



## **Universidad Nacional Autónoma de México**

### **Programa Maestría en Ingeniería**

**“Síntesis y evaluación electroquímica de hidrotalcita MgAl  
con inhibidores de origen natural en la protección de una  
aleación AS21”**

### **Tesis**

Que para **Optar** por el grado:

Maestro en Ingeniería Química

### **Presenta**

Gabriel Espinosa Casillas

### **Tutor:**

Dra. Araceli Espinoza Vázquez

Universidad Veracruzana

Ciudad Universitaria, CD. MX. Diciembre 2023



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## INDICE

<b>RESUMEN</b> .....	<b>7</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>8</b>
<b>OBJETIVO GENERAL</b> .....	<b>9</b>
<b>OBJETIVOS PARTICULARES</b> .....	<b>9</b>
<b>HIPÓTESIS</b> .....	<b>9</b>
<b>PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA</b> .....	<b>9</b>
<b>JUSTIFICACIÓN</b> .....	<b>9</b>
CAPÍTULO 1 MARCO TEÓRICO .....	11
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>12</b>
<b>1.1 BIOMATERIALES</b> .....	<b>12</b>
<b>1.2 CORROSIÓN Y TIPOS DE CORROSIÓN</b> .....	<b>14</b>
<b>1.3 APLICACIONES Y REQUERIMIENTOS DE IMPLANTES</b> .....	<b>16</b>
1.3.1 REQUISITOS PARA LOS IMPLANTES, LAS MATERIAS PRIMAS Y LA SÍNTESIS DE IMPLANTES BIODEGRADABLES .....	18
<b>1.4 MAGNESIO Y TIPOS DE MAGNESIO EN EL ÁREA BIOMÉDICA</b> .....	<b>18</b>
1.4.1 SÍNTESIS DE Mg-MMC BIODEGRADABLE .....	19
1.4.2 INFLUENCIA DE LOS ELEMENTOS ALEANTES.....	20
1.4.3 APLICACIONES DEL MAGNESIO.....	21
<b>1.5 MÉTODOS DE PROTECCIÓN DE LAS ALEACIONES DE MAGNESIO</b> .....	<b>22</b>
1.5.1 RECUBRIMIENTOS (GENERALIDADES).....	22
1.5.2 RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS.....	23
1.5.3 RECUBRIMIENTOS METÁLICOS.....	23
1.5.4 RECUBRIMIENTOS NO METÁLICOS .....	23
1.5.4.1 SÍNTESIS DE LA HIDROTALCITA.....	24
1.5.5 INHIBIDORES DE CORROSIÓN.....	26
1.5.5.1 DE ORIGEN NATURAL (CARACTERÍSTICAS Y GENERALIDADES) .....	27
<b>1.6 QUINONAS Y ÁCIDO GRASOS</b> .....	<b>29</b>
<b>1.7 PEREZONA Y ÁCIDO LINOLEICO</b> .....	<b>31</b>
<b>1.8 MÉTODOS DE EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS O INHIBIDORES DE CORROSIÓN</b> .....	<b>32</b>
1.8.1 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.....	32
1.8.2 CURVAS DE POLARIZACIÓN .....	38
<b>1.9 CARACTERIZACIÓN DE SUPERFICIES METÁLICAS</b> .....	<b>40</b>
1.9.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO .....	40
1.9.2 ORBITALES MOLECULARES DE FRONTERAS .....	41
1.9.3 ELECTRONEGATIVIDAD .....	42
1.9.4 DUREZA Y SUAVIDAD .....	42
1.9.5 ÍNDICE DE ELECTROFILIA.....	43
1.9.6 FRACCIÓN DE ELECTRONES TRANSFERIDOS.....	43

<b>2.1 Preparación de la superficie de magnesio.....</b>	<b>45</b>
<b>2.2 Impregnación de hidrotalcita Mg/Al con perezona como inhibidor de la corrosión.....</b>	<b>45</b>
<b>2.3 Evaluación electroquímica.....</b>	<b>45</b>
<b>2.4 Detalles computacionales.....</b>	<b>45</b>
<b>3.1 Potencial a circuito abierto (OCP).....</b>	<b>49</b>
<b>3.2 Efecto de la concentración de la perezona con y sin HT mediante EIS.....</b>	<b>49</b>
<b>3.3 Efecto de la concentración del ácido linoleico con y sin HT mediante EIS.....</b>	<b>52</b>
<b>3.4 Proceso de Adsorción.....</b>	<b>55</b>
<b>3.5 Evaluación de la perezona y HT + perezona por curvas de polarización.....</b>	<b>56</b>
<b>3.6 Evaluación del ácido linoleico y HT + ácido linoleico por curvas de polarización.....</b>	<b>57</b>
<b>3.7 Caracterización por SEM-EDS.....</b>	<b>59</b>
<b>3.8 Simulación teórica por modelo grupal.....</b>	<b>60</b>
3.8.1 Moléculas aisladas (perezona).....	60
3.8.2 Mecanismo de adsorción y sistemas interactuando.....	63
3.8.2 Moléculas aisladas (ácido linoleico).....	65
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>71</b>

## INDICE DE TABLAS Y FIGURAS

Tabla 1. Series electroquímicas estándar a partir del electrodo normal de hidrógeno.
Tabla 2. Algunos de los elementos aleantes y sus efectos en el Mg.
Tabla 3. Ventajas y desventajas de los diferentes métodos sintéticos.
Tabla 4. Investigaciones reportadas sobre el uso de inhibidores de corrosión
Tabla 5. Investigaciones reportadas sobre el uso de inhibidores de corrosión utilizados en Mg y aleaciones de Mg.
Tabla 6. Ejemplos de quinonas utilizadas en el área de la biomedicina.
Tabla 7. Investigaciones reportadas sobre quinonas utilizadas como inhibidores de corrosión.
Tabla 8. Ejemplos de ácidos grasos saturados e insaturados.
Tabla 9. Composición química nominal de la aleación AS21
Tabla 10. Parámetros electroquímicos de las diferentes concentraciones de perezona sin y con HT sumergidas en solución de Hank.
Tabla 11. Parámetros electroquímicos de las diferentes concentraciones de ácido linoleico sin y con HT sumergidas en solución de Hank.
Tabla 12. Parámetros termodinámicos de la perezona sobre la superficie AS21 en solución de Hank.
Tabla 13. Parámetros electroquímicos en curvas de polarización de la perezona en aleaciones AS21 sumergidas en solución Hank.
Tabla 14. Parámetros electroquímicos en curvas de polarización del ácido linoleico en aleaciones AS21 sumergidas en solución Hank.

Tabla 15. Análisis químico del AS21 observado al microscopio en diferentes condiciones.  
Tabla 16. Propiedades electrónicas y energéticas de la molécula de perezona, del grupo de magnesio  $Mg_{10}-C_{3v}$  y de los dos modos de adsorción más factibles de la perezona sobre el grupo metálico. Valores obtenidos en el nivel teórico BPW91-D2/6-311++G(2d,2p).  
Tabla 17. Parámetros globales, dentro de la teoría HSAB, calculados para la molécula de perezona, magnesio  $Mg_{10}-C_{3v}$  y los dos modos de adsorción más factibles de la perezona sobre el grupo metálico. Valores obtenidos en el nivel teórico BPW91-D2/6-311++G(2d,2p).  
Tabla 18. Parámetros globales, dentro de la teoría HSAB, calculados para la molécula del ácido linoleico, magnesio  $Mg_{10}-C_{3v}$  y los dos modos de adsorción más factibles de la perezona sobre el grupo metálico. Valores obtenidos en el nivel teórico BPW91-D2/6-311++G(2d,2p).  
Tabla 19. Comparación de recubrimientos de HT Mg/Al en aleaciones de magnesio.

Fig. 1.1 Ejemplos de biomateriales (prótesis, stent, tejidos artificiales).  
Fig. 1.2 Esquema de temas relacionados con la biocompatibilidad.  
Fig. 1.3 Ejemplos de fluidos corporales (Sangre, orina, sudor).  
Fig. 1.4 Muestra grafica de la corrosión en implantes.  
Fig. 1.5 Ilustración de ejemplos de implantes médicos clínicos.  
Fig. 1.6 Muestra grafica de implantes biodegradables.  
Fig. 1.7 Esquema de los requerimientos para los implantes.  
Fig. 1.8 Arreglo atómico en la celda unitaria hexagonal de la hidroxiapatita, mostrando las posiciones atómicas del Ca, P, O e H dentro de la celda unitaria.  
Fig. 1.9 Esquema de diferentes tipos de recubrimientos.  
Fig. 1.10 Estructura los hidróxidos dobles laminares.  
Fig. 1.11 Esquema del proceso in situ en dos pasos.  
Fig. 1.12 Clasificación de los inhibidores de corrosión de acuerdo a su origen.  
Fig. 1.13 Estructura química de la quinona.  
Fig. 1.14 Estructura química de la perezona.  
Fig. 1.15 Estructura química del ácido linoleico.  
Fig. 1.16 Simulación esquemática de la interfaz electroquímica metal/electrolito (doble capa eléctrica) y su modelo de circuito eléctrico equivalente representativo.  
Fig. 1.17 Respuesta de forma de onda sinusoidal en un sistema lineal que muestra el ángulo de cambio de fase que se utiliza para describir las reacciones electroquímicas en las interfaces.  
Fig. 1.18 Representación vectorial de la impedancia como número complejo; X capacitiva /reactancia, R resistencia, Z' componente real y Z'' parte imaginaria de la impedancia.  
Fig. 1.19 Representación de una celda de corrosión y su circuito eléctrico equivalente (EEC), WE es el electrodo de trabajo, CE es el contraelectrodo y RE es el electrodo de referencia.  
Fig. 1.20 Modelos EEC utilizados para describir los procesos electroquímicos más estudiados por EIS. 1. Interfase electroquímica (transferencia de electrones), 2 y 3 productos de óxido y recubrimientos, 4. mecanismo de corrosión, 5. adsorción y 6. procesos de difusión de iones.  
Fig. 1.21 Curvas de Polarización.  
Fig. 1.22 Interacción de los electrones del haz primario con el espécimen, unos generan varios tipos de señales (electrones secundarios, retrodispersados, Auger, rayos X, catodoluminiscencia, etc); mientras que otros electrones son absorbidos, transmitidos y difractados.  
Fig. 1.23 Representación de orbitales moleculares de frontera.  
Fig. 3.24 Potencial a circuito abierto a diferentes concentraciones: a) perezona y b) HT con perezona inmerso en solución Hank.  
Fig. 3.25 Potencial a circuito abierto a diferentes concentraciones: a) ácido linoleico y b) HT con ácido linoleico inmerso en solución Hank.  
Fig. 3.26 Diagrama de Nyquist de a) perezona y b) HT + perezona en una aleación AS21 inmerso en una solución de Hank.

Fig. 3.27 Diagrama de Nyquist de a) ácido linoleico y b) HT + ácido linoleico en una aleación AS21 inmerso en una solución de Hank.

Fig. 3.28 Circuitos eléctricos equivalentes empleados en la simulación.

Fig. 3.29 Variación de la eficiencia de inhibición con perezona, ácido linoleico y ambos inhibidores con recubrimiento HT para la aleación AS21 sumergida en solución de Hank, en la técnica EIS. Fig. 3.30 Isoterma de Langmuir como inhibición de la corrosión: a) perezona, b) ácido linoleico sumergidos en solución de Hank.

Fig. 3.31 Curvas de polarización a) perezona y b) HT + perezona sobre la aleación AS21 en solución de Hank.

Fig. 3.32 Curvas de polarización a) perezona y b) HT + perezona sobre la aleación AS21 en solución de Hank.

Fig. 3.33 Variación de la eficiencia de inhibición con perezona, ácido linoleico y ambos inhibidores con recubrimiento HT para la aleación AS21 sumergida en solución de Hank, en la técnica curvas de polarización.

Fig. 3.34 SEM-EDS de hidrotalcita en a) AS21 pulido, b) 50 ppm perezona + hidrotalcita para AS21 inmerso en solución de Hank.

Fig. 3.35 Estructuras en estado básico de la molécula de perezona y del grupo de magnesio  $Mg_{10}-C_{3v}$  (izquierda). Los dos modos de adsorción más factibles de la molécula de perezona en el magnesio  $Mg_{10}$  (derecha). Las longitudes de enlace relevantes se indican en angstroms. Estructuras optimizadas en el nivel teórico BPW91/6-311++G(2d,2p).

Fig. 3.36 Orbitales moleculares de frontera, trazados sobre isosuperficies con 0,02 a.u. de densidad electrónica, de la molécula de perezona,  $Mg_{10}-C_{3v}$  y los dos modos de adsorción más factibles de la molécula de perezona sobre el grupo de magnesio  $Mg_{10}$ .

Fig. 3.37 Mapa de potencial electrostático, mapeado en isosuperficies con 0.0004 a.u. de densidad electrónica, de la molécula de perezona,  $Mg_{10}-C_{3v}$  y los dos modos de adsorción más factibles de la molécula de perezona en el grupo de magnesio  $Mg_{10}$ . Además, también se muestran las distribuciones de carga NBO.

Fig. 3.38 Índices de Fukui condensados para ataques nucleofílicos y electrofílicos,  $f^+$  y  $f^-$  respectivamente, calculados para los modos de adsorción más factibles de la perezona sobre el grupo de magnesio  $Mg_{10}$ . Valores obtenidos por cargas NBO.

Fig. 3.39 Estructuras del estado fundamental de la molécula de perezona y el grupo de magnesio  $Mg_{10}-C_{3v}$  (izquierda). Los dos modos de adsorción más factibles de la molécula AL en el grupo de magnesio  $Mg_{10}$  (derecha). Las longitudes de enlace relevantes se indican en angstroms. Estructuras optimizadas en el nivel de teoría BPW91/6-311++G(2d,2p).

Fig. 3.40 Orbitales HOMO y LUMO, de la molécula de ácido linoleico,  $Mg_{10}-C_{3v}$  y el modo de adsorción más factible de la molécula AL en el grupo  $Mg_{10}$ . Orbitales de frontera representados en isosuperficies con 0,02 a.u. de densidad electrónica.

Fig. 3.41 Mapa de potencial electrostático, mapeado en isosuperficies con 0.0004 a.u. de densidad electrónica, de molécula de perezona,  $Mg_{10}-C_{3v}$  y los dos modos de adsorción más factibles de molécula de perezona en el grupo de magnesio  $Mg_{10}$ . Además, también se muestran las distribuciones de carga NBO.

Fig. 3.42 Índices de Fukui condensados para ataques nucleofílicos y electrofílicos,  $f^+$  y  $f^-$  respectivamente, calculados para los modos de adsorción más factibles de ácido linoleico en el grupo de magnesio  $Mg_{10}$ . Valores obtenidos por cargos NBO.

## RESUMEN

La corrosión es un problema que afecta a diversos campos de las industrias, sin dejar a lado a la industria médica. Una de las áreas de mayor relevancia en el tema es en biomateriales, ya que los que mayormente son utilizados son de algún metal o aleación, debido a sus propiedades. Unos de los mayores usos de estos biomateriales son como implantes o prótesis, donde están en interacción con fluidos corporales que son altamente corrosivos, provocando afectación en la vida útil del material. El Mg y sus aleaciones son de gran interés para utilizarlos como biomateriales. En busca de proteger superficialmente al material se utilizan diferentes métodos contra la corrosión que sean principalmente biocompatibles, como son la utilización de recubrimientos e inhibidores de corrosión. La hidrotalcita MgAl es un hidróxido doble laminar (composito) que junto con un inhibidor de origen natural (perezona o ácido linoleico) han demostrado tener características favorables en la protección contra la corrosión de una aleación de Magnesio AS21.

En ambas situaciones se demostró que, por separado, las sustancias sugeridas como inhibidores son efectivas para reducir la corrosión incluso en concentraciones bajas, protegiendo la superficie del magnesio. Además, al agregar el revestimiento, actúan de forma sinérgica al disminuir la intensidad de la corriente corrosiva, logrando valores de eficiencia satisfactorios. El efecto de la concentración de perezona y del ácido linoleico y el comportamiento del recubrimiento de hidrotalcita MgAl impregnado con los inhibidores sobre la aleación de magnesio AS21 se estudiaron mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y curvas de polarización. Los mejores resultados para la perezona siendo a las concentraciones de 10 y 20 ppm, y la perezona con hidrotalcita se tienen las mejores eficiencias alcanzando una eficiencia de 91%. En ácido linoleico se obtienen valores de eficiencia de ~90% en ambas técnicas electroquímicas, hay la disminución de la densidad de corriente de corrosión en ambas técnicas, siendo las mayores eficiencias alcanzadas con el recubrimiento con valores de 97% a la concentración de 50 ppm.

Con el fin de dilucidar el mecanismo de adsorción de los inhibidores en superficies de magnesio, se llevaron a cabo cálculos de teoría funcional de la densidad (DFT) dentro de un enfoque de grupos. El marco teórico Ácido-Base Duro-Suave de Pearson apunta, mediante varios parámetros globales, a la fuerte interacción entre las moléculas y la superficie metálica. Se estudiaron en profundidad dos modos de adsorción diferentes. El proceso mixto de fisisorción-quimisorción se racionalizó en términos de las interacciones entre la molécula orgánica y el grupo de magnesio Mg10. En ambos casos, el componente físico puede explicarse por las interacciones electrostáticas entre ellos. La formación de una capa protectora se observó mediante SEM-EDS y se explicó mediante los índices de reactividad de Fukui.

## ABSTRACT

Corrosion is a problem that affects various fields of industry, including the medical industry. One of the most relevant area is biomaterials, most of them are made of metals or alloys, due to their properties. Some of the major uses of these biomaterials are as implants or prostheses, where they are in interaction with body fluids that are highly corrosive, affecting the useful life of the material. Mg and its alloys are of great interest for use as biomaterials. In order to protect the surface of the material, different methods are used against corrosion that are mainly biocompatible, such as the use of coatings and corrosion inhibitors. Hydrotalcite is a double layer hydroxide (composite) that with an inhibitor of natural origin (perezone or linoleic acid) have shown favorable characteristics in corrosion protection.

In both situations it was demonstrated that, separately, the substances suggested as inhibitors are effective in reducing corrosion even at low concentrations, protecting the magnesium surface. In addition, when the coating is added, they act synergistically by decreasing the intensity of the corrosive current, achieving satisfactory efficiency values.

The effect of the perezone concentration, linoleic acid concentration and the behavior of the hydrotalcite MgAl coating impregnated with the inhibitors on the AS21 magnesium alloy were studied by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and polarization curves. The best results for perezone being at the concentrations of 10 and 20 ppm, and perezone with hydrotalcite have the best efficiencies reaching an efficiency of 91%. In linoleic acid efficiency values of ~90% are obtained in both electrochemical techniques, there is the decrease of the corrosion current density in both techniques, being the highest efficiencies reached with the coating with values of 97% at the concentration of 50 ppm.

In order to elucidate the adsorption mechanism of inhibitors on magnesium surfaces, density functional theory (DFT) calculations were carried out within a cluster approach. Pearson's Hard-Soft Acid-Base-Hard-Soft theoretical framework points, by means of several global parameters, to the strong interaction between molecules and the metal surface. Two different adsorption modes were studied in depth. The mixed physisorption-chemisorption process was rationalized in terms of the interactions between the organic molecule and the magnesium group Mg10. In both cases, the physical component can be explained by electrostatic interactions between them. The formation of a protective layer was observed by SEM-EDS and explained by Fukui reactivity indices.



## OBJETIVO GENERAL

- Analizar electroquímicamente el efecto de materiales mesoporosos tipo hidrotalcita MgAl impregnada con ácido linoleico y perezona en la inhibición de la corrosión de la aleación AS21, para su uso como alternativa de protección contra la corrosión.

## OBJETIVOS PARTICULARES

- Evaluar las propiedades electroquímicas en presencia de los recubrimientos impregnados con y sin inhibidor en la superficie del magnesio AS21.
- Proponer el mecanismo de degradación del sistema hidrotalcita MgAl impregnados con el inhibidor mediante la caracterización superficial.

## HIPÓTESIS

La hidrotalcita Mg-Al impregnada con ácido linoleico brinda mejor protección contra la corrosión que la perezona a bajas concentraciones.

## PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En el caso de los biomateriales, la corrosión puede ser un problema porque puede comprometer la integridad y la eficiencia del material, lo que puede afectar su capacidad para cumplir con su función en el cuerpo humano.

Hay varios factores que pueden contribuir a la corrosión de los biomateriales. Uno de ellos es la presencia de fluidos corporales, que pueden contener sustancias químicas que reaccionan con el material. El pH y la temperatura también pueden afectar la corrosión de los biomateriales, ya que estos factores pueden acelerar las reacciones químicas que ocurren en el material donde además estas reacciones pueden liberar productos tóxicos en el cuerpo humano. Además, los biomateriales pueden estar expuestos a diferentes tipos de cargas mecánicas, como la presión, la tensión y la flexión, lo que puede dañar su estructura y hacer que sean más propensos a la corrosión; por último, la selección del material también puede ser un factor importante en la corrosión de los biomateriales, ya que los metales muy activos pueden ser más propensos a degradarse en comparación con los metales nobles.

## JUSTIFICACIÓN

El magnesio y sus aleaciones, son un biomaterial con muchas propiedades interesantes que lo hacen atractivo para su uso en aplicaciones biomédicas. Una de sus principales ventajas es su alta biodegradabilidad, lo que significa que el cuerpo humano puede descomponerlo y eliminarlo de forma natural. Esto lo hace ideal para su uso en dispositivos médicos temporales, como implantes y materiales de relleno, que deben ser eliminados después de un tiempo y así evitar una segunda intervención quirúrgica. Además, el magnesio es un material ligero y resistente, lo que lo hace ideal para su uso en aplicaciones en las que se necesita un material que sea fácil de manipular y que tenga una buena resistencia a la deformación.

Otra ventaja del magnesio es que es biocompatible, lo que significa que el cuerpo humano no rechaza su presencia. Esto es importante en el caso de los dispositivos médicos implantados, ya que permite que el material se integre de forma natural en el cuerpo sin causar reacciones adversas.

De misma, forma el conjunto de un recubrimiento con inhibidor biocompatibles proporcionan una buena protección contra la corrosión, de una forma amigable con el cuerpo. Siendo los recubrimientos y los inhibidores la solución ingenieril más eficaz.

The background of the page features several overlapping, translucent blue lines that flow and curve across the white surface, creating a sense of movement and depth. The lines vary in opacity and thickness, with some appearing as thin ribbons and others as more substantial, layered bands.

# CAPÍTULO 1

## MARCO TEÓRICO

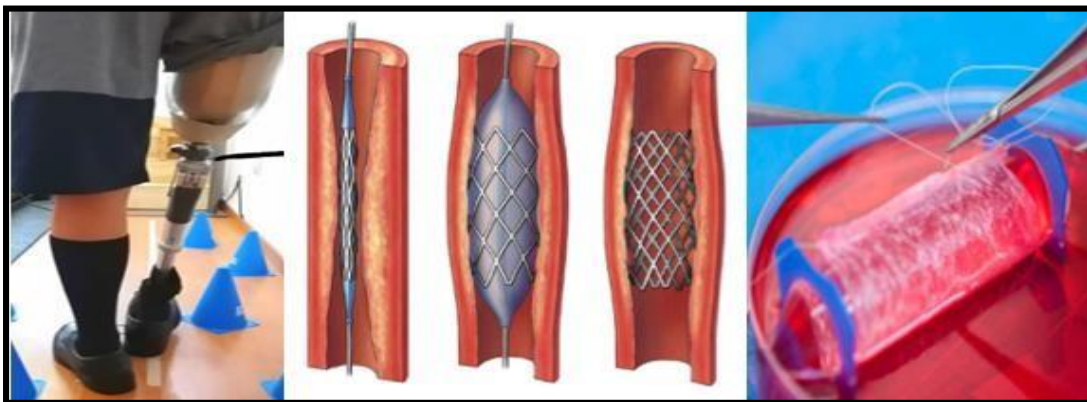
# INTRODUCCIÓN

## 1.1 BIOMATERIALES

Existen varios materiales o herramientas que ayudan en nuestra vida cotidiana, existen otros utilizados especialmente para la resolución de un tema en específico o un área determinada; los materiales se pueden clasificar por su función, su síntesis o de que están hechos. En los cuales este trabajo se enfoca en los biomateriales.

Los biomateriales comúnmente se definen como un material sintético utilizado para reemplazar una parte de un sistema viviente o interactuar íntimamente con un tejido vivo; y si se amplía un poco más la definición se relaciona directamente a un material destinado a interactuar con sistemas biológicos; de misma forma un nombre altamente utilizado para identificar a los biomateriales es como materiales biomédicos. Y que dentro de estos materiales son los metales los primordiales como elección para su síntesis debido principalmente a sus propiedades mecánicas (Como ejemplo las prótesis de cadera).

Existen varios campos de aplicación y de estudio en relación al tema de los biomateriales, como lo son la química, ingeniería, ciencia de los materiales, mecánica, bioingeniería, biología y medicina, generalmente y a como su definición se le atribuye, se busca mejorar la salud humana, que recupera las funciones naturales de los órganos del cuerpo humano. En el área médica se ha visto su crecimiento y mejora por la implementación de estos materiales como los son algunos de estos: implantes y prótesis, dispositivos médicos (junta, tubería de alimentación, válvulas, stent), tejidos artificiales, biosensores, materiales electroforéticos, medicamentos etc. (Fig. 1.1).



**Fig. 1.1.** Ejemplos de biomateriales (prótesis, stent, tejidos artificiales). Tomada de: <https://uicardiologia.com/cateterismo-y-stent-coronario-en-que>

Se sabe que existen diversas áreas donde los biomateriales son utilizados, los que se llevan utilizando desde hace más de 2000 años son los implantes médicos, en los cuales antes en su utilización no se había profundizado en temas o conceptos importantes (que se conocen y se toman en cuenta hoy en día) como lo son las posibles infecciones relacionadas, los materiales de los que están hechos y por ende las reacciones biológicas que puedan ocurrir, debido a esto, los implantes en la antigüedad estaban destinados al fracaso. A partir de estos temas se empezó a realizar estudios para la formalización de los principios básicos de diseño

y estrategias de síntesis de los biomateriales, en los cuales colaboraron ingenieros, químicos y biólogos, en el cual el principal problema a atender sería la toxicidad [1].

Para poder garantizar cierto grado de éxito en un biomaterial depende de varios factores que toman gran importancia, siendo unos de los más importantes la biocompatibilidad (Fig. 1.2) y las propiedades mecánicas y químicas del mismo. La biocompatibilidad se define como la capacidad de un material artificial para interactuar favorablemente con un entorno biológico, cumpliendo con su función específica sin inducir efectos adversos. Además, se busca que el material promueva una respuesta celular o tisular óptima, sea resistente a la degradación, no libere sustancias tóxicas en el organismo, tenga capacidad para resistir la infección y se integre adecuadamente con el tejido circundante.

Algunas de las características que debe cumplir un biomaterial es que este sea químicamente inerte y estable, farmacológicamente aceptable (sin provocar toxicidad, alergia, carcinogenicidad, etc.), de misma forma debe poseer una resistencia mecánica y a la fatiga adecuada, y contar con un diseño óptimo, entre otros requisitos. Así también las características superficiales y de topografía son importantes, ya que estas influyen directamente en la interacción con el órgano, tejido o fluido, y tienen una respuesta en la adsorción de la proteínas e integración celular. Por ejemplo, se ha demostrado que la química de la superficie altera la adhesión de monocitos in vitro. Sin embargo, in vivo la reacción de cuerpo extraño parece independiente de la simple química de la superficie. Y de misma forma en la literatura se ha encontrado que algunos de los materiales de base polimérica, cerámica o metálica y que presentan diferentes propiedades superficiales, de hidrófilas a hidrófobas o de duras a blandas, provocan toda la misma respuesta in vivo.

En general, los biomateriales actuales no controlan la respuesta biológica inducida por ellos. En una nueva área de interés en los biomateriales se busca que la nueva generación de estos se persigue establecer fundamentos en el campo de la biología, el proceso de cicatrización de heridas y la respuesta inflamatoria, con el objetivo de controlar de manera precisa las reacciones bioquímicas [2].

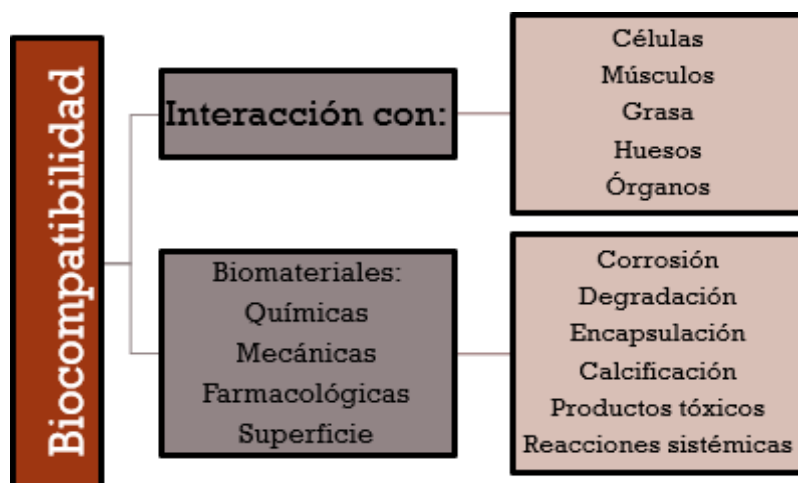
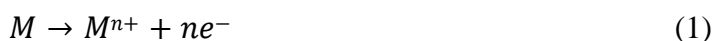


Fig. 1.2. Esquema de temas relacionados con la biocompatibilidad. Imagen creada por el autor.

## 1.2 CORROSIÓN Y TIPOS DE CORROSIÓN

Se sabe que la corrosión es una reacción electroquímica no deseada (en algunos casos puede tener un efecto positivo como lo es la pasivación) de un metal debido a su entorno, lo cual provoca una degradación y deterioro del mismo, llegando a obtener óxidos, hidróxidos u otros compuestos. Dependiendo del mecanismo de corrosión y de la morfología del material puede clasificarse la corrosión en: corrosión general, picaduras, crevice, intergranular, galvánica, etc. La reacción de la corrosión puede expresarse (Ecuación 1) parcialmente por la ionización de un metal, es decir, el proceso por el cual un átomo metálico pierde electrones y queda cargado con un exceso de cargas positivas (iguales a las cargas negativas de los electrones que se perdieron) [3].



Hay una cierta tendencia a que los metales se corroan y esta ha quedado expresada en forma simple en la serie electroquímica estándar de potenciales de Nernst (Tabla 1), donde los metales más nobles son los que tienen el potencial más alto y tienen una tendencia menor a corroerse. En este sentido el orden de nobleza se refiere a la ordenación por rangos de la serie electroquímica.

Algunos de los productos obtenidos sobre la superficie del metal a través del proceso de corrosión pueden afectar o beneficiar la superficie del metal.

La tendencia de los metales a corroerse se expresa de forma más sencilla en la serie electroquímica estándar de potenciales de Nernst, que se muestra en la Tabla 1. Los metales más nobles son los que tiene el potencial más alto, y tienen menos tendencia a corroerse. El orden de nobleza, que se refiere a la ordenación por rangos de la serie electroquímica, observado en la práctica real puede diferir del predicho termodinámicamente. Las razones son que algunos metales se cubren con una película pasivante de productos de reacción que protege al metal de nuevos ataques.

Los productos que se forman a partir del proceso de corrosión, sobre la superficie del material, pueden afectar de manera negativa o positiva, las propiedades del material, dependiendo de su naturaleza y las condiciones que lo rodean. Para el caso del hierro, el producto que se forma se conoce como *herrumbre*, y tiene una menor densidad que el metal base, lo que provoca que este se desprenda de la superficie, facilitando que la corrosión continúe ocurriendo. Por otro lado, para otros tipos de metales, como el aluminio, los productos de la corrosión tienen una mayor densidad que el material base, formando una capa sólida y estable sobre la superficie de este, evitando que la corrosión se extienda, protegiendo al material (a este proceso se conoce como *pasivación*) [4].

**Tabla 1.** Series electroquímicas estándar a partir del electrodo normal de hidrógeno.

Reacción	$\Delta E^{\circ}$ (Volts)
$Li \leftrightarrow Li^{+}$	-3.045
$Na \leftrightarrow Na^{++}$	-2.714
$Al \leftrightarrow Al^{+++}$	-1.66
$Ti \leftrightarrow Ti^{+++}$	-1.63

$Fe \leftrightarrow Fe^{++}$	<b>-0.44</b>
$H_2 \leftrightarrow 2H^+$	<b>0.000</b>
$Ag \leftrightarrow Ag^+$	<b>+0.799</b>
$Au \leftrightarrow Au^+$	<b>+1.68</b>

Los diversos fluidos del cuerpo humano contienen agua, oxígeno disuelto, proteínas y varios iones, como cloruro e hidróxido (Fig. 1.3). En consecuencia, el cuerpo humano presenta un entorno muy agresivo para los metales utilizados para implantes. En el caso de los biomateriales metálicos, la corrosión puede ser un problema, ya que puede causar la liberación de sustancias tóxicas en el cuerpo y también puede afectar la integridad y la eficiencia del material. La resistencia a la corrosión de un biomaterial metálico es un aspecto importante de su biocompatibilidad.



**Fig. 1.3.** Ejemplos de fluidos corporales (Sangre, orina, sudor). Tomada de: <https://medlineplus.gov/spanish/blood.html>

La corrosión de los implantes metálicos ocurre porque se genera una celda electroquímica en el cuerpo humano, los iones necesarios abundan en los fluidos corporales, en cuyo caso la celda electroquímica es una celda de corrosión no deseada para un biomaterial del cuerpo. Ya que la corrosión galvánica puede ocurrir más agresivamente que la de un solo metal expuesto, la utilización de un implante con 2 o más metales se evitan [5].

La temperatura y el pH son dos factores importantes que afectan al comportamiento de corrosión de los materiales. En condiciones normales, los fluidos corporales tienen una temperatura de 37 °C. Las distintas partes del cuerpo tienen valores de pH y concentraciones de oxígeno diferentes, en consecuencia, un metal que funciona bien (es inmune o pasivo) en una parte del cuerpo puede sufrir una corrosión inaceptable en otra; además, el pH puede cambiar drásticamente en un tejido lesionado o infectado (el fluido corporal normal tiene un pH de aproximadamente 7.4, pero en una herida puede ser tan bajo como 3.5, y en una herida infectada el pH puede aumentar hasta 9.0).

La corrosión de un implante en el entorno clínico puede dar lugar a síntomas como dolor local e hinchazón en la región del implante, también desempeña un papel en los fallos

mecánicos de los implantes ortopédicos (Fig. 1.4). La mayoría de estos fallos se deben a la fatiga, y la presencia de un entorno salino. La corrosión es un factor importante en el diseño y la selección de metales y aleaciones para su uso in vivo. Durante los procesos de corrosión pueden liberarse al organismo especies alergénicas, tóxicas/citotóxicas o cancerígenas (por ejemplo, Ni, Co, Cr, V, Al). Además, diversos mecanismos de corrosión pueden provocar la pérdida y el fallo de los implantes.



**Fig. 1.4.** Muestra gráfica de la corrosión en implantes. Tomada de: Tribología moderna en artroplastía total de cadera: pros y contras.

Por lo tanto, a menudo se exige que los biomateriales se sometan a pruebas de corrosión y/o solubilidad antes de que las organizaciones reguladoras los aprueben. De ahí que se esté estudiando ampliamente el comportamiento frente a la corrosión de los materiales metálicos de los implantes, en el marco de la garantía de calidad, el análisis de recuperación de implantes y el análisis de fallos [6].

### 1.3 APLICACIONES Y REQUERIMIENTOS DE IMPLANTES

Los implantes médicos (Fig. 1.5) actuales se desarrollan con materiales como el acero inoxidable y aleaciones de titanio, estos inducen al efecto stress shield e iones tóxicos para algunos implantes médicos, lo que puede conducir a operaciones secundarias. Investigadores han propuesto un compuesto de matriz metálica de magnesio biodegradable como material de implante para evitar operaciones secundarias. Los compuestos de magnesio se someten a diferentes enfoques de ingeniería, como elementos de refuerzo, tratamiento de superficies y cambios en los procesos de síntesis para aumentar su biocompatibilidad y propiedades mecánicas.



**Fig. 1.5.** Ilustración de ejemplos de implantes médicos clínicos. Tomada de: [https://www.nationalgeographic.com.es/ciencia/esta-estructura-biodegradable-en-3d-podria-servir-para-reparar-huesos-rotos\\_16102](https://www.nationalgeographic.com.es/ciencia/esta-estructura-biodegradable-en-3d-podria-servir-para-reparar-huesos-rotos_16102)



El número de operaciones quirúrgicas, como los implantes dentales y los injertos óseos, sigue aumentando a medida que crece la población humana y avanza la tecnología médica. Un biomaterial es un término utilizado para describir los implantes compuestos por materiales sintéticos para sustituir partes de los tejidos vivos y sus funciones. En la selección de los biomateriales óseos influyen la biocompatibilidad, las propiedades mecánicas, la biodegradabilidad, el peso molecular y las propiedades fisicoquímicas. En función de sus interacciones con los procesos biológicos y celulares, los biomateriales se clasifican en inertes, activos, receptivos o autónomos. Actualmente, sólo se utilizan materiales metálicos para fabricar alrededor del 80% de los bioimplantes. Los módulos de Young de estos materiales para implantes permanentes difieren de los del cuerpo humano, se busca que estos materiales eviten el stress shielding. Por otra parte, los implantes metálicos llevan mucho tiempo teniendo una serie de problemas, como una mala osteointegración y la lixiviación de iones metálicos tóxicos, que han dificultado su rendimiento clínico a largo plazo como en el caso del titanio.

Con los implantes biodegradables (Fig. 1.6) no es necesario realizar una intervención quirúrgica posterior a la cicatrización. La principal ventaja de un implante biodegradable es que, una vez completada su función, se degrada. Estos materiales biodegradables se están convirtiendo en materiales biomédicos de tercera generación con aspectos multifuncionales. El magnesio biodegradable utilizado en clips quirúrgicos, componentes de fijación e implantes de interfaz ósea y de placas es atractivo porque se degrada completamente en el entorno fisiológico y no requiere operaciones secundarias [7].



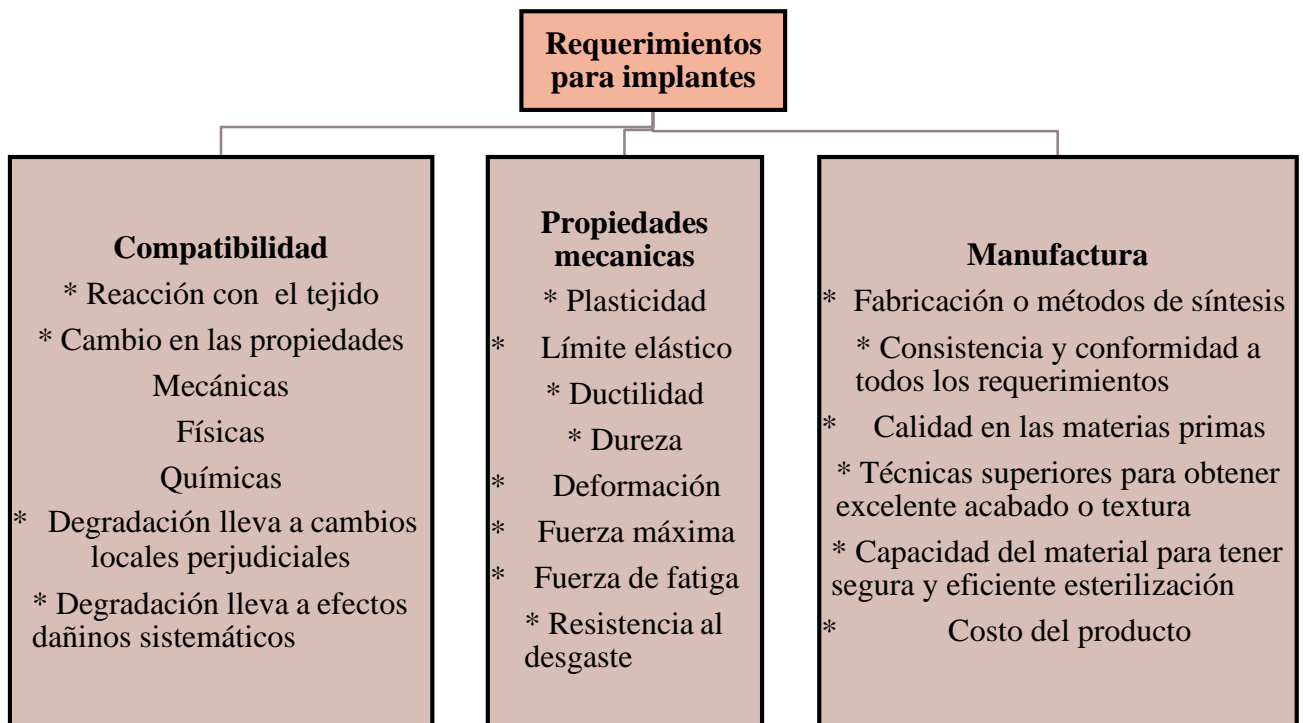
**Fig. 1.6.** Muestra grafica de implantes biodegradables. Tomada de:  
<https://manufactura.mx/industria/2014/10/10/inicia-la-era-de-protesis-de-polimeros-biomedicos>

Uno de los elementos esenciales que se encuentran en el tejido óseo es el Mg, que representa casi la mitad del Mg fisiológico total. El magnesio y las aleaciones de magnesio tienen una densidad de  $1.74 - 2.0 \text{ g/cm}^3$ , y un módulo elástico de  $40 - 45 \text{ GPa}$ , que es comparable al del hueso humano. En cambio, tiene un alto índice de corrosión y se inflama fácilmente, lo que limita sus usos estructurales. El magnesio y las aleaciones de magnesio tienen la desventaja de corroerse rápidamente en condiciones fisiológicas con altas

concentraciones de cloruro y valores de pH de 7.4 – 7.6. Esto reduce la integridad mecánica de los tejidos antes de que se hayan curado completamente. Un objetivo es mejorar la resistencia a la corrosión y las propiedades mecánicas de las aleaciones/compuestos de Mg para aplicaciones médicas. Seleccionando la matriz y los refuerzos adecuados y los procesos de síntesis de metales, los compuestos de matriz de magnesio pueden servir como biomateriales con características mecánicas y propiedades de corrosión mejoradas, además los productos corroídos deben ser absorbidos por los tejidos circundantes o excretados a través de los riñones sin provocar toxicidad. Esta dificultad se resuelve utilizando un compuesto de matriz metálica de magnesio (Mg-MMC) que es biodegradable y biocompatible [8].

### 1.3.1 REQUISITOS PARA LOS IMPLANTES, LAS MATERIAS PRIMAS Y LA SÍNTESIS DE IMPLANTES BIODEGRADABLES

La Fig. 1.7 ilustra las propiedades esenciales requeridas para los implantes en la aplicación clínica. [8]



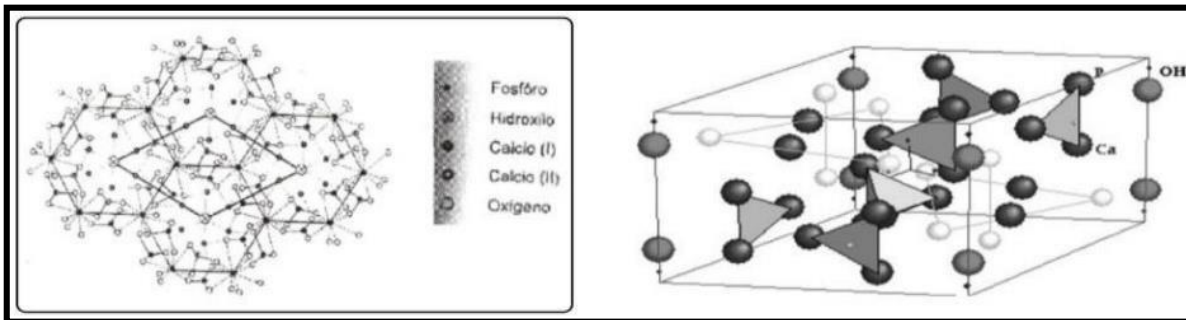
**Fig. 1.7.** Esquema de los requerimientos para los implantes. Imagen creada por el autor.

### 1.4 MAGNESIO Y TIPOS DE MAGNESIO EN EL ÁREA BIOMÉDICA

El Mg puro y las aleaciones de Mg como ZK60A se utilizan principalmente como un material de matriz para producir MgMMC biodegradable. Es biocompatible, biodegradable, y contribuye a la formación de hueso cuando se utiliza como matriz. Hidroxiapatita (HAP) (Fig. 1.8), polifosfato de calcio (CPP), fosfato bicálcico (b-TCP), Zinc (Zn), calcio (Ca), circonio (Zr), estroncio (Sr) y plaquetas de grafeno (GNP), niobio (Nb), manganeso (Mn) se

utilizan como material de refuerzo. Estos se reintegran en la matriz en peso o en volumen y se fabrican utilizando métodos de procesamiento en estado líquido (LSP) o en estado sólido (SSP).

La hidroxiapatita HAP (Fig. 8) es un biocristal, formado por átomos de calcio, fósforo e hidrógeno, en los tejidos mineralizados reviste una gran importancia ya que se ha demostrado que es un material biocompatible. Es el cristal principal de huesos y dientes ya que les confiere su dureza característica y, acompañado por el colágeno, los huesos presentan determinada elasticidad. Generalmente se encuentra en una macroestructura original de coral, con poros uniformes y tridimensionales interconectados, lo que además de la composición química, le confiere el material una gran similitud morfológica con el hueso. La HAP en forma de bloques y granulado con diferentes dimensiones y tamaño de las partículas, ha tenido un gran éxito en los ensayos preclínicos y clínicos como excelente material para la reconstrucción y/o sustitución del tejido óseo, al presentar buena biocompatibilidad y elevada osteointegración [9,10].



**Fig. 1.8.** Arreglo atómico en la celda unitaria hexagonal de la hidroxiapatita, mostrando las posiciones atómicas del Ca, P, O e H dentro de la celda unitaria. Tomada de: Materiales compuestos de carbonato de bario e Hidroxiapatita, Tesis de Maestría.

#### 1.4.1 SÍNTESIS DE Mg-MMC BIODEGRADABLE

El término "composite" se refiere a un material multifásico que combina las propiedades de sus constituyentes para adquirir mejores propiedades que sus componentes originales. Recientemente, se han utilizado varias técnicas para crear estructuras homogéneas y granos refinados para mejorar el rendimiento de los materiales compuestos. Para fabricar MMC se utilizan tanto técnicas en estado líquido como en estado sólido. Existe como metal o como una matriz de una aleación con reforzamiento en forma de fibra, o partícula. Para producir materiales compuestos de alto rendimiento, se desarrollan varios materiales compuestos híbridos combinando los elementos compuestos. En función del refuerzo, los MMC se dividen en tres tipos: de partículas, de bigotes y continuos. En los Mg-MMC biodegradables, los materiales reforzados están en forma de partículas. Pueden producirse mediante procesos de estado líquido y sólido, como la fundición por agitación, la fundición por agitación en vacío, la fundición centrífuga por agitación, la solidificación por alto cizallamiento (HSS), la fundición por succión, la deposición desintegrada de masa fundida (DMD) y la metalurgia en polvo (PM) [8,11].

## 1.4.2 INFLUENCIA DE LOS ELEMENTOS ALEANTES

El magnesio fundido tiene poca resistencia y una tasa de degradación excesiva. Las propiedades del material, por lo tanto, pueden mejorarse mediante una técnica de procesamiento y aleación apropiada. El magnesio químicamente activo forma compuestos intermetálicos al reaccionar con compuestos de aleación. Son estas fases intermetálicas, observadas en las aleaciones de magnesio, las que influyen en la microestructura, afectando así las propiedades del material. Las propiedades mecánicas son fortalecidas directamente por los elementos de aleación a través del endurecimiento por precipitación, el endurecimiento por refinamiento del grano y el endurecimiento por solución sólida. Los elementos que tienen una alta solubilidad dependiente de la temperatura deben alearse con magnesio para fortalecer su matriz. El tamaño atómico del elemento frente al magnesio y su valencia son los parámetros clave que influyen en la solubilidad [12]. A continuación, se detallan los 3 elementos principales aleantes más utilizados:

**Aluminio.** Tiene la influencia más positiva sobre el magnesio. La resistencia de la aleación aumenta en 180 MPa debido a la presencia de aluminio. Por lo tanto, es el más comúnmente aleado en aleaciones de Mg (magnesio). El tratamiento térmico de una aleación se puede realizar si tiene más del 6% en peso de aluminio. Más del 3% en peso de Al (aluminio) mejora la velocidad de corrosión al aumentar la reacción catódica. Por debajo del límite de solubilidad, la cinética en el ánodo se reduce cuando se agrega Al a Mg. Al aumenta la vulnerabilidad al agrietamiento por corrosión bajo tensión en aleaciones con una cantidad significativa de fases.

**Calcio.** En condiciones de equilibrio, el calcio es 1.34% soluble en magnesio. Mejora las propiedades mecánicas y térmicas de la aleación de magnesio. En la fundición de aleaciones de magnesio, durante el tratamiento térmico, el calcio reduce el proceso de oxidación. En las aplicaciones biomédicas, solo el 1% en peso es el nivel aceptable de biocompatibilidad para agregar calcio al magnesio. Más allá del límite de solubilidad (alrededor de 1.34% en peso), la tasa de corrosión en las aleaciones de Mg es extremadamente alta.

**Zinc.** El estaño reduce el agrietamiento en la forja de aleaciones de Mg. El zinc es más efectivo y común en las aleaciones de magnesio. Se utiliza junto con el aluminio para mejorar la resistencia. El zinc supera las impurezas de Ni y hierro para mejorar la resistencia a la corrosión de las aleaciones de Mg (aleaciones de magnesio), un mayor aumento en la concentración de zinc exhibió una inclinación al agrietamiento por corrosión bajo tensión. En la biocorrosión, el zinc reduce el desprendimiento de hidrógeno. Aunque las aleaciones de zinc tienen una resistencia similar a la de las aleaciones de magnesio, su módulo de Young más alto podría tener un efecto negativo en el proceso de cicatrización utilizando implantes biomédicos debido a la transferencia no uniforme de la carga entre el implante y el hueso.

Los elementos de aleación más comunes y sus efectos sobre la aleación de magnesio se mencionan brevemente en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Algunos de los elementos aleantes y sus efectos en el Mg.

<b>Elemento Aleante</b>	<b>Influencia en las propiedades del material en aleaciones Mg</b>
Aluminio (Al)	Incrementa dureza, resistencia y colabilidad.
Berilio (Be)	Reduce la oxidación en la superficie en la fusión.
Calcio (Ca)	Mejora la resistencia a la corrosión y refinamiento de grano.
Cerio (Ce)	Incrementa el alargamiento y el endurecimiento por trabajo.
Cobre (Cu)	Resistencia a altas temperaturas y reduce ductilidad.
Hierro (Fe)	Dañino para la resistencia a la corrosión.
Litio (Li)	Incrementa la ductilidad y reduce la resistencia mecánica.
Manganeso (Mn)	Mejora la resistencia a la corrosión en agua salada.
Molibdeno (Mo)	Incrementa el módulo de Young y la ductilidad.
Níquel (Ni)	Reduce la resistencia a la corrosión.
Neodimio (Nd)	Incrementa la resistencia mecánica.
Plata (Ag)	Resistencia a altas temperaturas, resistencia a la fluencia aumenta.
Estroncio (Sr)	Mejora su resistencia a la fluencia y corrosión, y el refinamiento de grano.
Torio (Th)	Incrementa su soldabilidad con aleaciones de Zinc.
Estaño (Sn)	Incrementa la ductilidad con Al y Mg. Mejora su compresibilidad.
Titanio (Ti)	Incrementa la ductilidad y el límite elástico.
Itrio (Y)	Mejora la resistencia a la fluencia y a altas temperaturas.
Zinc (Zn)	Mejora limite elástico y la resistencia a la corrosión.
Zirconio (Zr)	Excelente refinador de grano.

### 1.4.3 APLICACIONES DEL MAGNESIO

En el siglo pasado se informó de algunas aplicaciones clínicas de los implantes a base de Mg. Sin embargo, se están adquiriendo continuamente conocimientos y experiencia mediante el estudio de la respuesta del huésped y el comportamiento de degradación del implante de Mg en modelos animales y ensayos clínicos.

Por ejemplo, la implantación de Mg puro al 99.9% (combinación de placas y tornillos) en fractura de cúbito de conejo curada con éxito por 16 semanas. El análisis post mortem reveló que la resistencia a la flexión del cúbito implantado con Mg es comparable a la del cúbito nativo.

La rotura del ligamento suele producirse cuando se realizan actividades físicas, especialmente deportivas. Se estudió sobre la reconstrucción del LCA en un modelo de conejo. Se formó tejido fibro-cartilaginoso no calcificado y calcificado entre el hueso y el injerto de tendón después de 16 semanas de implantación de Mg puro al 99.98%. La amplitud de movimiento en la articulación de la rodilla y la carga final hasta el fallo del injerto tendinoso de Mg y Ti fueron similares.

Formación de hueso en la mandíbula. La fuerza de extracción del Mg puro, el Mg AZ31 y el acero inoxidable (SS) fue equivalente a 40 Newtons cuando se probó después de insertar el tornillo en el hueso sintético. La histología reveló una degradación casi completa del Mg puro a las 12 semanas en la mandíbula del conejo. En cambio, el Mg AZ31 era completamente visible y también se observó la formación de hueso nuevo.

La aleación ZM11 Mg se implantó en fémures de ratas para evaluar el rendimiento de la aleación in vivo. La aleación se degradó un 54% a la 18ª semana tras la implantación. En este estudio se implantó la aleación de Mg ZM11 en ratas SD en el hueso cortical y en la médula ósea. El implante en la médula ósea se degradó completamente, mientras que en el hueso cortical sólo se observó un 10% de degradación después de 6 semanas de implantación. Este estudio indica claramente que la degradación varía significativamente con respecto a la locación del implante. [13]

## **1.5 MÉTODOS DE PROTECCIÓN DE LAS ALEACIONES DE MAGNESIO**

### **1.5.1 RECUBRIMIENTOS (GENERALIDADES)**

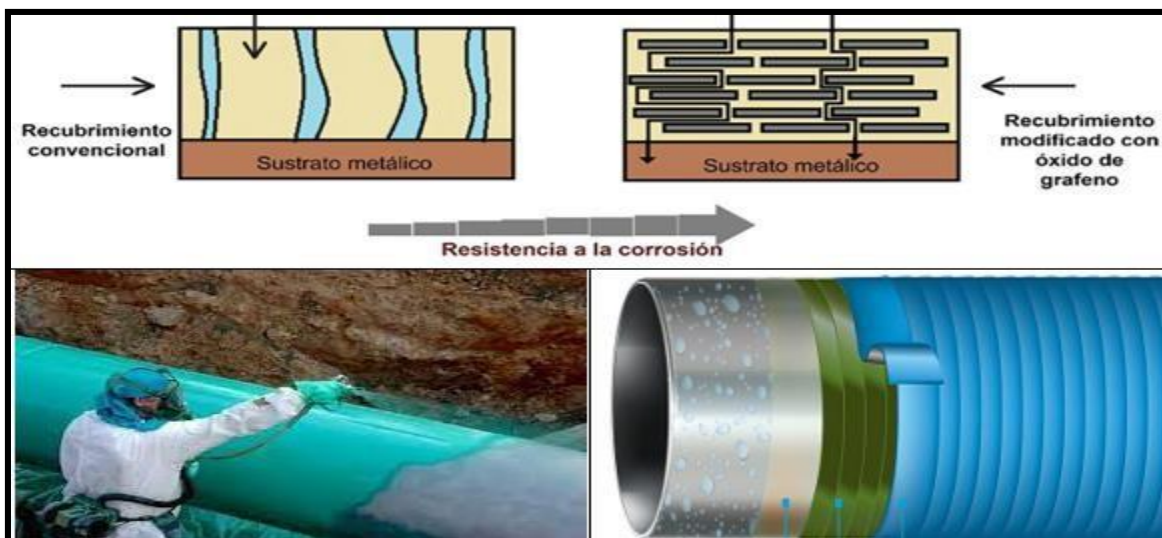
La selección de un material resistente a la corrosión, siempre es el primer tipo de control que se debe considerar. Esto en muchas ocasiones no es posible, ya que este es limitado por las condiciones del medio circundante; las condiciones dimensionales y geométricas necesarias en el material en función de la aplicación requerida; y un costo económico elevado. Lo cual hace que la selección de un material resistente no sea factible y/o posible, por lo que se deben considerar otros tipos de métodos para esto.

Los revestimientos son capas delgadas de materiales que se aplican a una superficie metálica para protegerla de la corrosión.

Uno de los principales beneficios de los recubrimientos es que proporcionan una barrera física entre el metal y el medio ambiente. Esta barrera puede evitar que la humedad, el oxígeno y otros agentes corrosivos entren en contacto con el metal, lo que puede reducir significativamente el riesgo de corrosión. Otro beneficio de los recubrimientos es que pueden actuar como capas de sacrificio, lo que significa que se corroerán antes que el metal. Esto puede proporcionar una capa adicional de protección para el sustrato y prolongar su vida útil.

La fabricación de recubrimientos se presenta como una de las soluciones ingenieriles más eficaces para mejorar las superficies contra el desgaste, la corrosión y la degradación térmica, así como otros fenómenos superficiales. Además, los recubrimientos pueden proporcionar protección catódica, lo que significa que pueden inhibir el proceso de corrosión al actuar como donadores o aceptores de electrones.

Estos recubrimientos pueden ser de diferentes tipos, como pinturas, películas de polímeros y recubrimientos metálicos (Fig. 1.9). Los recubrimientos contra la corrosión se utilizan en una amplia variedad de aplicaciones, desde la protección de estructuras metálicas en la construcción hasta la protección de dispositivos médicos y biomateriales; estos pueden mejorar significativamente la resistencia del material a la corrosión y prolongar su vida útil.



**Fig. 1.9.** Esquema de diferentes tipos de recubrimientos. Tomada de: <http://ferrepro.mx/la-corrosion-del-hierro-y-su-prevencion/>

Para seleccionar el recubrimiento adecuado contra la corrosión, es importante tener en cuenta el tipo de material a proteger, el medio ambiente en el que se utilizará y las condiciones de uso. También es importante evaluar la eficiencia y la durabilidad del recubrimiento, ya que estos factores pueden afectar su desempeño a largo plazo [14].

### 1.5.2 RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS

Los recubrimientos orgánicos son de sustancias a base de polímeros (pinturas), resistentes a la degradación, que se emplean para recubrir el material por proteger. Estos actúan mediante ya sea, la formación de una barrera, que impide en gran medida la penetración de oxígeno y agua, o la inhibición del proceso de corrosión, al incrementar tanto la resistividad eléctrica como la iónica, cortando el ciclo de corrosión.

### 1.5.3 RECUBRIMIENTOS METÁLICOS

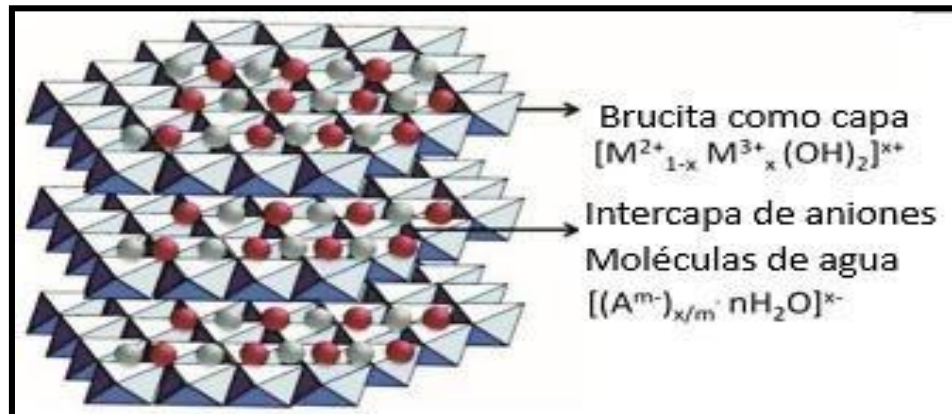
Consiste en recubrir el material a proteger con algún metal que tenga mayor resistencia a la corrosión. Existen diferentes métodos para efectuar estos recubrimientos, y los más utilizados son el electroplating y el galvanizado.

### 1.5.4 RECUBRIMIENTOS NO METÁLICOS

Trata sobre recubrir el material a proteger con el uso de un material no metálico, que impida el proceso de corrosión. Existen diferentes métodos para efectuar estos recubrimientos. El más utilizado es el anodizado. Este método se emplea en materiales pasivables, y consiste en el uso de una corriente eléctrica sobre el material por proteger, de modo que el potencial electroquímico del sistema induzca a un comportamiento anódico a dicho material, generando el desarrollo de una capa de pasivación. De misma forma existen otras formas de deposición del recubrimiento de óxidos, hidróxidos o composites por diferentes métodos.

Los hidróxidos dobles laminares (LDH), como clase de arcillas aniónicas, tienen amplias aplicaciones debido a sus estructuras únicas. Los LDH, también conocidos como compuestos similares a la hidrotalcita (HT), son una clase de arcillas aniónicas con una

estructura de brucita altamente sintonizable. Como se muestra en la Fig. 1.10, una fórmula general de LDH es  $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} (A^{m-})_{x/m} \cdot nH_2O$  donde  $M^{2+}$  y  $M^{3+}$  representan cationes metálicos divalentes y trivalentes respectivamente.  $A^{m-}$  es el anión interlamina y  $m$  es la carga del anión interlamina; donde las moléculas de agua son generalmente se encuentran entre los hidróxidos laminares durante el proceso de síntesis;  $x$  indica el radio molar de los cationes. [15]



**Fig. 1.10.** Estructura los hidróxidos dobles laminares. Tomada de: [https://www.researchgate.net/figure/Schematic-illustration-of-layered-double-hydroxide-structure-and-chemical-components\\_fig1\\_270663061](https://www.researchgate.net/figure/Schematic-illustration-of-layered-double-hydroxide-structure-and-chemical-components_fig1_270663061).

#### 1.5.4.1 SÍNTESIS DE LA HIDROTALCITA

Existen varios métodos para las síntesis de la hidrotalcita que dependen de varios factores y equipo. En la Tabla 3 se muestra una comparativa de las ventajas y desventajas breves de los métodos que se van a mencionar [16].

##### a) Método de crecimiento in situ en un solo paso

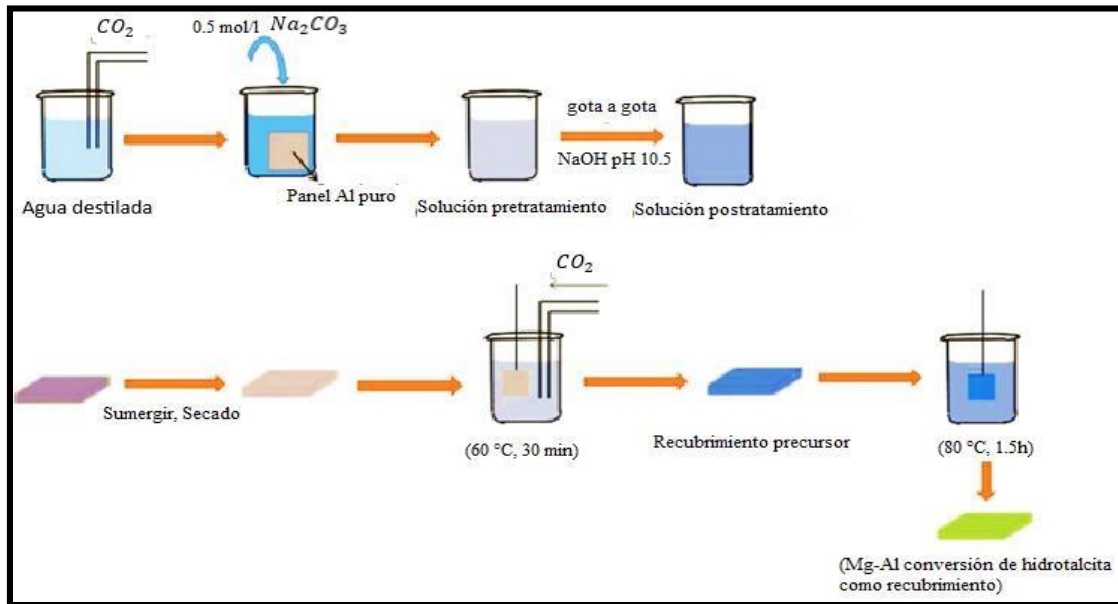
El método de crecimiento in situ de un solo paso desarrolla recubrimientos LDH en la superficie de aleaciones de Mg en soluciones de ácido carbónico. Las fuentes de los iones  $Mg^{2+}$  y  $Al^{3+}$  son suministrados desde la disolución de muestras del Mg aleación AZ91D y la reacción de evolución del hidrogeno crea un ambiente alcalino para la preparación del recubrimiento LDH.

##### b) Método de crecimiento in situ en dos pasos.

Este método incluye un pretratamiento y postratamiento. El pretratamiento provee iones intercalado en los recubrimientos LDH, mientras que el postratamiento mantiene alcalino el pH añadiendo NaOH. La solución pretratamiento se basa en la solución de ácido carbónico con la adición de 0.5 M de  $Na_2CO_3$  saturado con compuestos de Al disolviendo un panel de Aluminio puro en la solución y el pH es sobre 8. La solución de tratamiento posterior se preparó añadiendo gota a gota una solución de NaOH de 2 mol/L a la solución de pretratamiento hasta alcanzar un pH de 10.5. Las muestras se sumergieron primero en la solución de pretratamiento con burbujeo continuo de gas  $CO_2$  a 60 °C durante 30 minutos para formar un recubrimiento precursor y este recubrimiento precursor se sumergió en la



solución de postratamiento a 80 °C durante 1.5 h para obtener un recubrimiento de conversión de hidrotalcita Mg-Al. El proceso se muestra en la Fig. 1.11.



**Fig. 1.11.** Esquema del proceso in situ en dos pasos. Imagen creada por el autor.

**Tratamiento hidrotérmico.** En particular, es un método que consiste en introducir el precursor en una autoclave y reaccionar en condiciones de alta temperatura y presión.

**Hidrólisis de la urea.** La solución de urea es neutra a bajas temperaturas y puede formar una solución homogénea con los iones metálicos. Cuando se calienta a 90 °C o más, la urea se hidroliza y libera grandes cantidades de NH<sub>3</sub>, aumentando entonces el pH de la solución de manera uniforme.

La coprecipitación (CPT) es un método ampliamente aplicable para la preparación de LDH, que puede controlar con precisión las composiciones químicas de LDH y también tiene una alta actividad de reacción. Una solución de sales metálicas solubles reacciona con una solución de alcalina, produce LDH amorfa, y luego la LDH amorfa se cristaliza a una determinada temperatura. El proceso de reacción debe llevarse a cabo en un estado sobresaturado. Se pueden sintetizar diversos sistemas de recubrimientos LDH mediante CPT combinado con el proceso hidrotérmico, independientemente de los sustratos, las composiciones químicas de las capas principales y las especies de aniones en la capa intermedia.

**Deposición electroquímica.** Es una técnica eficaz para preparar recubrimientos de LDH debido a la pureza de las fases, las altas tasas de deposición, el equipo sencillo y la aplicabilidad de geometrías complejas. Se indicó que el voltaje aplicado debe ser inferior a un determinado valor en el que no se produce burbujeo de H<sub>2</sub> en el cátodo. El espesor, así como la hidrofobicidad de la superficie del recubrimiento protegieron eficazmente el sustrato de aleación contra la corrosión en una solución agresiva.

**Revestimiento de hilado.** Es un método fiable para la preparación de capas finas reproducibles y lisas, que se basa en la eliminación de las fases líquidas de la suspensión de material mediante la hilatura de alta velocidad, se utiliza ampliamente para la producción de recubrimientos muy finos (por debajo de 10  $\mu\text{m}$ ). Las películas se fundieron directamente a partir de una suspensión acuosa de cristales precursores sin ningún tratamiento previo. Las curvas de polarización y los resultados de EIS demuestran el método por hilado ofrece una notable mejora en la resistencia a la corrosión.

**Intercambio aniónico.** El intercambio de aniones es un método común para la síntesis de compuestos especiales LDH, se basa en el hecho de que la LDH posee características de intercambio de aniones. Precursores LDH con pequeños aniones interlaminares son sintetizados y los aniones de los productos objetivo se intercambian con aniones interlaminares de los LDH precursores preparados bajo ciertas condiciones. Los resultados demuestran que los LDH no sólo pueden adsorber el medio corrosivo, sino que también liberan lentamente los aniones al mismo tiempo, por lo que el sustrato metálico obtiene una doble protección contra la corrosión.

**Tabla 3.** Ventajas y desventajas de los diferentes métodos sintéticos.

Métodos	Ventajas	Desventajas
In situ	*Facilidad de operación *Fuerte adhesión *Tamaño controlable	*Sustrato única fuente *Consume tiempo *Alta temperatura
Coprecipitación	*Composición química controlable *Amplio campo de aplicación *Facilidad de operación	*Consume tiempo *Débil adhesión
Deposición electroquímica	*Pureza de las fases *Amplio campo de aplicación *Equipo sencillo *Formas complejas	*Operación compleja *Alto costo
Recubrimiento hilado	*Facilidad de operación *Capas muy finas	*Alto costo *Débil adhesión
Intercambio aniónico	*Facilidad de operación *Diversa intercalación de iones	*Baja cristalinidad *Consume tiempo

Adicionalmente, con el uso de los recubrimientos como métodos de protección también se están utilizando a los inhibidores de corrosión.

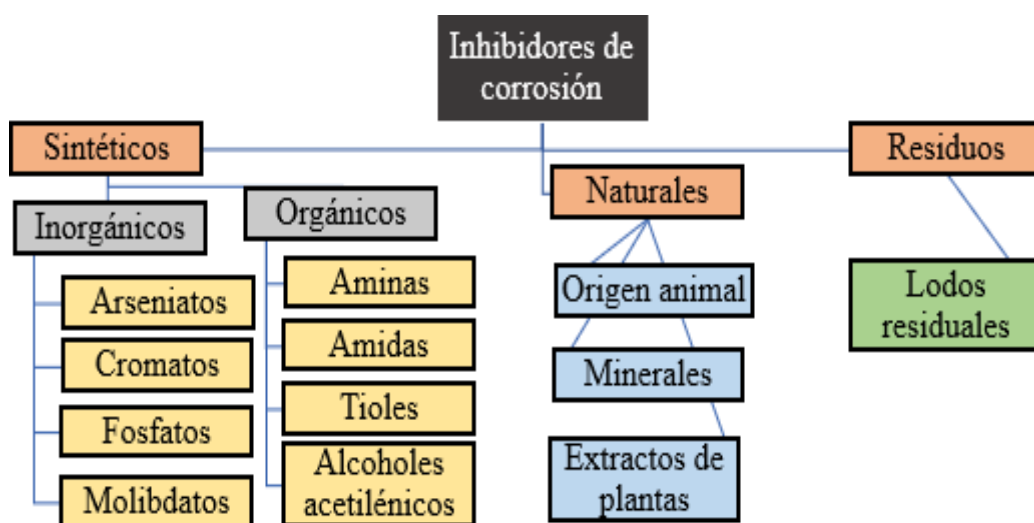
### 1.5.5 INHIBIDORES DE CORROSIÓN

Los inhibidores son sustancias que, al ser agregadas en pequeñas concentraciones en el medio corrosivo, disminuyen o previenen la reacción entre el metal y el medio; intervienen activamente en el intercambio de masa y electrones. Los inhibidores de corrosión, normalmente moléculas con grupos funcionales polarizables y pares electrónicos disponibles para cualquier interacción, pueden ser adsorbidos directamente sobre el metal con facilidad y formar películas específicas. La adsorción puede ser física (fisisorción) o química (quimisorción). La transición entre los dos tipos es gradual, aunque la física es débil (la energía liberada por mol oscila alrededor de 40 kJ) y la química (600 kJ/mol). La primera es

regida por fuerzas del tipo Van der Waals que actúan bien en ambiente ácido, en los casos en que la superficie se encuentra limpia. Y la adsorción química se observa mejor en medios débilmente ácidos, neutros y básicos.

Se ha desarrollado y utilizado un gran número de inhibidores de corrosión para su aplicación a diversos sistemas en función del medio tratado, el tipo de superficie susceptible de corrosión, el tipo de corrosión encontrada y las condiciones a las que se expone el medio. La selección de un inhibidor de corrosión adecuado es una medida excepcionalmente rentable y que ahorra materiales en diversas industrias. Existen diversos tipos de inhibidores como se muestra en la Fig. 1.12, donde la selección también puede variar de su clasificación [17, 18].

Los problemas de la corrosión son frecuentes en la industria química, petrolífera, medica, de construcción, entre otros. Los inhibidores de corrosión son ampliamente utilizados en el control y prevención de este fenómeno, la mayoría de los compuestos usados para este fin resultan demasiado tóxicos, costosos y dañinos para el medio ambiente y el ser humano. Esta situación ha creado la necesidad de encontrar inhibidores de corrosión que sean ambientalmente amigables y de bajo costo. Los extractos de plantas son biodegradables y representan una fuente renovable de compuestos químicos que poseen un alto potencial como inhibidores [19].



**Fig. 1.12.** Clasificación de los inhibidores de corrosión de acuerdo a su origen. Imagen creada por el autor.

### 1.5.5.1 DE ORIGEN NATURAL (CARACTERÍSTICAS Y GENERALIDADES)

Los inhibidores orgánicos constituyen un atractivo campo de investigación por su utilidad en diversas industrias, como se puede observar en la Tabla 4 donde se muestran reportados las investigaciones de diferentes inhibidores. La mayoría de los inhibidores orgánicos no son tóxicos, son biodegradables y son abundantes en la naturaleza. Hasta el momento, ya se han utilizado extractos a partir de semillas, frutas, hojas, flores, etc. La eficacia del inhibidor depende de la estabilidad de la unión formada, y la molécula del inhibidor debe tener centros capaces de formar enlaces con la superficie del metal por transporte de electrones. La mayoría

de los inhibidores orgánicos se absorben en la superficie del metal desplazando las moléculas de agua de la superficie y formando una barrera compacta. La disponibilidad de pares solitarios y electrones  $\pi$  en las moléculas del inhibidor facilita la transferencia de electrones desde el inhibidor hacia el metal, y forman un enlace covalente coordinado. La eficacia del inhibidor depende de la estabilidad de la unión formada, por lo que depende principalmente del tipo y la naturaleza de las alternativas presentes en la molécula inhibidora [19,20].

**Tabla 4.** Investigaciones reportadas sobre el uso de inhibidores verdes de corrosión utilizadas en diferentes metales.

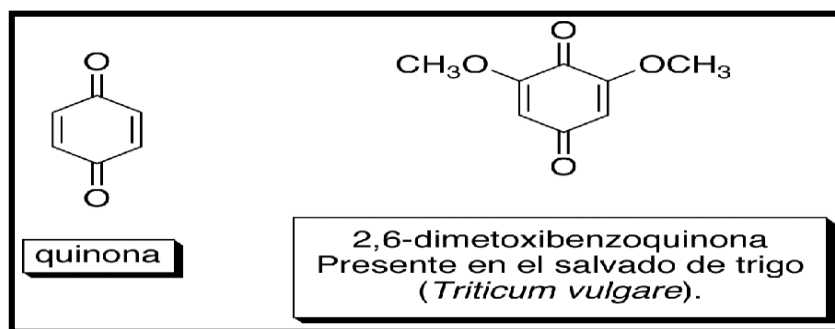
Planta	Metal	Medio	Referencia
<i>Tagetes erecta</i>	Acero dulce	$H_2SO_4$ 0.5 M	Mourya et al., 2014
<i>Silybum marianum</i>	Acero inoxidable 304	HCl 1.0 M	Soltani et al., 2014
<i>Neem</i>	Acero al carbono	HCl 1.0 M	Nahle et al., 2010
<i>Bambusa arundinacea</i>	Hormigón armado	Cloruros	Aspitia et al., 2014
<i>Adenopus breviflorus</i>	Acero dulce	HCl 0.5 M	Adewuyi et al., 2014
<i>Patilla</i>	Acero dulce	HCl y $H_2SO_4$	Odewunmi et al., 2014
<i>Coco</i>	Acero dulce	$H_2SO_4$ 0.5 M	Umoren et al., 2014
<i>Aniba rosaeodora</i>	Acero C38	HCl 1.0 M	Chevalier et al., 2014
<i>Camellia sinensis</i>	Latón	$Na_2SO_4$ 0.1 M	Ramde et al., 2014
<i>Lycium shawii</i>	Acero dulce	HCl 1.0 M	Al-Otaibi et al., 2014
<i>Aloe vera</i>	Acero inoxidable	$H_2SO_4$ 1.0 M	Mehdipour et al., 2014
<i>Mansoa</i>	Zinc	NaCl 3%	Suedile et al., 2014
<i>Albaricoque</i>	Acero al carbono	$H_3PO_4$	Yao et al., 2013
<i>Coriandrum sativum</i>	Aluminio	$H_3PO_4$ 1.0 M	Prabhu y Rao et al., 2013
<i>Neolamarckia cadamba</i>	Acero dulce	HCl 1.0 M	Raja et al., 2013
<i>Euphorbia falcata</i>	Acero al carbono	HCl 1.0 M	El Bribri et al., 2013
<i>Spirulina platensis</i>	Acero al carbono	HCl y $H_2SO_4$ 1.0 M	Kamal y Sethuraman et al., 2012
<i>Spondias mombin L.</i>	Aluminio	$H_2SO_4$ 0.5 M	Obi-Egbedi et al., 2014

**Tabla 5.** Investigaciones reportadas sobre el uso de inhibidores de corrosión utilizados en Mg y aleaciones de Mg.

Aleación	Inhibidores	Solución	Referencias
WE54-AE	Acetato de cerio	0.1 M NaCl	C.A.H. Barrios et al 2013 [21]
Mg	Microalgas Chlorella	0.9% M NaCl, PBS	L. M. Arrieta et al 2022 [22]
AZ91D	HAsc, NaCit, NaTar	Solución fisiológica simulada	A.P. Loperena et al 2021 [23]
EZ33A, AZ31B	líquido iónico prótico salicilato de bis(2-hidroxietil)amonio	1 wt% NaCl	A.Martinez García et al 2017 [24]
AZ91D	$Na_2MoO_4$	Ringer	A.D. Forero López et al 2019 [25]
AZ31	$Na_2SeO_3$	0.1 M NaCl	Z. Feng et al 2019 [26]
AZ31	Vanadato	0.1 M NaCl	Z. Feng et al 2018 [27]
Mg	NaSCN	0.5 wt.% NaCl	S. V. Lamaka et al [28]

## 1.6 QUINONAS Y ÁCIDO GRASOS

Las quinonas (Fig. 1.13) son dicetonas cíclicas, son compuestos presentes en la naturaleza, se forman de la oxidación de compuestos aromáticos para dar la correspondiente dicetona. De acuerdo a su grado de complejidad química se clasifican en benzoquinonas (monocíclicas); naftoquinonas (bicíclicas) y antraquinonas (tricíclicas).



**Fig. 1.13.** Estructura química de la quinona. Tomada de:  
<https://uniquim.iqimica.unam.mx/glossary/quinona/>

La quinona es un constituyente común de moléculas biológicamente relevantes (por ejemplo, la Vitamina K1 es Filoquinona). Otros sirven como aceptor de electrones en cadenas de transporte de electrones como las de los fotosistemas I y II de la Fotosíntesis y la Respiración aeróbica. Las quinonas se encuentran dentro de los principios activos de origen vegetal más utilizados en aplicaciones biomédicas.

**Tabla 6.** Ejemplos de quinonas utilizadas en el área de la biomedicina.

Quinona	Actividad biológica	Origen	Referencias
Barbaloína	Antiinflamatorio Analgésico	Aloe vera	D. K. Patel et al 2012 [30]
Shikonina	Antiinflamatorio Antimicrobiana	Boragináceas	J. Masák et al 2014 [31]
Plumbagina	Antiproliferativa Apoptosis	Plumbago	S. T. Pan et al 2015 [32]
Vitamina K1	Coagulante	Vegetales verdes	M. J. Shearer et al 2012 [33]

Estudios demuestran que las estructuras de algunas moléculas orgánicas presentan propiedades inhibitoras de corrosión. La estructura molecular de las quinonas, que poseen un átomo O con electrones no apareados, enlaces “p” y anillos bencénicos conjugados, sugiere exhibir un efecto protector en los metales contra la corrosión.

En anteriores pruebas realizadas por diferentes autores muestran que las quinonas tienen un efecto inhibitor de la corrosión en medio acuoso neutro y que su efecto protector está relacionado con sus propiedades oxidantes. Existe un estudio realizado para establecer una correlación entre la eficacia inhibitora de la corrosión del acero dulce y las propiedades de estructura electrónica de las quinonas [34].

**Tabla 7.** Investigaciones reportadas sobre quinonas utilizadas como inhibidores de corrosión.

<b>Metal</b>	<b>Inhibidores</b>	<b>Solución</b>	<b>Referencias</b>
Aluminio	p-quinona	Ac. Acético	A. I. Onchukwu et al 1986 [35]
Acero	Bis(di-n-butyltin)-Quinone	Salmuera	V. Barba et al 2007 [36]
Hierro	Sulfur-quinone	Buffer pH=2	Y. Hu et al 2000 [37]
Acero	p-quinona	NaCl	V. Vorobyova et al 2021 [38]
Acero	Aminoanthraquinone	Gasolina blanca	N. Muthukumar et al 2009 [39]
Aluminio	naphthoquinone	NaCl	E. M. Sherif et al 2006 [40]

Los ácidos grasos son los principales constituyentes de los triglicéridos que son los lípidos alimentarios a los que comúnmente denominamos grasa. Las grasas junto con hidratos de carbono y proteínas son los principales compuestos que se incorporan mediante la ingesta de alimentos. La principal fuente de energía proviene de las grasas, de manera que éstas se consideran como el eje de los recursos energéticos en el ser humano.

Los ácidos grasos están formados por largas cadenas de carbonos saturados con hidrógenos y un grupo funcional carboxilo (-COOH) en un extremo, tienen la característica de ser hidrófobos (sustancias que no se disuelven en agua). Existen dos tipos de ácidos grasos: los saturados, que son los que poseen ligaduras sencillas en la cadena de carbonos y los insaturados, que tienen por lo menos una doble ligadura en la molécula y reciben el nombre de monoinsaturados o pueden tener dos o más y se llaman poliinsaturados.

Las grasas que son ricas en ácidos grasos saturados, tienen consistencia sólida o semisólida a temperatura ambiente, algunos ejemplos son la mantequilla y el cebo de res. Los aceites son ricos en ácidos grasos insaturados, son líquidos y generalmente de origen vegetal, los principales son: el oleico, que se encuentra en el aceite de oliva y el linoleico en el aceite de linaza, girasol y soya [41].

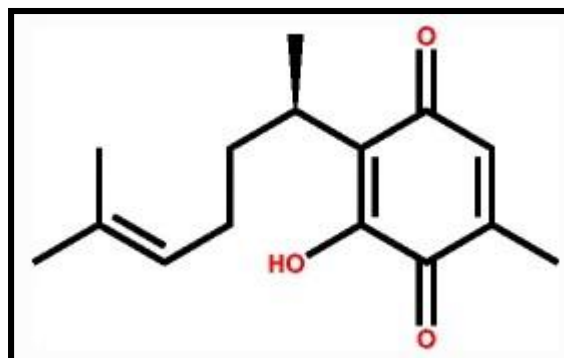
**Tabla 8.** Ejemplos de ácidos grasos saturados e insaturados.

<b>Nombre</b>	<b>Fórmula</b>	<b>Posición de los dobles enlaces</b>	<b>Alimentos que los contienen</b>
Butírico	$C_3H_7COOH$		Mantequilla y leche
Caproico	$C_5H_{11}COOH$		Mantequilla y leche
Caprílico	$C_7H_{15}COOH$		Aceite de coco y leche
Capríco	$C_9H_{19}COOH$		Aceite de palma, coco y leche
Láurico	$C_{11}H_{23}COOH$		Aceite de palma y coco
Mirístico	$C_{13}H_{27}COOH$		Aceite de nuez moscada
Palmítico	$C_{15}H_{31}COOH$		Carne de res y vegetales
Esteárico	$C_{17}H_{35}COOH$		Carne de res y vegetales
Araquídico	$C_{19}H_{39}COOH$		Aceite de cacahuete
Palmitoleico	$C_{15}H_{29}COOH$	$\Delta 9$	Mantequilla y aceites de pescado
Oleico	$C_{17}H_{33}COOH$	$\Delta 9$	Aceite de oliva
Linoleico	$C_{17}H_{31}COOH$	$\Delta 9, 12$	Aceite de linaza, girasol, y soya

Linolénico	$C_{17}H_{29}COOH$	$\Delta 9, 12$	Aceite de linaza y soya
Araquidónico	$C_{19}H_{31}COOH$	$\Delta 5, 8, 11, 14$	Lecitina y aceites de pescado

## 1.7 PEREZONA Y ÁCIDO LINOLEICO

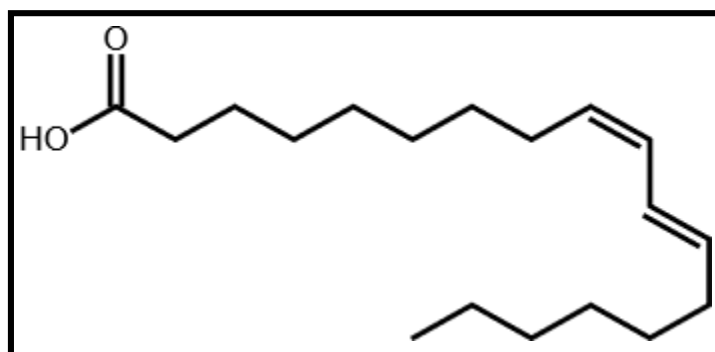
La perezona, también conocida como ácido pipitzahoico (Fig. 1.14), es un compuesto que estructuralmente tiene dos átomos de oxígeno pertenecientes al grupo quinona y un tercero perteneciente al grupo fenol. La perezona cristaliza en capas anaranjadas y se utiliza como antihelmíntico, en laxantes, para duchas intestinales y en tratamientos de hemorroides.



**Fig. 1.14.** Estructura química de la perezona. Tomada de: Boletín del Instituto de Química UNAM; La estructura de la perezona.

La presencia de oxígeno en la estructura molecular de la perezona proporciona sitios activos para la adsorción a superficies metálicas. Por esta razón, la perezona es una buena propuesta como inhibidor de la corrosión [42].

El ácido linoleico (Fig. 1.15) y a sus derivados que se les conoce como ácidos grasos omega 6 se encuentran en diversos aceites vegetales, tales como el de girasol o el de soja, en los huevos y en las aves de corral. De la misma forma que la perezona la presencia del oxígeno y los pares libres es buen candidato como inhibidor de la corrosión; además de que se ha encontrado algunos atributos benéficos, ya que es antiinflamatorio, favorece la mineralización ósea, anticancerígeno, entre otros [43].



**Fig. 1.15.** Estructura química del ácido linoleico. Tomada de: <https://uniquim.iquimica.unam.mx/compuesto-item/acido-linoleico-0002/>

## 1.8 MÉTODOS DE EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS E INHIBIDORES DE CORROSIÓN

Los recubrimientos pueden definirse como mezcla heterogénea de componentes, que después de aplicados sobre la superficie a proteger, se seca formando una película continua sobre el sustrato.

### Recubrimientos de protección

- Recubrimientos de sacrificio: son ricos en zinc y actúan como ánodos para proteger las superficies del acero.
- Recubrimientos de barrera: su función es evitar que la superficie metálica entre en contacto con humedad.
- Recubrimientos inhibidores: Crean una barrera física que a su vez reacciona con el medio para disminuir el ataque al metal, entre estos se puede citar los primeros que actúan como barreras y emplea pigmentos (plomo rojo y fosfato de zinc) para causar el efecto inhibidor.

Para la evaluación de la modificación de la superficie con el agregado de un recubrimiento o un inhibidor se realizan ensayos electroquímicos.

Una técnica recurrentemente utilizada para estudiar el comportamiento anticorrosivo, permite ver procesos con tiempo de estabilización cortos que no pueden apreciar en otras técnicas, es la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Esta técnica se utiliza para determinar la impedancia de un sistema en función de la frecuencia de un potencial variable.

El análisis de los resultados de EIS se basa en modelos con circuitos eléctricos equivalentes, siendo las representaciones gráficas más recurrentes de sus resultados los gráficos de Nyquist. EIS muestra más información, por ejemplo, el mecanismo y las diferentes resistencias del sistema. La ventaja de (EIS) sobre otras técnicas electroquímicas es que esta obtiene una visión más completa de todo el proceso de deterioro del recubrimiento, así como sus mecanismos.

### 1.8.1 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

Existen varios métodos para los estudios realizados a la corrosión, aunque en la mayoría es necesario aplicarles una estímulo de corriente, en el caso de la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) la señal es en corriente alterna (CA), esta técnica de impedancia mide la capacidad de resistir un flujo de corriente eléctrica en un sistema o circuito en un medio acuoso cuando se le aplica la corriente a un metal (electrodo conductor); así la impedancia electroquímica la relación entre una diferencia de potencial y el flujo de electrones. Este método permite evaluar los mecanismos de corrosión, así como la cinética de reacción que ocurren en la interfaz metálica, donde de forma general mayormente se aplica una señal en potencial y se mide la respuesta en corriente, aunque se puede hacer de forma inversa, obteniendo lo que se conoce como espectro de impedancias [44].

EIS proporciona información sobre las propiedades electroquímicas de los materiales, el espectro de impedancia se analiza con circuitos eléctricos, esto mediante la simulación del comportamiento del sistema mediante un modelo de circuito idealizado. En estos circuitos se pueden encontrar componentes eléctricos tales como resistencias (R), capacitancias (C), e



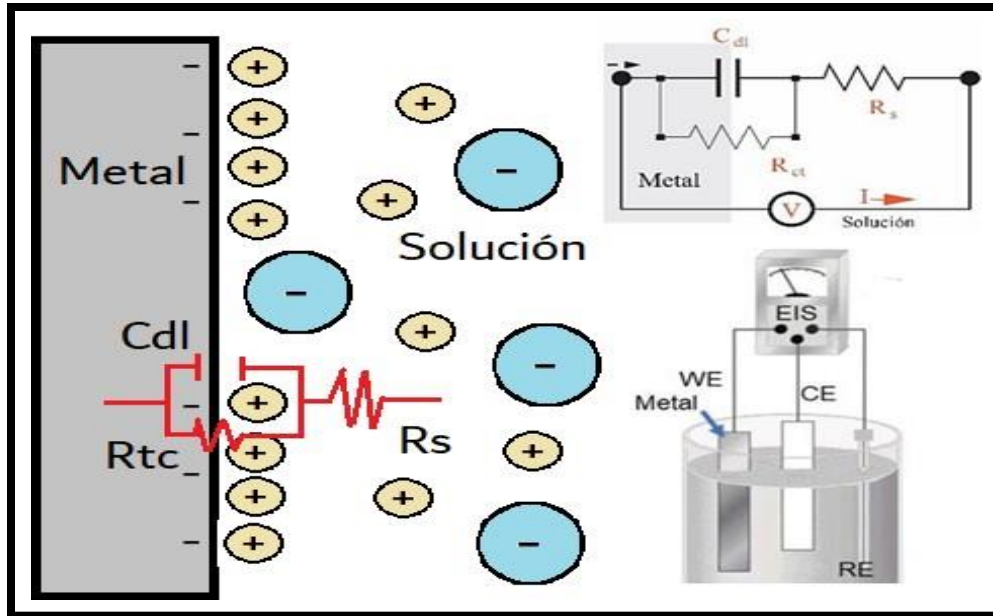
inductancias (L), etc.; la combinación de estos componentes representa el proceso físico electroquímico del sistema de estudio que ocurre en su interfaz, de tal forma que reproduzcan el espectro de impedancias.

Las aplicaciones para la técnica EIS están enfocadas a los recubrimientos, la técnica se utiliza para: la evaluación de la integridad de los recubrimientos, en la detección de defectos que puedan comprometer la protección de sustrato, en la cinética de corrosión, en la evaluación de la adhesión, si existe un desprendimiento, en la química misma del recubrimiento, en la evaluación de las propiedades de las películas de óxido que se puedan formar y hasta en la detección de un cambio superficial causado por la adsorción de iones. Todo esto siendo posible por la sensibilidad de la técnica que permite medir señales muy pequeñas.

En química, las moléculas son las unidades básicas que participan en los procesos químicos y electroquímicos. En las moléculas sus propiedades las determina su composición, su geometría molecular y las fuerzas intermoleculares, los enlaces y distancia entre sus átomos,

En el caso de la técnica las moléculas pueden ser evaluadas mediante la aplicación de pequeñas señales de voltaje de corriente alterna de baja amplitud en relación con la frecuencia, sin provocar alteraciones en sus propiedades. Estas moléculas pueden ser iones, especies químicas disueltas o adsorbidas en la superficie del electrodo, o compuestos presentes en los recubrimientos o capas protectoras. La interacción de las moléculas con la superficie del electrodo y el electrolito, así como los cambios en su comportamiento en respuesta a los estímulos eléctricos, proporcionan información sobre los procesos electroquímicos que tienen lugar en la interfaz. Esto incluye la transferencia de carga, reacciones químicas, adsorción y desorción de especies, formación de capas pasivas, entre otros fenómenos.

La interfaz que se forma en la interacción del electrodo y el electrolito comúnmente se le denomina doble capa donde permite la transferencia de carga de iones, la conducción y el flujo de electrones que se rige por la energía libre de las reacciones químicas que ocurren, y como se muestra en el modelo de la Fig. 1.16, en la doble capa es donde se encuentra la representación física del circuito eléctrico, donde  $R_s$  es la resistencia de la solución,  $R_{tc}$  es la resistencia de transferencia de carga,  $C_{dl}$  es la capacitancia de la doble capa.



**Fig. 1.16.** Simulación esquemática de la interfaz electroquímica metal/electrolito (doble capa eléctrica) y su modelo de circuito eléctrico equivalente representativo. Imagen creada por el autor.

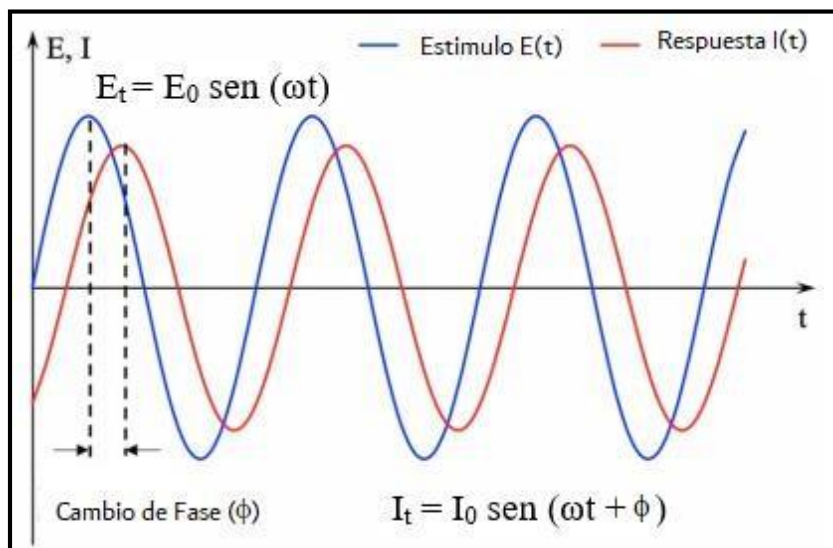
Las propiedades eléctricas de la doble capa electroquímica pueden ser cuantificadas mediante la utilización de un circuito eléctrico equivalente. En este modelo, la doble capa se asocia a un capacitor puro (Cdl) que representa la acumulación de carga de iones en la interfaz, mientras que el flujo de iones a través de la superficie metálica se representa como una resistencia de corriente (Rtc), siguiendo la ley de Ohm. La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica que permite separar la respuesta del sistema en términos de diferentes componentes, tales como la resistencia de transferencia de carga de electrones, la capacitancia de la doble capa, la resistencia de la solución, la inductancia y otros parámetros. Esta separación posibilita el estudio y la caracterización de múltiples procesos electroquímicos que ocurren a diferentes velocidades de reacción.

La técnica EIS es muy similar a las técnicas de corriente continua (CC) en el modo potenciostático como la resistencia de polarización lineal, en el caso de la medición de la resistencia en corriente alterna el parámetro se le conoce como impedancia (Z), diferenciado como se muestra en la ecuación 2.

$$R = \frac{V}{I} (DC) ; Z = \frac{E}{I} (AC) \quad (2)$$

donde R es la resistencia ( $\Omega$ ), V es el voltaje (voltios) e I es la corriente (amperios) para corriente continua y E es el potencial (voltios) y Z es la impedancia ( $\Omega$ ) para corriente alterna. En la comprensión de la teoría que apoya la técnica EIS, se describen 2 ondas periódicas a partir de vectores giratorios o fasores; uno siendo el voltaje (E) y el otro relacionado a la corriente (I). Estas ondas se comportan como se muestra en la Fig. 1.17, en la que ambas señales oscilan a la misma frecuencia e intensidad, porque una onda provoca la otra. Además, existe un fenómeno crucial conocido como cambio de ángulo de fase ( $\phi$ ), que representa la

diferencia en el tiempo de respuesta entre las dos señales. Este cambio de ángulo de fase puede variar desde 0 hasta 90 grados.



**Fig. 1.17.** Respuesta de forma de onda sinusoidal en un sistema lineal que muestra el ángulo de cambio de fase que se utiliza para describir las reacciones electroquímicas en las interfaces. Tomada de: <https://www.lifeder.com/reactancia-inductiva/>

La señal de entrada en una perturbación sinusoidal puede ser en potencial (E), y medición de la respuesta recibida sería en corriente (I) en un cierto dominio de la frecuencia. La señal de excitación en función del tiempo t se representa como sigue:

$$E_t = E_0 \text{sen}(\omega t) \quad (3)$$

donde  $E_t$  es el potencial en el tiempo t,  $E_0$  es la amplitud máxima de la señal y  $\omega$  es la frecuencia angular (expresada en términos de radianes/segundo), misma que se relaciona con la frecuencia:

$$\omega = 2\pi f \quad (4)$$

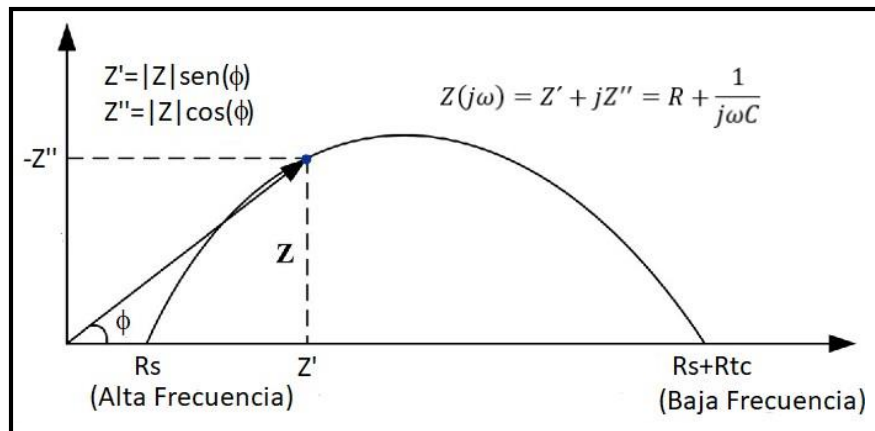
De misma forma en la respuesta sinusoidal en corriente, de la misma frecuencia que en el caso del potencial, con la diferencia que tiene una amplitud y fase de diferente.  $I_t$ , es la respuesta instantánea en la amplitud máxima,  $\phi$  es el ángulo de fase desplazado,  $I_0$  es su amplitud máxima de corriente como se describe en la ecuación:

$$I_t = I_0 \text{sen}(\omega t + \phi) \quad (5)$$

partiendo de la ecuación 2 la impedancia, teniendo en cuenta los parámetros eléctricos de I y E en función de la frecuencia angular en el dominio del tiempo, así como el ángulo de fase desplazada, se reorganiza la ecuación con los datos de las ecuaciones 3 y 5, calculando la impedancia de la siguiente manera:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \text{sen}(wt)}{I_0 \text{sen}(wt+\phi)} = Z \frac{\text{sen}(wt)}{\text{sen}(wt+\phi)} \quad (6)$$

entonces, la impedancia ( $Z_0$ ) se define como la relación del voltaje aplicado ( $E$ ) dividido por la corriente ( $I$ ) y representa una oposición al flujo de electrones o corriente en un circuito de CA debido a la presencia de resistencias, capacitores e inductores, estos contribuyen en gran medida a la impedancia; uno está relacionado con el componente real ( $Z'$ ) y el otro con el componente imaginario ( $Z''$ ). Debido a esta suposición,  $Z_0$  puede expresarse en su notación compleja incorporando el número complejo  $j = \sqrt{-1}$ , donde en la Fig. 1.18 muestra la representación compleja de la impedancia como concepto vectorial,  $Z_\omega = Z' + Z''$  y su ángulo de fase,  $\tan(\phi) = Z''/Z'$ .



**Fig. 1.18.** Representación vectorial de la impedancia como número complejo; X capacitiva /reactancia, R resistencia,  $Z'$  componente real y  $Z''$  parte imaginaria de la impedancia.

Tomada de: <https://www.hioki.com/us-es/learning/electricity/nyquist.html>

Usando la relación de Euler, la expresión de la impedancia se traduce en una función compleja como [45]:

$$E_t = E_0 \exp(j\omega t), I_t = I_0 \exp(j\omega t - \phi) \quad (7)$$

considerando la relación entre el potencial y la amplitud de la corriente, resulta el total de la impedancia como un número complejo, como sigue:

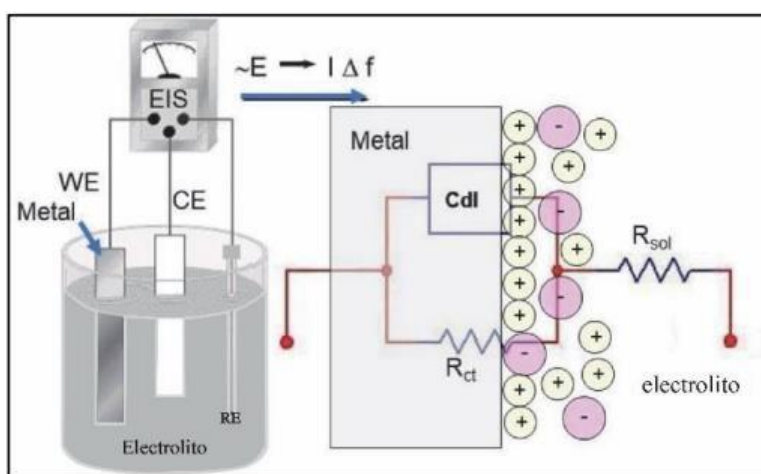
$$Z(\omega) = E/I = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0(\cos \phi + j \sin \phi) \quad (8)$$

Una vez se obtienen los datos experimentales de la técnica se tiene una serie de potencial y corriente con respecto al tiempo, que corresponden a la impedancia en cada una de las frecuencias dadas. En una de las representaciones de los datos de EIS es por los llamados Espectros de Impedancia conocidos como Diagramas de Nyquist, muestran la impedancia real contra su parte imaginaria; y de forma complementaria también se obtienen los diagramas de Bode, que es la representación gráfica del módulo de la impedancia y su ángulo de fase, en función del dominio de la frecuencia.

En un contexto experimental, al seleccionar el análisis EIS para estudiar el comportamiento de la corrosión en un sistema, se debe considerar varios parámetros eléctricos. Estos parámetros incluyen la constante dieléctrica, la permitividad, la conductividad, la resistividad y la capacidad de carga. Estos parámetros son fundamentales

para interpretar y deducir el comportamiento de la corrosión, así como su mecanismo de reacción, mediante la modelización de los datos EIS en un circuito eléctrico de tipo RC.

Durante el análisis, se emplea una señal sinusoidal de baja amplitud en función de la frecuencia para perturbar el equilibrio de la solución en presencia de un contraelectrodo polarizable (CE) y un electrodo de referencia (RE). La interpretación de los datos EIS mediante el circuito RC permite obtener información valiosa sobre el proceso de corrosión y su evolución. Un circuito RC en electroquímica es un modelo eléctrico utilizado para representar el comportamiento de sistemas electroquímicos en los que intervienen elementos resistivos (R) y capacitivos (C). La combinación de estos elementos pasivos proporciona un circuito eléctrico equivalente simple (EEC) para un metal en corrosión uniforme. La contribución experimental de cada parámetro mencionado anteriormente es como la que se muestra en la Fig. 1.19.



**Fig. 1.19.** Representación de una celda de corrosión y su circuito eléctrico equivalente (EEC), WE es el electrodo de trabajo, CE es el contraelectrodo y RE es el electrodo de referencia. Tomada de: Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): A Review Study of Basic Aspects of the Corrosion Mechanism Applied to Steels.

Los diagramas de Nyquist no exhiben semicírculos perfectos, ya que su forma circular ideal se ve afectada por la dispersión de frecuencia de la impedancia interfacial. Esta desviación se atribuye comúnmente a la falta de homogeneidad en la superficie del metal, que puede deberse a la rugosidad superficial o a fenómenos interfaciales; estas características son típicas en electrodos de metal sólido.

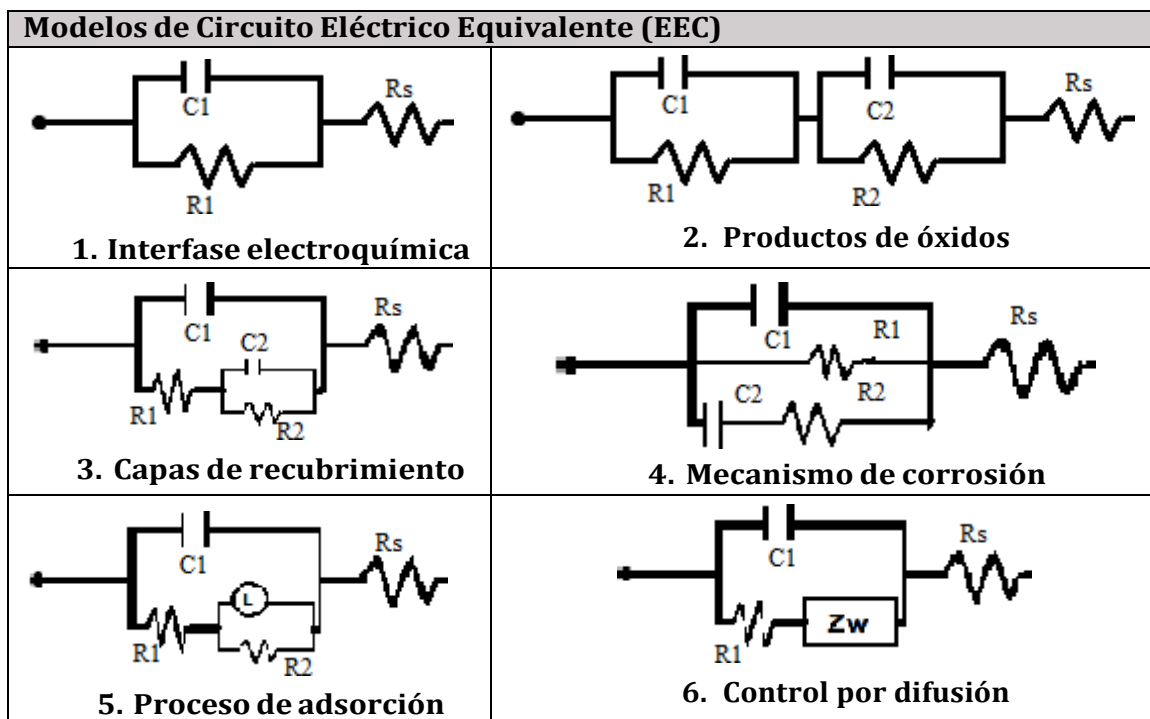
El enfoque más simple requiere que la función de transferencia teórica  $Z(\omega)$  esté representada por una combinación en paralelo de una resistencia  $R_{tc}$  y una capacitancia  $C$ , ambas en serie con otra resistencia de la solución  $R_s$  como se muestra en la ecuación 9.

$$Z(\omega) = R_s + \frac{1}{\frac{1}{R_{tc}} + i\omega C} \quad (9)$$

donde es la frecuencia en rad/s,  $\omega = 2\pi f$  y  $f$  es la frecuencia en Hz. En general para tener un mejor análisis en los diagramas de Nyquist ya que estos tienen una depresión que se le

atribuye a fenómenos tales como: rugosidad superficial, porosidad o diseño de celda no adecuado; se suele utilizar elementos de fase constante (CPE) donde representan una expresión matemática de varios elementos eléctricos.

Para ayudar a comprender y describir los espectros EIS en un experimento, se diseñaron para simular e interpretar los procesos electroquímicos, diferentes modelos EEC como se muestra en la Fig. 1.20 [46].



**Fig. 1.20.** Modelos EEC utilizados para describir los procesos electroquímicos más estudiados por EIS. 1. Interfase electroquímica (transferencia de electrones), 2 y 3 productos de óxido y recubrimientos, 4. mecanismo de corrosión, 5. adsorción y 6. procesos de difusión de iones. Imagen creada por el autor.

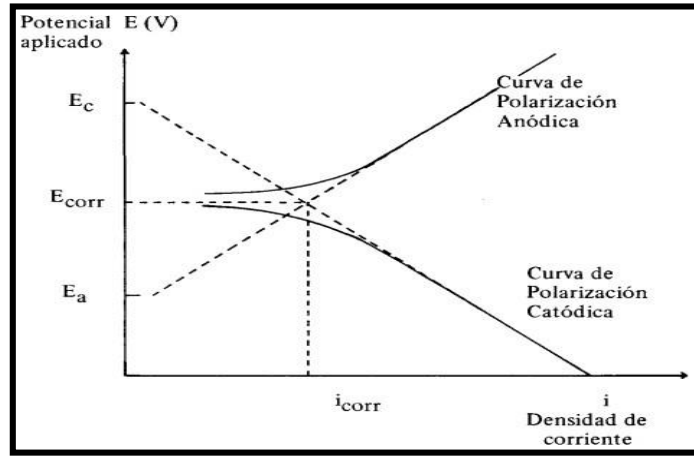
## 1.8.2 CURVAS DE POLARIZACIÓN

Los métodos electroquímicos en los estudios de corrosión, se basan en la medición del  $i_{corr}$ . Sin embargo, la equivalencia de corriente entre las semirreacciones de reducción y oxidación en el potencial mixto,  $E_{corr}$  o impide la medida directa del  $i_{corr}$ , pues instrumentalmente no se mide corriente alguna al compensarse externamente las intensidades de distinto signo [47].

Para obtener información que permita estimar la intensidad de corrosión, es preciso imponer una alteración del sistema que rompa la mencionada equivalencia. Esto se logra por intermedio de ensayos de polarización, forzando el desplazamiento del potencial del punto de equivalencia, de manera que instrumentalmente pueda medirse una corriente total:

$$i_t = i_a + i_c \text{ siendo } i_a \text{ y } i_c > 0 \quad (10)$$

Las curvas que se obtienen, reflejan la relación entre el potencial impuesto y la densidad de corriente, y se conocen como Curvas de Polarización del sistema (Fig. 1.21).



**Fig. 1.21.** Curvas de Polarización. Principios de las técnicas electroquímicas en estudios de procesos de corrosión.

La Fig. 1.21 muestra una porción de las curvas que se obtienen al imponer un potencial diferente al  $E_{\text{corr}}$ . Nótese que mientras más próximo sea el valor de  $E$  al  $E_{\text{corr}}$ , el valor de  $i$  tiende a cero, puesto que en dicho punto  $i_a = i_c = i_{\text{corr}}$  y por tanto  $i_t = i_a + i_c = 0$ .

En teoría, la variación potencial-densidad de corriente en las curvas anódicas y catódicas debería ser lineal, intersectándose en el punto definido por el  $E_{\text{corr}}/i_{\text{corr}}$ . Sin embargo, hay desviaciones de la linealidad en las proximidades del  $E_{\text{corr}}$ . No obstante, las curvas anódicas y catódicas poseen regiones en las que se cumple una proporción lineal entre el potencial y el logaritmo de la densidad de corriente, zonas denominadas regiones de Tafel, y que se ajustan a la expresión siguiente:

$$\eta = a + b \log(i) \quad (11)$$

donde  $a$  y  $b$  son constantes,  $i$  = densidad de corriente,  $\eta$  = polarización (diferencia entre potencial aplicado y el  $E_{\text{corr}}$ ).

Extrapolando los segmentos lineales de las curvas anódicas y/o catódicas, e intersectándolas al  $E_{\text{corr}}$ , se puede determinar el valor de  $i_{\text{corr}}$  para un metal en un medio agresivo determinado. Todos los métodos electroquímicos de estudio de la corrosión se basan en ensayos de polarización. Existen dos procedimientos para la medición del  $i_{\text{corr}}$  mediante la extrapolación de las regiones de Tafel: el método potencioestático, que consiste en imponer al sistema un potencial determinado y registrar la lectura de corriente respectiva, y el galvanostático, que consiste en aplicar una determinada intensidad de corriente y registrar el potencial respectivo.

Una vez que se determina la corriente de corrosión, la densidad de corrosión se puede calcular determinando el área superficial. Usando las leyes de Faraday, se puede determinar una velocidad de corrosión en términos de pérdida de metal por unidad de tiempo.

Sin embargo, los datos de polarización pueden ser más útiles que simplemente estimar las tasas de corrosión. El grado de polarización puede ayudar a predecir el tipo y la gravedad de la corrosión. A medida que aumenta la polarización, disminuye la corrosión. La polarización puede ser preferible a las reacciones catódicas o anódicas. Comprender la influencia de los cambios ambientales en la polarización puede ofrecer información sobre el control de la corrosión.

Un grado de polarización es una medida de cómo las velocidades de las reacciones anódicas y catódicas están influenciadas por diversos procesos ambientales (concentraciones de oxígeno disuelto, cationes, aniones, pH, temperatura, agitación en solución) y factores superficiales (reacciones electroquímicas, adsorción, formación de películas). Los primeros definen la polarización de la concentración y este último define la polarización de activación [48].

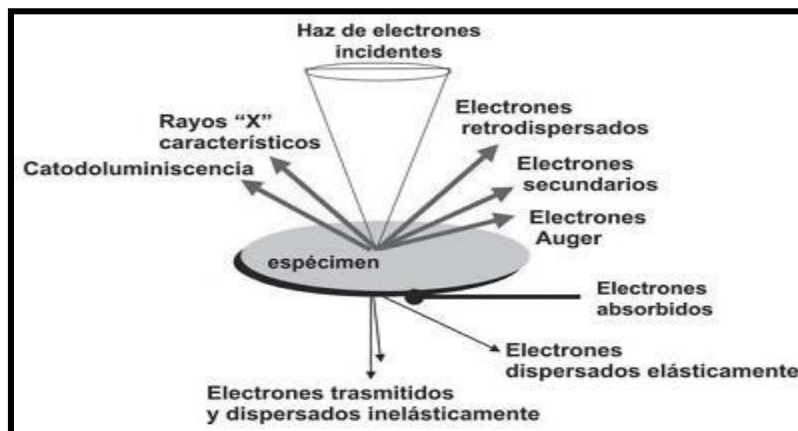
## 1.9 CARACTERIZACIÓN DE SUPERFICIES METÁLICAS

### 1.9.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Aprovecha las propiedades de la incidencia de un haz de electrones en la muestra, de tal manera que permite caracterizar la morfología de la superficie, la estructura, grado de cristalinidad, defectos, degradación y textura de materiales orgánicos e inorgánicos en zonas microscópicas, obteniendo imágenes topográficas con una gran profundidad de campo.

El Microscopio Electrónico de Barrido convencional (MEB) es un instrumento cuyo funcionamiento se basa en el barrido de la superficie de un espécimen, por medio de un haz de electrones cuyo diámetro es disminuido (entre 4 nm y 200 nm), por lentes electromagnéticas formadas por el paso de corriente a través de solenoides (bobinas).

Después de que el haz de electrones interacciona con la muestra, se generan varios tipos de señales (Fig. 1.22), las cuales son colectadas por un detector específico para cada una de ellas. Finalmente, se produce una imagen en el monitor de TV que puede ser almacenada en una placa fotográfica o digitalmente. Se puede considerar que el instrumento SEM se compone de tres secciones principales: la columna de electrones, la cámara de muestras y los controles informáticos/electrónicos. La pistola, la columna y la cámara de muestras se mantienen al vacío para permitir la generación y el avance del haz de electrones [49].





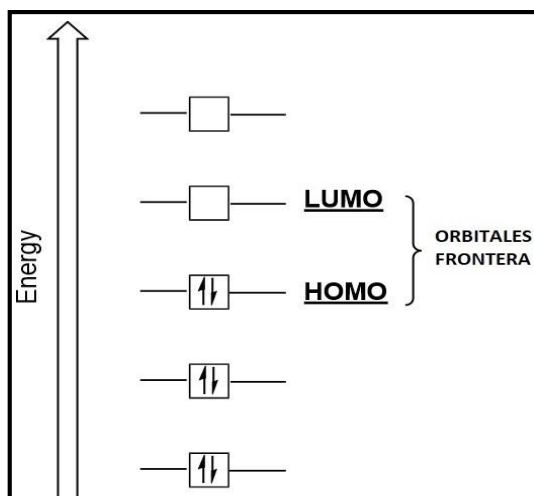
**Fig. 1.22.** Interacción de los electrones del haz primario con el espécimen, unos generan varios tipos de señales (electrones secundarios, retrodispersados, Auger, rayos X, catodoluminiscencia, etc); mientras que otros electrones son absorbidos, transmitidos y difractados. Tomada de: Principios de Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X característicos.

### 1.9.2 ORBITALES MOLECULARES DE FRONTERAS

Los orbitales frontera son los denominados HOMO y LUMO (Fig. 1.23). El orbital molecular de más energía ocupado con electrones es el HOMO (highest occupied molecular orbital). El siguiente orbital molecular en energía estará desocupado, se refiere como LUMO (lowest unoccupied molecular orbital). Al conjunto de los orbitales HOMO y LUMO se les denomina orbitales frontera, porque están al borde de los orbitales reales, ocupados, y los imaginarios, desocupados.

Estos orbitales moleculares tienen especial importancia en la química de las sustancias, ya que son lo que están involucrados en el tránsito de electrones que suele venir asociado a los procesos químicos; desarrollan un papel decisivo en las propiedades eléctricas de los sistemas moleculares y sus reactividades. El HOMO representa la habilidad para donar electrones y el LUMO la capacidad de aceptar electrones.

A partir de las energías de los orbitales HOMO y se pueden determinar propiedades como potencial químico, electronegatividad, dureza y suavidad que describen la reactividad global de la molécula.



**Fig 1.23.** Representación de orbitales moleculares de frontera. Tomada de: <https://www.liceoagb.es/quimiorq/covalente32.html>

Existe una relación entre los parámetros en Química Cuántica y la eficiencia de los inhibidores usando la teoría de orbitales moleculares de Huckel (HMO); muchos autores han tratado de relacionar los diversos parámetros obtenidos como HOMO, LUMO, geometría molecular, energía molecular y de ionización, etc., empleando diversas teorías de cálculo cuántico, para predecir y explicar el comportamiento de las moléculas frente a medios corrosivos [50].

Estudios sobre la absorción de las moléculas sobre superficies metálicas, han proporcionado resultados los cuales han dado orientación teórica para el diseño molecular de inhibidores. Por otra parte, en la mecánica molecular se han adoptado las propiedades geométricas del inhibidor, para el auto-ensamblado de una capa monomolecular en la superficie de metal, como longitud de la cadena, el ángulo de incidencia, el espesor de la monocapa, etc [51].

Se ha encontrado una buena relación entre la energía HOMO,  $E_{HOMO}$ , y la resistencia a la corrosión, que a menudo se asocia con el potencial de sensibilidad a los electrones de la molécula. Es bien sabido que la adsorción del inhibidor en la superficie del metal puede basarse en la interacción donante aceptable entre los electrones del heteroátomo y/o los electrones  $\pi$  y los orbitales vacantes de los átomos de la superficie del metal. Es probable que un valor alto de  $E_{HOMO}$  indique la tendencia de la molécula a donar electrones a los orbitales vacantes de las moléculasceptoras, mientras que la energía de la órbita vacía inferior muestra la capacidad aceptora de electrones de la(s) molécula(s) [52].

La interacción de los inhibidores de la corrosión orgánicos con la superficie del metal está influenciada por su capacidad de donación de electrones, conocida como el potencial de ionización (I.P.), y su capacidad de aceptación de electrones correspondería a la afinidad electrónica (E.A.). Estas propiedades están relacionadas con los orbitales HOMO y LUMO, siendo HOMO el donador de electrones y LUMO el aceptor. El teorema de Koopmans establece que el valor negativo de HOMO corresponde al (I.P.) [53]:

$$I. P = -E_{HOMO} \quad (12)$$

De manera similar, el valor negativo de LUMO corresponde a la afinidad electrónica (E.A.) y se da a continuación

$$E. A. = -E_{LUMO} \quad (13)$$

### 1.9.3 ELECTRONEGATIVIDAD

La relación entre el potencial químico ( $\mu$ ) y la electronegatividad implica que la densidad electrónica del sistema puede cambiar, permitiendo que los electrones se desplacen desde una región de mayor electronegatividad o potencial a una de menor electronegatividad o potencial.

De acuerdo a Mulliken, una forma de medir la capacidad de un átomo para atraer electrones es mediante la media aritmética de su primera energía de ionización y su afinidad electrónica [54]. Si  $-E_{HOMO} \approx IP$  y  $-E_{LUMO} \approx EA$ , entonces el valor medio de las energías HOMO y LUMO está relacionado con la electronegatividad ( $\chi$ ), definida:

$$\chi = \frac{(IP + EA)}{2} \quad (14)$$

### 1.9.4 DUREZA Y SUAVIDAD

La evaluación de la selectividad molecular y la reactividad se facilita mediante el análisis de propiedades como la dureza total ( $\eta$ ) y la suavidad. La relación entre las propiedades

químicas cuánticas y la inhibición de la corrosión se puede explicar mediante la teoría de ácidos y bases de Lewis y la teoría de ácidos y bases duros y blandos de Pearson [55].

La dureza ( $\eta$ ) de una molécula está determinada por la diferencia entre los niveles energéticos del HOMO y LUMO. En términos generales, cuanto mayor es esta brecha energética, más dura se considera la molécula. Esto se debe a que una mayor brecha energética indica una mayor resistencia de la molécula a cambios en su distribución electrónica o a su polarización. La suavidad ( $s$ ) puede medir el grado de reactividad química de la molécula y es el recíproco de la dureza.

$$\eta = \frac{(ELUMO - EHOMO)}{2} \quad (15)$$

$$S = \frac{1}{\eta} \quad (16)$$

### 1.9.5 ÍNDICE DE ELECTROFILIA

Los índices de reactividad global y local definidos dentro de DFT conceptual han mostrado ser herramientas poderosas en el estudio del carácter polar de variadas reacciones químicas. En este contexto, el índice de electrofilia permite apropiadamente clasificar la electrofilia de una serie de reactivos corrientemente empleados en reacciones químicas.

La electrofilia global ( $\omega$ ), introducida por Parr, se utiliza para medir la estabilización de la energía cuando el sistema adquiere carga electrónica adicional ( $\Delta N$ ) proveniente de los alrededores. Se calcula en función a la aproximación de Koopmans, como:

$$\omega = \frac{\chi^2}{2\eta} \approx \frac{(ELUMO + EHOMO)^2}{2(ELUMO - EHOMO)} \quad (17)$$

El índice de electrofilia,  $\omega$ , abarca ambos la tendencia del electrófilo a adquirir una carga electrónica adicional controlado por  $\chi^2$  y la resistencia del sistema a intercambiar carga electrónica con los alrededores descrito por  $\eta$ . Un buen electrófilo en ese sentido se caracteriza por un alto valor de  $\chi$  y bajo valor de  $\eta$  [56].

### 1.9.6 FRACCIÓN DE ELECTRONES TRANSFERIDOS

La interacción entre el inhibidor y el metal desencadena un flujo de electrones desde la molécula con menor electronegatividad hacia el metal con mayor electronegatividad, lo que provoca una transferencia de electrones hasta que se iguala el potencial químico. La cantidad de electrones transferidos se expresa como fracción ( $\Delta N$ ) [57].

$$\Delta N = \frac{(\chi_{inh} + \chi_{met})}{2(\eta_{inh} + \eta_{met})} \quad (18)$$

donde  $\chi_{inh}$  y  $\chi_{met}$  e indican la electronegatividad absoluta de la molécula inhibidora y del metal. Mientras que,  $\eta_{inh}$  y  $\eta_{met}$  denotan la dureza absoluta de la molécula inhibidora y el metal.

Por lo general,  $\Delta N$  exhibe la eficiencia de inhibición generada a partir de los electrones transferidos, es decir, de la molécula inhibidora al átomo metálico, si el valor de  $\Delta N$  es inferior a 3.6, la eficiencia de inhibición de las moléculas inhibidoras aumenta con la capacidad de liberación de electrones en la superficie metálica [58].

The background features a large, stylized number '2' in a vibrant blue color, set against a white background. The number has a textured, watercolor-like appearance with some darker blue and white speckles. The text is centered over the number.

# Capítulo 2

## Desarrollo

### Experimental

## 2. Desarrollo Experimental

### 2.1 Preparación de la superficie de magnesio.

La Tabla 9 muestra la composición química nominal de la aleación AS21 [59]. El área de exposición de las muestras utilizadas experimentalmente fue de  $0.5 \text{ cm}^2$ . A continuación, se lija la superficie con papeles abrasivos de carburo de silicio con tamaños de grano de 200, 320, 480, 600, 900 y 1200. Con alúmina  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como abrasivo de  $0.1 \mu\text{m}$ . Finalmente, se realizará un desengrase con alcohol etílico al 98% en un baño de ultrasonidos Cristófoli Ultron 2 durante 30 min.

**Table 9.** Composición química nominal de la aleación AS21

Al	Si	Zn	Mn	Fe	Cu	Be
2.20	0.98	<0.01	0.16	<0.01	<0.001	<0.001

### 2.2 Impregnación de hidrotalcita Mg/Al con perezona y ácido linoleico como inhibidor de la corrosión

En primer lugar, se sintetizó el gel Hidrotalcita (HT) Mg/Al utilizado previamente por Sato y Reichle. A continuación, se preparó el inhibidor de perezona y/o ácido linoleico en alcohol etílico con 0.01M. Posteriormente, se realizan diluciones (10, 20, 50 y 100 ppm), que se añadieron a 40 ml del gel obtenido de HT Mg/Al y se agitaron durante 24 horas a temperatura ambiente.

Finalmente, una vez lista la impregnación de la superficie AS21 según el punto 2.1, se sumergió en HT a diferentes concentraciones y se secó en mufla a temperatura de  $77 \pm 3^\circ\text{C}$ .

### 2.3 Evaluación electroquímica

Antes de la prueba de impedancia electroquímica, se medirá el potencial de circuito abierto (PCA) durante 1800 segundos para asegurar que se alcanzó el estado estacionario. A continuación, se evaluará el inhibidor de perezona con concentraciones de 0 a 100 ppm en solución de Hank ( $\text{pH} = 7.6$ ) utilizando un aparato de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) Gill-AC. Una amplitud de  $\pm 10 \text{ mV}$  en un intervalo de frecuencia (100 kHz a 0.1 Hz) utilizando una célula típica de tres electrodos, compuesta por un electrodo de trabajo de magnesio AS21, un electrodo de referencia saturado de Ag/AgCl y un contraelectrodo de grafito. El área de estudio expuesta fue de  $0.5 \text{ cm}^2$ .

### 2.4 Detalles computacionales

El mecanismo de adsorción y las interacciones inhibidor de la corrosión-superficie se analizaron en el marco de la teoría del funcional de la densidad (DFT) corregida por dispersión. Se implementó el funcional de aproximación de gradiente generalizado (GGA) BPW91 ya que se ha utilizado con éxito para profundizar en el comportamiento de otros

inhibidores de corrosión orgánicos sobre superficies metálicas. Además, este funcional GGA ha demostrado obtener resultados precisos para grupos de metales, tanto desnudos como interactuando con moléculas orgánicas. Asimismo, se empleó el conjunto de bases de Pople de triple- $\zeta$  valencia polarizada 6-311++G(2d,2p), con funciones difusivas, para todos los átomos para modelar los electrones en los orbitales moleculares. Además, se consideraron las interacciones de dispersión mediante el término de corrección de Grimme "D2.[60] Se utilizó el método teórico completo, en lo sucesivo denominado BPW91-D2/6-311++G(2d,2p), implementado en el software de química cuántica Gaussian 09 rev. D. 01.[61] utilizado en todos los cálculos reportados en este trabajo. Todas las optimizaciones en el presente trabajo se obtuvieron dentro de cálculos sin restricciones de espín y las estructuras mínimas locales consideradas fueron las obtenidas con todas las frecuencias vibracionales reales. De todos los estados mínimos determinados, el mínimo global se obtuvo como aquel con la energía corregida de punto cero (ZPE) más baja.

Las estructuras iniciales para la molécula de perezona se obtuvieron a partir del Simplified Molecular Input Line Entry Specification (SMILES) recuperado de la página web de Pubchem y un tratamiento posterior con la versión 1.8.2 de Balloon [62]. El último es un software de algoritmo genético para la búsqueda conformacional dentro de la mecánica molecular, que implementa el Campo de Fuerza Molecular de Merck llamado "MMFF94"[63]. En este caso, el mejor candidato, según su valor energético más bajo tras veinte generaciones del algoritmo de optimización, fue reoptimizado en el nivel teórico BPW91-D2/6-311++G(2d,2p). La molécula se asumió como neutra y en estados singlete y triplete en todos los cálculos de química cuántica.

Por otro lado, la superficie metálica se estudió asumiendo una aproximación de grupo. Se ha comprobado que con lo anterior se obtienen resultados comparables a los obtenidos con cálculos periódicos computacionalmente más costosos y a las mediciones experimentales. En nuestro caso, se optimizó un grupo de magnesio de diez átomos, Mg<sub>10</sub>, en las estructuras reportadas por [64, 65]. Siendo consistente con la literatura, se obtuvo una estructura con simetría de grupo puntual C<sub>3v</sub> como mínimo energético global [64-67].

Con el fin de profundizar en los niveles electrónicos de los sistemas en estudio, se obtuvieron también las energías e isosuperficies del orbital molecular de mayor ocupación (HOMO) así como del orbital molecular de menor desocupación (LUMO) y el hueco energético (E<sub>gap</sub>). Asimismo, se utilizaron los parámetros globales descritos en la teoría de bases ácidas blandas duras (HSAB) de Pearson [68,69] para racionalizar las interacciones entre la perezona y el grupo de magnesio. Así, la energía de ionización vertical (I) y la afinidad electrónica vertical (A) se calcularon calculando la energía, en las estructuras de estado neutro básico indicadas, de las especies en estudio tras eliminar y añadir un único electrón, respectivamente.

A continuación, se calcularon los parámetros globales de electronegatividad  $\chi = (I + A)/2$ , dureza global  $\eta = (I - A)/2$ , y electrofilicidad  $\omega = \chi^2/2\eta$ . Al igual que en estudios anteriores, se obtuvo la fracción de electrones transferidos desde la molécula inhibidora de la corrosión a la superficie metálica  $\Delta N$ . En el presente trabajo, este parámetro se calculó como  $\Delta N = (\chi_{Mg} - \chi_{Inh})/(2(\eta_{Mg} + \eta_{Inh}))^{-1}$  [68,70]. El  $\chi_{Mg}$  se asume como la electronegatividad

absoluta del magnesio a granel (7,65 eV) [38],  $\eta_{\text{Mg}} = 0$  eV ya que todos los metales se consideran especies blandas [71]. Asimismo,  $\chi_{\text{Inh}}$  y  $\eta_{\text{Inh}}$  son la electronegatividad y la dureza, obtenidas para la molécula de perezona, respectivamente.

Por último, los índices condensados de Fukui se estimaron utilizando cargas orbitales de enlace natural (NBO) [72]. Estos parámetros permiten identificar los sitios más favorecidos para llevar a cabo ataques nucleofílicos y electrofílicos. Además, se realizó la comparación teórico-experimental en términos de energías libres de adsorción y los modos de adsorción factibles.

The background of the slide features several overlapping, semi-transparent blue lines that flow and curve across the frame, creating a sense of movement and depth. The lines vary in opacity, with some appearing as solid blue and others as lighter, ethereal wisps. The overall composition is clean and modern, with the text centered over the white space.

# Capítulo 3

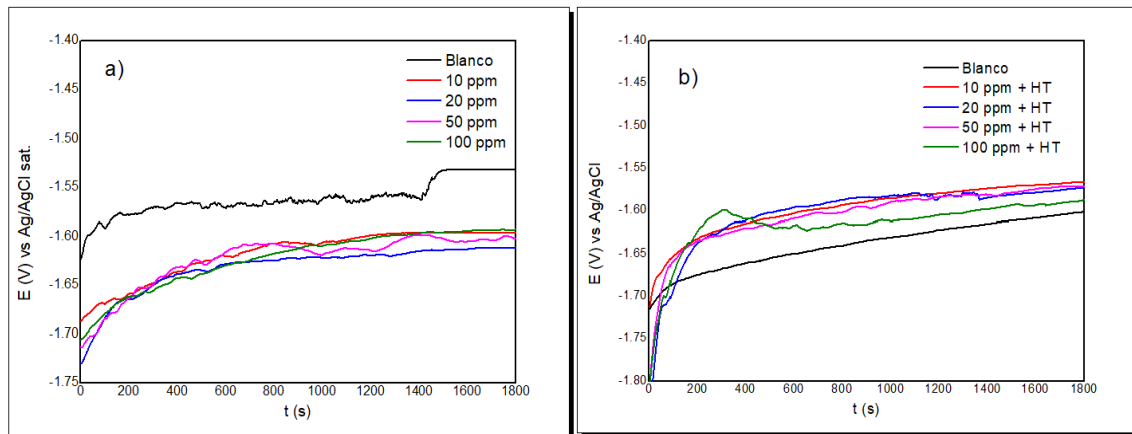
## Resultados y Discusión



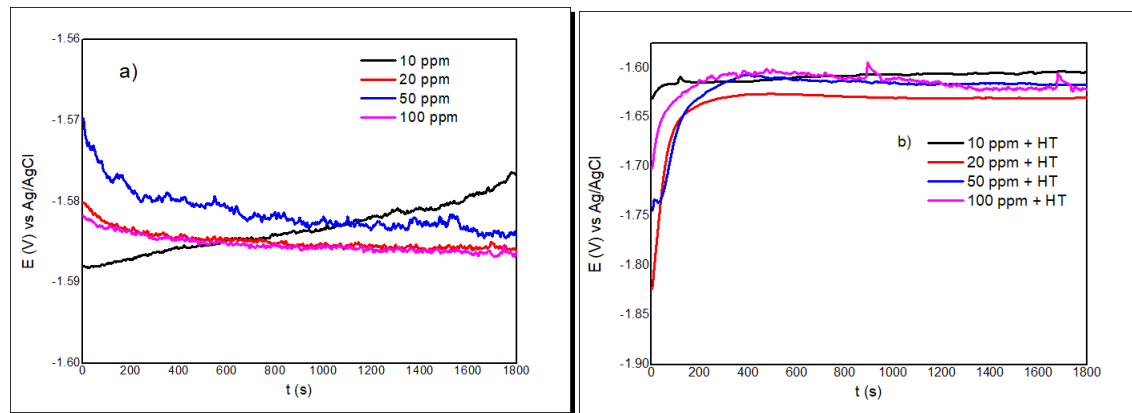
### 3. Resultados y discusión

#### 3.1 Potencial a circuito abierto (OCP)

La Fig. 3.24 y 3.25 muestra los diagramas del potencial de circuito abierto del blanco y de las diferentes concentraciones de los inhibidores para el magnesio sumergido en solución Hank. En todos los gráficos se muestra que se va estabilizando el potencial conforme alcanzan los 1800 segundos. Como resultado de la adición del inhibidor de perezona, se produce un desplazamiento del potencial hacia valores más negativos, aunque estos valores se hacen más positivos en función del tiempo, ninguno de ellos alcanza los valores del blanco, por lo que se puede concluir que el inhibidor estaba interaccionando en la superficie por adsorción [73] y se atribuye a los cambios composicionales en la interfase metal-solución [74].



**Fig. 3.24.** Potencial a circuito abierto a diferentes concentraciones: a) perezona y b) HT con perezona inmerso en solución Hank.



**Fig. 3.25.** Potencial a circuito abierto a diferentes concentraciones: a) ácido linoleico y b) HT con ácido linoleico inmerso en solución Hank.

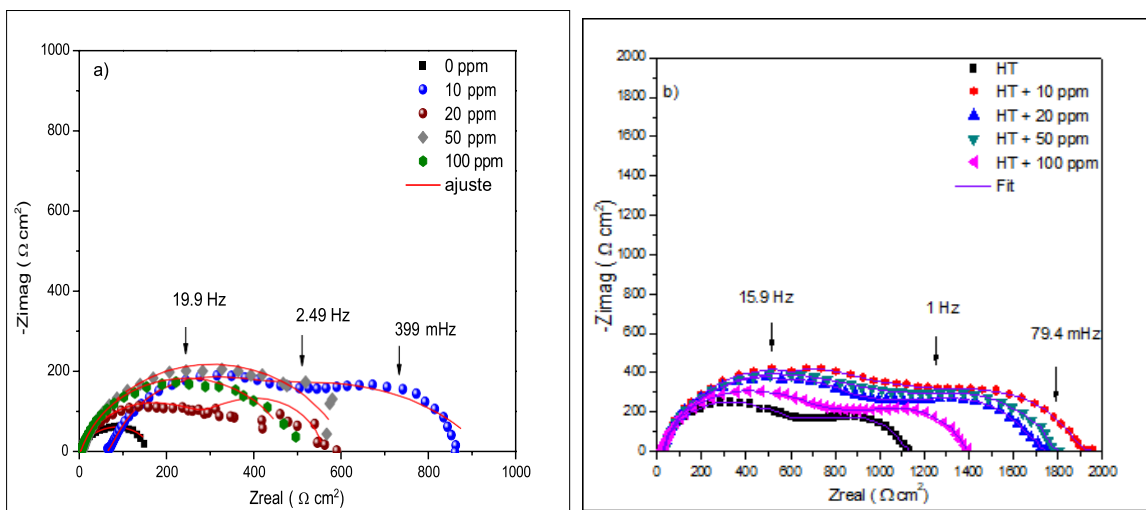
#### 3.2 Efecto de la concentración de la perezona con y sin HT mediante EIS.

La Fig. 3.26 muestra el diagrama de Nyquist sin y con presencia de hidrotalcita MgAl utilizando diferentes concentraciones de la perezona. La aleación AS21 sin hidrotalcita

muestra una constante de tiempo que indica que el sistema está controlado por la transferencia de carga [75], alcanzando un valor  $\sim 168.4 \Omega \text{ cm}^2$ . Cuando las diferentes concentraciones de la perezona se adicionan al medio fisiológico como medio corrosivo se observó que el semicírculo presenta dos constantes de tiempo una atribuida a la resistencia de transferencia de carga y la otra a la película inhibidora. Se puede observar que 10 ppm presentó el mayor valor de  $Z_{\text{real}}$  alcanzando  $867 \Omega \text{ cm}^2$ , siendo este el mejor para proteger la superficie de magnesio (Fig. 3.26a).

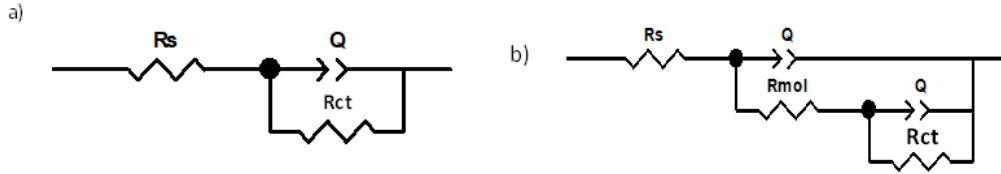
Por otro lado, cuando la superficie metálica fue preparada con la HT (Fig. 3.26b) al medio corrosivo presentó un notable incremento el valor de  $Z_{\text{real}}$  en comparación con la que no presenta hidrotalcita. Sin embargo, en la aleación AS21 con HT impregnado con diferentes concentraciones de inhibidor se observó que los semicírculos están alargados por lo que se proponen dos constantes de tiempo: una atribuida a la resistencia de transferencia de carga y la segunda a la película del HT con inhibidor. Sin embargo, al aumentar la concentración de la perezona en el HT se observó un aumento del valor de  $Z_{\text{real}}$  ( $\sim 1368.3 \Omega \text{ cm}^2$ ) hasta 100 ppm.

Un posible mecanismo anticorrosión del recubrimiento de HT sobre la AS21 es que el recubrimiento puede actuar como una capa barrera contra el ataque de cloruros debido a la alta densidad de la película de HT, protegiendo en cierta medida las aleaciones de magnesio. Sin embargo, la mejora del comportamiento frente a la corrosión del recubrimiento HT sin la perezona también puede atribuirse a la adsorción y retención de iones  $\text{Cl}^-$  corrosivos y a la liberación de iones  $\text{CO}_3$  [76].



**Fig. 3.26.** Diagrama de Nyquist de a) perezona y b) HT + perezona en una aleación AS21 inmerso en una solución.

En la Fig. 3.27 se muestran los circuitos eléctricos equivalentes empleados para ajustar los datos experimentales de los diagramas de Nyquist. Un circuito Randles en el caso de la muestra de la Fig. 3.27a. Un circuito paralelo con dos elementos de fase constante (Fig. 3.27b) para las muestras con y sin recubrimiento.



**Fig. 3.27.** Circuitos eléctricos equivalentes empleados en la simulación.

Donde  $R_s$  es la resistencia de solución,  $R_{ct}$  es la resistencia de transferencia de carga,  $CPE_{inh}$  es el elemento de fase constante del inhibidor, y  $CPE_{Rct}$  es el elemento de fase constante asociado a la doble capa.

Para obtener la eficiencia del inhibidor ( $\eta(\%)$ ) mediante EIS se utilizó la siguiente ecuación [76].

$$\eta(\%) = \left( \frac{R_{ct} \text{ Inhibidor} - R_{ct} \text{ Blanco}}{R_{ct} \text{ inhibidor}} \right) * 100 \quad (19)$$

Donde  $R_{ct}$  es la resistencia de transferencia de carga de la muestra con y sin inhibidor o recubrimiento.

La capacitancia electroquímica de doble capa ( $Cdl$ ) se calculó mediante la siguiente ecuación [77].

$$Cdl = Y_0^{\frac{1}{n}} * \left[ \frac{1}{R_s} + \frac{1}{R_{ct}} \right]^{n-1} \quad (20)$$

Donde  $Y_0$  es el elemento de fase constante,  $R_s$  es la resistencia de solución y  $R_{ct}$  es la resistencia de transferencia de carga. Para la descripción de un desplazamiento de fase independiente de la frecuencia entre un potencial de CA aplicado y su respuesta de corriente, se utiliza un elemento de fase constante (CPE).

La Tabla 10 muestra los parámetros electroquímicos obtenidos. Se observó que en presencia de perezona el proceso de corrosión disminuye, ya que, se produce un aumento de la resistencia a la transferencia de carga.

Por otro lado, el tratamiento con hidrotalcita disminuye el proceso de corrosión, ya que aumenta la resistencia total formando carbonato de magnesio ( $MgCO_3$ ). A continuación, una vez que el  $MgCO_3$  está presente, se disuelve mucho más fácilmente para formar  $Mg(OH)_2$ . La formación de  $Mg(OH)_2$  puede inhibir la expansión y propagación de la corrosión por picaduras. Sin embargo, la presencia de  $CO_3$  en la capa límite de difusión dificulta la adsorción de  $Cl^-$  en la superficie del revestimiento debido a la adsorción competitiva. Por lo tanto, la capa límite de difusión que contiene  $CO_3$  puede mejorar eficazmente la de la superficie de la aleación de magnesio. En este caso, los recubrimientos de hidrotalcita Mg/Al actúan como barreras físicas, inhibiendo el contacto directo entre los iones cloruro de la solución de Hank y el metal AZ31.

En el sistema hidrotalcita y perezona se observó que el valor de  $R_{ct}$  aumenta después de tener las diferentes concentraciones del inhibidor en comparación con LDH sin perezona. Esto se puede atribuir al hecho de que cuando el inhibidor se impregnó a la hidrotalcita, ejerce

un efecto sinérgico, ya que aumenta aún más la resistencia total. Esta observación que puede lograr un mayor aislamiento de los iones cloruro, que existen en la solución acuosa.

En consecuencia, la capacitancia electroquímica de doble capa disminuye como consecuencia del aumento de la inhibición de la corrosión. Esta disminución del valor  $C_{dl}$  está relacionada con el aumento de la capa protectora con el espesor o disminución de la constante dieléctrica local. Finalmente, la eficiencia de inhibición del recubrimiento HT con perezona es de  $\sim 97\%$  en todo el barrido de concentraciones.

**Tabla 10.** Parámetros electroquímicos de las diferentes concentraciones de perezona sin y con HT sumergidas en solución de Hank.

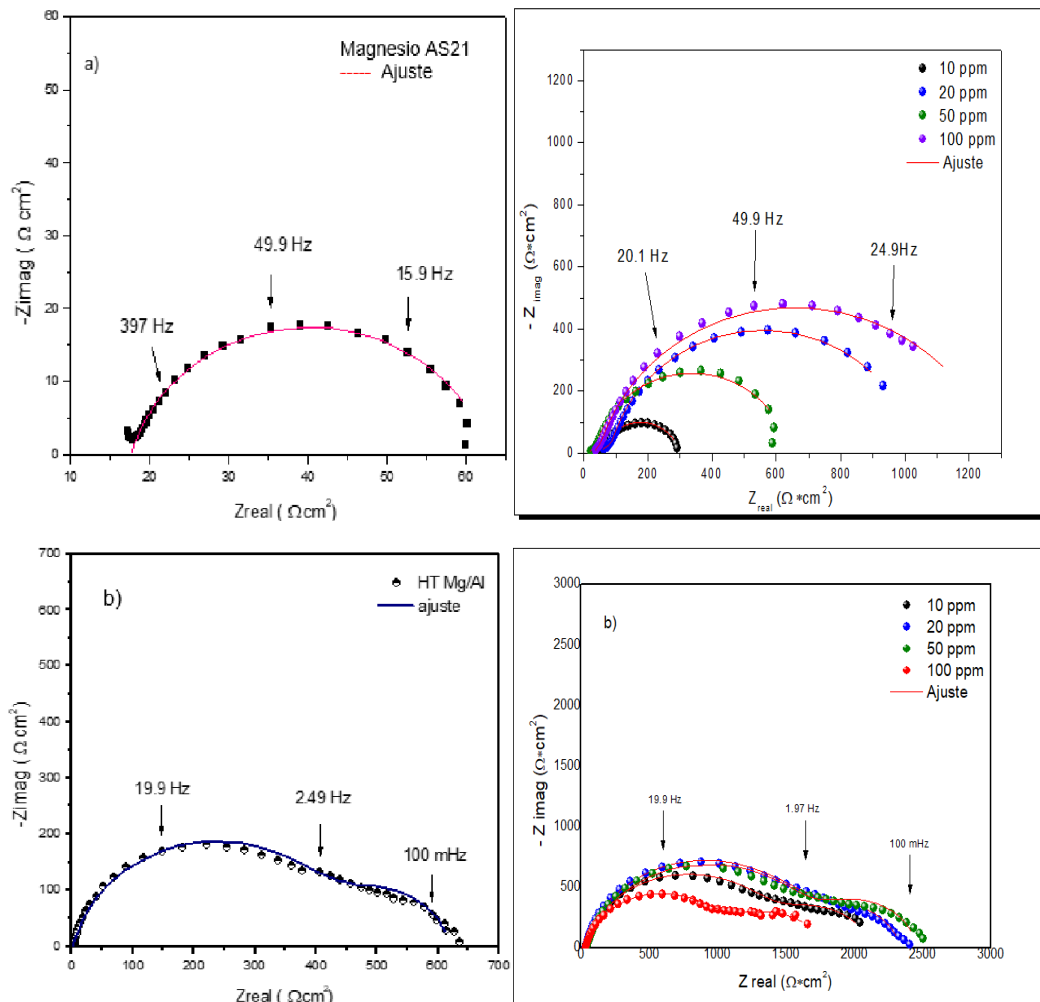
<i>Sistema</i>	$C_{inhibidor}$ (ppm)	$R_s$	n	$C_{dl}$	$R_{tc}$	$R_F$	$R_{total}$	$EI$
		( $\Omega cm^2$ )		( $\mu F/cm^2$ )	( $\Omega cm^2$ )	( $\Omega cm^2$ )	( $\Omega cm^2$ )	(%)
<i>Sin HT</i>	0	2.6	0.8	181.4	168.4	-	171.018	-
	10	64.8	1	49.6	668.2	199.2	867.4	80.6
	20	5.0	0.8	55.1	321.5	233.5	555.0	69.7
	50	4.8	0.7	8.1	595.6	15.21	610.81	72.4
	100	2.7	0.8	30.8	473.9	8.879	482.779	65.1
<i>Con HT</i>	0	25.0	0.9	2.9	616.1	479.1	1095.2	84.62
	10	27.8	0.9	3.3	1035	858.4	1893.4	91.11
	20	25.6	0.8	4.9	924.3	778.9	1703.2	90.11
	50	30.4	0.7	8.1	899.6	860.6	1760.2	90.43
	100	25.6	0.9	2.9	755.8	612.5	1368.3	87.69

### 3.3 Efecto de la concentración del ácido linoleico con y sin HT mediante EIS.

En la Fig. 3.28 se muestran los diagramas de Nyquist realizados con el inhibidor de ácido linoleico a diferentes concentraciones en la aleación AS21, sin y con el recubrimiento de hidrotalcita MgAl. En el caso de la aleación sin protección se tiene un valor de transferencia de carga teniendo valor  $\sim 18.3 \Omega cm^2$ . Cuando se adicionan las diferentes concentraciones de ácido linoleico en el medio corrosivo fisiológico, se observa un comportamiento definido en los diagramas de Nyquist, donde se presentan dos constantes de tiempo atribuidos a la resistencia a la transferencia de carga y a la película inhibidora. Se observa que el máximo valor de  $Z_{real}$  para la protección de la aleación con solo el inhibidor es de  $\sim 254 \Omega cm^2$  para la concentración de 100 ppm.

Cuando a la aleación se preparó superficialmente y se le adicionó el recubrimiento de HT, en la gráfica de Nyquist se puede observar que hay un incremento en los valores de  $Z_{real}$  para todas las concentraciones realizadas en comparación a cuando no contaba con este recubrimiento, donde en este grafico presentan semicírculos alargados y se atribuyen dos constantes de tiempo: a la resistencia de transferencia de carga y a la película del

recubrimiento con el inhibidor. El valor máximo resultante de  $Z_{real}$  fue en la concentración de 50 ppm con la HT siendo de  $2416 \Omega \text{ cm}^2$ .



**Fig. 3.28.** Diagrama de Nyquist de a) ácido linoleico y b) HT + ácido linoleico en una aleación AS21 inmerso en una solución.

Tras el ajuste con los circuitos eléctricos equivalentes de la Fig. 3.27, la Tabla 10 muestra los parámetros electroquímicos obtenidos cuando fue evaluado el ácido linoleico. Se observa que en presencia de ácido linoleico el proceso de corrosión disminuye, ya que, se produce un aumento de la resistencia de transferencia de carga.

El sistema hidrotalcita e inhibidor se observó que el valor  $R_{ct}$  aumenta después de tener las diferentes concentraciones del inhibidor en comparación con LDH sin estos. Esto se puede atribuir al hecho de que cuando el inhibidor se impregnó a la hidrotalcita, ejerce un efecto sinérgico, ya que aumenta aún más la resistencia total. Esta observación que puede lograr un mayor aislamiento de los iones cloruro, que existen en la solución acuosa.

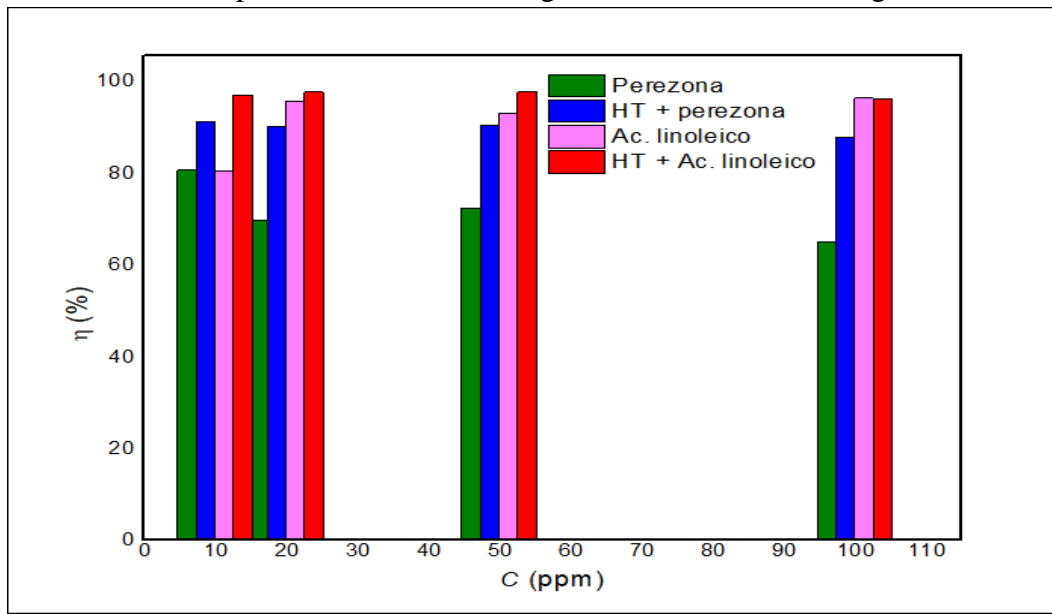
En consecuencia, la capacitancia electroquímica de doble capa disminuye como consecuencia del aumento de la inhibición de la corrosión. Esta disminución del valor  $C_{dl}$  está relacionada con el aumento de la capa protectora con el espesor o disminución de la

constante dieléctrica local [78]. Finalmente, la eficiencia de inhibición del recubrimiento HT con inhibidor es de ~97 % en el ácido linoleico.

**Tabla 11.** Parámetros electroquímicos de las diferentes concentraciones de ácido linoleico sin y con HT sumergidas en solución de Hank.

Sistema	$C_{inhibidor}$ (ppm)	$R_s$	n	$C_{dl}$	$R_{tc}$	$R_F$	$R_{total}$	EI (%)
		( $\Omega cm^2$ )		( $\mu F/cm^2$ )	( $\Omega cm^2$ )	( $\Omega cm^2$ )	( $\Omega cm^2$ )	
Sin HT	0	18.3	0.9	105.5	41.3		59.6	-
	10	44.2	0.9	50.4	211.2	43.3	254.5	80.4
	20	54.4	0.9	30.1	931	49.7	980.6	95.6
	50	17.6	0.9	6.42	591.3	31.5	622.8	93.0
	100	32.5	1	16.7	1127	128.4	1255.4	96.3
Con HT	0	74.9	0.8	30.3	459.1	157.3	616.4	91.0
	10	29.5	0.8	22.7	1356.8	1039	2395.8	97.0
	20	32.3	0.8	29.5	1707.4	595.5	2303	97.6
	50	37.2	0.8	38.2	1765.9	650.9	2416.8	97.7
	100	32.8	0.8	34.1	1058.1	692.6	1750.7	96.1

En la figura 3.29 se muestra un comparativo de las eficiencias de inhibición de ambos inhibidores estudiados con y sin la presencia de hidrotalcita. Se observa que el mejor inhibidor sin la presencia del material mesoporoso de hidrotalcita es el ácido linoleico y en consecuencia también presentó un efecto sinérgico con la hidrotalcita Mg/Al.



**Fig. 3.29.** Variación de la eficiencia de inhibición con perezona, ácido linoleico y ambos inhibidores con recubrimiento HT para la aleación AS21 sumergida en solución de Hank, en la técnica EIS.

### 3.4 Proceso de Adsorción

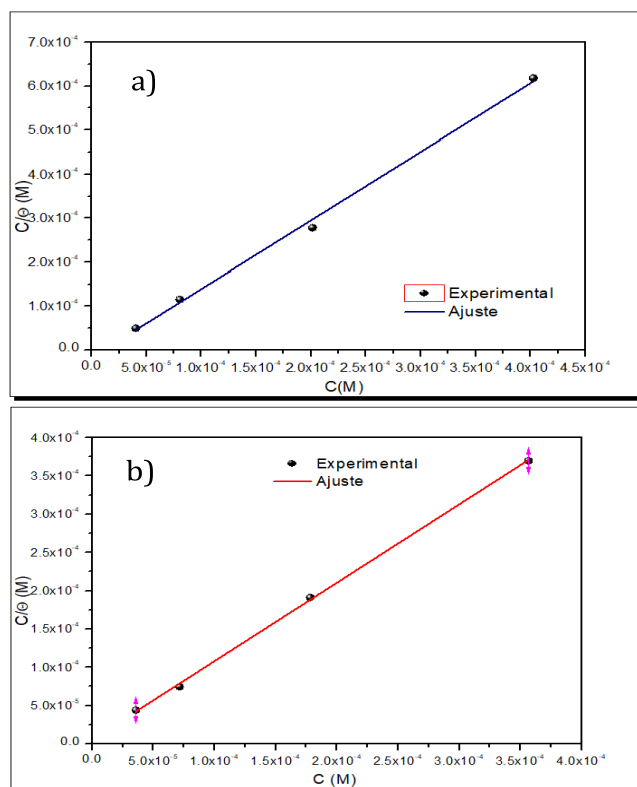
El mecanismo de adsorción de los inhibidores en la superficie AS21 utilizando la adsorción de Langmuir puede describirse de la siguiente manera [79]:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (21)$$

donde  $C$  es la concentración,  $\theta$  es el grado de cobertura y  $K_{ads}$  es la constante de equilibrio adsorción-desorción. El  $K_{ads}$  está relacionado con la energía libre de Gibbs de adsorción ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ). La  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  se determina mediante la ecuación 4 [80].

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln K_{ads} \quad (22)$$

Los gráficos de la Fig. 3.30 muestran un comportamiento lineal con un coeficiente de correlación ( $R^2$ ), cercano a 1. Además, un valor de energía libre de Gibbs de aproximadamente  $-20$  KJ / mol indica un proceso de fisisorción entre las moléculas y la superficie metálica [81]. Es importante mencionar que la  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  es superior a  $-40$  KJ / mol e inferior a  $-20$  KJ/mol implica un proceso de fisisorción-quimisorción. En la Tabla 12, se muestran los parámetros termodinámicos, observándose que el compuesto orgánico de perezona sigue un proceso de quimisorción, mientras que el ácido linoleico sigue un proceso de fisisorción.



**Fig. 3.30.** Isotherma de Langmuir como inhibición de la corrosión: a) perezona, b) ácido linoleico sumergidos en solución de Hank.

**Tabla 12.** Parámetros termodinámicos de la perezona y del ácido linoleico sobre la superficie AS21 en solución de Hank.

Inhibidor	$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
perezona	-36.1	0.9975
ácido linoleico	-20.8	0.9995

### 3.5 Evaluación de la perezona y HT + perezona por curvas de polarización

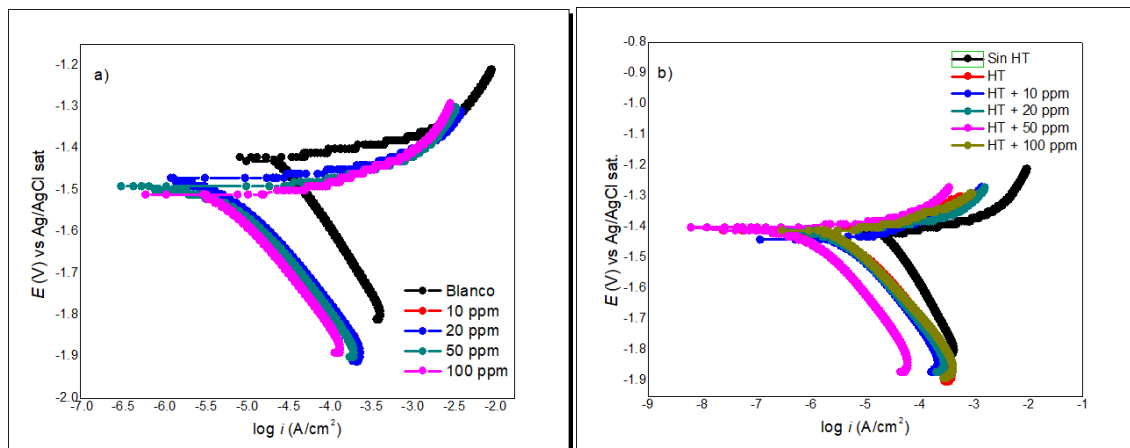
Las curvas de polarización muestran en la Fig. 3.31, en presencia de perezona disminuye la densidad de corriente de corrosión asociado con un efecto inhibitorio sobre la superficie de magnesio. De acuerdo con el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), la perezona es un inhibidor de tipo catódico. Mientras que, en presencia de HT más perezona, el  $i_{corr}$  disminuye a un ritmo mayor mostrando que el recubrimiento tiene una buena protección contra la corrosión.

Después de impregnar la hidrotalcita con una sustancia como la perezona, las muestras modificadas presentan una menor densidad de corriente de corrosión en comparación con la que no tiene el material mesoporoso, demostrando que el inhibidor tiene un efecto sinérgico con el material de estudio.

Mediante esta técnica se determinó el efecto protector por [82]:

$$\eta (\%) = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \times 100 \quad (23)$$

Donde:  $i_{corr}^0$  es la densidad de corriente sin inhibidor e  $i_{corr}$  es la densidad de corriente con inhibidor o recubrimiento HT e inhibidor. Los parámetros electroquímicos se enumeran en la Tabla 13.



**Fig. 3.31.** Curvas de polarización a) perezona y b) HT + perezona sobre la aleación AS21 en solución de Hank.

De acuerdo con el  $i_{corr}$  y  $\eta$  mostrados en la tabla 13, el  $i_{corr}$  disminuye con la adición o impregnación del inhibidor perezona. Estas observaciones están asociadas a la película de HT y el HT con diferentes concentraciones de perezona, retardan la velocidad de corrosión



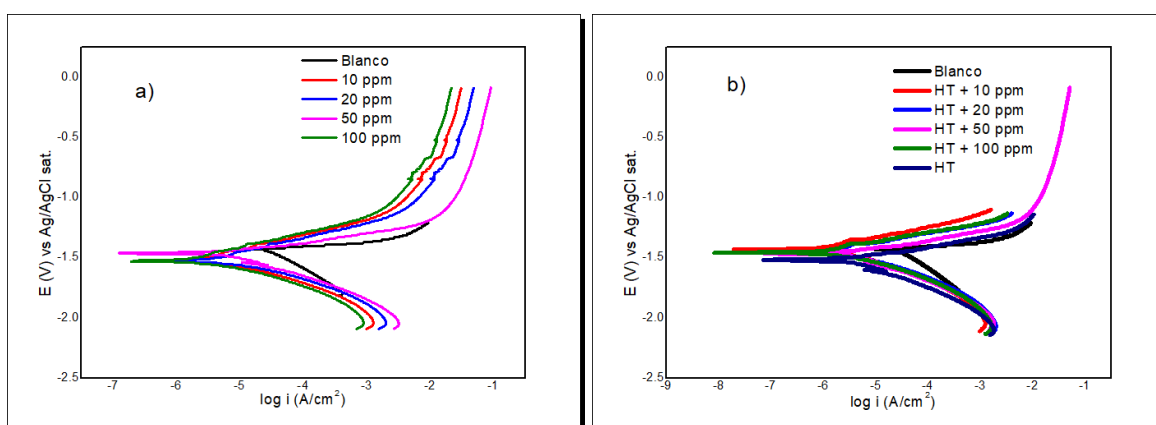
de la aleación mediante la inhibición de la evolución catódica del hidrógeno y las reacciones de disolución anódica [83]. Los mejores resultados se obtuvieron con 50 ppm sin HT con un 83% de eficiencia de inhibición y el recubrimiento (HT + perezona) fue a la misma concentración.

**Tabla 13.** Parámetros electroquímicos en curvas de polarización de la perezona en aleaciones AS21 sumergidas en solución Hank.

Inhibidor	C (ppm)	$E_{corr}$ (mV) vs Ag/AgCl sat	$i_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$b_a$ (mV/dec)	$-b_c$ (mV/dec)	IE (%)
Perezona	0	-1424.0	26.5	31.5	277.3	0
	10	-1500.2	6.0	23.1	208.1	77.37
	20	-1479.8	4.7	19.2	202.7	82.23
	50	-1491.5	4.5	10.9	200.1	82.98
	100	-1511.2	4.9	12.6	222.3	81.31
HT + perezona	0	-1413.9	3.2	24.5	170.0	87.91
	10	-1440.4	4.7	45.1	202.9	82.27
	20	-1412.6	2.9	20.3	179.4	89.03
	50	-1400.2	2.2	12.2	174.0	91.63
	100	-1410.9	3.1	21.7	176.3	88.29

### 3.6 Evaluación del ácido linoleico y HT + ácido linoleico por curvas de polarización

De misma forma que en la perezona, el ácido linoleico muestra una buena respuesta como inhibidor como se puede observar en las curvas de la Fig. 3.32 ya que disminuye la densidad de corriente conforme se adiciona el inhibidor. En el caso de la adición de la hidrotalcita tiene un comportamiento sinérgico con el inhibidor, ya que disminuye la densidad de corriente de corrosión en comparación a la que no cuenta con este recubrimiento.



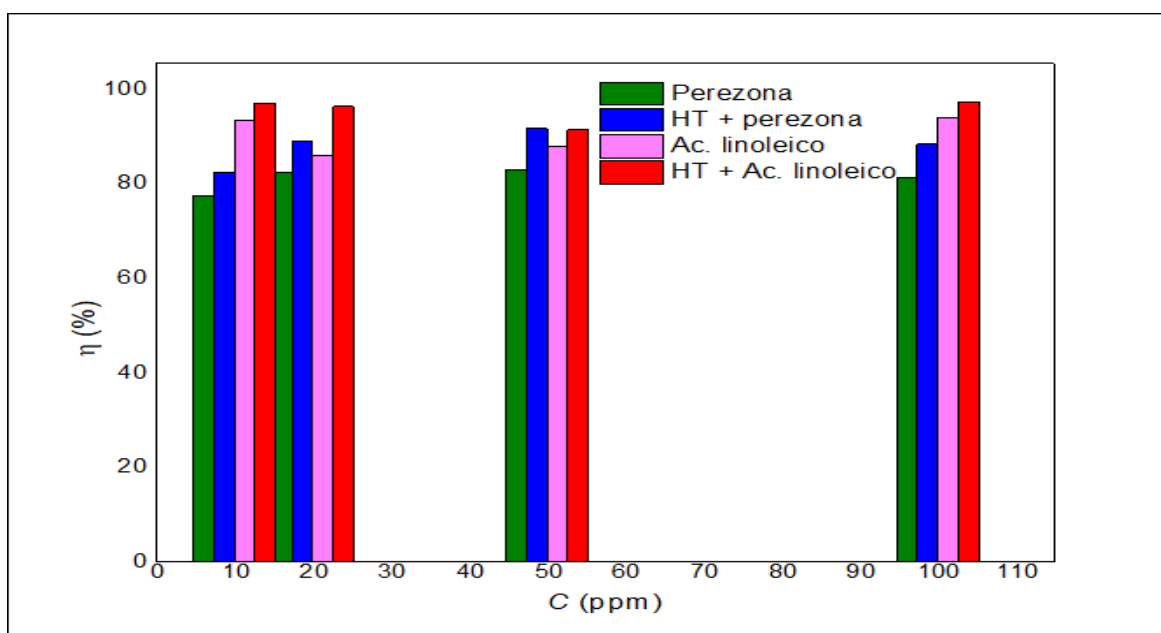
**Fig. 3.32.** Curvas de polarización a) ácido linoleico y b) HT + ácido linoleico sobre la aleación AS21 en solución de Hank.

Los valores de los parámetros electroquímicos en la Tabla 14 muestran como disminuye  $i_{corr}$  de una manera similar cuando se adiciona la concentración del inhibidor con respecto al

blanco, y de misma forma cuando existe un material mesoporoso, que es la hidrotalcita, con el inhibidor. La eficiencia ( $\eta$ ) en el caso del ácido linoleico por sí solo alcanza un valor alrededor de 90% en todas las concentraciones utilizadas; y cuando se agrega la hidrotalcita (HT+ ácido linoleico) alcanzan un máximo valor de 97% en la concentración de 100 ppm, aunque no se aleja mucho de las demás concentraciones.

**Tabla 14.** Parámetros electroquímicos en curvas de polarización del ácido linoleico en aleaciones AS21 sumergidas en solución Hank.

inhibidor	C (ppm)	$E_{corr}$ (mV) vs Ag/AgCl sat	$i_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$b_a$ (mV/dec)	$-b_c$ (mV/dec)	$\eta$ (%)
Ácido linoleico	0	-1424.0	26.5	31.5	277.3	0
	10	-1518.2	1.8	117.7	83.1	93.27
	20	1517.4	3.7	141.8	94.8	86.05
	50	-1458.1	3.2	52.1	125.3	87.93
	100	-1515.5	1.6	131.7	94.8	94.04
HT + Ácido linoleico	0	-1517.3	2.0	59.1	125.3	92.45
	10	-1433.5	0.8	91.2	78.7	96.98
	20	-1453.3	1.0	102.3	70.8	96.27
	50	-1470.9	2.3	66.9	125.3	91.37
	100	-1458.3	0.7	102.3	58.4	97.27



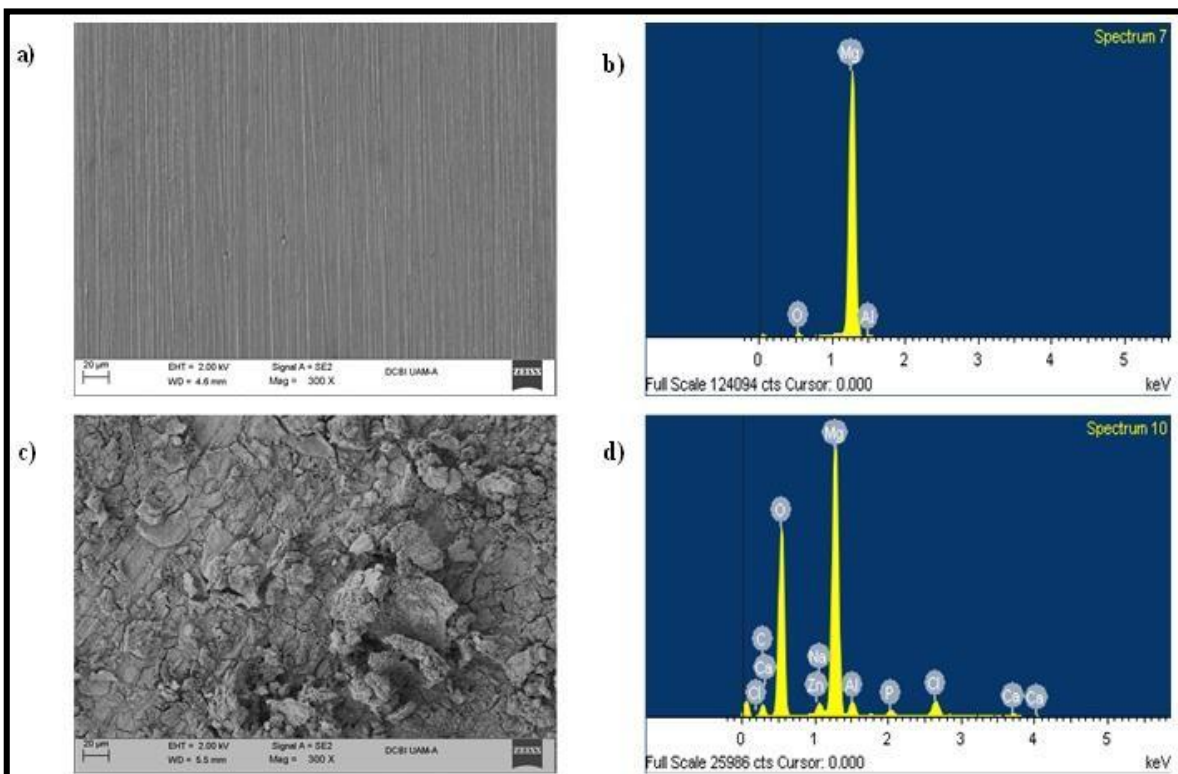
**Fig. 3.33.** Variación de la eficiencia de inhibición con perezona, ácido linoleico y ambos inhibidores con recubrimiento HT para la aleación AS21 sumergida en solución de Hank, en la técnica curvas de polarización.

### 3.7 Caracterización por SEM-EDS

Para corroborar la inhibición de la corrosión de la hidrotalcita impregnada con inhibidor, se obtienen las micrografías de la Fig. 3.34 para la superficie de la aleación AS21 en ausencia y presencia de concentración (50 ppm de perezona) para un tiempo de inmersión de 24 horas.

La Fig. 3.34a y 3.34b muestran la micrografía y el análisis químico cuando la AS21 fue pulida, se puede observar que el metal no presenta ningún producto de corrosión. Por el contrario, la Fig. 3.34c muestra que la hidrotalcita no presentó una película uniforme después del tiempo de inmersión de 24 horas. El análisis químico muestra que hay presencia de iones cloruro en la matriz de hidrotalcita (Fig. 3.34d).

Sin embargo, cuando el HT es evaluado con la concentración de 50 ppm del inhibidor presenta una película más compacta y su análisis químico muestra la presencia de iones cloruro y el oxígeno en menor proporción, lo que se atribuye a una mejor protección de la superficie metálica. Por último, los resultados también muestran la existencia de elementos de carbono y oxígeno, lo que revela el éxito de la modificación de la LDH por la perezona.



**Fig. 3.34.** SEM-EDS de hidrotalcita en a) AS21 pulido, b) 50 ppm perezona + hidrotalcita para AS21 inmerso en solución de Hank.

De acuerdo con el análisis químico de la Tabla 15 para el metal con HT cuando se sumergió en solución de Hank se encontró la contribución de cloruros, calcio, fósforo y oxígeno se han insertado en la matriz de la HT, como resultado de la reacción del medio corrosivo y el metal. Cuando se utilizó el recubrimiento HT + 50 ppm de perezona impregnada, se observa que la disolución del sustrato de Mg se reduce significativamente en presencia del inhibidor de perezona dando lugar a una pequeña disminución de cloruros [84].

El P, Ca y Cl disminuye con la presencia del inhibidor y no permite que estos iones se inserten más fácilmente en el HT. Por otro lado, el oxígeno en este caso está asociado a la capa formada a partir de los dobles hidróxidos laminares de Mg/Al, lo que indica que el sustrato está ligeramente dañado y todavía cubierto por una capa protectora contra la corrosión.

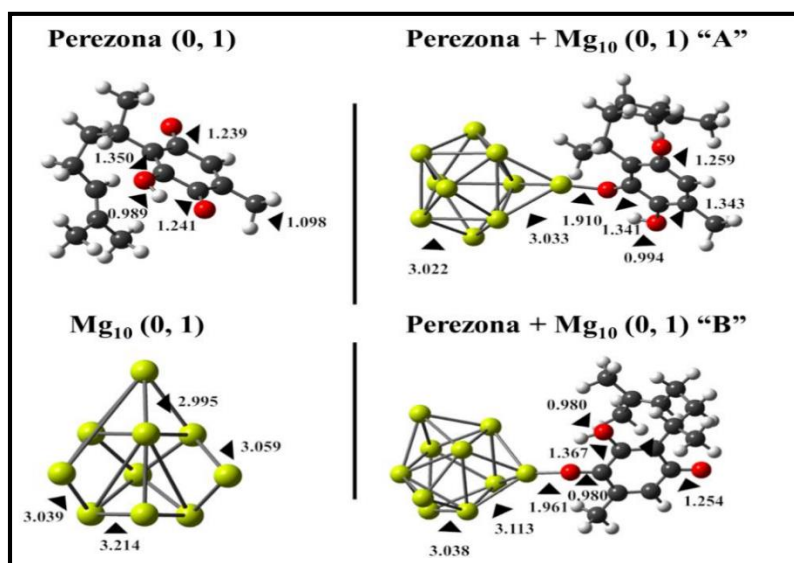
**Tabla 15.** Análisis químico del AS21 observado al microscopio en diferentes condiciones.

Condiciones	ELEMENTO						
	C	O	Al	Mg	P	Ca	Cl
Sin HT	-	5.28	1.78	92.94	-	-	-
AS21 en NaCl	19.59	56.32	0.34	20.91	0.71	0.43	1.45
Perezona+HT	16.44	55.81	1.27	23.27	0.53	0.27	0.79

### 3.8 Simulación teórica por modelo grupal.

#### 3.8.1 Moléculas aisladas (Perezona)

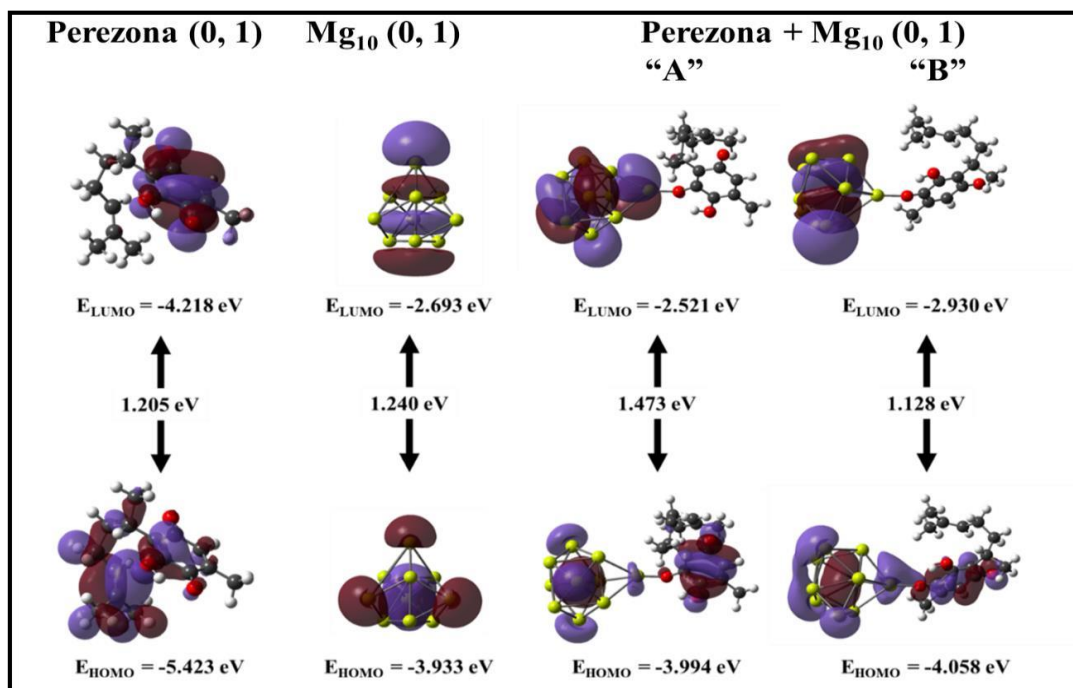
En la Fig. 3.35 se muestra la estructura en estado fundamental de la molécula aislada de perezona, obtenida tras la búsqueda conformacional detallada en la subsección correspondiente. Las distancias más prominentes son las relacionadas con el anillo de benzoquinona sustituido. Lo anterior debido a la presencia de heteroátomos útiles para fijar la molécula de perezona sobre la superficie metálica, así como el resto de molécula de perezona están rodeadas por grupos metilo. Se obtienen longitudes de enlace C=O de aproximadamente 1.239 a 1.241 Å. Asimismo, la longitud de enlace O-H del grupo hidroxilo se computa como 0,989 Å. Esta estructura en estado fundamental es consistente con la obtenida por Reyes-López y colaboradores, en el nivel teórico t M06-2X/6-31++G(d,p) [85].



**Fig. 3.35.** Estructuras en estado básico de la molécula de perezona y del grupo de magnesio  $Mg_{10}-C_{3v}$  (izquierda). Los dos modos de adsorción más factibles de la molécula de perezona en el magnesio  $Mg_{10}$  (derecha). Las longitudes de enlace relevantes se indican en angstroms. Estructuras optimizadas en el nivel teórico BPW91/6-311++G(2d,2p).

Los orbitales moleculares de frontera para la perezona, mostrados en la Fig. 35, pueden utilizarse para dilucidar sus regiones más relevantes de cara a la adsorción en la superficie metálica. Así, el HOMO muestra varios orbitales de enlace  $\sigma$  en los enlaces C-C y C-H. Asimismo, el anillo de quinona sustituido muestra de orbitales  $\pi$  enlazantes y p no enlazantes, estos últimos sobre los átomos de oxígeno. Del mismo modo, el LUMO se obtiene con orbitales  $\pi$  de enlace y p de no enlace en el anillo de quinona, careciendo de contribuciones relevantes en la cadena alquílica (Fig. 3.35). Así pues, se espera que el anillo de quinona sustituido desempeñe un papel importante en la adsorción de la perezona.

Además, las regiones más polarizadas de la molécula inhibidora de la corrosión, de acuerdo con la distribución de carga NBO, pueden observarse en las mismas regiones (Fig. 3.36). Por ejemplo, el átomo de carbono del grupo hidroxilo tiene una carga de aproximadamente -0.635 e, mientras que su átomo de hidrógeno cuenta con 0.491 e. Asimismo, el potencial electrostático sigue el mismo comportamiento, con las regiones ESP más bajas alrededor de los átomos de oxígeno del anillo de quinona, así como el ESP más alto en el hidrógeno del grupo hidroxilo (Fig. 3.36).



**Fig. 3.36.** Orbitales moleculares de frontera, trazados sobre isosuperficies con 0,02 a.u. de densidad electrónica, de la molécula de perezona, Mg<sub>10</sub>-C<sub>3v</sub> y los dos modos de adsorción más factibles de la molécula de perezona sobre el cumulo de magnesio Mg<sub>10</sub>.

Por otro lado, se eligió el grupo de magnesio Mg<sub>10</sub> ya que existe información relevante reportada [64-67]. En total acuerdo con la bibliografía, se obtuvo la estructura con simetría de grupo puntual C<sub>3v</sub> como estado fundamental para el grupo neutro de magnesio Mg<sub>10</sub> [64-67]. La estructura optimizada se muestra en la Fig. 3.36. Las longitudes de enlace Mg-Mg más cortas son las del átomo situado en la parte superior y sus primeros vecinos de aproximadamente 2.995 Å. Por el contrario, las demás distancias interatómicas obtenidas

oscilan entre 3.039 y 3.214 Å. Como era de esperar, el HOMO muestra contribuciones de orbitales s no enlazantes, procedentes de los vértices y de la región interna del grupo. Por el contrario, el LUMO muestra orbitales  $\pi$  de enlace extendidos que forman capas a lo largo del eje (Fig. 36). En términos de polarización de carga, el átomo situado en la parte superior del grupo se obtiene como el que tiene la carga NBO más positiva, así como el potencial electrostático más alto (Fig. 3.36). Por lo tanto, la región más adecuada para unirse al inhibidor de corrosión orgánico es precisamente este átomo de magnesio. Esta suposición se confirmará más adelante. Además, el nivel energético del LUMO de la perezona (ELUMO = -4.218 eV) y del HOMO del grupo de Mg<sub>10</sub> (EHOMO = -3.933 eV) sugiere que el flujo de electrones podría ser del grupo metálico a la molécula orgánica (Tabla 16).

**Tabla 16.** Propiedades electrónicas y energéticas de la molécula de perezona, del grupo de magnesio Mg<sub>10</sub>-C<sub>3v</sub> y de los dos modos de adsorción más factibles de la perezona sobre el grupo metálico. Valores obtenidos en el nivel teórico BPW91-D2/6-311++G(2d,2p).

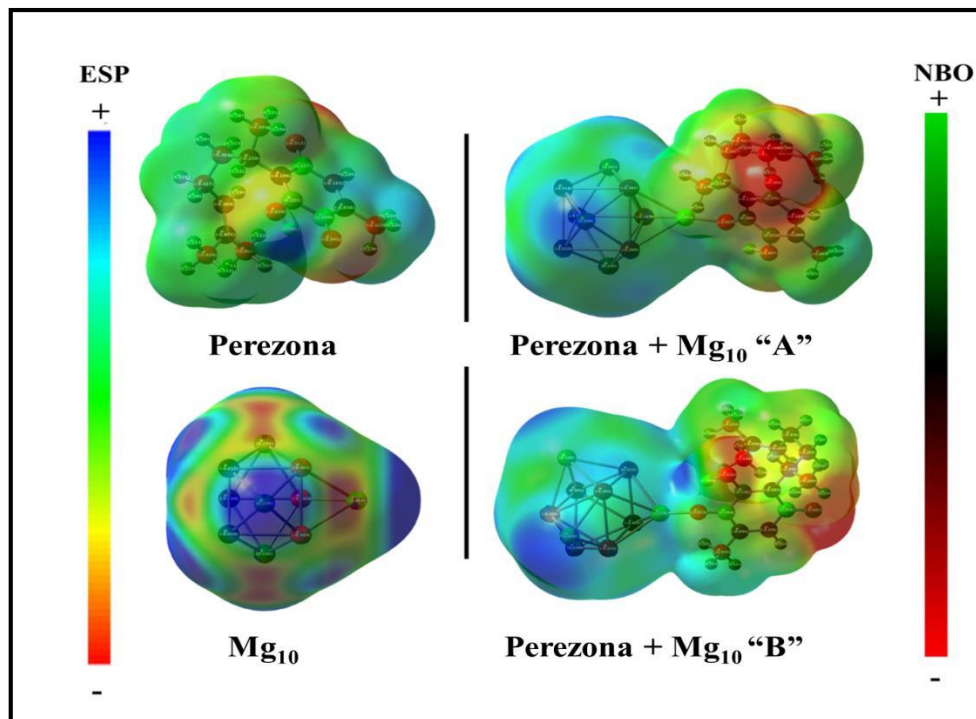
Sistema	E <sub>HOMO</sub> (eV)	E <sub>LUMO</sub> (eV)	E <sub>brecha</sub> (eV)	$\Delta$ E <sub>ZPE</sub> (kJ/mol)	G <sub>enlace</sub> (kJ/mol)
<i>Perezona</i>	-5.423	-4.218	1.205	-	-
<i>Mg<sub>10</sub></i>	-3.933	-2.693	1.240	-	-
<i>Perezona + Mg<sub>10</sub> "A"</i>	-3.994	-2.521	1.473	-90.23	-45.52
<i>Perezona + Mg<sub>10</sub> "B"</i>	-4.058	-2.930	1.128	-90.00	-38.17

Existen parámetros adicionales que apuntan a la buena interacción entre la molécula de perezona y el grupo de magnesio, así como a la transferencia de carga. Por ejemplo, la menor energía de ionización del Mg<sub>10</sub>, de unos 5.363 eV, en comparación con la perezona, concuerda con una tendencia más fácil a transferir sus electrones (Tabla 17). Por el contrario, la mayor afinidad electrónica de la perezona, calculada en 1.788 eV, en comparación con los grupos de magnesio, apunta a su mayor tendencia energética a estabilizarse ganando electrones. Del mismo modo, el poder de la perezona para atraer los electrones procedentes del grupo metálico puede observarse tanto en los parámetros de electronegatividad como en los de electrofilicidad. En ambos casos, la perezona se obtiene con parámetros globales  $\chi$  y  $\omega$  más altos, que representan 4.699 y 3.792 eV, respectivamente.

**Tabla 17.** Parámetros globales, dentro de la teoría HSAB, calculados para la molécula de perezona, magnesio Mg<sub>10</sub>-C<sub>3v</sub> y los dos modos de adsorción más factibles de la perezona sobre el grupo metálico. Valores obtenidos en el nivel teórico BPW91-D2/6-311++G(2d,2p).

Sistema	I (eV)	A (eV)	$\eta$ (eV)	$\chi$ (eV)	$\omega$ (eV)	$\Delta$ N
<i>Perezona</i>	7.611	1.788	2.912	4.699	3.792	0.507
<i>Mg<sub>10</sub></i>	5.363	1.358	2.003	3.360	2.819	-
<i>Perezona + Mg<sub>10</sub> "A"</i>	5.247	2.796	1.226	4.021	6.598	-
<i>Perezona + Mg<sub>10</sub> "B"</i>	5.323	2.671	1.326	3.997	6.024	-

Invocando el principio de HSAB, se espera que la molécula de perezona interactúe fácilmente con el grupo de magnesio  $Mg_{10}$ , ya que ambas especies son blandas, con durezas en torno a 2.910 y 2.003 eV, respectivamente. Aunque la perezona se obtiene como una especie más dura ( $\eta = 2.912$  eV) en comparación con el  $Mg_{10}$ , es importante recordar que todos los metales a granel se consideran sustancias perfectamente blandas. Además, comúnmente se asume que los valores  $0 < \Delta N < 3.6$  están relacionados con un inhibidor de corrosión orgánico efectivo [60]. Dentro de este rango, el valor de  $\Delta N$  obtenido en el caso de la perezona se calcula en 0.507, lo que concuerda con el buen rendimiento de esta molécula como inhibidor orgánico de la corrosión en superficies de magnesio.



**Fig. 3.37.** Mapa de potencial electrostático, mapeado en isosuperficies con 0.0004 a.u. de densidad electrónica, de la molécula de perezona,  $Mg_{10}-C_{3v}$  y los dos modos de adsorción más factibles de la molécula de perezona en el grupo de magnesio  $Mg_{10}$ . Además, también se muestran las distribuciones de carga NBO.

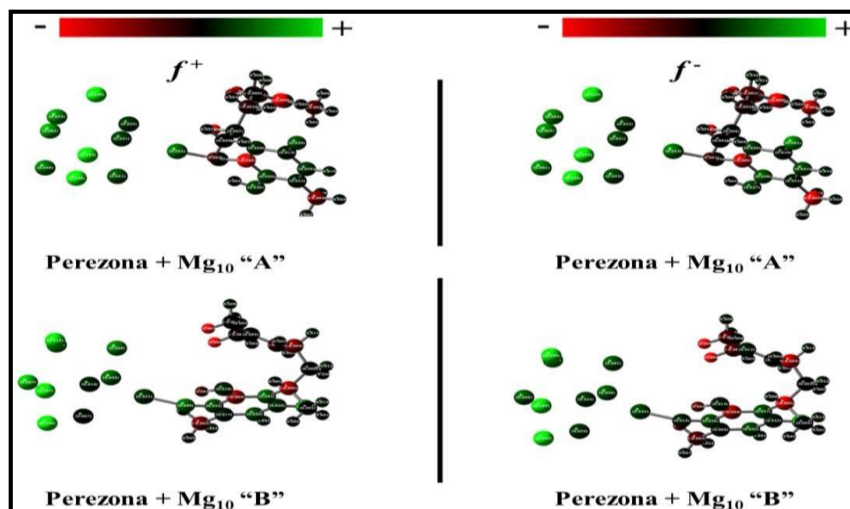
### 3.8.2 Mecanismo de adsorción y sistemas interactuando

De acuerdo con la búsqueda de conformaciones de la molécula de perezona interactuando con magnesio  $Mg_{10}$ , se pueden obtener tres estructuras estables diferentes. Lo anterior debido a la energía de enlace relativa corregida por ZPE calculada para todas ellas (Información de apoyo). En este caso, la estructura en estado base, no fue considerada para el análisis posterior ya que su energía de enlace libre de Gibbs ( $G_{\text{enlace}} = -80.19$  kJ/mol) se desvía de manera importante de la  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  experimental, de aproximadamente -36.1 kJ/mol (Tabla 12). Por el contrario, las dos siguientes estructuras de baja altura, etiquetadas como "A" y "B", concuerdan mejor en la comparación experimental. Las estructuras "A" y "B" obtuvieron  $G_{\text{enlace}}$  de aproximadamente -45.52 y -38.17 kJ/mol, respectivamente (Información de apoyo). Ambos modos de adsorción serán discutidos en profundidad ya que son factibles, de acuerdo

con la comparación energética, y se espera que contribuyan al fenómeno de inhibición de la corrosión.

Ambas estructuras "A" y "B" muestran que el grupo de magnesio está unido a la molécula de perezona por un átomo de oxígeno del anillo de quinona (Fig. 38). Las diferencias más notables entre estas estructuras son que la perezona aparece rotada alrededor del enlace C-C entre la cadena alquílica y el anillo de quinona sustituido, mientras que el átomo de oxígeno unido al grupo de magnesio es diferente en cada caso. La longitud del enlace Mg-O obtenida oscila entre 1.910 y 1.961 Å. Estos valores son ligeramente inferiores a los obtenidos en el caso del óxido de magnesio a granel, de unos 2.108 Å [86]. Como consecuencia de la adsorción en el grupo metálico, las longitudes de los enlaces C-O próximos a este se amplían con respecto a las obtenidas para la molécula aislada de perezona, de aproximadamente 1.239 -1.241 Å, oscilando entre 1.341 y 1.367 Å (Fig. 38). Aún más, los enlaces C-O restantes, así como el O-H, se amplían por encima de los valores observados para la molécula orgánica aislada. Del mismo modo, los primeros vecinos del átomo de Mg enlazado obtuvieron distancias Mg-Mg superiores a los 2.995 Å determinados para el grupo de magnesio Mg<sub>10</sub> aislado.

Dado que los  $G_{\text{enlace}}$  concuerdan con un comportamiento mixto de fisisorción-quimisorción, el componente químico puede racionalizarse mediante las contribuciones de los orbitales Mg(s) y O(p) de los átomos interactuantes. En el caso de la estructura "B" es evidente que este solapamiento conduce a un enlace  $\sigma$ . Como se ha indicado anteriormente, el HOMO del grupo Mg<sub>10</sub> aparece mezclado con el LUMO de la perezona. Lo anterior debido a las contribuciones en los vértices del grupo metálico, así como en el anillo de quinona, respectivamente (Fig. 38). Por el contrario, el LUMO está completamente dominado por las contribuciones en el grupo metálico, siendo similar en forma al orbital correspondiente del grupo de Mg<sub>10</sub> descubierto.



**Fig. 3.38.** Índices de Fukui condensados para ataques nucleofílicos y electrofílicos,  $f^+$  y  $f^-$  respectivamente, calculados para los modos de adsorción más factibles de la perezona sobre el grupo de magnesio Mg<sub>10</sub>. Valores obtenidos por cargas NBO.



Por lo demás, el componente físico puede explicarse por la transferencia de carga inhibidor-metal. En principio, los átomos de oxígeno cargados negativamente del anillo de quinona pueden ser atraídos por el átomo de magnesio positivo situado en la parte superior del grupo de Mg<sub>10</sub>. Además, se espera que las regiones de alto potencial electrostático de la molécula de perezona interactúen fuertemente con las del grupo de magnesio con valores bajos de ESP. Ambas estructuras, "A" y "B", obtuvieron el grupo metálico cargado positivamente, con valores 0.681 y 0.535 e, respectivamente. Así, la transferencia de carga tiene lugar desde el grupo metálico a la molécula orgánica, confirmando las suposiciones previas al sumar todas las cargas NBO sobre el grupo metálico. En consecuencia, el componente de fisisorción entre la perezona y el grupo de magnesio puede atribuirse a la interacción electrostática causada por la cantidad de carga transferida. Se observa que el ESP alrededor de la región de interacción se neutraliza con la adición de la molécula orgánica (Fig. 3.35).

Por último, el buen efecto protector conseguido al aplicar la perezona sobre las superficies de magnesio puede ilustrarse mediante los índices de Fukui condensados que se muestran en la Fig. 3.38. Es evidente que los valores más positivos, relacionados con los sitios más factibles hacia los ataques nucleofílicos y electrofílicos, son los átomos de magnesio alejados de la zona de interacción con la perezona. Por el contrario, los índices de Fukui más bajos, para ambos ataques, se obtienen en el caso de la perezona. En consecuencia, la perezona proporciona a la superficie de magnesio una capa protectora. Esta protección es una barrera física, casi inerte frente a ataques tanto nucleofílicos como electrofílicos. Además, la región pasivada por la molécula orgánica se extiende hasta unas pocas capas atómicas por debajo de la superficie metálica.

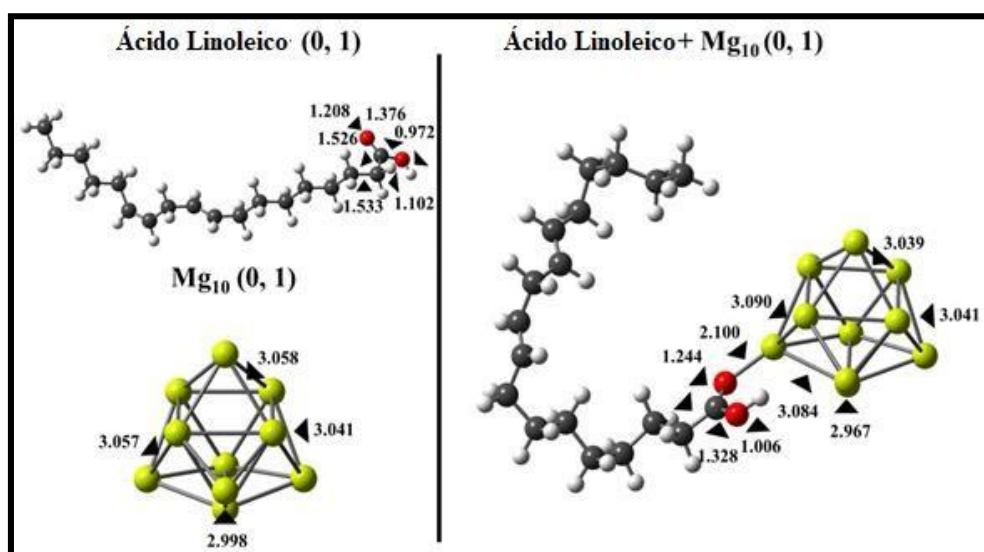
Finalmente, comparando con los resultados de otros autores, en el trabajo de investigación se demuestra que la perezona como inhibidor de la corrosión actúa protegiendo la superficie del magnesio (> 80% a bajas concentraciones (10-100 ppm)). Mientras que la perezona impregnada con Mg/Al HT muestra una buena protección contra la corrosión en un ambiente real para su aplicación de medio fisiológico como la solución de Hank. Por último, el sistema fue caracterizado por diferentes técnicas electroquímicas y que todos los resultados son comparables.

### 3.8.2 Moléculas aisladas (ácido linoleico)

Se obtuvieron las estructuras en estado fundamental de la molécula de ácido linoleico y el grupo de magnesio Mg<sub>10</sub>-C<sub>3v</sub> para caracterizarlos (Fig. 3.39). Entre todas las estructuras bajas, anotadas en la información de apoyo, únicamente la reportada en este manuscrito obtuvo un valor negativo de energía de enlace libre, de alrededor de  $G_{\text{enlace}} = -12.58$  kJ/mol. Además, concuerda con el estado fundamental de los sistemas que interactúan, logrando  $\Delta E_{\text{ZPE}} = -52.34$  kJ/mol de energía de enlace. Por lo tanto, se espera que sea el modo de adsorción más factible de la molécula de ácido linoleico en el grupo de magnesio.

En primer lugar, está ampliamente aceptado que las moléculas orgánicas, que se supone que actúan como inhibidores de la corrosión en las superficies metálicas, interactúan mediante sus heteroátomos y electrones  $\pi$ . Así, se suponía que la parte relevante del ácido linoleico,

para la interacción con la superficie del magnesio, era el grupo carboxílico. En particular, se calcularon las longitudes de enlace de los enlaces C=O y O-H, nivel teórico B3LYP/6-311+G(d,p), como 1,208 y 0,972 Å, respectivamente[84]. Estos valores están totalmente de acuerdo con los 12057 y 0,9692 Å calculados por Peng y colaboradores. La cadena larga se caracterizó por los enlaces C-H y C-C de los primeros vecinos de la cabeza polar, calculados en alrededor de 1.102 y 1.533 Å, respectivamente. Por el contrario, la estructura del estado fundamental del grupo de magnesio  $Mg_{10}-C_{3v}$  se explica completamente en términos de enlaces Mg-Mg, con distancias interatómicas que van desde 2.998 a 3.041 Å (Fig. 3.39). Esta estructura se encontró en plena concordancia con lo informado por Ignatov y colaboradores, luego de la búsqueda de conformación en el nivel BP86/6-31G(d), con una primera frecuencia vibratoria de 59.32  $cm^{-1}$ . En comparación, la estructura reportada en la Fig. 3.39 solo se desvía a 59.08  $cm^{-1}$ [85].



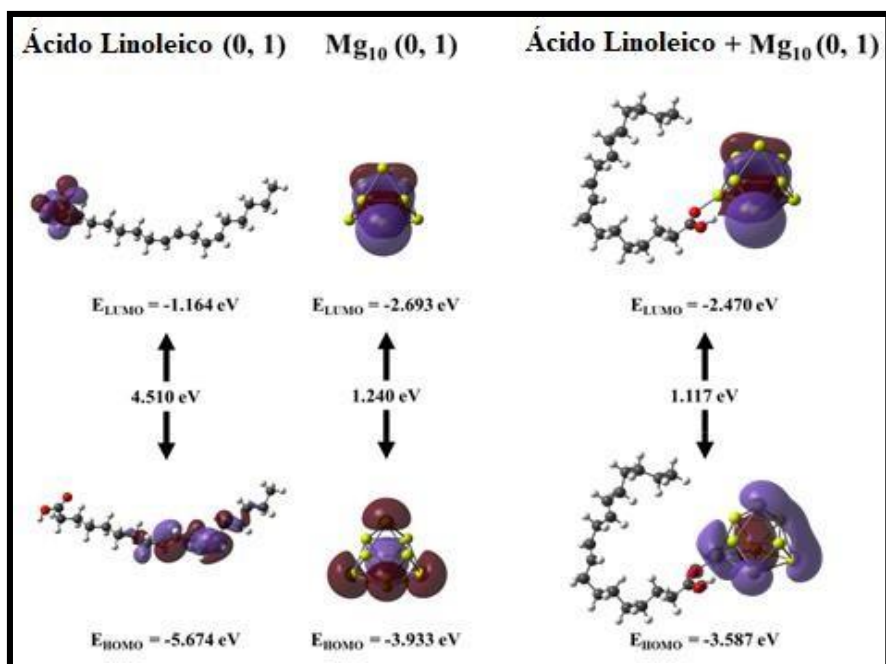
**Fig. 3.39.** Estructuras del estado fundamental de la molécula de perezona y el grupo de magnesio  $Mg_{10}-C_{3v}$  (izquierda). Los dos modos de adsorción más factibles de la molécula ácido linoleico en el grupo de magnesio  $Mg_{10}$  (derecha). Las longitudes de enlace relevantes se indican en angstroms. Estructuras optimizadas en el nivel de teoría BPW91/6-311++G(2d,2p).

Después de escanear la superficie de energía potencial (PES), mediante el procedimiento explicado en la subsección de detalles computacionales, se obtuvo la estructura del estado fundamental del sistema compuesto de ácido linoleico +  $Mg_{10}$  y se ilustró en la Fig. 39. Otros modos de adsorción, con energías más altas y ordenados en términos de aumentar las energías de unión del grupo de moléculas, se muestran en la Fig. 3.40. Está claro que la molécula de ácido linoleico está unida al grupo de metales a través de su grupo carboxilo. El contacto más corto entre la molécula orgánica y la superficie metálica se obtuvo como 2.100 Å. Además, el hidrógeno en el grupo carboxilo ahora se encuentra apuntando al grupo de metales y con una longitud de enlace O-H alargada, de alrededor de 1,006 Å (Fig. 3.39).

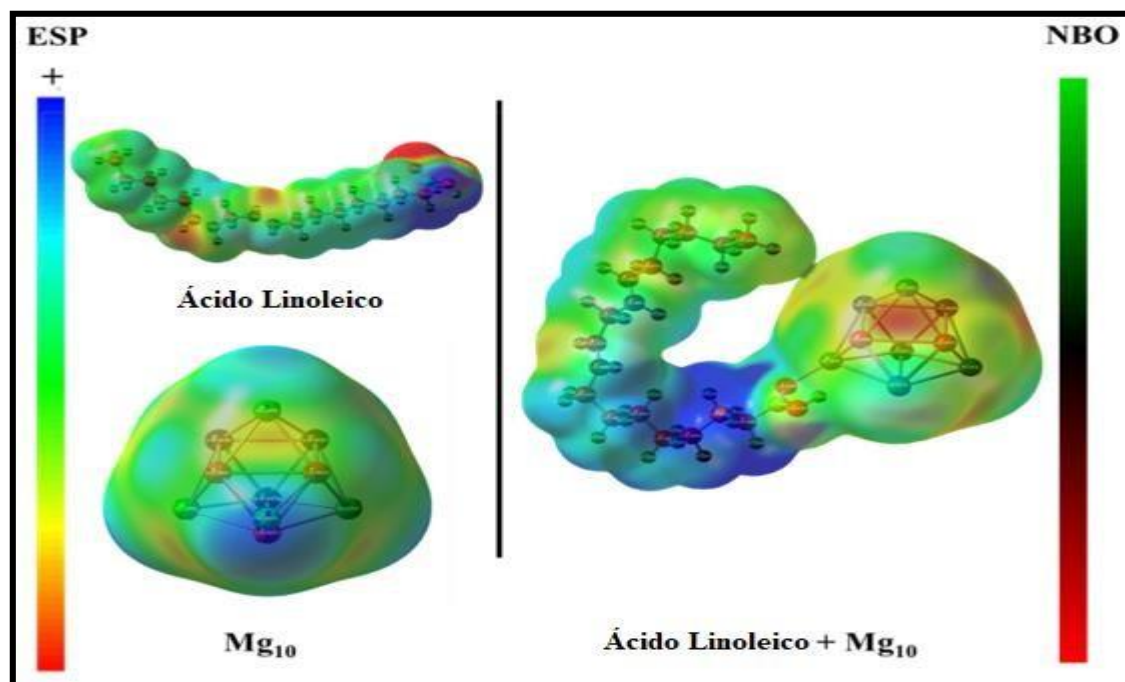
**Tabla 18.** Parámetros globales, dentro de la teoría HSAB, calculados para la molécula del ácido linoleico, magnesio Mg<sub>10</sub>-C<sub>3v</sub> y los dos modos de adsorción más factibles de la perezona sobre el grupo metálico. Valores obtenidos en el nivel teórico BPW91-D2/6-311++G(2d,2p).

Sistema	E <sub>brecha</sub> (eV)	I (eV)	A(eV)	η (eV)	x (eV)	ω (eV)	ΔN
Ácido linoleico	4.510	7.656	-0.068	3.862	3.794	1.864	0.499
Mg <sub>10</sub>	1.240	5.363	1.358	2.003	3.361	2.820	-
LA + Mg <sub>10</sub>	1.117	3.164	1.188	0.988	2.176	2.396	-

La interacción entre la molécula ácido linoleico y el grupo de magnesio Mg<sub>10</sub> se puede explicar en términos de descriptores HSAB y teoría de orbitales moleculares de frontera. En primer lugar, es interesante que la molécula de ácido linoleico presenta una mayor brecha HOMO-LUMO, de unos 4.510 eV, en comparación con el valor obtenido para el cluster metálico Mg<sub>10</sub>, calculado en 1.240 eV (Tabla 18). Este valor es comparable al obtenido por Jellinek y Acioli, en el nivel teórico BP86/6-31G\*, de unos 1,2 eV [86]. Estos valores son considerablemente inferiores a los 1,958 eV calculados por Li, et al., en el nivel B3PW91/6-311G (d, p) [8]. Por lo tanto, la molécula de ácido linoleico puede considerarse como una especie química cinéticamente más estable en comparación con el grupo de metales. A partir de los orbitales frontera HOMO y LUMO de la molécula ácido linoleico, es posible suponer que los electrones disponibles para ser donados a la superficie del metal son aquellos electrones π provenientes de los dos enlaces dobles “cis” casi en el medio de la cadena lineal. Lo anterior concuerda con las formas de HOMO y LUMO reportadas por Peng, et al., aunque la brecha de energía es sensiblemente mayor, de alrededor de 6.30 eV [84]. Otras contribuciones se muestran como orbitales de enlace σ en enlaces C-C, que no son útiles para establecer un contacto eficiente con la superficie del metal. Además, las moléculas LUMO de ácido linoleico exhiben varios orbitales π y p extendidos sobre todo el grupo carboxilo (Fig. 3.40). Por lo tanto, los átomos de oxígeno pueden ser útiles para recibir electrones provenientes del grupo de metales. Por otro lado, HOMO del cúmulo Mg<sub>10</sub> exhibe principalmente contribuciones de orbitales s de magnesio, mientras que LUMO de s y π (Fig. 3.40). En el caso del sistema que interactúa en su estado fundamental, HOMO muestra orbitales σ\* antienlazantes entre los átomos de oxígeno en el grupo carboxilo de la molécula de ácido linoleico y un átomo superior en el grupo de magnesio Mg<sub>10</sub>. Por el contrario, los LUMO se encuentran con pequeñas contribuciones de orbitales de enlace σ entre los sistemas que interactúan a través del grupo carboxilo. Además, es apreciable que el valor de la brecha HOMO-LUMO cae a 1.117 eV, menor que 1.240 eV calculado para el metal (Fig. 3.40) y ambos orbitales mayormente localizados en el grupo Mg<sub>10</sub>.

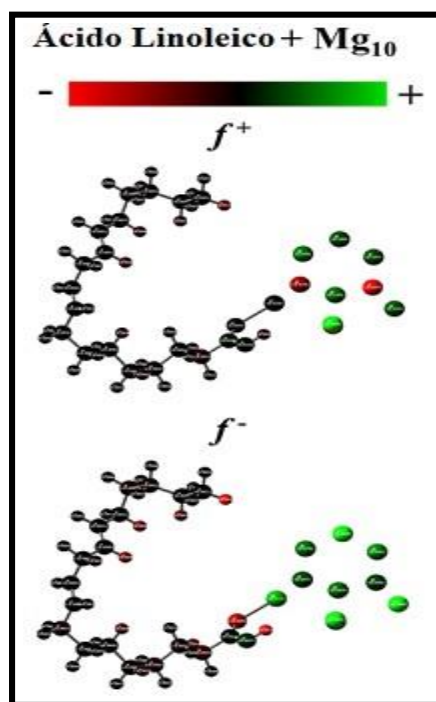


**Fig. 3.40.** Orbitales HOMO y LUMO, de la molécula de ácido linoleico, Mg<sub>10</sub>-C<sub>3v</sub> y el modo de adsorción más factible de la molécula ácido linoleico en el grupo Mg<sub>10</sub>. Orbitales defrontera representados en isosuperficies con 0,02 a.u. de densidad electrónica.



**Fig. 3.41.** Mapa de potencial electrostático, mapeado en isosuperficies con 0.0004 a.u. de densidad electrónica, de molécula de perezona, Mg<sub>10</sub>-C<sub>3v</sub> y los dos modos de adsorción más factibles de molécula de perezona en el grupo de magnesio Mg<sub>10</sub>. Además, también se muestran las distribuciones de carga NBO.

Con el fin de dilucidar la parte física del proceso de adsorción de ácido linoleico en la superficie de magnesio, el potencial electrostático y las cargas NBO de las especies involucradas se muestran en la Fig. 3.41. La cabeza polar de la molécula de ácido linoleico, con las cargas NBO más negativas (-0.665, -0.551 e) y los valores ESP más bajos, podrían conducir a una interacción de larga distancia con las regiones ESP ligeramente positivas y altas en el grupo de magnesio  $Mg_{10}$ . La cantidad de carga transferida desde la molécula de ácido linoleico a la  $Mg_{10}$  es -0.032 e. Aunque la carga transferida es mínima, confirma la predicción basada en los descriptores HSAB. Además, el grupo carboxilo, que suma -0.867 e, está fuertemente unido a un átomo de magnesio cargado positivamente, con una carga NBO de aproximadamente 0.343 e. Por lo tanto, las interacciones electrostáticas pueden ser el contribuyente más importante a la fisorción de ácido linoleico en magnesio.



**Fig. 3.42.** Índices de Fukui condensados para ataques nucleofílicos y electrofílicos,  $f^+$  y  $f^-$  respectivamente, calculados para los modos de adsorción más factibles de ácido linoleico en el grupo de magnesio  $Mg_{10}$ . Valores obtenidos por cargas NBO.

Por último, el efecto del inhibidor de corrosión sobre la reactividad química de la superficie de magnesio se dilucida mediante índices de Fukui condensados para ataques nucleofílicos,  $f^+$ , y electrofílicos,  $f^-$  (Fig. 3.42). De acuerdo con los valores obtenidos, el cluster metálico se mantiene como la región más reactiva frente a ambos tipos de ataques químicos. Por el contrario, se obtuvieron valores casi nulos en el ácido graso total. Así, se espera que la capa formada por moléculas de ácido linoleico adsorbidas sobre la superficie del magnesio posea un efecto protector frente a ataques electrofílicos y nucleofílicos. Entonces, la interacción directa del medio corrosivo y la superficie del metal se ve obstaculizada por la capa menos reactiva y, en consecuencia, protectora.

### 3.8.3 Comparación de inhibidores con hidrotalcitas Mg/Al

La tabla 19 muestra los resultados del trabajo realizado en la investigación con otros artículos de la bibliografía. Se observa que hay otros recubrimientos que fueron obtenidos y que el medio corrosivo utilizado es cloruro de sodio por técnicas electroquímicas [81-83] y obtienen una buena eficiencia de inhibición en algunos casos. Sin embargo, el único trabajo que evaluó el recubrimiento HT en un sistema fluido corporal es [84] y observó que el  $i_{corr}$  disminuye con la presencia de este.

Sin embargo, en HT sólo se han estudiado los efectos del recubrimiento a diferentes pH mediante curvas de polarización [85]. Recientemente, se ha demostrado que el 8-quinolinol intercalado con hidrotalcita también disminuye la velocidad de corrosión, pero no se ha probado en un entorno real para su aplicación [86]. Por lo que, se puede resaltar que los inhibidores propuestos muestran una alternativa para poderlos utilizar como posibles aplicaciones en el área de biomateriales en un medio fisiológico.

**Tabla 19.** Comparación de recubrimientos de HT Mg/Al en aleaciones de magnesio.

Sistema	Medio corrosivo	Técnica Electroquímica	Eficiencia de inhibición	Estudio teórico	Referencia
50 ppm perezona	Solución de Hank	EIS CP	80 % 77 %	$\chi$	-
HT + 50 ppm perezona	Solución de Hank	EIS CP	92 % 91 %	$\chi$	-
100 ppm ácido linoleico	Solución de Hank	EIS CP	96 % 94 %	$\chi$	-
HT + 100 ppm ácido linoleico	Solución de Hank	EIS CP	97%	$\chi$	-
HT	NaCl Solución	CP	89 %		[58]
HT + Ce (20 g/L)	NaCl Solución	EIS CP			[59]
HT + CO <sub>2</sub> método	NaCl Solución	CP			[60]
HT AZ31	Fluido Biológico Artificial	CP	90 %		[61]
HT Mg-Al	0.1 M NaCl	CP			[62]
HT Mg-Al 8-quinilinol	3.5 % NaCl Solución	CP			[26]

## CONCLUSIONES

A la aleación AS21 se le impregnó un recubrimiento de HT Mg/Al con diferentes concentraciones de perezona, y ácido linoleico. En ambos casos se comprobó que de manera aislada las sustancias propuestas como inhibidoras son eficaces en la disminución de la corrosión desde bajas concentraciones, y que por otra parte en la adición del recubrimiento actúa de manera sinérgica disminuyendo la densidad de corriente de corrosión, teniendo buenos valores de eficiencia.

En el caso de la perezona, se comprobó que protege la aleación AS21 en un medio fisiológico con la máxima eficiencia de inhibición de alrededor de ~80% en EIS y curvas de polarización, en concentración de 10 ppm y 20 ppm, respectivamente. Por otra parte, se observa un comportamiento sinérgico con la perezona agregada a la hidrotalcita en ambas técnicas electroquímicas obteniendo valores alrededor de ~90% de eficiencia. El análisis termodinámico muestra que la perezona sigue un proceso combinado utilizando el modelo de Langmuir. El proceso mixto de fisisorción-quimisorción exhibido por la perezona puede explicarse por las interacciones electrostáticas, como resultado de la transferencia de carga de la superficie de magnesio a la molécula orgánica, y el enlace covalente entre la superficie metálica con los átomos de oxígeno del anillo de quinona sustituido de la perezona, respectivamente. Asimismo, los índices de reactividad condensada de Fukui concuerdan con la formación de una capa protectora, tanto contra ataques nucleofílicos como electrofílicos, formada sobre la superficie metálica. Por último, SEM-EDS muestra que el recubrimiento con inhibidor no presenta productos de corrosión.

Con el ácido linoleico también protege la aleación AS21 en el medio fisiológico, tanto de manera aislada como con el recubrimiento, teniendo eficiencias alrededor de ~90%. Hay una disminución de la densidad de corriente de corrosión en ambas técnicas, siendo las mayores eficiencias alcanzadas con el recubrimiento con valores de 97% a la concentración de 50 para EIS y 100 ppm para curvas. En el análisis termodinámico muestra que el ácido linoleico sigue un proceso más cercano a la fisisorción utilizando el modelo de Langmuir.

Este proceso combinado predominando la fisisorción puede explicarse por las interacciones electrostáticas. Finalmente, los índices condensados de Fukui mostraron que las moléculas de ácido linoleico adsorbidas en la superficie metálica proporcionaban una cubierta menos reactiva contra los ataques nucleofílicos y electrofílicos.

## AGRADECIMIENTOS

GEC agradece a CONACyT por la beca de maestría proporcionada (CVU: 1146724). AEV, FJRG expresan su agradecimiento a la Facultad de Química, UNAM, Departamento de Ingeniería Metalúrgica y al Instituto de Ingeniería de la Universidad Veracruzana. Finalmente, AEV, FJRG y ROC agradece al SNI (Sistema Nacional de Investigadores) por la distinción y el apoyo recibido.

## Referencias

- [1] Ratner, B. D., & Bryant, S. J. (2004). Biomaterials: Where we have been and where we are going. *Annual Review of Biomedical Engineering*, 6(1), 41–75. <https://doi.org/10.1146/annurev.bioeng.6.040803.140027>
- [2] Park, J., & Lakes, R. S. (2007). *Biomaterials: An Introduction*. Springer Science & Business Media.
- [3] Soualah, L. (2005). *Influencia del rayado sobre la resistencia electroquímica de las aleaciones de NiTi tratadas por un nuevo tratamiento térmico para aplicaciones biomédicas*. <https://upcommons.upc.edu/bitstream/2099.1/2836/1/41780-1.pdf>
- [4] Salazar-Jiménez, J. A. (2015). Introducción al fenómeno de corrosión: tipos, factores que influyen y control para la protección de materiales (Nota técnica). *Tecnología En Marcha*, 28(3), 127. <https://doi.org/10.18845/tm.v28i3.2417>
- [5] Orozco Ceja, G. D. (2022). Síntesis y caracterización microestructural de una aleación base Ti obtenida por molienda mecánica. Tesis-Licenciatura. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.
- [6] Eliaz, N. (2019). Corrosion of Metallic Biomaterials: A Review. *Materials*, 12(3), 407. <https://doi.org/10.3390/ma12030407>
- [7] Montoya, C., Du, Y., Gianforcaro, A. L., Orrego, S., Yang, M., & Lelkes, P. I. (2021). On the road to smart biomaterials for bone research: definitions, concepts, advances, and outlook. *Bone Research*, 9(1). <https://doi.org/10.1038/s41413-020-00131-z>
- [8] Krishnan, R., Pandiaraj, S., Muthusamy, S., Panchal, H., Alsoufi, M. S., Ibrahim, A. M. M., & Elsheikh, A. H. (2022). Biodegradable magnesium metal matrix composites for biomedical implants: synthesis, mechanical performance, and corrosion behavior – a review. *Journal of Materials Research and Technology*, 20, 650–670. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.06.178>



- [9] García-Garduño, M., & Reyes-Gasga, J. (2006). LA HIDROXIAPATITA, SU IMPORTANCIA EN LOS TEJIDOS MINERALIZADOS Y SU APLICACIÓN BIOMÉDICA. *TIP Revista Especializada En Ciencias Químico-biológicas*, 9(2), 90–95. <http://www.medigraphic.com/pdfs/revespciequibio/cqb-2006/cqb062e.pdf>
- [10] González, R., Melo, M. C., & Rodríguez, A. P. R. E. a. C. (1993). Hidroxiapatita porosa HAP-200. Principales características Físico-Químicas. *Química Nova*, 16(6), 509–512. [http://quimicanova.sbq.org.br/audiencia\\_pdf.asp?aid2=5978&nomeArquivo=Vol16No6\\_509\\_v16\\_n6\\_\(1\).pdf](http://quimicanova.sbq.org.br/audiencia_pdf.asp?aid2=5978&nomeArquivo=Vol16No6_509_v16_n6_(1).pdf)
- [11] Sharma, D. K., Mahant, D., & Upadhyay, G. (2020). Manufacturing of metal matrix composites: A state of review. *Materials Today: Proceedings*, 26, 506–519. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.128>
- [12] Prasad, S. V., Prasad, S. B., Verma, K., Mishra, R. K., Kumar, V., & Singh, S. (2022). The role and significance of Magnesium in modern day research-A review. *Journal of Magnesium and Alloys*, 10(1), 1–61. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.05.012>
- [13] Sekar, P., Narendranath, S., & Desai, V. (2021). Recent progress in in vivo studies and clinical applications of magnesium based biodegradable implants – A review. *Journal of Magnesium and Alloys*. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2020.11.001>
- [14] Saleh, B., Fathi, R., Shi, H., & Wei, H. (2023). Advanced Corrosion Protection through Coatings and Surface Rebuilding. *Coatings*, 13(1), 180. <https://doi.org/10.3390/coatings13010180>
- [15] Guo, L., Wu, W., Zhou, Y., Zhang, F., Zeng, R., & Jian-Min, Z. (2018). Layered double hydroxide coatings on magnesium alloys: A review. *Journal of Materials Science & Technology*, 34(9), 1455–1466. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.03.003>
- [16] Zhang, X., Zhang, M., Li, R., Feng, X., Pang, X., Rao, J., Cong, D., Yin, C., & Zhang, Y. (2021). Active corrosion protection of MG–AL layered double hydroxide for magnesium alloys: A short review. *Coatings*, 11(11), 1316. <https://doi.org/10.3390/coatings11111316>
- [17] Räu chle, F., & Tang, I. D. (1989). Inhibición de la corrosión. Parte A : Aspectos teóricos de los inhibidores de corrosión. *DOAJ (DOAJ: Directory of Open Access Journals)*. <https://doaj.org/article/3281706fb45342029a1f9f9098a314e1>
- [18] Godínez, L. A., Meas, Y., Ortega-Borges, R., & Corona, A. (2003). Los inhibidores de corrosión. *Revista De Metalurgia*, 39(2), 140–158. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.2003.v39.i2.325>
- [19] Benítez, L. P. T., Castellar, P. J. M., Percy, E. D. A., & Bravo, M. J. B. (2014). Uso de extractos de plantas como inhibidores de corrosión. *Informador técnico*, 78(2), 155-164.
- [20] Brycki, B., Kowalczyk, I., Szulc, A., Kaczerewska, O., & Pakiet, M. (2018). Organic corrosion inhibitors. In *InTech eBooks*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.72943>

[21] Barrios, C. a. H., Eugenio, L. M. H., Coy-Echeverría, A. E., Peñaranda, N. Z. D., Ballesteros, D. Y. P., & Abrante, F. V. (2014). Síntesis, caracterización y evaluación de recubrimientos híbridos porosos sol-gel dopados con acetato de cerio sobre la aleación de magnesio WE54-AE. *Iteckne*, 10(2). <https://doi.org/10.15332/iteckne.v10i2.403>

[22] Arrieta Payares, L. M. (2022). Uso de la microalga *Chlorella* sp. proveniente de la Región Atlántica para biofuncionalizar superficies de magnesio con el fin de promover el proceso de remodelación ósea y disminuir la velocidad de corrosión. *Trabajo de investigación-Maestría*. Universidad del Norte Barranquilla, Colombia.

[23] Loperena, A. P. (2021). Recubrimientos anticorrosivos sobre aleaciones de magnesio: síntesis y caracterización. *Tesis*. Universidad Nacional del Sur.

García, A. M. (2017). *Inhibición de la corrosión de aleaciones de Mg mediante líquidos iónicos en disoluciones de ClNa*. Trabajo de investigación-Maestría. Universidad Politécnica de Cartagena. <https://repositorio.upct.es/handle/10317/6086?show=full>

[25] López, F. V., & Deisy, A. (2019). *Síntesis y caracterización de recubrimientos anticorrosivos sobre materiales biomédicos*. Trabajo de Investigación-Doctoral. Universidad Nacional del Sur. [https://repositoriodigital.uns.edu.ar/bitstream/123456789/4559/1/Tesis%20Doctoral\\_Ana%20Deisy%20Forero%20Lopez.pdf](https://repositoriodigital.uns.edu.ar/bitstream/123456789/4559/1/Tesis%20Doctoral_Ana%20Deisy%20Forero%20Lopez.pdf)

[26] Feng, Z., Hurley, B., Zhu, M., Yang, Z., Hwang, J., & Buchheit, R. (2019). Corrosion inhibition of az31 mg alloy by aqueous selenite (SE032-). *Journal of The Electrochemical Society*, 166(14). <https://doi.org/10.1149/2.0911914jes>

[27] Feng, Z., Hurley, B., Li, J., & Buchheit, R. G. (2018). Corrosion Inhibition Study of aqueous vanadate on mg alloy AZ31. *Journal of the Electrochemical Society*, 165(2), C94-C102. <https://doi.org/10.1149/2.1171802jes>

[28] Lamaka, S. V., Vaghefinazari, B., Mei, D., Petrauskas, R. P., Höche, D., & Zheludkevich, M. L. (2017). Comprehensive screening of MG Corrosion inhibitors. *Corrosion Science*, 128, 224-240. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.07.011>

[29] Kharitonov, D. S., Zimowska, M., Ryl, J., Zieliński, A., Osipenko, M. A., Adamiec, J., Wrzesińska, A., Claesson, P. M., & Kurilo, I. I. (2021). Aqueous molybdate provides effective corrosion inhibition of WE43 magnesium alloy in sodium chloride solutions. *Corrosion Science*, 190, 109664. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109664>

[30] Patel, D., Patel, K., & Tahilyani, V. (2012). Barbaloin: A concise report of its pharmacological and analytical aspects. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 2(10), 835-838. [https://doi.org/10.1016/s2221-1691\(12\)60239-1](https://doi.org/10.1016/s2221-1691(12)60239-1)

[31] Masák, J., Čejková, A., Schreiberová, O., & Řezanka, T. (2014). *Pseudomonas* biofilms: possibilities of their control. *FEMS Microbiology Ecology*, 89(1), 1-14. <https://doi.org/10.1111/1574-6941.12344>

- [32] Pan, S., Qin, Y., Zhou, Z., He, Z., Zhang, X., Yang, T., Yang, Y., Wang, D., Qiu, J., & Zhou, S. (2015). Plumbagin induces G2/M arrest, apoptosis, and autophagy via p38 MAPK- and PI3K/Akt/mTOR-mediated pathways in human tongue squamous cell carcinoma cells. *Drug Design Development and Therapy*, 1601. <https://doi.org/10.2147/dddt.s76057>
- [33] Shearer, M. J., Fu, X., & Booth, S. L. (2012). Vitamin K Nutrition, Metabolism, and Requirements: Current Concepts and Future research. *Advances in Nutrition*, 3(2), 182–195. <https://doi.org/10.3945/an.111.001800>
- [34] Leyva, E., Loredano-Carrillo, S. E., López, L. I., Escobedo-Avellaneda, E., & Navarro-Tovar, G. (2017). Importancia química y biológica de naftoquinonas. Revisión bibliográfica. *Afinidad*, 74(577), 36–50. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=6139313>
- [35] Onuchukwu, A., & Oppong-Boachie, F. (1986). The corrosion behaviour of aluminum alloy AA1060 in p-quinone and acetic acid media. *Corrosion Science*, 26(11), 919–926. [https://doi.org/10.1016/0010-938x\(86\)90082-x](https://doi.org/10.1016/0010-938x(86)90082-x)
- [36] Barba, V., Vega, E., Höpfl, H., Zamudio-Rivera, L. S., Domínguez-Aguilar, M. A., George-Téllez, R., Godínez-Salomón, F., Hallen-López, J., & Beltrán, H. I. (2007). A Bis(di- n - butyltin)-Quinone Derivative as a Simultaneous Chemo- and Bioactive Corrosion Inhibitor. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2007(7), 927–930. <https://doi.org/10.1002/ejic.200600953>
- [37] Hu, Y., & Nikles, D. E. (2000). Preparation of sulfur-quinone polyurethanes and their use to inhibit the corrosion of iron particles. *Journal of Polymer Science Part A*, 38(18), 3278–3283. [https://doi.org/10.1002/1099-0518\(20000915\)38:18](https://doi.org/10.1002/1099-0518(20000915)38:18)
- [38] Vorobyova, V., & Skiba, M. (2020). Peach Pomace Extract as efficient Sustainable Inhibitor for carbon Steel against Chloride-Induced corrosion. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 7(1). <https://doi.org/10.1007/s40735-020-00450-y>
- [39] Muthukumar, N., Ilangoan, A., Maruthamuthu, S., Palaniswamy, N., & Kimura, A. (2009). 1-Aminoanthraquinone derivatives as a novel corrosion inhibitor for carbon steel API 5L-X60 in white petrol-water mixtures. *Materials Chemistry and Physics*, 115(1), 444–452. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.12.027>
- [40] Sherif, E. M., & Park, S. (2006). Effects of 1,4-naphthoquinone on aluminum corrosion in 0.50M sodium chloride solutions. *Electrochimica Acta*, 51(7), 1313–1321. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.06.018>
- [41] Gómez-Cortés, P., De La Fuente, M. A., & Juárez, M. (2018). Ácidos grasos trans y ácido linoleico conjugado en alimentos: origen y propiedades biológicas. *Nutrición Hospitalaria*. <https://doi.org/10.20960/nh.2466>

- [42] Espinoza-Vázquez, A., Rodríguez-Gómez, F. J., Mata, R., Madariaga-Mazón, A., & Angeles-Beltrán, D. (2017). Perezona as corrosion inhibitor for AISI 1018 steel immersed in NaCl saturated with CO<sub>2</sub>. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 21(6), 1687–1697. <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3528-0>
- [43] González, J. a. T., Barrera, G. M., Viguera-Santiago, E., & Guerrero, V. V. (2022). Recubrimientos orgánicos a base de aceite de linaza como inhibidor de la corrosión. In *Materiales Avanzados y Nanomateriales: aprovechamiento de fuentes naturales y sus beneficios al medio ambiente*. (pp. 121–140). <https://doi.org/10.3926/oms.409.05>
- [44] Mansfeld, F. (1990). Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) as a new tool for investigating methods of corrosion protection. *Electrochimica Acta*, 35(10), 1533–1544. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(90\)80007-b](https://doi.org/10.1016/0013-4686(90)80007-b)
- [45] Magar, H. S., Hassan, R. Y. A., & Mulchandani, A. (2021). Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): principles, construction, and biosensing applications. *Sensors*, 21(19), 6578. <https://doi.org/10.3390/s21196578>
- [46] Chang, B., & Park, S. (2010). Electrochemical Impedance spectroscopy. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 3(1), 207–229. <https://doi.org/10.1146/annurev.anchem.012809.102211>
- [47] Lock, A. U., & Tang, I. D. (1988). Principios de las técnicas electroquímicas en estudios de procesos de corrosión. *DOAJ (DOAJ: Directory of Open Access Journals)*. <https://doaj.org/article/df888885252d4df7b820b992d24e27ec>
- [48] García, S. S. (2018). Evaluación de capa pasiva en aceros inoxidable mediante curvas de polarización y espectroscopía de impedancia electroquímica. *Thesis*. [https://repositorio.uptc.edu.co/bitstream/001/3044/2/TGT\\_1631.pdf](https://repositorio.uptc.edu.co/bitstream/001/3044/2/TGT_1631.pdf)
- [49] Mancera, G. G., & Amaya, M. E. N. (2006). *Principios de microscopía electrónica de barrido y microanálisis por rayos X característicos*. UNAM
- [50] Fouda, A. S., Abu-Elnader, H. M., & Soliman. (1986). Study on Corrosion Inhibition from Aspect of Quantum Chemistry. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 7(2), 97–99. <https://www.koreascience.or.kr:443/article/JAKO198613464450155.pdf>
- [51] Zhang, J., Liu, J., Yu, W., Yan, Y., You, L., & Lin-Fa, L. (2010). Molecular modeling of the inhibition mechanism of 1-(2-aminoethyl)-2-alkyl-imidazoline. *Corrosion Science*, 52(6), 2059–2065. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.02.018>
- [52] Cárdenas, L. J. S. (2022). Evaluación electroquímica de TrasarTrac102 como inhibidor de la corrosión en el acero API 5L X65 y su estudio teórico. *Trabajo de Investigación-Doctoral*. Universidad Veracruzana.
- [53] Singh, A., Ansari, K., Quraishi, M. A., & Lin, Y. (2019). Investigation of corrosion inhibitors adsorption on metals using density functional theory and molecular dynamics simulation. In IntechOpen eBooks. <https://doi.org/10.5772/intechopen.84126>

- [54] Chen, Z., Nichols, J. A., & Dixon, D. A. (2003). Ionization Potential, Electron Affinity, Electronegativity, Hardness, and Electron Excitation Energy: Molecular Properties from Density Functional Theory Orbital Energies. *Journal of Physical Chemistry A*, *107*(20), 4184–4195. <https://doi.org/10.1021/jp0225774>
- [55] Öğretir, C., Mihçi, B., & Bereket, G. (1999). Quantum chemical studies of some pyridine derivatives as corrosion inhibitors. *Journal of Molecular Structure-theochem*, *488*(1–3), 223–231. [https://doi.org/10.1016/s0166-1280\(99\)00033-0](https://doi.org/10.1016/s0166-1280(99)00033-0)
- [56] Pumachagua Huertas, R. (2020). Evaluación y exploración de índices teóricos de nucleofilia en el contexto de la teoría del funcional de la densidad. Tesis-Maestría. PUCP.
- [57] Yurt, A., Ulutaş, Ş., & Dal, H. (2006). Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases. *Applied Surface Science*, *253*(2), 919–925. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.01.026>
- [58] Lukovits, I., Kálmán, E., & Zucchi, F. (2001). Corrosion Inhibitors—Correlation between Electronic Structure and Efficiency. *Corrosion*, *57*(1), 3–8. <https://doi.org/10.5006/1.3290328>
- [59] Luo, A. A., & Pekguleryuz, M. (1994). Cast magnesium alloys for elevated temperature applications. *Journal of Materials Science*, *29*(20), 5259–5271. <https://doi.org/10.1007/bf01171534>
- [60] Grimme, S. (2006). Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry*, *27*(15), 1787–1799. <https://doi.org/10.1002/jcc.20495>
- [61] Frisch M. Trucks G. Schlegel H. Scuseria G. (2015). *Electronic Supplementary Material (ESI) for Chemical Science*. The Royal Society of Chemistry
- [62] Vainio, M. J., & Johnson, M. S. (2007). Generating conformer ensembles using a multiobjective genetic algorithm. *Journal of Chemical Information and Modeling*, *47*(6), 2462–2474. <https://doi.org/10.1021/ci6005646>
- [63] Halgren, T. A. (1996). Merck molecular force field. I. Basis, form, scope, parameterization, and performance of MMFF94. *Journal of Computational Chemistry*, *17*(5–6), 490–519. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1096-987x\(199604\)17:5/6](https://doi.org/10.1002/(sici)1096-987x(199604)17:5/6)
- [64] Ignatov, S. K., Belyaev, S. N., Panteleev, S. V., & Masunov, A. E. (2021). How many isomers do metallic clusters have? Case of magnesium clusters of up to 55 atoms. *Journal of Physical Chemistry A*, *125*(30), 6543–6555. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c02529>
- [65] Li, C., Cui, Y., Tian, H., Shao, Q., Zhang, J., Ren, B., & Yuan, Y. (2021). Systematic investigation of geometric structures and electronic properties of lithium doped magnesium clusters. *Computational Materials Science*, *200*, 110800. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110800>

- [66] Li, C., Wu, D., Tian, X., Yu, D., Liu, Y., & Wei, C. (2021). Probing the effect of carbon doping on structures, properties, and stability of magnesium clusters. *Theoretical Chemistry Accounts*, *140*(8). <https://doi.org/10.1007/s00214-021-02810-4>
- [67] Jellinek, J., & Acioli, P. H. (2002). Magnesium clusters: structural and electronic properties and the Size-Induced Nonmetal-to-Metal transition. *Journal of Physical Chemistry A*, *106*(45), 10919–10925. <https://doi.org/10.1021/jp020887g>
- [68] Pearson, R. G. (1988). Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry. *Inorganic Chemistry*, *27*(4), 734–740. <https://doi.org/10.1021/ic00277a030>
- [69] Pearson, R. G. (1963). Hard and Soft Acids and Bases. *Journal of the American Chemical Society*, *85*(22), 3533–3539. <https://doi.org/10.1021/ja00905a001>
- [70] Sastri, V. S., & Perumareddi, J. R. (1997). Molecular orbital theoretical studies of some organic corrosion inhibitors. *Corrosion*, *53*(8), 617–622. <https://doi.org/10.5006/1.3290294>
- [71] Slater, J. C. (2011). *Introduction to chemical physics*. Read Books.
- [72] Fuentealba, P., Pérez, P., & Contreras, R. (2000). On the condensed Fukui function. *Journal of Chemical Physics*, *113*(7), 2544–2551. <https://doi.org/10.1063/1.1305879>
- [73] Nazir, U., Akhter, Z., Ali, N., & Shah, F. U. (2019). Experimental and theoretical insights into the corrosion inhibition activity of novel Schiff bases for aluminum alloy in acidic medium. *RSC Advances*, *9*(62), 36455–36470. <https://doi.org/10.1039/c9ra07105a>
- [74] Vazquez-Ramirez, R., Salinas-Solano, G., Porcayo-Calderon, J., & Gonzalez-Rodriguez, J. (2021). Use of (Nd, Pr) sulphates obtained from electronic scrap as corrosion inhibitors for a C-Mn steel in 3.5 NaCl. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, *10*(2). <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-10-2-8>
- [75] Jiang, P., Hou, R., Zhu, S., & Guan, S. (2022). A robust calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>) coating on biomedical MgZnCa alloy for promising corrosion protection. *Corrosion Science*, *198*, 110124. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110124>
- [76] Dindodi, N., & Shetty, A. N. (2019). Stearate as a green corrosion inhibitor of magnesium alloy ZE41 in sulfate medium. *Arabian Journal of Chemistry*, *12*(7), 1277–1289. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.11.028>
- [77] Brug, G., Van Den Eeden, A., Sluyters-Rehbach, M., & Sluyters, J. (1984). The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, *176*(1–2), 275–295. [https://doi.org/10.1016/s0022-0728\(84\)80324-1](https://doi.org/10.1016/s0022-0728(84)80324-1)
- [78] Zhang, Y., Wu, Y., Jiang, Y., Wang, L., & Zhang, J. (2020). Adsorbed film and synergistic effect of Benzyltriphenylphosphonium chloride and l-Histidine for

magnesium alloys corrosion in NaCl. *Journal of Alloys and Compounds*, 849, 156230. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156230>

[79] Prifiharni, S., Mashanafie, G., Priyotomo, G., Royani, A., Ridhova, A., Elya, B., & Mudaryoto, J. W. (2022). Extract sarampa wood (*Xylocarpus Moluccensis*) as an eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in HCl 1M. *Journal of the Indian Chemical Society*, 99(7), 100520. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100520>

[80] Wang, Q., Zhang, Q., Liu, L., Zheng, H., Wu, X., Li, Z., Gao, P., Sun, Y., Yan, Z., & Li, X. (2022). Experimental, DFT and MD evaluation of *Nandina domestica* Thunb. extract as green inhibitor for carbon steel corrosion in acidic medium. *Journal of Molecular Structure*, 1265, 133367. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133367>

[81] Wang, Q., Wu, X., Zheng, H., Xiao, X., Liu, L., Zhang, Q., Gao, P., Yan, Z., Sun, Y., Li, Z., & Li, X. (2022). Insight into anti-corrosion behavior of *Centipeda minima* leaves extract as high-efficiency and eco-friendly inhibitor. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 640, 128458. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128458>

[82] Chen, J., Song, Y., Shan, D., & Han, E. (2015). In situ growth process of MG-Al hydrotalcite conversion film on AZ31 mg alloy. *Journal of Materials Science & Technology*, 31(4), 384–390. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2014.09.016>

[83] Zhang, F., Liu, Z., Zeng, R., Li, S., Cui, H., Song, L., & Han, E. (2014). Corrosion resistance of Mg-Al-LDH coating on magnesium alloy AZ31. *Surface & Coatings Technology*, 258, 1152–1158. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.07.017>

[84] Umoren, S. A., Abdullahi, M. T., & Solomon, M. M. (2022). An overview on the use of corrosion inhibitors for the corrosion control of Mg and its alloys in diverse media. *Journal of Materials Research and Technology*, 20, 2060–2093. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.08.021>

[85] Reyes-López, E., Quiroz-García, B., Carpio-Martínez, P., Jiménez-Barbero, J., Cortés-Guzmán, F., Esturau-Escofet, N., & Cuevas, G. (2017). The folded conformation of Perezzone revisited. Long range NOE interaction in small molecules: interpretable small signals or useless large artifacts? *Journal of the Mexican Chemical Society*, 61(3). <https://doi.org/10.29356/jmcs.v61i3.343>

[86] Selvam, N. C. S., Kumar, R., Kennedy, L. J., & Vijaya, J. J. (2011). Comparative study of microwave and conventional methods for the preparation and optical properties of novel MgO-micro and nano-structures. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(41), 9809–9815. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.08.032>

The image features a white background with several overlapping, translucent blue lines that flow and curve across the frame. The lines vary in opacity, creating a sense of depth and movement. In the center of the image, the word "ANEXOS" is written in a bold, black, serif font.

# ANEXOS





Zacatecas, Zacatecas, México, 17 de enero de 2022

**Araceli Espinoza Vázquez, Gabriel Espinosa Casillas, Ricardo Orozco Cruz,  
Ricardo Galván Martínez, Araceli Pérez Vasquez, Rachel Mata  
P R E S E N T E**

Estimados Autores,

Por medio de la presente y a nombre de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica (SIBAE) y del Comité Organizador del XXV Congreso de la SIBAE 2022, tenemos el agrado de informarles que el resumen titulado:

***"Inhibición de la corrosión con un recubrimiento de hidrotalcita MgAl impregnada con perezona en una aleación AS21"***

ha sido **Aceptado** en **Modalidad Cartel**, para su presentación en el marco del XXV Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica 2022 a celebrarse del 3 al 6 de abril de 2022 de forma Virtual. El trabajo está registrado dentro de la temática: **Electroquímica Fundamental** con la clave de identificación **EF08**.

Sin otro particular, agradecemos su contribución al SIBAE 2022 y nos despedimos, enviándole un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E

COMITÉ ORGANIZADOR  
SIBAE 2022





**BUAP**



## La Sociedad Mexicana de Electroquímica

Otorga la presente

# CONSTANCIA

A: **G. Espinosa Casillas, A. Espinoza Vázquez,**  
**F. J. Rodríguez Gómez, R. Orozco Cruz**

Por su destacada participación en la modalidad  
Oral/Presencial, con el trabajo titulado:

**Síntesis y evaluación electroquímica de hidrotalcita MgAl  
impregnada con ácido linoleico en la protección de una  
aleación AZ31**

Dentro del XXXVII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 15th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society, **en modalidad híbrida**, celebrado del 10 al 14 de octubre de 2022 en la Facultad de Ciencias Químicas y Facultad de Ingeniería de la BUAP. Puebla, Pue., México.

**Dr. José A. Cabral Miramontes**  
Presidente del Comité Ejecutivo  
SMEQ 2021 - 2023

**Dra. Erika Méndez Albores**  
Presidenta del Comité Organizador  
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla



August 2023

**TO WHOM IT MAY CONCERN**  
P r e s e n t

This is to certify that *Araceli Espinoza Vázquez, Gabriel Espinosa Casillas, Guillermo Enrique Negrón Silva, Ricardo Galván Martínez, Alan Joel Miralrio Pineda, Miguel Castro, Ricardo Orozco Cruz* presented the contribution: **ELECTROCHEMICAL EVALUATION OF LINOLEIC ACID AND HYDROTALCITE MG/AL COATING IN AZ31 ALLOY IN HANK'S SOLUTION AND THEORETICAL STUDY** as **Poster** modality, in the *E4. AMPP: Corrosion, Metallurgy & Materials Performance Symposium* at the **31st International Materials Research Congress** held in Cancun, Mexico from August 13th to 18th, 2023.

Sincerely,

**Jesús González Hernández**  
*President*





ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Electrochimica Acta

journal homepage: [www.journals.elsevier.com/electrochimica-acta](http://www.journals.elsevier.com/electrochimica-acta)

## Corrosion inhibition with a perezzone-impregnated Mg/Al hydrotalcite coating in AS21 alloy

Gabriel Espinosa Casillas<sup>a</sup>, Araceli Espinoza Vázquez<sup>b,\*</sup>, Francisco Javier Rodríguez Gómez<sup>a</sup>, Araceli Pérez Vázquez<sup>c</sup>, Rachel Mata<sup>c</sup>, Alan Miralrio<sup>d,\*</sup>, Miguel Castro<sup>e</sup>, Ricardo Galván Martínez<sup>b</sup>, Ricardo Orozco Cruz<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México 04510, Mexico

<sup>b</sup> Unidad Anticorrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Boca del Río, Veracruz 94294, México

<sup>c</sup> Departamento de Farmacia, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México 04510, Mexico

<sup>d</sup> Tecnológico de Monterrey, Escuela de Ingeniería y Ciencias, Av. Eugenio Garza Sada 2501, Monterrey, NL 64849, Mexico

<sup>e</sup> Departamento de Física y Química Teórica, DEPg, Facultad de Química, UNAM, Del. Coyoacán, Ciudad de México 04510, Mexico

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Density functional theory  
Corrosion inhibition  
Perezzone  
Magnesium

### ABSTRACT

The effect of perezzone concentration and the behavior of the hydrotalcite MgAl coating impregnated with the perezzone on the AS21 magnesium alloy were studied using electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results show that the perezzone molecule protects the magnesium surface, with the best concentration being 10 ppm. When the inhibitor was impregnated with the hydrotalcite, the corrosion protection was significantly improved, reaching 91.1% inhibition efficiency. In order to elucidate the adsorption mechanism of perezzone on magnesium surfaces, density functional theory calculations (DFT) within a cluster approach were carried out. The Pearson's Hard-Soft Acid-Base theoretical framework reveals, by means of several global parameters, a strong interaction between perezzone and the metal surface. Two different adsorption modes were studied in deep. The mixed physisorption-chemisorption process was rationalized in terms of the interactions between the organic molecule and the Mg<sub>10</sub> magnesium cluster. Perezzone molecule is adsorbed by the oxygen atoms of the substituted quinone ring, whereas the physical component can be explained by the electrostatic interactions between them. The metal cluster transferred charge to the corrosion inhibitor molecule is of about 0.507 e. The formation of a protective layer was observed by means of SEM-EDS and explained by the Fukui reactivity indices.

### 1. Introduction

The low density of magnesium, 1.7 g/cm<sup>3</sup>, which is practically 2/3 of aluminum and ¼ of steel, makes magnesium alloys the metallic structural materials with the best mechanical strength to mass ratio [1]. The magnesium and alloys have interesting characteristics such as: high thermal conductivity, damping capacity and no toxicity problems [2]; making it essential in many of the biological functions of the human body, biocompatible and this steel has an elastic modulus (44 GPa) close to the bone (19 GPa). Finally, these metals are much cheaper than traditional implant alloys [3]. Due to this property, it reduces the phenomenon of stress shielding, i.e., it prevents the bone in contact with the implant from losing its bone density, and it can be regenerated. Recently, the magnesium alloys are investigated in biomedical applications such as biodegradable orthopedic implants [4].

The corrosion of magnesium alloys was determined by metallurgical factors such as the impurities to high concentration, alloying elements, second phases or microstructure. In some cases, the wear or corrosion products of these materials have allergic effects on surrounding tissues and can sometimes even cause a toxic and infectious effect on surrounding cells [5].

In contrast, magnesium alloys provide a faster healing rate for damaged bone while not inflicting much stress shielding, however magnesium degrades severely in the physiological environment, which is a critical concern about their applicability as implants [6]. This degradation also compromises the decrease in mechanical resistance, in addition, hydrogen gas is produced due to the cathodic reaction in the magnesium corrosion, by spreading through loose structures. The gas gives rise to subcutaneous emphysema, and the continuous evolution of the gas and its accumulation generate foci in the body, which cause

\* Corresponding authors.

E-mail addresses: [araespinoza@uv.mx](mailto:araespinoza@uv.mx) (A.E. Vázquez), [miralrio@tec.mx](mailto:miralrio@tec.mx) (A. Miralrio).

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142428>

Received 11 January 2023; Received in revised form 17 March 2023; Accepted 17 April 2023

Available online 18 April 2023

0013-4686/© 2023 Published by Elsevier Ltd.

discomfort and disturb the balance of cellular parameters of the blood

[7]. On the other hand, to find methods that can improve the corrosion resistance, one of the ways is to modify and protect the metal surface, being the coatings manufacture and implementation of corrosion inhibitors the most effective solution [8].

The corrosion inhibitors are organic compounds that added in small concentrations form a protective film on the metal surface. The most employed are sodium molybdate [9], fluoride and DL-malate [10], pyrazole ionic liquids [11], 2-hydroxy-4-methoxy-acetophenone [12], methyl cellulose polysaccharide [13], orange peel extract [14], Walnut shell extract [15], sodium carbonate [16], cerium phosphate [17]. Commercial products such as Ardrex 3961 [18], 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol (ATT) and NaF [19]. While the coatings are presented as one of the most effective engineering solutions to improve surfaces against corrosion [20]. This method provides a physical barrier between the metal and the aggressive medium. Recently, it has been reported that laminar double hydroxides (Hydrotalcite) are a very successful anti-corrosive method (Fig. 1). It is worth mentioning that they are anionic clays with a brucite structure [21,22].

Hydrotalcite is a great interest as a coating since it is formed of a double layer of bivalent  $[M^{2+}]$  and trivalent  $[M^{3+}]$  hydroxides, anions between the cation layer  $[A^{n-}]$  and allows anion exchange [23]. The protective action is based on the anion exchange reaction and its ability to entrap aggressive chloride anions by releasing inhibitory species [24]. The use of hydrotalcites Mg/Al (HT) with corrosion inhibitors to protect magnesium surfaces has been found to be effective in the literature [25, 26]. Therefore, the main aim of this research is to look for corrosion inhibitors of natural origin, acting besides the hydrotalcite. Corrosion inhibitor of natural origin are desirable because of their low impact on the environment and because they do not have toxic components. One of the main features in corrosion inhibitors is that they contain pairs of free electrons (for example, in oxygen atoms, such as in perezone). Perezone crystallizes in orange layers, and original natural source is the medicinal plant *Acourtia* sp, which is used for treating diabetes, gastrointestinal ailments, infections, pain and other ailments [27].

It has been observed that the perezone has proven to have corrosion inhibition properties in carbon steels using low concentrations [28]. The relevance of this work is of great attention due to the properties of Mg alloys such as AS21, for its good biocompatibility and degradation, since the human body can absorb and avoid a second surgical intervention. Therefore, we will evaluate perezone as a corrosion inhibitor and the HT coating impregnated with perezone at different concentrations using a corrosive medium such as Hank's solution.

## 2. Experimental part

### 2.1. Preparation of the magnesium surface

Table 1 shows the AS21 alloy nominal chemical composition [29]. The exposure area of experimentally used samples was  $0.5 \text{ cm}^2$ . Next, the surface is sanded with silicon carbide abrasive papers with grit sizes

**Table 1**

Nominal chemical composition by AS21 alloy.

Al	Si	Zn	Mn	Fe	Cu	Be
2.20	0.98	<0.01	0.16	<0.01	<0.001	<0.001

from 200, 320, 480, 600, 900 and 1200. With alumina  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , as  $0.1 \mu\text{m}$  abrasive. Finally, degreasing will be performed with 98% ethyl alcohol in a Cristófoli Ultrason 2 ultrasonic bath for 30 min.

### 2.2. Impregnation of hydrotalcite Mg/Al with perezone as corrosion inhibitor

First, the gel Hydrotalcite (HT) Mg/Al was synthesized previously used by Sato and Reichle. Then, the perezone inhibitor was prepared in Ethyl alcohol with 0.01 M. Subsequently, dilutions are made (10, 20, 50 and 100 ppm), which were added to 40 ml of the gel obtained from HT Mg/Al and agitated for 24 h at room temperature.

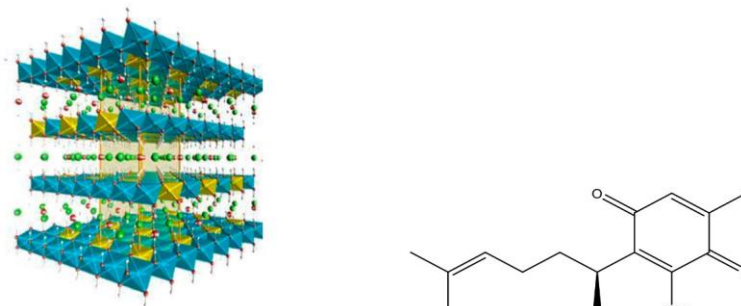
Finally, once the AS21 surface impregnation was ready according to point 2.1, it was immersed in HT at different concentrations and dried in a muffle with temperature of  $77 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 2.3. Electrochemical evaluation

Prior to the electrochemical impedance test, the open circuit potential (OCP) will be measured for 1800 s to ensure that steady state was reached. Then, perezone inhibitor with concentrations from 0 to 100 ppm will be evaluated in Hank's solution (pH 7.6) using a potentiostat Gamry Interface 1000 electrochemical impedance spectroscopy (EIS) apparatus. An amplitude of  $\pm 0 \text{ mV}$  over a frequency interval (100 kHz to 0.1 Hz) using a typical three-electrode cell, comprising an AS21 magnesium working electrode, a saturated Ag/AgCl saturate reference electrode, and a graphite counter electrode. The polarization curves of the inhibitor at different concentrations were performed, which were measured from  $-300 \text{ mV}$  to  $300 \text{ mV}$  in relation to the open circuit potential (OCP) at a speed of  $60 \text{ mV/min}$  using the ACM Analysis software for data interpretation. The exposed study area was  $0.5 \text{ cm}^2$ .

### 2.4. Computational details

The adsorption mechanism and the corrosion inhibitor-surface interactions were addressed within dispersion-corrected density functional theory (DFT). The generalized gradient approximation (GGA) functional BPW91 was implemented since it has been successfully used to gain insight into the behavior of other organic corrosion inhibitor on metal surfaces. In addition, this GGA functional has been proved to obtain accurate results for metal clusters, bare as well as interacting with organic molecules. Also, the triple- $\zeta$  valence polarized Pople's basis set 6-311 G(d,2p), with diffuse functions, was employed for all the atoms to model the electrons in the molecular orbitals. In addition, dispersion interactions were considered by the Grimme's correction



**Fig. 1.** Hydrotalcite Mg/Al and perezone structure.



term "D2" [30]. The full theoretical method, hereinafter labeled as BPW91-D2/6-311+G(2d,2p) was used as implemented in the quantum chemistry software Gaussian 09 rev. D. 01. [31], used through all the calculations reported in this work. All the optimizations in the current work were obtained within spin unrestricted calculations and the local minima structures considered were those obtained with all real vibrational frequencies. From all the determined minima states, the global minimum was obtained as that with the lowest zero-point-energy (ZPE) corrected energy.

Initial structures for the perezone molecule were obtained from the Simplified Molecular Input Line Entry Specification (SMILES) retrieved from Pubchem website and a further treatment with Balloon version 1.8.2 [32]. The last one is a genetic algorithm software for conformational search within molecular mechanics, implementing the Merck Molecular Force Field called "MMFF94" [33]. In this case, the best candidate, according with its lowest energy value after twenty generations of the optimization algorithm, was reoptimized at the BPW91-D2/6-311 G(2d,2p) level of theory. The molecule was assumed as neutral and in singlet and triplet states in all quantum-chemical calculations.

On the other hand, the metal surface was studied by assuming a cluster approach. The above since it has proved to obtain results comparable to those determined with computationally more expensive periodic calculations and to experimental measurements. In our case, a ten atoms magnesium cluster, Mg<sub>10</sub>, was optimized in the structures reported by [34,35]. Being consistent with the literature, a structure with point-group C<sub>3v</sub> symmetry was obtained as the global energy minimum [34-37].

In order to deep into the electronic levels of the systems under study, the energies and isosurfaces of the highest occupied molecular orbital (HOMO) as well as the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) and the energy gap (E<sub>gap</sub>) were obtained as well. Also, the global parameters described within Pearson's hard soft acid base theory (HSAB) [38,39] was used to rationalize the interactions between perezone and the magnesium cluster. Thus, the vertical ionization energy (I) and vertical the electron affinity (A) were determined by calculating the total energy, at the indicated neutral ground-state structures, of the species under study after removing and adding a single electron, respectively.

Then, global electronegativity  $\chi = (I + A)/2$ , global hardness  $\eta = (I - A)/2$ , and electrophilicity  $\omega = \chi^2/2\eta$  global parameters were estimated. As in previous studies, the fraction of electrons transferred from the corrosion inhibitor molecule to the metal surface  $\Delta N$  was obtained. In the current work, this parameter was computed as  $\Delta N = (\chi_{Mg} - \chi_{Inh}) / (2(\eta_{Mg} + \eta_{Inh}))^{-1}$  [38,40]. The  $\chi_{Mg}$  is assumed as the absolute electronegativity of bulk magnesium (7.65 eV) [38],  $\eta_{Mg} = 0$  eV since all metals are considered soft species [41]. Also,  $\chi_{Inh}$  and  $\eta_{Inh}$  are electronegativity and hardness, obtained for the perezone molecule, respectively.

Lastly, condensed Fukui indices were estimated using natural bond

orbital (NBO) charges [42]. These parameters make it possible to identify the most favored sites for carrying out nucleophilic and electrophilic attacks. Moreover, the theoretical-experimental comparison was made in terms of adsorption free energies and the feasible adsorption modes.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Open circuit potential (OCP)

Fig. 2 shows the open circuit potential plot of the blank and the different concentrations of inhibitor for magnesium immersed in Hank's solution. As a result of the addition of perezone, there is a shift in potential toward more negative values, even if these values become more positive as a function of time, none of them reach the values of the blank, so it can be concluded that the inhibitor was interacting on the surface by adsorption [43]. On the other hand, it can be due to the compositional changes at the interface metal-solution [44].

#### 3.2. Effect of perezone concentration with and without HT by means of EIS

Fig. 3 shows the Nyquist plot without and with the presence of hydrotalcite MgAl using different concentrations of the perezone. The AS21 alloy without hydrotalcite shows a one-time constant indicating that the system is controlled by the charge transfer resistance [45], reaching a value  $\sim 168.4 \Omega \text{ cm}^2$ . When the different concentrations of the perezone are added to the physiological medium as corrosive medium it was observed that the semicircle presents two time constants one attributed to the charge transfer resistance and the other the inhibitor film. It can be observed that 10 ppm presented the highest value of Z<sub>real</sub> reaching  $867 \Omega \text{ cm}^2$ , being this the best to protect the magnesium surface (Fig. 3a).

On the other hand, when the metal surface was prepared with the HT (Fig. 3b) to the corrosive medium shows a remarkable increase the Z<sub>real</sub> value compared to the one without hydrotalcite. However, the AS21 alloy with HT impregnated with different concentrations of inhibitor it was observed that the semicircles are depressed so two time constants are proposed: one attributed to the charge transfer resistance and second to the film of the HT with inhibitor [28]. However, when the concentration of the perezone in HT was increased, an increase in the value of Z<sub>real</sub> ( $\sim 1368.3 \Omega \text{ cm}^2$ ) was observed up to 100 ppm.

One possible anticorrosion mechanism of the HT coating on the AS21 is that the coating may act as a barrier layer against chloride attack due to the high density of the HT film, protecting the magnesium alloys to some extent. However, Zeng *et al.* the improved corrosion performance of the HT coating without the perezone can also be attributed to the adsorption and retention of corrosive Cl<sup>-</sup> ions and the release of CO<sub>3</sub>

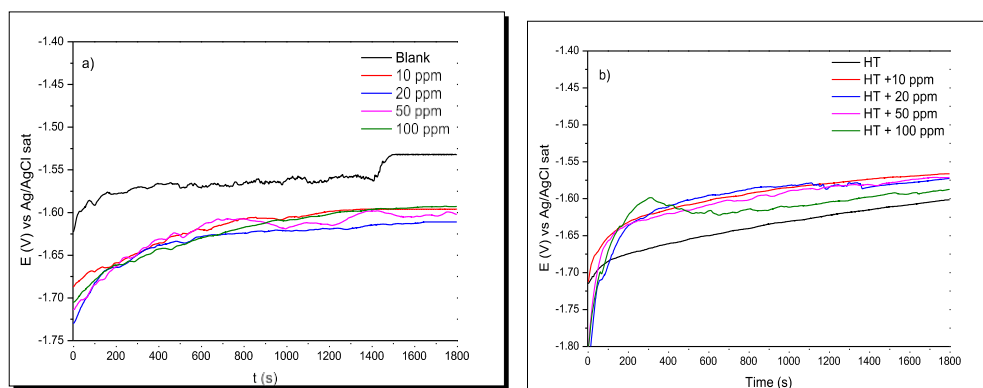


Fig. 2. Open circuit potential at different concentrations of HT with perezone immersed in Hank's solution.

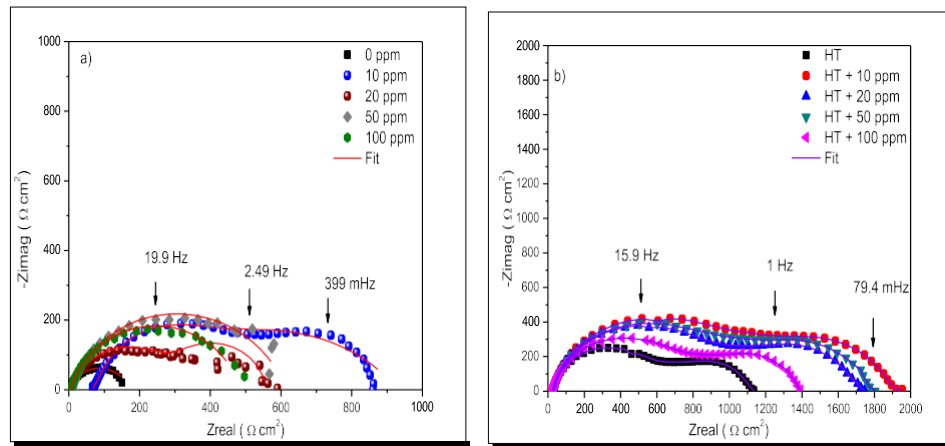


Fig. 3. Nyquist plots of a) perezone and b) with HT + perezone for alloy AS21 immersed in Hank's solution at 37 °C.

ions [46].

The equivalent electric circuits employed to fit the experimental data of the Nyquist diagrams are shown in Fig. 4. A Randles circuit in the case of the sample of Fig. 4a. A parallel circuit with two constant phase elements (Fig. 4b) for the samples with and without coating.

Where  $R_s$  is the solution resistance,  $R_{ct}$  is the charge transfer resistance,  $CPE_{inh}$  is the constant phase element of the inhibitor, and  $CPE_{R_{ct}}$  is the constant phase element associated to the double layer.

To acquire the inhibitor efficiency ( $\eta(\%)$ ) by EIS the next equation was used [46].

$$\eta(\%) = \frac{R_{ct \text{ inhibitor}} - R_{ct \text{ Blank}}}{R_{ct \text{ inhibitor}}} \omega 100 \quad (1)$$

Where  $R_{ct}$  is charge transfer resistance of sample with and without inhibitor or coating.

The electrochemical double layer capacitance ( $C_{dl}$ ) was calculated through the next equation [47].

$$C_{dl} = Y_0 \omega \left[ \frac{1}{R_s} + \frac{1}{R_{ct}} \right] \frac{n-1}{n} \quad (2)$$

Where  $Y_0$  is the constant phase element,  $R_s$  is the solution resistance, and  $R_{ct}$  is the charge transfer resistance. For the description of a frequency independent phase shift between an applied AC potential and its current response, a constant phase element (CPE) is used, defined in the impedance representation as:

After the adjustment with the equivalent electrical circuits of Fig. 4, Table 2 shows the electrochemical parameters obtained. It was observed

that in the presence of perezone the corrosion process decreases since there is an increase of charge transfer resistance.

On the other hand, the treatment with hydrotalcite decreases the corrosion process, because the total resistance increased forming magnesium carbonate ( $MgCO_3$ ). Next, once  $MgCO_3$  is present, it dissolves much more readily to form  $Mg(OH)_2$ . The formation of  $Mg(OH)_2$  can inhibit the expansion and propagation of pitting corrosion. Nevertheless, the presence of  $CO_3$  in the diffusion boundary layer hinders the adsorption of  $Cl^-$  on the coating surface due to competitive adsorption.

Therefore, the diffusion boundary layer containing  $CO_3$  can effectively

improve that of the magnesium alloy surface. In this case, the hydrotalcite Mg/Al coatings act as physical barriers, inhibiting direct contact between chloride ions of the hank's solution and metal AZ31.

The system hydrotalcite and perezone was observed the  $R_{ct}$  value increases after having the different concentrations of the inhibitor compared with LDH without perezone. This can be attributed to the fact that when the inhibitor was impregnated to the hydrotalcite, it exerts a synergistic effect, since it further increases the total resistance. This observation which can achieve greater isolation of chloride ions, which exist in the aqueous solution.

Consequently, the electrochemical double layer capacitance decreases as a result of the increased corrosion inhibition. This decrease in the  $C_{dl}$  value is related to the increase in the protective layer with the thickness or decrease in the local dielectric constant [48]. Finally, the inhibition efficiency of the HT coating with perezone is ~ 97% over the whole sweep of concentrations.

However, Fig. 5 shows the behavior of the inhibition efficiency

values without and with HT. The  $\eta$  (%) maintained an acceptable effectiveness (> 90%), which suggests that the inhibitor is adsorbed on

the crystal lattice of the hydrotalcite. On the other hand, it is noteworthy to observe that perezone alone protects the magnesium surface.

### 3.3. Adsorption process

The adsorption mechanism of perezone in AS21 surface using the Langmuir adsorption can be described by following [49]:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (3)$$

where  $C$  is the concentration,  $\theta$  is the coverage degree and  $K_{ads}$  is the balance adsorption-desorption constant. The  $K_{ads}$  is related to the Gibbs free energy of adsorption ( $\Delta G_{ads}^\circ$ ). The  $\Delta G_{ads}^\circ$  is determined by Eq. (4) [50].

$$\Delta G_{ads}^\circ = -RT \ln K_{ads} \quad (4)$$



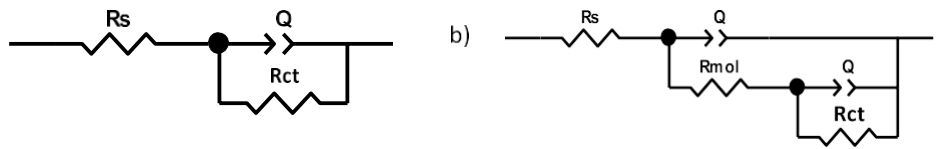
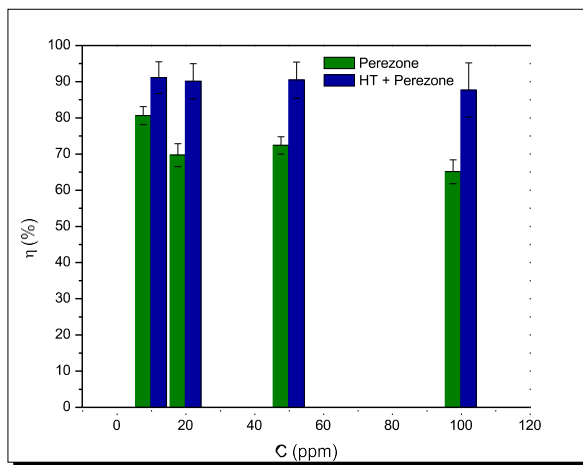


Fig. 4. Equivalent circuits employed in the simulation.

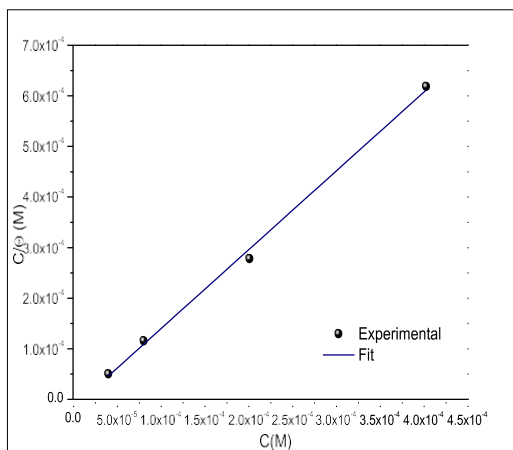
**Table 2**  
Electrochemical parameters of the different concentrations of perezone without and with HT immersed in Hank's solution.

System	C (ppm)	$R_s$ <sub>2</sub> ( $\Omega$ cm )	n	$C_{dl}$ <sub>2</sub> ( $\mu$ F/cm )	$R_{ct}$ <sub>2</sub> ( $\Omega$ cm )	$R_F$ <sub>2</sub> ( $\Omega$ cm )	$\eta$ (%)	$\pm$ SD
Without inhibitor	0	2.618	0.8	181.4	168.4	–	–	–
Perezone	10	64.8	1.0	49.6	668.2	199.2	80.6	2.5
	20	5.0	0.8	55.1	321.5	233.5	69.7	3.2
	50	4.8	0.7	8.1	595.6	15.21	72.4	2.4
	100	2.7	0.8	30.8	473.9	8.879	65.1	3.3
HT	0	25.0	0.9	2.9	616.1	479.1	84.62	2.9
HT + Perezone	10	27.8	0.9	3.3	1035.0	858.4	91.11	4.4
	20	25.6	0.8	4.9	924.3	778.9	90.11	4.9
	50	30.4	0.7	8.1	899.6	860.6	90.43	5.0
	100	25.6	0.9	2.9	755.8	612.5	87.69	7.5



**Fig. 5.** Variation of inhibition efficiency with perezone and HT coating with perezone for AS21 alloy immersed in hank's solution.

The graphs in Fig. 6 show a linear behavior with a correlation coefficient ( $R^2$ ), close to 1. Additionally, a Gibbs free energy value at approximately  $-20$  KJ mol<sup>-1</sup> indicates a physisorption process between the molecules and the metallic surface. The lower  $\Delta G$  value implies a physisorption-chemisorption process. In Table 3, the thermodynamic parameters are shown, observing that the organic compound follows a chemisorption process, since it is in the threshold region.



**Fig. 6.** Langmuir isotherm as corrosion inhibition of perezone immersed in

**Table 3**  
Thermodynamic parameters of perezone on AS21 surface in Hank's solution.

System	$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)	$R^2$
Perezone	-36.1	0.9975

3.4. Evaluation of perezone and HT+ perezone by polarization curves

The polarization curves for perezone and HT + perezone are shown in Fig. 7 of AS21 alloy in Hank's solution. The anodic kinetics is not entirely controlled by the charge transfer, but also by the barrier properties of the protective film formed by the inhibitor or coating HT+ inhibitor. In the polarization curves shown in Fig. 7a, the diminishing of corrosion current density of perezone, associated with an inhibitory effect on the magnesium surface [52], can be observed. While, in presence of HT + perezone the  $i_{corr}$  decreases at a higher rate showing that the coating has good corrosion protection (Fig. 7b).

The coating hydroalcite + different concentrations of perezone present a lower corrosion current density compared to the one without the mesoporous material, demonstrating that the inhibitor has a synergistic effect with the study material.

By this technique the protective effect was determinate by [53]:

$$\eta (\%) = \frac{i^0 - i_{corr}}{i^0} \times 100$$

Where:  $i^0$  is the current density without inhibitor and  $i_{corr}$  is the Hank's solution.

current density with inhibitor or coating HT and inhibitor. The electrochemical parameters are enlisted in [Table 4a](#).

According to the corrosion potential ( $E_{corr}$ ) behavior, the perezone isa cathodic inhibitor. The  $i_{corr}$  and  $\eta$  values are shown in [Table 4a](#), the  $i_{corr}$  decreases with the addition or impregnation of the perezone inhibitor. These observations are associated to HT film and the HT with different concentrations of perezone retard the corrosion rate of alloy by inhibiting the cathodic hydrogen evolution and anodic dissolution reactions. The best results were achieved with 50 ppm with and without HT, reaching 83% of inhibition efficiency. On the other hand, the ba and bc values with and without inhibitor or coating not showed a clear tendency, because the process of magnesium dissolution is not inhibited by the addition of perezone. Nevertheless, the kinetics of cathodic hydrogen evolution in magnesium is suppressed by the reduction of bc. In the presence of perezone this variation is irregular with the different concentrations which could be due to the instability of the system [\[54\]](#).

The effect of ions [Reactions \(1\)–\(6\)](#) in a physiological environmenton the corrosion behavior of an Mg alloy is described below [\[55\]](#):



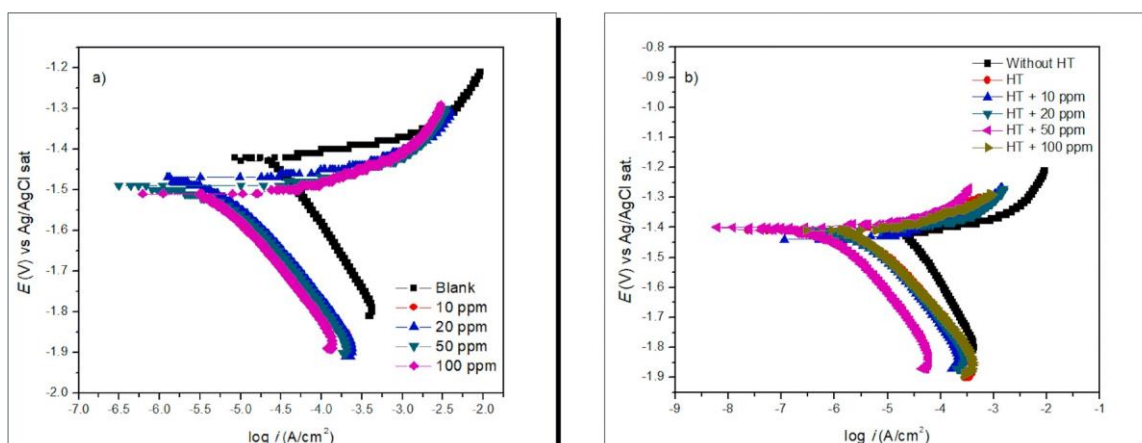


Fig. 7. Polarization curves (a) perezone and (b) HT + perezone on AS21 alloy in Hank's solution.

Table 4a

Electrochemical parameters of perezone in AS21 Alloys immersed in Hank solution.

Conditions	C (ppm)	$E_{corr}$ (mV) vs Ag/AgCl sat	$i_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$b_a$ (mV/dec)	$-b_c$ (mV/dec)	IE (%)
Perezone	0	-1424.0	26.5	31.5	277.3	0
	10	-1500.2	6.0	23.1	208.1	77.37
	20	-1479.8	4.7	19.2	202.7	82.23
	50	-1491.5	4.5	10.9	200.1	82.98
	100	-1511.2	4.9	12.6	222.3	81.31
HT p	0	-1413.9	3.2	24.5	170.0	87.91
	10	-1440.4	4.7	45.1	202.9	82.27
perezone	20	-1412.6	2.9	20.3	179.4	89.03
	50	-1400.2	2.2	12.2	174.0	91.63
	100	-1410.9	3.1	21.7	176.3	88.29

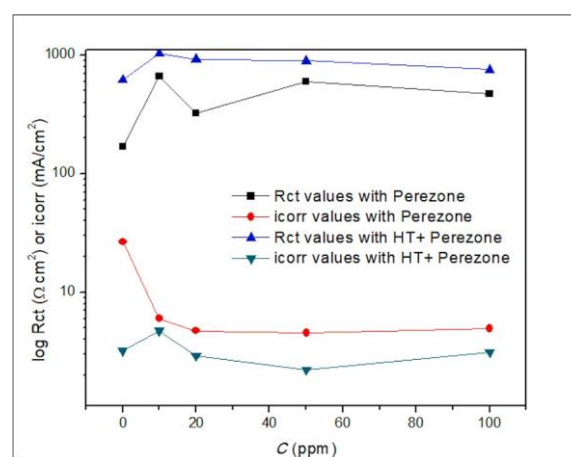
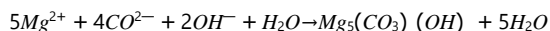


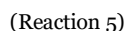
Fig. 8. Variation of charge transfer resistance and current density of different concentrations of perezone and HT + perezone on AS21 alloy in Hank's solution.



3

4

2



The existence of  $Cl^-$  ions in a physiological environment is highly corrosive to Mg alloys. It has been shown that other ions can affect corrosion behavior by accelerating or decreasing corrosion, such as  $Mg^{2+}$  ions that can react with phosphate ions and give rise to surface layers that protect the surface from corrosion. On the other hand, the precipitation of  $Mg_3(PO_4)_2$  consumes  $OH^-$ , promoting the breakthrough reaction and accelerates corrosion.

While, the dissolution of  $Mg(OH)_2$  by  $Cl^-$  makes the surface more

active or decreases the protected area, resulting in the protected area, resulting in increased corrosion of Mg. Carbonates can increase or decrease the corrosion rate depending on the  $HCO_3^-$  concentration.

Fig. 8 shows the  $R_{ct}$  and  $i_{corr}$  value as a function of concentration: it was observed that the charge transfer resistance and current density with coating (HT+perezone) is greater than perezone. These results are attributed to the fact that the coating is better to protect the magnesium alloy.

### 3.5. Characterization by SEM-EDS

To corroborate the corrosion inhibition of the hydroxalcalite impreg-

Fig. 9a and 9b shows the micrograph and chemical analysis when the

AS21 was polished, it can be observed that the metal does not present any corrosion product. In contrast, Fig. 9c shows the hydroxalcalite did not present a uniform film after the immersion time of 24 h. The chemical analysis shows that there is the presence of chloride ions in the hydroxalcalite matrix (Fig. 9d).

However, when HT is evaluated with the 50 ppm concentration of the inhibitor (Fig. 9e) it shows a more compact film and its chemical analysis show the presence of chloride ions and the oxygen in lower proportion (Fig. 9f), which is attributed to a better protection of the metal surface. Finally, the results also show the existence of carbon and

oxygen element, revealing the successful modification of LDH by nated with inhibitor, the micrographs in Fig. 9 are obtained for the surface of the AS21 alloy in the absence and presence of concentration (50 ppm of perezone) for an immersion time of 24 h.

perezone.

According to the chemical analysis in [Table 4b](#) a for the metal with HT when it was immersed in hank's solution it was found the contribution of chlorides, calcium, phosphorus and oxygen have been inserted into the matrix of the HT, as a result of the reaction of the corrosive medium and the metal. When the HT coating 50 ppm of impregnated

+

perezone was used, it is observed that the dissolution of the Mg substrate is significantly reduced in the presence of the perezone inhibitor resulting in a small decrease of chlorides [56]. The P, Ca and Cl decreases with the inhibitor presence and does not allow these ions to be inserted more easily into the HT. On the other hand, oxygen in this case is associated with the layer formed from the Mg/Al laminar double hydroxides, indicating that the substrate is slightly damaged and still covered by a corrosion protective layer.

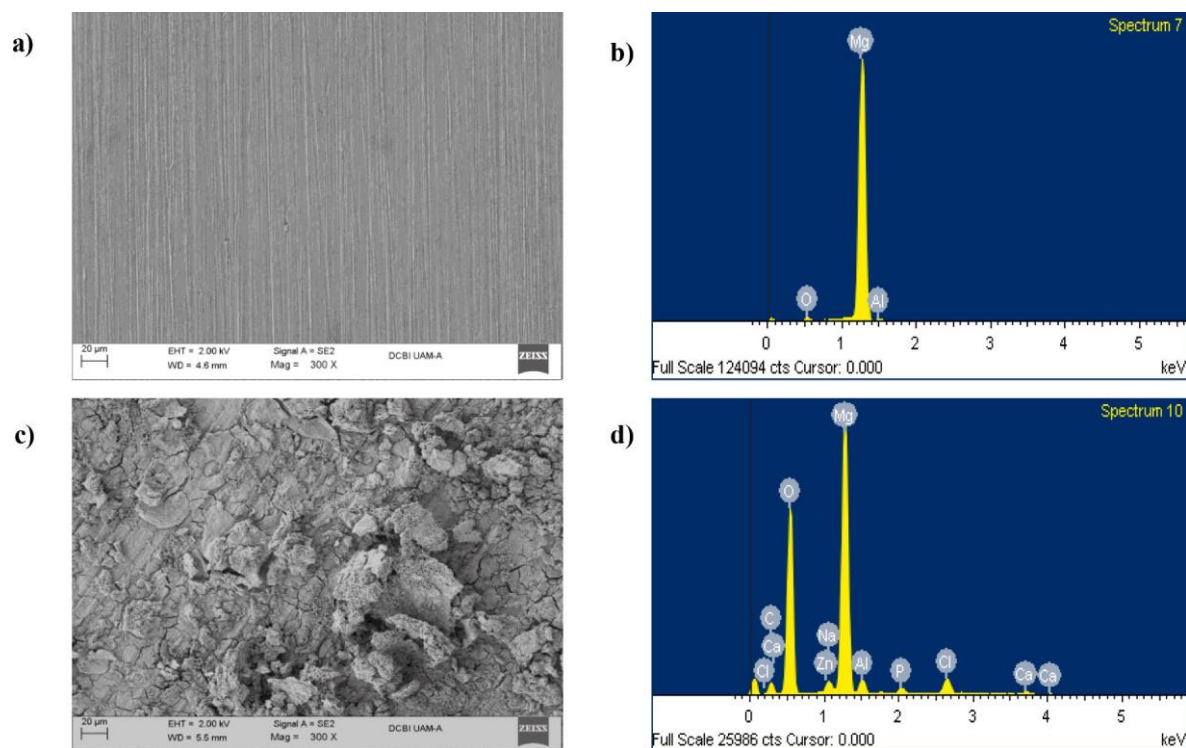


Fig. 9. SEM-EDS of hydrotalcite in (a) polish AS21, (b) 50 ppm perezone + hydrotalcite for AS21 immersed in Hank's solution.

Table 4b

Chemical analysis of AS21 observed under the microscope at different conditions.

Conditions	Element						
	C	O	Al	Mg	P	Ca	Cl
Without HT	–	5.28	1.78	92.94	–	–	–
AS21 alloy in NaCl	19.59	56.32	0.34	20.91	0.71	0.43	1.45
Perezone+HT	16.44	55.81	1.27	23.27	0.53	0.27	0.79

### 3.6. Theoretical simulation by cluster model

#### 3.6.1. Isolated molecules

The ground state structure of isolated perezone molecule, obtained after conformational search as detailed in the correspondent section, is shown in Fig. 10. The most prominent distances are those related to the substituted benzoquinone ring. The above due to the presence of heteroatoms useful to attach the perezone molecule on the metal surface as well as the rest of perezone molecule are surrounded by methyl groups. The C–O bond lengths are obtained of about 1.239 to 1.241 Å. Also, the O–H bond length of the hydroxyl group is computed as 0.989 Å. This ground state structure is consistent with the one obtained by Reyes-Lopez and coworkers, at the M06–2X/6–31+G(d,p) level of theory [57,58].

The frontier molecular orbitals for perezone, shown in Fig. 11, can be used to elucidate its most relevant regions towards the adsorption on the metal surface. Thus, HOMO exhibits several  $\sigma$  bonding orbitals on the C–C and C–H bonds. Also, the substituted quinone ring shows  $\pi$  bonding and  $p$  non-bonding orbitals, the last ones on the oxygen atoms. Similarly, LUMO is obtained with  $\pi$  bonding and  $p$  non-bonding orbitals on the quinone ring, lacking relevant contributions on the alkyl chain (Fig. 11). Thus, the substituted quinone ring is expected to play an important role into the adsorption of perezone. In addition, the most polarized regions of the corrosion inhibitor molecule, according with the NBO charge distribution, can be observed on the same regions (Fig. 12). For instance, the carbon atom of the hydroxyl group has a charge of

about  $-0.635 e$ , whereas its hydrogen atom accounts with  $0.491 e$ . Also,

the electrostatic potential follows the same behavior, with the lowest ESP regions around the oxygen atoms on the quinone ring, as well as highest ESP on the hydrogen of the hydroxyl group (Fig. 12).

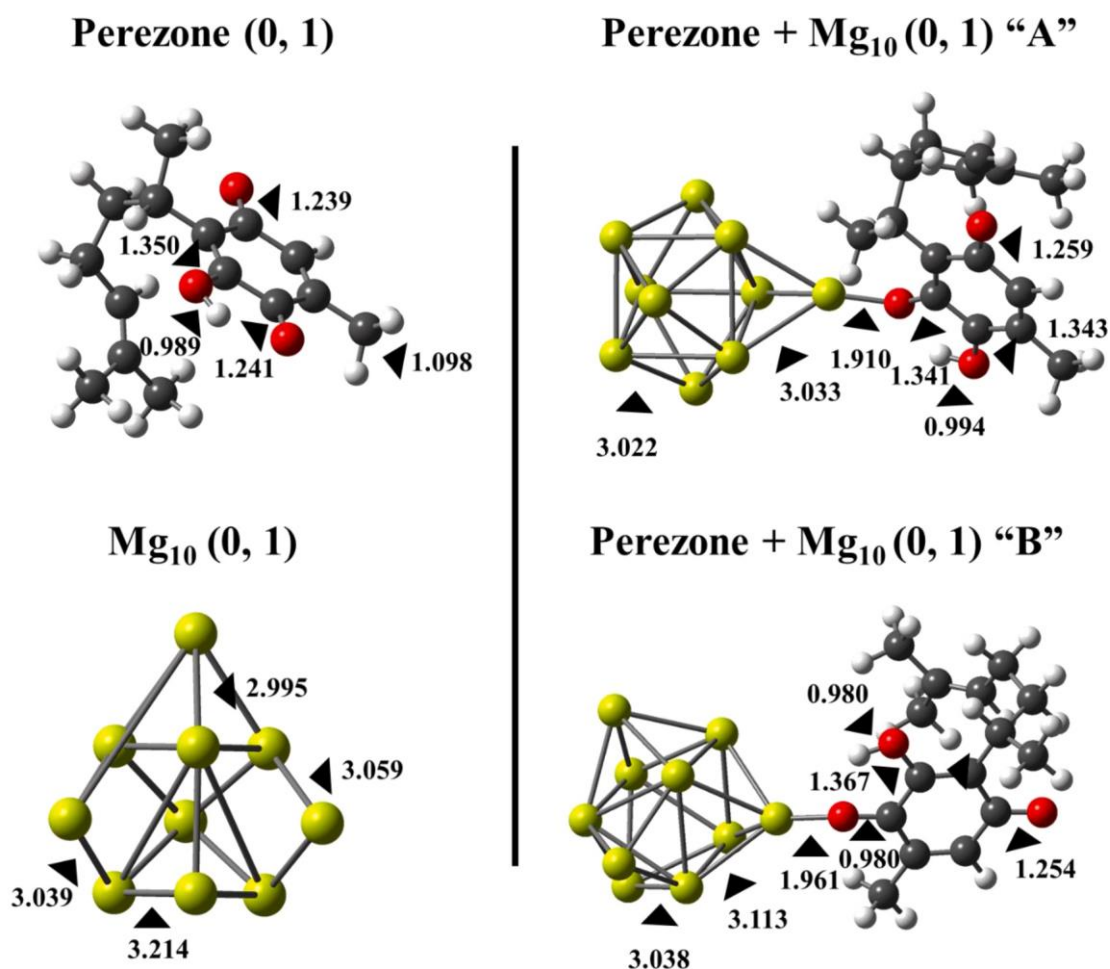
On the other hand, Mg<sub>10</sub> magnesium cluster was chosen since there is relevant information reported about it [34–37]. In fully agreement with

the literature, the structure with C<sub>3v</sub> point group symmetry was obtained as the ground state for the neutral Mg<sub>10</sub> magnesium cluster [38,39]. The optimized structure is shown in Fig. 10. The shortest Mg–Mg bond length are those from the atom at the top and its first neighbors of about 2.995 Å. Conversely, the other interatomic distances are obtained ranging from 3.039 to 3.214 Å. As expected, HOMO exhibits contributions of non-bonding  $s$  orbitals, coming from the vertices and the inner region of the cluster. Conversely, LUMO shows extended  $\pi$  bonding orbitals forming layers along the axis (Fig. 11). In terms of charge polarization, the atom located at the top of the cluster is obtained as the one with the most positive NBO charge, as well as the highest electrostatic potential (Fig. 12). Thus, the region most suitable to be attached to the organic corrosion inhibitor is precisely this magnesium atom. This assumption will be confirmed below. In addition, the energetic level of LUMO of perezone ( $E_{\text{LUMO}} = -4.218 \text{ eV}$ ) and HOMO of Mg<sub>10</sub> cluster ( $E_{\text{HOMO}} = -3.933 \text{ eV}$ ) suggests that the flow of electrons could be from the metal cluster to the organic molecule (Table 4c).

There are additional parameters pointing to the good interaction between perezone molecule and the magnesium cluster as well as the charge transference. For instance, the lower ionization energy of Mg<sub>10</sub>, of about 5.363 eV, in comparison of perezone, agree with an easier tendency to transfer its electrons (Table 5). Conversely, the higher electron affinity of perezone, computed as 1.788 eV, in comparison with the magnesium clusters, points to its higher energetic tendency to be stabilized by gaining electrons. Similarly, the power of perezone to attract the electrons coming from the metal cluster can be observed in the electronegativity as well as the electrophilicity parameters. In both cases, perezone is obtained with higher  $\chi$  and  $\omega$  global parameters, accounting 4.699 and 3.792 eV, respectively.

Invoking the HSAB's principle, the perezone molecule is expected to





**Fig. 10.** Ground state structures of perezone molecule and Mg<sub>10</sub>-C<sub>3v</sub> magnesium cluster (left). The two most feasible adsorption modes of perezone molecule on the Mg<sub>10</sub> magnesium cluster (right). Relevant bond lengths are indicated in angstroms. Structures optimized at the BPW91/6-311++G(2d,2p) level of theory.

interact easily with Mg<sub>10</sub> magnesium cluster since both species are soft, with hardnesses about 2.910 and 2.003 eV, respectively. Although, perezone is obtained as a harder species ( $\eta = 2.912$  eV) in comparison with Mg<sub>10</sub>, it is important to remember that all the bulk metals are considered as perfectly soft substances. Moreover, it is commonly assumed that  $0 < \Delta N < 3.6$  values are related to effective organic corrosion inhibitor [40]. Within this range, the  $\Delta N$  value obtained in case of perezone is computed as 0.507, which agrees with the good performance of this molecule as organic corrosion inhibitor on magnesium surfaces.

### 3.6.2. Adsorption mechanism and interacting systems

According with the conformation search of the perezone molecule interacting with the Mg<sub>10</sub> magnesium cluster, three different stable structures can be obtained. The above due to the ZPE-corrected relative binding energy computed for all of them (Supporting Information). In this case, the ground state structure, was not considered for the further analysis since its Gibbs free binding energy ( $G_{\text{bind}} = -80.19$  kJ/mol) deviates in important manner from the experimental  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ , of about  $-36.1$  kJ/mol (Table 3). In contrast, the two following low-lying structures, labeled as "A" and "B", agree better in the experimental comparison. Structures "A" and "B" obtained  $G_{\text{bind}}$  of about  $-45.52$  and  $-38.17$  kJ/mol, respectively (Supporting Information). Both adsorption modes will be discussed in deep since are feasible, according with the energetical comparison, and expected to contribute to the corrosion inhibition phenomenon.

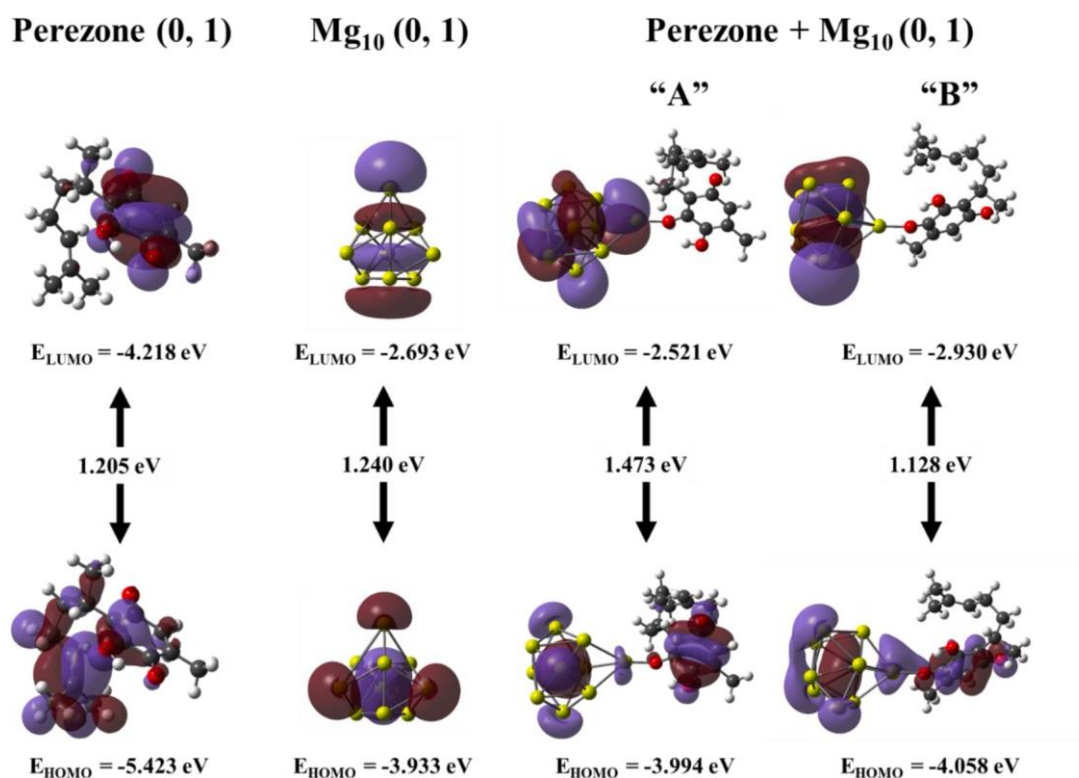
Both structures "A" and "B" shown that the magnesium cluster is

attached to the perezone molecule by an oxygen atom of the quinone ring (Fig. 10). The most relevant differences between these structures are that the perezone appears rotated around the C-C bond between the alkyl chain and the substituted quinone ring, whereas the oxygen atom bonded to the magnesium cluster is different in each case. The Mg-O bond length is obtained ranging from 1.910 to 1.961 Å. These values are slightly smaller than the obtained in case of the bulk magnesium oxide, of about 2.108 Å [58]. As consequence of the adsorption on the metal cluster, the C-O bond lengths close to it are enlarged from that obtained for the isolated perezone molecule, of about 1.239–1.241 Å, ranging from 1.341 to 1.367 Å (Fig. 10). Even more, the remaining C-O bonds as well as the O-H are enlarged above the values observed for the isolated organic molecule. Similarly, the first neighbors of the bonded Mg atom obtained Mg-Mg distances above the 2.995 Å determined for the isolated Mg<sub>10</sub> magnesium cluster.

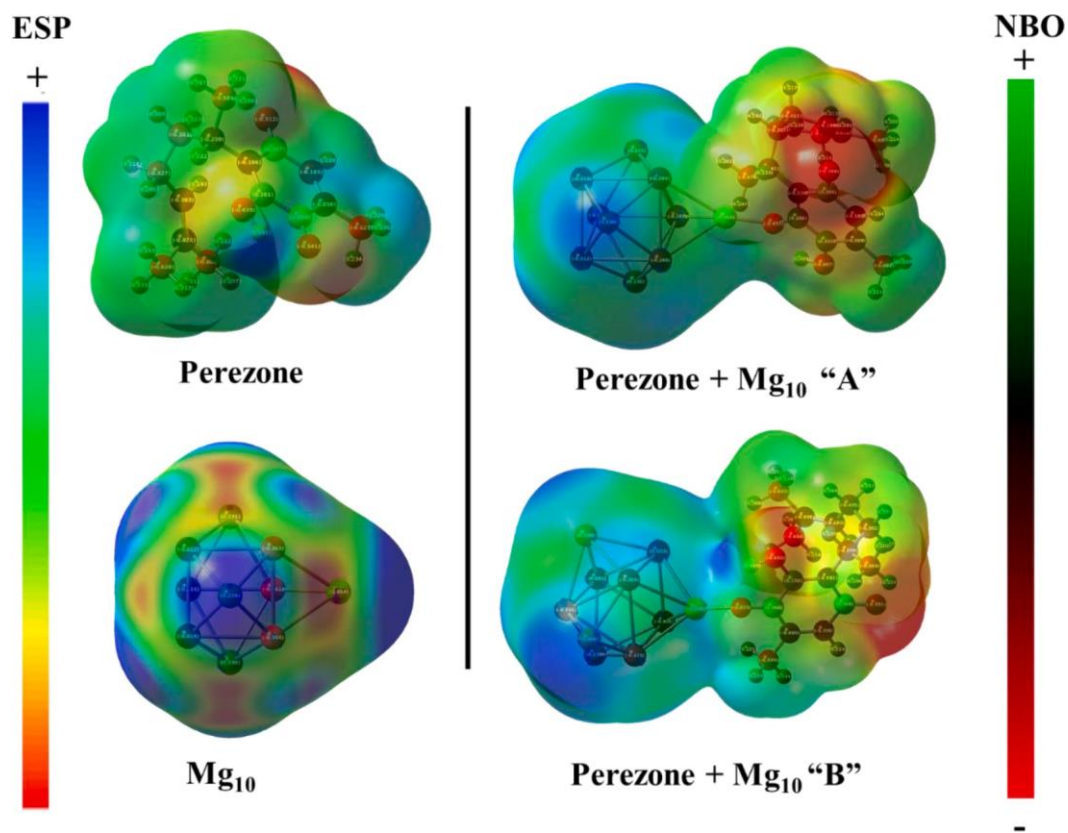
Since the  $G_{\text{bind}}$  agree with a mixed physisorption-chemisorption behavior, the chemical component can be rationalized by the contributions of Mg(*s*) and O(*p*) orbitals of the interacting atoms. In case of structure "B" it is clear that this overlap leads to a  $\sigma$  bond. As stated previously, the HOMO of Mg<sub>10</sub> cluster appears mixed with the perezone's LUMO. The above due to the contributions at the vertices of the metal cluster as well as on the quinone ring, respectively (Fig. 11). Conversely, LUMO is completely dominated by the contributions on the metal cluster, being similar in shape to the correspondent orbital of the bare Mg<sub>10</sub> cluster.

Otherwise, the physical component can be explained by the inhibitor-metal charge transference. In principle, the negatively charged





**Fig. 11.** Frontier molecular orbitals, plotted on isosurfaces with 0.02 a.u. of electron density, of perezone molecule, Mg<sub>10</sub>-C<sub>3v</sub>, and the two most feasible adsorption modes of perezone molecule on the Mg<sub>10</sub> magnesium cluster.



**Fig. 12.** Electrostatic potential map, mapped on isosurfaces with 0.0004 a.u. of electron density, of perezone molecule, Mg<sub>10</sub>-C<sub>3v</sub>, and the two most feasible adsorption modes of perezone molecule on the Mg<sub>10</sub> magnesium cluster. In addition, NBO charge distributions are shown as well.

**Table 4c**

Electronic and energetic properties of perezone molecule,  $Mg_{10}-C_{3v}$ , magnesium cluster and the two most feasible adsorption modes of perezone on the metal cluster. Values obtained at the BPW91-D2/6-311++G(2d,2p) level of theory.

System	$E_{HOMO}$ (eV)	$E_{LUMO}$ (eV)	$E_{gap}$ (eV)	$\Delta E_{ZPE}$ (kJ/mol)	$G_{bind}$ (kJ/mol)
Perezone	-5.423	-4.218	1.205	-	-
$Mg_{10}$	-3.933	-2.693	1.240	-	-
Perezone + $Mg_{10}$ "A"	-3.994	-2.521	1.473	-90.23	-45.52
Perezone + $Mg_{10}$ "B"	-4.058	-2.930	1.128	-90.00	-38.17

**Table 5**

Global parameters, within HSAB theory, for calculated for perezone molecule,  $Mg_{10}-C_{3v}$ , magnesium cluster and the two most feasible adsorption modes of perezone on the metal cluster. Values obtained at the BPW91-D2/6-311++G(2d,2p) level of theory.

System	I (eV)	A (eV)	$\eta$ (eV)	$\chi$ (eV)	$\omega$ (eV)	$\Delta N$
Perezone	7.611	1.788	2.912	4.699	3.792	0.507
$Mg_{10}$	5.363	1.358	2.003	3.360	2.819	-
Perezone + $Mg_{10}$ "A"	5.247	2.796	1.226	4.021	6.598	-
Perezone + $Mg_{10}$ "B"	5.323	2.671	1.326	3.997	6.024	-

oxygen atoms of the quinone ring can be attracted by the positive magnesium atom at the top of the  $Mg_{10}$  cluster. In addition, the high electrostatic potential regions of the perezone molecule are expected to interact strongly with those on the magnesium cluster with low ESP

values. Both structures, "A" and "B", obtained the metal cluster positively charged, with values 0.681 and 0.535 e, respectively. Thus, the charge transference takes place from the metal cluster to the organic molecule, confirming previous assumptions by summing all the NBO

charges on the metal cluster. In consequence, the physisorption component between perezone and the magnesium cluster can be

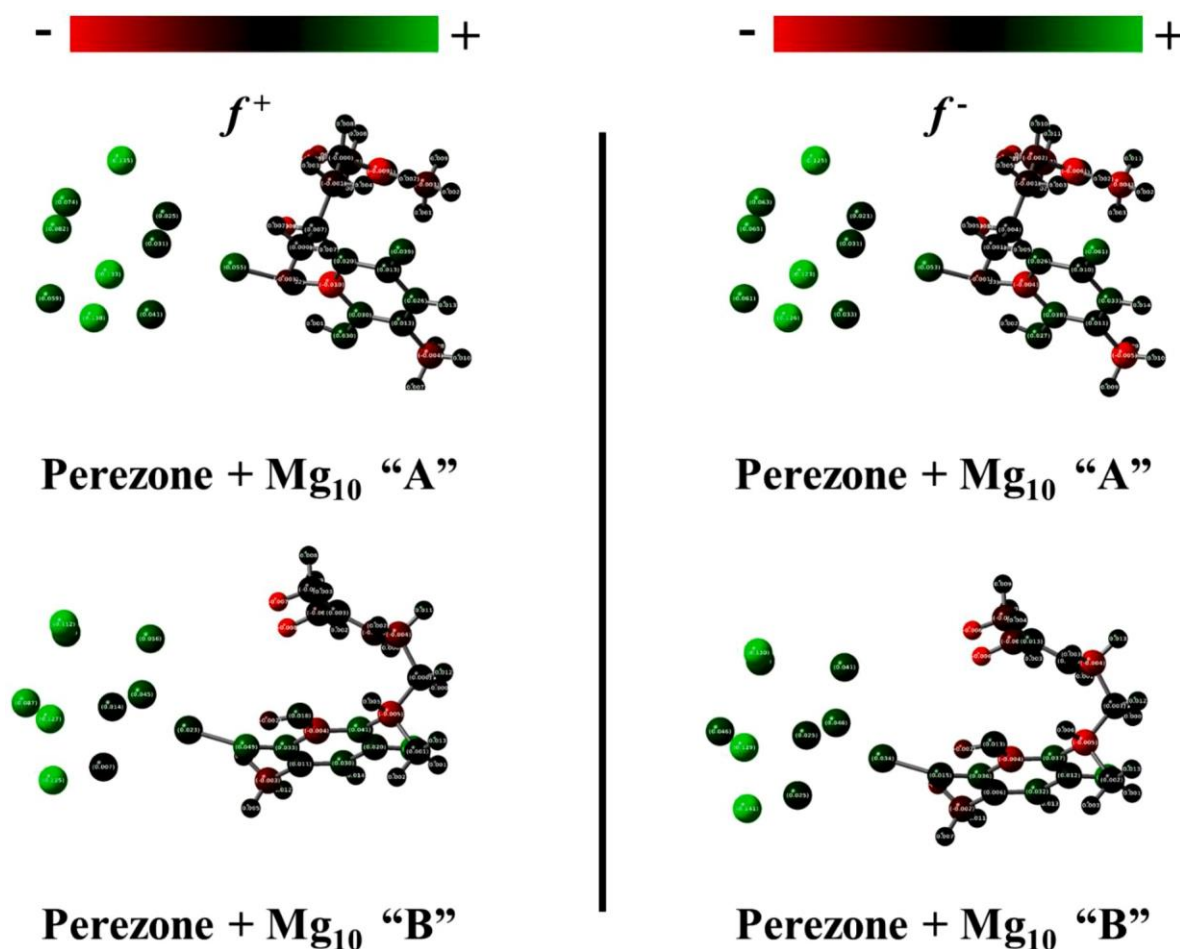
attributed to the electrostatic interaction caused by the amount of charge transferred. It is noticeable that the ESP around the region of interaction is neutralized by the addition of the organic molecule (Fig. 9).

Finally, the good protective effect achieved by applying the perezone on the magnesium surfaces can be illustrated by the condensed Fukui indices shown in Fig. 13. It is clear that the most positive values, related to the most feasible sites toward nucleophilic and electrophilic attacks, are the magnesium atoms away from the interaction zone with perezone. Conversely, the lowest Fukui indices, for both attacks, are obtained in case of perezone. Consequently, perezone provides the magnesium

surface with a protective layer. This protection is a physical barrier, almost inert against nucleophilic as well as electrophilic attacks. In

addition, the region passivated by the organic molecule extends to a few atomic layers below the metal surface.

The following Table 6 shows the results of the work carried out in the research with other articles in the literature. In the table there are other coatings that were obtained and that the corrosive medium used is sodium chloride by electrochemical techniques [59–61] and they obtain a good inhibition efficiency in some cases. However, the only work that evaluated the HT coating in a body fluid system is [61] and observed that the  $i_{corr}$  decreases with the presence of this. However, HT is only



**Fig. 13.** Condensed Fukui indices for nucleophilic and electrophilic attacks,  $f^+$  and  $f^-$  respectively, calculated for the most feasible adsorption modes of perezone on the  $\text{Mg}_{10}$  magnesium cluster. Values obtained by NBO charges.

**Table 6**  
Comparison of HT Mg/Al in magnesium alloy coatings.

System	Medium corrosive	Electrochemical technique	Inhibition efficiency (%)	Theoretical study	Refs.
10 ppm perezona	<b>Hank's solution</b>	<b>EIS</b> <b>CP</b>	<b>80.6%</b> <b>77%</b>	✓	-
HT + 10 ppm Perezona	<b>Hank's solution</b>	<b>EIS</b> <b>CP</b>	<b>92%</b> <b>82%</b>	✓	-
HT	NaCl solution	CP	89%		[63]
HT + Ce (20 g/L)	NaCl solution	EIS CP	dimishing icorr		[60]
HT + CO <sub>2</sub> method	NaCl solution	CP	90%		[61]
Hydrotalcite Film on AZ31 Alloy	Simulated Body Fluid	CP	n.d (dimishing icorr)		[62]
Mg–Al Hydrotalcite	0.1 M NaCl	CP	n.d		[64]
HT MgAl + 8-quinolinol	3.5% NaCl solution	CP	n.d.		[26]

n.d. no determined.

studied the effects of the coating at different pH by polarization curves [62]. Recently, it has been shown that 8-quinolinol intercalated with hydrotalcite also decreases the corrosion rate but it is not tested in a real environment for application [26].

Finally, comparing with the results of other authors, in the research work it is shown that perezona as a corrosion inhibitor works to protect the magnesium surface (> 80% at low concentrations (10–100 ppm)). While perezona impregnated with Mg/Al HT shows good corrosion protection in a real environment for its application of physiological medium such as hank's solution. Finally, the system was characterized by different electrochemical techniques and that all the results are comparable.

#### 4. Conclusions

The HT Mg/Al was impregnated with different concentrations of perezona, and it was used in the AS21 alloy as a coating. On the other hand, it was found that the perezona protects the surface of the AS21 alloy in a physiological medium with 10 ppm reached 80% inhibition efficiency. Thermodynamic analysis shows that perezona follows a combined process using the Langmuir model. However, the coating (HT + perezona) shows excellent corrosion protection from low concentrations. The mixed physisorption-chemisorption process exhibited by perezona can be explained by the electrostatic interactions, as result of the charge transference from the magnesium surface to the organic molecule, and the covalent bonding between the metal surface with the oxygen atoms of the substituted quinone ring of perezona, respectively. Also, condensed Fukui reactivity indices agree with the formation of a protective layer, against nucleophilic as well as electrophilic attacks, formed on the metal surface. Finally, SEM-EDS shows that the coating with inhibitor does not show corrosion products.

#### CRedit authorship contribution statement

**Gabriel Espinosa Casillas:** Methodology, Formal analysis. **Araceli Espinoza Vázquez:** Conceptualization, Investigation, Formal analysis, Writing – original draft, Writing – review & editing. **Francisco Javier Rodríguez Gómez:** Investigation, Formal analysis, Methodology. **Araceli Pérez Vásquez:** Investigation, Methodology, Resources, Supervision. **Rachel Mata:** Investigation, Resources, Supervision. **Alan Miralrio:** Investigation, Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Writing – original draft. **Miguel Castro:** Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Writing – original draft, Writing – review & editing, Funding acquisition. **Ricardo Galván Martínez:** Investigation, Writing – review & editing. **Ricardo Orozco Cruz:** Investigation, Writing – review & editing.

#### Declaration of Competing Interest

ARACELI ESPINOZA VAZQUEZ reports was provided by Veracruzana University.

#### Data availability

Data will be made available on request.

#### Acknowledgments

GEC thanks CONACyT for providing a master fellowship. AEV and FJRG express their gratitude to the Facultad de Química (UNAM), Departamento de Ingeniería Metalúrgica and to the Instituto de Ingeniería de la Universidad Veracruzana (UV). The authors thank the Laboratorio de Microscopía Electrónica de la División de CBI of the Universidad Autónoma Metropolitana - Azcapotzalco for the use of the Scanning Electron Microscope Zeiss SUPRA 55VP. AEV, FJRG, ROC, APV, RM, AM, RGM and MC wish to acknowledge the SNI for the distinction of their membership and the stipend received. M. C. strongly acknowledges financial support provided by DGAPA-UNAM, under Project PAPIIT IN-102622. We thankful to the Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de la Información (DGTIC-UNAM) for providing resources on the Miztli supercomputer; Project LANCAD-UNAM-DGTIC-063.

#### References

- [1] M.D.R. Silva Campos, C. Blawert, C.L. Mendis, M. Mohedano, T. Zimmermann, D. Proefrock, M.L. Zheludkevich, K.U. Kainer, Effect of heat treatment on the corrosion behavior of Mg-10Gd Alloy in 0.5% NaCl solution, *Front. Mater.* 7 (2020) 84, <https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00084>.
- [2] R. Arrabal, E. Matykina, A. Pardo, M.C. Merino, K. Pauca, M. Mohedano, P. Casajús, Corrosion behaviour of AZ91D and AM50 magnesium alloys with Nd and Gd additions in humid environments, *Corros. Sci.* 55 (2012) 351–362, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.10.038>.
- [3] F. Witte, The history of biodegradable magnesium implants: a review, *Acta Biomater.* 55 (2010) 1680.
- [4] P. Tong, Y. Sheng, R. Hou, M. Iqbal, L. Chen, J. Li, Recent progress on coatings of biomedical magnesium alloy, *Smart Mater. Med.* 3 (2022) 104–116, <https://doi.org/10.1016/j.smam.2021.12.007>.
- [5] Y. Chen, Z. Xu, C. Smith, J. Sankar, Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants, *Acta Biomater.* 3 (2014) 4561.
- [6] H.S. Brar, M. O.Platt, M. Sarntinoranont, P. Martin, M. Manuel, Magnesium as a biodegradable and bioabsorbable material for medical implants, *Biomed. Mater. Dev.* (2009) 31.
- [7] Y. Zhang, J. Xu, Y.C. Ruan, M.K. Yu, H. Wise, S. Chen, J.Q. Feng, El magnesio derivado de implantes induce la producción neuronal local de CGRP para mejorar la cicatrización de fracturas óseas en ratas, *Nat. Med.* 435 (2016) 1160.
- [8] R.M. Hassan, S.M. Ibrahim, Performance and efficiency of methyl-cellulose polysaccharide as a green promising inhibitor for inhibition of corrosion of magnesium in acidic solutions, *J. Mol. Struct.* 1246 (2021), 131180, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131180>.



- [9] M.A. Osipenko, D.S. Kharytonau, A.A. Kasach, J. Ryl, J. Adamiec, I.I. Kurilo, Inhibitive effect of sodium molybdate on corrosion of AZ31 magnesium alloy in chloride solutions, *Electrochim. Acta* 414 (2022), 140175, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140175>.
- [10] Y. Qiu, X. Tu, X. Lu, J. Yang, A novel insight into synergistic corrosion inhibition of fluoride and DL-malate as a green hybrid inhibitor for magnesium alloy, *Corros. Sci.* 199 (2022), 110177, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110177>.
- [11] X. Gao, D. Ma, Q. Huang, T. Ren, G. Li, L. Guo, Pyrazole ionic liquid corrosion inhibitor for magnesium alloy: synthesis, performances and theoretical explore, *J. Mol. Liq.* 353 (2022), 118769, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118769>.
- [12] J. Hu, D. Zeng, Z. Zhang, T. Shi, G.L. Song, X. Guo, 2-Hydroxy-4-methoxyacetophenone as an environment-friendly corrosion inhibitor for AZ91D magnesium alloy, *Corros. Sci.* 74 (2013) 35–43, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.04.005>.
- [13] R.M. Hassan, S.M. Ibrahim, Performance and efficiency of methyl-cellulose polysaccharide as a green promising inhibitor for inhibition of corrosion of magnesium in acidic solutions, *J. Mol. Struct.* 1246 (2021), 131180, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131180>.
- [14] Y. Wu, Y. Zhang, Y. Jiang, Y. Qian, X. Guo, L. Wang, J. Zhang, Orange peel extracts as biodegradable corrosion inhibitor for magnesium alloy in NaCl solution: experimental and theoretical studies, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 115 (2020) 35–46, <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.10.010>.
- [15] Y. Wu, Y. Zhang, Y. Jiang, N. Li, Y. Zhang, L. Wang, J. Zhang, Exploration of walnut green husk extract as a renewable biomass source to develop highly effective corrosion inhibitors for magnesium alloys in sodium chloride solution: integrated experimental and theoretical studies, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 626 (2021), 126969, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126969>.
- [16] L. Prince, M.A. Rousseau, X. Noirfalle, L. Dangreau, L.B. Coelho, M.G. Olivier, Inhibitive effect of sodium carbonate on corrosion of AZ31 magnesium alloy in NaCl solution, *Corros. Sci.* 179 (2021), 109131, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.109131>.
- [17] L.M. Calado, M.G. Taryba, Y. Morozov, M.J. Carmezim, M.F. Montemor, Cerium phosphate-based inhibitor for smart corrosion protection of WE43 magnesium alloy, *Electrochim. Acta* 365 (2021), 137368, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137368>.
- [18] A. Soltan, M.S. Dargusch, Z. Shi, F. Jones, B. Wood, D. Gerrard, A. Atrons, Effect of corrosion inhibiting compounds on the corrosion behaviour of pure magnesium and the magnesium alloys EV31A, WE43B and ZE41A, *J. Magnes. Alloy.* 9 (2) (2021) 432–455, <https://doi.org/10.1016/j.jma.2020.07.006>.
- [19] Y. Qiu, J. Li, Y. Bi, X. Lu, X. Tu, J. Yang, Insight into synergistic corrosion inhibition of 3-amino-1, 2, 4-triazole-5-thiol (ATT) and NaF on magnesium alloy: experimental and theoretical approaches, *Corros. Sci.* 208 (2022), 110618, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110618>.
- [20] Y. Chen, L. Wu, W. Yao, J. Wu, Y. Yuan, Z. Xie, B. Jiang, F. Pan, Synergistic effect of graphene oxide/ternary Mg-Al-Li layered double hydroxide for dual self-healing corrosion protection of micro-arc oxide coating of magnesium alloy, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 655 (2022), 130339, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130339>.
- [21] M.H. Hossain, N. Hossain, M.A. Chowdhury, M.A. Kowser, M.M. Rana, Surface synthesis of magnesium alloys for improving corrosion resistance and implant applications, *Arab. J. Chem.* (2022), 104465, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.104465>.
- [22] J.L. Iturbe-García, J.B. Martínez, F.G. Correa, B.E. López Muñoz, Behavior of a hydroxalcite type material obtained from MgAl alloy for CO<sub>2</sub> adsorption, *Appl. Clay Sci.* 183 (2019), 105296, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105296>.
- [23] M. Nguyen-Quang, F. Azzolina-Jury, B. Samojeden, M. Motak, P. Da Costa, On the influence of the preparation routes of NiMgAl-mixed oxides derived from hydroxalcite on their CO<sub>2</sub> methanation catalytic activities, *Int. J. Hydrog. Energy* 47 (89) (2022) 37783–37791, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.278>.
- [24] J.L. Chen, L. Fang, F. Wu, X.G. Zeng, J. Hu, S.F. Zhang, B. Jiang, H.J. Luo, Comparison of corrosion resistance of MgAl-LDH and ZnAl-LDH films intercalated with organic anions ASP on AZ31 Mg alloys, *Trans. Nonferr. Met. Soc.* 30 (9) (2020) 2424–2434, [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(20\)65389-4](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(20)65389-4).
- [25] D.T. Nguyen, H.T.X. To, J. Gervasi, Y. Paint, M. Gonon, M.G. Olivier, Corrosion inhibition of carbon steel by hydroxalcites modified with different organic carboxylic acids for organic coatings, *Prog. Org. Coat.* 124 (2018) 256–266, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.12.006>.
- [26] M.J. Anjum, J. Zhao, M. Tabish, H. Murtaza, V.Z. Asl, Q. Yang, M.U. Malik, H. Ali, G. Yasin, W.Q. Khan, Influence of the 8-quinolinol concentration and solution pH on the interfacial properties of self-healing hydroxalcite coating applied to AZ31 magnesium alloy, *Mater. Today Commun.* 26 (2021), 101923, <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101923>.
- [27] A.L. Martínez, A. Madariaga-Mazón, I. Rivero-Cruz, R. Bye, R. Mata, Antidiabetic and antihyperalgesic effects of a decoction and compounds from *Acourtia thurberi*, *Planta Med* 234 (06) (2017) 534–544.
- [28] A. Espinoza-Vázquez, F.J. Rodríguez-Gómez, R. Mata, A. Madariaga-Mazón, D. Ángeles-Beltrán, Perezona as corrosion inhibitor for AISI 1018 steel immersed in NaCl saturated with CO<sub>2</sub>, *J. Solid State Electrochem.* 21 (2017) 1687–1697, <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3528-0>.
- [29] A. Luo, M.O. Pekkulerlyuz, Cast magnesium alloys for elevated temperature applications, *J. Mater. Sci.* 29 (1994) 5259–5271, <https://doi.org/10.1007/BF01171534>.
- [30] S. Grimme, Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction, *J. Comput. Chem.* 27 (2006) 1787–1799, <https://doi.org/10.1002/jcc.20495>.
- [31] M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. Petersson, Gaussian 09, Revision D. 01, others, Gaussian, Wallingford, CT, USA, 2009. There No Corresp. Rec. This Ref. (n.d.).
- [32] M.J. Vainio, M.S. Johnson, Generating conformer ensembles using a multiobjective genetic algorithm, *J. Chem. Inf. Model.* 47 (2007) 2462–2474, <https://doi.org/10.1021/ci6005646>.
- [33] T.A. Halgren, Merck molecular force field. I. Basis, form, scope, parameterization, and performance of MMFF94, *J. Comput. Chem.* 17 (1996) 490–519, [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(199604\)17:5/6<490::AID-JCC1>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(199604)17:5/6<490::AID-JCC1>3.0.CO;2-P).
- [34] S.K. Ignatov, S.N. Belyaev, S.V. Pantelev, A.E. Masunov, How many isomers do metallic clusters have? Case of magnesium clusters of up to 55 atoms, *J. Phys. Chem. A* 125 (2021) 6543–6555, <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c02529>.
- [35] C. Li, Y. Cui, H. Tian, Q. Shao, J. Zhang, B. Ren, Y. Yuan, Systematic investigation of geometric structures and electronic properties of lithium doped magnesium clusters, *Comput. Mater. Sci.* 200 (2021), 110800, <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110800>.
- [36] C.M. Li, D. Wu, X. Tian, D. Yu, Y. Li, W. Chen, Probing the effect of carbon doping on structures, properties, and stability of magnesium clusters, *Theor. Chem. Acc.* 140 (2021) 111, <https://doi.org/10.1007/s00214-021-02810-4>.
- [37] J. Jellinek, P.H. Acioli, Magnesium clusters: structural and electronic properties and the size-induced nonmetal-to-metal transition, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 10919–10925, <https://doi.org/10.1021/jp020887g>.
- [38] R.G. Pearson, Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 734–740, <https://doi.org/10.1021/ic00277a030>.
- [39] R.G. Pearson, Hard and soft acids and bases, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 3533–3539.
- [40] V.S. Sastri, J.R. Perumareddi, Molecular orbital theoretical studies of some organic corrosion inhibitors, *Corrosion* 53 (1997) 617–622, <https://doi.org/10.5006/1.3290294>.
- [41] J.C. Slater, Introduction to Chemical Physics, Read Books Ltd, 2011.
- [42] P. Fuentealba, P. Pérez, R. Contreras, On the condensed Fukui function, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 2544–2551, <https://doi.org/10.1063/1.1305879>.
- [43] U. Nazir, Z. Akhter, N.Z. Ali, F.U. Shah, Experimental and theoretical insights into the corrosion inhibition activity of novel Schiff bases for aluminum alloy in acidic medium, *RSC Adv.* 9 (62) (2019) 36455–36470, <https://doi.org/10.1039/C9RA07105A>.
- [44] R. Vazquez-Ramirez, G. Salinas-Solano, J. Porcayo-Calderon, J.G. Gonzalez-Rodriguez, Use of (Nd, Pr) sulphates obtained from electronic scrap as corrosion inhibitors for a C-Mn steel in 3.5 NaCl, *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 10 (2) (2021) 602–617, <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-10-2-8>.
- [45] P. Jiang, R. Hou, S. Zhu, S. Guan, A robust calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>) coating on biomedical MgZnCa alloy for promising corrosion protection, *Corros. Sci.* 198 (2022), 110124, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110124>.
- [46] N. Dindodi, A.N. Shetty, Stearate as a green corrosion inhibitor of magnesium alloy ZE41 in sulfate medium, *Arab. J. Chem.* 12 (2019) 1277–1289, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.11.028>.
- [47] G.J. Brug, A.L.G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 176 (1984) 275–295, [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(84\)80324-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(84)80324-1).
- [48] Y. Zhang, Yaxu Wu, Y. Jiang, L. Wang, J. Zhang, Adsorbed film and synergistic effect of Benzyltriphenylphosphonium chloride and L-Histidine for magnesium alloys corrosion in NaCl, *J. Alloy. Compd.* 849 (2020), 156230, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156230>.
- [49] S. Prifiharni, G. Mashanafie, G. Priyotomo, A. Royani, A. Ridhova, B. Elya, J. W. Soedarsono, Extract sarampa wood (*Xylocarpus Moluccensis*) as an eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in HCl 1M, *J. Indian Chem. Soc.* 99 (2022), 100520, <https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100520>.
- [50] Q. Wang, Q. Zhang, L. Liu, H. Zheng, X. Wu, Z. Li, P. Gao, Y. Sun, Z. Yan, X. Li, Experimental, DFT and MD evaluation of Nandina domestica Thunb. extract as green inhibitor for carbon steel corrosion in acidic medium, *J. Mol. Struct.* 1265 (2022), 133367, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133367>.
- [51] Q. Wang, X. Wu, H. Zheng, X. Xiao, L. Liu, Q. Zhang, P. Gao, Z. Yan, Y. Sun, Z. Li, X. Li, Insight into anti-corrosion behavior of Centipeda minima leaves extract as high-efficiency and eco-friendly inhibitor, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 640 (2022), 128458, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.08.021>.
- [52] L. Bai, Y. Wang, L. Chen, J. Wang, J. Li, S. Zhu, L. Wang, S. Guan, Preparation of functional coating on magnesium alloy with hydrophilic polymers and bioactive peptides for improved corrosion resistance and biocompatibility, *J. Magnes. Alloy.* 10 (2022) 1957–1971, <https://doi.org/10.1016/j.jma.2022.05.023>.
- [53] J. Chen, Y. Song, D. Shan, E.H. Han, In situ growth process of Mg–Al hydroxalcite conversion film on AZ31 Mg alloy, *J. Mater. Sci. Technol.* 31 (4) (2015) 384–390, <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2014.09.016>.
- [54] Y. Wu, Y. Zhang, Y. Jiang, N. Li, Y. Zhang, L. Wang, J. Zhang, Exploration of walnut green husk extract as a renewable biomass source to develop highly effective corrosion inhibitors for magnesium alloys in sodium chloride solution: integrated experimental and theoretical studies, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 626 (2021), 126969.
- [55] M. Razavi, Y. Huang, Assessment of magnesium-based biomaterials: from bench to clinic, *Biomater. Sci.* 7 (2019) 2241–2263.
- [56] F. Zhang, Z.G. Liu, R.C. Zeng, S.Q. Li, H.Z. Cui, L. Song, E.H. Han, Corrosion resistance of Mg–Al-LDH coating on magnesium alloy AZ31, *Surf. Coat. Technol.* 258 (2014) 1152–1158, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.07.017>.

- [57] S.A. Umoren, M.T. Abdullahi, M.M. Solomon, An overview on the use of corrosion inhibitors for the corrosion control of Mg and its alloys in diverse media, *J. Mater. Res. Technol.* 20 (2022) 2060–2093.
- [58] E. Reyes-López, B. Quiroz-García, P. Carpio-Martínez, J. Jiménez-Barbero, F. Cortés-Guzmán, N. Esturau-Escofet, G. Cuevas, The folded conformation of perezone revisited. Long range NOE interaction in small molecules: interpretable small signals or useless large artifacts? *J. Mex. Chem. Soc.* 61 (2017) 177–185.
- [59] X. Zhang, Z. Yin, B. Buhe, J. Wang, L. Mao, B. Liu, P. Zhou, Y. Zhao, T. Zhang, F. Wang, Effect of temperature on corrosion resistance of layered double hydroxides conversion coatings on magnesium alloys based on a closed-cycle system, *Metals* 11 (10) (2021) 1658, <https://doi.org/10.3390/met11101658>.
- [60] Q. Dong, Z. Ba, Y. Jia, Y. Chen, X. Lv, X. Zhang, Z. Wang, Effect of solution concentration on sealing treatment of Mg-Al hydrotalcite film on AZ91D Mg alloy, *J. Magnes. Alloy* 5 (3) (2017) 320–325, <https://doi.org/10.1016/j.jma.2017.08.005>.
- [61] X. Zhang, J. Wang, C. Zhang, B. Liu, P. Jiang, Y. Zhao, B. Buhe, T. Zhang, G. Meng, F. Wang, Formation process of an LDHs coating on magnesium alloy by a CO<sub>2</sub> pressurization method, *Coatings* 9 (1) (2019) 47, <https://doi.org/10.3390/coatings9010047>.
- [62] J. Chen, K. Kang, Y. Song, E. Han, S. Ma, J. Ao, Corrosion behavior of hydrotalcite film on AZ31 alloy in simulated body fluid, *Coatings* 9 (2) (2019) 113, <https://doi.org/10.3390/coatings9020113>.
- [63] N.C.S. Selvam, R.T. Kumar, L.J. Kennedy, J.J. Vijaya, Comparative study of microwave and conventional methods for the preparation and optical properties of novel MgO-micro and nano-structures, *J. Alloy. Compd.* 509 (2011) 9809–9815, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.08.032>.
- [64] Q. Yang, M. Tabish, J. Wang, J. Zhao, Enhanced corrosion resistance of layered double hydroxide films on Mg alloy: the key role of cationic surfactant, *Materials* 15 (6) (2022) 2028, <https://doi.org/10.3390/ma15062028>.