

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

“Síntesis verde de nanopartículas de plata a partir del extracto de raspo de uva para la inhibición de la corrosión del acero 304”

PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL DE LICENCIADO EN QUÍMICA

ELABORADO POR:

Rosa María de la Cruz Puma

 [0000-0002-3142-0310](https://orcid.org/0000-0002-3142-0310)

ASESOR:

Dr. Adolfo La Rosa Toro Gómez

 [0000-0001-8143-9936](https://orcid.org/0000-0001-8143-9936)

LIMA – PERÚ

2024

Citar/How to cite	De la Cruz Puma [1]
-------------------	---------------------

Referencia /Reference	[1] R. De la Cruz Puma, " <i>Síntesis verde de nanopartículas de plata a partir del extracto de raspo de uva para la inhibición de la corrosión del acero 304</i> ". [Tesis de pregrado]. Lima (Perú): Universidad Nacional de Ingeniería, 2024.
Estilo/Style: IEEE (2020)	

Citar/How to cite	(De la Cruz, 2024)
-------------------	--------------------

Referencia /Reference	De la Cruz, R. (2024). <i>Síntesis verde de nanopartículas de plata a partir del extracto de raspo de uva para la inhibición de la corrosión del acero 304</i> ". [Tesis de pregrado, Universidad Nacional de Ingeniería]. Repositorio institucional Cybertesis UNI.
Estilo/Style: APA (7ma ed.)	

Dedicatoria

Dedico de manera muy especial la tesis a la memoria de mi querido padre, ahora en el cielo.

Él fue una de las mayores fuentes de inspiración que me impulsaron a no rendirme frente a los desafíos de la vida, y por la resiliencia que inculcó en mí. A mi querida madre, por su amor y apoyo incondicional en cada momento, sin ella, este camino no habría sido posible. A mi pequeño compañero, mi conejito Copito, que, aunque ya no esté presente, este ser de cuatro patitas con orejas largas compartió conmigo largas horas de estudio, dejando una huella imborrable en mi corazón.

Agradecimientos

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. Adolfo La Rosa Toro Gómez por la confianza depositada y el invaluable respaldo brindado a lo largo de la elaboración de la Tesis. Su orientación experta y valiosas recomendaciones no solo fueron fundamentales, sino que también desempeñaron un papel crucial en el desarrollo de la tesis.

Asimismo, quiero expresar mi profundo agradecimiento a todos los profesores, quienes han sido no solo maestros en el ámbito de la Química, sino también guías sabias que me han enseñado valiosas lecciones sobre la vida. No tengo palabras suficientes para agradecer a cada uno de ellos; les tengo un gran respeto y admiración.

Agradezco a mi Julito por brindarme su apoyo y aliento en los momentos difíciles, así como por compartir valiosos consejos que siempre tienen la intención de contribuir en mi bienestar. Gracias por todo y, por tanto.

Agradezco a mis hermanos José Luis y León, por su compañía en todos los momentos de mi vida. Un agradecimiento especial a mi hermano León, cuyo apoyo ha sido fundamental durante esta etapa, compartiendo experiencias junto a nuestro padre. Sus presencias y respaldos son invaluable en mi camino. Estoy agradecida por contar con hermanos tan solidarios.

Finalmente, expreso mi agradecimiento a todos mis compañeros, con quienes he tenido el placer de intercambiar conocimientos y experiencias enriquecedoras. Asimismo, al personal administrativo, cuyo apoyo y orientación han sido de gran valor cuando los he requerido.

La presente investigación fue financiada por el Vicerrectorado de Investigación (VRI) de la Universidad Nacional de Ingeniería a través del “Concurso de Trabajos de Investigación y/o Publicación de resultados”- 2020.

Resumen

Actualmente, existe un interés creciente en la búsqueda de métodos ecológicos para la síntesis de nanopartículas. La industria del petróleo enfrenta una preocupación importante debido a las pérdidas económicas asociadas con la corrosión. En este contexto, resulta fundamental investigar el potencial de las nanopartículas para inhibir la velocidad de corrosión como agentes anticorrosivos. La presente investigación utilizó el extracto acuoso del raspo de uva (EARU) como reductor en la síntesis de nanopartículas de plata (AgNps). Se optimizó la síntesis mediante el estudio del pH, temperatura entre otros. Se obtuvieron AgNps de 26 nm de tamaño, determinado mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) determinó una morfología esférica. Se identificó un plasmón superficial a 412 nm mediante Espectroscopía Ultravioleta-visible (UV-vis). Posteriormente, se caracterizó el EARU, mediante UV-vis y Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), los cuales revelaron la presencia de compuestos polifenólicos, destacando la participación de los flavonoides en la síntesis de las AgNps. Finalmente, se evaluaron las propiedades inhibitorias de las AgNps en la corrosión del acero 304 en un entorno ácido. El análisis de las Curvas de Tafel y Espectroscopía Electroquímica de Impedancia (EIS), indicó que las AgNps actuaron como inhibidores mixtos, mostrando una correlación de aumento de la resistencia a la corrosión con el aumento de su concentración. El análisis SEM reveló una superficie con menos grietas en presencia de AgNps en comparación con el ataque ácido sin inhibidores.

Palabras clave: Nanopartículas de plata, Síntesis verde, Raspo de uva, Corrosión, Acero 304.

Abstract

Currently, there is a growing interest in the search for ecological methods for the synthesis of nanoparticles. The oil industry faces a significant concern due to economic losses associated with corrosion. In this context, it is essential to investigate the potential of nanoparticles to inhibit the corrosion rate as anticorrosive agents. This research utilized aqueous grape stalk extract (AGSE) as a reducing agent in the synthesis of silver nanoparticles (AgNps). The synthesis was optimized by studying pH, temperature, among other factors. AgNps of 26 nm in size were obtained, as determined by Transmission Electron Microscopy (TEM). Scanning Electron Microscopy (SEM) revealed a spherical morphology. A surface plasmon at 412 nm was identified through Ultraviolet-visible Spectroscopy (UV-vis). Subsequently, AGSE was characterized using UV-vis and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), revealing the presence of polyphenolic compounds, with flavonoids playing a significant role in the synthesis of AgNps. Finally, the inhibitory properties of AgNps on the corrosion of 304 stainless steel in an acidic environment were evaluated. Analysis of Tafel curves and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) indicated that AgNps acted as mixed inhibitors, showing a correlation of increased corrosion resistance with an increase in their concentration. SEM analysis revealed a surface with fewer cracks in the presence of AgNps compared to acid attack without inhibitors.

Keywords: Silver nanoparticles, Green synthesis, Grape stalk extract, Corrosion, 304 steel.

Tabla de Contenido

Resumen	v
Abstract	vi
Introducción	xvi
Capítulo I. Parte introductoria del trabajo	1
1.1. Generalidades	1
1.2. Descripción del problema de investigación	3
1.3. Justificación	4
1.4. Objetivos del estudio	5
1.4.1. <i>Objetivo general</i>	5
1.4.2. <i>Objetivos específicos</i>	5
1.5. Hipótesis.....	6
1.6. Antecedentes investigativos	6
1.7. Metodología.....	10
Capítulo II. Marco teórico y conceptual	13
2.1. Nanomateriales	13
2.1.1. <i>Introducción a los nanomateriales</i>	13
2.1.2. <i>Clasificación de los nanomateriales</i>	13
2.1.3. <i>Propiedades de los nanomateriales</i>	14
2.2. <i>Síntesis de nanopartículas</i>	17
2.2.1. <i>Síntesis verde de nanopartículas</i>	17
2.3. Composición de los extractos vegetales	20
2.3.1. <i>Compuestos polifenólicos</i>	20
2.3.2. <i>Flavonoides</i>	20
2.3.3. <i>Cuantificación total de polifenoles</i>	21
2.4. Corrosión.....	21
2.4.1. <i>Mecanismo de corrosión</i>	22
2.4.2. <i>Clasificación de la corrosión</i>	24
2.4.3. <i>Métodos de tratamientos contra la corrosión</i>	26
2.5. Inhibidores	27
2.5.1. <i>Inhibidor anódico</i>	28
2.5.2. <i>Inhibidor catódico</i>	28
2.5.3. <i>Inhibidor mixto</i>	28
2.5.4. <i>Inhibidor ecológico</i>	28

2.5.5.	<i>Inhibición de la corrosión en medio ácido</i>	30
2.6.	Empleo del acero en la industria petrolera	31
2.7.	La actividad productiva de la uva en el Perú	32
2.8.	Métodos de caracterización	33
2.8.1.	<i>Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier</i>	33
2.8.2.	<i>Microscopía Electrónica de Barrido</i>	34
2.8.3.	<i>Espectroscopía Ultravioleta-visible</i>	34
2.8.4.	<i>Microscopía Electrónica de Transmisión</i>	35
2.8.5.	<i>Polarización Potenciodinámica</i>	35
2.8.6.	<i>Espectroscopía de Impedancia Electroquímica</i>	36
Capítulo III.	Desarrollo del trabajo de investigación	38
3.1.	Materiales	38
3.1.1.	<i>Equipos de caracterización</i>	38
3.1.2.	<i>Reactivos</i>	38
3.2.	Síntesis verde de AgNps	39
3.2.1.	<i>Colecta del raspo de uva</i>	39
3.2.2.	<i>Preparación del extracto acuoso de raspo de uva</i>	40
3.2.3.	<i>Síntesis de las AgNps</i>	42
3.3.	Caracterización de las AgNps.....	43
3.3.1.	<i>Espectroscopía UV-visible</i>	43
3.3.2.	<i>Microscopía Electrónica de Barrido</i>	43
3.3.3.	<i>Microscopía Electrónica de Transmisión</i>	44
3.4.	Caracterización del EARU	44
3.4.1.	<i>Espectroscopía UV-Visible</i>	45
3.4.2.	<i>Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier</i>	45
3.4.3.	<i>Tamizaje fitoquímico</i>	45
3.4.4.	<i>Cuantificación total de polifenoles</i>	48
3.5.	Estudio de la inhibición de la corrosión del acero 304.....	50
3.5.1.	<i>Diseño de la probeta y piezas de acero 304</i>	51
3.5.2.	<i>Protocolo de limpieza de la probeta y piezas de acero 304</i>	52
3.5.3.	<i>Preparación de la solución ácida para el estudio de la inhibición</i>	53
3.5.4.	<i>Mediciones electroquímicas</i>	54
Capítulo IV.	Análisis y discusión de resultados	56
4.1.	Caracterización del raspo de uva	56
4.1.1.	<i>Caracterización del raspo de uva mediante espectroscopía UV-vis</i>	56

4.1.2.	<i>Caracterización del raspo de uva mediante espectroscopía FTIR</i>	57
4.1.3.	<i>Tamizaje fitoquímico del extracto de raspo de uva</i>	59
4.1.4.	<i>Cuantificación total de polifenoles</i>	61
4.2.	<i>Caracterización de las AgNps</i>	62
4.2.1.	<i>Efecto de la relación de volúmenes EARU/AgNO₃ 1 mM (v/v)</i>	62
4.2.2.	<i>Efecto del tiempo de reacción</i>	66
4.2.3.	<i>Efecto de la temperatura</i>	68
4.2.4.	<i>Efecto del pH del EARU</i>	69
4.2.5.	<i>Efecto de la luz visible durante la síntesis</i>	73
4.2.6.	<i>Caracterización de las AgNps mediante SEM y TEM</i>	75
4.2.7.	<i>Propuesta del mecanismo de la síntesis de AgNps</i>	76
4.3.	<i>Estudio de la inhibición de la corrosión</i>	80
4.3.1.	<i>Caracterización mediante Polarización Potenciodinámica</i>	80
4.3.2.	<i>Caracterización mediante EIS</i>	83
4.3.3.	<i>Caracterización mediante SEM</i>	85
4.3.4.	<i>Mecanismo de la inhibición de la corrosión</i>	87
	<i>Conclusiones</i>	90
	<i>Recomendaciones</i>	91
	<i>Referencias bibliográficas</i>	92
	<i>Anexos</i>	1

Lista de Tablas

Tabla 1. Propiedades de los nanomateriales y sus características generales.....	14
Tabla 2. Principios de la Química verde.....	18
Tabla 3. Parámetros de reacción para la optimización de la síntesis de AgNps.....	20
Tabla 4. Tipos de corrosión más frecuentes	25
Tabla 5. Tratamientos más frecuentes usados contra la corrosión metálica	27
Tabla 6. Porcentajes de los principales exportadores mundiales de uvas frescas y secas ...	33
Tabla 7. Condiciones de reacción empleadas para la síntesis de AgNps.....	42
Tabla 8. Preparación de disoluciones para la construcción de la curva de patrón del ácido gálico	49
Tabla 9. Preparación de la nueva serie de patrones	50
Tabla 10. Resumen de las piezas de acero 304 con diferentes volúmenes de EARU, suspensiones coloidales de AgNps y HCl 1M	54
Tabla 11. Ensayos para los flavonoides.....	60
Tabla 12. Ensayos para los taninos	60
Tabla 13. Ensayos para las antocianinas.....	60
Tabla 14. Determinación cuantitativa de polifenoles totales del raspo de uva.....	61
Tabla 15. Parámetros de la polarización potenciométrica obtenidos de la inhibición de la corrosión del acero 304 en presencia de EARU y AgNps en medio ácido	81
Tabla 16. Parámetros de impedancia obtenidos de la inhibición de la corrosión del acero 304 en presencia de EARU y AgNps en medio ácido	85

Lista de Figuras

Figura 1. Esquema del proceso de la síntesis verde de las AgNps a partir del extracto de raspo de uva.....	11
Figura 2. Clasificación de los nanomateriales: cero-dimensional (0-D), uni-dimensionales (1-D), bidimensional (2-D) y tri-dimensional (3-D)	14
Figura 3. Representación de la Doble Capa	16
Figura 4. Representación esquemática de la síntesis verde.	19
Figura 5. Estructura química de la quercetina.....	21
Figura 6. Esquema del proceso de corrosión.....	22
Figura 7. Esquema de la celda electroquímica.....	23
Figura 8. Frecuentes tipos de corrosión	26
Figura 9. Esquema de la síntesis verde de inhibidores de corrosión.....	29
Figura 10. Esquema de la síntesis verde de nanopartículas de plata.....	30
Figura 11. Principales departamentos productores de uva: 2021.....	32
Figura 12. A) Curvas de polarización anódica y catódica. B) Extrapolación de las curvas de polarización	36
Figura 13. Esquema del Diagrama de Nyquist.....	37
Figura 14. A) Lagar donde se realiza la pisa de las uvas. B) Raspo de uva.....	40
Figura 15. A) Raspo de uva limpio y seco. B) Raspo de uva tamizado. C) EARU.....	41
Figura 16. Espectrofotómetro UV-vis Thermo Scientific, modelo Genesys 10S	43
Figura 17. Microscopio FEI modelo Quanta FEG 250 que emplea un Detector de Transmisión y un Detector Everhart-Thornley para obtener imágenes TEM y SEM, respectivamente	44
Figura 18. Espectroscopio infrarrojo con transformada de Fourier Shimadzu 8300	45
Figura 19. A) Pesaje. B) Extracción etanólica. C) Extracción metanólica. D) Concentración del extracto. E) Tamizaje.....	46

Figura 20. A) Serie de patrones de ácido gálico. B) Serie de patrones con reactivo Folin-Ciocalteu. C) Extracto etanólico de raspo de uva.....	49
Figura 21. Varilla de Acero 304 (ASTM A554)	51
Figura 22. A) Probeta de acero 304 (WE). B) Piezas de acero 304 revestido con teflón.....	52
Figura 23. Piezas de acero 304 revestidas con teflón (m1, m2, m3 y m4) expuestas con diferentes volúmenes de EARU, suspensiones coloidales de AgNps y HCl 1M.....	53
Figura 24. Celda electroquímica que contiene una probeta de acero 304 (WE), un electrodo de referencia de Ag AgCl KCl (3 M) y un electrodo auxiliar de Pt.....	54
Figura 25. Espectro UV-vis del EARU a pH 4.27 (natural) y pH 8	57
Figura 26. Espectro FTIR del extracto acuoso de raspo de uva.....	58
Figura 27. Curva de calibración del ácido gálico para la cuantificación total de polifenoles presentes en el raspo de uva.....	61
Figura 28. Suspensiones coloidales de AgNps obtenidos a partir de diferentes mezclas de EARU (volumen invariable) y soluciones de AgNO ₃ 1 mM (volumen variable).....	63
Figura 29. Estudio de las suspensiones coloidales usando diferentes volúmenes de AgNO ₃ 1 mM. A) Espectros UV-vis de las suspensiones coloidales de AgNps. B) Relación entre las absorbancias a 412 nm (λ_{max}) de las suspensiones coloidales de AgNps vs volumen de solución de AgNO ₃ 1 mM.....	64
Figura 30. Efecto de la formación de AgNps a partir de la reacción del EARU (variable) y AgNO ₃ (ac) 1 mM (invariable) bajo ciertas condiciones de reacción	65
Figura 31. Estudio de las suspensiones coloidales usando diferentes volúmenes del EARU. A) Espectros UV-vis de las suspensiones coloidales de AgNps. B) Relación entre las absorbancias a 412 nm (λ_{max}) de las suspensiones coloidales de AgNps vs volumen del EARU	66

Figura 32. A) Suspensiones coloidales de AgNps obtenidas durante 200 min de reacción. B) Espectro UV-vis de las suspensiones coloidales de AgNps C) Relación entre las absorbancias a 412 nm (λ_{max}) de las suspensiones coloidales de AgNps vs tiempo (min).....	67
Figura 33. A) Espectros UV-vis de las suspensiones coloidales de AgNps sintetizadas a temperaturas entre 50 °C y 100 °C. B) Relación entre las absorbancias a 412 nm (λ_{max}) de las suspensiones coloidales de AgNps vs la temperatura de reacción (°C)	68
Figura 34. A) Ajuste del pH del EARU. B) Espectros UV-vis de las suspensiones coloidales de AgNps preparadas con diferentes pH de EARU (3–10). C) Relación entre las absorbancias a 412 nm (λ_{max}) de las suspensiones coloidales de AgNps vs al pH de EARU	70
Figura 35. Suspensiones coloidales de AgNps obtenidas a diferentes pH del EARU	71
Figura 36. A) Espectros UV-vis de las suspensiones coloidales de AgNps preparadas en presencia y ausencia de luz. B) Relación entre las absorbancias a 412 nm (λ_{max}) de las suspensiones coloidales de AgNps vs tiempo (min) obtenidas en condiciones de iluminación del entorno.....	73
Figura 37. A) AgNps optimizados lavadas. B) Imagen SEM de las AgNps optimizadas. C) Distribución del tamaño de partículas de las AgNps optimizadas mediante análisis SEM. D) Imagen SEM de las AgNps optimizadas	75
Figura 38. Esquema de la etapa 1: Fotoactivación de la quercetina	77
Figura 39. Esquema de la etapa 2: Mecanismo propuesto de la síntesis de las AgNps a partir del EARU.....	78
Figura 40. Esquema de la etapa 3: Estabilidad de las AgNps.....	80
Figura 41. Curvas de polarización del estudio de la corrosión del acero 304 tratadas con EARU y AgNps en medio ácido	82
Figura 42. Gráficos de Nyquist del estudio de la corrosión del acero 304 tratadas con EARU y AgNps en medio ácido.....	84

Figura 43. Imágenes SEM de las muestras de acero 304 expuestas a diferentes condiciones
A) Acero 304. B) Acero 304 + HCl 1M. C) Acero 304 + HCl 1 M + 2.5 mL de EARU. D) Acero
304 + HCl 1 M + 2.5 mL de AgNps. E) Acero 304 + HCl 1 M + 5 mL de AgNps.....86

Figura 44. Esquema de la corrosión del acero 304 en un entorno ácido. A) Acero 304 + HCl
1M. B) Acero 304 + HCl 1 M + EARU. C) Acero 304 + HCl 1 M + AgNps88

Abreviaturas

AE	Electrodo auxiliar
EIS	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica
FTIR	Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier
ER	Electrodo de referencia
R_p	Resistencia a la polarización
EW	Electrodo de trabajo
UV-vis	Espectroscopía Ultravioleta-visible
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
PP	Polarización Potenciodinámica
EARU	Extracto Acuoso de Raspo de Uva
AgNps	Nanopartículas de Plata
ASTM	American Society for Testing and Materials
MST	Muestra Sin Tratar
MT	Muestra Tratada

Introducción

La corrosión representa un desafío latente en numerosas industrias, entre ellas la petrolera, donde afecta principalmente la infraestructura, generando pérdidas económicas significativas. A pesar de los esfuerzos por contrarrestarla, incluso utilizando materiales como el acero inoxidable, como el acero 304, este puede corroerse cuando se expone a entornos ácidos, como ocurre durante los lavados en ácidos de las tuberías de los pozos petroleros. Ante este desafío, se han desarrollado inhibidores de corrosión, comúnmente de origen sintético, aunque su producción y uso pueden acarrear contaminación ambiental. Frente a este escenario, se hace necesario buscar enfoques ecológicos y respetuosos con el medio ambiente para reducir la corrosión. En este contexto, nuestra investigación se dirige a estudiar a las nanopartículas de plata como posibles inhibidores de corrosión, sintetizadas mediante un método verde que emplea biomasa desechada, como el raspo de uva.

El Capítulo I, que corresponde a la parte introductoria del trabajo, introduce los conceptos generales de la investigación, abordando la corrosión, los inhibidores, la síntesis verde y el raspo de uva. Posteriormente, presenta la descripción del problema de investigación, justificación, objetivos, hipótesis, antecedentes y metodología.

En el Capítulo II, relacionado con los Marcos Teórico y Conceptual, en el Marco teórico aborda las unidades de estudio de los nanomateriales, métodos de síntesis, la corrosión en la industria petrolera y la actividad productiva de uva en el Perú. En el Marco Conceptual, se detallan las técnicas de caracterización y su aplicación.

El Capítulo III detalla el desarrollo del trabajo de investigación, en el cual se detallan materiales, reactivos, equipos de caracterización, colecta del raspo de uva, síntesis de las nanopartículas y estudio de la inhibición de la corrosión del acero 304 en un entorno ácido.

En el Capítulo IV, se analizan y discuten los resultados obtenidos de las caracterizaciones de las nanopartículas de plata, el raspo de uva y el estudio de la inhibición

del acero 304 en un entorno ácido. Estos resultados corroborados por investigaciones vinculadas al tema.

Finalmente, la tesis concluye con las conclusiones, recomendaciones, referencias bibliográficas y anexos.

Capítulo I. Parte introductoria del trabajo

En esta sección, se abordarán la problemática asociada a la corrosión en la industria del petróleo y se destacarán los beneficios de la síntesis verde. Seguidamente, se expondrán los objetivos de la presente investigación. Se detallará la hipótesis de la investigación, se ofrecerá una justificación de la investigación y, por último, se presentará el estado del arte relacionado con los antecedentes de la corrosión y la síntesis verde.

1.1. Generalidades

La corrosión, un fenómeno electroquímico natural, representa uno de los desafíos más significativos en diversas industrias, especialmente en aquellas relacionadas con la extracción, transporte y procesamiento de hidrocarburos, como la industria petrolera (Vogiatzis et al., 2016). La corrosión de equipos y estructuras en este entorno no solamente resulta en importantes pérdidas económicas, sino que también representa una amenaza para la calidad del petróleo obtenido, ya que éste estaría en contacto con los productos de la corrosión.

La industria petrolera se enfrenta constantemente a la corrosión debido a la presencia de ambientes agresivos, como la exposición a fluidos corrosivos. Durante el mantenimiento de las tuberías utilizadas en la industria petrolera, se emplean técnicas de lavados ácidos para eliminar incrustaciones y depósitos que se forman dentro de las tuberías. No obstante, esta práctica, aunque indispensable, conlleva el riesgo de exponer las superficies metálicas a ambientes ácidos que podrían acelerar la corrosión. Para superar este inconveniente se utiliza materiales de acero especiales como el “acero 304”.

¿Qué es el acero 304?

El acero 304 o AISI 304 pertenece a la categoría de aceros inoxidable cuya composición química es C = 0.12%, Ni = 9.5%, Cr = 18.4%, Mn = 1.4%, Si = 0.8%, Fe =69.78 (Tarasov et al., 2019). La capacidad de resistir la corrosión del acero 304 se debe a la

existencia de cromo, que provoca la formación de una fina capa de óxido de cromo en su superficie. Esta fina capa, conocida como pasivación, funciona como una barrera protectora eficaz contra la acción de agentes corrosivos.

En situaciones habituales, el acero inoxidable 304 evidencia una notable capacidad para resistir la corrosión causada por las condiciones atmosféricas por el agua y por diversos productos químicos. Sin embargo, en ambientes altamente corrosivos o en presencia de sustancias corrosivas específicas, existe la posibilidad de que el acero 304 pueda corroerse (Rios Roque, 2024; Saranya et al., 2024). Por ello, como medida para abordar este desafío, se ha investigado el uso de inhibidores de corrosión como una estrategia efectiva de mitigación.

¿Qué son los inhibidores?

Los inhibidores son sustancias químicas específicamente formuladas para evitar o disminuir la velocidad de los procesos electroquímicos que inducen la corrosión. Estos actúan creando una capa de protección en la superficie del metal, la cual impide la interacción con agentes corrosivos al bloquear su acceso (Godínez et al., 2003), tal es el caso de las nanopartículas que poseen el potencial de exhibir propiedades inhibidoras de la corrosión (Thakur & Kumar, 2021). Sin embargo, la necesidad de desarrollar métodos que sean sostenibles y respetuosos con el medio ambiente, ha llevado a investigaciones en la síntesis de inhibidores a través de la síntesis verde.

¿Qué es la síntesis verde?

La síntesis verde se fundamenta en el principio de aprovechar ingredientes y procesos que minimizan el impacto ambiental, al tiempo que mantienen o mejoran la eficacia de los aceros inoxidables (Nandeshwar et al., 2022; Roy et al., 2019). En el contexto de la síntesis de nanopartículas, la síntesis verde hace referencia a la aplicación de procesos que mitiguen el uso de sustancias tóxicas, solventes dañinos y condiciones extremas, priorizando la eficiencia y la sostenibilidad.

En este contexto, el raspo de uva, es un subproducto que se genera en la industria vitivinícola, que ha emergido como un material potencial para la síntesis de Nanopartículas debido a su abundancia y aportes beneficiosos para la sostenibilidad.

¿Qué es el raspo de uva?

El raspo o tallos de uva es un subproducto valioso que surge durante el proceso de vinificación. Esta materia prima, ha llamado la atención en diversas áreas debido a su potencial versatilidad y propiedades beneficiosas. Su composición rica en polifenoles, antioxidantes y compuestos bioactivos (Ping et al., 2018) le confiere características únicas que lo convierten en un recurso atractivo en la síntesis de nanopartículas para que puedan ser aplicadas como potenciales inhibidores de la corrosión del acero 304.

1.2. Descripción del problema de investigación

En el ámbito de la nanotecnología, a pesar del progreso significativo en la producción de nanopartículas, persisten desafíos críticos relacionados con costos elevados y contaminación ambiental inherente a los métodos tradicionales de síntesis. La síntesis verde, utilizando extractos vegetales como agentes reductores, han surgido como una alternativa prometedora, ofreciendo una vía más sostenible y económicamente viable. El raspo de uva, rico en polifenoles, se presenta como una fuente abundante y accesible para la síntesis de nanopartículas metálicas (Al-Otibi et al., 2021). Estos compuestos fitoquímicos han demostrado su eficacia como agentes reductores y estabilizadores (Kara et al., 2021), permitiendo así una disminución significativa en los costos de producción y minimizando el impacto ambiental.

En este marco, se destaca la aplicación potencial de las nanopartículas obtenidas en estudios de corrosión, un problema que afecta diversas industrias críticas para el crecimiento económico de un país, como la industria del petróleo. Las tuberías de acero utilizadas en esta industria son propensas a la corrosión, especialmente cuando se enfrentan a lavados ácidos

(Alao et al., 2023). La incorporación de nanopartículas como inhibidores ofrecería una perspectiva innovadora para mitigar los efectos adversos de la corrosión.

¿Es posible sintetizar nanopartículas de plata (AgNps) a partir del extracto acuoso de raspo de uva (EARU), como agente reductor, el cual permita un control adecuado del tamaño y forma de las AgNps y que sean empleadas como inhibidores de la corrosión del acero 304?

1.3. Justificación

La corrosión representa un desafío significativo con impactos económicos considerablemente adversos para el desarrollo de un país. En este contexto, diversas investigaciones han dirigido sus esfuerzos hacia la identificación de inhibidores que puedan mitigar este problema. Una de las industrias particularmente afectadas por la corrosión es la industria del petróleo, cuya estabilidad es crítica para evitar pérdidas económicas considerables que, en particular, se ve fuertemente afectada por la corrosión del acero 304, utilizado extensamente entre otros tipos de acero, en las tuberías de esta industria.

Actualmente, aunque existen inhibidores disponibles, muchos de ellos presentan problemas tanto en términos de toxicidad durante su uso como en su proceso de producción. Frente a este desafío, surge la necesidad de implementar enfoques más sostenibles y amigables con el medio ambiente, utilizando inhibidores sustentables como las nanopartículas, cuya síntesis se realiza mediante métodos ecológicos. La metodología de la síntesis verde ha ganado relevancia por sus ventajas económicas y por utilizar fuentes biodegradables. En este contexto, el raspo de uva, un residuo generado durante la cosecha de uvas, destaca como una fuente abundante y rica en polifenoles. Este residuo, comúnmente desaprovechado, puede ser utilizado de manera eficiente.

Los polifenoles presentes en el raspo de uva tienen el potencial de sintetizar AgNps, actuando como sustancias reductores y estabilizadores. La utilización del raspo de uva para la síntesis de AgNps no solo aprovecharía un residuo en gran cantidad, sino que también

estaría alineada con los principios de la economía circular, fomentando un uso más consciente de los recursos naturales. Asimismo, la aplicación de AgNps empleadas como agentes inhibidores de la corrosión en el sector petrolero, proporcionaría una solución más sostenible y ambientalmente amigable.

De esta manera, la presente tesis se justifica al abordar la problemática de la corrosión en la industria petrolera, proponiendo una solución ecológica basada en la síntesis verde de AgNps a partir del raspo de uva. La iniciativa no solo busca preservar la infraestructura y evitar pérdidas económicas, sino que también promueve prácticas sostenibles y responsables con los recursos naturales.

1.4. Objetivos del estudio

1.4.1. Objetivo general

Sintetizar nanopartículas de plata con extracto de raspo de uva para utilizarlos como inhibidores de la corrosión del acero 304.

1.4.2. Objetivos específicos

- i. Preparar el extracto acuoso de raspo de uva (EARU).
- ii. Sintetizar nanopartículas de plata (AgNps) a partir del EARU como agente reductor y estabilizador.
- iii. Caracterizar el EARU empleando Espectroscopía UV-visible (UV-vis), Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), tamizaje fitoquímico y cuantificación de los polifenoles totales.
- iv. Caracterizar las AgNps utilizando UV-vis, Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Microscopía electrónica de transmisión (TEM).
- v. Evaluar la inhibición de las AgNps y del EARU en la corrosión del acero 304 en medio ácido mediante las caracterizaciones de las Curvas de Tafel, Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y SEM.

1.5. Hipótesis

Se espera obtener AgNps de forma y tamaño controlado mediante la optimización de las variables asociadas de la síntesis como la relación de volúmenes de AgNO₃ 1 mM y EARU (v/v), pH, temperatura, tiempo de reacción y las condiciones de iluminación, las cuales, sean eficientes como inhibidores de corrosión del acero 304 en medio ácido.

1.6. Antecedentes investigativos

La nanotecnología es definida como la disciplina encargada de la fabricación, diseño y aplicación de materiales a una escala nanométrica. A raíz de las propiedades fisicoquímicas de los nanomateriales, es que la nanotecnología ha experimentado un notable avance en diversos campos de investigación en los últimos años. Estas áreas incluyen catálisis, remediación de aguas, estudios de corrosión entre otros (Abdelghany et al., 2018; Idrees et al., 2019; Labiod et al., 2022).

Las nanopartículas de plata (AgNps) sobresalen significativamente entre otras nanopartículas metálicas, debido a sus propiedades químicas y físicas. Se proyecta que la producción de AgNps continuará creciendo anualmente, impulsada por la creciente demanda en su fabricación (Ahmed et al., 2016). A pesar de las ventajas inherentes a las nanopartículas, ya sean de plata u otros metales nobles, la síntesis de estas partículas se enfrenta a desafíos significativos. Los métodos convencionales de síntesis son costosos, tóxicos, laboriosos y no se alinean con las nuevas políticas medioambientales implementadas en los últimos años, ya que se consideran potenciales fuentes de contaminación ambiental y biológica (Behravan et al., 2019).

En este contexto, la síntesis verde de nanopartículas emerge como una opción sostenible como un método de síntesis beneficioso y ambientalmente amigable para la producción de nanomateriales en un solo paso (Shah et al., 2020). Siendo el objetivo principal de la síntesis verde, mitigar o eliminar el impacto ambiental asociado a los métodos químicos

y físicos convencionales, reduciendo la contaminación en agua, aire y suelo causada por los residuos tóxicos generados en dichos procesos.

Además, la síntesis verde, centrada en extractos vegetales, ofrece beneficios notables, como la reducción de costos y la rapidez en la obtención de nanopartículas. Los compuestos fitoquímicos presentes en estas biomoléculas, como los compuestos fenólicos, flavonoides, taninos entre otros favorecen la reducción y estabilidad de las nanopartículas (Akilandaewaswari & Muthu, 2021; Shwethambika & Bhat, 2021; Vorobyova et al., 2020). Así, mediante la síntesis verde, surge la posibilidad de sintetizar AgNps que puedan utilizarse para abordar problemas como la corrosión.

La corrosión es un fenómeno químico que ocurre entre la superficie de un material y el entorno en el que está expuesto, y es responsable de considerables pérdidas. Según la Asociación Nacional de Ingenieros de Corrosión (NACE), en el año 2016, se estima que la corrosión resultó en un gasto anual de 2.5 billones de dólares, lo que representa aproximadamente el 3.4 % del Producto Bruto Interno (PBI) mundial (Koch et al., 2016). Este fenómeno no solo genera impactos financieros significativos, sino también consecuencias ambientales. Por tanto, es esencial explorar métodos que permitan disminuir la velocidad de la corrosión, y entre ellos, los inhibidores han sido objeto de extensos estudios debido a su facilidad y rapidez de aplicación.

Dentro de la categoría de inhibidores sintéticos, se encuentran los inhibidores de elementos de tierras raras y los vanadatos. *Kharitonov et al., 2019* estudió la inhibición de la corrosión mediante la presencia de V^{+5} , que se reduce a V^{+4} o V^{+3} en la superficie, dando lugar a un proceso de oxidación que culmina en la formación de compuestos polimerizados V^{+5}/V^{+4} (Kharitonov et al., 2019). Sin embargo, mencionó que la química de los compuestos de vanadio es intrincada, ya que los vanadatos en solución acuosa pueden experimentar hidrólisis, así como reacciones de condensación y redox, dependiendo del pH, concentración, fuerza iónica de la solución y temperatura. De esta manera, numerosos inhibidores sintéticos,

como cromatos, fosfatos, nitratos, entre otros, son fácilmente disponibles y demuestran una alta eficacia en la disminución de la corrosión. No obstante, una preocupación significativa asociada a estos inhibidores radica en su toxicidad con el medio ambiente (Kaur et al., 2022; Kharitonov et al., 2019).

En este contexto, los inhibidores ecológicos o verdes presentan diversas ventajas, ya que son biodegradables, renovables y de bajo costo. Este cambio de enfoque representa un avance significativo hacia prácticas más sostenibles en la gestión de la corrosión. Dentro de esta categoría se encuentran las AgNps sintetizadas mediante síntesis verde.

Entre los trabajos de investigación de la síntesis verde de AgNps empleados en estudios de corrosión, podemos citar los siguientes:

- i. *Ituen et al., (2020)* sintetizó AgNps mediante biorreducción de iones de plata empleando extracto de cáscaras de mandarina (*Citrus reticulata*) como agente reductor y estabilizador, obteniendo AgNps de morfología esférica, monodispersa y estables con tamaños entre 40 – 50 nm, Las cuales inhibieron la corrosión del acero al carbono en soluciones de HCl 1 M (Ituen et al., 2020).
- ii. Un trabajo similar fue desarrollado por *Ituen et al., (2021)* quien empleó extracto de la cáscara de nuez como agente estabilizador y reductor para sintetizar AgNps de morfología esférica, no agregadas, monodispersas con un tamaño de 46.2 nm, las cuales fueron aplicadas en las tuberías de acero X80 en aguas residuales de petróleo, destacando su potencial inhibidor (Ituen, et al., 2021).
- iii. Por otra parte, *Al-Mhyawi en 2023* llevó a cabo la síntesis de AgNps utilizando extracto de hoja de tabaco como agente reductor y estabilizador. El estudio reveló que las AgNps obtenidas presentaban una morfología esférica y tendían a aglomerarse. Se observó que la eficacia inhibidora aplicada en el acero al carbono de estas nanopartículas disminuía a temperaturas más elevadas, pero aumentaba con dosis más altas. La máxima eficiencia de

inhibición, alcanzando el 98%, se logró al utilizar 200 ppm de AgNps en un medio ácido (Al-Mhyawi, 2023).

iv. En cuanto al trabajo de *Ituen, et al., (2021b)*, emplearon el extracto etanólico de cepa de *Allium* como agente reductor y estabilizador para sintetizar AgNps. Las cuales mostraron una distribución monodispersa y esférica, sin aglomeración, con tamaños comprendidos entre 20 y 50 nm. Al aplicar estas AgNps a la corrosión del acero X80 en una solución de HCl 1 M, se apreció una reducción del 69.7% en la formación de picaduras del ataque corrosivo ácido (*Ituen et al., 2021b*).

v. Por su parte *Ituen, et al., (2021)* emplearon el extracto acuoso de cáscaras de cebolla morada como agente reductor y estabilizador, obteniendo partículas de tamaño promedio de 50 nm, estables, monodispersas, no aglomeradas y de morfología esférica. Donde las AgNps exhibieron un impresionante efecto anticorrosión en la superficie del acero X80 incluso en pequeñas concentraciones (25% v/v) a 30 - 60 °C (*Ituen, et al., 2021a*).

vi. En el estudio realizado por *Ijuo et al. en 2023*, realizó la síntesis de AgNps utilizando extracto de propóleo como agente estabilizador y reductor. Estas nanopartículas exhibieron un tamaño promedio de 5.067 ± 1.465 y presentaron estructuras ovaladas. Funcionaron eficazmente como inhibidores de la corrosión del acero al carbono en presencia de 1000 ppm de AgNps. Los resultados obtenidos revelaron una alta eficiencia de inhibición, alcanzando el 98.23% en medio ácido (*Ijuo et al., 2023*).

vii. Por otra parte, *Preethi et al. en 2022* sintetizó AgNps utilizando el extracto de champiñones (*Macrolepiota*) agente reductor y estabilizador. Estas nanopartículas exhibieron una forma esférica con un tamaño que oscilaba entre 20 y 50 nm. Se observó que las AgNps eran efectivas en la inhibición de la corrosión del acero dulce, mostrando una eficiencia del 59%. Las AgNps actuaron como inhibidores corrosivos verdes al adsorberse en las superficies del acero dulce del sistema de torre de agua de refrigeración (*Preethi et al., 2022*).

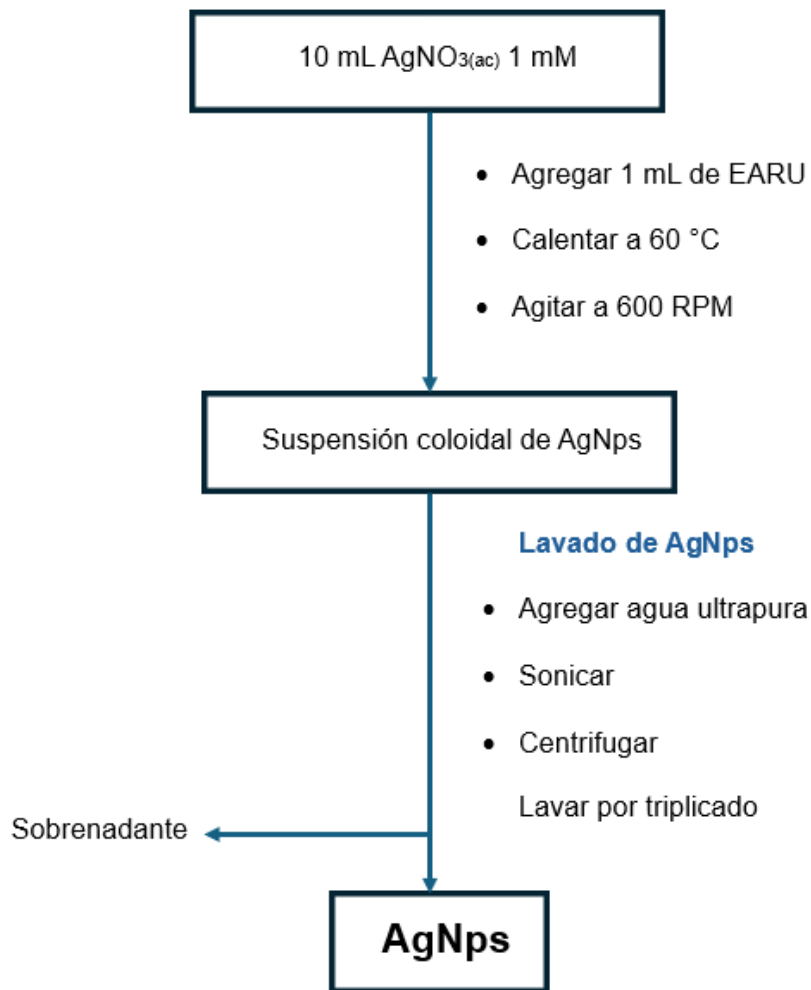
- viii. En el trabajo realizado por *Mobin et al., (2022)*, se llevó a cabo la síntesis de AgNps utilizando extracto de goma de almendra agente reductor y estabilizador. Estas AgNps presentaron predominantemente una forma esférica y con tamaños que variaban entre 50 nm y 100 nm. Se evaluó su capacidad como un inhibidor de la corrosión del acero dulce en una solución de HCl 1 M. Los resultados revelaron una eficiencia máxima de inhibición del 96.5% a 60 °C con una concentración de 150 ppm (Mobin, et al., 2022).
- ix. Otro trabajo fue desarrollado por *Umoren et al. en 2024* quien sintetizó AgNps utilizando extracto de hoja de olivo como agente estabilizador y reductor, empleando AgNO₃ como precursor. Las AgNps resultantes eran esféricas y presentaban tamaños que variaban entre 3.7 y 18.1 nm. Estas nanopartículas demostraron potencial inhibidor en el acero al carbono C1018, logrando un resultado máximo de eficiencia de inhibición del 88.87% (Umoren et al., 2024).
- x. Por último, en el trabajo de *Mobin, eta al., (2022)* utilizaron el extracto de *Artemisia Absinthium* como un agente reductor y estabilizador en la síntesis de AgNps con morfología esférica y un tamaño de 12 nm. Estas nanopartículas fueron empleadas como inhibidores ecológicos de la corrosión del acero dulce en una solución de HCl 1 M. Se determinó que la eficiencia más alta de la inhibición fue del 93.74%, alcanzada a 30 °C con una concentración de 500 ppm. En este contexto, las AgNps demostraron comportarse como un inhibidor ecológico de tipo mixto (Mobin, et al., 2022).

1.7. Metodología

La presente investigación experimental propone sintetizar nanopartículas de plata (AgNps) basado en la síntesis verde, utilizando el extracto acuoso del raspo de uva (EARU) como agente reductor y estabilizador, cuyo desempeño se fundamenta en los componentes fitoquímicos presentes en el extracto vegetal ricos en polifenoles (Brindhadevi et al., 2020).

Figura 1

Esquema del proceso de la síntesis verde de las AgNps a partir del extracto de raspo de uva.



Asimismo, se propone estudio del efecto anticorrosivo de las AgNps como medio de protección del acero 304 en medio ácido (Figura. 1). De esta manera, la presente investigación se desarrollará en cinco etapas, las cuales se detallan a continuación:

1. Preparación del EARU.
2. Síntesis de AgNps a partir del EARU.
3. Caracterización de las AgNps empleando SEM, TEM y UV-vis.

4. Evaluación del efecto inhibitor de las AgNps como medio de protección del acero 304 en medio ácido, empleando los estudios de Curva de Tafel, EIS y SEM.

Capítulo II. Marco teórico y conceptual

En esta sección, en el Marco teórico se detallarán las principales características de las nanopartículas y se presentará la síntesis verde como un método sostenible. Además, se abordarán los conceptos de la corrosión y el potencial inhibidor de las nanopartículas. Finalmente, en el Marco conceptual se proporcionará detalles de la metodología empleada en el presente trabajo de investigación.

A continuación, se describirán las definiciones vinculadas con los nanomateriales, métodos de síntesis de nanopartículas, estabilidad de las nanopartículas, síntesis verde, corrosión, tipos de inhibidores, la corrosión en la industria petrolera, la producción de la uva en el Perú, y finalmente las caracterizaciones que forman parte de la presente Tesis.

2.1. Nanomateriales

2.1.1. *Introducción a los nanomateriales*

El término "nanomaterial" hace referencia a una sustancia o a un conjunto de sustancias cuyas dimensiones, o al menos una dimensión, se encuentran en el rango de 1 a 100 nanómetros (Saleh & Gupta, 2016). Los nanomateriales presentan propiedades físicas y químicas diferentes con aquellos materiales que se encuentran a una escala macro (García Martínez et al., 2007).

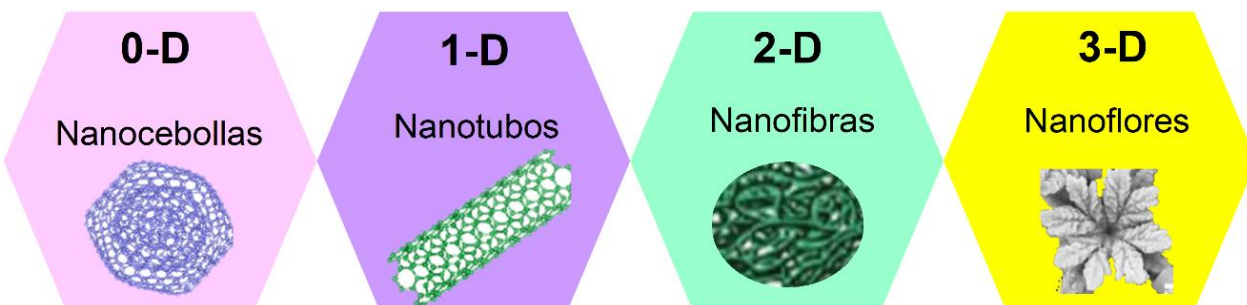
Los nanomateriales pueden presentar diferentes morfologías tales como esferas, cubos, varillas entre otros. Las propiedades de los nanomateriales se atribuyen a su tamaño y morfología (Saleh & Gupta, 2016).

2.1.2. *Clasificación de los nanomateriales*

Una manera sencilla de clasificar los nanomateriales se basa en sus dimensiones, como se muestra en la Fig. 2.

Figura 2

Clasificación de los nanomateriales: cero-dimensional (0-D), uni-dimensionales (1-D), bidimensional (2-D) y tri-dimensional (3-D).



Nota: Adaptado de (Saleh & Gupta, 2016).

2.1.3. Propiedades de los nanomateriales

Las propiedades químicas y físicas de la materia experimentan cambios singulares al reducirse las dimensiones del material a una escala nanométrica. En la Tabla 1 se describen algunas de las propiedades de los nanomateriales.

Tabla 1

Propiedades de los nanomateriales y sus características generales.

Propiedades	Características
Átomos superficiales	Los nanomateriales exhiben una alta relación superficie/volumen, debido a las propiedades de la superficie, las cuales son similares a las propiedades de los "átomos libres".
Propiedades eléctricas	Las interacciones con la superficie del nanomaterial incrementan la resistividad del material posibilitando el transporte de corrientes elevadas sin dañar el conductor .
Propiedades térmicas	Las propiedades térmicas incluyen una disminución en las temperaturas características, como fusión, transición vítrea y degradación, debido al aumento de átomos de superficie libre.
Propiedades magnéticas	Los metales de transición exhiben superparamagnetismo a escala nano, mostrando una fuerte magnetización en presencia de un campo magnético.
Propiedades ópticas	A nivel nanométrico, la materia experimenta cambios de color, como el caso de nanoesfera de oro que pasan de dorado a azul o rojo según su tamaño y espesor de pared.

Tabla 1

Propiedades de los nanomateriales y sus características generales. (Continuación).

Reactividad química	Su reactividad química es atribuible a su extensa área superficial, así como a la presencia de ángulos, bordes, lados y defectos cristalinos.
Resonancia de plasmones superficiales	La resonancia del plasmón superficial (SPR) es un fenómeno óptico que ocurre cuando incide la luz en la interfaz entre un metal y un dieléctrico, desencadenando oscilaciones colectivas de electrones libres en la superficie metálica.

Nota: Adaptado de (Dolez, 2015).

2.1.3.1. Estabilidad de los nanomateriales

La estabilidad en estos sistemas coloidales es esencial y está asociada a su propensión a la formación de aglomerados. A continuación, se describen algunas propiedades que permiten controlar la estabilidad de estos sistemas coloidales.

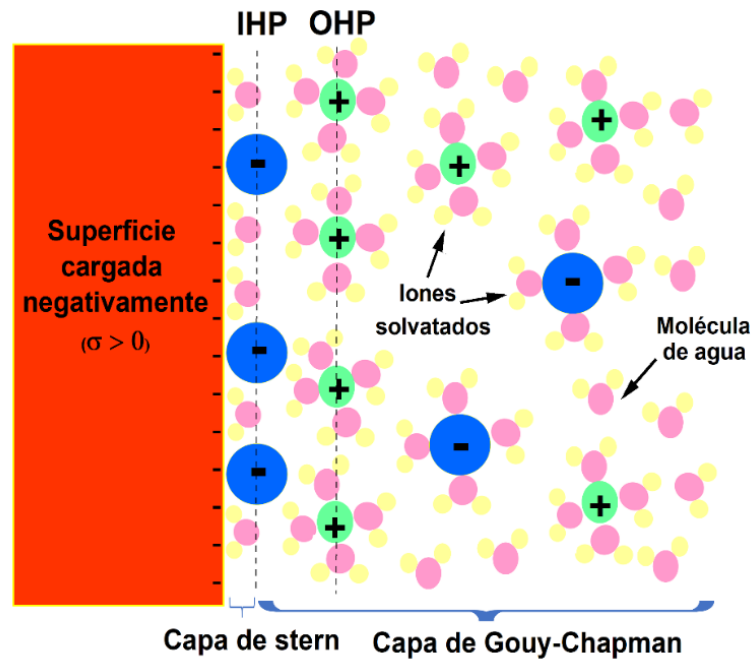
2.1.3.2. Teoría de la doble capa

La teoría de la doble capa o doble capa de Stern-Gouy-Chapman (SGC) describe la distribución de cargas eléctricas que se encuentran presentes en la interfaz entre un líquido y un sólido en un entorno con electrolitos.

Esta estructura se caracteriza por una disminución de potencial a lo largo de la interfaz entre el sólido y el líquido, siendo influenciada por la concentración y la naturaleza de las especies iónicas. La doble capa se encuentra conformada por dos regiones: la capa de Helmholtz y la capa difusa (Fig. 3). Esta teoría es crucial para en la explicación de la carga superficial en interfaces sólido-líquido, como los sistemas coloidales (Cosgrove, 2010).

Figura 3

Representación de la Doble Capa.



Nota: Adaptado de (Cosgrove, 2010).

2.1.3.3. Fuerzas repulsivas y atractivas

Las partículas coloidales son conjuntos amplios de átomos con variadas orientaciones dipolares que no se cancelan mutuamente. Esto provoca la aparición de fuerzas de van der Waals, específicamente las derivadas de la interacción de dispersión de London, entre las partículas, generando fuerzas de atracción. La repulsión eléctrica juega un papel fundamental como un mecanismo estabilizador debido a que promueve la dispersión de las partículas en soluciones acuosas o líquidas con una polaridad moderada.

Cuando dos partículas se acercan, las atmósferas iónicas se superponen y la concentración de los iones en esta superposición se calcula mediante la suma de las contribuciones individuales de cada partícula (Cosgrove, 2010). Por consiguiente, la

estabilidad de los sistemas coloidales depende del equilibrio entre las fuerzas repulsivas y atractivas.

2.2. Síntesis de nanopartículas

La síntesis de nanopartículas se logra mediante dos métodos principales: el método Top-Down y el método Bottom-Up. Ambos métodos ofrecen distintas ventajas y desafíos en la producción de nanopartículas, ya que estos dependen de los requisitos específicos de la aplicación. A continuación, se describen los enfoques de ambos métodos.

La síntesis de nanopartículas utilizando la técnica Top-Down, implica la reducción del tamaño de un material a gran escala para obtener estructuras más pequeñas, mediante un enfoque de "arriba hacia abajo". En este método, la molienda es una de las técnicas empleadas, donde el material inicial a escala macroscópica es fragmentado y disminuido de tamaño hasta alcanzar la escala nanométrica (Saleh & Gupta, 2016).

El método Bottom-Up, asociado con la nanotecnología molecular, facilita el control preciso de la materia. Este método implica la construcción de estructuras más grandes a partir de unidades más pequeñas (Torres Cebada, 2002). Dentro de método se incluyen el Método Sol-Gel, solvotermal, síntesis verde, entre otras técnicas (Saleh & Gupta, 2016).

2.2.1. Síntesis verde de nanopartículas

La síntesis de nanopartículas a través de la síntesis verde busca mitigar el impacto ambiental asociado con los procesos convencionales, reduciendo la contaminación en agua, aire y suelo causada por los residuos tóxicos de dichos procesos, mediante el uso predominante de biomasa desechada, como es el raspo de uva, como fuente biodegradable principal para la síntesis, con el fin de evitar la utilización de productos químicos que requieran procesos de producción generadores de residuos tóxicos que podrían ser liberados en el ambiente. De igual manera, busca simplificar los procedimientos convencionales, resultando en ventajas tanto económicas como medioambientales (Roy et al., 2019).

La síntesis verde forma parte de los 12 Principios de la Química Verde que constituyen una serie de pautas y sugerencias destinadas a realizar procesos químicos de manera más sostenible y respetuosa con el medio ambiente. Estos principios fueron propuestos por Paul Anastas y John C. Warner en 1998 (P. Anastas & Eghbali, 2010; P. T. Anastas & Warner, 1998; Doria Serrano, 2009). A continuación, en la Tabla 2 se presentan los 12 Principios de la Química verde.

Tabla 2

Principios de la Química verde.

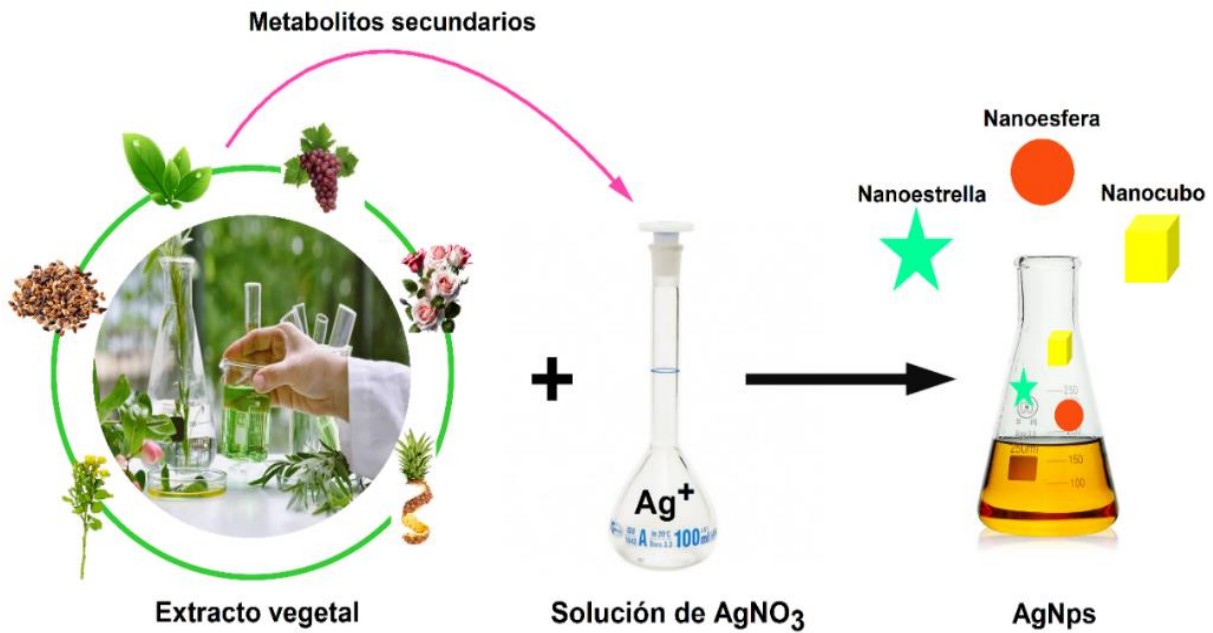
N°	Principio de la química verde
1	Prevención
2	Economía atómica
3	Uso de metodologías que generen productos con toxicidad reducida
4	Generar productos eficaces, pero no tóxicos
5	Reducir el uso de sustancias auxiliares
6	Disminuir el consumo energético
7	Utilización de materias primas renovables
8	Evitar la derivatización innecesaria
9	Potenciación de la catálisis
10	Generar productos biodegradables
11	Desarrollar metodologías analíticas para la monitorización en tiempo real
12	Minimizar el potencial de accidentes químicos

Nota: Adaptado de (Doria Serrano, 2009).

Diferentes extractos vegetales (Fig. 4) tienen la capacidad de transformar iones metálicos inorgánicos en nanopartículas metálicas. Este proceso se lleva a cabo mediante las propiedades reductoras y estabilizadoras de los metabolitos secundarios presentes en los vegetales tales como los polifenoles, terpenoides, polisacáridos, flavonoides, proteínas, etc. (Burda et al., 2005; Makarov et al., 2014).

Figura 4

Representación esquemática de la síntesis verde.



Otro aspecto esencial por considerar durante la síntesis de AgNps es optimizar las condiciones de reacción para lograr un control preciso del tamaño, forma y estabilidad de las AgNps. La optimización de parámetros clave, como la concentración de la planta vegetal, la concentración de la sal de plata, temperatura, pH, entre otros (Tabla 3), resulta crucial en este proceso (Ovais et al., 2016).

Diversos estudios manifiestan que el primer indicio durante la síntesis de AgNps, al reaccionar el extracto vegetal y la solución de sal de plata, es la transición del color de la mezcla de incoloro a una tonalidad marrón oscuro (Abdelghany et al., 2018; Logaranjan et al., 2016; Ovais et al., 2016).

Tabla 3

Parámetros de reacción para la optimización de la síntesis de AgNps.

Parámetros	Condiciones de reacción	Optimización de reacción
pH	2 - 14	7
Temperatura	< 25 °C, > 40 °C	25 °C
[Sal de plata]	0.25 a 10 mM	-
Centrifugación	10.000 – 15.000 RPM	-
Tiempo	10 min	-

Nota: Adaptado de (Ovais et al., 2016).

2.3. Composición de los extractos vegetales

2.3.1. Compuestos polifenólicos

Los compuestos polifenólicos contienen en su estructura química uno o varios anillos fenólicos. Estos compuestos se sintetizan en grandes cantidades como productos del metabolismo secundario en las plantas. Diversos metabolitos cumplen funciones cruciales en el metabolismo de las plantas o como respuesta a estímulos específicos, como cambios en la exposición a la luz (Quiñones et al., 2012).

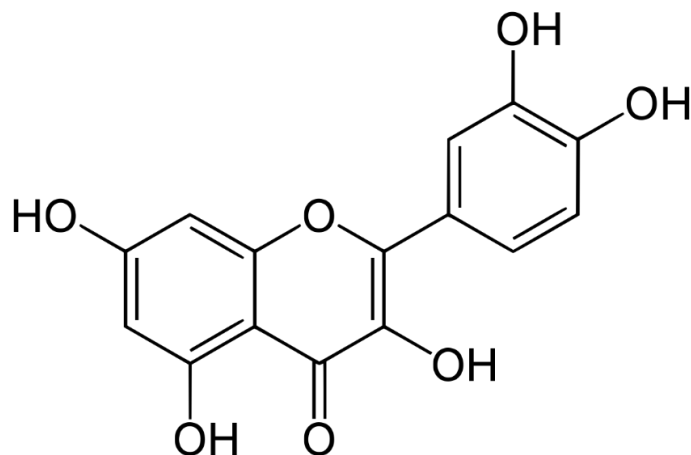
2.3.2. Flavonoides

Los flavonoides, que constituyen un conjunto de compuestos naturales con diversas estructuras fenólicas, se hallan presentes en vino, té, flores, tallos, raíces, corteza, granos, verduras y frutas. Existe una amplia clasificación de derivados de los flavonoides como las flavonas, flavonoles entre otros (Panche et al., 2016).

Dentro de los flavonoles el flavonol más representativo debido a su abundancia en la naturaleza es la quercetina, cuya estructura contiene anillos aromáticos y grupos OH (Fig. 5). La quercetina se encuentra presente en numerosos alimentos de origen vegetal, como por ejemplo las uvas (Careri et al., 2003).

Figura 5

Estructura química de la quercetina.



Nota: Adaptado de (Panche et al., 2016).

2.3.3. Cuantificación total de polifenoles

El método de análisis de Folin-Ciocalteu se emplea para determinar la concentración total de compuestos fenólicos en fuentes vegetales (Ordoñez et al., 2019). La fundamentación de este método radica en la interacción de los compuestos fenólicos con el reactivo de Folin-Ciocalteu en un entorno alcalino, generando una coloración azul que puede ser cuantificada mediante espectrofotometría a una longitud de onda de 700 nm.

La solución de Folin-Ciocalteu incluye una mezcla de molibdato sódico y wolframato sódico disueltos en ácido fosfórico (García Martínez et al., 2015).

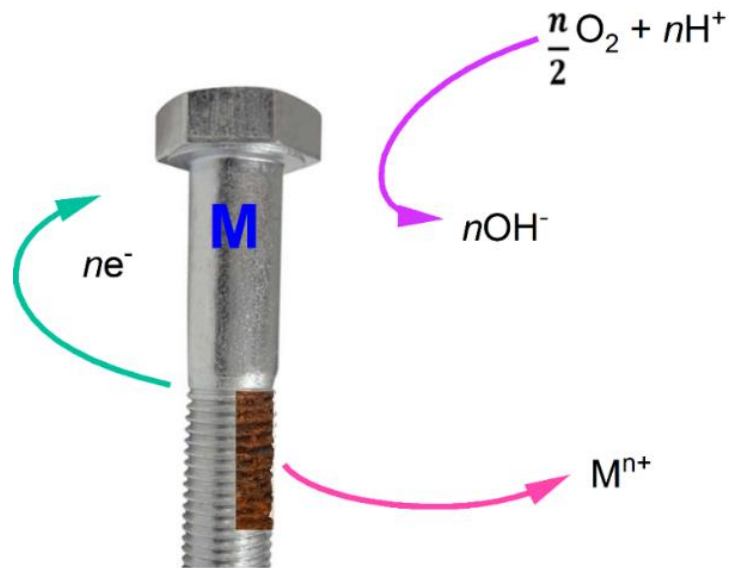
2.4. Corrosión

La corrosión se caracteriza como la reacción del material con el entorno que lo rodea, resultando en propiedades distintas a las del material original y culminando en la degradación del mismo (Molera Solá, 1990). Este fenómeno químico afecta a diversos tipos de materiales, como no metales, plásticos, aleaciones y madera, aunque los metales son particularmente susceptibles a la corrosión.

En este proceso, intervienen aspectos termodinámicos, como la fuerza electromotriz, y cinéticos, que modifican las propiedades superficiales y/o estructurales del material. La corrosión implica semirreacciones de óxido-reducción (Fig. 6) que pueden ocurrir tanto por reacciones químicas como electroquímicas (Salazar-Jiménez, 2015).

Figura 6

Esquema del proceso de corrosión.



Nota: Adaptado de (Molera Solá, 1990).

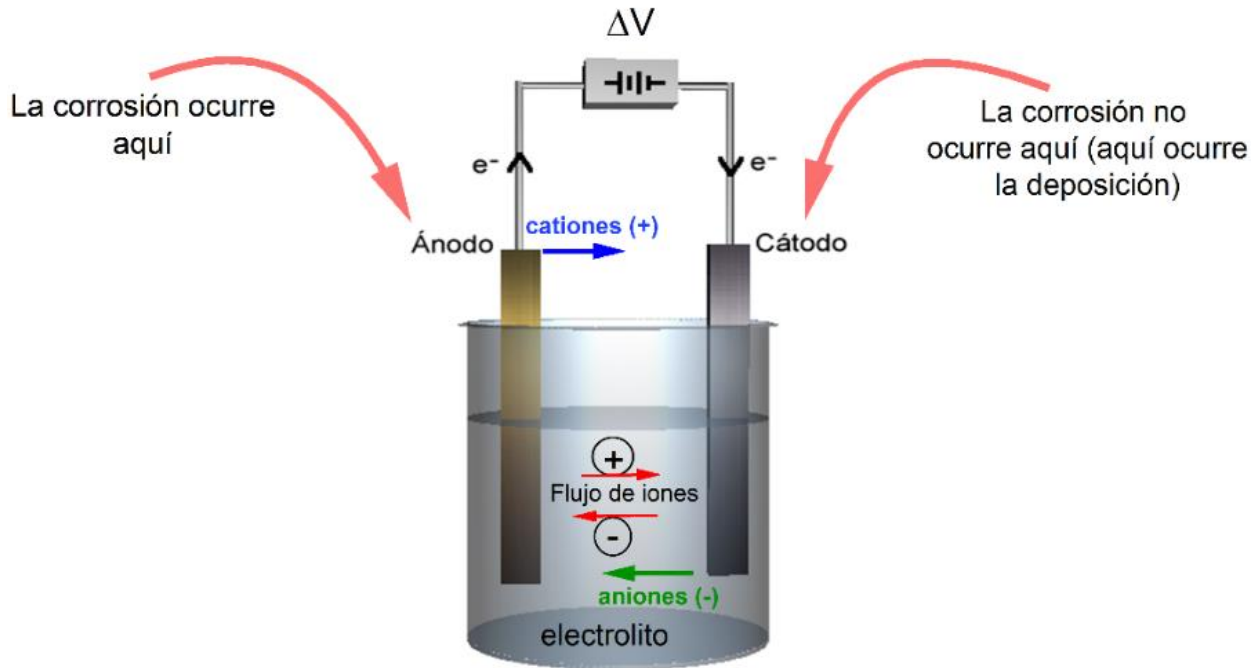
2.4.1. Mecanismo de corrosión

Todos los tipos de corrosión tienen su origen en la acción de la celda electroquímica, a excepción de algunos tipos de corrosión que ocurren a alta temperatura (Aslam et al., 2022). La celda electroquímica consta de cuatro componentes principales (Fig. 7):

1. Ánodo
2. Cátodo
3. Electrolito (suelo, agua, humedad, etc.).
4. Conexión eléctrica entre cátodo y ánodo.

Figura 7

Esquema de la celda electroquímica.



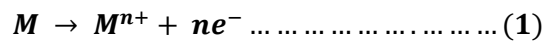
Nota: Adaptado de (Aslam et al., 2022).

En la celda de corrosión, los electrones se desplazan a lo largo de una ruta metálica desde sitios anódicos a sitios catódicos, facilitando la generación de reacciones químicas. Los iones en el electrolito regulan el flujo de electrones, moviéndose de manera opuesta en relación con las reacciones catódicas y anódicas. Los iones negativos de las reacciones catódicas se dirigen al ánodo, mientras que los iones positivos del ánodo se desplazan hacia el cátodo (Aslam et al., 2022).

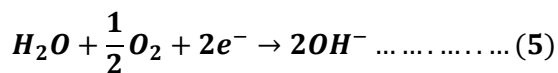
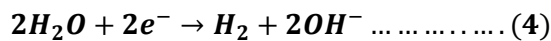
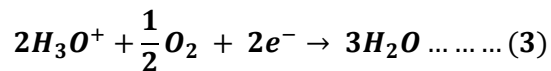
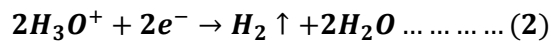
Durante este proceso, el ánodo experimenta pérdida de masa, mientras que el cátodo no. La corrosión global es el producto de una reacción química que involucra la oxidación espontánea del metal al reaccionar con el reactivo catódico. Estas reacciones anódicas y catódicas ocurren simultáneamente en la superficie corroída (Aslam et al., 2022). Estos sitios

anódicos y catódicos surgen espontáneamente en la superficie del metal y parecen desplazarse a lo largo de todo el material, dando lugar a un proceso continuo de corrosión.

En la reacción anódica, que implica la liberación de electrones, participa exclusivamente la fase metálica y conduce invariablemente a la disolución del metal y a la generación de los respectivos iones metálicos, que se disuelven en la solución (Aslam et al., 2022). La reacción anódica se lleva a cabo mediante la siguiente reacción (Ecuación 1):



En la reacción catódica, se pueden producir diversas reacciones catódicas diferentes (consumo de electrones), y la que ocurre está determinada por el entorno cercano a la fase metálica. La reacción catódica en medio acuoso ácido en ausencia y presencia de O_2 disuelto, se muestran en la Ecuación 2 y Ecuación 3, respectivamente. La reacción catódica en medio acuoso básico en ausencia y presencia de O_2 disuelto, se muestran en la Ecuación 4 y Ecuación 5, respectivamente.



2.4.2. Clasificación de la corrosión

Existen diferentes clasificaciones de la corrosión que varían dependiendo de la naturaleza del material y las condiciones ambientales circundantes. Debido a esta diversidad, a continuación, se describen los tipos más frecuentes de corrosión (Tabla 4).

Tabla 4

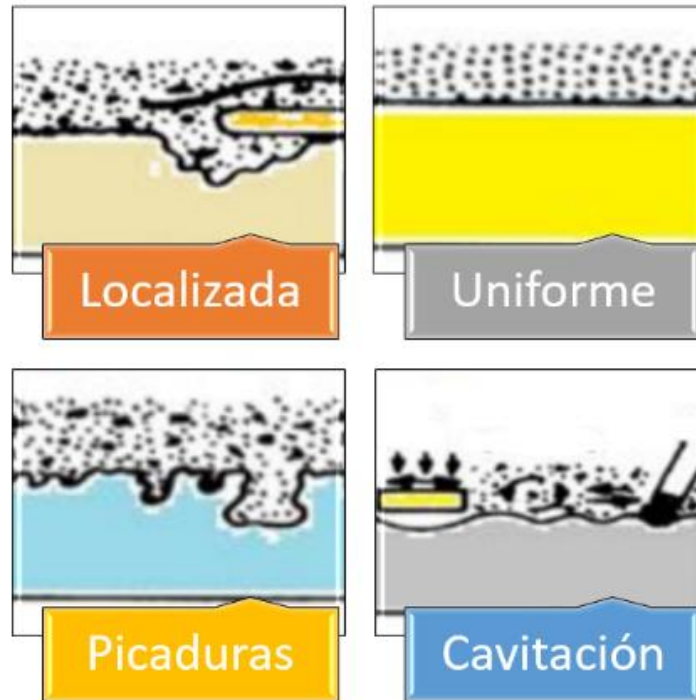
Tipos de corrosión más frecuentes.

Tipo de corrosión	Características
Generalizada	Identificada como corrosión uniforme, impacta toda la extensión del material, culminando en su desgaste integral. Este tipo de corrosión es más sencillo de anticipar y gestionar. La velocidad de corrosión en esta instancia se ve afectada por la presencia de impurezas y distintas fases en el material.
Localizada	La corrosión localizada conlleva un riesgo potencial más considerable, dado que su detección resulta complicada, manifestándose en zonas específicas del material. Este fenómeno está influenciado por la naturaleza del material, su estructura geométrica y las condiciones ambientales.
Galvánica	La corrosión galvánica se manifiesta cuando se establece una conexión, ya sea física o eléctrica, entre metales de distintas propiedades. En presencia de un electrolito, se origina una celda electroquímica donde el material con un potencial electroquímico menor es el que sufre corrosión.
Por fisuras	Este tipo de corrosión guarda similitudes con la corrosión galvánica; no obstante, se produce en áreas restringidas donde la concentración de oxígeno es notablemente inferior en comparación con el resto del sistema. En este escenario, estas regiones con menor concentración de oxígeno actúan como ánodos, propiciando el proceso de corrosión en las fisuras.
Por picaduras	La corrosión por picadura, o pitting, se presenta en materiales que han sido pasivados. Como resultado de la geometría particular del sistema, se produce una acumulación de agentes oxidantes y un aumento en el pH del entorno, lo que conlleva al deterioro de la capa pasivada. Este proceso facilita el desarrollo de corrosión en áreas localizadas.
Por cavitación	La corrosión por cavitación se produce en sistemas de conducción de líquidos fabricados con materiales que han sido pasivados. A causa de variaciones en la presión del sistema, se originan flujos turbulentos que dan lugar a la formación de burbujas de aire. Estas burbujas implosionan contra el material del sistema, promoviendo así el proceso corrosivo.

Nota: Adaptado de (Revie, 2008, 2011).

Figura 8

Frecuentes tipos de corrosión.



Nota: Adaptado de (Revie, 2008, 2011).

De esta manera, existen varios tipos de corrosión que, a pesar de su diversidad, son los más comunes y provocan un impacto económico considerable. Estos afectan considerablemente a los materiales (Fig. 8) si no se les brinda cuidado adecuado o si no se utilizan inhibidores que retarden el proceso corrosivo.

2.4.3. Métodos de tratamientos contra la corrosión

Los métodos dirigidos contra la corrosión tienen como propósito prevenir, controlar o reducir los impactos negativos de la corrosión en diversos materiales, especialmente en metales. A continuación, se describen los métodos más usuales para resguardar los metales y prolongar su durabilidad (Tabla 5).

Aunque algunos productos convencionales, como pinturas, esmaltes e inhibidores, emplean compuestos que pueden generar contaminación, como tierras raras y vanadatos (Kharitonov et al., 2019), se busca un método ecológico más eficiente para inhibir la corrosión metálica.

Tabla 5

Tratamientos más frecuentes usados contra la corrosión metálica.

Método	Características
Revestimientos Protectores	La aplicación de pinturas, esmaltes, galvanizado o recubrimientos de polímeros se utilizan para aislar el metal del entorno corrosivo.
Cátodos de Sacrificio	Se utilizan metales más reactivos que el metal que se busca proteger, situados en la misma área, con el propósito de actuar como cátodos y resguardar el metal principal. Son ampliamente empleados en embarcaciones marítimas.
Anodización	Se forma de manera deliberada una película de óxido en la superficie del metal, proporcionando una capa protectora que actúa como defensa contra los efectos de la corrosión.
Recubrimientos de Aleaciones	Se utilizan aleaciones con características naturales de resistencia a la corrosión, como los aceros inoxidable, para resguardar la superficie metálica contra los impactos perjudiciales de la corrosión.
Inhibidores	Se emplean compuestos químicos que se introducen en el entorno corrosivo con el objetivo de reducir la velocidad de corrosión.

Nota: Adaptado de (Revie, 2008).

2.5. Inhibidores

Un inhibidor es un compuesto químico que, al incorporarse al entorno corrosivo, disminuye la velocidad de corrosión entre el metal y dicho medio (Obi-Egbedi et al., 2012). Este compuesto reacciona de manera gradual con la superficie expuesta del metal, proporcionándole una protección frente al proceso corrosivo (Esquivel-López et al., 2020). A continuación, se describe la clasificación de los inhibidores, que se dividen en anódicos, catódicos, mixtos y ecológicos.

2.5.1. Inhibidor anódico

Los inhibidores anódicos, también denominados pasivadores, son compuestos oxidantes, mayormente de naturaleza inorgánica, que elevan el potencial electroquímico del material protegido, volviéndolo más noble y reduciendo la velocidad de la semirreacción anódica (Salazar-Jiménez, 2015).

2.5.2. Inhibidor catódico

Los inhibidores catódicos controlan el pH del entorno corrosivo con el fin de prevenir la ocurrencia de reacciones de reducción. Estos impiden la reducción de iones de hidrógeno en moléculas de hidrógeno en entornos ácidos o de oxígeno en entornos alcalinos, disminuyendo así la velocidad de la semirreacción catódica (Salazar-Jiménez, 2015).

2.5.3. Inhibidor mixto

Los inhibidores mixtos intervienen simultáneamente en la semirreacción catódica y la semirreacción anódica (Salazar-Jiménez, 2015). Numerosos estudios han respaldado la idea de que las nanopartículas muestran un comportamiento de inhibidor de tipo mixto, lo cual contribuye a disminuir la velocidad de la corrosión (Marhamati et al., 2021; Shwethambika & Bhat, 2021; Thakur & Kumar, 2021).

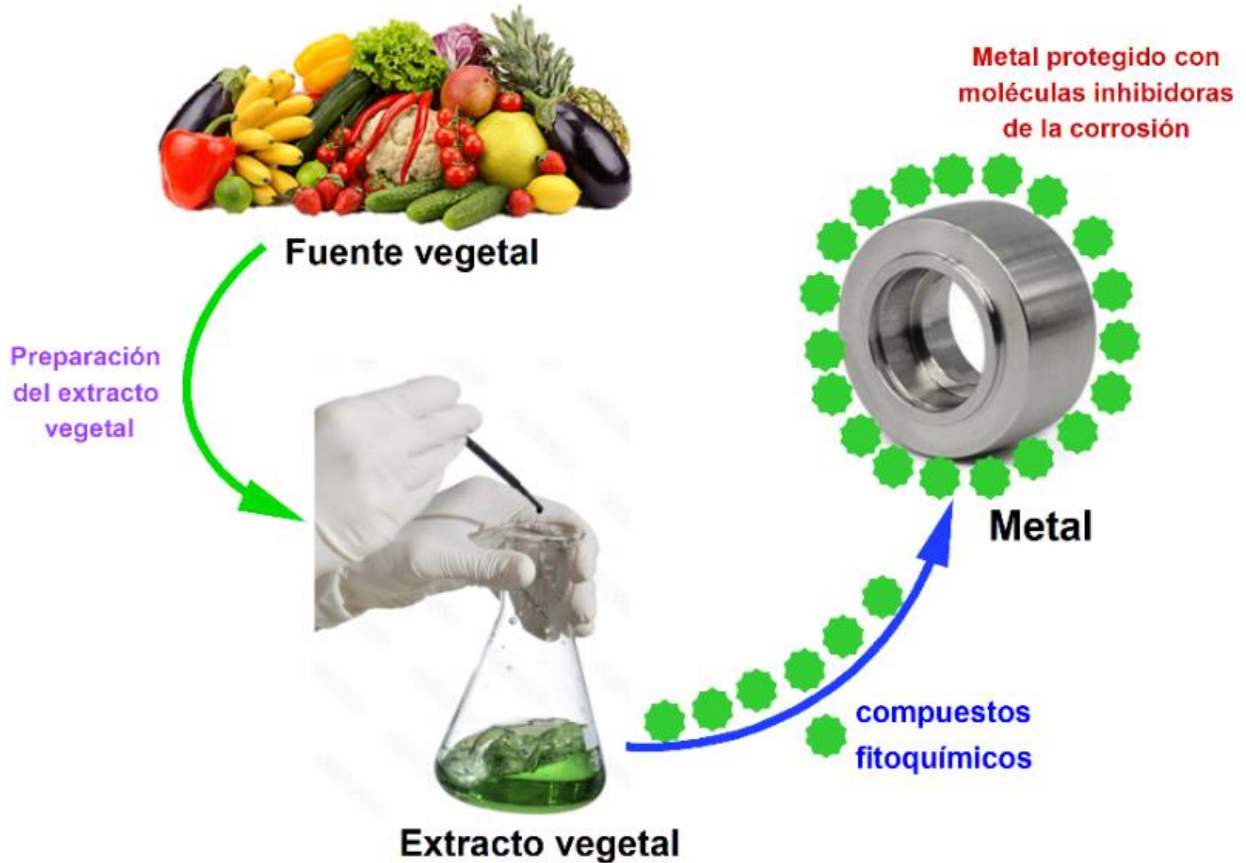
2.5.4. Inhibidor ecológico

Los extractos vegetales han surgido como una alternativa respetuosa con el medio ambiente, fácilmente disponibles y representan una fuente renovable para una variedad de inhibidores. Además, estas sustancias provienen de una fuente abundante de compuestos químicos naturales que pueden ser extraídos mediante métodos simples y económicos, siendo biodegradables por naturaleza (Fig. 9).

La capacidad inhibitoria se debe a la adsorción de estas sustancias orgánicas en la superficie del metal, ya sea bloqueando los sitios activos o formando una capa pasiva (Bashir et al., 2020).

Figura 9

Esquema de la síntesis verde de inhibidores de corrosión.

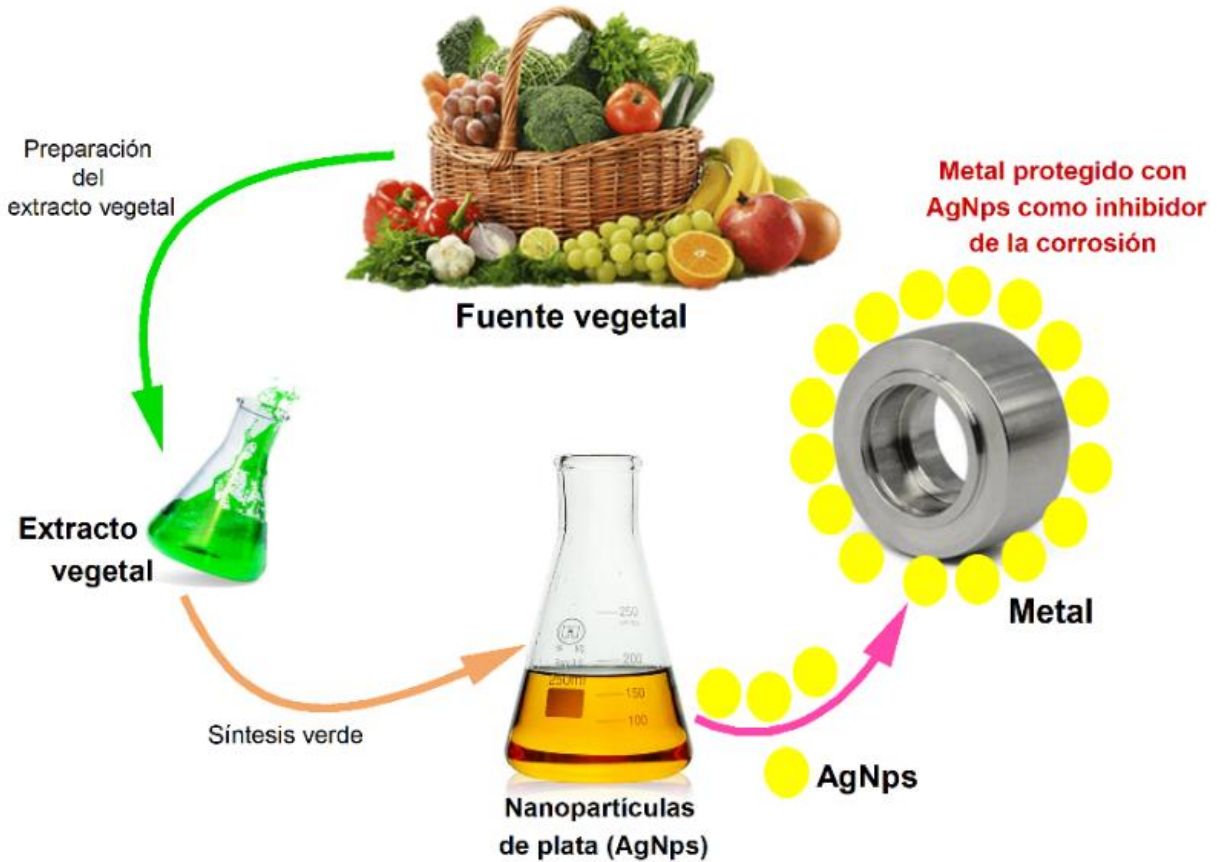


Además, las nanopartículas obtenidas a través de un método verde se consideran inhibidores ecológicos (Asaad et al., 2018), ya que su producción podría utilizar fuentes vegetales y ser aplicadas eficazmente en la inhibición de la corrosión (Fig. 10), tales como las AgNps (Ituen, Singh, Yuanhua, et al., 2021a).

Las nanopartículas, al poseer dimensiones reducidas, ofrecen una amplia área superficial que facilita una mayor interacción con la superficie del metal. Esta interacción resulta en la formación de una capa protectora que actúa como una barrera contra los agentes corrosivos como el HCl, reduciendo de esta manera la velocidad de corrosión (Alao et al., 2023).

Figura 10

Esquema de la síntesis verde de nanopartículas de plata.

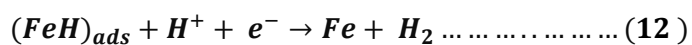
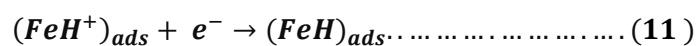
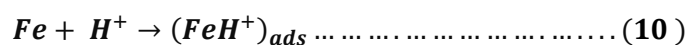
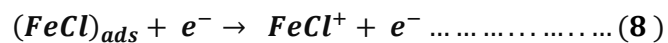
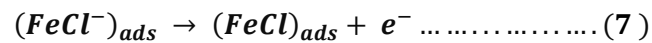
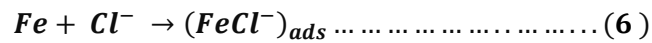


2.5.5. Inhibición de la corrosión en medio ácido

Respecto a la inhibición de la corrosión en un medio ácido por parte de una molécula inhibidora puede ocurrir a partir de diversos mecanismos de acción (Vinutha & Venkatesha, 2016), como:

- La atracción electrostática entre las moléculas y el metal cargados.
- Interacción de pares de electrones no cargados en la molécula con el metal.
- Interacción de los electrones con metal.
- Combinación de (a) y (c).

La molécula inhibitoria tiene la capacidad de obstruir los sitios anódicos, catódicos o ambos, evitando que se involucren en reacciones de disolución del metal o evolución de hidrógeno. De acuerdo con *Vinutha & Venkatesha (2026)*, las reacciones de la Ecuación 6 hasta la Ecuación 9 desarrollan la disolución del metal, y la secuencia de reacciones desde la Ecuación 10 hasta la Ecuación 12 proporciona las reacciones que involucran la evolución de hidrógeno catódico, como se describe a continuación.



2.6. Empleo del acero en la industria petrolera

La industria de petróleo y gas se caracteriza por su alta necesidad de inversión en capital, abarcando una variedad de activos que van desde pozos, plataformas de perforación y marítimas en la fase de exploración y extracción (*upstream*), hasta ductos, terminales de gas natural licuado (GNL), refinerías en las fases de transporte, procesamiento intermedio (*midstream*), refinación y distribución final (*downstream*), tubos de oleoductos, tanques de almacenamiento, bombas, etc. (Vogiatzis et al., 2016).

Existen diversos tipos de acero utilizados en la industria petrolera, siendo el acero dulce uno de los más comunes. Este se clasifica como un tipo de acero al carbono, una aleación de hierro y carbono con trazas de otros elementos. Aunque ampliamente utilizado, el acero dulce puede experimentar problemas de corrosión al ser sometido a lavados ácidos

tras la extracción de petróleo. Por esta razón, se recurre a aceros más resistentes, como el acero 304.

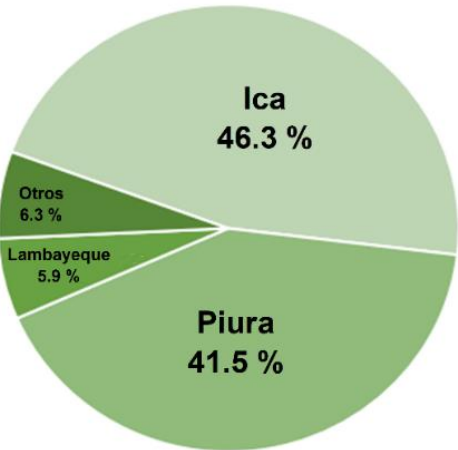
Esta aleación, que contiene cromo y níquel, destaca por su excelente resistencia a la oxidación y corrosión en diversos entornos, aunque puede presentar ciertas limitaciones en ambientes ácidos específicos (Abdo & Seikh, 2021; Vogiatzis et al., 2016), tales como el clorhídrico, el ácido sulfúrico y el fluorhídrico para realizar tareas como la limpieza, mediante la acidificación de los oleoductos petroleros (Saranya et al., 2024) y la limpieza de galones que hayan sido utilizados como tanques de almacenamiento (Rios Roque, 2024).

2.7. La actividad productiva de la uva en el Perú

La costa peruana cuenta con condiciones agroclimáticas propicias para el cultivo de vid, y la recolección de cultivos se realiza durante los meses de noviembre a febrero. En 2021, Perú se consolidó como el principal exportador global de uvas frescas, representando el 13.1% del total mundial (Tabla 6). Durante el año 2022, las uvas continuaron siendo un producto destacado en la agroexportación peruana, con un total de 554,727 toneladas exportadas de las 914,994 toneladas producidas.

Figura 11

Principales departamentos productores de uva: 2021.



Nota: (Datos y Estadísticas Agrarias - portal SIEA).

Tabla 6

Porcentaje de los principales exportadores mundiales de uvas fresca y secas.

País	Porcentaje
Perú	13.1%
Chile	10.1%
Italia	9.39%
Sudáfrica	7.90%
Estados Unidos	7.84%

Nota: Adaptado de Uvas frescas, EOC(2024).

Ica sobresale como la principal región productora de uvas en el Perú, contribuyendo con una participación que supera el 46 % de la producción nacional (Fig. 11). Esta situación lo consolida como uno de los principales productores de uva en la nación. Como consecuencia de la considerable producción, se genera una gran cantidad de residuos asociados a esta actividad.

2.8. Métodos de caracterización

A continuación, se detallarán las técnicas de empleadas en la caracterización de las nanopartículas de plata, extracto acuoso de raspo de uva y en el estudio de la inhibición de la corrosión.

2.8.1. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier

La Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) permite determinar la presencia de grupos funcionales en una estructura química. La técnica FTIR se conoce como espectroscopía vibracional porque implica la vibración de grupos de átomos. En la técnica de FTIR, la muestra se somete a una luz infrarroja incidente. Dependiendo del tipo de átomos y de los enlaces entre ellos, la frecuencia a la que los átomos vibran es única para cada disposición. Cuando la luz infrarroja interactúa con la muestra, grupos de átomos tienden a absorber radiación infrarroja a una frecuencia y, por lo tanto, a longitud de onda específicas. La luz restante, que no fue absorbida, se transmite a través de la muestra hacia un detector.

La luz transmitida se analiza y se determinan las frecuencias absorbidas por el material. El gráfico resultante de energía absorbida frente a frecuencia se denomina espectro infrarrojo (Schodek et al., 2009).

El nombre "Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier" se origina en la necesidad de aplicar una transformación de Fourier, un procedimiento matemático, para convertir los datos brutos en el espectro real (Saleh & Gupta, 2016).

2.8.2. Microscopía Electrónica de Barrido

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) es la técnica más utilizada para analizar la morfología superficial. El SEM está conformado por un cañón de electrones (fuente de electrones), lentes electromagnéticas para enfocar los electrones, una cámara de vacío que alberga el soporte de muestras, y una selección de detectores para recoger las señales emitidas por la muestra (Inkson, 2016).

El fundamento de la microscopía SEM radica en que los electrones emitidos por un cátodo de tungsteno pasan a través de una columna de vacío. Para ello, un haz de electrones se enfoca en un punto y se desplazan de manera secuencial a lo largo de la muestra. En la interacción del haz electrónico con la superficie se producen electrones secundarios. En cada ubicación, se emiten señales desde la muestra y son recolectadas por detectores. Las señales recolectadas en serie se combinan para formar una imagen. Las energías típicas de los electrones son de 1 a 30 keV (Schodek et al., 2009). Los microscopios SEM ofrecen un rango de aumento de 10 a 500.000.

2.8.3. Espectroscopía Ultravioleta-visible

La Espectroscopía Ultravioleta-visible (UV-vis) es una técnica empleada para evaluar la absorción y la transmitancia de la luz en la región del espectro ultravioleta y visible del espectro electromagnético. Brinda detalles sobre la estructura electrónica de sustancias y moléculas, además de permitir la cuantificación de la concentración de ciertos compuestos en solución (Weckhuysen, 2004).

2.8.4. Microscopía Electrónica de Transmisión

La Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) es la técnica más frecuente para el análisis de la microestructura interna de muestras, la evaluación de nanoestructuras como partículas, fibras y películas delgadas, y para la visualización de átomos. Los componentes clave de un microscopio TEM, incluyen el cañón de electrones, lentes electrostáticas para enfocar los electrones antes y después de la muestra, y un sistema de detección de electrones transmitidos (Inkson, 2016).

En el principio de funcionamiento de la microscopía TEM, un haz de electrones incide sobre un área definida de la muestra. Los electrones que se transmiten a través de la muestra son enfocados por lentes y recolectados por un detector paralelo para formar una imagen. Las energías de los electrones en TEM se encuentran generalmente entre 80 y 300 keV, para permitirles penetrar el material. Además, ofrecen un rango de aumento de 2000 a 1 millón (Weckhuysen, 2004).

2.8.5. Polarización Potenciodinámica

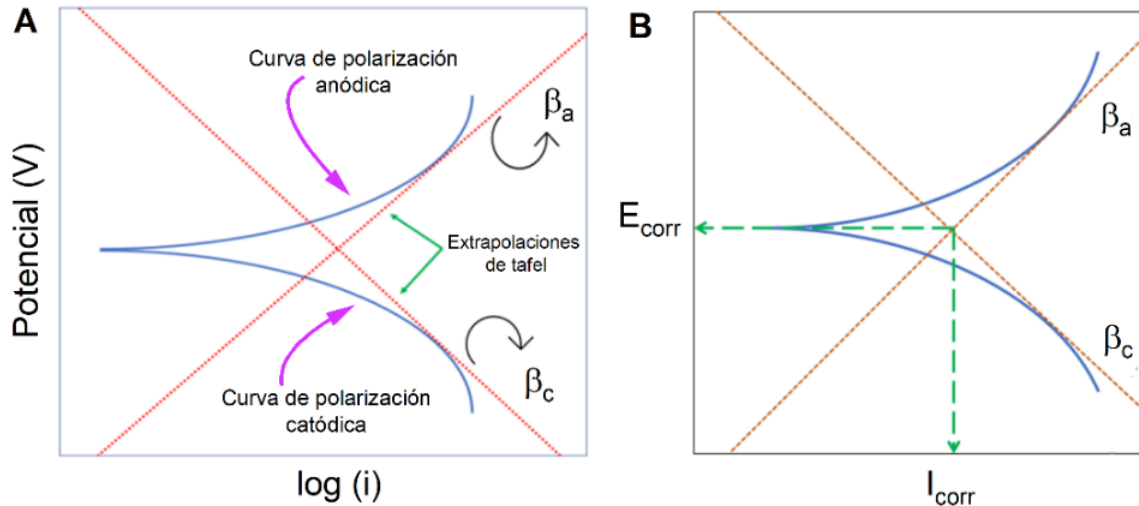
La Polarización Potenciodinámica (PP) emplea las curvas de polarización las cuales son herramientas electroquímicas en estudios de corrosión que ofrecen una comprensión detallada del comportamiento corrosivo de un material. Las curvas anódicas y catódicas brindan información detallada sobre la reacción del material ante diversas condiciones de reacción, incluyendo la velocidad de corrosión, la propensión a la pasivación y otros parámetros cruciales en el estudio de la corrosión (Revie, 2008).

Esta técnica posibilita la obtención de la corriente de corrosión I_{corr} de un material a través de las constantes de Tafel anódico (β_a) y Tafel catódico (β_c). Dichas constantes representan las pendientes anódicas y catódicas, respectivamente, y sus valores están influenciados por el mecanismo de las reacciones que ocurren en los electrodos.

El barrido del potencial se representa gráficamente en función del logaritmo de la densidad de corriente (E vs. Log i), el cual es representado en la Fig. 12A.

Figura 12

A) Curvas de polarización anódica y catódica. B) Extrapolación de las curvas de polarización.



Nota: Adaptado de (Revie, 2008).

Las curvas de polarización permiten calcular las pendientes tanto anódica como catódica. Extrapolando estos segmentos hasta el potencial de corrosión, se logra determinar la corriente de corrosión de manera efectiva (I_{corr}) y el potencial de corrosión (E_{corr}). Según la representación de la Fig. 12B, estos valores se pueden determinar de manera práctica y sencilla mediante la identificación de las regiones de Tafel. Las zonas de Tafel son reconocidas en proximidad de ± 50 mV del potencial de corrosión. La velocidad de exploración suele ser de $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (Genescá, 2012; Pernaje et al., 2021).

2.8.6. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

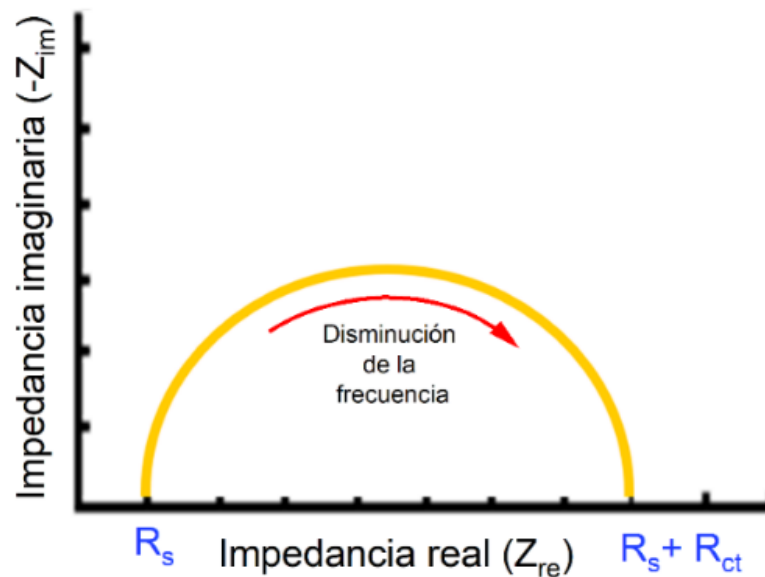
La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) es una herramienta electroquímica empleada para examinar cómo un sistema responde a una señal sinusoidal aplicada. Este método brinda información minuciosa acerca de la impedancia eléctrica del sistema, permitiendo la evaluación de la resistencia a la corrosión y la eficacia de inhibidores corrosivos (Revie, 2008). La impedancia electroquímica utiliza gráficos de Nyquist como una representación visual de la respuesta del sistema a una señal sinusoidal en el dominio de la

frecuencia. Estos gráficos son herramientas valiosas para analizar la impedancia y comprender en detalle el comportamiento del sistema.

En estos gráficos, los semicírculos de Nyquist (Fig. 13) son patrones distintivos que emergen al estudiar la corrosión. Estos patrones visualizan la impedancia compleja en relación con la frecuencia de la señal aplicada. En este contexto, el semicírculo en el gráfico refleja la respuesta de la interfaz electrodo/electrolito y se correlaciona con la resistencia a la transferencia de carga (RTC). Un diámetro más amplio del semicírculo sugiere una mayor RTC, indicando posiblemente una reacción de corrosión más lenta en la interfaz (Revie, 2008).

Figura 13

Esquema del Diagrama de Nyquist.



Nota: Adaptado de (Revie, 2008).

Capítulo III. Desarrollo del trabajo de investigación

A continuación, se detallará el procedimiento para llevar a cabo la síntesis de nanopartículas de plata utilizando el extracto acuoso del raspo de uva, así como su aplicación posterior como inhibidor de la velocidad de corrosión del acero 304. También se fundamentarán las técnicas de caracterización empleadas, y finalmente, se proporcionarán detalles sobre las condiciones específicas utilizadas para cada técnica de caracterización.

3.1. Materiales

3.1.1. Equipos de caracterización

- Equipo de Espectroscopía UV-Visible (UV-vis) (Thermo Scientific, modelo Genesys 10S).
- Equipo de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) (FEI, modelo Quanta FEG 250).
- Equipo de Microscopía electrónica de Transmisión (TEM) (FEI, modelo Quanta FEG 250).
- Equipo de Espectroscopía de Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) (Bruker, modelo Alpha).
- Equipo de Liofilizado (Macrom-LabCondo, modelo 117A65312906).
- Equipo de potenciómetro (Autolab Metrohm Eco Chemie, modelo PGSTAT12).

3.1.2. Reactivos

- Nitrato de plata, AgNO_3 (Sigma-Aldrich al 99,99 %)
- Agua Ultrapura
- Cloruro férrico, FeCl_3 (Sigma – Aldrich, 98%)
- Hidróxido de sodio, NaOH (Sigma – Aldrich, 98%)
- Etanol absoluto, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (Supelco)

- Metanol absoluto, CH₃OH (Sigma – Aldrich)
- Acetona (Supelco)
- Ácido gálico, C₇H₆O₅ (Sigma – Aldrich, 97.5 %)
- Folin -Ciocalteu (Sigma – Aldrich, > 99.0 %)
- Ácido clorhídrico, HCl (Sigma – Aldrich, 98%)
- Agua de bromo
- Formaldehído, CH₂O (Sigma – Aldrich 37 wt. % en H₂O, 10-15 % metanol)
- Ácido clorhídrico, HCl (Sigma-Aldrich 37%)
- Cloruro de sodio, NaCl (Sigma-Aldrich, ≥ 95.0 %)
- Limaduras de magnesio
- Amoníaco, NH₃ (Sigma-Aldrich, anhydrous ≥99.98%)
- Hidróxido de sodio, NaOH (Sigma-Aldrich, ≥97.0%)
- Ácido fosfórico, H₃PO₄ (Supelco)
- FeCl₃.6H₂O, Cloruro férrico hexahidratado (Sigma-Aldrich, 97.0 %)
- Hidróxido de sodio, NaOH (Sigma-Aldrich, 98.0 %)

3.2. Síntesis verde de AgNps

El criterio para la elección del raspo de uva se fundamenta en trabajos previos, quienes determinaron que diferentes partes de la uva como la cáscara, semillas, hojas y raspos (tallos) contienen una considerable cantidad de grupos polifenólicos tales como las antocianinas, flavonoides, taninos entre otros. Los polifenoles presentes en el raspo de la uva permitirán que el extracto vegetal del raspo de uva actúe como un agente reductor y estabilizador de las AgNps.

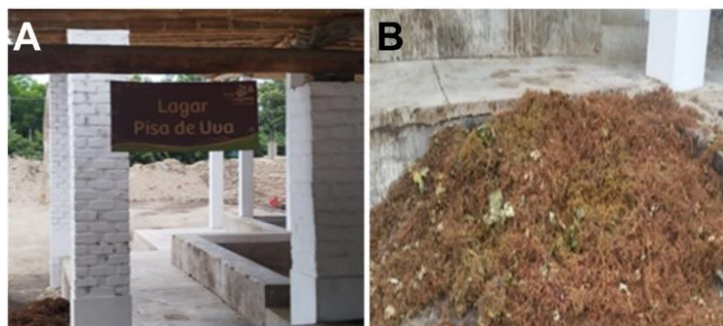
3.2.1. Colecta del raspo de uva

La colecta del raspo de uva se realizó en la ciudad de Ica, durante la semana de la vendimia realizada durante la primera semana de febrero del 2022 (Fig. 14). El raspo de uva

utilizado para la presente investigación corresponde a la familia *Vitis Vinifera* categoría Quebranta.

Figura 14

A) Lagar donde se realiza la pisa de las uvas. B) Raspo de uva.



3.2.2. Preparación del extracto acuoso de raspo de uva

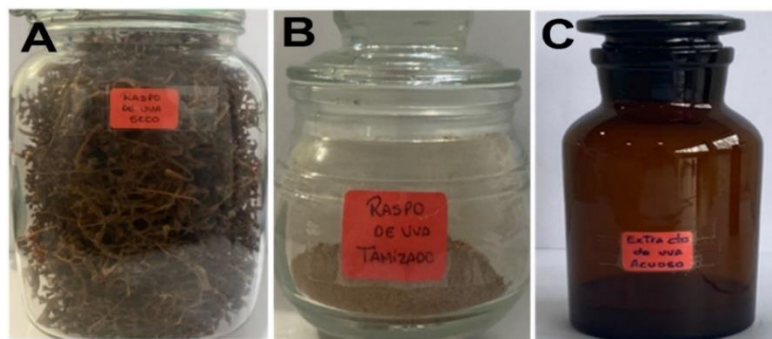
La preparación del Extracto Acuoso de Raspo de Uva (EARU) se basó en el protocolo empleado por Julio Bastos-Arrieta (Bastos-Arrieta et al., 2018) al cual se le realizó algunas modificaciones. Inicialmente, los raspos de uva fueron lavados para retirar la tierra y otros agentes que puedan interferir en la preparación del extracto, pudiendo afectar el rendimiento del extracto vegetal.

Para ello, en un vaso de 0.5 L se agregó 100 g de los raspos de las uvas sin lavar y se cubrió con agua destilada. Se dejó reposar durante 5 min. Luego se agitó manualmente de forma vigorosa durante 10 min. Se desechó el agua destilada y se repitió el procedimiento por triplicado. Finalizado el proceso del lavado del raspo de uva, se secó en una estufa durante 72 horas a 60 °C (Fig. 15A). Los raspos completamente secos se trituraron en una licuadora Oster modelo BLSTMEG4771R durante 15 minutos. Luego, los sólidos triturados fueron tamizados en un tamiz de 200 μm con la finalidad de homogenizar los tamaños del raspo de uva, para que de esta manera se realice una extracción homogénea de los componentes fitoquímicos presentes en el raspo de uva. Finalmente, los raspos tamizados se reservaron en un frasco hermético en un ambiente oscuro hasta su posterior uso (Fig. 15B).

Para la preparación del EARU, en una balanza analítica se pesó 20.3374 g de los raspos ($masa_{raspo-inicial}$). En un vaso de 250 mL se añadió 100 mL de agua ultrapura y se cubrió con una luna de reloj para simular un sistema de reflujo. Cuando el agua rompió hervor, se agregaron los 20.3374 g del raspo de uva pesados previamente y se dejó hervir durante 10 min. Se dejó enfriar y se filtró por duplicado con doble papel de filtro rápido de marca Whatman. Los papeles de filtro se pesaron previamente para utilizarlos posteriormente en los cálculos del rendimiento del extracto acuoso. El EARU se reservó en un frasco ámbar a 6 °C hasta su posterior uso (Fig. 15C).

Figura 15

A) Raspo de uva limpio y seco. B) Raspo de uva tamizado. C) EARU.



Luego, con la finalidad de determinar el porcentaje de la masa de los sólidos solubles extraídos ($\% masa_{sse}$) durante la preparación del extracto acuoso del raspo de uva, se realizó un tratamiento al residuo del filtrado. Para ello, el residuo sólido del filtrado se secó a 60 °C durante 72 h. El residuo seco ($masa_{raspo-final}$) se pesó en una balanza analítica obteniéndose un peso de 15.3410 g. Para determinar la masa de sólidos solubles extraídos ($masa_{sse}$) del raspo de uva, se empleó la Ecuación 13:

$$masa_{raspo-inicial} - masa_{raspo-final} = masa_{sse} \dots \dots \dots (13)$$

$$20.3374 \text{ g} - 17.3410 \text{ g} = masa_{sse}$$

$$2.9964 \text{ g} = masa_{sse}$$

A partir de la $masa_{sse}$ se determinó que la concentración de los sólidos solubles extraídos del raspo de uva en medio acuoso fue de 29.964 ppm en 1 mL de agua ultrapura. Finalmente, se determinó que el $\% masa_{sse}$ para una concentración de 29.964 ppm fue del 14.7334 en un volumen de 100 mL del extracto vegetal.

3.2.3. Síntesis de las AgNps

Inicialmente se preparó una solución de $AgNO_{3(ac)}$ 1 mM. La solución se reservó en un ambiente de poca intensidad de luz en un frasco ámbar. La solución metálica de $AgNO_{3(ac)}$ se preparó en condiciones de baja luz, esto se debe a que el $AgNO_{3(ac)}$ no debe ser manipulado en ambientes iluminados (Kaifer, 1992).

Para la síntesis de las AgNps, en un frasco limpio y seco de 20 mL de capacidad, se mezcló diferentes volúmenes de extracto acuoso del raspo de uva (0.5 mL, 1 mL, 1.5 mL) con diferentes volúmenes de $AgNO_{3(ac)}$ 1 mM (3 mL, 5 mL, 10 mL, 15 mL y 20 mL). La agitación en RPM se mantuvo constante durante toda la investigación.

El estudio se llevó a cabo variando las condiciones de reacción de la solución precursora de $AgNO_{3(ac)}$ 1 mM (mL), el extracto acuoso del raspo de uva, la temperatura ($^{\circ}C$) y el pH del extracto de raspo de uva. A continuación, se detalla las condiciones de reacción del control de las AgNps durante la síntesis en la Tabla 7:

Tabla 7

Condiciones de reacción empleadas para la síntesis de AgNps.

Condición de reacción constante	RPM	600
	Extracto acuoso de los raspos (mL)	0.5, 1, 1.5
	$AgNO_{3(ac)}$ 1 mM (mL)	3 – 30
Condición de reacción variable	Temperatura ($^{\circ}C$)	50, 60, 70, 80, 90, 100
	pH del EARU	3-9
	Condiciones de iluminación	En presencia y ausencia de luz visible

3.3. Caracterización de las AgNps

La caracterización de las AgNps se realizó mediante las técnicas de Espectroscopía UV-Visible (UV-vis), Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Microscopía electrónica de transmisión (TEM), las cuales se detallan a continuación:

3.3.1. Espectroscopía UV-visible

La identificación de la resonancia de los plasmones superficiales de las AgNps se realizó mediante espectroscopía UV-visible (UV-vis). Se utilizó el espectrofotómetro UV-visible Thermo Scientific, modelo Genesys 10S con una cubeta de cuarzo de 3 mL a 25 °C en un rango de 250 a 600 nm (Fig. 16). Los espectros registrados provienen de una dilución de 200 μ L de AgNps y 1800 μ L de agua ultrapura. El equipo se encuentra en el laboratorio del Grupo de Investigación de Electroquímica Aplicada (GIEA) de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

Figura 16

Espectrofotómetro UV-vis Thermo Scientific, modelo Genesys 10S.



3.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido

La determinación de la morfología de las AgNps se realizó mediante la técnica de la Microscopía electrónica de barrido (SEM). Las imágenes SEM se realizó en un microscopio FEI, modelo Quanta FEG 250 con Detector Everhart-Thornley (ETD) y un voltaje de 5 kV. Las AgNps

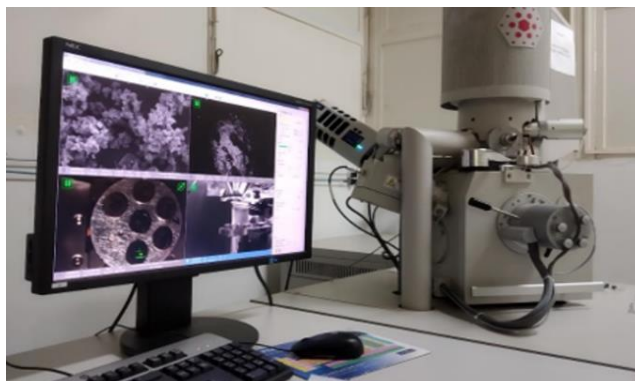
fueron previamente lavadas por triplicado y sonicadas durante 10 minutos. Se depositaron 50 μ L de la solución de AgNps encima de un trozo de cinta conductora de carbono que fue adherido a una pieza de silicio. El equipo se encuentra en el laboratorio del Instituto de Química de la Universidad Estadual de Campinas, Sao Paulo, Brasil (Fig. 17).

3.3.3. Microscopía Electrónica de Transmisión

La determinación de la morfología y forma de las AgNps se realizó mediante la técnica de la Microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las imágenes TEM se realizó en un microscopio FEI modelo Quanta FEG 250 usando un detector de transmisión (Fig. 17) y un voltaje de 20 kV. Las AgNps fueron previamente lavadas por triplicado y sonicadas durante 10 minutos. Se colocaron 50 μ L de la solución de AgNps en una rejilla de cobre (grid) y se dejó secar. El equipo se encuentra en el laboratorio del Instituto de Química de la Universidad Estadual de Campinas, Sao Paulo, Brasil.

Figura 17

Microscopio FEI modelo Quanta FEG 250 que emplea un Detector de Transmisión y un Detector Everhart-Thornley para obtener imágenes TEM y SEM, respectivamente.



3.4. Caracterización del EARU

La caracterización del EARU se realizó mediante las técnicas de Espectroscopía UV-Visible, Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier, tamizaje fitoquímico y Cuantificación de los polifenoles, las cuales se detallan a continuación:

3.4.1. Espectroscopía UV-Visible

La identificación de la banda de absorción a 278 nm correspondiente a la presencia de polifenoles en el EARU se realizó mediante espectroscopía UV-Visible (UV-vis). Se utilizó el espectrofotómetro UV-visible Thermo Scientific, modelo Genesys 10S con una cubeta de cuarzo de 3 mL a 25 °C en un rango de 250 a 500 nm. El espectro registrado proviene de la dilución de 200 µL del EARU y 1800 µL de agua ultrapura. El equipo se encuentra en el laboratorio del Grupo de Investigación de Electroquímica Aplicada (GIEA) de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

3.4.2. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier

La identificación de los grupos funcionales presentes en el EARU se realizó mediante Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). El espectro se registró en el espectrofotómetro Shimatzu 8300 en el rango de 4000 – 400 cm⁻¹ (Fig. 18). El EARU se liofilizó en un liofilizador Macrom-LabCondo modelo 117A65312906. El espectroscopio se encuentra en el laboratorio del Grupo de Investigación de Síntesis de Materiales Avanzados (GISMA) de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

Figura 18

Espectroscopio infrarrojo con transformada de Fourier Shimatzu 8300.



3.4.3. Tamizaje fitoquímico

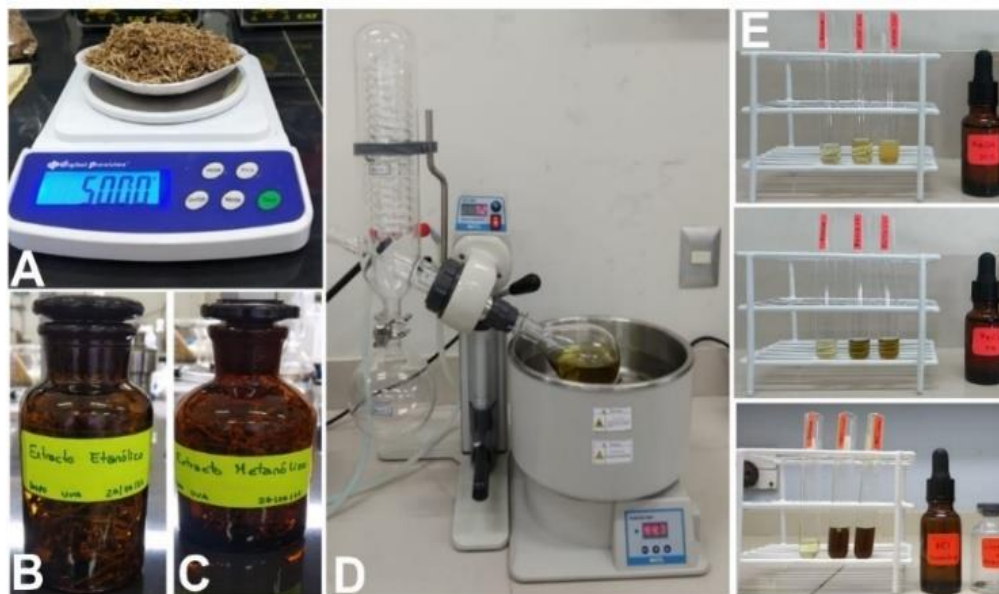
Se llevó a cabo el análisis fitoquímico para identificar los metabolitos secundarios presentes más predominantes que se encuentran en las uvas de acuerdo con la literatura, como

los polifenoles, taninos, flavonoides y antocianinas (RUALES-SALCEDO et al., 2017). El análisis del raspo de uva se realizó con dos solventes diferentes (metanol y etanol). Todos los análisis para cada metabolito secundario se realizaron por triplicado. Se realizó la extracción etanólica y metanólica del raspo de uva. Para obtener los extractos se pesó 10 g de raspo seco, se colocó en un frasco ámbar de 100 mL y se agregó 50 mL de etanol y se almacenó en la oscuridad a temperatura ambiente por 4 días. Transcurrido los 4 días, se filtró el solvente con doble papel de filtro rápido y se reservó en un segundo frasco ámbar de 100 mL, luego se agregó 50 mL de etanol en el frasco que contiene el filtrado del raspo de uva y se almacenó en la oscuridad a temperatura ambiente por 3 días.

Transcurridos los 7 días, se filtró el solvente con doble papel de filtro rápido y se agrupó con el solvente filtrado anteriormente. Luego, se concentró el extracto etanólico en un rotavapor RV 8 - Pro, durante 30 minutos. El extracto etanólico concentrado se almacenó en un frasco ámbar a 5 °C hasta su posterior uso. Se repitió el mismo procedimiento para el solvente del metanol. El proceso del tamizaje se ilustra en la Fig. 19.

Figura 19

- A) *Pesaje.* B) *Extracción etanólica.* C) *Extracción metanólica.* D) *Concentración del extracto.*
E) *Tamizaje.*



3.4.3.1. Flavonoides

Reacción con NaOH al 20 %

En un tubo de ensayo de 10 mL se agregó 1 mL del extracto etanólico de raspo de uva (EERU). Se añadió 5 gotas de NaOH al 20% al extracto etanólico. Se realizó el mismo procedimiento para el extracto metanólico de raspo de uva (EMRU). El análisis se realizó por triplicado.

Reacción con cloruro férrico

En un tubo de ensayo de 10 mL se agregó 1 mL del EARU. Se añadió 2 gotas de una solución de cloruro férrico al extracto etanólico. Se realizó el mismo procedimiento para el EMRU. El análisis se realizó por triplicado.

Reactivo de Shinoda

En un tubo de ensayo de 10 mL se agregó 1 mL del EARU. Se añadió una limadura de magnesio al extracto etanólico y luego 2 gotas de HCl concentrado. Se realizó el mismo procedimiento para el EMRU. El análisis se realizó por triplicado.

3.4.3.2. Taninos

Reacción con cloruro férrico

En un tubo de ensayo de 10 mL se agregó 1 mL del EARU. Se añadió 2 gotas de una solución de cloruro férrico al extracto etanólico. Se realizó el mismo procedimiento para el EMRU. El análisis se realizó por triplicado.

Reacción con formaldehído

En un tubo de ensayo de 10 mL se agregó 1 mL del EARU. Se añadió 1 mL de formaldehído y luego 2 gotas de HCl concentrado. La mezcla se calentó en baño maría. Se realizó el mismo procedimiento para el EMRU. El análisis se realizó por triplicado.

3.4.3.3. Antocianinas

Reacción con NaOH al 20 %

En un tubo de ensayo de 10 mL se agregó 1 mL del EARU. Se añadió 5 gotas de NaOH al 20% al extracto etanólico. Se realizó el mismo procedimiento para el EMRU. El análisis se realizó por triplicado.

Reacción con NH₃

En un tubo de ensayo de 10 mL se agregó 1 mL del EARU. Se añadió 5 gotas de amoniaco al extracto etanólico. Se realizó el mismo procedimiento para el EMRU. El análisis se realizó por triplicado.

Reacción con HCl 1 M

En un tubo de ensayo de 10 mL se agregó 1 mL del EARU. Se añadió 3 gotas de HCl 1 M al extracto etanólico. Se realizó el mismo procedimiento para el EMRU. El análisis se realizó por triplicado.

3.4.4. Cuantificación total de polifenoles

Se realizó la cuantificación total de polifenoles mediante el método de Folin-Ciocalteu, utilizando ácido gálico como patrón y extracto etanólico de raspado de uva (Fig. 20).

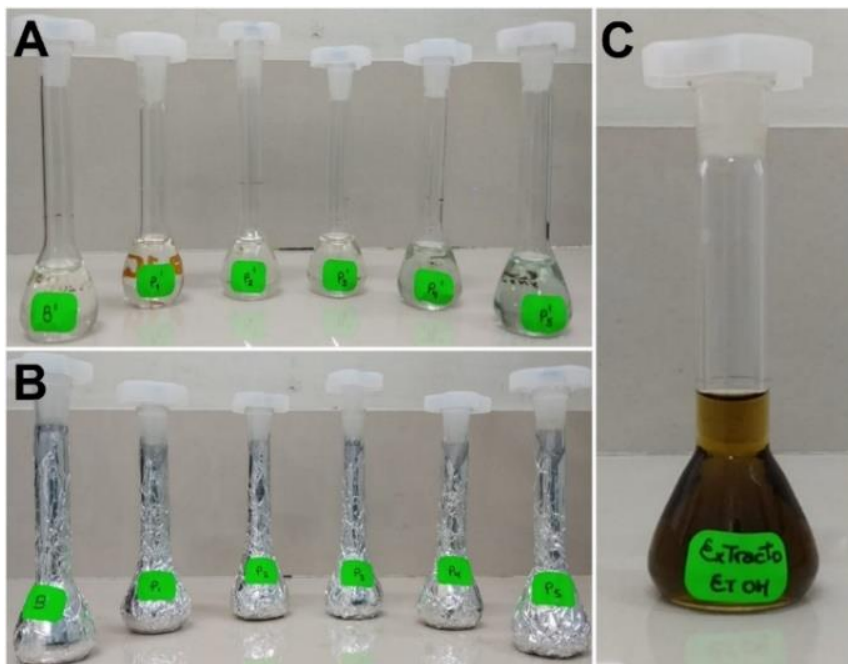
Para ello se prepararon dos series de patrones los cuales se detallan a continuación:

3.4.4.1. Disoluciones de partida para la Curva patrón del ácido gálico

- **Preparación de ácido gálico de concentración 1000 mg/L:** Se disolvió 0.05 g de ácido gálico en 50 mL de agua destilada.
- **Preparación de carbonato de sodio (10% peso):** Se disolvió 5 g de carbonato de sodio en 50 mL de agua destilada.
- **Preparación del reactivo Folin-Ciocalteu 1 N:** Se diluyó el reactivo 2 N del Folin-Ciocalteu a 1 N en un volumen de 10 mL.

Figura 20

A) Serie de patrones de ácido gálico. B) Serie de patrones con reactivo Folin-Ciocalteu. C) Extracto etanólico de raspo de uva.



3.4.4.2. Preparación de la Curva patrón de ácido gálico

Del patrón preparado de ácido gálico (1000 mg/L) se preparó en fioles de 10 mL los patrones de ácido gálico indicados en la Tabla 8. Para el Blanco se tomó 0 μ L del patrón y se aforó hasta 25 mL con agua destilada. Para el P1 se tomó 10 μ L del ácido gálico de 1000 ppm y se agregó 9990 μ L de agua destilada hasta completar los 25 mL, y así sucesivamente con P2, P3, P4 y P5.

Tabla 8

Preparación de disoluciones para la construcción de la curva de patrón del ácido gálico.

	Concentración (mg/L)					
ppm	0	1	5	10	20	25
Ácido gálico (μ L)	-	10	50	100	200	250
Agua (μ L)	10000	9990	9950	9900	9800	9750
Nombres	B (Blanco)	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅

3.4.4.3. Preparación de nueva serie de patrones

A partir de los patrones de la Tabla 8, se preparó una nueva serie de patrones en fioles de 10 mL (Tabla 9). Una vez completado el volumen de 10 mL en cada fiola con todos los reactivos, se esperó 20 minutos hasta que ocurrió un cambio de color de incoloro a violeta. Luego, se midió la absorbancia a 700 nm. Se preparó por triplicado.

Tabla 9

Preparación de la nueva serie de patrones.

Reactivos	B ^I	P ₁ ^I	P ₂ ^I	P ₃ ^I	P ₄ ^I	P ₅ ^I	Muestra Extracto
Folin-Ciocalteu (mL)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Contenido "Tabla 2" (mL)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	-
Extracto de uva	-	-	-	-	-	-	0.5
Na ₂ CO ₃ 10% (mL)	1	1	1	1	1	1	1
H ₂ O destilada (mL)	8	8	8	8	8	8	8
Total, volumen en fioles (mL)	10	10	10	10	10	10	10

3.5. Estudio de la inhibición de la corrosión del acero 304

Se realizó el estudio del efecto inhibitor de las AgNps, las cuales son aplicadas para proteger la superficie del acero tipo 304 (Fig. 21) frente a un medio ácido como el HCl 1 M. En cuanto a la selección del acero 304, se optó por este material debido a su uso común en las tuberías de la industria petrolera, donde suelen estar sometidas a ambientes ácidos durante los procedimientos de limpieza posteriores a la extracción de petróleo.

Figura 21

Varilla de Acero 304 (ASTM A554).



A continuación, se detalla el procedimiento que se realizó para el estudio de la inhibición del acero 304.

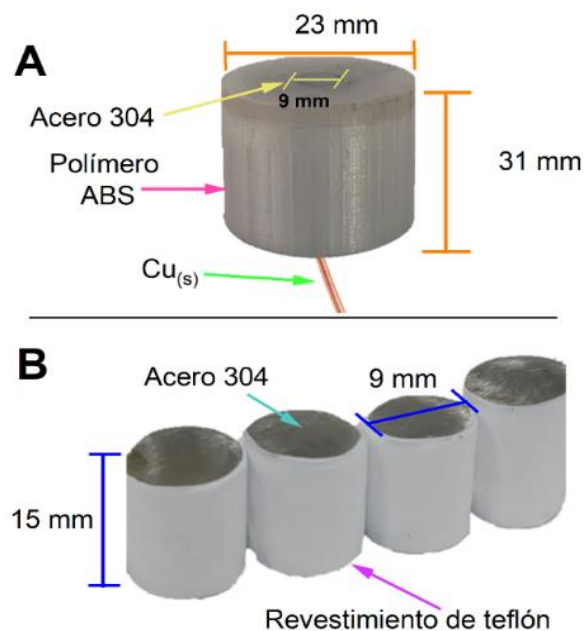
3.5.1. Diseño de la probeta y piezas de acero 304

Se diseñó una probeta de acero 304, como electrodo de trabajo (WE). Para ello, una pieza de acero 304 de 9 mm de diámetro y 15 mm de largo se encapsuló a un polímero ABS de 23 mm de altura y 31 mm de diámetro, el cual fue diseñado en un equipo de impresión Autodesk Inventor 3D y modelado con el software SketchUp. Finalmente, se conectó un cable de cobre (Cu) en un extremo de la pieza de acero 304.

A continuación, se ilustra la probeta de acero 304 como WE (Fig. 22A). La probeta se empleó para el estudio de las Curvas Tafel y Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Adicionalmente, se diseñaron cuatro piezas de acero 304 (Fig. 22B). Este procedimiento implicó el corte de piezas de 15 mm de largo y 9 mm de diámetro. Posteriormente, cada pieza fue revestido con teflón, dejando únicamente un lado del diámetro expuesto. Estas piezas de acero 304 fueron utilizados en el análisis SEM.

Figura 22

A) Probeta de acero 304 (WE). B) Piezas de acero 304 revestido con teflón.



3.5.2. Protocolo de limpieza de la probeta y piezas de acero 304

La limpieza de la probeta es una etapa importante y de cuidado, debido a que se debe de limpiar la superficie del acero para evitar posibles interferentes durante el estudio de la inhibición. Por lo que se adaptó el protocolo de limpieza empleado por Ekemini Ituen (Ituen, Singh, Yuanhua, et al., 2021a). Inicialmente, la superficie de la probeta de acero 304 se desengrasó con etanol absoluto. Luego se pulió empleando una lija (P2000) durante 3 min, para ello se realizaron trazos en forma de ∞ un total de 100 veces en sentido horario y antihorario.

Se retiraron las impurezas después del lijado con etanol absoluto. Finalmente, se enjuagó la superficie del acero 304 con acetona y se dejó secar al ambiente. Finalizado el protocolo de limpieza del acero, se utilizó inmediatamente. Se repitió el mismo procedimiento a las piezas de acero 304 revestidas con teflón.

3.5.3. Preparación de la solución ácida para el estudio de la inhibición

Para el estudio de la inhibición del acero 304 se preparó HCl 1 M como agente corrosivo. Para ello, en un balón aforado de 250 mL se agregó inicialmente 100 mL de agua ultrapura, luego se añadió 20.8 mL de HCl al 37 % de grado analítico. Finalmente, se enrasó con agua ultrapura y se homogenizó. Se reservó hasta su posterior uso.

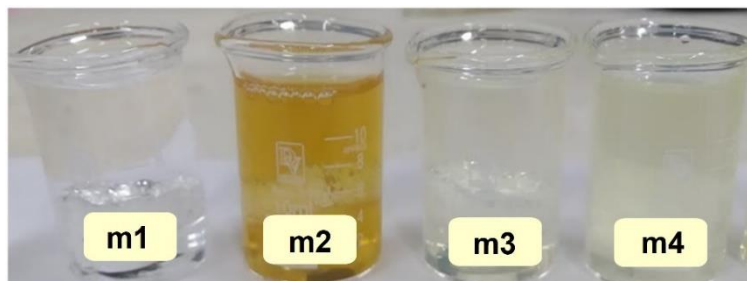
Se realizó el estudio de la inhibición de la corrosión de un total de 4 piezas de acero 304 revestidas con teflón (m1, m2, m3 y m4). Las piezas de acero 304, previamente diseñadas, se expusieron en mezclas separadas de EARU + HCl 1 M y suspensión coloidal de AgNps + HCl 1 M durante 48 h a temperatura ambiente en un vaso de precipitado de 10 mL de capacidad (Fig. 23).

La pieza m1 fue empleada como control, siendo expuesta únicamente a 10 mL de HCl 1 M. La pieza m2 se expuso con 5 mL del EARU + 5 mL de HCl 1 M. La pieza m3 se expuso con 2.5 mL de suspensión coloidal de AgNps + 7.5 mL HCl 1 M. La pieza m4 se expuso con 5 mL de suspensión coloidal de AgNps + 5 mL de HCl 1 M.

Las piezas de acero 304 expuestas con las diferentes mezclas fueron selladas con Parafilm para evitar que la mezcla entre en contacto con polvo u otro material que interfiera en el estudio.

Figura 23

Piezas de acero 304 revestidas con teflón (m1, m2, m3 y m4) expuestas con diferentes volúmenes de EARU, suspensiones coloidales de AgNps y HCl 1M.



Para el análisis de la inhibición de la corrosión con la probeta de acero 304, se utilizaron las mismas relaciones volumétricas utilizadas empleadas en las piezas de acero 304 durante 48

h a temperatura ambiente. Se utilizó una celda electroquímica (Fig. 24) con el propósito de investigar la capacidad de inhibición de la corrosión de la probeta de acero 304, ya que esta celda fue empleada en la realización de los análisis de las Curvas Tafel y EIS. En la Tabla 10 se encuentran resumidas las relaciones volumétricas empleadas.

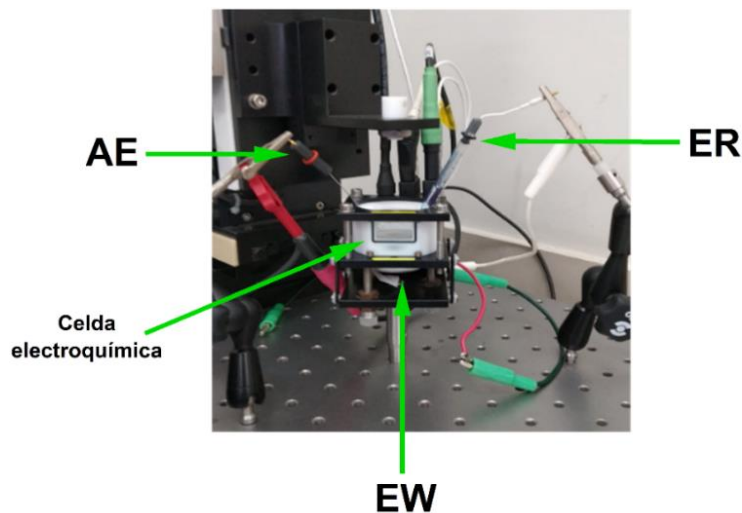
Tabla 10

Resumen de las piezas de acero 304 con diferentes volúmenes de EARU, suspensiones coloidales de AgNps y HCl 1M.

Pieza	EARU (mL)	Suspensión coloidal de AgNps (mL)	HCl 1 M (mL)
m1	0	0	10
m2	5	0	5
m3	0	2.5	7.5
m4	0	5	5

Figura 24

Celda electroquímica que contiene una probeta de acero 304 (WE), un electrodo de referencia de Ag | AgCl | KCl (3 M) y un electrodo auxiliar de Pt.



3.5.4. Mediciones electroquímicas

La evaluación de las mediciones electroquímicas relacionadas con la inhibición de la corrosión se llevó a cabo mediante el estudio de Curvas Tafel y Espectroscopía de impedancia

electroquímica. Ambos estudios se realizaron en una celda electroquímica de 10 mL de volumen. Se utilizó la probeta de acero 304 como electrodo de trabajo (WE), un electrodo de referencia (RE) Ag | AgCl | KCl (3 mol L⁻¹) y como electrodo auxiliar (AE), un alambre de platino (Pt). Se utilizó HCl 1 M como electrolito.

3.5.4.1. Polarización Potenciodinámica

El estudio de las curvas de Tafel o curvas de polarización se realizó en el potenciostato V4 AMETEK en un scan ratio de 0.2 mV/s y un rango de voltaje de – 0.15 V - + 0.15 V vs. OCP. Todos los experimentos fueron llevados a cabo, se realizaron a temperatura ambiente. El equipo se encuentra en el laboratorio del Grupo de Investigación de Electroquímica Aplicada (GIEA) de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

3.5.4.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

El estudio de la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) se realizó en el potenciostato Autolab Metrohm Eco Chemie modelo PGSTAT12 en un rango de frecuencia de 100 kHz –10 mHz, scan ratio de 0.2 mV/s. En el transcurso de la investigación, la celda electroquímica fue posicionada en el interior de la caja de Faraday con el propósito de mitigar las interferencias electromagnéticas y reducir el nivel de ruido en las mediciones. Esta medida se implementó con el objetivo de asegurar una mayor precisión y fiabilidad en los resultados obtenidos durante el estudio electroquímico. Todos los experimentos se llevaron a temperatura ambiente. El equipo se encuentra en el laboratorio del Grupo de Investigación de Electroquímica Aplicada (GIEA) de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

3.5.4.3. Microscopía Electrónica de Barrido

Las imágenes de la superficie del acero 304 expuesto al HCl 1 M en presencia de AgNps y el EARU se realizó mediante la técnica de la Microscopía electrónica de barrido (SEM) en el microscopio FEI modelo Quanta FEG 250 con Detector Everhart-Thornley (ETD) y un voltaje aplicado de 20 kV. El equipo se encuentra en el laboratorio del Instituto de Química de la Universidad Estadual de Campinas, Sao Paulo, Brasil.

Capítulo IV. Análisis y discusión de resultados

En este capítulo, se expondrán los resultados obtenidos de las caracterizaciones, relacionadas con la optimización de la síntesis de las nanopartículas de plata a través de un método sostenible. Posteriormente, se presentarán las caracterizaciones del extracto acuoso del raspo de uva. Finalmente, se detallarán los resultados de las técnicas electroquímicas y de superficie aplicadas al acero 304 para evaluar el potencial inhibidor de las nanopartículas de plata.

4.1. Caracterización del raspo de uva

Para la caracterización del raspo de uva, el EARU se caracterizó mediante diversas técnicas, incluyendo espectroscopía UV-vis y espectroscopía FTIR. Adicionalmente, se llevó a cabo un análisis de tamizaje fitoquímico y cuantificación de polifenoles. A continuación, se presentan de manera detallada los resultados obtenidos.

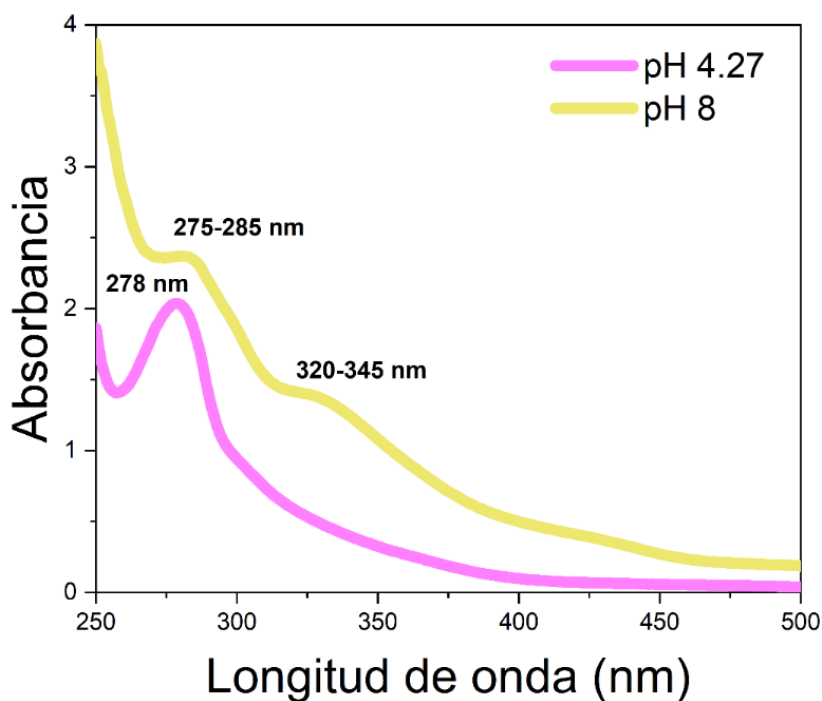
4.1.1. Caracterización del raspo de uva mediante espectroscopía UV-vis

En la Fig. 25 se ilustran los espectros UV-vis del EARU a pH natural (4.27) y a pH 8. El EARU a un pH natural exhibe una banda de absorción a 278 nm, la presencia de esta banda sugiere la existencia de polifenoles en su estructura química, relacionados con transiciones π - π^* en la estructura del anillo aromático que ha experimentado modificaciones con la incorporación de grupos hidroxilos (Barba, 2015; Brindhadevi et al., 2020; Khodadadi et al., 2017; Pérez-Portero et al., 2021). De acuerdo con la literatura, los polifenoles son responsables de la reducción metálica (Ag^+ a Ag^0) durante la formación de las AgNps, siendo los grupos hidroxilo presentes en los polifenoles los que posibilitan la reducción de los iones Ag^+ al ser oxidados en el proceso (H. A. K. Kumar et al., 2014). El carácter reductor de los polifenoles tiende a incrementarse a medida que el pH se eleva en condiciones básicas (Galdopórpora et al., 2021).

Por otro lado, cuando se realizó una modificación del pH en el EARU, se observó la aparición de dos bandas de absorción, una banda ubicada entre 275-285 nm y otra banda ubicada entre 320-345 nm. Estas bandas se relacionan con la presencia los flavonoides, según un estudio realizado a la cascara de naranja de tangelo enfocado en la identificación de flavonoides, (Domínguez, 2016). De esta manera el ajuste del pH en entornos básicos condujo a la desprotonación de los grupos fenólicos, provocando una alteración en la estructura molecular del polifenol y un aumento en la presencia de las estructuras flavonoides.

Figura 25

Espectro UV-vis del EARU a pH 4.27 (natural) y pH 8.



4.1.2. Caracterización del raspo de uva mediante espectroscopía FTIR

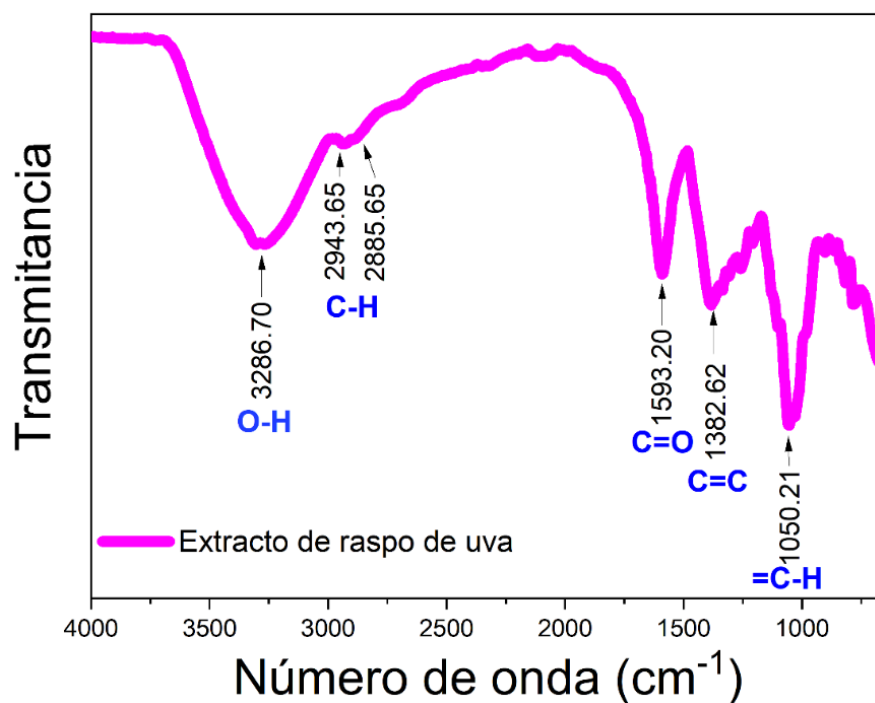
Se realizó el estudio FTIR en modo ATR del EARU a pH 8 y a pH 4.27 (Fig. 26). Los resultados revelaron la presencia de bandas a 2943 y 2885 cm^{-1} que corresponden al asimétrico y vibración simétrica, respectivamente, de C-H de cadenas olefínicas. La banda a 3286 cm^{-1} corresponde a los grupos O-H presentes en el extracto de raspo de uva (Bastos-Arrieta et al.,

2018). La banda a 1593 cm^{-1} corresponde al estiramiento de los grupos C=O y la banda a 1382 cm^{-1} corresponde al estiramiento de los grupos C=C de los grupos aromáticos. El estiramiento vibracional a 1050 cm^{-1} indica la presencia de la flexión de alquenos, el cual corresponde a los enlaces =C-H (Brindhadevi et al., 2020).

De entre las bandas mostradas, la banda situada a 3286 cm^{-1} , que corresponde a los grupos O-H, es una característica distintiva de los extractos vegetales ricos en polifenoles. Por otro lado, la banda a 1593 cm^{-1} , que corresponde a los grupos C=O, lo que indicaría la existencia de grupos carbonilos como resultado de la oxidación de los polifenoles (Galdopórpura et al., 2021). Así, el análisis mediante espectroscopia FTIR respalda los resultados obtenidos a través de la técnica de UV-vis, que establece la presencia de polifenoles desempeñando un papel reductor y estabilizador en la síntesis de AgNps.

Figura 26

Espectro FTIR del extracto acuoso de raspo de uva.



4.1.3. Tamizaje fitoquímico del extracto de raspo de uva

Se realizó el tamizaje fitoquímico al raspo de uva para identificar de manera cualitativa la presencia de ciertos metabolitos secundarios que se encuentran referenciados en la literatura. Tales como los polifenoles, flavonoides (Bastos-Arrieta et al., 2018), taninos (Hashim et al., 2020) y antocianinas (Barros et al., 2014), siendo los resultados de cada ensayo detallados en la tabla 11, tabla 12 y tabla 13, respectivamente. Se utilizaron dos disolventes con distintas polaridades para realizar este procedimiento: etanol y metanol. El metanol, ligeramente más polar debido a la disparidad en la electronegatividad entre el carbono y el oxígeno en su molécula, presenta una mayor polaridad en sus enlaces químicos. Esto se traduce en una desigual distribución de cargas, otorgando de esta manera al metanol una mayor polaridad en comparación con el etanol. Los resultados revelaron que, al utilizar el solvente más polar, se tiene una mayor extracción de flavonoides, taninos y antocianinas en comparación con el medio etanólico. La mayor capacidad de extracción de estos metabolitos secundarios en el metanol podría atribuirse a la abundancia de grupos funcionales OH, que poseen una naturaleza polar y, por lo tanto, exhiben una mayor solubilidad en solventes de mayor polaridad. Los taninos y flavonoides, caracterizados por su polaridad, muestran una extracción más eficiente en solventes polares como el metanol en contraste con el etanol, siendo las antocianinas las que presentaron una menor presencia en los resultados. Por último, las reacciones químicas con reactivos específicos proporcionaron información adicional sobre la composición del raspo de uva. La reacción con el FeCl_3 reveló la presencia de compuestos fenólicos. (Martínez et al., 2007). En el caso de los taninos, la reacción con el formaldehído resultó en un cambio de color a anaranjado, indicando su presencia (Chicas et al., 2013). El reactivo de Shinoda generó burbujeo y un cambio de color a naranja en el medio metanólico, lo que sugiere una mayor presencia de flavonoides. Respecto a las antocianinas, se llevaron a cabo pruebas tanto en entornos ácidos como básicos, lo que resultó en la aparición de un color marrón rojizo tenue (Ruiz Reyes et al., 2018).

Tabla 11*Ensayos para los flavonoides.*

Solvente	Ensayo	Metabolito secundario	Raspo de uva
Etanol	Cloruro férrico	Compuestos fenólicos	+
	NaOH 20 %	Flavonoides	+
	Shinoda	Flavonoides	++
Agua	Cloruro férrico	Compuestos fenólicos	++
	NaOH 20 %	Flavonoides	++
	Shinoda	Flavonoides	+++
Ausente (-)	Poco (+)	Moderado (++)	Abundante (+++)

Tabla 12*Ensayos para los taninos.*

Solvente	Ensayo	Metabolito secundario	Raspo de uva
Etanol	Cloruro férrico	Tanino catéquico	+
	Formaldehído	Tanino catéquico	+
Metanol	Formaldehído	Tanino catéquico	++
	Cloruro férrico	Tanino catéquico	++
Ausente (-)	Poco (+)	Moderado (++)	Abundante (+++)

Tabla 13*Ensayos para las antocianinas.*

Solvente	Ensayo	Metabolito secundario	Raspo de uva
Etanol	NaOH 20 %	antocianinas	+
	NH ₃	antocianinas	+
	HCl 1 M	antocianinas	+
Metanol	NaOH 20 %	antocianinas	+
	NH ₃	antocianinas	+
	HCl 1 M	antocianinas	+
Ausente (-)	Poco (+)	Moderado (++)	Abundante (+++)

4.1.4. Cuantificación total de polifenoles

Después de la identificación cualitativa de los metabolitos secundarios como flavonoides, taninos y antocianinas mediante el tamizaje fitoquímico realizado al raspo de uva utilizando diferentes solventes. Se realizó la cuantificación total de polifenoles mediante la adaptación del método del patrón de ácido gálico adaptado de Singleton (Singleton et al., 1999).

La concentración de polifenoles se determinó a partir de la construcción de una curva estándar de las absorbancias medidas a 700 nm (Fig. 27) expresados en miligramos de ácido gálico por 100 g de muestra de raspo de uva (Tabla 14).

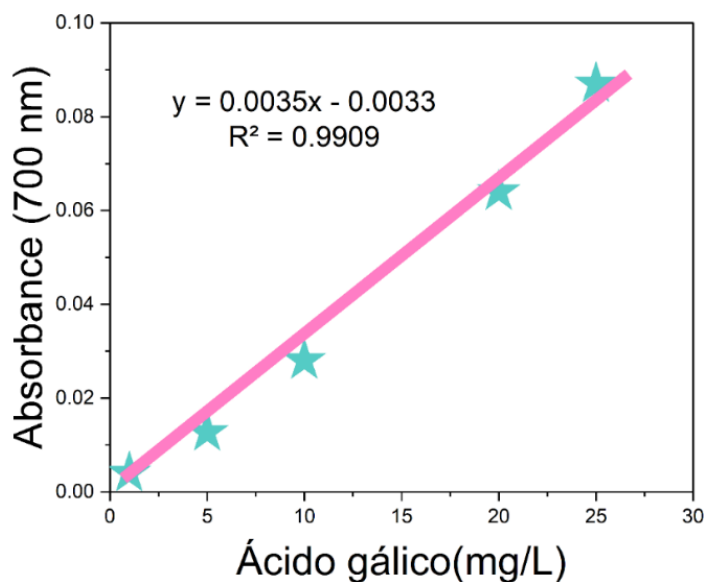
Tabla 14

Determinación cuantitativa de polifenoles totales del raspo de uva.

Extracto acuoso	Raspos de uvas
Polifenoles totales (mg ácido gálico / 100 g de muestra)	7.5142
Desviación estándar	0.0352

Figura 27

Curva de calibración del ácido gálico para la cuantificación total de polifenoles presentes en el raspo de uva.

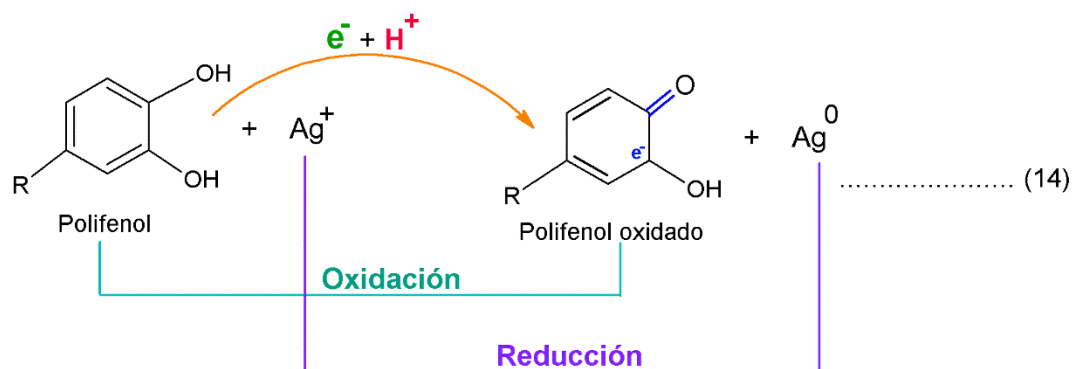


4.2. Caracterización de las AgNps

El análisis de los efectos de las condiciones de reacción se llevó a cabo durante el proceso de síntesis de las AgNps. Para ello, se analizó la relación de volúmenes del EARU, la relación de volúmenes del $\text{AgNO}_{3(\text{ac})}$ 1 mM, el tiempo de reacción, el pH del EARU, la temperatura, y las condiciones de iluminación. Se empleó la técnica de espectroscopía UV-vis, del cual se obtuvieron diferentes espectros de absorción a diferentes longitudes de onda como resultado de la interacción de la luz con los electrones presentes en la superficie de las nanopartículas, fenómeno denominado resonancia de plasmones superficiales (SPR).

4.2.1. Efecto de la relación de volúmenes EARU/ AgNO_3 1 mM (v/v)

El primer parámetro de reacción de la síntesis de las AgNps que se estudió, fue el efecto que se produce a partir de la relación de volúmenes del EARU y la solución de $\text{AgNO}_{3(\text{ac})}$ 1 mM (v/v), respectivamente. Para ello, se realizó la mezcla de 1 mL del EARU (invariable) y una variación de volúmenes de 5, 10, 15 y 20 mL de $\text{AgNO}_{3(\text{ac})}$ 1 mM a 60 °C. En el proceso de síntesis de las AgNps, la primera evidencia de la formación de las AgNps se observó a través de la transición del color de la mezcla (Fig. 28), que experimentó una transición de un tono amarillo claro a diferentes matices del marrón oscuro, siendo el cambio del color la evidencia visual de la reducción de la Ag^+ a Ag^0 (Ismail et al., 2019), mientras que los polifenoles experimentan oxidación (Ecuación 14).



La confirmación de la formación de las AgNps, se realizó mediante la identificación de los espectros de absorción. Estos espectros surgen de la interacción de la luz con los electrones en la superficie de las nanopartículas, impulsados por la resonancia del plasmón superficial (SPR). Estas bandas de absorción se encuentran vinculadas con el tamaño, la forma y el índice de refracción de la suspensión coloidal, que en el caso de las AgNps presentan un rango de longitud de onda entre 350 a 450 nm (Varadavenkatesan et al., 2020).

Figura 28

Suspensiones coloidales de AgNps obtenidos a partir de diferentes mezclas de EARU (volumen invariable) y soluciones de AgNO₃ 1 mM (volumen variable).

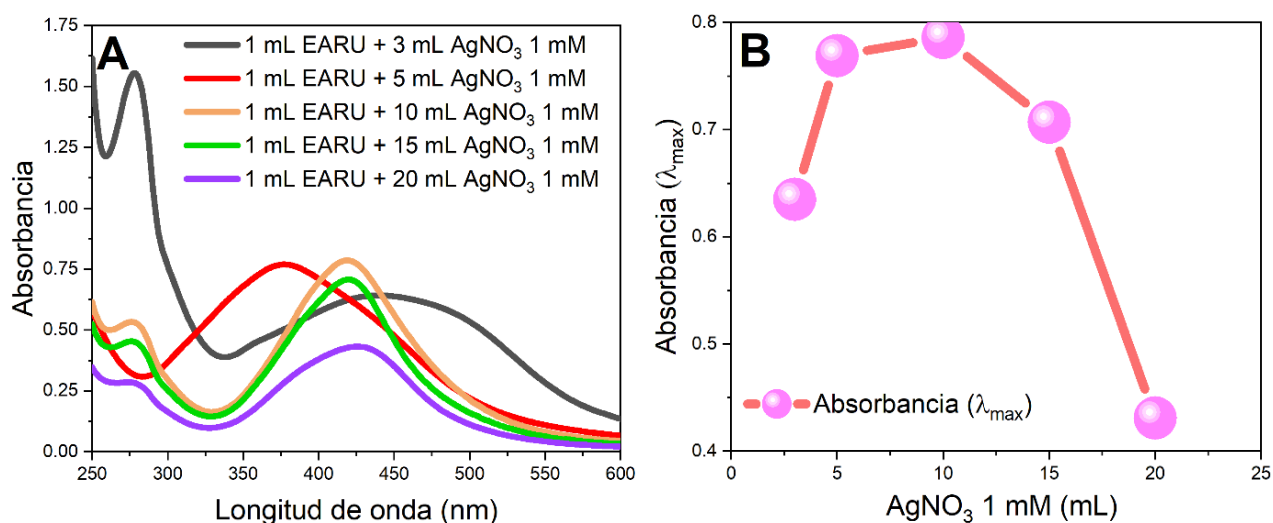


La Fig. 29 A ilustra que cuando se emplearon una relación de volúmenes de 1:3 (v/v) y 1:5 (v/v) se obtienen bandas SPR anchas a diferencia de las otras relaciones de volúmenes. La anchura de las bandas sugiere una elevada polidispersidad debido a aglomeraciones. Cuando la concentración del agente reductor y estabilizador es alta, este puede disociarse en la solución, elevando el nivel de iones en el entorno. Conforme a la teoría Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO), una alta concentración de iones puede reducir la barrera electrostática entre dos partículas, fomentando aglomeraciones e inestabilidad (Ranadive et al., 2019). En este caso, al emplear una relación de volúmenes de 1:3 (v/v) y 1:5 (v/v), podría atribuirse que hay un exceso de los compuestos del EARU, que estarían compitiendo entre sí para reducir los iones Ag⁺ provocando interacciones y agregaciones no deseadas, lo que se refleja en un mayor ancho en

las bandas de absorción. Por otro lado, cuando se emplearon las proporciones de 1:10 (v/v), 1:15 (v/v) y 1:20 (v/v) se obtuvieron bandas SPR más estrechas. En esta situación, se plantea la posibilidad de que se formaron AgNps más estables y homogéneas. No obstante, la proporción de 1:10 (v/v) mostró el valor más elevado de absorbancia (Fig. 29 B), indicando que en esta proporción se obtuvo una mayor cantidad de AgNps (Bastos-Arrieta et al., 2018), siendo el volumen óptimo de AgNO_3 1 mM de 10 mL.

Figura 29

Estudio de las suspensiones coloidales usando diferentes volúmenes de AgNO_3 1 mM. A) Espectros UV-vis de las suspensiones coloidales de AgNps. (b) Relación entre las absorbancias a 412 nm (λ_{max}) de las suspensiones coloidales de AgNps vs volumen de solución de AgNO_3 1 mM.

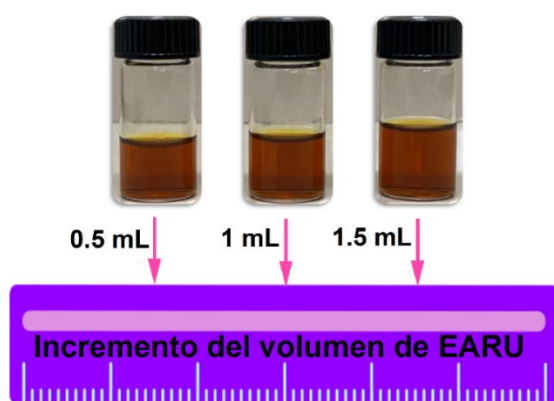


Con base en estos resultados, se procedió a realizar un siguiente estudio variando el volumen del EARU, mientras se mantenía constante el volumen del agente precursor, $\text{AgNO}_{3(\text{ac})}$ 1 mM. Para ello, se utilizaron las relaciones de 0.5:10, 1:10 y 1.5:10 (v/v) de EARU y $\text{AgNO}_{3(\text{ac})}$ 1 mM, respectivamente. Durante estos ensayos, las suspensiones coloidales de AgNps no exhibieron una diferencia visual significativa (Fig. 30), debido a que presentaron matices similares que no fueron tan fácilmente diferenciables en comparación con los ensayos donde modificaron

los volúmenes de la solución AgNO_3 1 mM. No obstante, esto no descarta la posibilidad de que exista una relación con la estabilidad y la cantidad de AgNps producidas, ya que este aspecto podría ser identificado de manera más sensible mediante espectroscopía UV-vis.

Figura 30

Efecto de la formación de AgNps a partir de la reacción del EARU (variable) y $\text{AgNO}_{3(ac)}$ 1 mM (invariable) bajo ciertas condiciones de reacción.

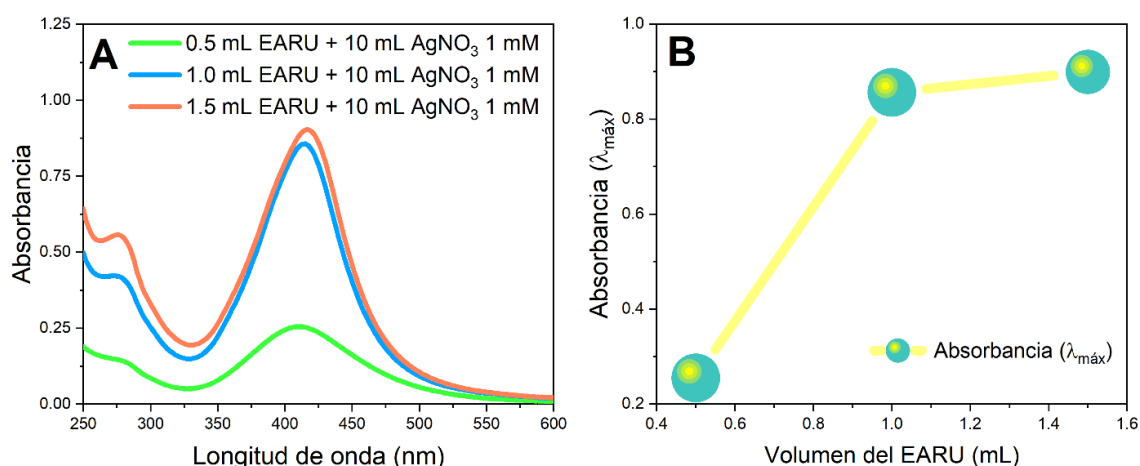


En la Fig. 31A, los espectros UV-vis revelaron que conforme se fueron incrementando los volúmenes del EARU, las intensidades de las absorbancias aumentaron. Tal como se mencionó previamente, las intensidades estarían asociadas con la cantidad de AgNps formadas. Así, para una relación de 0.5:10 (v/v), se sugiere que la cantidad de polifenoles en la mezcla no fue suficiente para reducir eficazmente los iones Ag^+ , lo que condujo a una producción más baja de AgNps, lo cual se evidencia mediante el valor de absorbancia más bajo, como se muestra en la Fig. 31B. Por otro lado, al utilizar una relación de 1.5:10 (v/v), la absorbancia siguió aumentando, aunque no de manera notable. Esto podría deberse posiblemente a un exceso de polifenoles que aceleraron la formación de las AgNps, lo que podría resultar en la formación de AgNps de mayor tamaño, lo que podría conducir a su desestabilización, como se evidencia por un leve desplazamiento en la banda del SPR hacia la región roja del espectro (Amirjani et al., 2020).

De esta manera, es posible sugerir que 1 mL del EARU fue suficiente y necesario para sintetizar AgNps estables y de baja polidispersidad, siendo este volumen el óptimo del EARU.

Figura 31

Estudio de las suspensiones coloidales usando diferentes volúmenes del EARU. A) Espectros UV-vis de las suspensiones coloidales de AgNps. B) Relación entre las absorbancias a 412 nm (λ_{max}) de las suspensiones coloidales de AgNps vs volumen del EARU.



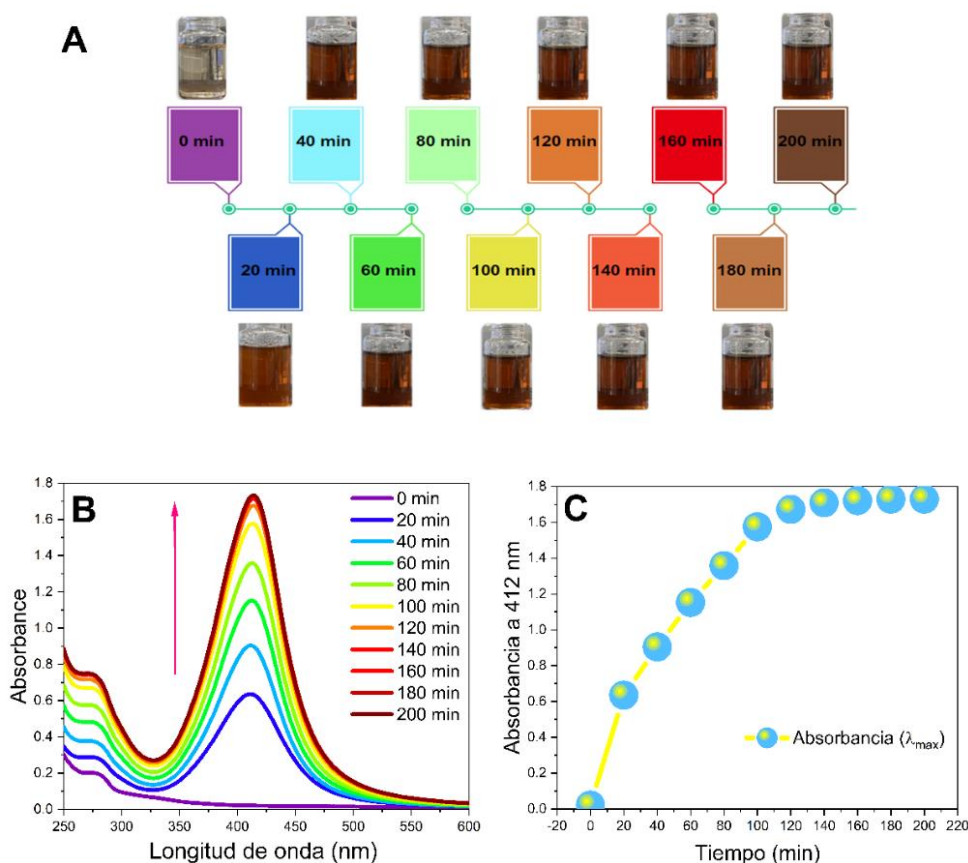
4.2.2. Efecto del tiempo de reacción

Después de determinar la relación de volúmenes óptimos, siendo estos de 1 mL del EARU y de AgNO_{3(ac)} 1 mM, se monitoreó el efecto del tiempo de reacción a 60 °C, 600 RPM durante 200 min. De acuerdo con la Fig. 32 A, se observó el cambio de color, de amarillo claro a amarillo marrón oscuro, conforme transcurrió el tiempo de la reacción, lo que guarda relación con el cambio en las absorbancias a lo largo del tiempo (Fig. 32 B). En este ensayo, se observó cómo el cambio de color actúa como un indicador revelador de la formación de las AgNps y su relación con el fenómeno de los plasmones superficiales. El color adoptado por las suspensiones coloidales de AgNps está asociado a la longitud de onda específica de las AgNps (Mehata, 2021). La forma y estrechez de las bandas del SPR sugieren la posible presencia de AgNps monodispersas. También es importante considerar el ancho total a media altura, conocido como FWHM por sus siglas en inglés de *Full Width at Half Maximum*, que mide la distancia entre dos puntos de una curva que están a la mitad de la altura del pico principal. En los espectros de absorción UV-vis de

las AgNps preparadas utilizando EARU, se observó que la banda de SPR tiene un FWHM estrecho, lo cual sugiere que se formaron AgNps de pequeño tamaño. Esto es relevante porque un FWHM más amplio indicaría una mayor dispersión de tamaños y nanopartículas de mayor tamaño (Cassar et al., 2014; Krystosiak et al., 2017). Esto indicaría que la formación de las AgNps estaría ocurriendo de manera más eficiente, y también sugiere la posible generación de una mayor cantidad de AgNps en la suspensión coloidal a medida que avanza el tiempo de reacción.

Figura 32

A) Suspensiones coloidales de AgNps obtenidas durante 200 min de reacción. B) Espectro UV-vis de las suspensiones coloidales de AgNps. C) Relación entre las absorbancias a 412 nm (λ_{max}) de las suspensiones coloidales de AgNps vs tiempo (min).



Por otro lado, a partir de la Fig. 32 A, se puede apreciar que después de los 140 minutos, el color de la suspensión de AgNps permanece constante, indicando que los iones Ag^+ han sido

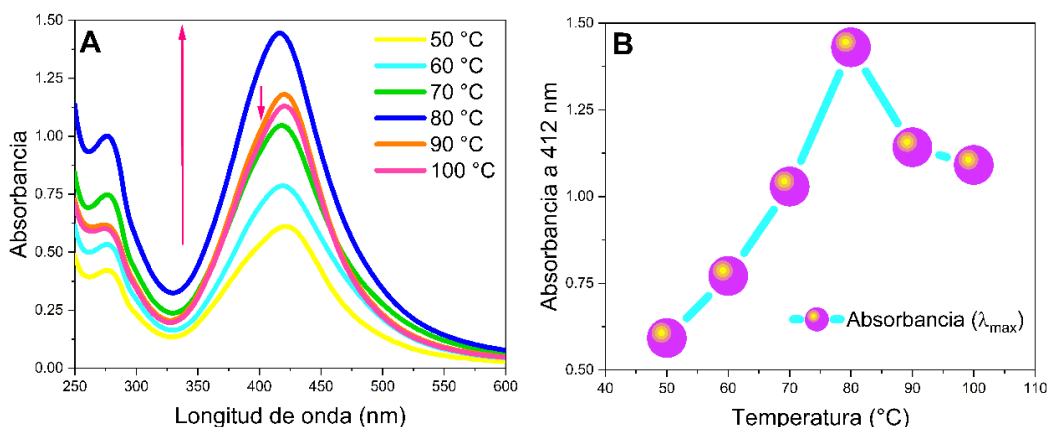
completamente reducidos. Esta afirmación, se respalda con los resultados que se muestran en la Fig. 32 C, donde se registra una absorbancia máxima de 1.709 a una longitud de onda de 412 nm. Después de este punto en el tiempo, las absorbancias permanecen constantes. Esta información es crucial, ya que la reducción completa de los iones Ag^+ es fundamental para evitar posibles riesgos asociados con la presencia de iones Ag^+ libres (Beldjilali et al., 2020).

4.2.3. Efecto de la temperatura

Una vez identificado el tiempo de reacción más eficiente, se procedió a estudiar el efecto de la temperatura durante 140 minutos a 600 RPM, utilizando una proporción de volúmenes de 1:10 (v/v) entre EARU y $\text{AgNO}_3(\text{ac})$ a 1 mM, respectivamente. En este ensayo, se empleó un intervalo de temperaturas que abarcó desde los 50 hasta los 100 °C, con el propósito de englobar la temperatura de 60 °C, la cual ha sido previamente estudiada en relación con los factores anteriores. Los espectros UV-vis de la Fig. 33 A, revelaron que conforme la temperatura de la reacción aumentó, se obtuvieron absorbancias de mayores intensidades, alcanzando su punto máximo a 80 °C (Fig. 33 B).

Figura 33

A) espectros UV-vis de las suspensiones coloidales de AgNps sintetizadas a temperaturas entre 50 °C y 100 °C. B) Relación entre las absorbancias a 412 nm (λ_{max}) de las suspensiones coloidales de AgNps vs la temperatura de reacción (°C).



Este incremento en la intensidad de la absorción puede atribuirse al efecto de la temperatura sobre la velocidad de la reacción, lo que favorece el proceso de nucleación de las AgNps. Sin embargo, cuando se emplean temperaturas por encima de los 80 °C, los valores de las intensidades de las absorbancias disminuyen, debido a que se estarían formando una menor cantidad de AgNps. Además, las bandas del SPR a 90 °C y 100 °C muestran desplazamientos hacia la región roja del espectro, lo que sugiere que, a estas temperaturas, se estarían formando AgNps de mayor tamaño. Esto podría indicar que, a las temperaturas de 90 °C y 100 °C, los compuestos polifenólicos presentes en el EARU podrían estar experimentando degradación térmica debido a procesos oxidativos (Alean et al., 2016) formándose compuestos fenólicos de bajo peso molecular, como el ácido azelaico, el ácido 3,4-dihidroxibenzoico y el ácido o-cinámico (Kim et al., 2006). De esta manera, la degradación térmica de los polifenoles podría comprometer su capacidad para funcionar como agentes reductores y estabilizadores en el proceso de la formación de las AgNps (Abdelmoneim et al., 2022), ya que los polifenoles como los taninos (Clifford, 2000) y antocianinas (Basli et al., 2012) experimentan degradación a temperaturas superiores a los 80 °C y 100 °C, respectivamente.

4.2.4. Efecto del pH del EARU

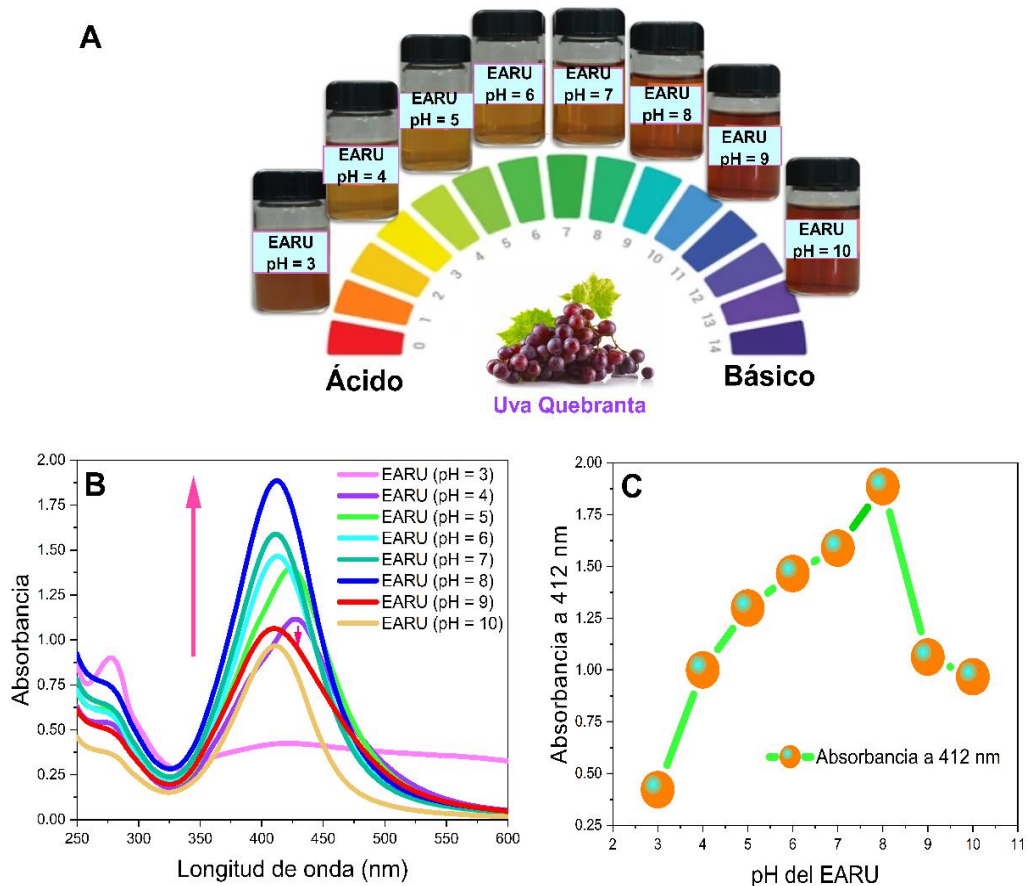
Se modificó el pH del EARU para evaluar la influencia del pH durante la formación de las AgNps. Para ello se ajustó el pH del EARU en un rango entre 3–10 (Fig. 34 A). Se empleó el pHmetro (Hanna Instruments HI–8424). Inicialmente, el pH del EARU fue de 4.27. Posteriormente, se ajustó el pH del extracto mediante la adición de $\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{ac})}$ 0.1 mM para lograr un pH ácido, y con $\text{NaOH}_{(\text{ac})}$ 0.1 M para alcanzar un pH básico. El pH del $\text{AgNO}_{3(\text{ac})}$ 1 mM no se modificó. Las condiciones de reacción para este ensayo se realizaron a 80 °C, 600 RPM empleando una proporción de volúmenes de 1:10 (v/v) entre EARU y $\text{AgNO}_{3(\text{ac})}$ a 1 mM, respectivamente.

La síntesis de las AgNps realizada a un pH 3 del EARU exhibió una banda del SPR ancha y de baja intensidad de absorción ubicada entre los 446-450 nm (Fig. 34 B). Esta banda de

absorción amplia, debido a que el FWHM es grande, es un signo de alta polidispersidad y sugiere que se han formado nanopartículas de mayor tamaño (Krystosiak et al., 2017; Velgosová et al., 2016). Asimismo, tal como se mencionó anteriormente, la intensidad de las bandas de absorción guarda una correlación con la concentración de las AgNps. Por consiguiente, se infiere que se produjo una cantidad reducida de AgNps con una considerable variabilidad en el tamaño, como se observa en la Fig. 34 C. En la figura mencionada, se observa que a un pH 3 en el EARU, la intensidad de absorción es la más baja, manifestándose a una longitud de onda máxima de 412 nm.

Figura 34

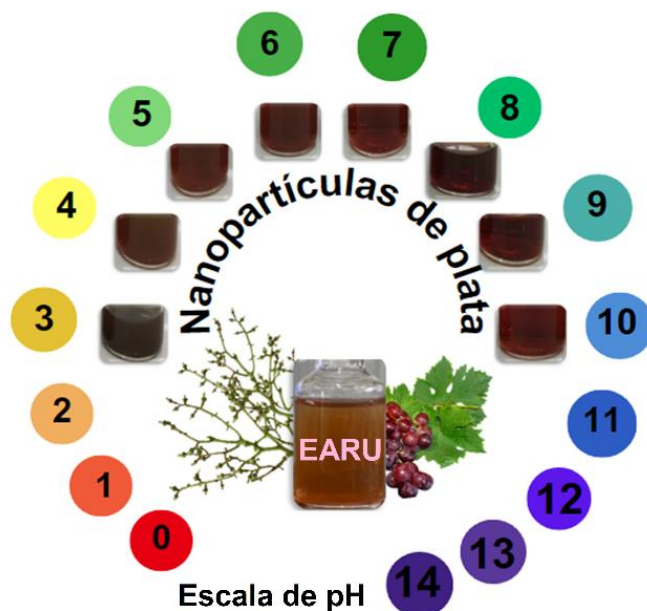
A) Ajuste del pH del EARU. B) Espectros UV-vis de las suspensiones coloidales de AgNps preparadas con diferentes pH de EARU (3–10). C) Relación entre las absorbancias a 412 nm (λ_{max}) de las suspensiones coloidales de AgNps vs al pH de EARU.



Por otro lado, la elevada polidispersidad, asociada también con la inestabilidad de las AgNps se encuentra vinculada con la apariencia de la suspensión coloidal de AgNps. Lo que es apreciable en la Fig. 35, donde para un pH 3 se observó que la suspensión coloidal de AgNps presenta sedimentos que son apreciables a simple vista de color marrón rojizo. Además, durante los ensayos se apreciaron que a pH ácidos el cambio de color fue más lento comparado a pH básicos, revelando de esta manera el carácter reductor de los componentes del EARU. La formación de sedimentos y la transición lenta del cambio de color se debería a que la carga superficial no estaría maximizando las repulsiones electrostáticas que impiden la agregación de los AgNps, lo que promueve la formación de AgNps polidispersas (Anigol et al., 2017).

Figura 35

Suspensiones coloidales de AgNps obtenidas a diferentes pH del EARU.



La formación de las AgNps desde el pH 4 hasta pH 8 incrementaron las intensidades de sus absorbancias a 412 nm conforme aumentaron los valores de los pH del EARU, lo que sugiere que el ajuste del pH estaría modificando la estructura de los polifenoles. De esta manera el ajuste a pH 8 del EARU estaría favoreciendo la reducción de los iones Ag^+ . Como consecuencia, se

estaría promoviendo la formación de una gran cantidad de iones fenólicos debido a la deprotonación de un grupo fenólico, los cuales estarían estabilizando las AgNps (Raota et al., 2019). Sin embargo, a pH 9 y 10 se observó una disminución de las absorbancias a 412 nm (Fig. 34 C) lo que podría sugerir que se han producido una gran cantidad de iones fenólicos y otras estructuras bioreductoras que estarían saturando las AgNps promoviendo que estas aumenten de tamaño y sedimenten debido a las fuerzas de Van der Waals.

Por lo tanto, se determinó que un pH de 8 en el EARU es el más adecuado para la síntesis de las AgNps. Esto se evidencia al observar que a un pH 8 se obtuvo la mayor intensidad de absorción en comparación con otros valores de pH (Fig. 34 C). Además, a un pH 8 la banda del SPR se ubica a una longitud de onda máxima más corta en contraste con los pH 3, pH 4 y pH 5.

De acuerdo con la teoría de Mie, el desplazamiento de la longitud de onda de la banda del SPR hacia el rojo, se debería a un aumento en el tamaño de las AgNps (Amirjani et al., 2020). De este modo, las AgNps que exhiben bandas del SPR con tendencia hacia el rojo del espectro son las que presentan mayores tamaños, y las que tienden a alejarse del rojo son las más pequeñas. Esto se debería a que conforme las nanopartículas crecen, la energía requerida para excitar a los electrones en el plasmón de superficie disminuye, lo que promueve, que el valor máximo de absorción de la longitud de onda tienda a desplazarse hacia regiones de longitudes de onda más largas (Verma & Mehata, 2016).

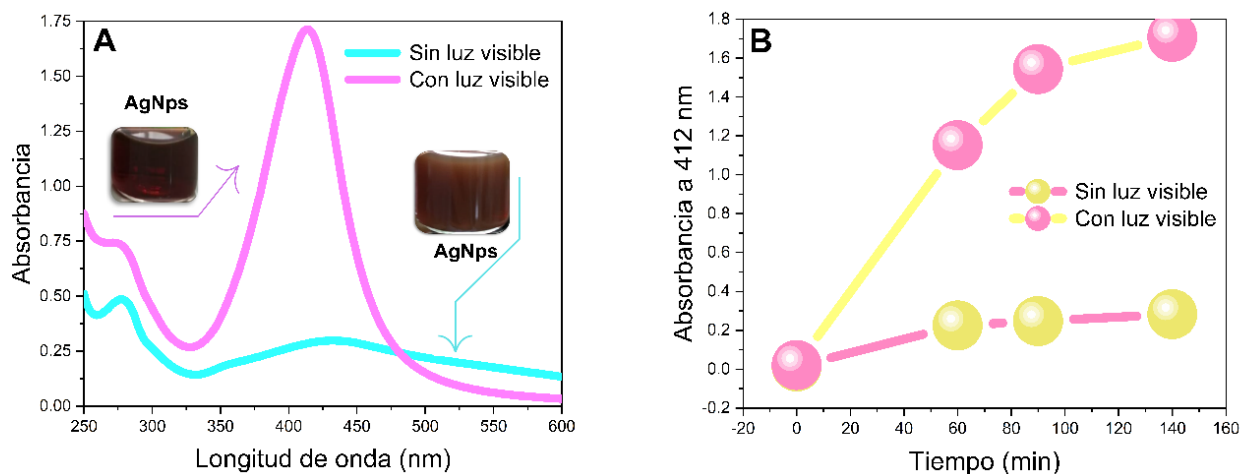
Otro aspecto notable es que las bandas mostradas en la Fig. 34 B no presentan la banda de absorción a 320 nm, lo que sugiere que los compuestos flavonoides se han oxidado completamente debido a la reducción de los iones Ag^+ . En este contexto, la forma oxidada de los flavonoides actuaría como agentes estabilizadores de las AgNps. Estos estabilizadores podrían coexistir con otros compuestos polifenólicos, ya que se mantiene la detección de una banda de absorción en el intervalo de 278 a 285 nm. En este rango, se encuentra la longitud de onda representativa de 280 nm, que es característica de los compuestos polifenólicos (Raja et al., 2014).

4.2.5. Efecto de la luz visible durante la síntesis

Investigaciones previas enfocadas en la síntesis verde indicaron que la síntesis de AgNps podría estar afectada por las condiciones de iluminación del entorno. Por esta razón, se realizaron ensayos de la síntesis de AgNps en presencia y ausencia de luz visible, las cuales fueron monitoreadas mediante espectroscopía UV-vis. Los resultados mostrados en la Fig. 36 A revelaron que la síntesis en presencia de luz visible, presentó una banda del SPR más estrecha y de elevada intensidad de absorción, en contraste con la síntesis realizada en ausencia de luz visible, que exhibió una banda del SPR más ancha y con una baja intensidad de absorción. En la Fig. 36 B, se observa de manera más clara cómo, durante los intervalos de 0, 60, 90 y 140 minutos, las intensidades de absorción aumentaron a una longitud de onda de 412 nm.

Figura 36

A) Espectros UV-vis de las suspensiones coloidales de AgNps preparadas en presencia y ausencia de luz. B) Relación entre las absorbancias a 412 nm (λ_{max}) de las suspensiones coloidales de AgNps vs tiempo (min) obtenidas en condiciones de iluminación del entorno.



En este contexto, la síntesis realizada en presencia de luz reveló una intensidad de absorción de 1.709, mientras que en ausencia de luz la intensidad de absorción fue de 0.283. Dado que se estableció que las intensidades de absorción de las bandas del SPR están

relacionadas con la cantidad de AgNps formadas, se podría sugerir que, durante los 140 minutos de síntesis (tiempo previamente determinado como óptimo para la reducción completa de los iones Ag^+), la síntesis en presencia de luz produjo aproximadamente seis veces más AgNps que la síntesis en ausencia de luz.

Además, como se explicó en las condiciones previamente estudiadas para la síntesis, la forma de la banda del SPR está vinculada con las características de forma, tamaño y homogeneidad de las nanopartículas. Estos resultados sugieren que el entorno de reducción asistido por la exposición a la luz visible jugó un papel crucial en la reducción y estabilidad de las AgNps. Esto es congruente con la apariencia de la suspensión coloidal de AgNps ilustrada en la Fig. 36 A, ya que, en presencia de luz, la suspensión coloidal es de color amarillo marrón traslucido, sin embargo, en ausencia de luz, la suspensión coloidal presenta materiales particulados observados a simple vista. A partir de ello, se podría deducir que en ausencia de luz se formaron aglomerados debido a la elevada inestabilidad. Además, es posible inferir que el entorno de reducción asistido por la exposición a la luz contiene moléculas que, al ser expuestas a la luz visible, activan el proceso de reducción, dando como resultado la obtención de AgNps más pequeñas, estables y uniformes.

Estudios recientes respaldan esta idea al señalar que la luz visible puede excitar los metabolitos presentes en el extracto, los cuales contienen una cantidad significativa de compuestos con grupos hidroxilo. Estos grupos hidroxilo son capaces de liberar electrones cuando se activan mediante la absorción de luz. Estos electrones liberados tendrían un papel fundamental en la reducción de los iones de plata (Ag^+) a átomos de plata (Ag^0). Estas investigaciones han identificado esta propiedad en biomoléculas como los flavonoides presentes en extractos vegetales, lo que respalda la idea de que la fotoactivación de los compuestos polifenólicos pueden desempeñar un papel esencial en la síntesis de AgNps estables (Cañadas et al., 2022; Habibullah et al., 2022; V. Kumar et al., 2016). De esta manera, se demuestra que trabajar en condiciones de luz visible del ambiente es ventajoso, ya que no se requiere de un entorno completamente oscuro,

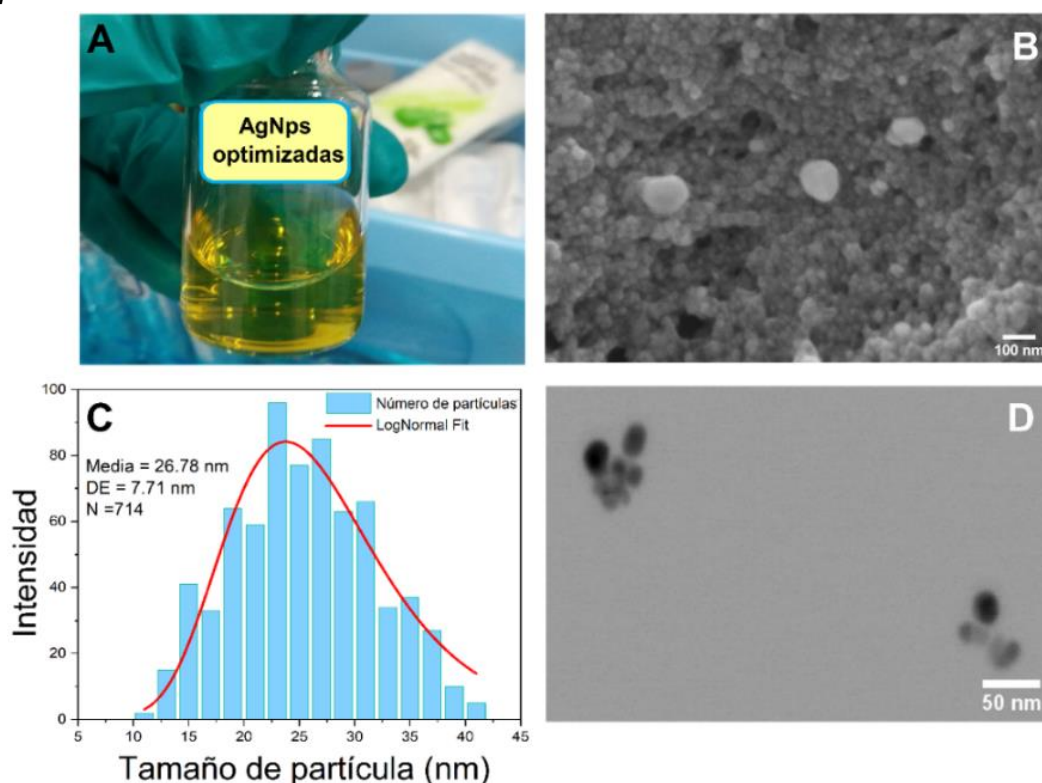
lo que simplifica el proceso de síntesis de las AgNps mediante un método verde y lo hace adaptable a diferentes entornos de laboratorio.

4.2.6. Caracterización de las AgNps mediante SEM y TEM

Las AgNps después de ser lavadas (Fig. 37 A), se depositaron en una rejilla de cobre y se dejaron secar en una atmósfera inerte de nitrógeno (N_2). Las imágenes SEM (Fig. 37 B) revelaron que las AgNps tienen un tamaño medio de partícula de 26.78 nm, con una Desviación Estándar (DE) de 7.71 nm. Estos valores se ajustan a una Distribución LogNormal (Fig. 37 C) y exhiben una morfología esférica. Este resultado concuerda con la presencia de una única banda en la SPR que se observó consistentemente en todos los efectos de las condiciones de reacción examinadas anteriormente.

Figura 37

A) AgNps optimizados lavados. B) Imagen SEM de las AgNps optimizadas. C) Distribución del tamaño de partículas de las AgNps optimizadas mediante análisis SEM. D) Imagen TEM de las AgNps optimizadas.



De acuerdo con la teoría de Mie, cuando los espectros de absorción de las AgNps muestran una única banda de absorción, indican que las AgNps presentan una morfología esférica. A medida que aumenta la anisotropía de las partículas, es decir, su desviación de la forma esférica, se observa un incremento en la cantidad de bandas de absorción. Esto refuerza de que las AgNps presenten formas esféricas. Por otro lado, las imágenes obtenidas mediante microscopía TEM (Fig. 37 D) obtenidas de un grupo de 30 partículas indicaron que las AgNps tienen formas esféricas y un tamaño medio de 25.25 nm. Las imágenes adquiridas mediante microscopía SEM y TEM fueron respaldadas mediante el análisis de Dispersión Dinámica de Luz (DLS) donde se determinó un diámetro hidrodinámico de 39.83 nm, y un índice de polidispersidad (PDI) de 0.212 con una Desviación estándar de 19.25 nm (ver Anexo 1). Por otro lado, el análisis con DLS respalda el estudio de la polidispersidad de las AgNps, asociada con el FWHM de las bandas de SPR obtenidas mediante UV-vis. El valor del PDI coincide con la estrechez de la banda de SPR en las AgNps optimizadas, lo que indica que las AgNps podrían ser monodispersas.

4.2.7. Propuesta del mecanismo de la síntesis de AgNps

De acuerdo con los resultados de la caracterización del EARU utilizando técnicas como espectroscopía UV-vis, FTIR y el análisis de la marcha fitoquímica, ha sido posible identificar la presencia de diversos compuestos, incluyendo polifenoles, taninos, antocianinas y flavonoides, en proporciones variables en el EARU. Estos metabolitos secundarios del EARU se encuentran presentes tanto en su forma natural a pH 4.27 como a un pH 8, tal como se apreció en el análisis FTIR del EARU.

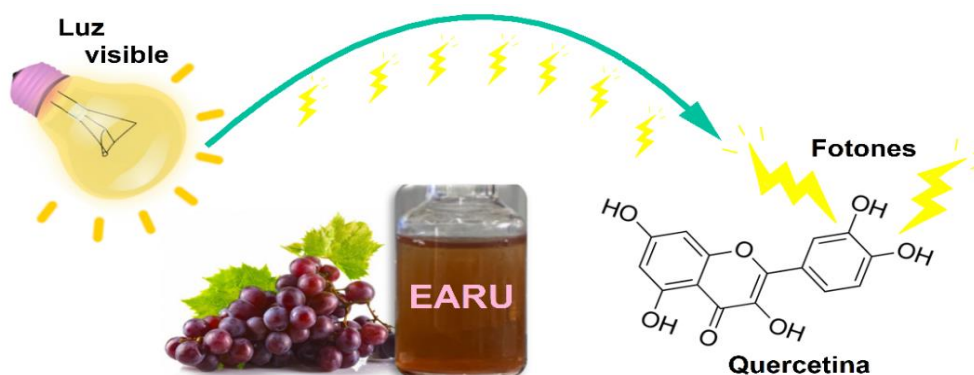
En relación con el análisis mediante espectroscopía UV-vis durante la síntesis de las AgNps, se observó que la banda de absorción, ubicada entre 320–345 nm, desapareció desde el inicio de la reacción y permaneció ausente hasta la conclusión de la misma a los 140 minutos. Este fenómeno sugiere que los grupos polifenólicos presentes en los flavonoides actuaron como agentes reductores y estabilizadores, ya que reaccionaron con los iones Ag^+ y fueron consumidos inicialmente durante el tiempo de la reacción. La única banda constante fue la de 278 nm,

correspondiente a los compuestos polifenólicos. A partir de estos resultados, fue posible plantear un posible mecanismo para la síntesis de las AgNps utilizando el EARU como agente reductor y estabilizador. El mecanismo propuesto para la formación de las AgNps se dividió en tres etapas.

La primera etapa (Fig. 38), es la etapa de la fotoactivación de los grupos fenólicos de los flavonoides, la cual involucraría la absorción de fotones de la luz que interactuarían y excitarían a los compuestos metabólicos presentes en el EARU ricos en grupos hidroxilos (OH).

Figura 38

Esquema de la etapa 1: Fotoactivación de la quercetina.



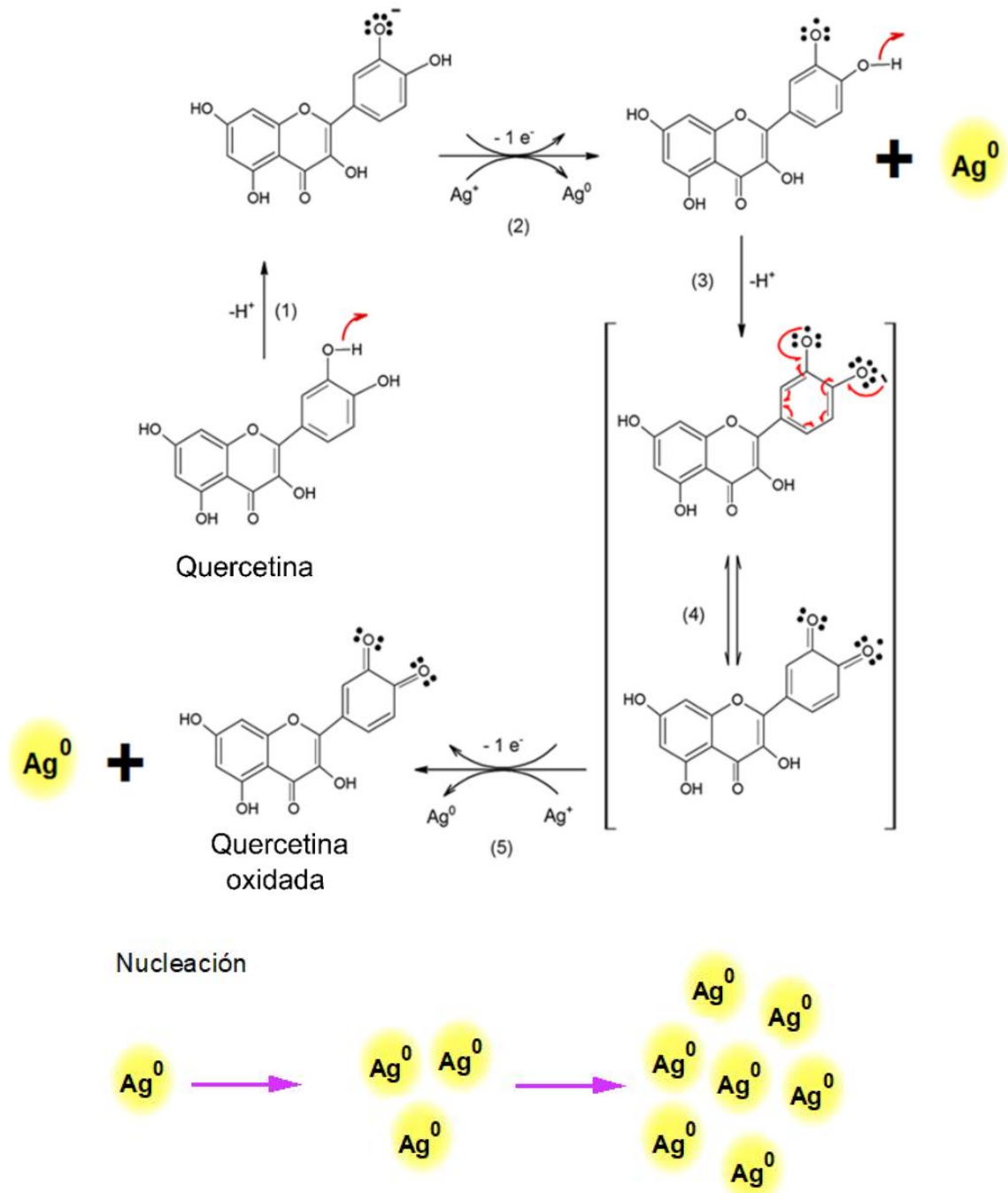
Estos metabolitos desempeñarían el papel de fotosensibilizadores al iniciar una rápida deprotonación de los grupos hidroxilo presentes en estos metabolitos, como se indicó anteriormente, al analizar la influencia de la interacción de la luz con la combinación del EARU y la sal precursora, $\text{AgNO}_{3(\text{ac})}$ 1mM, durante la síntesis de las AgNps. En la Figura 40, se destaca la elección de la molécula de quercetina, ya que es la representante más significativa de los flavonoides debido a su abundancia.

La segunda etapa (Fig. 39), involucraría la reducción y nucleación de las AgNps. En este contexto particular, según los resultados de las bandas del SPR de las AgNps, se observó que la banda en el rango de 320–345 nm, desapareció con el tiempo. Esta desaparición estaría asociada con la reducción de la concentración de flavonoides, indicando que han cumplido su función como agentes reductores y estabilizadores durante el proceso de síntesis.

Investigaciones previas han demostrado que los flavonoides pueden experimentar un proceso de oxidación de sus grupos hidroxilo, transformándose en cetonas.

Figura 39

Esquema de la etapa 2: Mecanismo propuesto de la síntesis de las AgNps a partir del EARU.



Este proceso implica la desprotonación de un grupo OH y su conversión en la forma cetona. En este caso particular, ocurre la desprotonación de un hidrógeno (H) del grupo hidroxilo ubicado en el catecol de la quercetina, que es el flavonoide más abundante en la naturaleza. La desprotonación se ve favorecida debido a que los grupos OH del catecol tienen bajas energías de disociación, lo que facilitaría la desprotonación en comparación con los grupos OH de otras partes de la molécula que requerirían una mayor energía de disociación (Lee & Park, 2020; Nayem et al., 2020; Zheng et al., 2017).

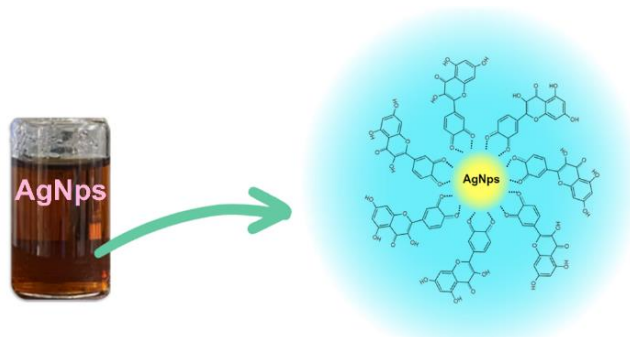
Por lo que, una vez que la quercetina ha experimentado la desprotonación, esta podría reaccionar con los iones de plata que se encuentran en la solución, lo que conduce a la reducción de los iones Ag^+ a Ag^0 . En esta etapa se iniciaría la nucleación, formando un núcleo metálico conocido como "semilla", para que posteriormente, estas semillas comiencen su crecimiento dando lugar a formación de las AgNps.

Finalmente, la tercera etapa (Fig. 40) corresponde a la estabilidad de las nanopartículas, que es igual de fundamental como las etapas anteriores. Es fundamental controlar la estabilidad de las nanopartículas ya que, en caso contrario, podrían propiciar su aglomeración. Para prevenir la aglomeración de las AgNps, es esencial que las nanopartículas no entren en contacto unas con otras. Esto se puede lograr promoviendo la aparición de fuerzas repulsivas, como las fuerzas electrostáticas, que sean más fuertes y que a su vez tengan un mayor alcance que las fuerzas de atracción, como las fuerzas de Van der Waals que aparecen debido al movimiento browniano.

En este contexto, los grupos cetónicos formados como resultado de la oxidación de la quercetina se adherirían a la superficie de las nanopartículas, que son ricas en electrones, lo que daría lugar a interacciones electrostáticas. Estas interacciones electrostáticas desempeñarían un papel crucial al prevenir la aglomeración de las nanopartículas, lo que permite que se mantengan estables en el tiempo.

Figura 40

Esquema de la etapa 3: Estabilidad de las AgNps.



4.3. Estudio de la inhibición de la corrosión

Se llevaron a cabo investigaciones sobre la protección contra la corrosión del acero 304 en un entorno ácido con una concentración de HCl 1 M. Se evaluaron dos agentes inhibidores: el EARU y las AgNps. Se emplearon técnicas electroquímicas, como las curvas de Tafel y la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Además, se realizaron análisis de la superficie del acero 304 utilizando imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM). A continuación, se describe de manera detallada las caracterizaciones llevadas a cabo.

4.3.1. Caracterización mediante Polarización Potenciodinámica

Mediante la construcción de las curvas de Tafel (Fig. 41) a partir de la Polarización Potenciodinámica (PP), se calculó la densidad de corriente (I_{corr}) y el potencial de corrosión (E_{corr}), dos parámetros cruciales para evaluar el grado de corrosión.

En la Tabla 15 se muestran los valores extrapolados de los parámetros electroquímicos asociados con la corrosión a partir de las curvas de Tafel. Cuando se expuso la muestra de acero 304 solo a 10 mL de HCl 1 M, se registró un I_{corr} de $93.33 \mu\text{Acm}^{-2}$. Luego, al exponer el acero 304 a una combinación de 5 mL de HCl 1 M + 5 mL de EARU, se obtuvo un I_{corr} de $78.32 \mu\text{Acm}^{-2}$, resultando en un porcentaje de Eficiencia de la Inhibición (% EI) del 16.08 % el cual fue determinado a partir de la Ecuación 15.

Donde I_{corr}^{ST} representa la Icorr de la Muestra Sin Tratar (MST), es decir, donde el acero 304 no está expuesta a ninguna clase de inhibidor. Por lo tanto, I_{corr}^T representa al Icorr de la Muestra Tratada (MT) con los inhibidores de EARU y AgNps.

Tabla 15

Parámetros de la polarización potenciométrica obtenidos de la inhibición de la corrosión del acero 304 en presencia de EARU y AgNps en medio ácido.

Muestra	I_{corr} (Acm^{-2})	$-E_{corr}$ (V)	β_a ($mVdec.^{-1}$)	β_c ($mV dec.^{-1}$)	%EI_{PP}
m1	933.3 ± 1.2	0.3426 ± 0.0062	195.4	128.1	-
m2	783.2 ± 0.6	0.3330 ± 0.0057	249.1	121.21	16.08
m3	415.0 ± 1.4	0.3226 ± 0.0061	307.9	161.3	55.53
m4	219.7 ± 1.3	0.3030 ± 0.0060	315.0	154.3	76.46

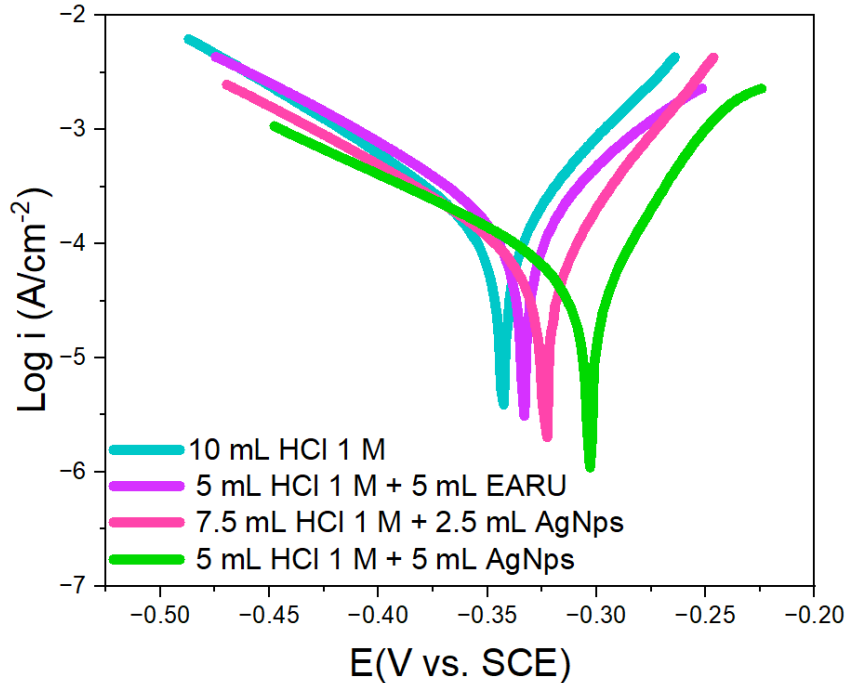
$$\% EI_{PP} = \frac{(I_{corr}^{MST} - I_{corr}^{MT})}{I_{corr}^{MST}} \times 100 \dots \dots \dots (15)$$

Al exponer el acero 304 a una mezcla de 7.5 mL de HCl 1 M + 2.5 mL de AgNps, se registró un Icorr de 415.0 μAcm^{-2} , generando un % EI de 55.53 %. El aumento del volumen de las AgNps en la mezcla y la exposición del acero 304 a una combinación de 5 mL de HCl 1 M + 5 mL de AgNps condujo a un Icorr de 219.7 μAcm^{-2} , dando lugar a un % EI de 76.46 %. Estos resultados indicarían que tanto el EARU como las AgNps actuaron como inhibidores de la corrosión, siendo las AgNps las que brindaron una mayor protección al acero 304. Además, se identificó que existe una relación directa entre el % EI y la concentración de las AgNps, ya que un mayor volumen de AgNps resultó en valores más destacados de protección para el acero 304.

De esta manera, la reducción del valor de Icorr podría estar implicada por la adsorción de las AgNps y la creación de una fina capa protectora aislante en la superficie del acero 304.

Figura 41

Curvas de polarización del estudio de la corrosión del acero 304 tratadas con EARU y AgNps en medio ácido.



Por otra parte, al aumentar los volúmenes de las AgNps, se observaron cambios en los valores de E_{corr} hacia valores más positivos en comparación con la mezcla de HCl 1 M + EARU. Esto indicaría que la presencia de las AgNps estaría ejerciendo una influencia positiva en la reducción de la velocidad de la corrosión, lo que sugiere la formación de productos protectores en la superficie del acero 304. Además, las variaciones de los desplazamientos máximos del E_{corr} evidenciarían una influencia significativa de las AgNps en la inhibición de la corrosión del acero 304, lo que sugiere que tanto el EARU como las AgNps podrían estar actuando como inhibidores mixtos, ya que las variaciones en los desplazamientos máximos de E_{corr} no superan el valor de -0.85 V (Ituen, Singh, & Yuanhua, 2021). Además, los cambios en las ramas anódicas en comparación con las ramas catódicas indicarían una influencia anódica predominante en ambos inhibidores, ya que se observaron valores de β_a más altos en relación con los valores de β_c .

4.3.2. Caracterización mediante EIS

Mediante la técnica de Espectroscopía de impedancia electroquímica, fue posible analizar la capacidad del acero 304 de resistir la corrosión en presencia de los inhibidores EARU y las AgNps, mediante la interpretación de sus parámetros electroquímicos representados en los Diagramas de Nyquist. La Fig. 42 reveló que al utilizar el EARU y las AgNps, hubo un aumento en el diámetro de la semicircunferencia en los Diagramas de Nyquist, debido a una disminución en las frecuencias apreciados en los Diagramas de Bode (Fig. S1). Esto indica que las reacciones electroquímicas relacionadas con la corrosión estarían teniendo lugar a una velocidad reducida en el sistema (ver Anexo 2). De esta manera, el incremento en el diámetro de los Diagramas de Nyquist estaría asociado con la reducción de la velocidad de la reacción. Esto sugiere que tanto el EARU y las AgNps, promovieron la inhibición de la corrosión. Así, el incremento en la parte real sugiere una relación con la resistencia a la transferencia de carga (Ituen et al., 2020; Marhamati et al., 2021). Esto podría implicar que la aplicación del EARU y las AgNps posiblemente condujo a su adsorción sobre la superficie del acero 304, formando una fina capa aislante que favoreció la resistencia a la corrosión del acero 304. Este resultado refuerza los resultados obtenidos mediante las curvas de polarización de Tafel.

En cuanto a la parte imaginaria del Diagrama de Nyquist, se observó un fenómeno similar al de la parte real, pero en este caso está asociado con las variaciones en la capacitancia. Estas variaciones están relacionadas con las reacciones que se llevan a cabo en la interfaz entre el acero 304 y el electrolito. De esta manera, se evidenció que tanto el EARU como las AgNps favorecieron la resistencia a la corrosión, destacando la contribución significativa de las AgNps, cuyo desempeño se vincularía con la concentración de las mismas. Ya que conforme se aumentó el volumen de las AgNps, se observó un aumento en la resistencia a la transferencia de carga asociado con la resistencia a la polarización (R_p). Los parámetros EIS obtenidos de los Diagramas de Nyquist se encuentran resumidos en la Tabla 16. Se observó un aumento en los valores de la resistencia de polarización (R_p) a medida que se aumentó el volumen de las AgNps,

lo cual correlacionó con una reducción en la velocidad de corrosión del acero 304 cuando se expuso a la solución de HCl 1 M. Esto sugiere la posible formación de una capa protectora entre la superficie del acero 304 y el electrolito debido al incremento en los valores de R_p (Mobin, Ahmad, & Shoeb, 2022). Se alcanzó un % EI máximo del 72.60%, el cual fue calculado de acuerdo con la Ecuación 16.

$$\% EI_{EIS} = \frac{(R_p^{MT} - R_p^{MST})}{R_p^{MT}} \times 100 \dots \dots \dots (16)$$

Donde R_p^{MST} representa la resistencia a la polarización de la Muestra Sin Tratar (MST), es decir, donde el acero 304 no está expuesta a ninguna clase de inhibidor. Como consecuencia, R_p^{MT} representa la resistencia a la polarización de la Muestra Tratada (MT) con los inhibidores de EARU y AgNps.

Figura 42

Diagramas de Nyquist del estudio de la corrosión del acero 304 tratadas con EARU y AgNps en medio ácido.

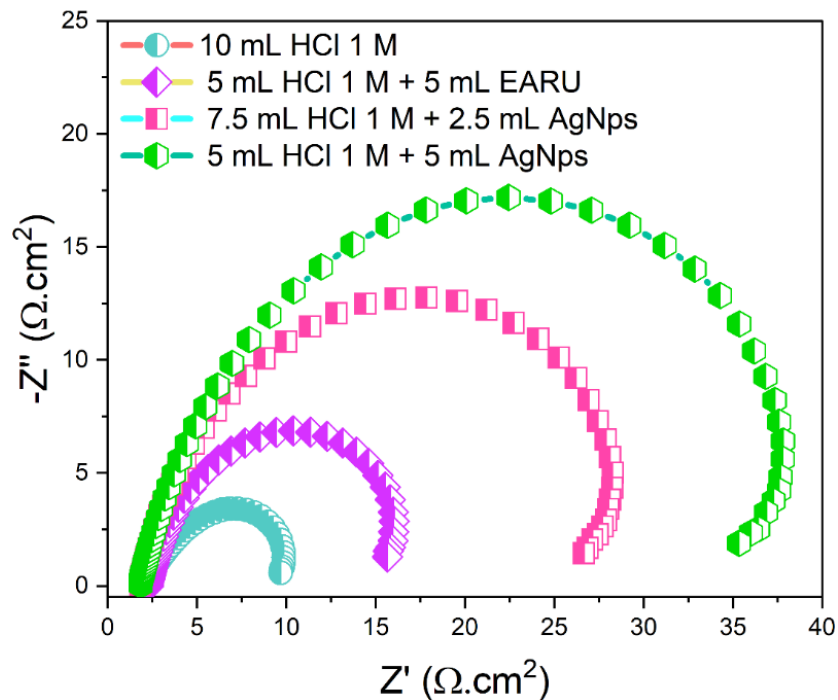


Tabla 16

Parámetros de impedancia obtenidos de la inhibición de la corrosión del acero 304 en presencia de EARU y AgNps en medio ácido.

Muestra	R_s (Ωcm^2)	R_p (Ωcm^2)	%E_{IIS}
m1	1.96 ± 0.01	9.68 ± 0.04	-
m2	2.27 ± 0.01	15.67 ± 0.11	38.22
m3	1.84 ± 0.03	25.97 ± 0.10	62.72
m4	1.84 ± 0.01	35.33 ± 0.17	72.60

4.3.3. Caracterización mediante SEM

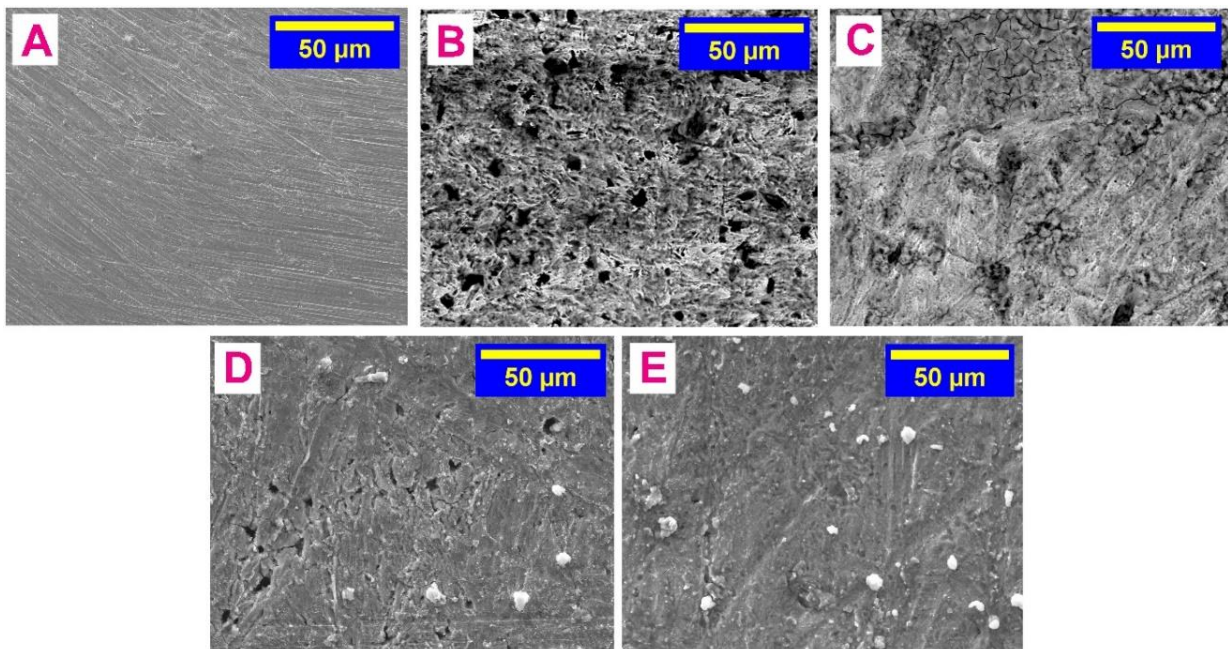
Se realizó el estudio de la superficie del acero 304 luego de que fue expuesto a soluciones de HCl, EARU y AgNps mediante el análisis de Microscopía electrónica de barrido (SEM). A continuación, se detallarán los resultados obtenidos de las imágenes SEM para cada muestra.

En la Fig. 43 se ilustran las imágenes que respaldan los resultados obtenidos a través de las técnicas electroquímicas. Con propósitos comparativos, se analizó el acero 304 en condiciones no expuestas a ningún medio (Fig. 43 A), en el cual se observó una superficie lisa. Cuando el acero 304 fue expuesto a una solución ácida de HCl 1 M (Fig. 43 B), se evidenció una superficie rugosa con numerosas grietas, resultado de la corrosión del acero. La presencia de grietas sugeriría que el ácido afectó la superficie del acero. Posteriormente, al exponer el acero a una solución ácida de HCl 1 M en presencia del EARU (Fig. 43 C), la presencia de grietas en la superficie del acero se redujo. Esta reducción de grietas posiblemente se deba a que los componentes fitoquímicos en el EARU inhibieron la corrosión del acero. Además, cuando la superficie del acero fue expuesto a una solución ácida de HCl 1 M en presencia de las AgNps (Fig. 43 D), la superficie mostró una textura más suave con menos grietas. Al exponer el acero 304 a una solución ácida de HCl 1 M con el doble de volumen de AgNps (Fig. 43 E), la

superficie se volvió más suave con ligeras grietas, en comparación con el uso de un volumen menor de AgNps.

Figura 43

Imágenes SEM de las muestras de acero 304 expuestas a diferentes condiciones A) Acero 304. B) Acero 304 + HCl 1M. C) Acero 304 + HCl 1 M + 2.5 mL de EARU. D) Acero 304 + HCl 1 M + 2.5 mL de AgNps. E) Acero 304 + HCl 1 M + 5 mL de AgNps.

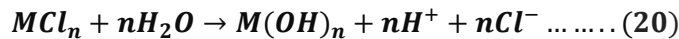
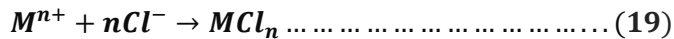
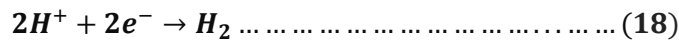
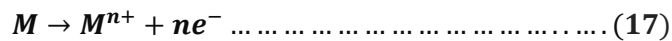


Estos resultados sugieren que tanto el EARU como las AgNps tienen un efecto inhibitorio sobre la corrosión, destacando las AgNps con un mayor potencial inhibitorio, y que este potencial inhibitorio aumentó con el aumento del volumen de las AgNps, que se encuentran asociados con una mayor presencia de AgNps que fueron adsorbidas en la superficie del acero 304.

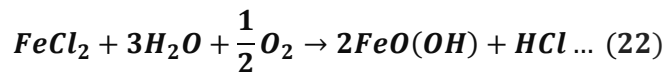
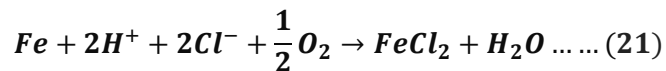
Para una observación más detallada de la adsorción de las AgNps en la superficie del acero 304, se llevó a cabo un escaneo a una escala de 5 µm de la Fig. 43 D y Fig. 43 E (Fig. S2). El escaneo reveló la presencia de puntos locales que sugieren la adsorción de AgNps en la superficie del acero, lo que indica la presencia y distribución de las nanopartículas en las muestras analizadas (ver Anexo 3).

4.3.4. Mecanismo de la inhibición de la corrosión

Antes de proponer un posible mecanismo sobre la inhibición del acero 304, es fundamental comprender cómo se produce la corrosión en el acero al entrar en contacto con HCl. Específicamente, el HCl se considera uno de los entornos corrosivos más agresivos. Investigaciones recientes (Harvey et al., 2018; Lequien & Moine, 2021), proponen que la corrosión del acero cuando se encuentra en presencia del HCl se caracterizaría por una disolución anódica del metal (Ecuación 17), que posteriormente es contrarrestada por la reducción de protones (Ecuación 18). Este proceso se ve facilitado por las propiedades complejantes del anión cloruro (Ecuación 19). Además, se sugiere que el HCl puede generarse a través de la hidrólisis de cloruros (Ecuación 20).



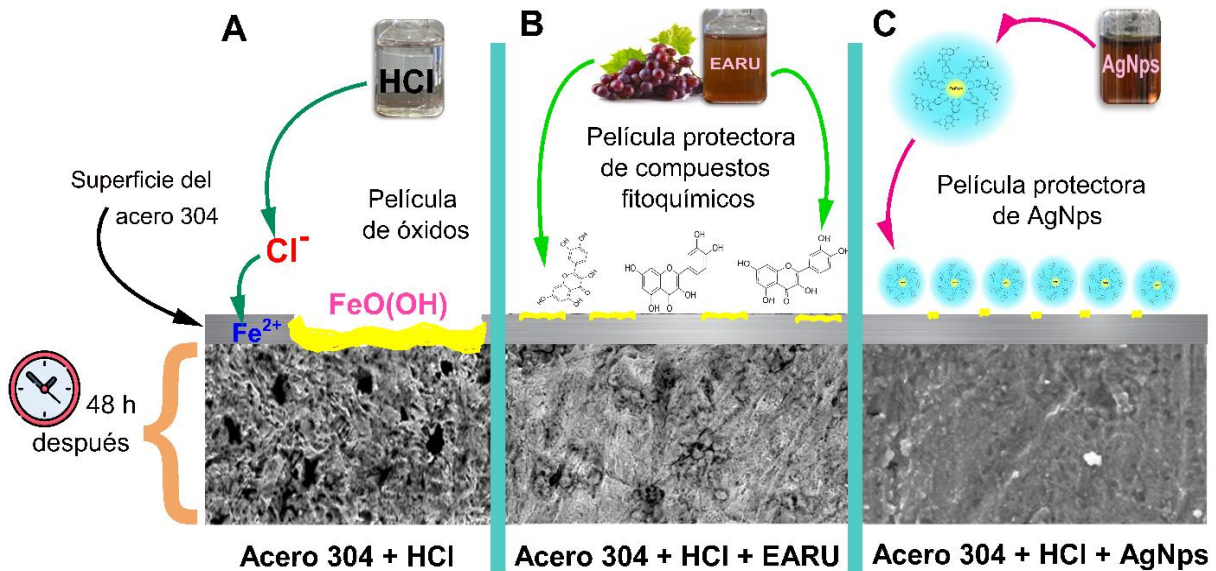
La presencia de iones cloruro, podría desencadenar fenómenos de corrosión cuando el acero está expuesto al HCl. El inicio del fenómeno de la corrosión se manifestaría a través de las siguientes reacciones (Ecuación 21) y (Ecuación 22):



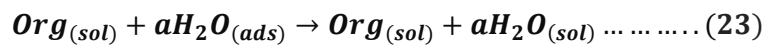
La Fig. 44 A ilustra el esquema de la corrosión del acero 304 en un entorno ácido, sugiriendo que los iones cloruro posiblemente iniciaron el fenómeno de corrosión, desencadenando la formación de FeO(OH) que atacó la superficie del acero y provocó la formación de grietas.

Figura 44

Esquema de la corrosión del acero 304 en un entorno ácido. A) Acero 304 + HCl 1M. B) Acero 304 + HCl 1 M + EARU. C) Acero 304 + HCl 1 M + AgNps.



De este modo, al utilizar los inhibidores del EARU y las AgNps, el proceso de corrosión podría vincularse en primera instancia a la adsorción, la cual se vería afectada por la naturaleza y la carga superficial del metal, la composición química de la molécula inhibidora y las características del medio corrosivo, que en la presente investigación se trata del HCl 1M (Harvey et al., 2018; Lequien & Moine, 2021; Vinutha & Venkatesha, 2016). En el caso del EARU (Fig. 44 B), siendo su composición química una compleja red de moléculas orgánicas, la adsorción podría interpretarse como un reemplazo de moléculas de agua (Ecuación 23), donde a representa la cantidad de moléculas de agua que son sustituidas por cada molécula de inhibidor adsorbida.



Por otro lado, la adsorción electrostática se originaría debido a la atracción electrostática entre las moléculas inhibidoras y la carga eléctrica presente en la superficie del metal. La adsorción electrostática se llevaría a cabo a través de las interacciones entre las cargas de doble

capa y las cargas de las moléculas presentes en el EARU y las AgNps. El producto de esta interacción sería la adsorción, lo que podría ocasionar una modificación en el potencial en el plano exterior de Helmholtz.

De este modo, se facilita la adsorción de más moléculas inhibidoras en la superficie del acero 304, lo que contribuye a disminuir la velocidad de la corrosión. En relación con el mecanismo de inhibición de la corrosión que se produce con las AgNps (Fig. 44 C) se estaría formando un complejo, $[Fe(OH).Inh_n]$ $[Fe(OH) \cdot Inh_n]$, donde ***Inh*** representa el inhibidor. El complejo actuaría como una película protectora que recubre la superficie del acero. Para que las AgNps actúen como inhibidores, es necesario que el complejo de superficie sea estable frente a la oxidación (Harvey et al., 2018).

Según los resultados obtenidos mediante los métodos electroquímicos y el análisis de la superficie mediante SEM, se sugiere que las AgNps se habrían adsorbido a la superficie del acero, creando una película protectora estable que redujo la velocidad de la corrosión.

Conclusiones

- Se sintetizaron con éxito AgNps a partir del EARU como agente reductor y estabilizador.
- Se caracterizó el EARU mediante UV-vis, FTIR, tamizaje fitoquímico y se determinó la presencia de polifenoles con una cuantificación de 7.5142 mg ácido gálico por cada 100 g de muestra.
- Se caracterizaron las AgNps optimizadas mediante UV-vis, SEM y TEM. Se determinó que las AgNps presentaron una SPR a un longitud de onda de 412 nm, con una morfología esférica de 26 nm de tamaño.
- Se determinó mediante las curvas de Tafel que las AgNps optimizadas y el EARU actúan como inhibidores de la corrosión del acero 304 en medio ácido con una eficiencia del 76.46 % para las AgNps y del 16.08 % para el EARU. El análisis de EIS demostró que la inhibición estaría relacionada con el aumento de la resistencia a la transferencia de carga. Las imágenes SEM revelaron que las AgNps tienen un potencial inhibidor superior en comparación con el EARU.

Recomendaciones

Las recomendaciones para la síntesis verde de AgNps, la inhibición de la corrosión y las caracterizaciones son las siguientes:

Antes de iniciar la síntesis, es crucial verificar que todos los materiales a utilizar hayan sido adecuadamente lavados, ya que cualquier interferencia podría dar lugar a aglomeraciones o afectar el proceso de síntesis.

Es esencial calibrar los equipos, como la plancha de calentamiento, durante la síntesis. Cambios significativos en la temperatura podrían afectar la síntesis de las AgNps., resultando en datos inexactos.

Las AgNps deben ser lavadas minuciosamente para garantizar caracterizaciones adecuadas.

En cuanto al análisis de la corrosión, es fundamental que las piezas de acero se limpien adecuadamente y se utilicen de inmediato, ya que la exposición prolongada al ambiente podría alterar la superficie del material y afectar los resultados.

Referencias bibliográficas

- Abdelghany, T. M., Al-Rajhi, A. M. H., Al Abboud, M. A., Alawlaqi, M. M., Ganash Magdah, A., Helmy, E. A. M., & Mabrouk, A. S. (2018). Recent Advances in Green Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Applications: About Future Directions. A Review. In *BioNanoScience*. <https://doi.org/10.1007/s12668-017-0413-3>
- Abdelmoneim, H. M., Taha, T. H., Elnouby, M. S., & AbuShady, H. M. (2022). Extracellular biosynthesis, OVAT/statistical optimization, and characterization of silver nanoparticles (AgNPs) using *Leclercia adecarboxylata* THHM and its antimicrobial activity. *Microbial Cell Factories*, 21(1), 277. <https://doi.org/10.1186/s12934-022-01998-9>
- Abdo, H. S., & Seikh, A. H. (2021). Role of NaCl, CO₂, and H₂S on electrochemical behavior of 304 austenitic stainless steel in simulated oil industry environment. *Metals*, 11(9), 1347.
- Ahmed, S., Saifullah, Ahmad, M., Swami, B. L., & Ikram, S. (2016). Green synthesis of silver nanoparticles using *Azadirachta indica* aqueous leaf extract. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 9(1), 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2015.06.006>
- Akilandaeaswari, B., & Muthu, K. (2021). One-pot green synthesis of Au-Ag bimetallic nanoparticles from *Lawsonia inermis* seed extract and its catalytic reduction of environmental polluted methyl orange and 4-nitrophenol. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 127, 292–301.
- Al-Mhyawi, S. R. (2023). Green Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Inhibitory Efficacy on Corrosion of Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution. *International Journal of Electrochemical Science*, 100210.
- Al-Otibi, F., Alkhudhair, S. K., Alharbi, R. I., Al-Askar, A. A., Aljowaie, R. M., & Al-Shehri, S. (2021). The Antimicrobial Activities of Silver Nanoparticles from Aqueous Extract of Grape Seeds against Pathogenic Bacteria and Fungi. *Molecules*, 26(19), 6081.
- Alao, A. O., Sanni, O., & Popoola, A. P. (2023). Insight into the anti-corrosive performance of *Persea Americana* seed extract as a high-efficiency and sustainable corrosion inhibitor for API 5 L X65 pipeline steel in 1 M HCl Solution. *International Journal of Electrochemical Science*, 100248.
- Alean, J., Chejne, F., & Rojano, B. (2016). Degradation of polyphenols during the cocoa drying process. *Journal of Food Engineering*, 189, 99–105.
- Amirjani, A., Firouzi, F., & Haghshenas, D. F. (2020). Predicting the size of silver nanoparticles from their optical properties. *Plasmonics*, 15, 1077–1082.

<https://doi.org/10.1007/s11468-020-01121-x>

- Anastas, P., & Eghbali, N. (2010). Green chemistry: principles and practice. *Chemical Society Reviews*, 39(1), 301–312.
- Anastas, P. T., & Warner, J. C. (1998). Green chemistry. *Frontiers*, 640, 1998.
<https://doi.org/10.1093/oso/9780198506980.001.0001>
- Anigol, L. B., Charantimath, J. S., & Gurubasavaraj, P. M. (2017). Effect of concentration and pH on the size of silver nanoparticles synthesized by green chemistry. *Org. Med. Chem. Int. J*, 3(5), 1–5. <https://doi.org/10.19080/OMCIJ.2017.03.555622>
- Asaad, M. A., Ismail, M., Tahir, M. M., Huseien, G. F., Raja, P. B., & Asmara, Y. P. (2018). Enhanced corrosion resistance of reinforced concrete: Role of emerging eco-friendly *Elaeis guineensis*/silver nanoparticles inhibitor. *Construction and Building Materials*, 188, 555–568.
- Aslam, R., Serdaroglu, G., Zehra, S., Verma, D. K., Aslam, J., Guo, L., Verma, C., Ebenso, E. E., & Quraishi, M. A. (2022). Corrosion inhibition of steel using different families of organic compounds: Past and present progress. *Journal of Molecular Liquids*, 348, 118373.
- Barba, C. F. O. (2015). Internet en Educación Superior. *Revista de La Educación Superior*.
<https://doi.org/10.1016/j.resu.2015.08.001>
- Barros, A., Gironés-Vilaplana, A., Teixeira, A., Collado-González, J., Moreno, D. A., Gil-Izquierdo, A., Rosa, E., & Domínguez-Perles, R. (2014). Evaluation of grape (*Vitis vinifera* L.) stems from Portuguese varieties as a resource of (poly) phenolic compounds: A comparative study. *Food Research International*, 65, 375–384.
- Bashir, S., Thakur, A., Lgaz, H., Chung, I.-M., & Kumar, A. (2020). Corrosion inhibition efficiency of bronopol on aluminium in 0.5 M HCl solution: Insights from experimental and quantum chemical studies. *Surfaces and Interfaces*, 20, 100542.
- Basli, A., Soulet, S., Chaher, N., Mérillon, J.-M., Chibane, M., Monti, J.-P., & Richard, T. (2012). Wine polyphenols: potential agents in neuroprotection. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 2012. <https://doi.org/10.1155/2012/805762>
- Bastos-Arrieta, J., Florido, A., Pérez-Ràfols, C., Serrano, N., Fiol, N., Poch, J., & Villaescusa, I. (2018). Green synthesis of Ag nanoparticles using grape stalk waste extract for the modification of screen-printed electrodes. *Nanomaterials*, 8(11), 946.
<https://doi.org/10.3390/nano8110946>
- Behravan, M., Hossein Panahi, A., Naghizadeh, A., Ziaee, M., Mahdavi, R., & Mirzapour, A. (2019). Facile green synthesis of silver nanoparticles using *Berberis vulgaris* leaf and

- root aqueous extract and its antibacterial activity. *International Journal of Biological Macromolecules*, 124, 148–154. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.101>
- Beldjilali, M., Mekhissi, K., Khane, Y., Chaibi, W., Belarbi, L., & Bousalem, S. (2020). Antibacterial and antifungal efficacy of silver nanoparticles biosynthesized using leaf extract of *Thymus algeriensis*. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30(6), 2126–2133. <https://doi.org/10.1007/s10904-019-01361-3>
- Brindhadevi, K., Samuel, M. S., Verma, T. N., Vasantharaj, S., Sathiyavimal, S., Saravanan, M., Pugazhendhi, A., & Duc, P. A. (2020). Zinc oxide nanoparticles (ZnONPs)-induced antioxidants and photocatalytic degradation activity from hybrid grape pulp extract (HGPE). *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 28, 101730.
- Burda, C., Chen, X., Narayanan, R., & El-Sayed, M. A. (2005). Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. *Chemical Reviews*, 105(4), 1025–1102.
- Cañadas, A., Gualle, A., Vizuete, K., Debut, A., Rojas-Silva, P., Ponce, S., & Orejuela-Escobar, L. M. (2022). Green Synthesis of Antibacterial Silver Nanocolloids with Agroindustrial Waste Extracts, Assisted by LED Light. *Colloids and Interfaces*, 6(4), 74.
- Careri, M., Corradini, C., Elviri, L., Nicoletti, I., & Zagnoni, I. (2003). Direct HPLC analysis of quercetin and trans-resveratrol in red wine, grape, and winemaking byproducts. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(18), 5226–5231.
- Cassar, R. N., Graham, D., Larmour, I., Wark, A. W., & Faulds, K. (2014). Synthesis of size tunable monodispersed silver nanoparticles and the effect of size on SERS enhancement. *Vibrational Spectroscopy*, 71, 41–46.
- Chicas, M. E., Paredes, M. E., Paz, M., & Cáceres, A. (2013). Características de identidad y pureza de las hojas de *Litsea guatemalensis* Mez.(Lauraceae). *Dominguezia*, 29(2), 7–14.
- Clifford, M. N. (2000). Chlorogenic acids and other cinnamates—nature, occurrence, dietary burden, absorption and metabolism. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80(7), 1033–1043. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-0010\(20000515\)80:7<1033::aid-jsfa595>3.0.co;2-t](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-0010(20000515)80:7<1033::aid-jsfa595>3.0.co;2-t)
- Cosgrove, T. (2010). *Colloid science: principles, methods and applications*. John Wiley & Sons.
- Dolez, P. I. (2015). Nanomaterials Definitions, Classifications, and Applications. In *Nanoengineering: Global Approaches to Health and Safety Issues*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62747-6.00001-4>
- Domínguez, M. T. (2016). Flavonoides extraídos de la cascara de naranja tangelo (*Citrus*

- reticulata x *Citrus paradisi*) y su aplicación como antioxidante natural en el aceite vegetal sacha inchi (*Plukenetia volubilis*). *Scientia Agropecuaria*, 7(4), 419–431.
- Doria Serrano, M. del C. (2009). Química verde: un nuevo enfoque para el cuidado del medio ambiente. *Educación Química*. [https://doi.org/10.1016/s0187-893x\(18\)30044-2](https://doi.org/10.1016/s0187-893x(18)30044-2)
- Esquivel-López, A., Cuevas-Arteaga, C., & Valladares-Cisneros, M. G. (2020). Study of the corrosion inhibition of copper in synthetic seawater by *Equisetum arvense* as green corrosion inhibitor. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 19(2), 603–616.
- Galdopórpura, J. M., Ibar, A., Tuttolomondo, M. V., & Desimone, M. F. (2021). Dual-effect core-shell polyphenol coated silver nanoparticles for tissue engineering. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 26, 100716. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2021.100716>
- García Martínez, E. M., Fernández Segovia, I., & Fuentes López, A. (2015). *Determinación de polifenoles totales por el método de Folin-Ciocalteu*.
- Genescá, J. (2012). Técnicas electroquímicas de corriente directa para la determinación de la velocidad de corrosión: Técnica de extrapolación de Tafel o de intersección. *Dpto., de Ingeniería Metalúrgica. Facultad Química, UNAM, México DF*.
- Godínez, L. A., Meas, Y., Ortega-Borges, R., & Corona, A. (2003). Los inhibidores de corrosión. *Revista de Metalurgia*, 39(2), 140–158.
- Habibullah, G., Viktorova, J., Ulbrich, P., & Ruml, T. (2022). Effect of the physicochemical changes in the antimicrobial durability of green synthesized silver nanoparticles during their long-term storage. *RSC Advances*, 12(47), 30386–30403.
- Harvey, T. J., Walsh, F. C., & Nahlé, A. H. (2018). A review of inhibitors for the corrosion of transition metals in aqueous acids. *Journal of Molecular Liquids*, 266, 160–175.
- Hashim, N., Paramasivam, M., Tan, J. S., Kernain, D., Hussin, M. H., Brosse, N., Gambier, F., & Raja, P. B. (2020). Green mode synthesis of silver nanoparticles using *Vitis vinifera*'s tannin and screening its antimicrobial activity/apoptotic potential versus cancer cells. *Materials Today Communications*, 25, 101511. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101511>
- Idrees, M., Batool, S., Kalsoom, T., Raina, S., Sharif, H. M. A., & Yasmeen, S. (2019). Biosynthesis of silver nanoparticles using *Sida acuta* extract for antimicrobial actions and corrosion inhibition potential. *Environmental Technology*, 40(8), 1071–1078. <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1435738>
- Ijuo, G. A., Ukoha, P. O., & Igoli, J. O. (2023). *Utilization of Eastern Nigerian Propolis Extract for Synthesis of Corrosion Inhibitive Silver Nanoparticles on Carbon Steel in Acidic Medium*.

- Inkson, B. J. (2016). Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. In *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods* (pp. 17–43). Elsevier.
- Ismail, M., Khan, M. I., Akhtar, K., Seo, J., Khan, M. A., Asiri, A. M., & Khan, S. B. (2019). Phytosynthesis of silver nanoparticles; naked eye cellulose filter paper dual mechanism sensor for mercury ions and ammonia in aqueous solution. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *30*, 7367–7383.
- Ituen, E., Ekemini, E., Yuanhua, L., & Singh, A. (2020). Green synthesis of Citrus reticulata peels extract silver nanoparticles and characterization of structural, biocide and anticorrosion properties. *Journal of Molecular Structure*, *1207*, 127819.
- Ituen, E., Singh, A., & Yuanhua, L. (2021). Synthesis of bio-based nickel nanoparticles composite, characterization and corrosion inhibition in simulated oilfield microbial and acidizing environments. *Journal of Adhesion Science and Technology*, *35*(1), 15–34.
- Ituen, E., Singh, A., Yuanhua, L., & Akaranta, O. (2021a). Biomass-mediated synthesis of silver nanoparticles composite and application as green corrosion inhibitor in oilfield acidic cleaning fluid. *Cleaner Engineering and Technology*, *3*, 100119.
- Ituen, E., Singh, A., Yuanhua, L., & Akaranta, O. (2021b). Green synthesis and anticorrosion effect of Allium cepa peels extract-silver nanoparticles composite in simulated oilfield pickling solution. *SN Applied Sciences*, *3*(6), 679.
- Ituen, E., Yuanhua, L., Verma, C., Alfantazi, A., Akaranta, O., & Ebenso, E. E. (2021). Synthesis and characterization of walnut husk extract-silver nanocomposites for removal of heavy metals from petroleum wastewater and its consequences on pipework steel corrosion. *Journal of Molecular Liquids*, *335*, 116132.
- Kaifer, A. E. (1992). *Fundamentals of Analytical Chemistry*. (Skoog, Douglas A.; West, Donald M.; Hollar, James F.). ACS Publications.
- Kara, Z., Sabir, A., Koç, F., Sabir, F. K., Avci, A., Koplay, M., & Doğan, O. (2021). Silver Nanoparticles Synthesis by Grape Seeds (*Vitis vinifera* L.) Extract and Rooting Effect on Grape Cuttings. *Erwerbs-Obstbau*, *63*(1), 1–8. <https://doi.org/10.1007/s10341-021-00572-8>
- Kaur, J., Daksh, N., & Saxena, A. (2022). Corrosion inhibition applications of natural and eco-friendly corrosion inhibitors on steel in the acidic environment: an overview. *Arabian Journal for Science and Engineering*, *47*(1), 57–74.
- Kharitonov, D. S., Sommertune, J., Örnek, C., Ryl, J., Kurilo, I. I., Claesson, P. M., & Pan, J. (2019). Corrosion inhibition of aluminium alloy AA6063-T5 by vanadates: Local surface

- chemical events elucidated by confocal Raman micro-spectroscopy. *Corrosion Science*, 148, 237–250.
- Khodadadi, B., Bordbar, M., Yeganeh-Faal, A., & Nasrollahzadeh, M. (2017). Green synthesis of Ag nanoparticles/clinoptilolite using *Vaccinium macrocarpon* fruit extract and its excellent catalytic activity for reduction of organic dyes. *Journal of Alloys and Compounds*, 719, 82–88. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.135>
- Kim, S.-Y., Jeong, S.-M., Park, W.-P., Nam, K. C., Ahn, D. U., & Lee, S.-C. (2006). Effect of heating conditions of grape seeds on the antioxidant activity of grape seed extracts. *Food Chemistry*, 97(3), 472–479.
- Koch, G., Varney, J., Thompson, N., Moghissi, O., Gould, M., & Payer, J. (2016). International measures of prevention, application, and economics of corrosion technologies study. *NACE International*, 216.
- Krystosiak, P., Tomaszewski, W., & Megiel, E. (2017). High-density polystyrene-grafted silver nanoparticles and their use in the preparation of nanocomposites with antibacterial properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, 498, 9–21.
- Kumar, H. A. K., Mandal, B. K., Kumar, K. M., babu Maddinedi, S., Kumar, T. S., Madhiyazhagan, P., & Ghosh, A. R. (2014). Antimicrobial and antioxidant activities of *Mimusops elengi* seed extract mediated isotropic silver nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 130, 13–18.
- Kumar, V., Gundampati, R. K., Singh, D. K., Bano, D., Jagannadham, M. V., & Hasan, S. H. (2016). Photoinduced green synthesis of silver nanoparticles with highly effective antibacterial and hydrogen peroxide sensing properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 162, 374–385.
- Labiod, K., Hazourli, S., Bendaia, M., Tlili, M., AitBara, A., Graine, R., & Meradi, H. (2022). Removal of Azo Dye Carmoisine by Adsorption Process on Diatomite. *Adsorption Science & Technology*, 2022.
- Lee, Y. J., & Park, Y. (2020). Green synthetic nanoarchitectonics of gold and silver nanoparticles prepared using quercetin and their cytotoxicity and catalytic applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 20(5), 2781–2790. <https://doi.org/10.1166/jnn.2020.17453>
- Lequien, F., & Moine, G. (2021). Corrosion of a 316L stainless steel in a gaseous environment polluted with HCl: Mechanism. *Materials and Corrosion*, 72(3), 483–494.
- Logaranjan, K., Raiza, A. J., Gopinath, S. C. B., Chen, Y., & Pandian, K. (2016). Shape- and Size-Controlled Synthesis of Silver Nanoparticles Using Aloe vera Plant Extract and

- Their Antimicrobial Activity. *Nanoscale Research Letters*.
<https://doi.org/10.1186/s11671-016-1725-x>
- Makarov, V. V, Love, A. J., Sinitsyna, O. V, Makarova, S. S., Yaminsky, I. V, Taliansky, M. E., & Kalinina, N. O. (2014). "Green" nanotechnologies: synthesis of metal nanoparticles using plants. *Acta Naturae (Англоязычная Версия)*, 6(1 (20)).
- Marhamati, F., Mahdavian, M., & Bazgir, S. (2021). Corrosion mitigation of mild steel in hydrochloric acid solution using grape seed extract. *Scientific Reports*, 11(1), 18374.
- Martínez, M. F. V., García, L. M. Q., Martínez, E. D. L. R., & Reyes, S. G. R. (2007). Características farmacognósticas de las hojas de *Capparis avicennifolia*. *Revista Médica Vallejana/Vallejian Medical Journal*, 4(2), 121–131.
- Mehata, M. S. (2021). Green route synthesis of silver nanoparticles using plants/ginger extracts with enhanced surface plasmon resonance and degradation of textile dye. *Materials Science and Engineering: B*, 273, 115418.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115418>
- Mobin, M., Ahmad, I., Aslam, R., & Basik, M. (2022). Characterization and application of almond gum-silver nanocomposite as an environmentally benign corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl. *Materials Chemistry and Physics*, 289, 126491.
- Mobin, M., Ahmad, I., & Shoeb, M. (2022). Investigation into the highly efficient Artemisia absinthium-silver nanoparticles composite as a novel environmentally benign corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 36(23–24), 2562–2587.
- Molera Solá, P. (1990). *Metales resistentes a la corrosión* (Vol. 35). Marcombo.
- Nandeshwar, V. S., Kalkar, S. A., & Agrawal, P. S. (2022). *Green Synthesis of Nanoparticles Using Plants as a Bioreactor*.
- Nayem, S. M. A., Sultana, N., Haque, M. A., Miah, B., Hasan, M. M., Islam, T., Hasan, M. M., Awal, A., Uddin, J., & Aziz, M. A. (2020). Green synthesis of gold and silver nanoparticles by using *amorphophallus paeoniifolius* tuber extract and evaluation of their antibacterial activity. *Molecules*, 25(20), 4773.
<https://doi.org/10.3390/molecules25204773>
- Obi-Egbedi, N. O., Obot, I. B., & Umoren, S. A. (2012). Spondias mombin L. as a green corrosion inhibitor for aluminium in sulphuric acid: Correlation between inhibitive effect and electronic properties of extracts major constituents using density functional theory. *Arabian Journal of Chemistry*, 5(3), 361–373.
- Ordoñez, E. S., Leon-Arevalo, A., Rivera-Rojas, H., & Vargas, E. (2019). Cuantificación de

- polifenoles totales y capacidad antioxidante en cáscara y semilla de cacao (*Theobroma cacao* L.), tuna (*Opuntia ficus indica* Mill), uva (*Vitis Vinífera*) y uvilla (*Pourouma cecropiifolia*). *Scientia Agropecuaria*, 10(2), 175–183.
- Ovais, M., Khalil, A. T., Raza, A., Khan, M. A., Ahmad, I., Islam, N. U., Saravanan, M., Ubaid, M. F., Ali, M., & Shinwari, Z. K. (2016). Green synthesis of silver nanoparticles via plant extracts: Beginning a new era in cancer theranostics. *Nanomedicine*, 12(23), 3157–3177. <https://doi.org/10.2217/nnm-2016-0279>
- Panche, A. N., Diwan, A. D., & Chandra, S. R. (2016). Flavonoids: an overview. *Journal of Nutritional Science*, 5, e47.
- Pérez-Portero, Y., Vera-Ayala, A., García-Díaz, J., Escalona-Arranz, J. C., & Casals-Hung, M. (2021). Estabilidad físico-química del extracto hidroetanólico al 70% de hojas de *Spondias mombin* L. *Revista Cubana de Química*, 33(3), 305–325.
- Pernaje, S., Bhat, I. J., & Maddani, M. R. (2021). A Chemical and Electrochemical Investigation on Mitigation of Acidic and Alkaline Corrosion for Al-63400 Alloy Using Tender Cocoa Pod Extract. *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, 7(3), 1–13.
- Ping, Y., Zhang, J., Xing, T., Chen, G., Tao, R., & Choo, K.-H. (2018). Green synthesis of silver nanoparticles using grape seed extract and their application for reductive catalysis of Direct Orange 26. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 58, 74–79.
- Preethi, P. S., Suganya, M., Narenkumar, J., AlSalhi, M. S., Devanesan, S., Nanthini, A. U. R., Kamalakannan, S., & Rajasekar, A. (2022). M acrolepiota-mediated synthesized silver nanoparticles as a green corrosive inhibitor for mild steel in re-circulating cooling water system. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 1–9.
- Quiñones, M., Miguel, M., & Aleixandre, A. (2012). Los polifenoles, compuestos de origen natural con efectos saludables sobre el sistema cardiovascular. *Nutrición Hospitalaria*, 27(1), 76–89.
- Raja, M., Hernández-Revelles, J., Hernández-Cassou, S., & Saurina, J. (2014). Determination of polyphenols in the pear pulp matrix by solvent extraction and liquid chromatography with UV-Vis detection. *Analytical Methods*, 6(24), 9769–9776. <https://doi.org/10.1039/c4ay02558j>
- Ranadive, P., Parulkar, A., & Brunelli, N. A. (2019). Jet-mixing reactor for the production of monodisperse silver nanoparticles using a reduced amount of capping agent. *Reaction Chemistry & Engineering*, 4(10), 1779–1789.
- Raota, C. S., Cerbaro, A. F., Salvador, M., Delamare, A. P. L., Echeverrigaray, S., da Silva Crespo, J., da Silva, T. B., & Giovanela, M. (2019). Green synthesis of silver

- nanoparticles using an extract of Ives cultivar (*Vitis labrusca*) pomace: Characterization and application in wastewater disinfection. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), 103383. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103383>
- Revie, R. W. (2008). *Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering*. John Wiley & Sons.
- Revie, R. W. (2011). *Uhlig's corrosion handbook* (Vol. 51). John Wiley & Sons.
- Rios Roque, R. R. (2024). *Análisis económico y procedimiento de soldadura para tanque de almacenamiento de 1000 galones de petróleo fabricado de acero inoxidable AISI 304 según API 650*.
- Roy, A., Bulut, O., Some, S., Mandal, A. K., & Yilmaz, M. D. (2019). Green synthesis of silver nanoparticles: Biomolecule-nanoparticle organizations targeting antimicrobial activity. In *RSC Advances*. <https://doi.org/10.1039/c8ra08982e>
- RUALES-SALCEDO, A. V., ROJAS-GONZÁLEZ, A. F., & CARDONA-ALZATE, C. A. (2017). PHENOLIC COMPOUND RECOVERY FROM ISABELLA GRAPE'S WASTE (*Vitis labrusca*). *Biotecnología En El Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 15(spe2), 72–79.
- Ruiz Reyes, S. G., Venegas Casanova, E. A., Valdiviezo Campos, J. E., Ocaña Ventura, J. P., & Tadeo Horna, M. de los A. V. (2018). Características farmacognósticas y cuantificación espectrofotométrica de antocianinas totales del fruto de *Prunus serotina* subsp. *capuli* (Cav.) McVaugh (Rosaceae) "capulí". *Arnaldoa*, 25(3), 961–980.
- Salazar-Jiménez, J. A. (2015). Introducción al fenómeno de corrosión: tipos, factores que influyen y control para la protección de materiales. *Revista Tecnología En Marcha*, 28(3), 127–136.
- Saleh, T. A., & Gupta, V. K. (2016). Nanomaterial and Polymer Membranes: Synthesis, Characterization, and Applications. In *Nanomaterial and Polymer Membranes: Synthesis, Characterization, and Applications*. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-19381-6>
- Saranya, J., Vagdevi, K., Jyothirmai, B., Anusuya, N., Benhiba, F., Warad, I., & Zarrouk, A. (2024). Application of quercetin as a green inhibitor to prevent mild steel corrosion in the petroleum industry: Experimental and modelling techniques. *Chemical Data Collections*, 101125.
- Schodek, D. L., Ferreira, P., & Ashby, M. F. (2009). *Nanomaterials, nanotechnologies and design: an introduction for engineers and architects*. Butterworth-Heinemann.
- Shah, Z., Hassan, S., Shaheen, K., Khan, S. A., Gul, T., Anwar, Y., Al-Shaeri, M. A., Khan, M., Khan, R., & Haleem, M. A. (2020). Synthesis of AgNPs coated with secondary metabolites of *Acacia nilotica*: An efficient antimicrobial and detoxification agent for

- environmental toxic organic pollutants. *Materials Science and Engineering: C*, 111, 110829.
- Shwethambika, P., & Bhat, I. (2021). Matured Theobroma Cocoa Pod Extracts as Green Inhibitor for Acid Corrosion of Aluminium. *Iran. J. Chem. Chem. Eng. Research Article Vol*, 40(3).
- Singleton, V. L., Orthofer, R., & Lamuela-Raventós, R. M. (1999). [14] Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. In *Methods in enzymology* (Vol. 299, pp. 152–178). Elsevier.
- Tarasov, S. Y., Filippov, A. V., Shamarin, N. N., Fortuna, S. V., Maier, G. G., & Kolubaev, E. A. (2019). Microstructural evolution and chemical corrosion of electron beam wire-feed additively manufactured AISI 304 stainless steel. *Journal of Alloys and Compounds*, 803, 364–370.
- Thakur, A., & Kumar, A. (2021). Sustainable Inhibitors for Corrosion Mitigation in Aggressive Corrosive Media: A Comprehensive Study. *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, 7(2), 1–48.
- Torres Cebada, T. (2002). Nanoquímica y Nanotecnología: Nuevos materiales, polímeros y máquinas moleculares. *Encuentros Multidisciplinares*.
- Umoren, P. S., Kavaz, D., Nzila, A., Sankaran, S. S., & Umoren, S. A. (2024). Assessment of olive leaf extract-mediated chitosan-silver nanocomposites as antibacterial and biocorrosion mitigation agents. *Cellulose*, 1–23.
- Varadavenkatesan, T., Selvaraj, R., & Vinayagam, R. (2020). Green synthesis of silver nanoparticles using *Thunbergia grandiflora* flower extract and its catalytic action in reduction of Congo red dye. *Materials Today: Proceedings*, 23, 39–42.
- Velgosová, O., Mražíková, A., & Marcinčáková, R. (2016). Influence of pH on green synthesis of Ag nanoparticles. *Materials Letters*, 180, 336–339.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.04.045>
- Verma, A., & Mehata, M. S. (2016). Controllable synthesis of silver nanoparticles using Neem leaves and their antimicrobial activity. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 9(1), 109–115. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2015.11.001>
- Vinutha, M. R., & Venkatesha, T. V. (2016). Review on mechanistic action of inhibitors on steel corrosion in acidic media. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 34(3), 157–184.
- Vogiatzis, C. A., Kountouras, D. T., & Skolianos, S. M. (2016). Corrosion behaviour of 304 stainless steel in simulated oilfield produced water. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 51(1), 51–59.

Vorobyova, V., Vasyliev, G., & Skiba, M. (2020). Eco-friendly “green” synthesis of silver nanoparticles with the black currant pomace extract and its antibacterial, electrochemical, and antioxidant activity. *Applied Nanoscience*, *10*, 4523–4534. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01369-z>

Weckhuysen, B. M. (2004). *Ultraviolet-visible spectroscopy*.

Zheng, Y.-Z., Deng, G., Liang, Q., Chen, D.-F., Guo, R., & Lai, R.-C. (2017). Antioxidant activity of quercetin and its glucosides from propolis: A theoretical study. *Scientific Reports*, *7*(1), 7543. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-08024-8>

Anexos

Anexo 1. Reporte del análisis del DLS de la suspensión coloidal de AgNps optimizadas	1
Anexo 2. Diagramas de Bode	3
Anexo 3. Imágenes SEM de las AgNps optimizadas adsorbidas en la superficie del acero 304	4

Anexos

Anexo 1: Reporte del análisis del DLS de la suspensión coloidal de AgNps optimizadas.

Size Distribution Report by Intensity

v2.2



Sample Details

Sample Name: Ag4FF Media

SOP Name: mansettings.nano

General Notes: Average result created from record number(s): 1 2 3

File Name: Ag4FF.dts	Dispersant Name: Water
Record Number: 4	Dispersant RI: 1,330
Material RI: 0,14	Viscosity (mPa.s): 0,8872
Material Absorbtion: 3,990	Measurement Date and Time: terça-feira, 25 de abril de 2...

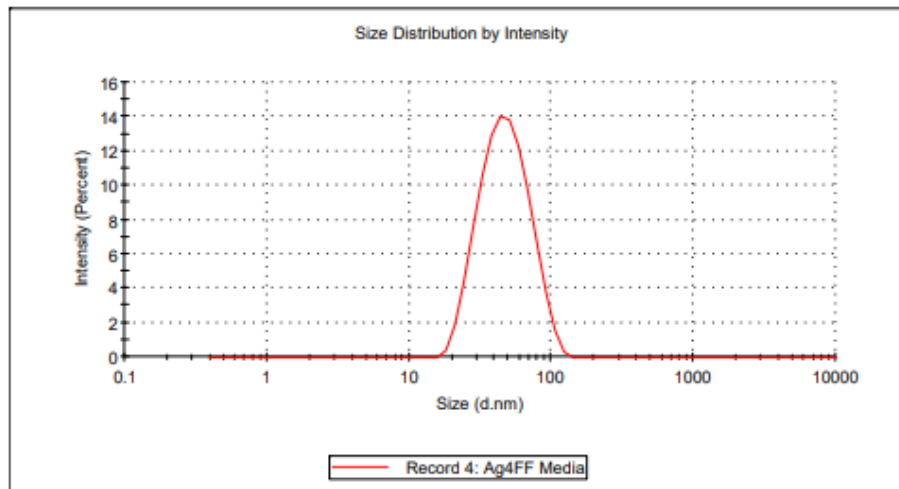
System

Temperature (°C): 25,0	Duration Used (s): 60
Count Rate (kcps): 248,5	Measurement Position (mm): 4,65
Cell Description: Disposable sizing cuvette	Attenuator: 7

Results

	Size (d.n...	% Intensity:	St Dev (d.n...
Z-Average (d.nm): 39,83	Peak 1: 49,84	100,0	19,25
Pdl: 0,212	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,932	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality **Good**



La determinación del diámetro hidrodinámico de las AgNps se realizó mediante la técnica de Dispersión dinámica de luz (DLS) en un Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments). Las AgNps fueron previamente lavadas por triplicado mediante un proceso de tres pasos: Sonicación, centrifugación y eliminación del sobrenadante. El equipo se encuentra en el laboratorio del Instituto de Química de la Universidad Estadual de Campinas, Sao Paulo, Brasil.

Se caracterizaron las AgNps obtenidas por un método verde a partir de la reducción de la sal de plata, donde se empleó el EARU como agente reductor y estabilizador. Mediante la técnica de Dispersión dinámica de luz, se determinó la heterogeneidad del tamaño de las nanopartículas a partir de la dispersión de la luz. De esta manera, se determinó un diámetro hidrodinámico de las AgNps optimizadas, que resultó ser de 39.83 nm, y un índice de polidispersidad (PDI) de 0.212 con una Desviación estándar de 19.25 nm. El valor del PDI sugiere que las AgNps obtenidas poseen una distribución de tamaño uniforme, indicando que son nanopartículas monodispersas.

Anexo 2: Diagramas de Bode.

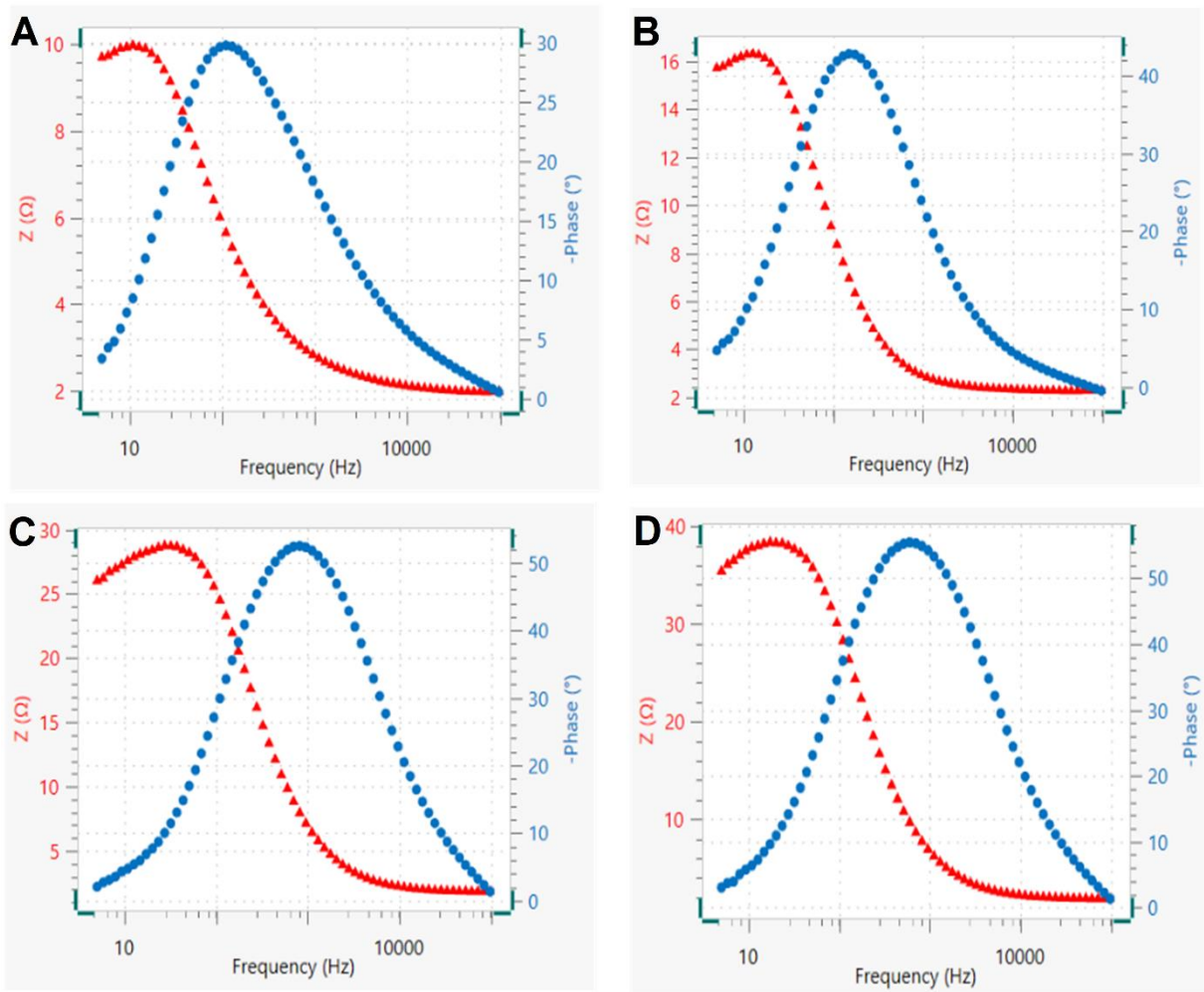


Fig. S1. Diagramas de Bode de las muestras en la corrosión del acero 304 en un entorno ácido. A) Acero 304 + HCl 1M. B) Acero 304 + HCl 1 M + 2.5 mL de EARU. C) Acero 304 + HCl 1 M + 2.5 mL de AgNps. D) Acero 304 + HCl 1 M + 5 mL de AgNps.

Anexo 3: Imágenes SEM de las AgNps optimizadas adsorbidas en la superficie del acero 304.

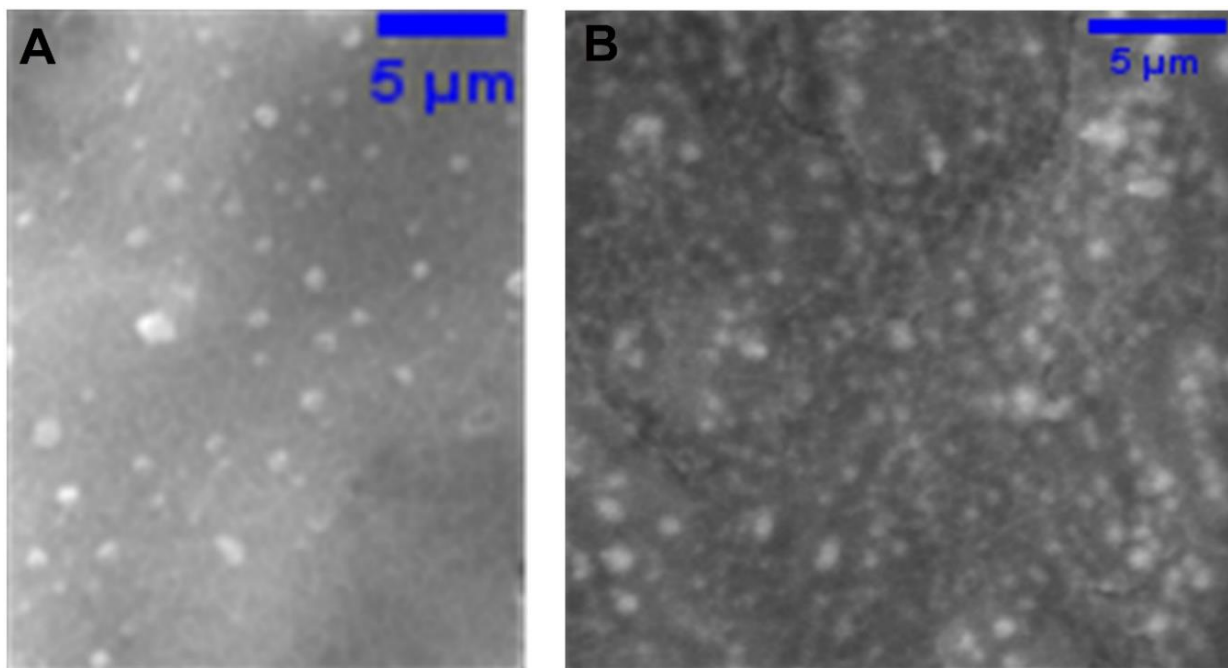


Figura S2. Imágenes SEM de las muestras de acero 304 escaneado a una escala de 5 μm A) Acero 304 + HCl 1 M + 2.5 mL de AgNps. B) Acero 304 + HCl 1 M + 5 mL de AgNps.