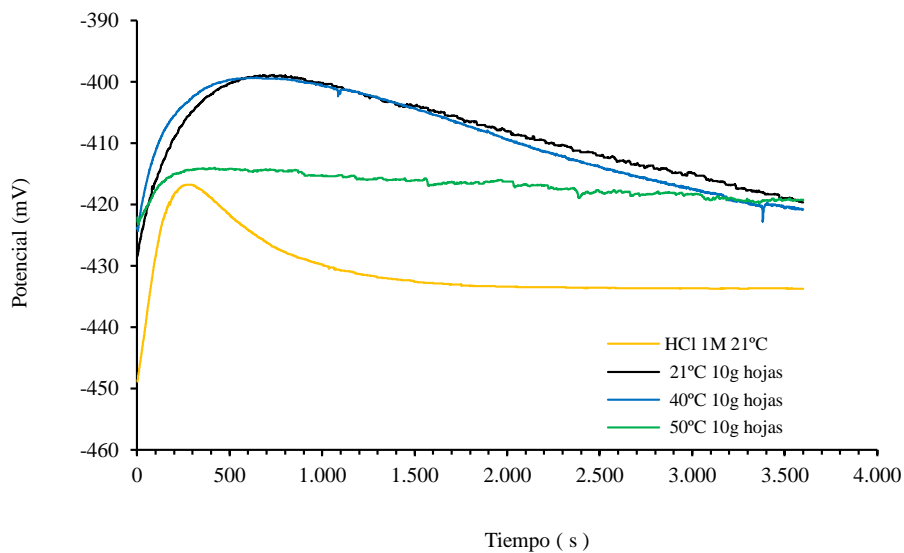
Resultados de potencial en el tiempo, RPL y pendientes de tafel cambiando la masa de extracción y manteniendo 21°C y 2 h de extracción etanólica para cáscaras



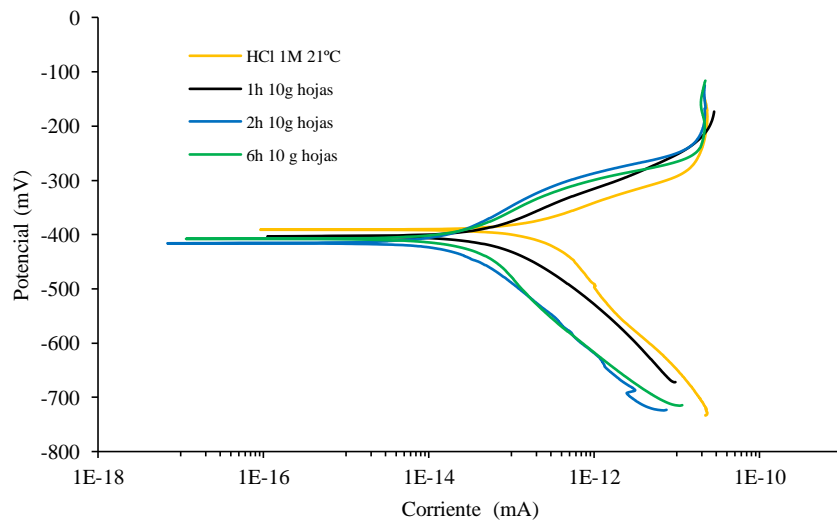
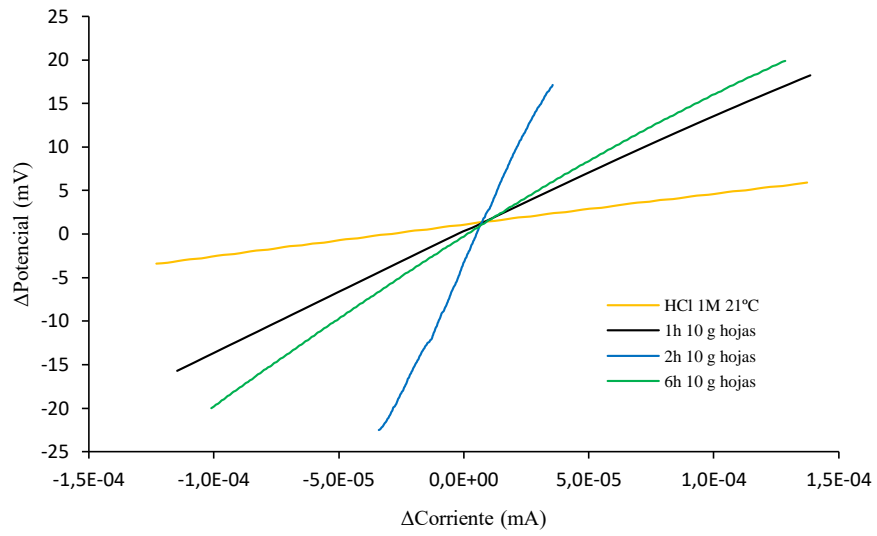
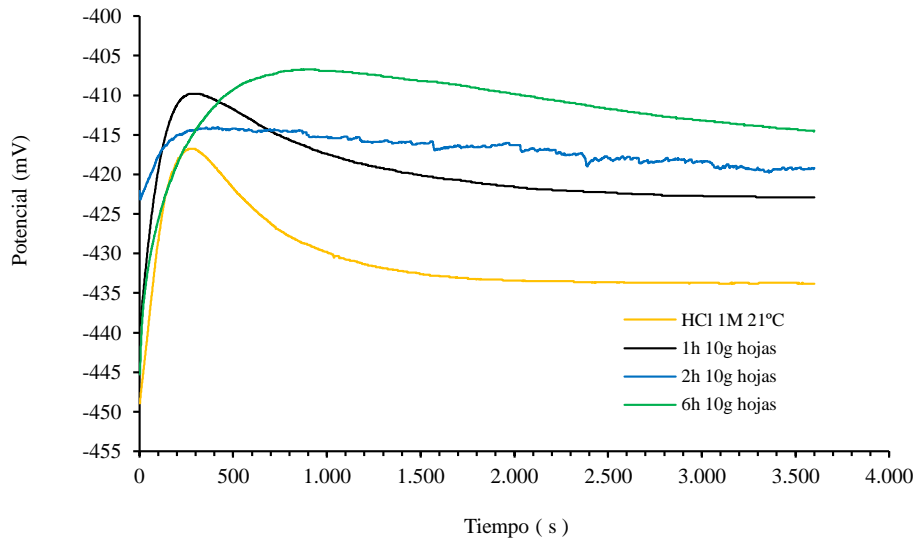
Potencial E_{OCP} en el tiempo, RPL y pendientes de tafel cambiando la masa de extracción y manteniendo 21°C y 2 h de extracción etanólica para semillas



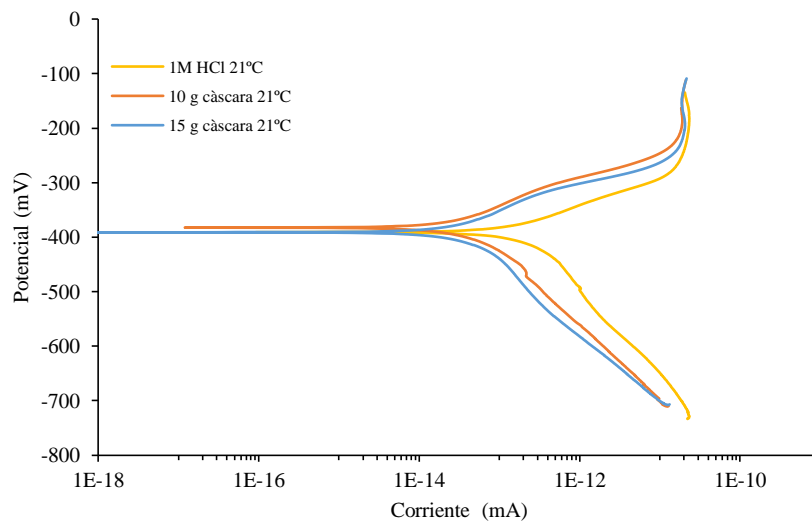
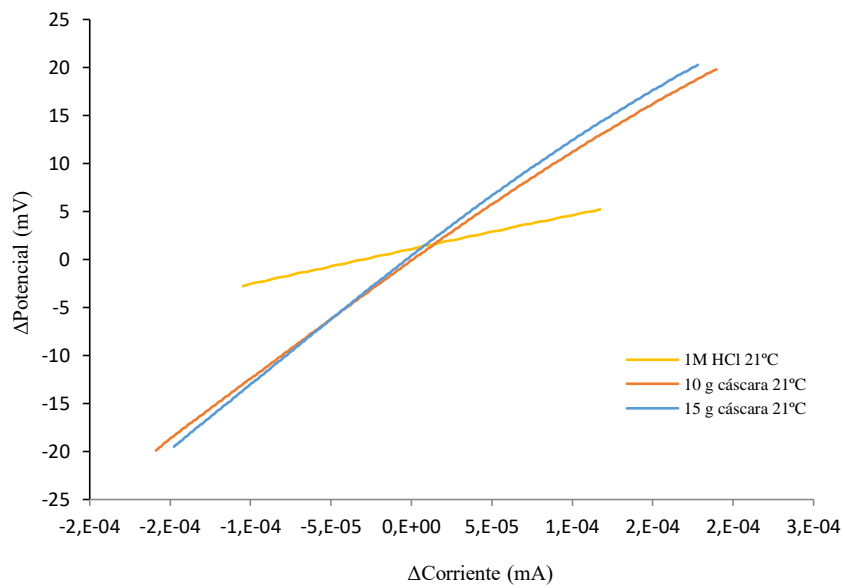
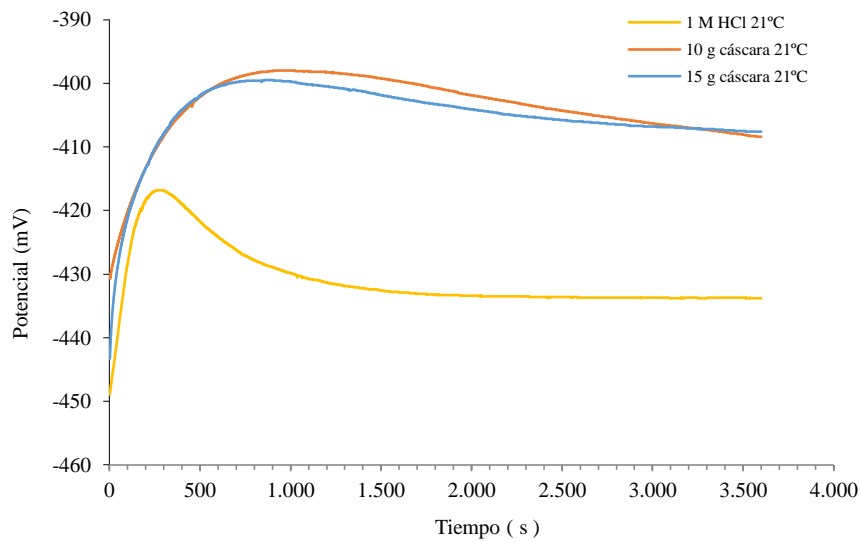
Potencial E_{OCP} en el tiempo, RPL y pendientes de tafel cambiando la masa de extracción y manteniendo 21°C y 2 h de extracción acuosa para hojas



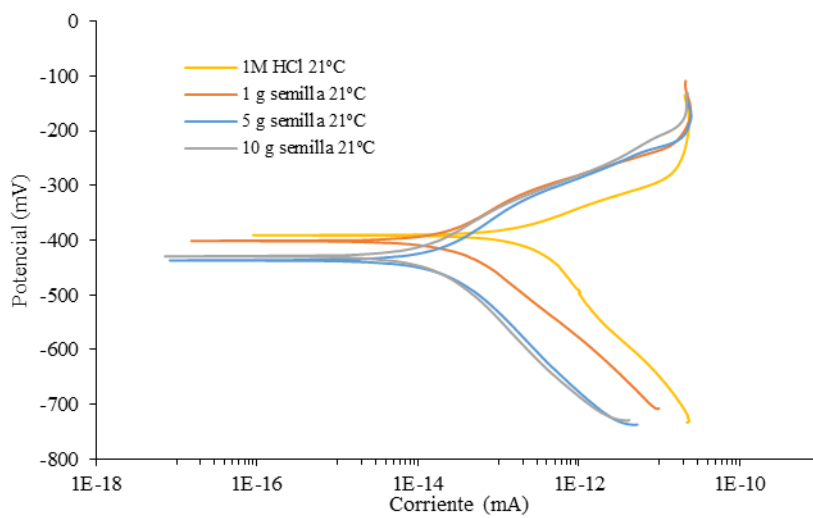
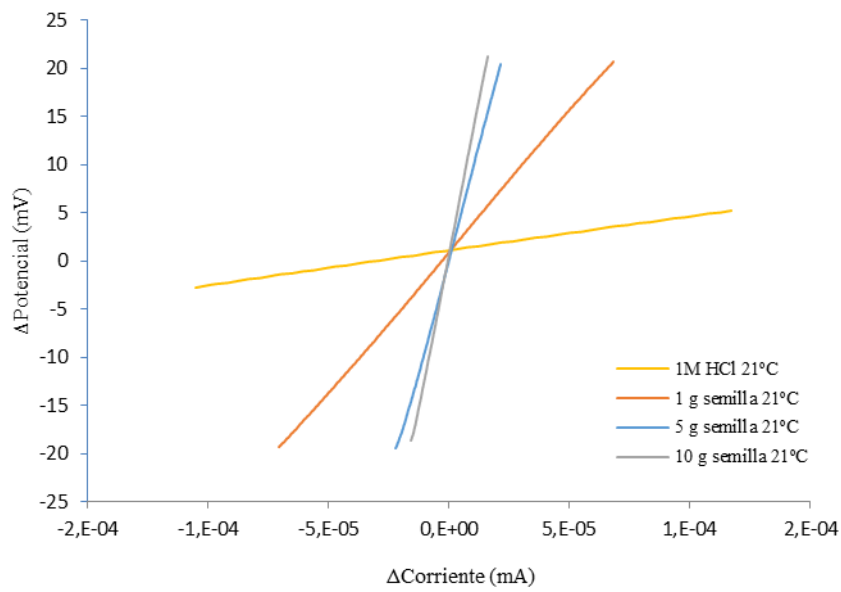
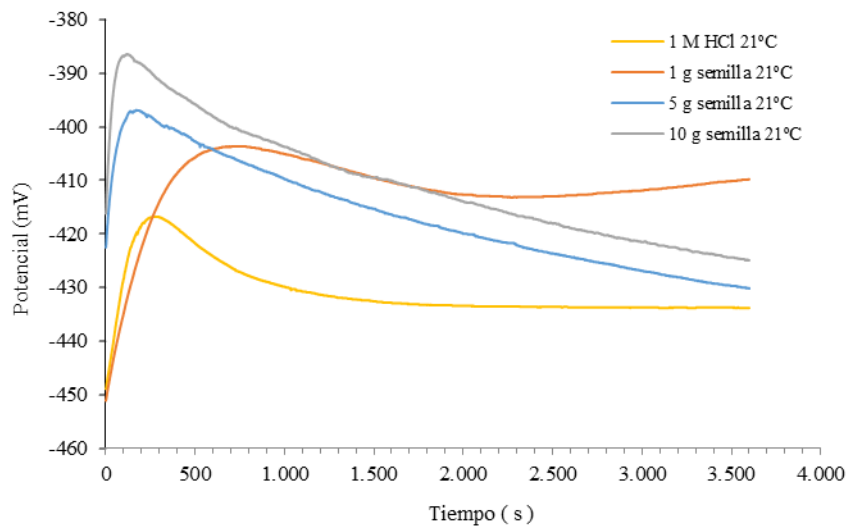
Potencial E_{OCP} en el tiempo, RPL y pendientes de tafel cambiando la temperatura de extracción y manteniendo 10g y 2 h de extracción acuosa para hojas



Potencial E_{OCP} en el tiempo, RPL y pendientes de tafel cambiando el tiempo de la extracción y manteniendo 10g y 50°C de extracción acuosa para hojas

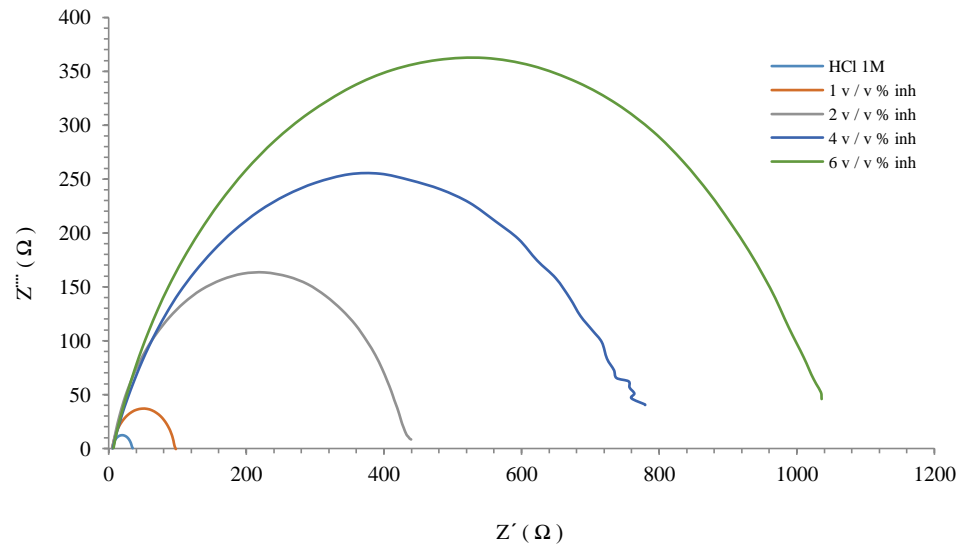
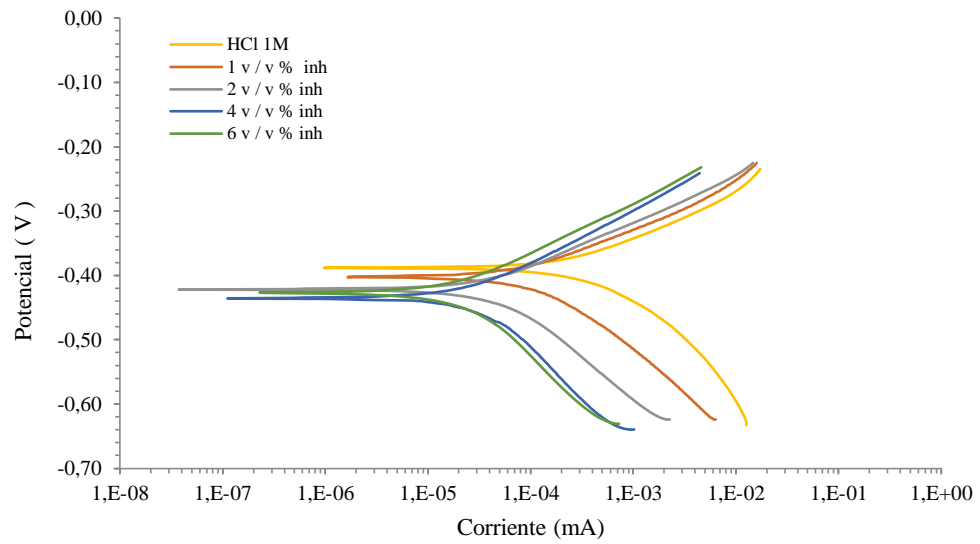


Potencial E_{OCP} en el tiempo, RPL y pendientes de tafel cambiando la masa de extracción y manteniendo 21°C y 2 h de extracción acuosa para cáscaras

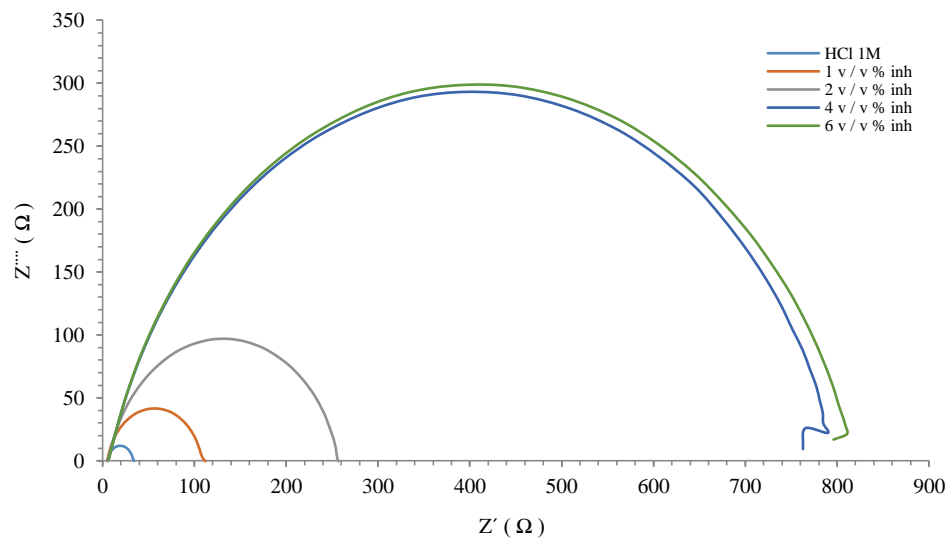
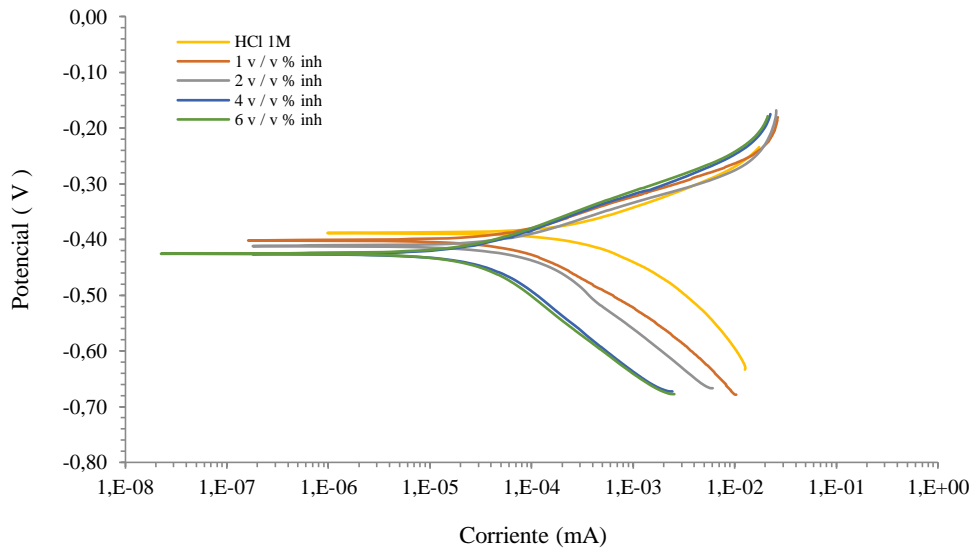


Potencial E_{OCP} en el tiempo, RPL y pendientes de tafel cambiando la masa de extracción y manteniendo 21°C y 2 h de extracción acuosa para semillas

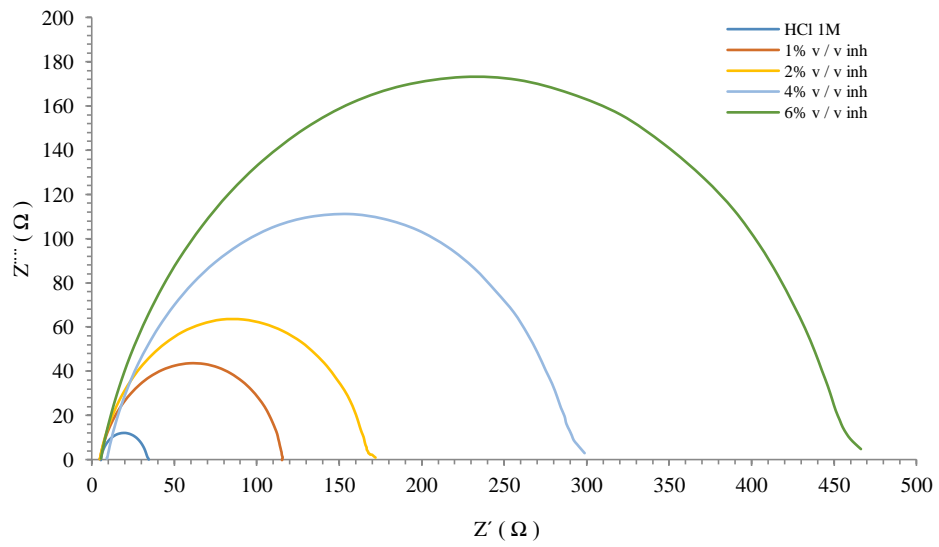
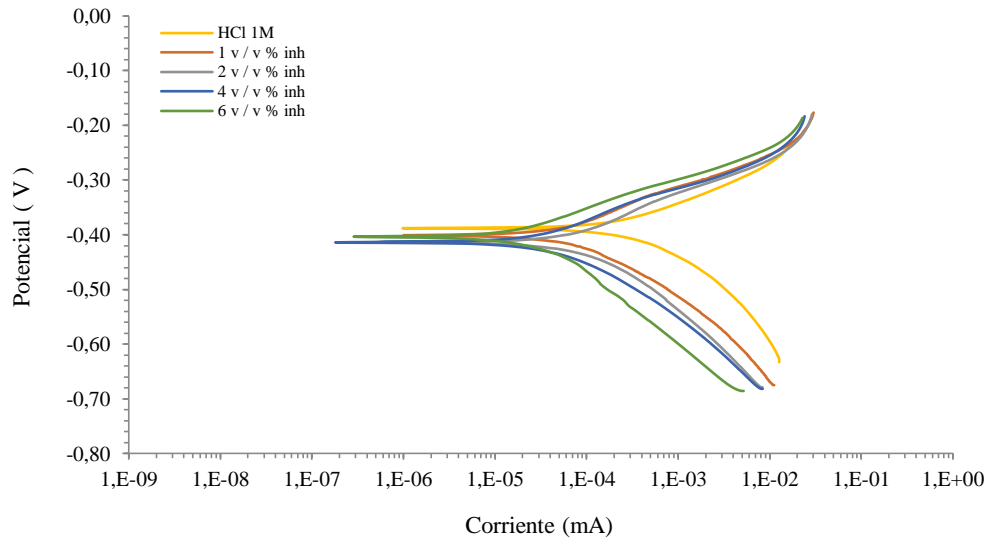
ANEXO 4



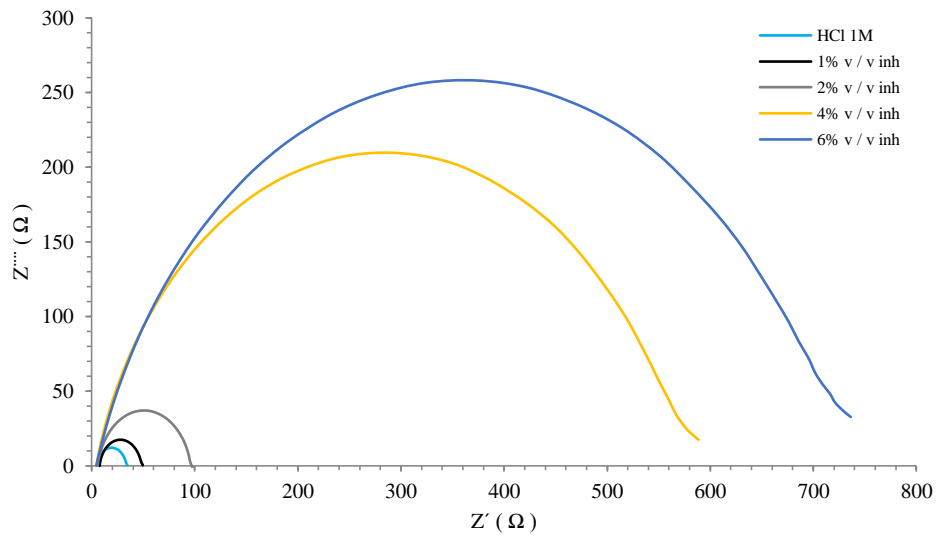
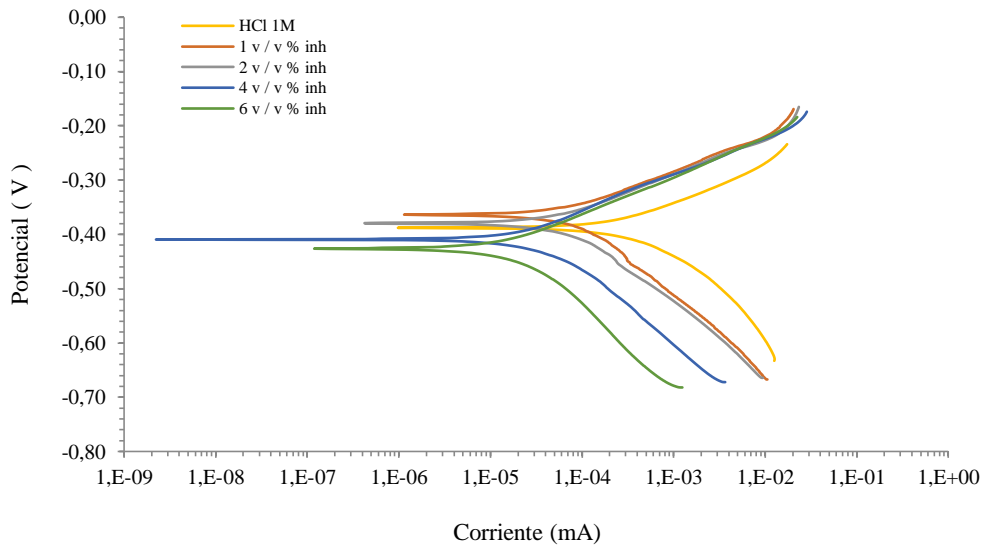
Pendientes de tafel y diagramas de Nyquist a diferentes concentraciones de extracto etanólico de cáscaras a 21°C y 2 h



Pendientes de tafel y diagramas de Nyquist a diferentes concentraciones de extracto etanólico de semillas 21°C y 2 h



Pendientes de tafel y diagramas de Nyquist a diferentes concentraciones de extracto acuoso de cáscaras a 21°C y 2 h



Pendientes de tafel y diagramas de Nyquist a diferentes concentraciones de extracto acuoso de semillas a 21°C y 2 h