

# **UTILIZAREA PRODUȘILOR NATURALI CA INHIBITORI DE COROZIUNE PENTRU METALE ȘI ALIAJE**

Teză destinată obținerii  
titlului științific de doctor inginer  
la  
Universitatea *Politehnica* Timișoara  
în domeniul INGINERIE CHIMICĂ  
de către

**Ing. Marian Bobină**

Conducător științific: prof.dr.ing. Nicolae Vaszilcsin  
Referenți științifici: prof.dr.ing. Petru Ilea  
CS I.dr.ing. Nicolae Mirica  
conf.dr.ing. Florica Manea

Ziua susținerii tezei: 31.01.2014

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- |   |  |
|---|--|
| 1. Automatică                               | 9. Inginerie Mecanică                      |
| 2. Chimie                                   | 10. Știința Calculatoarelor                |
| 3. Energetică                               | 11. Știința și Ingineria Materialelor      |
| 4. Ingineria Chimică                        | 12. Ingineria sistemelor                   |
| 5. Inginerie Civilă                         | 13. Inginerie energetică                   |
| 6. Inginerie Electrică                      | 14. Calculatoare și tehnologia informației |
| 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații | 15. Ingineria materialelor                 |
| 8. Inginerie Industrială                    | 16. Inginerie și Management                |

Universitatea *Politehnica* Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2014

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității *Politehnica* Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,  
tel. 0256 403823, fax. 0256 403221  
e-mail: editura@edipol.upt.ro

## Cuvânt înainte

Teza de doctorat a fost elaborată pe parcursul activității prestate în perioada stagiului de doctorat cu frecvență la Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului a Universității „POLITEHNICA” din Timișoara.

Activitățile de cercetare științifică au fost realizate în cadrul colectivului de cercetare Electrochimie, Coroziune și Protecție Anticorozivă condus de domnul prof.dr.ing. Nicolae Vaszilcsin.

Teza de doctorat aparține unui domeniu de vârf al protecției anticorozive, prin utilizarea unor inhibitori de coroziune naturali, netoxici și biodegradabili. Problema aleasă pentru cercetare se încadrează în preocupările de actualitate privind coroziunea oțelurilor carbon și a cuprului, preocupări cu implicații teoretice precum și cu numeroase aplicații ce interesează în mod special industriile cu ramificații în domeniul industriei chimice, electrochimice, în medicină, rezervoare pentru stocare, nucleară, rafinării petroliere, fabricarea țevelor și în viața de zi cu zi.

Obiectivul principal al acestei teze de doctorat îl reprezintă utilizarea produșilor naturali ca inhibitori de coroziune pentru metale și aliaje în diverse medii agresive. Astfel, s-a urmărit utilizarea aminoacizilor pentru reducerea vitezei de coroziune a oțelurilor carbon, respectiv utilizarea medicamentelor expirate, sau neutilizate în tratamentul pacienților, ca inhibitori de coroziune pentru oțeluri carbon și cupru în diferite soluții corozive.

În urma cercetărilor efectuate s-au evidențiat o serie de elemente originale care au condus la interpretarea rezultatelor cât mai precise și complete privind folosirea produșilor naturali ca inhibitori de coroziune pentru metale în soluții de degivrare pe bază de  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , dar și în medii puternic acide de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  și  $\text{HNO}_3$ .

Problematica abordată nu poate fi considerată un capitol închis, teza de față deschizând perspectiva unor cercetări ulterioare în domeniul coroziunii.

Teza de doctorat a fost realizată cu sprijin parțial din grantul strategic POSDRU/CPP107/DMI1.5/S/77265 (2010), cofinanțat din Fondul Social European "Investeste în oameni", în cadrul Programului Sectorial Dezvoltare Resurse Umane 2007-2013

Timișoara, ianuarie 2014

ing. Marian Bobină

Mulțumiri deosebite, pentru realizarea acestei lucrări, se cuvin conducătorului de doctorat, domnului prof.dr.ing. Nicolae Vaszilcsin, pentru îndrumarea competentă și ajutorul acordat pe parcursul întregii perioade de stagiu.

De asemenea, doresc să aduc mulțumiri prof.dr.ing. Jean-Pierre Millet de la Institutul Național de Științe Aplicate, Lyon, Franța pentru entuziasmul constant cu care m-a îndrumat și sfătuit dar și pentru sprijinul moral acordat pe perioada stagiului doctoral efectuat în cadrul INSA-Lyon.

Îmi exprim întreaga considerație față de membrii comisiei de doctorat, doamna președinte a comisiei, prof.dr.ing. Rodica Pode, de la Universitatea Politehnica Timișoara și domnii Prof.dr.ing. Petru Ilea de la Universitatea Babeș-Bolyai Cluj-Napoca, domnului CS I dr.ing. Nicolae Mirica de la Institutul de Cercetare-Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată Timișoara, doamnei conf.dr.ing. Florica Manea de la Universitatea Politehnica Timișoara, care au răspuns solicitării de a face parte din comisia de analiză a tezei și pentru timpul acordat lucrării.

Mulțumiri deosebite trebuie acordate doamnei conf.dr.ing. Andrea Kelleberger și ș.l.dr.ing. Cornelia Muntean din cadrul Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului Timișoara pentru îndrumarea și entuziasmul dovedit în cercetările legate de testarea compușilor studiați. Totodată, adresez mulțumiri colegilor mei, din cadrul catedrei de Electrochimie de la Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului pentru sprijinul acordat.

Nu în ultimul rând, mulțumesc întregii familii, care mi-au fost alături și m-au susținut în toți acești ani.

Bobină, Marian

**UTILIZAREA PRODUȘILOR NATURALI CA INHIBITORI DE COROZIUNE PENTRU METALE ȘI ALIAJE**

Teze de doctorat ale UPT, Seria 4, Nr. 76, Editura Politehnica, 2014, 176 pagini, 147 figuri, 78 tabele

ISSN: 1842-8223

ISBN: 978-606-554-771-1

**Cuvinte cheie:**

coroziune, inhibitor de coroziune, produși naturali, polarizare liniara, spectroscopie de impedanță electrochimică, voltametrie ciclică

**Rezumat:**

Obiectivul principal îl reprezintă utilizarea produșilor naturali ca inhibitori de coroziune pentru metale și aliaje în diverse medii agresive. Astfel, s-a urmărit utilizarea aminoacizilor pentru reducerea vitezei de coroziune a oțelurilor carbon, respectiv utilizarea medicamentelor expirate, sau neutilizate în tratamentul pacienților, ca inhibitori de coroziune pentru oțeluri carbon și cupru în diferite soluții corozive. În vederea îndeplinirii obiectivului urmărit, cercetările experimentale s-au cristalizat pe următoarele direcții:

- Influența aminoacizilor asupra procesului de coroziune a oțelului carbon în soluții de degivrare (0.5 M CH<sub>3</sub>COOH/0.25 M CH<sub>3</sub>COONa) și soluții puternic acide;
- Acțiunea medicamentelor expirate asupra procesului de coroziune a oțelului carbon în soluții de degivrare (0,5 M CH<sub>3</sub>COOH/0,25 M CH<sub>3</sub>COONa) și H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;
- Acțiunea medicamentelor uzate asupra procesului de coroziune a cuprului în soluții puternic acide (0,5 M HNO<sub>3</sub> și 0,1 M HNO<sub>3</sub>)



## Cuprins

INTRODUCERE	8
I. STUDIU DE LITERATURĂ	13
I.1. Coroziunea	13
1.1.1. Aspecte generale	13
1.1.2. Factorii care influențează corozia metalelor	15
1.1.3. Tipuri de corozii	16
1.1.3.1. Coroziunea electrochimică	18
1.1.3.1.1. Reacția Anodică. Reacția catodică	19
1.1.4. Termodinamica coroziei	21
1.1.4.1. Diagrame de stabilitate potențial-pH	21
1.1.5. Cinetica coroziei	22
1.1.6. Metode de prevenire și protecție împotriva coroziei	24
1.1.6.1. Protecția împotriva coroziei prin micșorarea intensității de desfășurare a proceselor anodice sau catodice	26
1.1.6.2. Protecția împotriva coroziei prin metode electrochimice	26
1.1.7. Inhibitori de corozii	27
1.1.7.1. Clasificarea inhibitorilor de corozii	28
1.1.8. Corelații între structura moleculară a compușilor și efectul de inhibare al acestora	30
1.1.9. Selectarea inhibitorilor de corozii	30
1.1.10. Toxicitatea inhibitorilor de corozii	31
1.1.11. Inhibitori de corozii prietenoși mediului înconjurător	31
1.1.12. Inhibitori de corozii din clasa medicamentelor	33
1.1.13. Domenii de utilizare a inhibitorilor de corozii	40
1.1.14. Mecanismul procesului de inhibare al coroziei	41
1.1.15. Izoterme de adsorbție a inhibitorilor de corozii	43
1.1.16. Mecanisme de corozii a oțelurilor	44
1.1.16.1. Mecanisme de corozii a oțelului în acizi organici	44
1.1.16.2. Mecanisme de corozii a oțelului în acizi anorganici	45
1.1.17. Mecanisme de corozii a cuprului în acid azotic	45
II. MATERIALE ȘI METODE EXPERIMENTALE DE INVESTIGARE	46
2.1. Reactivi și soluții de electroliți	46
2.2. Celula electrochimică/ de corozii	49
2.3. Echipament experimental și metodologie	49
2.4. Metode de investigație utilizate	50
2.4.1. Metoda gravimetrică	50
2.4.2. Cronopotentiometrie	51
2.4.3. Metoda polarizării lineare (curbe Tafel)	51
2.4.4. Spectroscopie de impedanță electrochimică	52
2.4.5. Microscopie electronică de baleiaj (SEM) cuplată cu analiză EDAX	53
2.4.6. Difractometria de raze X	54
2.4.7. Voltametria ciclică	54

III.	UTILIZAREA AMINOACIZILOR CA INHIBITORI DE COROZIUNE PENTRU OȚELURI CARBON	55
3.1.	Efectul aminoacizilor asupra coroziunii oțelurilor carbon în soluție de degivrare	55
	3.1.1. Influența histidinei	55
	3.1.2. Influența triptofanului	62
	3.1.3. Influența cisteinei	69
	3.1.4. Influența hidroxiprolinei	79
3.2.	Efectul aminoacizilor asupra coroziunii oțelurilor carbon în soluție de acid sulfuric	80
3.3.	Izoterme de adsorbție	90
3.4.	Mecanismul inhibării	94
3.5.	Influența temperaturii	98
IV.	EFACTUL MEDICAMENTELOR EXPIRATE ASUPRA PROCESULUI DE COROZIUNE A OȚELURILOR CARBON	108
4.1.	Influența medicamentelor asupra vitezei de coroziune a oțelului carbon în soluție de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$	108
	4.1.1. Efectul streptomycinei	108
	4.1.2. Efectul tazocinului	113
4.2.	Influența temperaturii	117
	4.2.1. Efectul temperaturii asupra coroziunii oțelului carbon în 0,5 M $\text{CH}_3\text{COOH}/0,25$ M $\text{CH}_3\text{COONa}$ în prezență de streptomycină expirată	117
	4.2.2. Efectul temperaturii asupra coroziunii oțelului carbon în 0,5 M $\text{CH}_3\text{COOH}/0,25$ M $\text{CH}_3\text{COONa}$ în prezență de tazocin expirat	120
4.3.	Izoterme de adsorbție	124
4.4.	Comportarea electrochimică a medicamentelor în soluție de 0.5 M $\text{CH}_3\text{COOH}/0.25$ M $\text{CH}_3\text{COONa}$	125
4.5.	Efectul sptreptomycinei asupra procesului de coroziune a oțelului carbon în 0,5 M $\text{H}_2\text{SO}_4$	127
	4.5.1. Efectul concentrației de medicament adăugată	127
	4.5.2. Efectul temperaturii asupra procesului de coroziune și eficienței inhibitoare a medicamentului	131
	4.5.3. Mecanismul acțiunii medicamentului	133
	4.5.4. Hidroliza streptomycinei în 0,5 M $\text{H}_2\text{SO}_4$	135
	4.5.5. Modelare moleculară	138
	4.5.6. Influența timpului de imersare a probei în soluția de electrolit	140
	4.5.7. Voltametrie ciclică	142
V.	UTILIZAREA MEDICAMENTELOR EXPIRATE CA INHIBITORI DE COROZIUNE PENTRU CUPRU ÎN $\text{HNO}_3$	143
5.1.	Utilizarea streptomycinei expirate ca inhibitor de coroziune pentru Cu în 0,5 M $\text{HNO}_3$	143
5.2.	Utilizarea tazocinului expirat ca inhibitor de coroziune pentru Cu în 0,1 M $\text{HNO}_3$	147
5.3.	Izoterme de adsorbție	152
5.4.	Efectul temperaturii	153
	5.4.1. Influența temperaturii asupra coroziunii cuprului în 0,5 M $\text{HNO}_3$ în prezența streptomycinei expirate	153

5.4.2.	Influența temperaturii asupra coroziunii cuprului în 0,1 M $\text{HNO}_3$ în prezența tazocinului expirat	155
5.5.	Comportarea electrochimică a medicamentelor	159
VI.	CONCLUZII GENERALE	162
	BIBLIOGRAFIE	166

## INTRODUCERE

Coroziunea metalelor și aliajelor rămâne o problemă delicată atât la nivel industrial cât și din punct de vedere economic, fiind totodată și un important subiect științific de cercetare. Dizolvarea oțelului carbon este una din cele mai frecvente forme de coroziune, și a primit o atenție sporită în domeniul cercetării pentru prevenirea și combaterea coroziunii acestuia, deoarece oțelul este foarte des utilizat în diferite ramuri industriale cum ar fi: chimică, electrochimică, în medicină, rezervoare pentru stocare, nucleară, rafinării petroliere, fabricarea țevelor și în viața de zi cu zi. Coroziunea țevelor din oțel este de asemenea de o importanță deosebită, deoarece acestea au un rol esențial la transportul gazelor și lichidelor la nivel mondial. Pagubele provocate de coroziune sunt legate nu numai de pierderile de metal, ci și de faptul că utilajele, construcțiile, piesele aparatelor, distruse de coroziune au un cost mult mai mare decât al materialului din care sunt confecționate. Dacă la acestea se adaugă și chelutiile pentru repararea pagubelor provocate de coroziune, montarea aparatului de înlocuire, utilizarea materialelor anticorozive scumpe, timpul de lucru alocat, cât și faptul că aproape în toate domeniile industriei se pune problema protecției anticorozive, ne dăm seama de importanța economică pe care o prezintă coroziunea.

Utilizarea inhibitorilor de coroziune în vederea reducerii procesului de dizolvare a metalelor și aliajelor este una dintre cele mai economice și practice metode utilizată în protecția anticorozivă. Inhibitorii de coroziune, sunt în general, compuși organici sau anorganici care adăugați în cantități mici în mediul coroziv reduc semnificativ viteza de corodare a materialului. Folosirea acestor compuși este foarte larg aplicată, dar totodată este restricționată din considerente de protecția mediului și sănătatea omului și viețuitoarelor.

În ultimul timp, este necesar utilizarea inhibitorilor de coroziune nu numai datorită efectelor protectoare ci și a siguranței mediului. Astfel, cercetările mele s-au focusat pe utilizarea produșilor naturali, netoxici și biodegradabili pentru inhibarea procesului de coroziune a oțelului carbon și cuprului în diferite medii corozive. Dintre aceștia, atenția a fost îndreptată spre compușii naturali din clasa aminoacizilor, după care spre folosirea medicamentelor expirate sau care nu mai pot fi folosite în tratamentul pacienților.

Teza de doctorat este structurată pe 6 capitole, urmate de 193 surse bibliografice.

**Capitolul I** prezintă un studiu riguros de literatură în care se descrie procesul de coroziune, importanța acestuia la nivel mondial, metodele de prevenire și combatere a acestuia precum și stadiul actual al cercetării în domeniul abordat.

**Capitolul II** prezintă principalele materiale folosite în cadrul cercetărilor, fiind descrise totodată și principalele metode experimentale de investigare a efectelor inhibitoare ale compușilor studiați asupra procesului de coroziune a metalelor și aliajelor.

**Capitolul III** cuprinde cercetările experimentale desfășurate în cadrul tezei de doctorat. În acest capitol se începe studiul efectelor inhibitoare ale aminoacizilor asupra procesului de dizolvare a oțelurilor carbon atât în soluție de 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ /0,25 M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  cât și în soluție de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Capitolul IV** descrie modul în care acționează medicamentele expirate asupra corodării oțelurilor carbon în 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ /0,25 M  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Dintre medicamentele expirate s-au investigat streptomicina și tazocin (amestec de piperacilină/tazobactam).

**Capitolul V** continuă studiul medicamentelor expirate utilizate ca inhibitori de coroziune pentru cupru în  $\text{HNO}_3$ . Dintre medicamentele expirate s-au investigat streptomicina în 0,5 M  $\text{HNO}_3$  și tazocin în 0,1 M  $\text{HNO}_3$ .

**Capitolul VI** prezintă concluziile generale asupra rezultatelor cercetării privind efectele inhibitoare ale aminoacizilor și medicamentelor expirate asupra procesului de coroziune a metalelor în diferite medii agresive.

## Obiective principale

Obiectivul principal al acestei teze de doctorat îl reprezintă utilizarea produșilor naturali ca inhibitori de coroziune pentru metale și aliaje în diverse medii agresive. Astfel, s-a urmărit utilizarea aminoacizilor pentru reducerea vitezei de coroziune a oțelurilor carbon, respectiv utilizarea medicamentelor expirate, sau neutilizate în tratamentul pacienților, ca inhibitori de coroziune pentru oțeluri carbon și cupru în diferite soluții corozive.

### Obiective specifice

- Influența aminoacizilor asupra procesului de coroziune a oțelului carbon în soluții de degivrare (0.5 M CH<sub>3</sub>COOH/0.25 M CH<sub>3</sub>COONa);
- Efectul aminoacizilor asupra procesului de coroziune a oțelului carbon în soluții puternic acide (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>);
- Acțiunea medicamentelor expirate asupra procesului de coroziune a oțelului carbon în soluții de degivrare (0,5 M CH<sub>3</sub>COOH/0,25 M CH<sub>3</sub>COONa);
- Influența medicamentelor asupra procesului de coroziune a oțelului carbon în soluții puternic acide (0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>);
- Acțiunea medicamentelor uzate asupra procesului de coroziune a cuprului în soluții puternic acide (0,5 M HNO<sub>3</sub> și 0,1 M HNO<sub>3</sub>);

# I. STUDIU DE LITERATURĂ

## 1.1. Coroziunea

Coroziunea reprezintă atacul distructiv al unui metal/aliaj, sau a suprafeței acestuia, printr-o reacție chimică sau electrochimică cu mediul agresiv. Mediul coroziv poate fi gaz, lichid sau o combinație sol-lichid fiind denumit electrolit deoarece prezintă abilitatea de conductibilitate prin transfer de electroni. Deoarece coroziunea implică schimbări de natură chimică, trebuie să cunoaștem principiile de bază ale chimie pentru a înțelege acest fenomen. Procesele sub care se desfășoară coroziunea sunt de cele mai multe ori de natură electrochimică fiind totodată necesar a se cunoaște și electrochimia. Cercetătorul în coroziune studiază mecanismele coroziunii pentru a înțelege mai bine cauzele coroziunii precum și metode de prevenire și diminuare a pagubelor produse de acesta, în timp ce un inginer în coroziune, pe de altă parte, aplică cunoștințele sale pentru controlul coroziunii [1, 2].

Aspectele economice privind coroziunea, la nivel de pierderi directe, cât și indirecte, fără a uita munca și mijloacele financiare risipite pentru măsurarea lor sunt de o importanță deosebită.

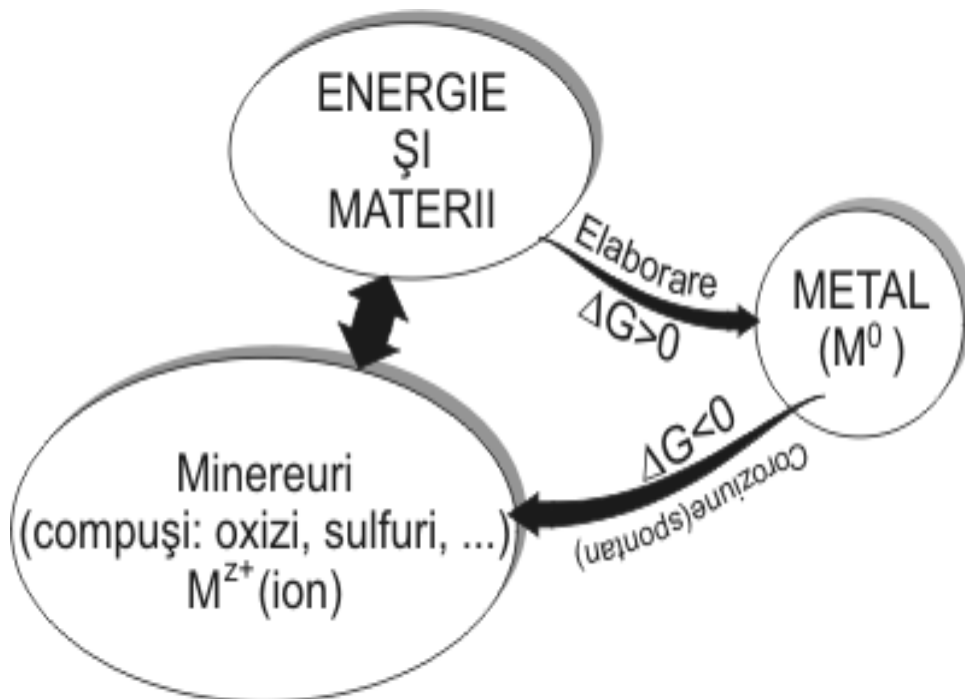
Pierderile de metale și aliaje produse de coroziune reprezintă aproximativ o treime din producția mondială. Chiar dacă se consideră că o parte din metal se reîntoarce în circuit prin rețopire, totuși aceste pierderi totalizează în cazul fierului cel puțin 10-15% din metalul obținut prin topire [1,3].

Pagubele provocate de coroziune sunt legate nu numai de pierderile de metal, ci și de faptul că utilajele, construcțiile, piesele aparatelor, distruse de coroziune au un cost mult mai mare decât al materialului din care sunt confecționate. Dacă la acestea se adaugă și cheltuielile pentru repararea pagubelor provocate de coroziune, montarea aparatului de înlocuire, utilizarea materialelor anticorozive scumpe, aplicarea metodelor de protecție anticorozivă, cât și faptul că aproape în toate domeniile industriei se pune problema protecției anticorozive, ne dăm seama de importanța economică pe care o prezintă coroziunea [2].

### 1.1.1. Aspecte generale

Noțiunea de coroziune include toate procesele chimice și electrochimice care au drept rezultat degradarea spontană și continuă a suprafețelor metalelor și aliajelor. Coroziunea reprezintă o succesiune de reacții prin care metalul sau aliajul este atacat de un agent agresiv și ca rezultat al acestui atac se produce transformarea parțială sau totală a metalului în stare ionică sau în stare combinată [4]. În totalitatea sa, coroziunea poate fi considerată ca un proces eterogen, care are loc la interfața metal – mediu coroziv nemetalic, unde se produce un schimb de

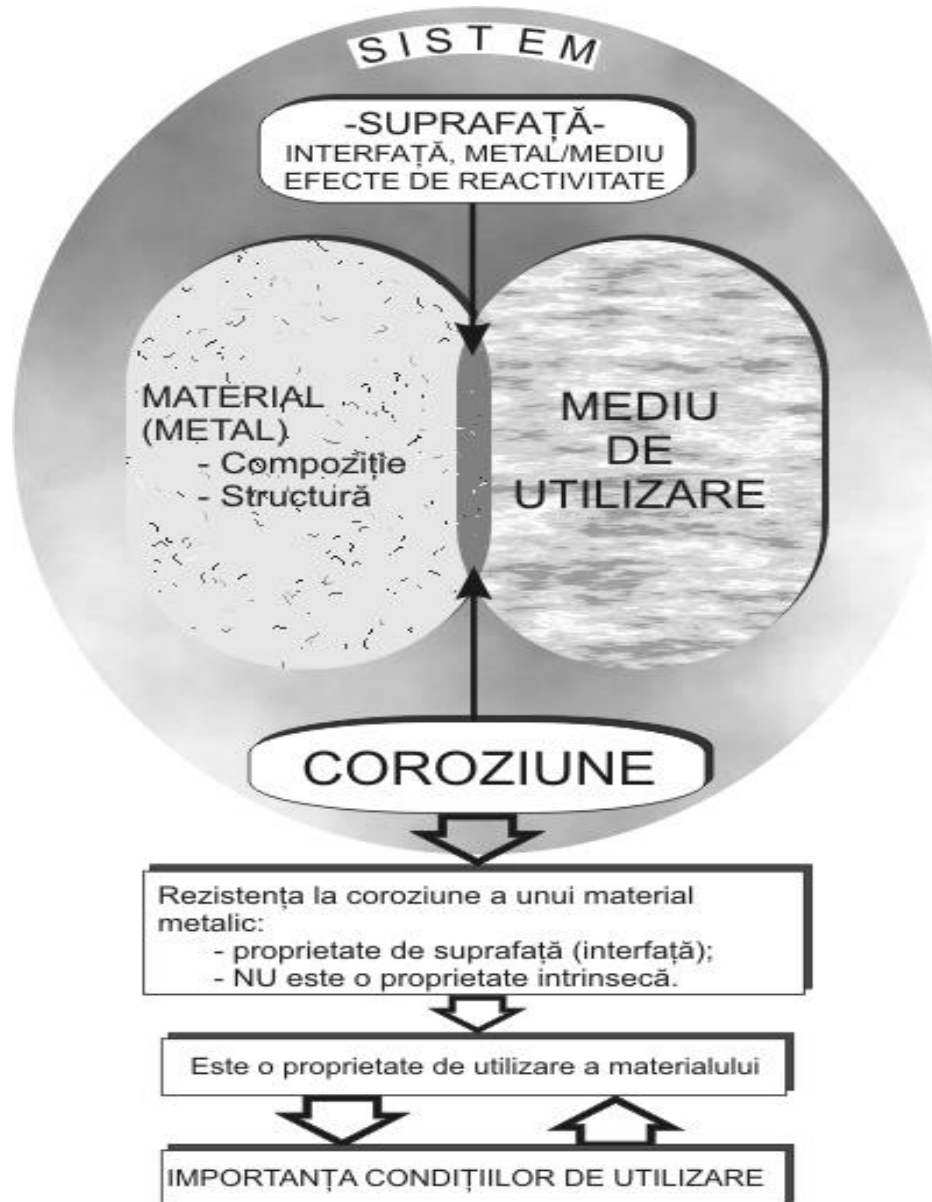
ioni și electroni între cele două faze [2]. Datorită structurii lor electronice, caracterizată prin prezența electronilor așa-zisi „liberi” în rețeaua cristalină, metalele și aliajele reacționează ușor cu medii foarte diverse, corodându-se (oxidându-se). Ca urmare a acestui lucru, putem spune că adevărata cauză a coroziunii metalelor și aliajelor este instabilitatea lor termodinamică în condiții naturale, și deci tendința lor spontană de a trece în stare oxidată. În natură, majoritatea metalelor, cu excepția metalelor nobile (Au, Pt, Ir), se găsesc în stare combinată sub formă de minereuri, fenomen ilustrat în figura 1.1 [1].



**Fig. 1.1.** Reprezentarea schematică a tendinței de coroziune a metalelor

Energetic, tendința metalelor de a se coroda, este caracterizată de variația entalpiei libere a procesului, care însă nu evidențiază obstacolele ce stau în calea reacției și viteza ei [1,5]. Schematic, un sistem de coroziune al unui material aflat în contact cu un mediu agresiv, este prezentat în figura 1.2 [1].





**Fig. 1.2.** Reprezentarea unui sistem de coroziune

**1.1.2. Factorii care influențează coroziunea metalelor [1,5-9]:**

- natura metalului sau a aliajului;
- natura mediului coroziv;

- condițiile de expunere.

Alegerea și pregătirea metalului sau aliajului în vederea efectuării testelor de coroziune, factorii asociați metalului, dar și influența lor asupra procesului de coroziune trebuie luați în considerare în calcule. Astfel, pentru evaluarea procesului de coroziune a metalelor și aliajelor, trebuie să se țină seama de următorii factori [8-11]:

- alegerea eșantioanelor;
- reproductibilitatea rezultatelor;
- forma și mărimea eșantioanelor;
- prepararea eșantioanelor.

La alegerea mediului coroziv trebuie luate în considerare următoarele caracteristici ale mediului:

1. Compoziția mediului;
2. Concentrația;
3. Gradientul de concentrație;
4. Mărimea particulelor solide prezente în mediu;
5. Umiditatea în gaze și vapori;
6. Frecvența reînnoirii sau completării mediului coroziv.

Condițiile de expunere a diferitelor metale și aliaje în mediu coroziv, variază foarte mult cu natura metalului expus, natura mediului coroziv și în particular cu efectele coroziunii. În majoritatea testelor, mediile corozive sunt expuse frecvent la atmosfera din laborator, și în asemenea cazuri este necesar evitarea poluării atmosferei prin intermediul altor procese care se desfășoară în laboratorul respectiv [10,12].

### 1.1.3. Tipuri de coroziune [5,6,11-20]

După mecanismul de desfășurare se pot distinge două tipuri de coroziune :

- coroziunea *chimică* care se referă la procesele de distrugere a metalelor și aliajelor care se produc în gaze uscate, precum și în lichide fără conductibilitate electrică și în majoritatea substanțelor organice;

- coroziunea *electrochimică* se referă la procesele de degradare a metalelor și aliajelor în soluții de electroliți, în prezența umidității, fiind însoțite de trecerea curentului electric prin metal.

Coroziunea chimică a metalelor sau aliajelor se produce prin reacții, datorate afinității dintre metal și mediu, ce se desfășoară la suprafața acestora în contact cu gaze uscate sau soluții rău conducătoare de electricitate. Produsele care rezultă sub acțiunea acestor medii rămân, în general, la locul interacțiunii metalului cu mediul coroziv, sub formă de pelicule de grosimi și compoziții diferite. Coroziunea chimică se manifestă prin :

- dizolvarea părților componente și pierderi de material;
- spălarea componentelor;
- dezagregarea materialului de către cristalele sărurilor care se formează în porii săi;
- mărirea sau reducerea particulelor, deci și a întregii mase a metalului.

În funcție de aspectul distrugerii, coroziunea se clasifică în:

1. Coroziune continuă
2. Coroziune localizată

În situația în care coroziunea este distribuită pe întreaga suprafață a metalului coroziunea se numește **continuă**. Coroziunea continuă poate fi *uniformă* sau *neuniformă*, după cum viteza procesului de distrugere este aceeași pe întreaga suprafață metalică sau diferită pe anumite porțiuni. Coroziunea uniformă este cel

mai puțin periculos tip de coroziune, întrucât prin măsurători făcute pe probe anterioare sau expuse în paralel cu funcționarea utilajului în cauză se poate extrapola în timp, cu aproximație bună, comportarea utilajului respectiv. Dacă distrugerea corozivă se concentrează pe anumite porțiuni ale suprafeței, distrugerea se numește coroziune **locală**.

Coroziunea **locală** poate fi de mai multe feluri:

- *Coroziunea punctiformă*, care se localizează pe suprafețe mici (puncte de coroziune). Este cea mai întâlnită formă de coroziune care se manifestă prin apariția unor găuri bine definite. Acestea pot avea diferite diametre, dar de cele mai multe ori sunt diametre reduse.

- *Coroziunea în crăpături*, care începe la suprafață dar se extinde de preferință sub suprafața metalului provocând umflarea și desprinderea metalului (pungi de coroziune);

- *Pete de coroziune*, care se repartizează pe suprafețe relativ mari, dar adâncimea lor este mică;

- *Coroziunea intercrystalină*, care se caracterizează prin distrugerea selectivă a metalului la limita dintre cristale;

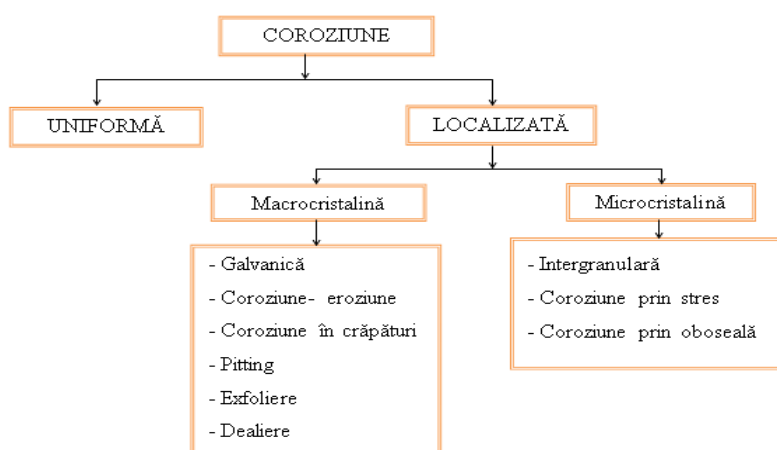
- *Coroziunea datorată exfolierii* este un caz mai special de coroziune care are loc la suprafața metalelor acoperite cu un strat organic subțire, prin apariția unor filamente fine provenite din una sau mai multe direcții datorită unor defecte ale filmului sau unor zgârieturi;

- Coroziunea datorată *eroziunii* reprezintă accelerarea sau creșterea gradului de degradarea asupra metalului datorat uzurii mecanice sau contribuției abrazive combinată cu coroziunea. La combinarea uzurii sau abraziunii cu coroziunea rezultă un atac mult mai sever decât s-ar fi realizat prin uzura mecanică sau coroziune simplă.

- *Coroziunea transcristalină*, care reprezintă un caz tipic de coroziune locală la care distrugerea corozivă este determinată de direcția tensiunilor mecanice de întindere. Caracteristic la acest fel de coroziune este faptul că fisurile se propagă nu numai la limita cristalelor, ci ele chiar le traversează.

- Coroziunea *intergranulară*.

O schema simplificată a coroziunii localizate este exemplificată în figura de mai jos [5,6,19]:



**Fig. 1.3.** Schemă simplificată a coroziunii localizate

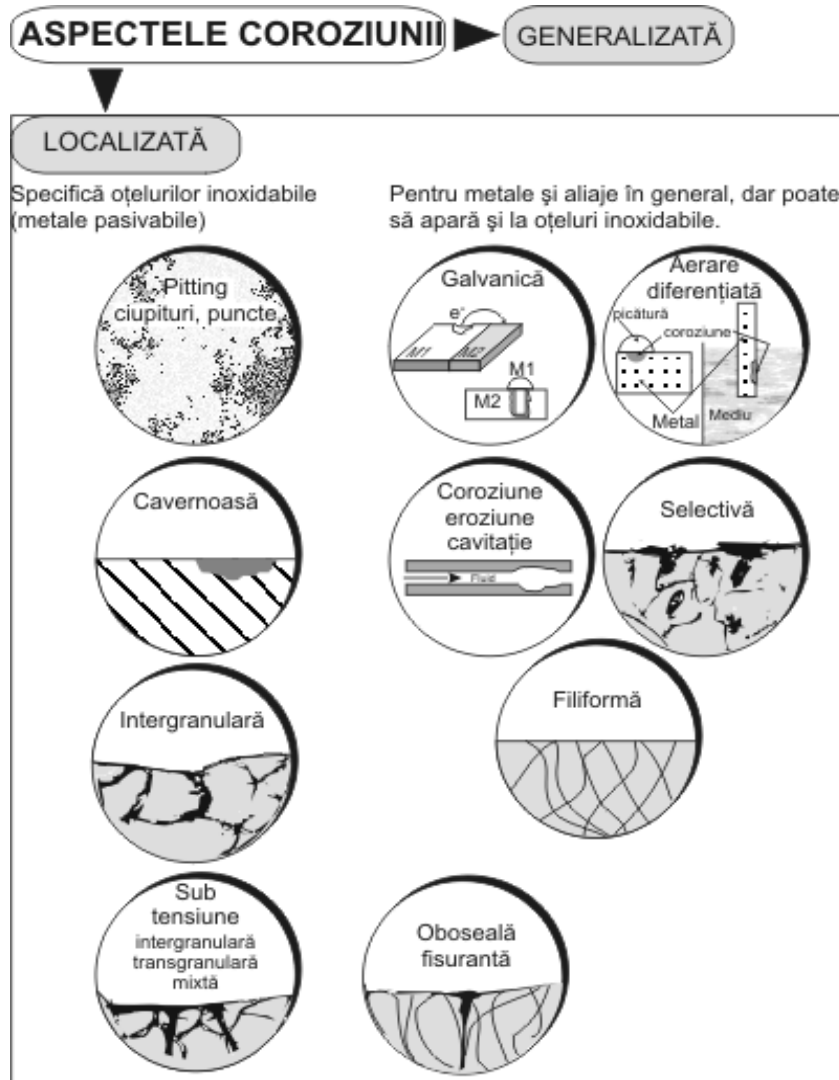


Fig. 1.4. Reprezentarea grafică a diferitelor forme de coroziune după aspect [1]

### 1.1.3.1. Coroziunea electrochimică

Coroziunea electrochimică reprezintă dezintegrarea sau deteriorarea unui material sau ale proprietăților acestuia în urma unor reacții electrochimice. Pentru ca fenomenul de coroziune a unui metal sau aliaj să aibă loc sunt necesare a fi prezente următoarele componente: electrolitul, anodul respectiv catodul, iar combinația dintre acestea formează o celulă de coroziune [21].

Electrolitul reprezintă soluția care conduce curentul electric prin intermediul ionilor săi componenți. Anodul/catodul pot fi confecționați din diferite tipuri de

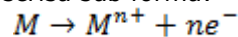
metale sau aliaje, corozivitatea desfășurându-se datorită diferenței de potențial electric dintre cei doi electrozi.

Exemple tipice de corozivitate electrochimică se întâlnesc în cazul corozivității atmosferice (ruginirea fierului) și la corozivitatea provocată de curenții electrici de dispersie din sol numiți și curenți vagabonzi.

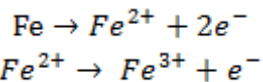
Prin introducerea unui metal în apă sau în mediu cu proprietăți electrolitice, pe suprafața acestuia apar elemente galvanice în care impuritățile din metal funcționează ca microcatodi pe care se descarcă ionii de hidrogen, în timp ce metalul, funcționând ca anod se dizolvă [20-22].

#### 1.1.3.1.1. Reacția Anodică. Reacția catodică

Referindu-ne în mod special la metale, *anodul* este zona pe care se desfășoară reacția de dizolvare a metalului, adică pe care are loc corozivitatea. Acest fenomen este cunoscut sub numele de oxidare. Ca și exemplu, în cazul corozivității unui metal, reacția anodică poate fi scrisă sub forma:

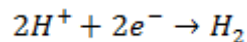


Particularizând pentru fier, reacția anodică poate avea loc în două etape și anume: mai întâi, metalul trece în stare de oxidare, după care se oxidează la un număr de oxidare mai mare.

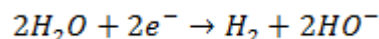


În ceea ce privește reacția catodică, pentru ca procesul de corozivitate electrochimică să se desfășoare, este necesar ca electronii produși în urma reacției anodice, să fie consumați într-o reacție de reducere, care se desfășoară la catod, reacția generală care are loc poate fi scrisă sub forma:

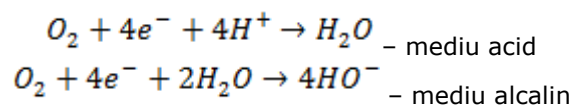
În mediu acid și în absența oxigenului dizolvat, reacția catodică este reducerea ionilor de hidrogen cu formarea  $H_2$  [23]:



în timp ce aceeași reacție, dar în mediu alcalin, poate fi scrisă:



Soluțiile corozive care conțin oxigen dizolvat favorizează din punct de vedere termodinamic reducerea oxigenului, reacțiile care au loc la catod în mediu acid respectiv bazic devenind [24,25]:



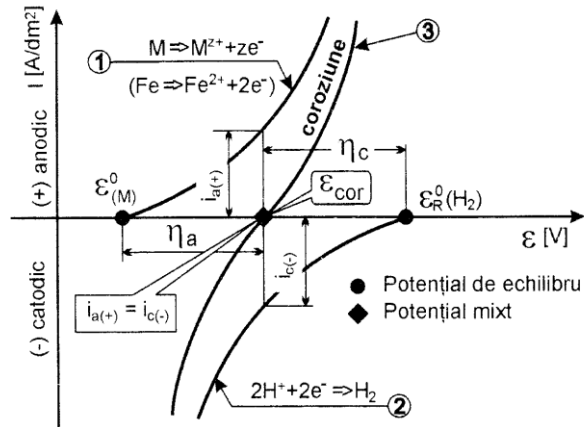


Fig. 1.5. Schema completă a unei curbe de polarizare [1]

Ambele reacții parțiale, cea catodică și cea anodică, putem considera că au loc independent pe suprafața metalului, siturile active anodice respectiv catodice fiind repartizate neuniform pe electrod funcție de loc și timp [25].

Schematic, coroziunea electrochimică a metalelor poate fi reprezentată astfel :

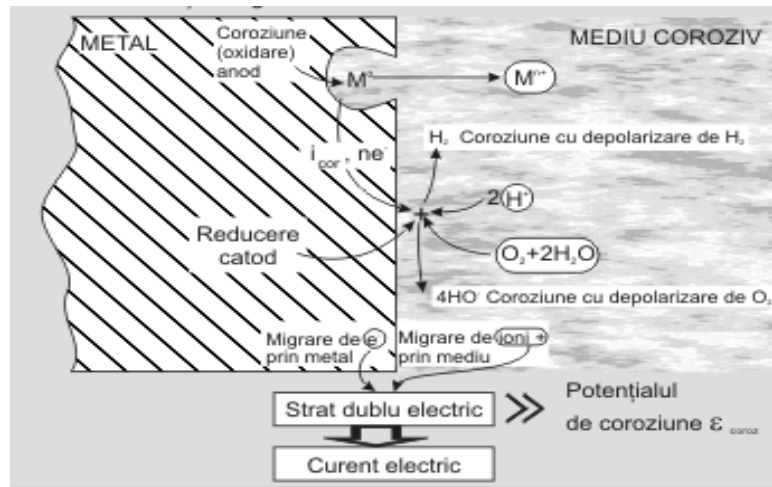


Fig. 1.6. Modul de desfășurare al coroziunii electrochimice [1]

Sistemul electrochimic de coroziune, metal (aliaj) - mediu coroziv, duce la formarea unui strat dublu electric, asimilat cu un condensator, unde se stabilește o diferență de potențial între suprafața metalului care s-a încărcat negativ ( $ne^-$ ) și cea a mediului care devine pozitivă (datorită ionilor de  $M^{z+}$  rezultați din coroziune). Această diferență de potențial este potențialul unic la care se produce coroziunea și se numește potențial de coroziune  $\epsilon_{cor}$  sau potențial mixt. Potențialul de coroziune  $\epsilon_{coroz}$  al unui metal sau aliaj diferă de potențialul de echilibru al metalului sau aliajului [22-27].

### 1.1.4. Termodinamica coroziunii

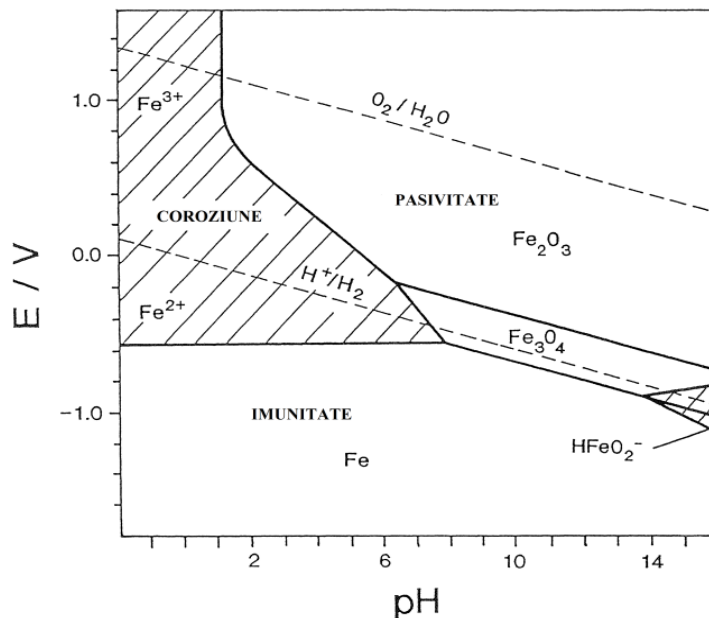
#### 1.1.4.1. Diagrame de stabilitate potențial-pH

Diagramele  $E=f(pH)$  cunoscute și sub denumirea de diagrame *Pourbaix*, sunt reprezentări grafice ale stabilității unui metal și a produșilor săi de coroziune în funcție de potențial și de pH-ul mediului apos (acid sau alcalin). Aceste diagrame se construiesc pe baza ecuației Nernst și din datele de solubilitate ale metalului respectiv [24,28].

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln(K)$$

$$E = E_{M/M^{z+}}^{\circ} - \frac{2.303RT}{zF} \log[M^{z+}]$$

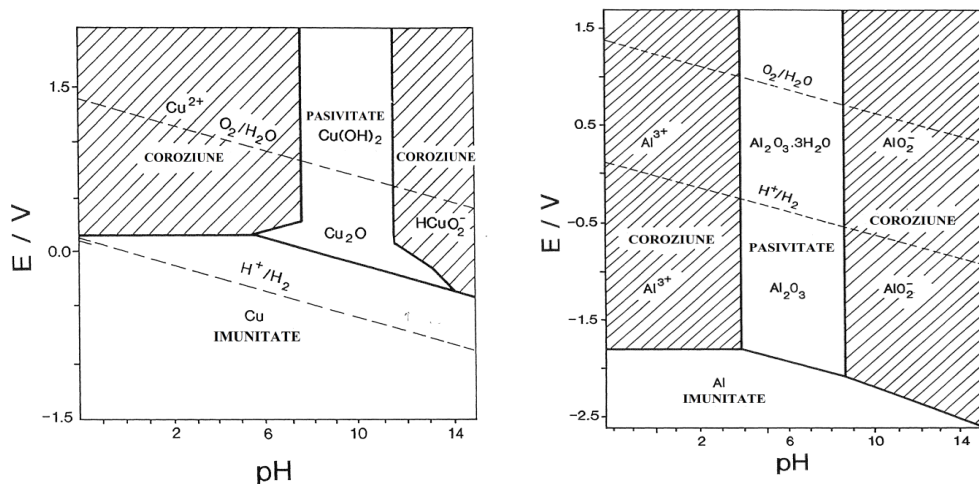
Diagrama Pourbaix pentru sistemul Fe-H<sub>2</sub>O este prezentat în figura 1.7 [28].



**Fig. 1.7.** Diagrama Pourbaix pentru sistemul Fe-H<sub>2</sub>O

În zona de imunitate, în condițiile de pH și potențial date, fierul rămâne în stare metalică, în domeniul de coroziune fierul se dizolvă cu formarea de ioni metalici ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $HFeO_2^-$ ), iar în condiții de pasivitate pe suprafața fierului se formează un strat de oxizi protector care împiedică corodarea fierului în continuare.

În același mod sunt trasate și diagramele de stabilitate pentru sistemele Cu - H<sub>2</sub>O respectiv Al - H<sub>2</sub>O reprezentate în figurile de mai jos [28]:



**Fig. 1.8.** Diagrame Pourbaix pentru sistemul Cu - H<sub>2</sub>O respectiv Al - H<sub>2</sub>O

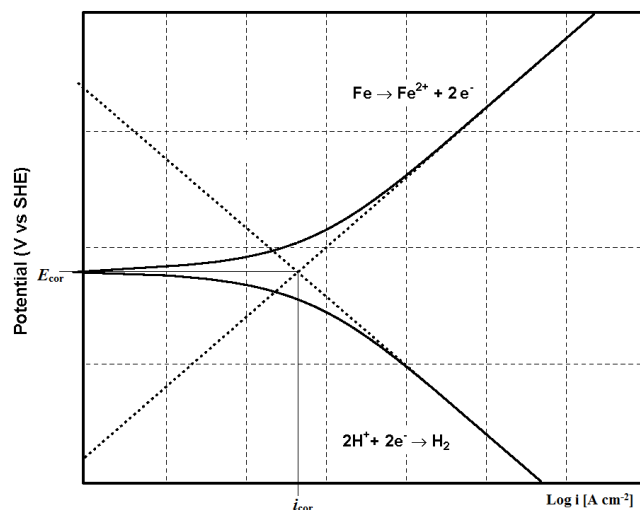
Aceste diagrame de stabilitate se pot utiliza în special pentru:

1. Distingerea ușoară a direcției în care se desfășoară reacția spontană;
2. Estimarea stabilității și compoziției produșilor de coroziune;
3. Modificarea compoziției mediului sau a potențialului pentru prevenirea sau reducerea coroziunii metalului respectiv.

### 1.1.5. Cinetica coroziunii

Principiile coroziunii ajută la elucidarea fenomenului coroziunii prin prisma termenilor de stabilitate a speciilor și reacțiilor asociate procesului în sine. Într-un laborator de electrochimie, coroziunea poate fi studiată prin măsurători voltametrice și/sau de impedanță electrochimică. Un parametru important al procesului de coroziune îl reprezintă potențialul de coroziune ( $E_{cor}$ ), care este identic cu potențialul în circuit deschis, potențial a cărui valoare se modifică în timp [29]. Totodată,  $E_{cor}$  este un potențial mixt deoarece reacțiile parțiale anodică și catodică sunt diferite. Curentul parțial anodic sau catodic care străbate celula electrochimică la acest potențial poartă denumirea de curent de coroziune ( $I_{cor}$ ), valoarea lui fiind legată direct de procesul care se desfășoară pe suprafața metalului. Pentru a obține date referitoare la procesele care se desfășoară pe electrod, o reprezentare grafică a  $E=f(I)$ , denumită diagramă Evans, redă informații calitative. În schimb, pentru date cantitative, o reprezentare  $E=f(\log I)$ , denumită diagramă Tafel, pe lângă informații privind calitative, oferă și posibilitatea determinării  $I_{cor}$  cu mai mare acuratețe. Cinetica procesului de coroziune a unui metal poate fi caracterizată prin determinarea a cel puțin trei parametrii, din măsurătorile voltametrice, și anume: densitatea de curent la coroziune ( $i_{cor}$ ), potențialul de coroziune ( $E_{cor}$ ), pantele Tafel anodică ( $b_a$ ) și catodică ( $b_c$ ). Evaluarea acestor parametrii conduce la aprecierea rezistenței la polarizare a metalului ( $R_p$ ) și a vitezei de coroziune ( $v_{cor}$ ) [29-31].





**Fig. 1.9.** Forma tipică a unei diagrame de polarizare Tafel

Cinetica diferitelor reacții poate fi tratată separat, dar tratarea cinetică a procesului de coroziune poate fi făcută numai prin suprapunerea curbelor parțiale curent- potențial.

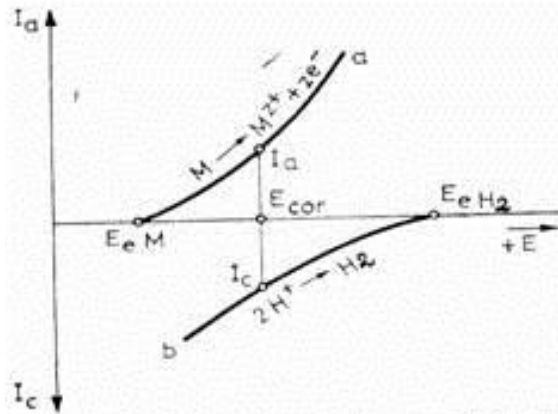
La introducerea unui metal în soluție, dacă energia de hidratare a ionilor este mai mare decât energia de rețea, metalul va avea tendința de a se dizolva. Pe măsură ce numărul ionilor metalici din soluție se va măări, va crește și probabilitatea reacției inverse de descărcare a ionilor metalici la interfață și înglobarea lor în rețeaua cristalină. Datorită acțiunii câmpului electric creat de stratul dublu, se produce egalitatea energiei de ionizare și a energiei de descărcare, numărul ionilor care trec în soluție devin egali cu numărul ionilor care revin în rețeaua metalică și în sistem se stabilește un echilibru dinamic [25].

În termeni electrochimici, vitezele celor două reacții pot fi reprezentate de curenții parțiali anodic ( $i_+$ ) și catodic ( $i_-$ ), deoarece transferul unei particule încărcate dintr-o fază în alta este echivalent cu trecerea unui curent electric. La echilibru, se poate scrie deci egalitatea curenților parțiali:

$$i_+ = i_- = i_0$$

Mărimea  $i_0$  este denumită *curent de schimb* și reprezintă cantitatea de electricitate care participă în unitatea de timp la reacția de schimb aflată la echilibru. Deoarece reflectă proprietățile cinetice ale unei anumite interfețe, curentul de schimb este funcție de reacția electrochimică care are loc și de natura electrodului [24].

Dependența curent-potențial se reprezintă grafic sub forma curbelor de polarizare. În figură se observă că, la potențial reversibil  $\varepsilon_r$  curenții parțiali fiind egali, în interior nu este decelat nici un curent. Deplasând potențialul de la valoarea lui de echilibru este favorizat fie procesul anodic, și în exterior apare un curent a cărui dependență de potențial este redată prin curba continuă din figura 1.10. [24,31]



**Fig.1.10.** Curbe parțiale de polarizare: (a) ionizarea metalului și (b) reducerea ionilor de hidrogen

Numai în cazul curenților mai mari decât curentul de coroziune  $i_{cor}$ , curba curent-potențial trasată pe baza măsurărilor experimentale coincide cu cea calculată; această regiune unde predomină o singură reacție (anodică sau catodică) se numește regiune Tafel și se pot trasa linii Tafel pentru transferul de sarcină pur.

Utilizarea măsurărilor de impedanță electrochimică și simularea spectrelor prin fitarea datelor experimentale cu ajutorul unui circuit electric echivalent conduce la o mai bună înțelegere a procesului de coroziune și a fenomenului de inhibare a acestuia.

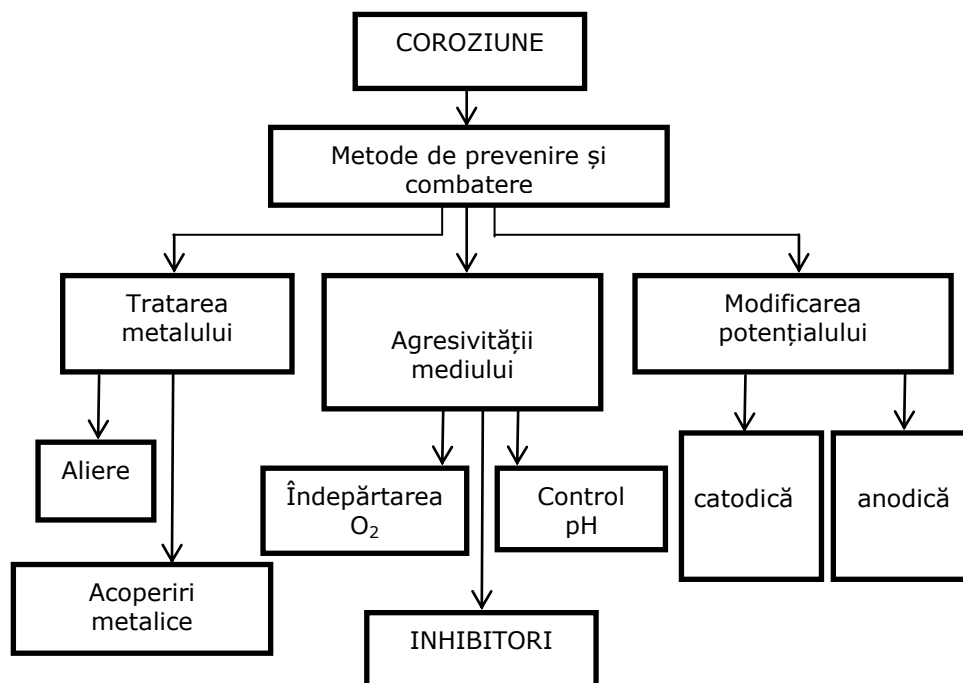
Cinetica reacțiilor care se desfășoară la interfața metal/mediu coroziv este îngreunată și de formarea produșilor de coroziune solubili sau insolubili pe suprafața mediului. Astfel, unele metale au proprietatea de a forma pelicule compacte de oxizi, în anumite zone de potențial. Prezența oxizilor poate modifica simțitor cinetica reacțiilor de coroziune, metalul devenind pasiv [32-34]

### 1.1.6. Metode de prevenire și protecție împotriva coroziunii

Prevenirea și protecția metalelor și aliajelor împotriva coroziunii contribuie într-o măsură semnificativă la conservarea materialelor cu un impact minim asupra mediului înconjurător. La ora actuală există mai multe metode de prevenire care pot fi aplicate în funcție de diferiți parametri dintre care amintim:

- tipul și locul unde se desfășoară;
- suprafața și/sau structura care trebuie protejată;
- mediul înconjurător.

Metodele de prevenire a coroziunii sunt prezentate schematic în figura 1.11.



**Fig. 1.11.** Schema metodelor de prevenire și combatere a coroziunii

*Alegerea corespunzătoare a materialului.* Cea mai ușoară și obișnuită metodă de prevenire a coroziunii este încă din faza de proiectare a unei structuri prin alegerea judicioasă și corespunzătoare a materialului ce urmează a fi folosit, odată ce mediul de coroziune a fost caracterizat [35].

Totodată, *costul materialului* este un factor economic important, deoarece nu întotdeauna un material rezistent la coroziune, dar scump, este folosit într-o instalație, uneori se poate folosi un aliaj cu preț mai redus, dar care trebuie compensată prin folosirea altor măsuri de protecție.

*Aplicarea vopselelor* pe suprafețele metalice în vederea protejării împotriva coroziunii este cunoscută de foarte mult timp.

*Modificarea agresivității mediului coroziv* poate influența semnificativ degradarea metalului. Comportarea la coroziune a diferitelor metale este diferită funcție de compoziția și aciditatea mediului, conținutul în oxigen dizolvat și prezența unor acceleratori/inhibitori în el.

*Reducerea vitezei fluidului și/sau a temperaturii*, dar și a unor specii din mediul coroziv, produc o scădere a vitezei cu care are loc coroziunea sau mai mult pasivarea acestuia.

*Influența pH-ului* asupra coroziunii metalelor se poate manifesta fie direct asupra proceselor de electrod, fie asupra solubilității produșilor de coroziune. Direct, acțiunea se realizează atât în cazul coroziunii cu depolarizarea de hidrogen, cât și atunci când reacția catodică o constituie reducerea oxigenului dizolvat. La valori ale pH-ului mediului mai reduse, potențialele se deplasează spre valori mai

electropozitive, procesul catodic devine mai ușor iar viteza de coroziune este favorizată. Creșterea valorii pH-ului conduce la deplasarea curbelor spre valori ale potențialelor mai electronegative, viteza de coroziune scăzând semnificativ. Indirect, variația pH-ului mediului se exercită asupra solubilității și proprietăților protectoare ale produșilor de coroziune; în domeniul de pH în care produșii sunt greu solubili, aceștia se adsorb pe suprafața metalului protejându-l.

*Prezența oxigenului dizolvat* în mediul coroziv face ca întreg procesul să fie foarte complex, putând accelera procesul de distrugere a metalului prin depolarizare catodică, fiind un agent oxidant, care se reduce pe suprafața metalului. Pe de altă parte, oxigenul poate frâna viteza de coroziune prin formarea unei pelicule protectoare pe siturile catodice ale metalului [7,13,35].

#### **1.1.6.1. Protecția împotriva coroziunii prin micșorarea intensității de desfășurare a proceselor anodice sau catodice**

Micșorarea vitezei de coroziune a unui metal sau aliaj, adică îmbunătățirea rezistenței la coroziune, se poate realiza fie reducând intensitatea de desfășurare a proceselor catodice ce au loc în timpul coroziunii, fie reducând intensitatea de desfășurare a proceselor anodice.

##### *a) Reducerea intensității de desfășurare a proceselor catodice de coroziune*

Se poate realiza prin reducerea zonelor și a numărului zonelor pe care au loc procesele catodice. Aceasta înseamnă, reducerea gradului de impurificare a metalului în discuție. Acest mod de lucru nu este operativ, cel puțin din două motive. În primul rând purificarea metalului implică uneori cheltuieli foarte mari, alteleori nici nu este posibilă în producția curentă. În al doilea rând, calitățile aliajului respectiv, cerute în domeniul de utilizare, implică prezența unor metale sau compuși, care din punct de vedere al desfășurării proceselor de coroziune sunt incluziuni catodice [7-9].

##### *b) Reducerea intensității de desfășurare a proceselor anodice de coroziune*

Această metodă de a reduce viteza de coroziune este echivalentă cu ceea ce am putea numi mărirea stabilității termodinamice a aliajului respectiv. În această situație principalul mod de acțiune pentru deplasarea spre valori pozitive a potențialului unui aliaj este introducerea în aliaj a unui component potrivit. Două tipuri de metale sunt adecvate în acest scop:

- Metale cu potențial pozitiv, adică mai nobile decât metalul de bază al aliajului,
- Metale cu tendință mare spre pasivare, în orice caz mai mare decât a metalului de bază al aliajului [7,10,36].

#### **1.1.6.2. Protecția împotriva coroziunii prin metode electrochimice**

Metodele electrochimice de protecție împotriva coroziunii se bazează pe schimbarea potențialului metalului de protejat în mediul dat, prin polarizare. Polarizarea poate fi atât catodică cât și anodică, adică potențialul poate fi deplasat fie spre valori negative, față de potențialul inițial, fie spre valori pozitive [8].

##### *a) Protecție catodică cu curent exterior*

Metoda de protecție constă în legarea instalației de protejat la polul negativ al unei surse exterioare de curent concomitent cu introducerea în același mediu a unui alt electrod legat la polul pozitiv al sursei exterioare (anod).

##### *b) Protecția catodică cu anod suplimentar (de sacrificiu)*

Protecția catodică cu un anod suplimentar constă în realizarea unui element galvanic prin legarea instalației de protejat cu un metal cu potențial mai electronegativ decât al instalației în mediul dat. Prin legarea împreună a celor două metale, în elementul galvanic format, instalația de protejat va deveni catod, iar

metalul mai electronegativ- suplimentar introdus în mediu- va deveni anod. Ca urmare, metalul din care este format anodul, se va ioniza,  $M \rightarrow M^{z+} + ze^{-}$ , motiv pentru care procedeul este denumit și „cu anod de sacrificiu”. Prin legarea împreună a metalului de protejat cu metalul mai electronegativ, potențialul metalului de protejat se deplasează spre valori mai negative față de potențialul inițial, motiv pentru care numim procedeul „protecție catodică” [20,36].

*c) Protecția anodică cu curent exterior*

Acest tip de protecție a fost propus pentru prima dată în 1954.

Bazele teoretice ale procedurii sunt, relativ simple. Este suficient să polarizăm metalul la un potențial mai pozitiv decât potențialul de pasivare  $\Delta\Phi_p$ , încât metalul să înceteze practic a se ioniza. Este suficient să fie legat metalul la anodul sursei exterioare, concomitent cu introducerea în același mediu a unui alt metal, legat la catodul sursei exterioare [9,20].

*d) Protecția anodică cu catod protector*

Protecția anodică cu catod protector este un procedeu relativ recent, nu prea cunoscut, deși oferă posibilități foarte interesante. Precum în cazul protecției catodice, cu anod de sacrificiu, în protecția anodică cu catod protector, se pune problema polarizării metalului de protejat la un potențial la care nu se corodează. Spre deosebire de cazul protecției catodice, acum polarizarea se face anodic, spre valori pozitive ale potențialului [20-36].

### 1.1.7. Inhibitori de coroziune

În scopul micșorării agresivității mediului, folosirea inhibitorilor de coroziune se pune în special în cazul mediilor lichide, dar nu sunt excluse nici mediile gazoase în spații închise, după cum se va vedea.

Numim *inhibitori de coroziune* substanțe care adăugate în cantități mici mediului în care se găsește metalul sau aliajul ce urmează a fi protejat reduc viteza de coroziune uneori chiar până la zero. Cantitățile de inhibitor ce se adaugă sunt de ordinul părților pe milion (ppm) raportate la mediu, sau uneori zecilor de ppm și în cazuri foarte severe de ordinul sutelor de ppm [10,19].

Acești inhibitori se manifestă prin neutralizarea bioxidului de carbon și formarea unui film (strat) hidrofob protector de magnetită între suprafața metalului și apă. Dozajul necesar este redus și este independent de concentrația de bioxid de carbon și oxigen. Inhibitorii formatori de film protector conțin diferite tipuri de amine neutralizante și cresc nivelul pH-ului în cazan și în sistemele de condensare. Acționează imediat și eficient fără a fi un pericol pentru lumea înconjurătoare [37-40].

Utilizarea inhibitorilor de coroziune este frecventă în industrie. Deosebit de dificil este dezvoltarea de noi tehnologii biochimice, care mențin o bună protecție a materialelor sub o varietate de condiții, fiind în același timp ecologic acceptabile. Cercetările din domeniul coroziunii sunt orientate spre găsirea și utilizarea inhibitorilor de coroziune „verzi”, compuși cu o bună eficacitate de inhibiție, dar cu impact scăzut în ceea ce privește poluarea asupra mediului. În acest context preocupările cercetării se îndreaptă spre realizarea de produse noi, ecologice și biodegradabile pentru utilizări industriale în relație prietenoasă cu mediul [41,42].

Degradarea materialelor poate fi controlată sau redusă la adăugarea unei mici cantități dintr-un compus chimic în mediul agresiv. Această formă de prevenire a coroziunii poartă numele de inhibiție, iar compusul adăugat poartă denumirea de *inhibitor de coroziune*. Inhibitorii de coroziune acționează asupra procesului de degradare a metalului sau aliajului prin formarea unui film protector pe suprafața materialului datorită adsorbției moleculelor componente din structura compusului.

Natura adsorbției moleculelor de inhibitor pe suprafața metalului este factorul determinant în eficacitatea inhibitorului și poate avea loc prin [43-44]:

- interacțiuni electrostatice dintre moleculele de inhibitor și suprafața metalului încărcată electric (adsorbție fizică);
- formarea de legături coordinative prin transferul sau punerea în comun de electroni între inhibitor și metal (chemosorbție).

#### **1.1.7.1. Clasificarea inhibitorilor de coroziune** [14-15, 45-55]

După modul în care inhibitorii acționează pentru a reduce viteza de coroziune a metalelor și aliajelor, aceștia se împart în trei grupe:

- inhibitori anodici;
- inhibitori catodici;
- inhibitori de adsorbție.

**Inhibitorii anodici** cuprind toate substanțele organice sau anorganice care reduce viteza de coroziune prin inhibarea procesului anodic de ionizare a metalului. Sunt cuprinse aici, de obicei, două grupe de substanțe:

- substanțe oxidante;
- substanțe care pot forma pe zonele anodice straturi suficient de aderente.

Dintre substanțele oxidante pot fi inhibitori anodici acelea care, reducându-se cu viteză suficient de mare, pot asigura, pentru moment, trecerea unui curent de coroziune suficient de mare, astfel încât să se asigure trecerea în stare pasivă a metalului sau aliajului.

Printre puținele substanțe care pot fi considerate inhibitori anodici oxidanți, deci care îndeplinesc, în multe medii uzuale, atât condițiile de potențial suficient de pozitiv, cât și pe cele cinetice, sunt:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ . Utilizate pentru protecția oțelului sunt în special sărurile anionilor  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  și  $\text{NO}_2^-$ , care au potențiale de reducere foarte pozitive și viteză de reducere mare.

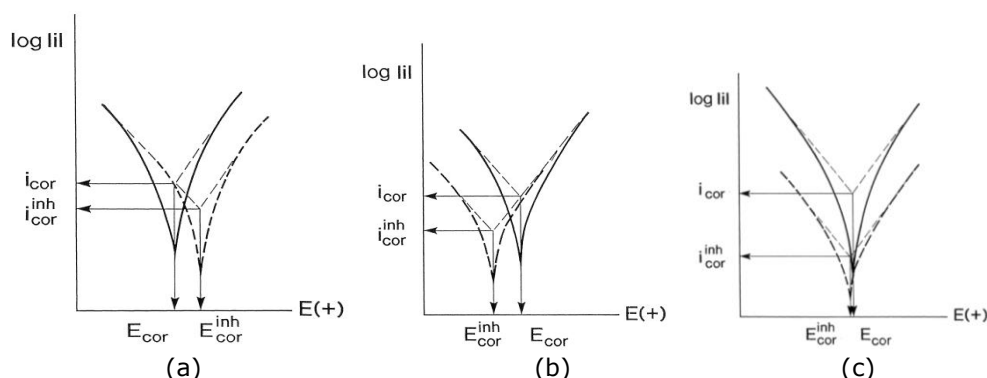
Inhibitorii din această grupă sunt numiți de multe ori „inhibitori periculoși” din două motive:

- la concentrații sub cea critică, sunt stimulatori de coroziune funcționând ca depolarizanți catodici;
- nu pot fi utilizați în mediu acid.

**Inhibitorii catodici** cuprind substanțele care, în condițiile desfășurării proceselor de coroziune, pot produce, pe suprafața zonelor catodice, filme sau straturi insolubile, izolând astfel zonele catodice și împiedicând desfășurarea proceselor catodice.

Inhibitorii de coroziune catodici încetinesc sau chiar împiedică desfășurarea reacției de depolarizare catodică prin deplasarea potențialului staționar de coroziune spre valori mai electropozitive. Pentru fier și aliajele acestuia sunt utilizate substanțe ca  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , săruri ale arseniului, bismutului, mercurului etc.

Din modul cum acționează acești inhibitori, se poate deduce faptul că ei nu sunt utili în mediu foarte puternic acid, în special cei ce formează precipitate pe zonele catodice. În această situație, la aciditate mare, nici zonele învecinate cu catozii microelementelor nu pot rămâne alcaline și, ca urmare, stabilitatea precipitatelor este compromisă.



**Fig. 1.12.** Clasificarea inhibitorilor funcție de modul de acțiune (a) anodic, (b) catodic și (c) mixt

Inhibitorii de coroziune **micști** acționează atât asupra reacției anodice cât și asupra celei catodice. Sub acțiunea acestor inhibitori micști nu se produce o deplasare pronunțată a potențialului mixt de coroziune, însă viteza procesului scade.

**Inhibitorii de adsorbție** sunt în general, substanțe organice care se adsorb pe suprafața metalului pe zonele anodice și/sau pe cele catodice, ducând la scăderea vitezei de coroziune. Mecanismul prin care asemenea substanțe adsorbite pe suprafața metalelor și aliajelor interferă cu procesul de coroziune nu este pe deplin elucidat. Este posibil să se creeze o barieră pur fizică, prin care inhibitorul cauzează o încetinire a transportului agentului participant la procesul de coroziune, sau are loc schimbarea reactivității metalului.

Câteva clase de astfel de inhibitori sunt: amine grase, primare, secundare, diaminele grase, aminele aromatice, săruri cuaternare de amoniu, aminoacizi naturali sau sintetici, aldehide, mercaptanii.

De multe ori, asemenea inhibitori de adsorbție nu sunt substanțe pure ci niște amestecuri care rezultă ca subprođuși în industria chimică. Clasificarea acestor substanțe după locul de acțiune nu este posibilă întrucât, de multe ori, se adsorb atât pe zonele catodice, cât și pe cele anodice. Mai mult, gradul de acoperire a diverselor zone este în funcție nu numai de natura substanței, ci și de concentrația ei. Condițiile de utilizare, domeniul și concentrațiile la care este eficace sunt specifice fiecărui inhibitor.

Clasificarea inhibitorilor după modul de acțiune:

- *inhibitori de tip A*, care acționează prin depunere directă pe metal (inhibitor de contact) și anume, creează la suprafața metalului o peliculă protectoare;

- *inhibitori de tip B*, care acționează prin diminuarea agresivității mediului față de metal;

- *inhibitori de tip AB*, în prezența cărora se formează simultan o peliculă protectoare pe suprafața metalică și se micșorează agresivitatea mediului.

O altă clasificare a inhibitorilor de coroziune este funcție de natura moleculelor din structura chimică a lor, și anume:

#### **Inhibitori organici**

În această categorie intră compușii organici care au în structura chimică următoarele grupări funcționale [56]:

- radical amino ( $-\text{NH}_2$ );
- radical mercapto ( $-\text{SH}$ );
- radical hidroxil ( $-\text{OH}$ );

- radical carboxil ( $-\text{COOH}$ ).

### **Inhibitori anorganici**

În mod obișnuit, inhibitorii anorganici sunt săruri cristaline de exemplu de sodiu, crom sau molibden, grupările active ale acestora care funcționează pentru inhibarea procesului de coroziune fiind anionii negativi pe care îi au [5]. Mecanismul de inhibare al acestei clase de inhibitori este prin formarea unor filme protectoare de produși principali sau secundari de reacție sau a unor filme de adsorbție [53].

O primă grupă a acestei categorii de inhibitori o reprezintă compușii oxidanți care reduc coroziunea metalelor prin pasivarea suprafeței cu care vin în contact (cromați, bicromați, azotiți, azotați, wolframați). Substanțele neoxidante reprezintă o altă grupă de inhibitori anorganici, care acționează ca pasivatori indirecti așa cum sunt: fosfații, carbonații, silicații. Efect inhibitor prezintă și sărurile unor metale grele ( $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ ), în cazul coroziunii cu depolarizare de hidrogen, prin formarea unor filme metalice pe suprafața metalului, pe care reducerea hidrogenului se desfășoară cu supratensiune mare fiind frânată astfel reacția globală a întregului proces [55,56].

### **1.1.8. Corelații între structura moleculară a compușilor și efectul de inhibare al acestora**

Structura chimică a moleculelor organice joacă un rol semnificativ deoarece în funcție de aceasta un compus organic prezintă sau nu proprietăți inhibitoare, precum și eficacitatea inhibitoare. Dintre factorii cei mai importanți care contribuie la cele relatate mai sus, amintim [45,57-59]:

- Mărimea și volumul moleculei compusului organic;
- Lungimea lanțului atomilor de carbon;
- Natura interacțiunii dintre inhibitor și substratul metalic;
- Tipul și numărul atomilor din moleculă și gruparea lor în molecula (fie  $\pi$  fie  $\sigma$ );
- Abilitatea de a forma complecși cu atomii metalici;
- Solubilitatea lor în mediul coroziv.

### **1.1.9. Selectarea inhibitorilor de coroziune**

Dintre considerațiile cele mai importante în alegerea inhibitorului amintim [10,19,60]:

- Costul inhibitorului, care poate fi uneori foarte ridicat, atunci când materialul implicat este scump sau atunci când cantitatea necesară este foarte mare;
- Toxicitatea inhibitorului poate cauza efecte periculoase asupra oamenilor și a altor viețuitoare;
- Disponibilitatea inhibitorului este unul dintre factorii, care vor determina selectarea lui, dacă disponibilitatea este scăzută substanța are de obicei un preț ridicat.

Capacitatea de inhibare a unei substanțe depinde în mod esențial de natura atomilor activi din moleculă, de natura grupei funcționale dar și de restul moleculei. Un inhibitor poate fi reprezentat schematic printr-un compus cu structură asimetrică, formată dintr-o grupă funcțională activă în procesul de inhibiție și restul moleculei. Grupa funcțională activă este formată dintr-o moleculă polară, iar restul moleculei este formată dintr-un radical, care poate cuprinde în el atât o catenă hidrocarbonată cât și grupele funcționale neactive.



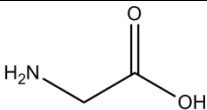
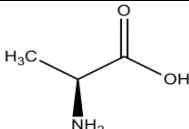
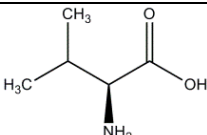
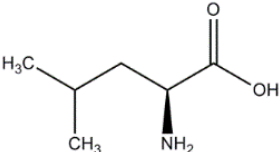
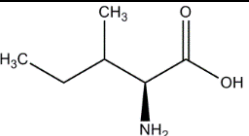
**1.1.10. Toxicitatea inhibitorilor de coroziune**

Un impediment major al utilizării inhibitorilor de coroziune, pentru reducerea procesului de degradare a metalelor și aliajelor, îl reprezintă toxicitatea acestora asupra mediului înconjurător. Se știe că majoritatea compușilor organici, chiar dacă au eficiență ridicată în inhibarea procesului de coroziune a metalelor, aceștia au un efect nociv asupra mediului. În ultimul timp, direcția cercetărilor s-a îndreptat spre utilizarea produșilor naturali și biodegradabili, care au impact minim asupra mediului [14,15,37,61,62].

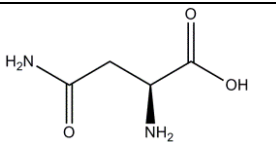
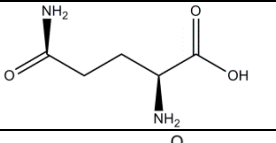
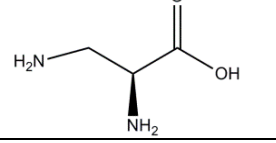
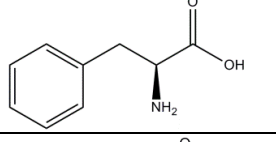
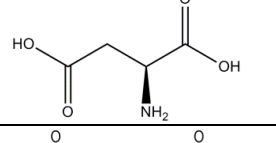
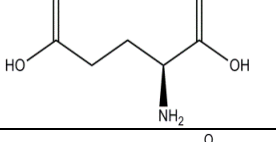
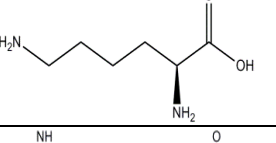
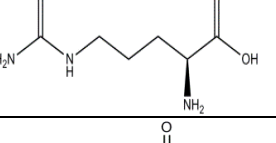
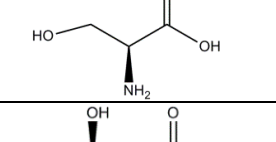
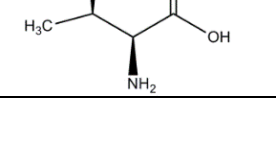
**1.1.11. Inhibitori de coroziune prietenoși mediului înconjurător**

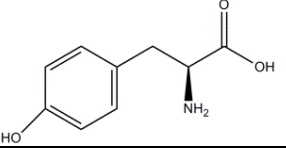
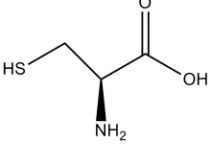
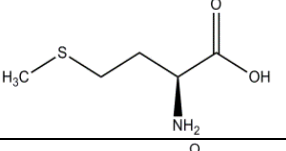
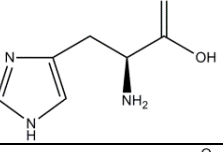
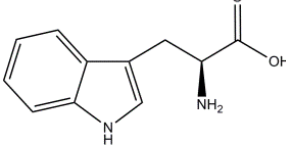
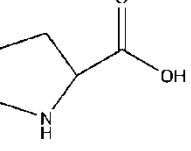
Datorită efectelor negative asupra mediului înconjurător corespunzător numeroșilor compuși organici utilizați pentru reducerea procesului de coroziune a metalelor și aliajelor, în ultimul timp s-a dezvoltat mai mult folosirea compușilor naturali datorită netoxicității și biodegradabilității acestora. La nivel industrial este esențial utilizarea inhibitorilor nu numai datorită protecției ridicate împotriva coroziunii ci și din punct de vedere al siguranței mediului. În acest sens, compuși naturali sau extracți din aceștia precum și compuși din clasa aminoacizilor s-au investigat în vederea determinării proprietăților inhibitoare pentru coroziunea metalelor și aliajelor în diverse medii agresive. Tabelul de mai jos redă utilizarea compușilor netoxici din clasa aminoacizilor, care au fost investigați ca posibili inhibitori de coroziune [63-78].

**Tabel 1.1.** Aminoacizi utilizați ca inhibitori de coroziune

Nr. Crt.	Aminoacid utilizat		Material protejat	Mediu coroziv
	Denumire	Structură		
1.	Glicină		Oțel Cupru	HCl HNO <sub>3</sub>
2.	Alanină		Oțel Fier Aluminiu Aliaj	HCl HCl HCl+H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
3.	Valină		Cupru Oțel	HNO <sub>3</sub> HCl
4.	Leucină		Oțel Aluminiu	HCl HCl+H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
5.	Izoleucină		Nichel	Acid

## 32 Studiu de literatură - I

6.	Asparagina		Oțel	HCl
7.	Glutamina		Oțel	HCl
8.	Acid amino butiric		Oțel	HCl
9.	Fenil alanină		Bronz	Acid
10.	Acid asparagic		Oțel	HCl
11.	Acid glutamic		Nichel Oțel	Acid HCl
12.	Lisină		Cupru	HNO <sub>3</sub>
13.	Arginină		Cupru	HNO <sub>3</sub>
14.	Serină		Oțel	HCl
15.	Treonină		Oțel	HCl

16.	Tirosină		Nichel Oțel	Acid HCl
17.	Cisteină		Oțel Bronz Cupru Fier Oțel	HCl Acid HNO <sub>3</sub> HCl H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
18.	Metionină		Oțel Aluminiu Aliaj	H <sub>3</sub> NSO <sub>3</sub> HCl+H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
99.	Histidină		Oțel Nichel Oțel	HCl Acid Sol. tampon
20.	Triptofan		Cupru Oțel Aliaj Oțel	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> HCl H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Sol. tampon
21.	Prolina		Aliaj	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

De asemenea, derivați ai aminoacizilor s-au folosit ca eficienți inhibitori de coroziune atât pentru oțeluri carbon cât și pentru alte materiale [79-83].

Totodată, utilizarea unor extracte din plante sau produși naturali, a cunoscut o ascensiune ridicată, utilizându-se din ce în ce mai des datorită impactului „zero” asupra mediului înconjurător, dar și ușurinței sintetizării precum și a eficiențelor ridicate în procesul de coroziune al diferitelor materiale [84-100].

#### 1.1.12. Inhibitori de coroziune din clasa medicamentelor

La nivel global, depozitarea necorespunzătoare a medicamentelor expirate au un impact negativ atât asupra mediului înconjurător cât și a sănătății populației și a viețuitoarelor. Deși nu este cunoscut impactul pe termen lung al medicamentelor expirate asupra sănătății, studiile au demonstrat că dacă aceste

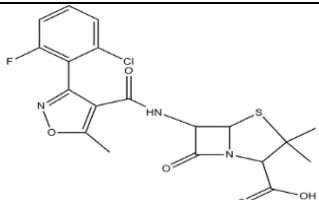
medicamentele expirate nu sunt biodegradabile (estrogenul din pilulele contraceptive, steroizi, antibiotice) și sunt eliminate în rețeaua de canalizare se regăsesc, chiar dacă în cantități mici, în sursele de alimentare cu apă potabilă contaminându-le [101-103].

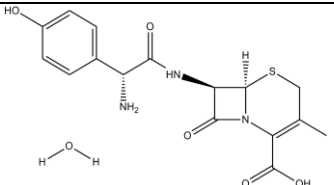
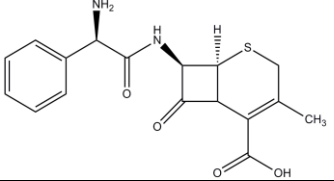
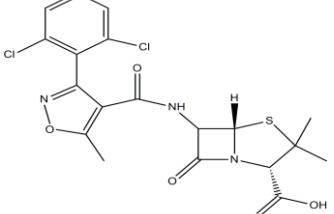
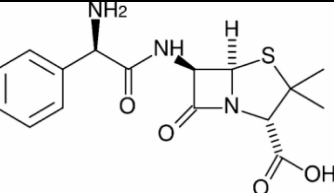
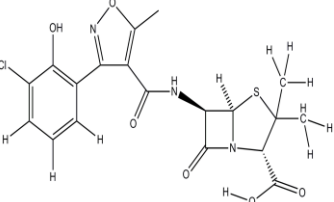
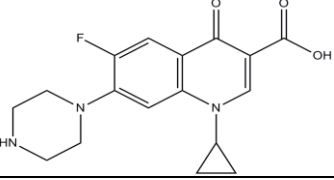
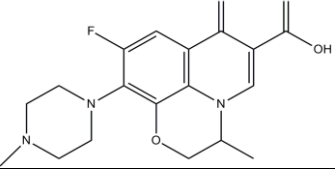
Prezența antibioticelor poate afecta rezistența bacteriană, hormonii pot induce modificări ale comportamentului de reproducere al peștilor, iar medicamentele utilizate în chimioterapie pot avea efecte negative la femeile însărcinate. Mai grav este că stațiile de tratare și epurare a apei nu includ tratarea acestor contaminanți, și ca urmare ajung cu ușurință în sursele de apă potabilă. Pe de altă parte prin distrugerea acestor deșeuri (incinerare, co-incinerare, etc) se elimină în atmosferă compuși nocivi care afectează calitatea aerului (compuși cu S, N, P și halogeni) și, mai frecvent, cantități relativ mari ajung în depozite și afectează calitatea solului [102-108].

Stabilirea unei strategii coerente de colectare a medicamentelor expirate reprezintă un prim pas pentru elaborarea unui management eficient al acestor deșeuri. Cu atât mai mult, medicamentele expirate sunt considerate un grup de deșeuri pentru care nu există încă reglementari clare în privința protecției mediului și sănătății umane. Ca urmare a celor relatate mai sus, am propus utilizarea medicamentelor expirate ca inhibitori de coroziune pentru metale și aliaje în diverse medii corozive. Exploatarea medicamentelor poate reduce semnificativ emisiile de contaminanți din medicamentele expirate în mediul înconjurător precum și reducerea necesității de inhibitori de coroziune obținuți prin metode conventionale, rezultând implicit reducerea consumului de reactivi, energie, și eliminarea produșilor secundari de procesare [103-105]. Totodată conferă o eficiență inhibitoare foarte ridicată datorită structurii lor și volumului mare al moleculei din structura lor. Astfel, M.M. El-Naggar a utilizat sulfamide pentru prevenirea coroziunii oțelului în soluție de HCl obținând o eficacitate foarte bună [102]. Medicamente antifungice (clotrimazol [109], fluconazol [110,111]) precum și antibacteriene (dapsonă [112]) s-au sudați și dovedit a fi buni inhibitori de coroziune pentru oțel respectiv inox.

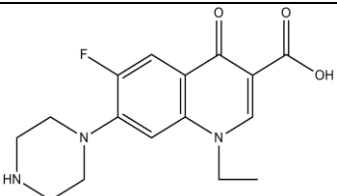
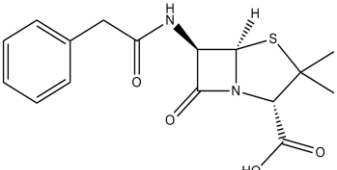
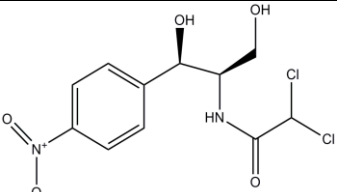
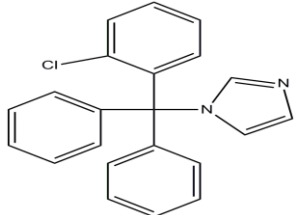
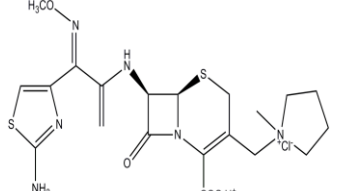
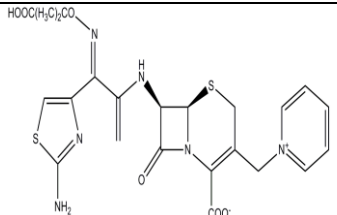
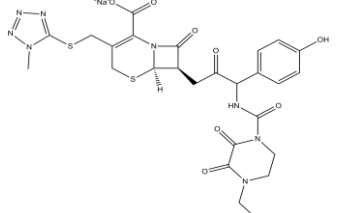
O gamă variată de antibiotice, din care amintim: penicilina V [113] și G [114], ciprofloxacina [115], norfloxacina [115], ofloxacina [115], cefotaxim [116], azitromicina [117], floxacilina [118-119], dicloxacilina [108,118], cloxacilina [119,120], cefalexin [121], cefadroxil [108], ampicilina [122], cloramfenicol [123], tetraciclina [104], tarivid [124], lincomicina [125], cefixim [126], xantona [127], ceftazidim [128], ceftobiprol [129], streptomycină [130,131], sulfametazina [132,133], sulfametoxazol [104], amifloxacina [134], sulfaguanidina [132,133], quinolina [104], enofloxacina [134], pefloxacina [104], sparfloxacina [135], quinaldina [104], quinaldina acid [104] au fost identificate ca îndeplinind condițiile de inhibitor și au fost testate pentru prevenirea coroziunii.

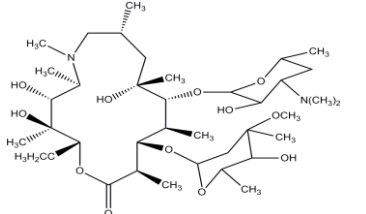
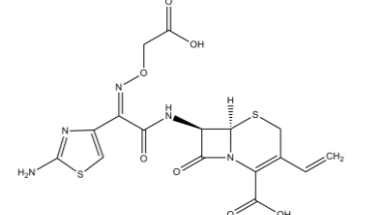
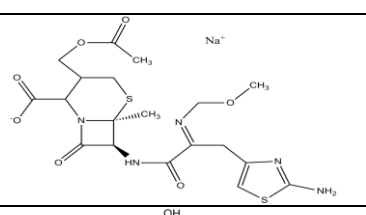
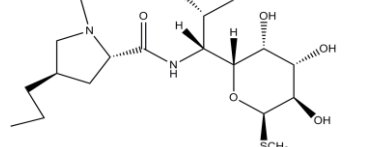
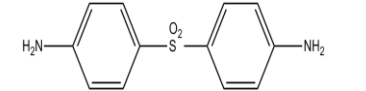
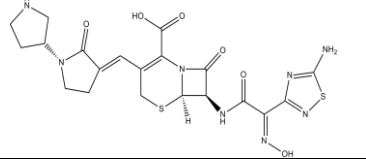
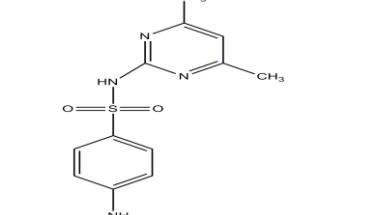
**Tabel 1.2.** Medicamente utilizate ca inhibitori de coroziune

Nr. Crt	Medicament		Material	Mediu
	Denumire	Formula structurală		
1.	Floxacilina		Oțel	HCl H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>

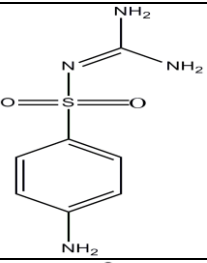
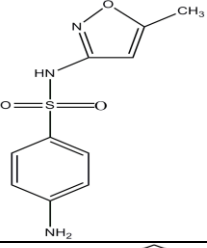
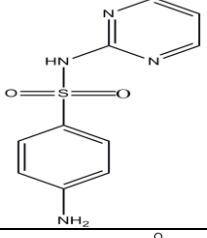
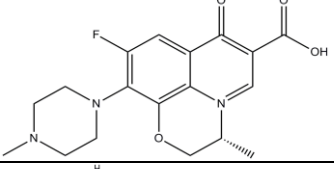
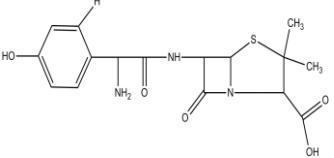
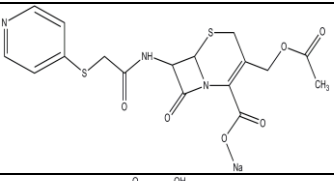
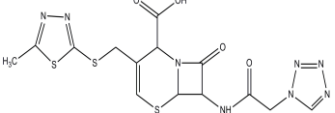
2.	Cefadroxil		Oțel	HCl H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
3.	Cefalexin		Oțel	HCl H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
4.	Dicloxacină		Oțel	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
5.	Ampicilină		Oțel	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
6.	Cloxacilină		Oțel	HCl H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
7.	Ciprofloxacină		Oțel	HCl H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> NaCl
8.	Ofloxacină		Oțel	HCl

## 36 Studiu de literatură - I

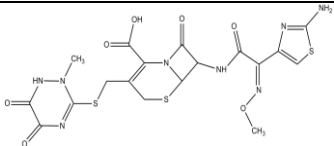
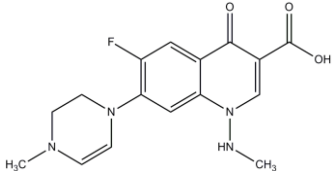
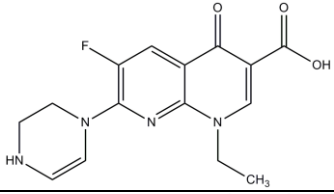
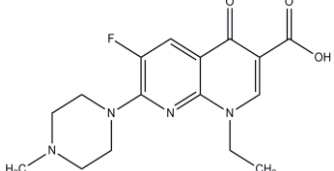
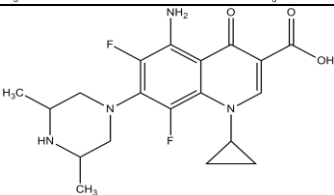
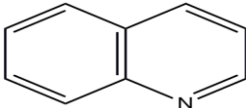
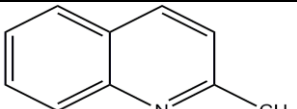
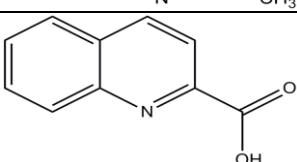
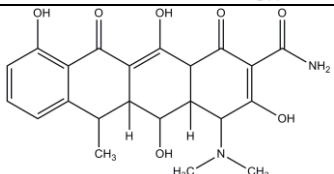
9.	Norfloxacină		Oțel	HCl NaCl
10.	Penicilină G și V		Oțel	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
11.	Cloramfenicol		Oțel	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
12.	Clotrimazol		Aluminiu	HCl
13.	Cefepime hidrocloraid		Inox	HCl
14.	Ceftazidime		Inox	HCl
15.	Cefoperazone sodium		Inox	HCl

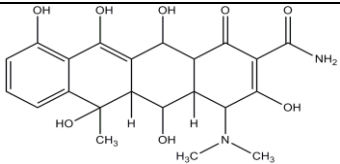
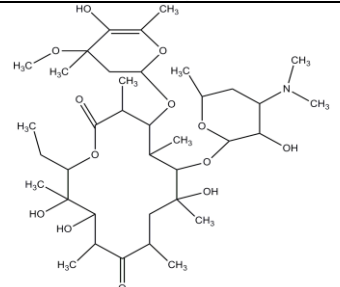
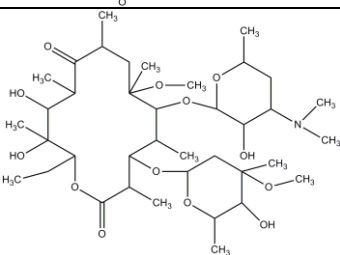
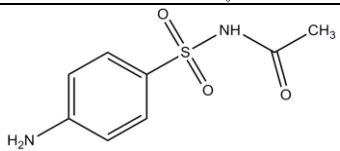
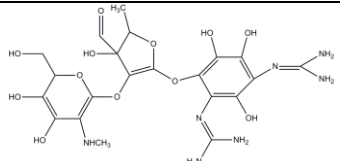
16.	Azitromicină		Zinc	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
17.	Cefixime		Oțel	HCl
18.	Cefotaxime		Oțel	HCl
19.	Lincomicină		Zinc	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
20.	Dapsone		Oțel	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> HCl
21.	Ceftobiprole		Oțel	HCl
22.	Sulfametazină		Oțel	HCl

## 38 Studiu de literatură - I

23.	Sulfaguanidină		Oțel	HCl
24.	Sulfametoxazol		Oțel	HCl
25.	Sulfadiazină		Oțel	HCl
26.	Tarivid		Oțel	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
27.	Amoxicilină		Aluminiu	HCl
28.	Cefatrexil		Fier	HCl H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
29.	Cefazolin		Oțel	HCl



30.	Ceftriaxone		Oțel	HCl
31.	Amifloxacin		Oțel	NaCl
32.	Enofloxacin		Oțel	NaCl
33.	Pefloxacin		Oțel	NaCl
34.	Sparfloxacin		Oțel	HCl H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
35.	Quinolină		Oțel	HCl
36.	Quinaldină		Oțel	HCl
37.	Quinaldină acid		Oțel	HCl
38.	Doxiciclină		Oțel	HCl KCl

39.	Oxitetracilină		Inox	HCl KCl
40.	Eritromicină		Zinc	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
41.	Claritromicină		Zinc	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
42.	Sulfacetamidă		Oțel Carbon	HCl
43.	Streptomicină		Oțel	HCl

### 1.1.13. Domenii de utilizare a inhibitorilor de coroziune

Inhibitorii de coroziune constituie unul din cele mai adecvate mijloace de diminuare sau eliminare a efectelor procesului de coroziune, datorită avantajelor pe care le prezintă [12,13]:

- pot fi utilizați în instalațiile deja aflate în exploatare;
- introducerea lor este relativ ușoară;
- pot ajunge în orice loc de pe suprafața metalică expusă acțiunii corosive fiind vehiculați în însăși mediul corosiv.

Numărul mare de substanțe care prezintă efect de inhibare a proceselor de coroziune ca și varietatea caracteristicilor lor permit găsirea soluției convenabile pentru numeroase probleme pe care le ridică coroziunea, dar cu siguranță că nu pentru toate cazurile apărute în practică. De aceea, deși folosirea inhibitorilor constituie o metodă comodă și eficientă de protecție anticorrosivă, alegerea celui mai

adecvat produs pentru un anumit mediu corosiv trebuie făcută cu mult discernământ [17].

Din aceste considerente, selecționarea unui inhibitor va ține cont de natura mediului tratat, de componenții chimici agresivi, prezenți în mediu, de valorile parametrilor fizici (temperatură, viteză de circulație a soluției) din instalația considerată.

Mulți inhibitori organici, adsorbiți fizic își reduc considerabil eficiența odată cu creșterea temperaturii, de asemenea, inhibitorii trebuia să aibă o persistență ridicată, o structură moleculară care să permită o adsorbție puternică pe suprafața protejată, astfel încât să reziste efectului eroziv al lichidelor în mișcare [1].

În afara eficienței ridicate, inhibitorul de coroziune trebuie să îndeplinească și alte calități cum ar fi [21]:

- inhibitorul trebuie să fie solubil sau dispersabil în mediul corosiv;
- inhibitorul să nu interacționeze cu mediul corosiv, prin reacții de oxidoreducere sau prin formare de produși de precipitare;
- inhibitorul trebuie să fie prezent în mediul corosiv în concentrație suficientă, pentru a putea fi protectiv.

Principalele domenii în care sunt utilizați inhibitorii ca mijloc de combatere a coroziunii sunt [12,21]:

- procesele tehnologice în care intervin medii acide, baze sau soluții de săruri;
- transportul și depozitarea acizilor minerali;
- decaparea suprafețelor metalice;
- dezincrustarea instalațiilor (cazane de abur, schimbătoare de căldură);
- circuitele apelor de răcire;
- exploatarea, depozitarea, transportul și distilarea țițeiului;
- în vopsele, lubrifianți, combustibili, bitumuri;
- protecția temporară a pieselor și subansamblelor.

Selecționarea și aplicarea corectă a tipurilor de inhibitor în fiecare sistem practic de coroziune reprezintă o problemă majoră a protecției metalelor [1].

#### **1.1.14. Mecanismul procesului de inhibare al coroziunii**

Efectul inhibitorului asupra procesului de coroziune a metalelor este, în general, destul de complex. Situația poate fi chiar mai complicată în cazul unei interfaze (oxid, hidroxid, sare) care există în soluții apoase neutre. Inhibitorul poate modifica stratul de suprafață prin precipitare; în unele cazuri, se pot forma de către inhibitor straturi de polimer. Unii agenți activi de suprafață pot acționa ca inhibitori prin hidrofobicitate. De aceea, efectul de inhibare poate fi datorat formării filmului, adsorbției pe suprafața metalului sau în straturi poroase de coroziune, sau încorporate în interfață. Se poate spune că pot avea loc mai multe reacții simultan [136].

În procesele de inhibare de suprafață, care includ adsorbție, desorbție, difuzie de suprafață, precipitare etc., legăturile chimice formate sunt foarte diferite de cele ale reacțiilor stoechiometrice.

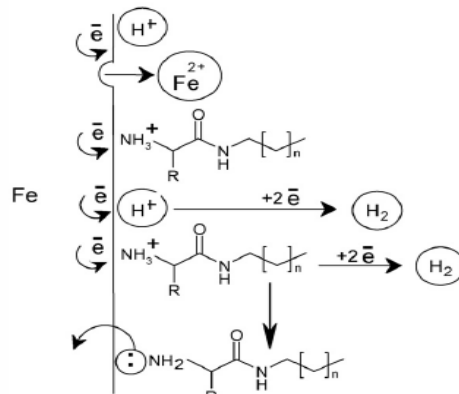
Inhibitorii funcționează prin adsorbția ionilor sau moleculelor pe suprafața metalului. Ei reduc viteza de coroziune prin:

- creșterea sau scăderea reacției anodice și/sau catodice;
- scăderea vitezei de difuziune a reactanților spre suprafața metalului;
- scăderea rezistenței electrice a suprafeței metalului.

Tipurile de medii care pot fi modificate includ medii apoase, parțial apoase și gazoase ca ape naturale, sisteme de răcire pe bază de apă și în domenii acide ca

decapant acid pentru îndepărtarea depunerilor ca și producerea și rafinarea uleiurilor și gazelor.

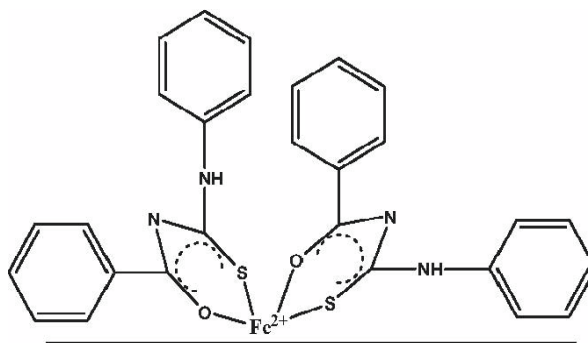
Un exemplu de mecanism de inhibare al coroziunii oțelului în mediu acid propus de către autorii lucrării „Synthesis and corrosion inhibition of  $\alpha$ -amino acids alkylamides for mild steel in acidic environment” este următorul [79]:



**Fig. 1.13.** Mecanismul inhibării coroziunii oțelului în mediu acid

Se observă că inhibitorii folosiți prezintă o grupare amino liberă ( $\text{NH}_2$ ), care în mediu acid este ușor protonată cu formarea cationului ( $\text{NH}_3^+$ ). Ca urmare, moleculele de inhibitor protonate concurează cu protonii de  $\text{H}^+$  pentru electronii de pe suprafața metalului. Dimensiunea cationului inhibitorului este mult mai mare decât molecula de hidrogen datorită lanțului alifatic [79]. După reducerea ionilor de hidrogen, molecula de inhibitor protonată revine la forma neutră cu gruparea amino care are o pereche de electroni liberi favorizând adsorbția moleculelor pe electrod și protejarea acestuia împotriva coroziunii.

Adsorbția specifică a compușilor organici este determinată de interacțiuni de natură chimică între metal și adsorbat, ceea ce corespunde unui proces de chemosorbție. Legăturile specifice chemosorbției se produc prin cedare și primire de electroni între metal și grupa funcțională activă a inhibitorului. Polaritatea moleculei de inhibitor, determină capacitatea de inhibare. Pot fi inhibitori de adsorbție numai substanțele care au în molecula lor atomi cu una sau mai multe perechi de electroni liberi sau/și una sau mai multe perechi de electroni slab legați. Stabilitatea legăturilor de adsorbție depinde de densitatea electronilor  $n$  din centrul de adsorbție al moleculei de inhibitor [136]. Un alt mecanism de inhibare propus de M. Gopiraman și colaboratorii [137] se bazează pe formarea unor legături coordinative prin punerea în comun de electroni între orbitalii liberi ai fierului și perechile de electroni neparticipanți ai oxigenului și sulfului, așa cum reiese din fig. 1.14 :



**Fig. 1.14.** Mecanismul adsorbției N-(fenilcarbamotiol)benzamidă pe oțel în HCl [137]

Creșterea eficienței acțiunii inhibitorului cu mărirea concentrației, pe de o parte și cu dimensiunile moleculare ale inhibitorului, pe de altă parte, ca și rolul grupelor funcționale ale inhibitorilor conduc la un model simplu al mecanismului lor de acțiune: se poate admite că acoperirea suprafeței cu particule adsorbite duce la blocarea unei părți a suprafeței (care astfel nu se mai corodează) și modificarea vitezei de dizolvare pe zonele libere ale metalului. Inhibitorii sunt, de obicei, ușor de utilizat și oferă avantajul aplicării in situ fără producerea de întreruperi semnificative ale procesului [138-140].

#### 1.1.15. Izoterme de adsorbție a inhibitorilor de coroziune

În vederea stabilirii modului în care un compus organic reduce viteza de degradare a metalelor sau aliajelor, trebuie determinată valoarea energiei libere Gibbs, energie care este caracterizată natura interacțiunilor dintre moleculele de inhibitor și suprafața metalului. Cele mai uzuale izoterme de adsorbție utilizate sunt:

- Izoterma Langmuir [141,142]:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K_{ads} \cdot c_{inh}$$

- Izoterma Freundlich [62]:

$$\theta = K_{ads} \cdot c_{inh}$$

- Izoterma Temkin [143-145]:

$$\exp(f \cdot \theta) = K_{ads} \cdot c_{inh}$$

- Izoterma Frumkin [146]:

$$\frac{\theta}{1-\theta} \cdot \exp(f \cdot \theta) = K_{ads} \cdot c_{inh}$$

Valoarea energiei standard libere de adsorbție poate fi calculată cu ajutorul relației [69,147]:

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln(55.5 K_{ads})$$

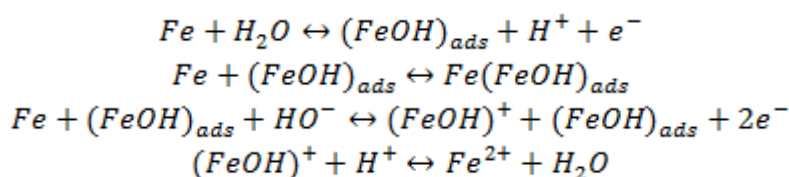
în care:  $K_{ads}$  – constanta de echilibru asociată adsorbției inhibitorului,  $c_{inh}$  – concentrația inhibitorului,  $f$  – factor energetic de neomogenitate,  $\theta$  – gradul de acoperire al suprafeței, 55,5 concentrația molară a apei în soluție.

Valori ale energiei libere Gibbs de aproximativ  $-20 \text{ kJ mol}^{-1}$  sunt asociate cu adsorbția fizică, proces care are loc datorită interacțiunilor electrostatice dintre

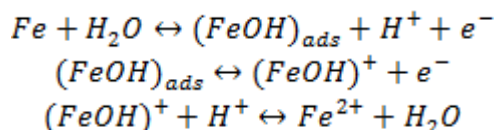
moleculele încărcate și suprafața metalului. În schimb, valori ale energiei Gibbs de aproximativ  $-40 \text{ kJ mol}^{-1}$  sau mai negative sunt asociate cu fenomenul de chemosorbție, prin punerea în comun de electroni între metal și moleculele de inhibitor și formarea de legături coordinative [69,76,147].

### 1.1.16. Mecanisme de coroziune a oțelurilor

Pentru dizolvarea fierului a fost propus de Heusler, în 1958, un mecanism în care speciile precipitate  $(\text{FeOH})_{\text{ads}}$  au fost privite drept catalizatori [5].



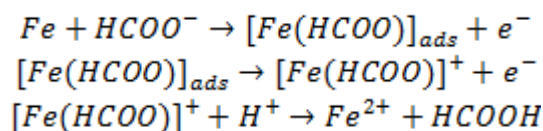
Bockris a propus mai târziu un mecanism care include existența unor specii intermediare  $(\text{FeOH})^+$  [148]:



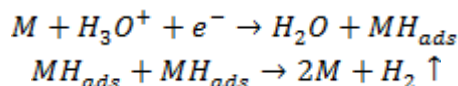
Reacțiile care implică dizolvarea fierului sunt complexe și depind de mai mulți parametri printre care concentrația, pH-ul, timpul, prezența diferiților ioni și a unor gaze dizolvate etc. Dizolvarea fierului este, în general, influențată de formarea produșilor de coroziune [1,9,10].

#### 1.1.16.1. Mecanisme de coroziune a oțelului în acizi organici

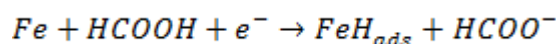
Mecanismul procesului de coroziune a oțelurilor în acizi organici (acetic respectiv formic) propus de M. Thirumalaikumar și S. Jegannathan este redat în următoarele reacții chimice [47]:

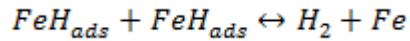


Reacția de reducere a ionilor de hidrogen conform aceluiași cercetători este redată de ecuațiile [47]:



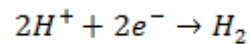
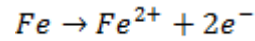
Similar, în acid formic, evoluția hidrogenului are loc la suprafața oțelului după cum urmează [47]:





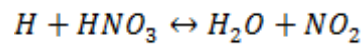
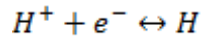
### 1.1.16.2. Mecanisme de coroziune a oțelului în acizi anorganici

În mediu puternic acid, mecanismul coroziunii oțelurilor este simplu și se desfășoară conform următoarelor reacții [149] :

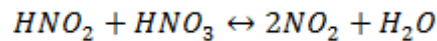
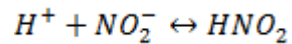
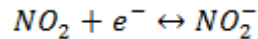


### 1.1.17. Mecanisme de coroziune a cuprului în acid azotic

Coroziunea cuprului în acid azotic este o reacție autocatalitică prin intermediul  $HNO_2$  ca și produs intermediar. Astfel, după reducerea ionilor de hidrogen, nu se desfășoară reacție de degajare a acestuia, ci are loc un proces de reducere marcat de o scădere a energiei libere [150]:



Apoi, fiecare moleculă de dioxid de azot formată declanșează o reacție de propagare producând două molecule de  $NO_2$  [151,152]:



## II. MATERIALE ȘI METODE EXPERIMENTALE DE INVESTIGARE

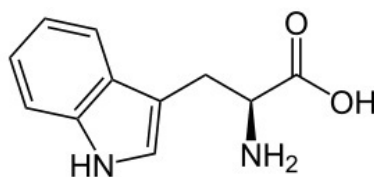
### 2.1. Reactivi și soluții de electroliți

Mediul coroziv a fost preparat pornind de la reactivi puri de concentrație ridicată prin diluare cu apă distilată până la obținerea concentrației dorite. În acest sens s-au folosit următorii reactivi:

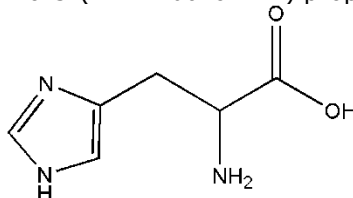
- Acid acetic glacial (Fluka 99%);
- Acetat de sodiu (Fluka 99%);
- Acid sulfuric (Merck 98%);
- Acid azotic (Merck 65%).

*Aminoacizii* utilizați ca inhibitori de coroziune sunt de puritate analitică, iar dintre aceștia, s-au utilizat următorii:

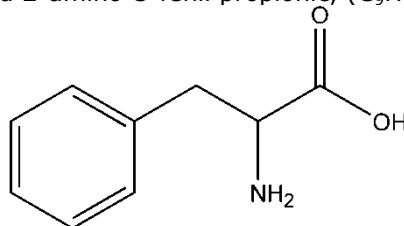
- Triptofan, acid(2S)-2-amino-3-(1H-indol-3-il) propionic, ( $C_{11}H_{12}N_2O_2$ ) [76]



- Histidină, acid 2-amino-3-(1H-imidazol-4-il) propionic, ( $C_6H_9N_3O_2$ ) [69]

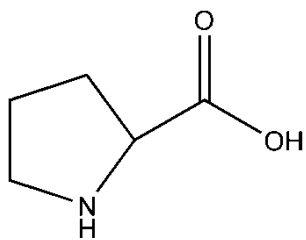


- Fenilalanină, acid 2-amino-3-fenil propionic, ( $C_9H_{11}NO_2$ ) [153]

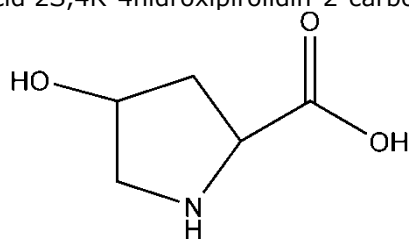


- Prolină, acid pirolidin-2-carboxilic, ( $C_5H_9NO_2$ ) [66]

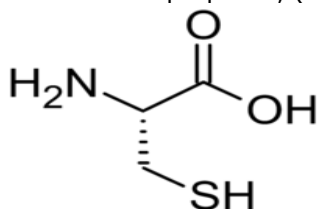




- Hidroxiprolină, acid 2S,4R-4hidroxipirolidin-2-carboxilic, (C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub>) [66]

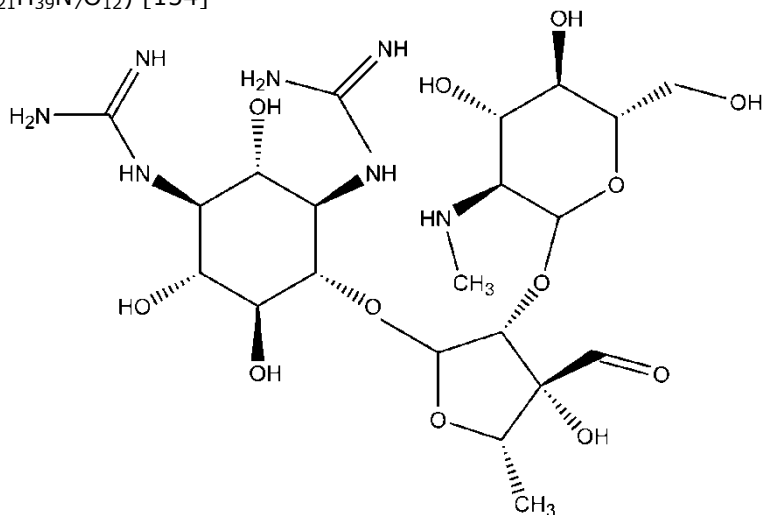


- Cisteină (acid 2-amino-3-sulfhidril propionic, (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>S) [40]



Dintre medicamentele expirate sau care nu mai pot fi utile în tratamentul pacienților au fost investigate:

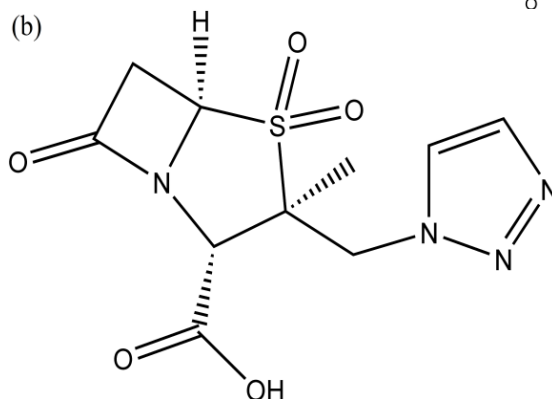
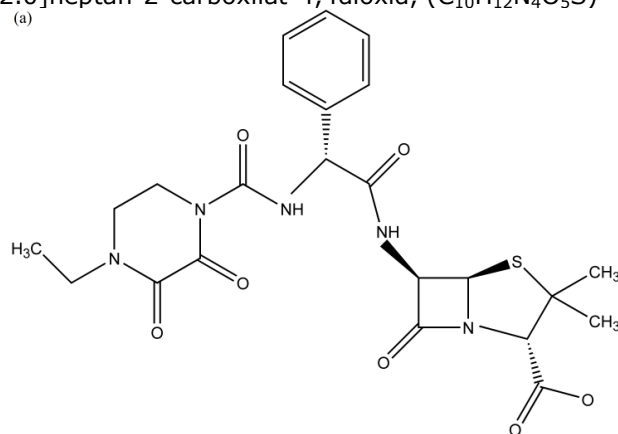
- Streptomicina, N-metil-L-glucosamidinostreptosidostreptidină, (C<sub>21</sub>H<sub>39</sub>N<sub>7</sub>O<sub>12</sub>) [154]



- Tazocin format din amestec de [155]:

- (a) piperacilină, (2S,5R,6R)-6-[(R)-2-(4-etil-2,3-dioxo-1-piperazină-carboxamido)-2-fenilacetamido]-3,3dimetil-7-oxo-4-tia-1-azabicyclo[3.2.0]heptan-2-carboxilat, (C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>N<sub>5</sub>O<sub>7</sub>S)

- (b) tazobactam, (2S,3S,5R)-3-metil-7-oxo-3-(1H-1,2,3-triazol-1-il-metil)-4-tia-1-azabicyclo[3.2.0]heptan-2-carboxilat-4,4dioxid, (C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>S)



Determinarea efectului inhibitor al compușilor organici s-a efectuat pe mai multe probe metalice, în special pe oțeluri carbon și mai puțin pe cupru, compoziția chimică a acestora fiind redată în tabelele de mai jos.

**Tabel 2.1.** Compoziția elementală a probei de oțel carbon 1

Element	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
wt %	96,98	0,418	0,251	0,792	0,013	0,034	1,16	0,03
Element	Mo	Cu	Al	Ti	V	Co	Nb	W
wt %	0,2123	0,023	0,022	<0,004	0,012	0,022	<0,001	<0,01

**Tabel 2.2.** Compoziția elementală a probei de oțel carbon 2

Element	Fe	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Mo
wt %	96,42	0,01	1,37	0,90	0,98	0,16	0,13	0,03

**Tabel 2.3.** Compoziția elementală a probei de oțel carbon 3 (OL52 3k)

Element	C	Mn	P	S	Fe
wt %	0,22	1,6	0,05	0,05	98,08

**Tabel 2.4.** Compoziția elementală a probei de oțel carbon 4 (P265TR1) utilizat și în construcția tevilor

Element	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni
wt. %	0.16	0,73	0,29	0,03	0,08	0,05	0,08
Element	Cu	Al	Mo	V	Ti	Fe	
wt %	0,12	0,45	0,01	0,002	0,007	98	

Probele de cupru utilizate în cadrul determinărilor au un conținut de cupru de minim 99,7 %, restul fiind impurități.

## 2.2. Celula electrochimică de coroziune

Determinările experimentale s-au efectuat într-o celulă termostată echipată cu un ansamblu de 3 electrozi după cum urmează:

- Electrode de referință – electrod de Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub> sau electrod saturat de calomel (SCE);
- Contra-electrod – 2 bare de grafit sau un fir de Pt;
- Electrode de lucru – constituit din probele de metal supus investigației, și Pt.

## 2.3. Echipament experimental și metodologie

Echipamentul de lucru folosit pentru măsurătorile propriu-zise constă din:

- Potențostat/Galvanostat AUTOLAB model 302N (General Purpose Electrochemical Science Software)
- Potențostat/Galvanostat PARSTAT model 263 (Power Suite Software)
- Microscop digital (Keyence VHX-600)
- Microscop electronic de baleiaj (FEI INSPECT S, FEI QUANTA 3D 200i, PHILIPS XL 30 ESEM)
- Difractometru Bruker
- Termostat Fisher
- Baie de ultrasonare Cole-Parmer 8890
- Aparat de șlefuit și polisat LABOPOL

Determinările experimentale au fost realizate respectând următoarea metodologie de lucru:

1. *Pregătirea probei.* Constă în parcurgerea următoarelor etape:
  - șlefuirea probelor cu hârtie abrazivă de diferite durități (220, 500, 1000, 2400);
  - spălare și ultrasonare (timp de 3 minute) în apă distilată;
  - clătire cu acetonă/alcool;
  - uscare;
  - utilizarea probelor în diferitele metode de investigație.

2. *Eliminarea oxigenului dizolvat* prin barbotare de azot pur timp de minim 30 minute
3. *Aplicarea metodei de lucru.*

## 2.4. Metode de investigație utilizate

Pentru *evaluarea procesului de coroziune* se utilizează diferite procedee și anume metode directe și indirecte.

*Metode directe:* cântărirea sau măsurarea grosimii probelor, consumul agentului agresiv, măsurarea gazelor rezultate în urma proceselor de coroziune.

*Metode indirecte:* măsurători electrochimice, electrice, acustice, optice etc.

Parametrul de evaluare cantitativă a proceselor de degradare a metalelor și aliajelor este viteza de coroziune care stabilește ritmul de corodare a unui metal sub influența agentului coroziv.

În cadrul determinărilor experimentale, metodele directe și indirecte de investigare aplicate pentru observarea efectului de inhibare a procesului de coroziune a metalelor și aliajelor, sunt descrise în cele ce urmează.

### 2.4.1. Metoda gravimetrică

Constă în determinarea pierderii de masă a probei rezultată în urma atacului agresiv al mediului coroziv atât în absența cât și în prezența inhibitorului. În cadrul metodei, viteza de coroziune se evaluează prin indicele gravimetric, care se definește ca fiind variația greutatei probei în urma coroziunii unității de suprafață în unitatea de timp și este dat de relația [69]:

$$W_L = \frac{m_i - m_f}{S \times t}$$

Din vitezele de coroziune determinate, eficiența inhibitoare (*IE*) a compusului și gradul de acoperire al suprafeței ( $\theta$ ), sunt redade de relațiile [76]:

$$IE(\%) = \left( 1 - \frac{W_L^{inh}}{W_L^0} \right) \times 100$$

$$\theta = 1 - \frac{W_L^{inh}}{W_L^0}$$

unde:

$W_L$  - pierderea de masă ( $\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ );

$m_i, m_f$  - masa inițială și masa finală a probei (mg);

$S$  - suprafața probei ( $\text{cm}^2$ );

$t$  - timpul de expunere (h);

$W_L^{inh}$  și  $W_L^0$  reprezintă pierderea în greutate a probei în prezența și în absența inhibitorului.

### 2.4.2. Cronopotențiometrie

Evoluția în timp a potențialului de echilibru al electrodului de lucru are un dublu obiectiv: în primul rând, permite o primă evaluare asupra comportamentului la coroziune a suprafeței electrodului în mediul coroziv (corodare, pasivare), și în al doilea rând, permite estimarea timpului necesar pentru a se atinge starea de staționare sau cvasistaționare, timp necesar pentru aplicarea următoarelor metode de studiu (polarizare liniară sau a diagramelor de impedanță electrochimică). Acest procedeu presupune măsurarea potențialului între electrodul de lucru și electrodul de referință (Ag/AgCl, SCE) [30,32,156].

### 2.4.3. Metoda polarizării liniare (diagrame Tafel)

Metoda dreptelor Tafel oferă posibilitatea de determinare imediată a vitezei de coroziune prin intermediul intensității curentului de coroziune și a pantelor Tafel, dar și asupra eventualelor modificări ale suprafeței electrodului sau a mecanismului procesului de coroziune/inhibare. O curba potiodinamică descrie dependența densității de curent a electrodului de lucru în funcție de potențial, uzual fiind reprezentate sub formă logaritmică [156] așa cum reiese și din Fig. 2.1.

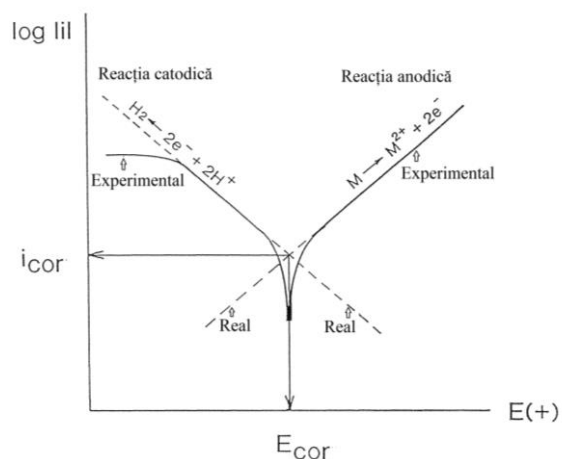


Fig. 2.1. Reprezentarea uzuală a diagramelor Tafel

În cazul de față, pentru sistemele utilizate, s-a aplicat o deplasare a potențialului de minim  $\pm 200$  mV față de potențialul electrodului în circuit deschis și viteze de scanare de 2; 0,166; respectiv 0,5 mV s<sup>-1</sup>. Prin această metodă, viteza de coroziune poate fi calculată folosind substituția directă a valorilor pantelor Tafel (catodică,  $b_c$  și anodică,  $b_a$ ), așa cum este redat în ecuația de mai jos [5]:

$$i = i_{cor} \left\{ \exp \left[ \frac{2,303}{b_a} (E - E_{cor}) \right] - \exp \left[ -\frac{2,303}{b_c} (E - E_{cor}) \right] \right\}$$

În care  $\frac{2,303}{b_a}$  și  $\frac{2,303}{b_c}$  reprezintă panta ramurii anodice respectiv catodice,  $b_a$  și  $b_c$  constantele pantelor Tafel anodice și catodice,  $E$  și  $E_{cor}$  – potențialul/potențialul de coroziune și  $i_{cor}$  – densitatea de curent la coroziune.

Din densitatea de curent determinată în absența și în prezența inhibitorului s-a determinat eficiența acestuia și gradul de acoperire al suprafeței cu ajutorul relațiilor [156]:

$$IE(\%) = \left( \frac{i_{cor}^o - i_{cor}^{inh}}{i_{cor}^o} \right) \times 100$$

$$\theta = \frac{i_{cor}^o - i_{cor}^{inh}}{i_{cor}^o}$$

unde:  $i_{cor}^o$  și  $i_{cor}^{inh}$  sunt densitățile de curent la coroziune în absența/prezența inhibitorului.

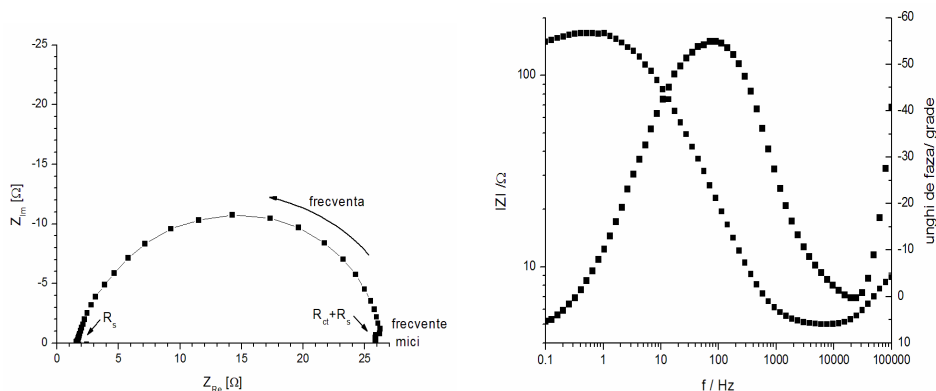
#### 2.4.4. Spectroscopie de impedanță electrochimică

Această metodă reprezintă o tehnică electrochimică nestaționară, principiul ei bazându-se pe suprapunerea unui semnal alternativ de joasă amplitudine, semnal care conține o frecvență de excitație, peste potențialul electrodului și urmărirea răspunsului electrodului la această perturbație. Deoarece sistemul electrochimic se comportă ca un sistem neliniar, impedanța acestuia va fi dependentă de potențial. Din analiza răspunsului oferit de sistem se poate determina structura interfeței, precum și reacțiile care au loc la interfața metal/electrolit prin propunerea unui circuit electric echivalent pentru simularea procesului global. În cazul coroziunii, rezistența la polarizare a electrodului de lucru, depinde de porozitatea și microfisurile din strat. Cu cât stratul e mai poros sau fisurat, cu atât se intensifică penetrarea mediului coroziv spre metalul de bază ceea ce duce la distrugerea rapidă a acestuia. Rezultatele obținute prin desfășurarea acestui tip de investigare, se exprimă prin spectre de impedanță, așa numitele diagrame Nyquist și Bode [157-159]. Din reprezentarea Nyquist, zona de frecvențe ridicate oferă informații despre rezistența soluției de electrolit, iar raza semicercului redă informații despre rezistența la coroziune a metalului. Astfel, din rezistența la polarizare a electrodului se poate determina eficiența inhibitorilor a compusului studiat respectiv gradul de acoperire al suprafeței cu relațiile:

$$IE(\%) = \frac{R_{ct}^{inh} - R_{ct}^o}{R_{ct}^{inh}} \times 100$$

$$\theta = \frac{R_{ct}^{inh} - R_{ct}^o}{R_{ct}^{inh}}$$

unde  $R_{ct}^{inh}$  și  $R_{ct}^o$  reprezintă rezistența la polarizare a electrodului în prezența/absența inhibitorului.



**Fig.2.2.** Forma tipică a spectrelor de impedanță electrochimică Nyquist și Bode

Tot din măsurătorile de spectroscopie de impedanță electrochimică se poate determina capacitatea dublului strat de la interfața metal/soluție de electrolit. Datorită deviației semicercului de la forma ideală (ușor aplatizată), capacitatea dublului strat este înlocuită cu un element constant de fază (CPE) a cărui capacitate este:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{T} (j \cdot \omega)^n$$

În care:  $T$  - este un parametru care caracterizează capacitatea dublului strat,  $j$  - un număr imaginar,  $n$  - un exponent a cărui valoare este cuprinsă între 0 - 1 și descrie unghiul de fază al elementului capacitiv, iar  $\omega$  - reprezintă frecvența unghiulară [159].

$$\omega = 2\pi f$$

iar  $f$  este frecvența.

Apoi, capacitatea dublului strat ( $C_{dl}$ ) poate fi calculată cu ecuația:

$$C_{dl} = (T_{dl} \times R_p^{1-n})^{\frac{1}{n}}$$

Dintre avantajele oferite de această metodă pot fi punctate următoarele:

- sistemul electrochimic rămâne la echilibru;
- este o metodă de studiu nedestructivă;
- oferă informații cantitative.

Pentru ca o măsurătoare să fie corectă, sistemul electrochimic trebuie să îndeplinească trei condiții: liniaritate, stabilitate și cauzalitate [158].

### 2.4.5. Microscopie electronică de baleiaj (SEM) cuplată cu analiză EDAX

Microscopia electronică de baleiaj este metoda cea mai utilizată în studiul materialelor, în vederea observării morfologiei suprafeței probelor, oferind informații despre topografia acesteia, compoziția chimică a suprafeței, până la date calitative și cantitative asupra compoziției globale a probei. Microscopul electronic de scanare

este un microscop care utilizează electronii în locul luminii pentru a reda o imagine, putând fi utilizat direct pentru analiza suprafeței probelor solide. Un SEM poate furniza mai multe tipuri de imagini, în funcție de semnalul utilizat pentru construirea imaginii.

Tehnica EDAX este utilizată în combinație cu SEM însă nu este o tehnică de suprafață. Ea constă în iradierea probei aflate într-un spațiu cu vid ultraînalt cu radiații X, fotoelectronii emiși fiind apoi separați în funcție de energiile lor cinetice într-un spectrometru fotoelectronic. Energia radiației X emise depinde de natura materialului analizat. Determinând distribuția energetică a radiației emise de probă se poate face o analiză elementară calitativă. Intensitatea radiației pentru fiecare specie atomică emitentă este proporțională cu concentrația elementului respectiv în probă [160-161].

#### **2.4.6. Difractometria de raze X**

Difracția de raze X (XRD) este o metodă nedistructivă și eficientă, care permite obținerea de informații detaliate legate de compoziția chimică și structura cristalografică a materialelor. Pe baza principiului difracției de raze X se pot obține informații cu privire la structura și proprietățile fizico-chimice ale materialului de bază. Rezultatul grafic al unei astfel de analize îl reprezintă spectrul RX, în care apar la anumite unghiuri, liniile caracteristice diferitelor faze cristaline existente în probă. Identificarea fazelor se face comparând difractograma obținută cu una din difractogramele de raze X de referință a unei baze de date internațională, bază de date care conține mai mult de 70000 de faze de referință [162].

#### **2.4.7. Voltametria ciclică**

Voltametria este o metodă, în primul rând calitativă, fiind aplicabilă sistemelor electrochimice organice și anorganice în vederea elucidării mecanismelor reacțiilor ce se desfășoară la electrod. Este utilă, mai ales în studiul reacțiilor succesive sau simultane, atunci când reacțiile electrochimice sunt cuplate cu reacții chimice și permite detectarea etapelor intermediare chimice sau electrochimice. Voltametria urmărește obținerea unei dependențe între curent – potențial prin aplicarea sistemului electrochimic studiat unei perturbații a potențialului și înregistrarea răspunsului sistemului sub formă grafică, denumită voltamogramă. Pentru obținerea unei astfel de dependențe, este necesară efectuarea unui baleiaj de potențial, prin modificarea progresivă a valorii diferenței de potențial între electrodul de lucru și cel de referință, proces controlat de un potențostat. Cele mai des utilizate materiale de electrod sunt metale, în special Pt datorită inactivității sale, iar în cazul nostru s-a folosit și electrod de oțel carbon [159].



### III. UTILIZAREA AMINOACIZILOR CA INHIBITORI DE COROZIUNE PENTRU OȚELURI CARBON

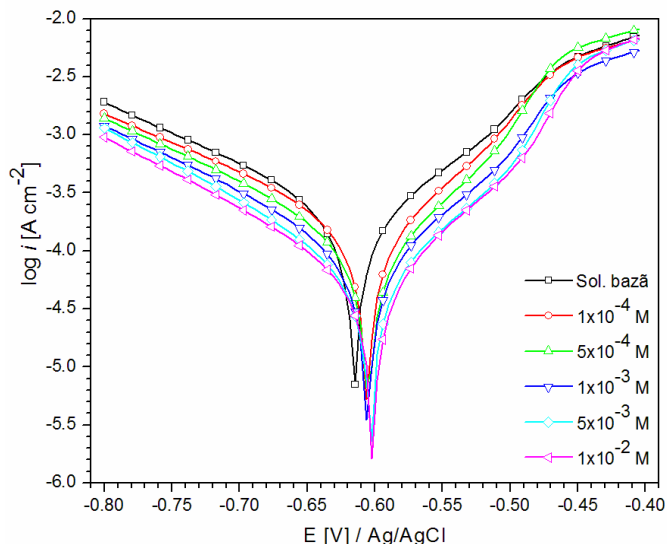
#### 3.1. Efectul aminoacizilor asupra coroziunii oțelurilor carbon în soluție de degivrare

Stabilirea influenței aminoacizilor asupra procesului de degradare a metalelor s-a determinat pe trei probe de oțel carbon, după cum urmează: proba 1, proba 2, respectiv proba 3 cu compozițiile elementale redată în tabelele 2.1 - 2.3 din capitolul precedent. Modul în care prezența compușilor naturali, determină sau nu modificări ale procesului de degradare a oțelurilor carbon, s-a efectuat în soluție de degivrare pe bază de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  [163]. Acetatul de sodiu, fie solid fie lichid, este eficient ca degivrant pentru zăpadă și gheață chiar și la temperaturi joase [163] fiind preponderent utilizat la autostrăzi, ca înlocuitor pentru sărurile de clor, fiind mult mai puțin coroziv și mai rentabil [164]. Dezvoltarea de degivranți care conțin inhibitori de coroziune ecologici, este o adevărată provocare ținând cont de faptul că aceștia sunt aplicați pe autostrăzi, aeroporturi, avioane și totodată în zone industriale. În vederea obținerii unei soluții de electrolit cu un pH constant, și o mai mare agresivitate a acestuia, soluția a fost acidifiată cu  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Studiul coroziunii metalelor în acizi organici prezintă și o importanță industrială deoarece gruparea carboxil, din structura acestuia, reprezintă baza pentru obținerea diferiților compuși, cum ar fi: medicamente, fibre, plastic și în industria farmaceutică [47, 141, 165, 166].

##### 3.1.1. Influența histidinei

###### *Metoda polarizării linare*

Curbele de polarizare Tafel înregistrate pe probe de oțel carbon 1, în soluție de 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ /0,25 M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  în absența și în prezența diferitelor cantități de histidină adăugate, și viteza de scanare de  $2 \text{ mV s}^{-1}$  sunt redată în Fig. 3.1. Diagramele au fost înregistrate după ce în prealabil, a fost eliminat oxigenul din soluția, pentru evitarea oricărei reacții secundare ce poate avea loc la electrod în prezența acestuia, și după ce s-a ajuns la o anumită stare de echilibru a electrodului în soluția de electrolit.



**Fig. 3.1.** Diagrame de polarizare Tafel trasate pe oțel carbon în soluție de 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0,25$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  în absența/prezența diferitelor concentrații de histidină

Fitarea curbelor de polarizare, pentru determinarea parametrilor: densitatea de current la coroziune ( $i_{\text{cor}}$ ), potențial de coroziune ( $E_{\text{cor}}$ ), panta Tafel catodică și anodică ( $b_c$  și  $b_a$ ), rezistența la polarizare ( $R_p$ ) respectiv viteza de coroziune ( $v_{\text{cor}}$ ), s-a realizat cu softul GPES (General Purpose Electrochemical System) datele obținute fiind prezentate în tabelul 3.1.

**Tabel 3.1.** Parametrii electrochimici determinați din curbele de polarizare liniară trasate pe electrod de oțel carbon în 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0,25$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  fără și cu adaos de histidină

Inh. conc. [M]	$i_{\text{cor}}$ [ $\mu\text{A cm}^{-2}$ ]	$-E_{\text{cor}}$ [mV]	$-b_c$ [ $\text{mV dec}^{-1}$ ]	$b_a$ [ $\text{mV dec}^{-1}$ ]	$R_p$ [ $\Omega$ ]	$v_{\text{cor}}$ [ $\text{mm an}^{-1}$ ]	$\theta$	$IE$ [%]
-	159,0	615	168	118	44,3	1,87	-	-
$1 \times 10^{-4}$	114,1	605	165	102	64,1	1,34	0,282	28,2
$5 \times 10^{-4}$	89,3	605	155	102	76,1	1,05	0,438	43,8
$1 \times 10^{-3}$	70,1	605	152	102	96,5	0,82	0,559	55,9
$5 \times 10^{-3}$	52,2	603	142	95	121,8	0,61	0,672	67,2
$1 \times 10^{-2}$	33,1	601	141	87	148,7	0,48	0,792	79,2

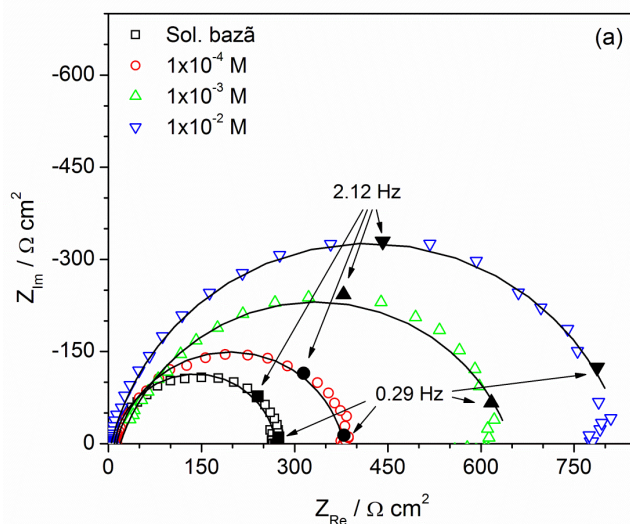
Analizând curbele de polarizare obținute și datele tabelate, se observă că odată cu adaosul de histidină, atât panta catodică cât și cea anodică sunt deplasate spre valori mai mici, indicând faptul că aminoacidul acționează ca inhibitor de coroziune mixt prin suprimarea procesului catodic de degajare a hidrogenului și a celui anodic al dizolvării fierului. Mai mult, pantele Tafel nu suferă modificări semnificative la adăugarea inhibitorului ceea ce relevă faptul că prezența acestuia nu schimbă mecanismul global al coroziunii oțelului. De asemenea, în prezența

aminoacidului este evidentă o reducere a densității de curent și a vitezei de coroziune precum și o îmbunătățire a rezistenței la polarizare a electrodului, ceea ce sugerează un efect inhibitor al histidinei asupra procesului de coroziune.

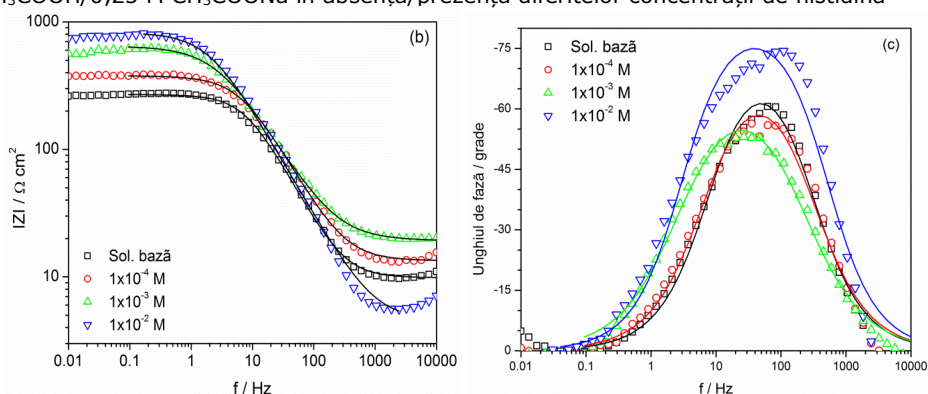
O creștere a cantității de histidină conduce la creșterea numărului de molecule din vecinătatea electrodului și la scăderea densității de curent la coroziune și o ușoară deplasare a potențialului de coroziune spre valori mai pozitive. Putem afirma că reducerea procesului de coroziune a oțelului carbon în prezența histidinei poate fi atribuit adsorbției moleculelor de inhibitor pe suprafața electrodului și blocarea siturilor active, sau depunerii produșilor de coroziune pe suprafața electrodului [69].

#### *Spectroscopie de impedanță electrochimică*

Informații asupra modului de acțiune a histidinei asupra procesului de coroziune a oțelului s-au obținut și din măsurătorile de spectroscopie de impedanță electrochimică, diagramele rezultate fiind redată în Fig. 3.2a-c.



**Fig. 3.2a.** Diagrame Nyquist obținute pentru coroziunea oțelului în 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0,25 \text{ M CH}_3\text{COONa}$  în absența/prezența diferitelor concentrații de histidină



**Fig. 3.2.** Spectre Bode (b) și unghiul de fază (c) asociate coroziunii oțelului în 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0,25 \text{ M CH}_3\text{COONa}$  în absența/prezența diferitelor concentrații de histidină

Utilizând circuitul electric echivalent propus pentru fitarea acestor măsurători, compus dintr-o conexiune în serie între rezistența soluției de electrolit ( $R_s$ ) și una paralelă între capacitatea dublului strat ( $C_{dl}$ ) și rezistența la polarizare ( $R_p$ ), s-au determinat parametrii care caracterizează aceste măsurători. Rezultatele experimentale au fost fitate cu ajutorul circuitului electric echivalent propus printr-o procedură de complex de pătrate mici neliniare (CNLS), iar valorile corespunzătoare obținute sunt redată în tabelul 3.2, împreună cu erorile lor.

**Tabel 3.2.** Parametrii EIS și eficiența inhibitoare a histidinei pentru coroziunea oțelului în 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0,25$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  în absența/prezența diferitelor concentrații de histidină

Inh. conc. [M]	$R_s$ [ $\Omega$ ]	$T$ [ $\text{F cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ]	$n$	$R_{ct}$ [ $\Omega \text{cm}^2$ ]	$C_{dl}$ [ $\mu\text{F cm}^{-2}$ ]	$IE$ [%]
-	9,3 (1,5%)	$1,16 \times 10^{-4}$ (3,9%)	0,90 (0,7%)	264 (1,1%)	54,6	-
$1 \times 10^{-4}$	12,5 (1,7%)	$1,14 \times 10^{-4}$ (4,0%)	0,85 (0,8%)	375 (1,3%)	35,7	29,6
$1 \times 10^{-3}$	18,8 (1,0%)	$1,64 \times 10^{-4}$ (2,2%)	0,80 (0,5%)	642 (1,0%)	38,4	58,9
$1 \times 10^{-2}$	4,5 (5,6%)	$1,39 \times 10^{-4}$ (2,5%)	0,85 (fixed)	828 (3,8%)	37,8	68,1

Valorile obținute pentru eficiența inhibitoare a aminoacidului cresc odată cu creșterea cantității de histidină adăugată, fiind într-o bună corelare cu valorile determinate din măsurătorile de polarizare liniară precum și pierdere de masă. Se poate observa că capacitatea dublului strat în prezența aminoacidului este mai mică decât în absența sa. Acest fapt se datorează faptului că, odată cu adăugarea histidinei în soluția de electrolit, moleculele acestuia se adsorb în planul Helmholtz interior formând un film protector blocând siturile active de pe suprafața metalului [69].

*Metoda pierderii de masă, microscopia electronica de baleiaj cuplată cu dispersia de raze X*

Pierderea de masă a probelor de oțel carbon s-a determinat după 10 zile timp de testare în soluție de 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0,25$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  în absența/prezența diferitelor concentrații de histidină. S-a utilizat un timp mai îndelungat decât cel uzual, de 24 respectiv 48 h, deoarece în mediul folosit, viteza de corodare a oțelului este mult mai redusă decât în medii puternic corozive, și pentru a obține rezultate mai relevante. Datele obținute prin aplicarea metodei pierderii de masă sunt redată în tabelul 3.3.

**Tabel 3.3.** Eficiența inhibitoare și gradul de acoperire al suprafeței conferite de histidină derivate din metoda pierderea de masă

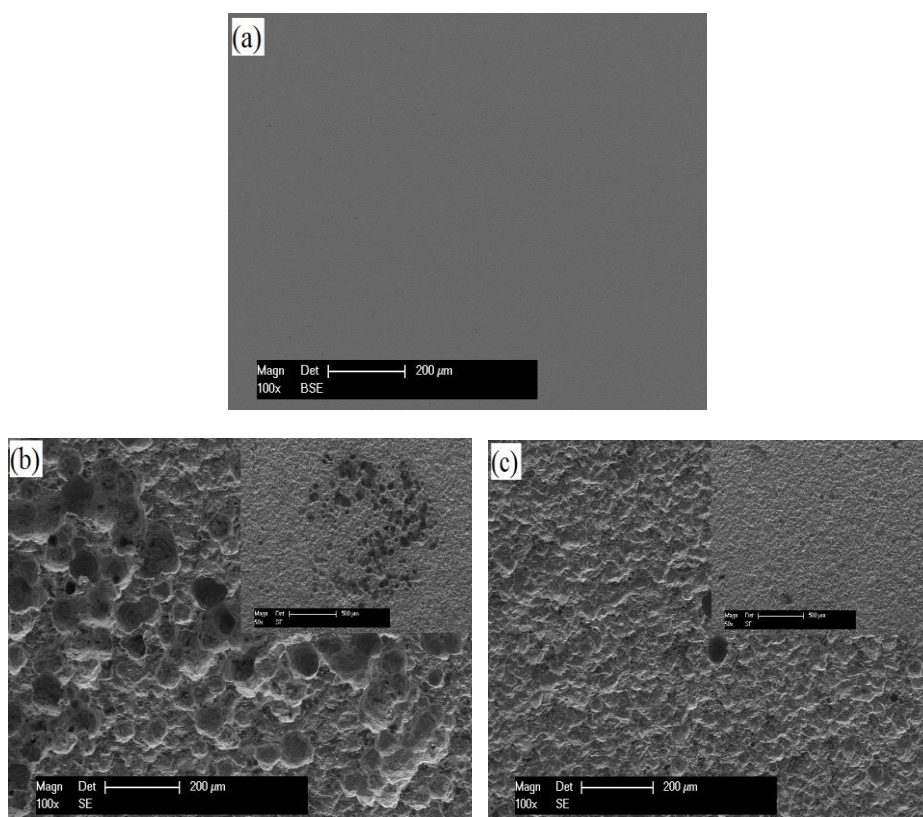
Conc. histidină [M]	$W_L \times 10^2$ [ $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ ]	$IE$ [%]	$\theta$
-	8,89	-	-
$1 \times 10^{-4}$	6,05	31,9	0,319
$5 \times 10^{-4}$	4,93	44,5	0,445
$1 \times 10^{-3}$	3,72	58,2	0,582

### 3.1. Efectul aminoacizilor asupra coroziunii oțelurilor carbon 59 !

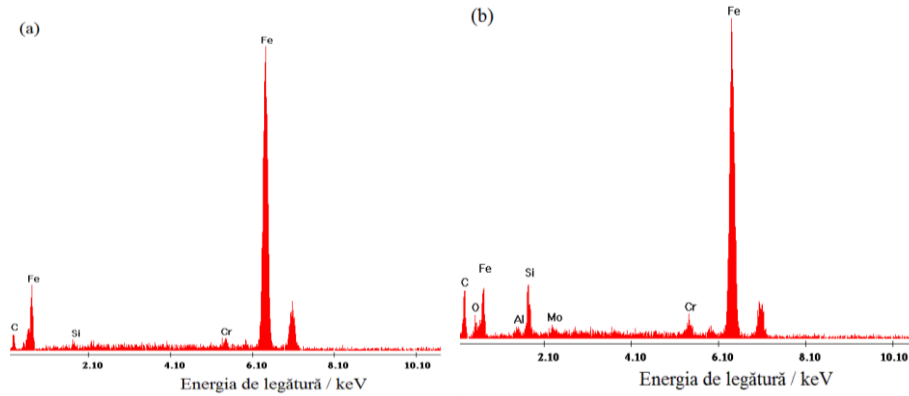
$5 \times 10^{-3}$	2,78	68,7	0,687
$1 \times 10^{-2}$	1,64	81,6	0,816

Analizând aceste date, se observă că aminoacidul reduce semnificativ procesul de degradare al oțelului, efectul fiind mai pronunțat cu creșterea cantității de inhibitor adăugată. Putem afirma că prezența histidinei în soluția de electrolit duce la formarea unei pelicule protectoare pe suprafața oțelului, protejându-l împotriva coroziunii.

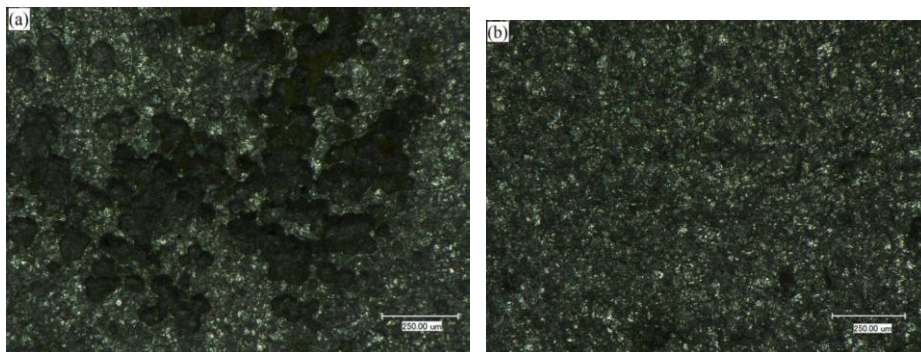
După aplicarea metodei, probele au fost supuse studiului morfologic, utilizând un microscop electronic de baleiaj PHILIPS XL 30 ESEM, dar și un microscop digital Keyence VHX-600, imaginile optice și micrografiile fiind redată mai jos.



**Fig. 3.3.** Imagini SEM ale probelor de oțel (a) oțel slefuit înainte de testare, (b) după 240 h imersare în 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0,25$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (c) în prezență de  $10^{-2}$  M histidină



**Fig. 3.4.** Spectre EDAX aferente probelor de microscopie electronica (a) fără inhibitor și (b) în prezență de  $10^{-2}$  M histidină



**Fig. 3.5.** Imagini optice ale probelor de oțel (a) soluție de bază, (b) soluție inhibată

Prin ambele metode de studio morfologic, se observă că, în absența histidinei, pe suprafața electrodului, sunt vizibile numeroase semne de coroziune cu cavități și microfisuri rezultate în urma atacului agresiv al mediului coroziv. Totodată, acestea sunt repartizate pe toată suprafața metalului indicând o coroziune uniformă a metalului. În schimb, pentru  $10^{-2}$  M concentrație de aminoacid, suprafața oțelului rămâne mai puțin afectată, numărul semnelor de coroziune fiind mai redus acesta fiind protejat de moleculele de inhibitor. Analiza EDAX a probelor de oțel are ca rezultat procentajul atomic de elemente componente așa cum reiese din tabelul 3.4.

Tabel 3.4. Procentul atomic al elementelor componente

Soluție	Fe	C	Cr	Si	Al	Mo	O
Bază	74,17	22,45	1,5	1,38	-	-	-
$10^{-2}$ M histidină	45,77	38,94	1,6	4,85	1,35	1,56	5,93

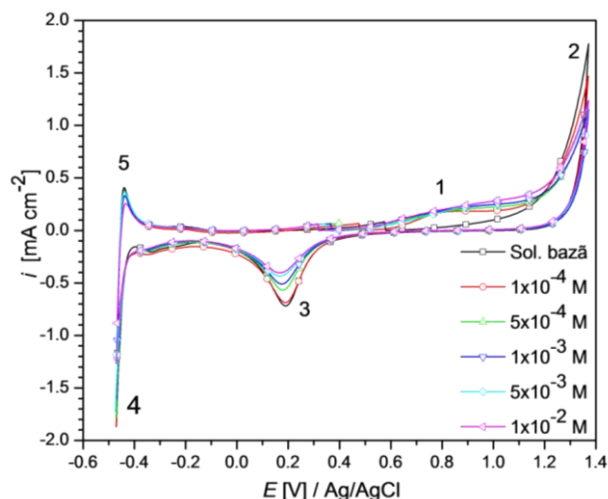
Conform acestuia, în absența histidinei se disting picurile corespunzătoare Fe, C, Cr și Si, în timp ce în prezența a  $10^{-2}$  M concentrație de inhibitor, pe lângă acestea mai sunt vizibile și picurile corespunzătoare Al, Mo precum și oxigenului.



*Voltametrie ciclică*

Informații privind modul în care aminoacidul poate influența procesul de coroziune al oțelului este subliniat de comportamentul electrochimic al acestuia în mediul coroziv. Una dintre cele mai utilizate metode pentru stabilirea proprietăților electrochimice ale unui compus este voltametria ciclică. Comportarea electrochimică a histidinei s-a studiat atât pe electrod de Pt cât și pe electrod de oțel carbon supus coroziunii în soluția de 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0,25 \text{ M CH}_3\text{COONa}$ . Voltamogramele trasate pe Pt sunt redate în Fig. 3.6.

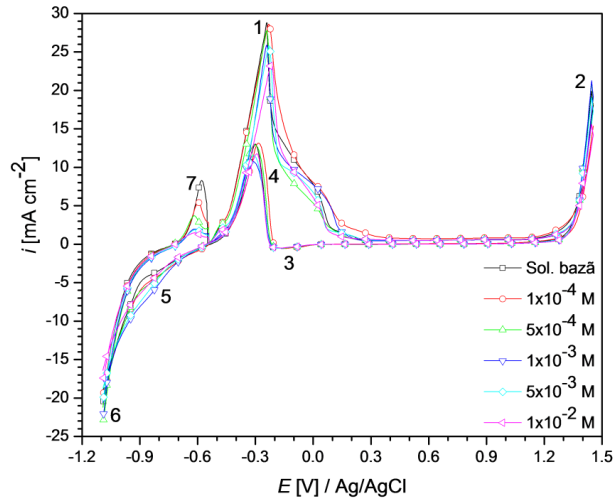
Conform acesteia, în soluția de bază fără adaos de histidină, plecând de la potențialul de echilibru în sens anodic se observă apariția zonei (2) unde are loc procesul de degajare a oxigenului, respectiv în sens catodic zona (4) corespunzătoare degajării hidrogenului. Mai este vizibil picul (3) atribuit reducerii stratului de oxizi format pe suprafața Pt și picul (5) de oxidare a hidrogenului adsorbit pe electrod.



**Fig. 3.6.** Voltamograme ciclice trasate pe Pt în 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0,25 \text{ M CH}_3\text{COONa}$  cu diferite adaosuri de histidină, viteză de scanare  $50 \text{ mV s}^{-1}$

Adăugarea de histidină în mediul coroziv duce la apariția unei creșteri a curentului (zona 1) care poate fi atribuită unui proces de oxidare al aminoacidului. Mai mult, prezența inhibitorului duce la o ușoară reducere a procesului anodic de degajare a oxigenului, cât și a celui catodic de degajare a hidrogenului.

În continuare, influența histidinei asupra procesului de coroziune a oțelului în soluția de electrolit, s-a investigat prin voltametrie ciclică pe proba de oțel, curbele obținute fiind prezentate în Fig. 3.7. Pe curba de bază, pe lângă reacțiile de degajare a oxigenului (zona 2) și hidrogenului (zona 6), sunt distinctive picurile caracteristice dizolvării fierului (1 și 4). Pe ramura catodică mai apare curentul de reducere (3) corespunzător reducerii filmului pasiv format pe suprafața probei, după care se distinge „platoul” de curent (5) atribuit reducerii ionilor metalici la fier. La deplasarea potențialului spre anod, picul 7, de oxidarea a hidrogenului adsorbit este observat.

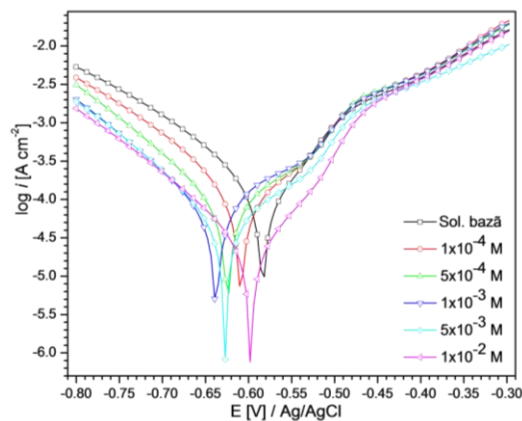


**Fig. 3.7.** Voltamograme ciclice trasate pe oțel în 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0,25$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  cu diferite adaosuri de histidină, viteza de scanare  $50 \text{ mV s}^{-1}$

În prezența histidinei, starea de pasivare a oțelului se desfășoară mai ușor curentul critic fiind mai redus. Acest efect este mai pronunțat cu cât cantitatea de aminoacid adăugată este mai mare. Se observă totodată, și diminuarea procesului catodic de reducere a hidrogenului, fapt evidențiat și prin scăderea picului de oxidare a hidrogenului adsorbit, prin blocarea siturilor active pe care are loc procesul.

### 3.1.2. Influența triptofanului

Efectul triptofanului asupra procesului de coroziune a oțelului carbon în același mediu coroziv a fost de asemenea investigat folosind aceleași tehnici de studiu ca și în cazul histidinei. Fig. 3.8. redă dependența logaritmică a densității de curent la coroziune în funcție de potențialul aplicat electrodului în soluție conținând 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0,25$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  atât fără inhibitor, cât și în prezența triptofanului.



**Fig. 3.8.** Curbe de polarizare liniară trasate pe oțel în 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0,25$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  în absența/prezența diferitelor cantități de triptofan, viteza de scanare  $1 \text{ mV s}^{-1}$



### 3.1. Efectul aminoacizilor asupra coroziunii oțelurilor carbon 63 !

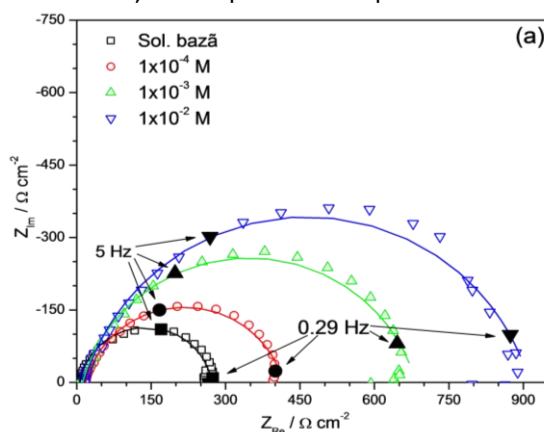
Fitarea rezultatelor experimentale pentru determinarea densității de curent la coroziune, pantelor Tafel, a rezistenței la polarizare, potențialului și vitezei de coroziune, s-a realizat similar cazului precedent, datele obținute fiind redată în tabelul 3.5.

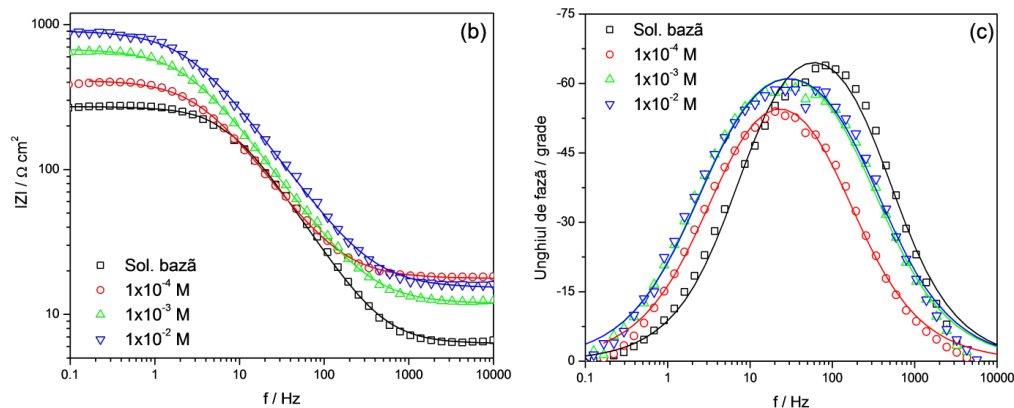
**Tabel 3.5.** Parametrii derivați din curbele de polarizare Tafel trasate pe oțel carbon în 0,5 M CH<sub>3</sub>COOH/0,25 M CH<sub>3</sub>COONa în absența/prezența diferitelor cantități de triptofan

Inh. conc. [M]	$i_{cor}$ [ $\mu\text{A cm}^{-2}$ ]	$-E_{cor}$ [mV]	$-b_c$ [mV dec <sup>-1</sup> ]	$b_a$ [mV dec <sup>-1</sup> ]	$R_p$ [ $\Omega$ ]	$v_{cor}$ [mm an <sup>-1</sup> ]	$\theta$	$IE$ [%]
-	143	584	132	125	45	1,68	-	-
$1 \times 10^{-4}$	99	609	120	124	58	1,35	0,31	31,0
$5 \times 10^{-4}$	74	624	105	121	76	0,87	0,48	48,3
$1 \times 10^{-3}$	51	638	99	112	95	0,60	0,64	64,3
$5 \times 10^{-3}$	37	627	98	110	124	0,44	0,74	74,1
$1 \times 10^{-2}$	21	597	104	78	171	0,25	0,85	85,3

Valorile pantelor Tafel (catodică și anodică) sunt deplasate spre valori mai reduse, efectul fiind mai pronunțat odată cu mărirea cantității de aminoacid adăugată în mediul coroziv. Mai mult, la o concentrație de  $10^{-2}$  M inhibitor, panta anodică scade semnificativ datorită faptului că ionii metalici sunt complexați de moleculele de triptofan ca ligand. Rezistența la polarizare asociată cu procesul de ionizare al fierului crește semnificativ cu cantitatea de aminoacid adăugată. Densitatea de curent la coroziune asociată procesului scade la adaosul de inhibitor, indicând un mecanism de inhibare care constă în blocarea suprafeței oțelului carbon de moleculele de triptofan prin adsorbție, fenomen dependent de natura și încărcarea metalului dar și de structura chimică a compusului. Moleculele de triptofan pot fi adsorbite pe suprafața oțelului prin atomii heterociclici în inelul imidazolic și cel indolic din structura lui [64, 76]. De notat faptul că, în mediu acid, triptofanul există ca specie protonată care se adsorbe pe siturile active catodice și blochează desfășurarea procesului catodic, similar cu alți aminoacizi [65-69].

Spectrele de impedanță electrochimică obținute pe oțel în soluția corozivă testată, pentru diferite concentrații de triptofan sunt prezentate în Fig. 3.9a-c.





**Fig. 3.9.** Diagrame (a) Nyquist, (b) Bode și (c) unghiul de fază / grade pentru coroziune oțelului în 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0,25$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  în absența/prezența triptofanului

Similar cazului precedent, același circuit electric echivalent ca în cazul histidinei, a fost folosit pentru fitarea datelor experimentale, respectiv aceeași metodologie de determinare a parametrilor derivați din spectrele de impedanță prezentați în tabelul 3.6.

Tabel 3.6. Parametrii asociați procesului de coroziune a oțelului în 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0,25$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  determinați din spectrele de impedanță electrochimică

Inh. conc. [M]	$R_s$ [ $\Omega$ ]	$T$ [ $\text{F cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ]	$n$	$R_{ct}$ [ $\Omega \text{ cm}^2$ ]	$C_{dl}$ [ $\mu\text{F cm}^{-2}$ ]	$IE$ [%]
-	6,3	$1,17 \times 10^{-4}$	0,90	265,8	53,1	-
$1 \times 10^{-4}$	10,6	$1,20 \times 10^{-4}$	0,84	398,7	33,8	33,3
$1 \times 10^{-3}$	11,8	$1,19 \times 10^{-4}$	0,83	671,5	31,1	60,4
$1 \times 10^{-2}$	15,2	$1,12 \times 10^{-4}$	0,83	897,2	30,5	70,4

Și în acest caz, capacitatea dublului strat de la interfața electrolit/metal, scade odată cu adăugarea triptofanului în mediul coroziv, fapt ce evidențiază adsorbția moleculelor de inhibitor pe suprafața oțelului și formarea unui film protector împotriva coroziunii. Totodată se observă o creștere semnificativă a rezistenței la polarizare a electrodului. Eficiența triptofanului este mai ridicată față de valorile obținute în cazul histidinei și este datorată volumului mai mare al moleculei de triptofan, precum și a prezenței inelului indolic din structura acestuia.

Pierderea de masă de probă după 240 h timp de testare în absența și în prezența triptofanului s-a calculat în  $\text{g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , valorile obținute fiind redată în tabelul 3.7.

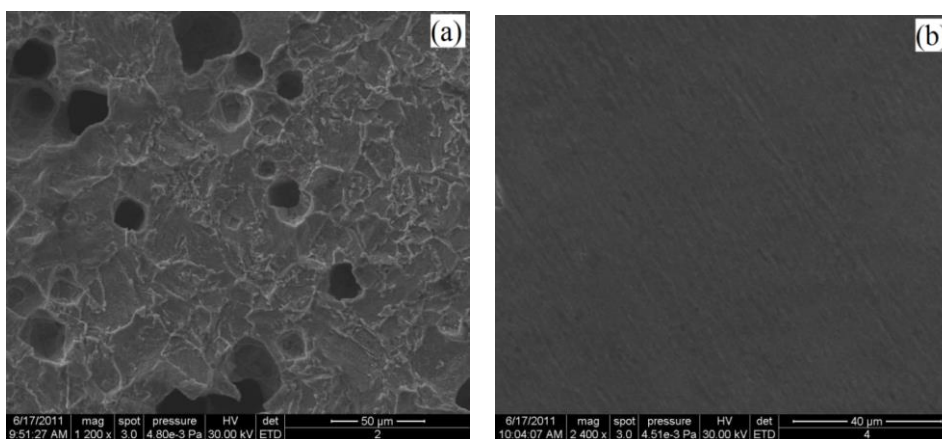
### 3.1. Efectul aminoacizilor asupra coroziunii oțelurilor carbon 65 !

Tabel 3.7. Pierderea de masă și eficiența inhibitoare a triptofanului pentru coroziunea oțelului carbon în 0,5 M CH<sub>3</sub>COOH/0,25 M CH<sub>3</sub>COONa

Inh. conc. [mol L <sup>-1</sup> ]	$\Delta m$ [mg]	$WL \times 10^2$ [g cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]	( $\theta$ )	IE [%]
-	112,5	8,89	-	-
1×10 <sup>-4</sup>	68,7	5,66	0,36	36,3
1×10 <sup>-3</sup>	38,6	3,05	0,65	65,7
1×10 <sup>-2</sup>	11,7	0,98	0,89	89,0

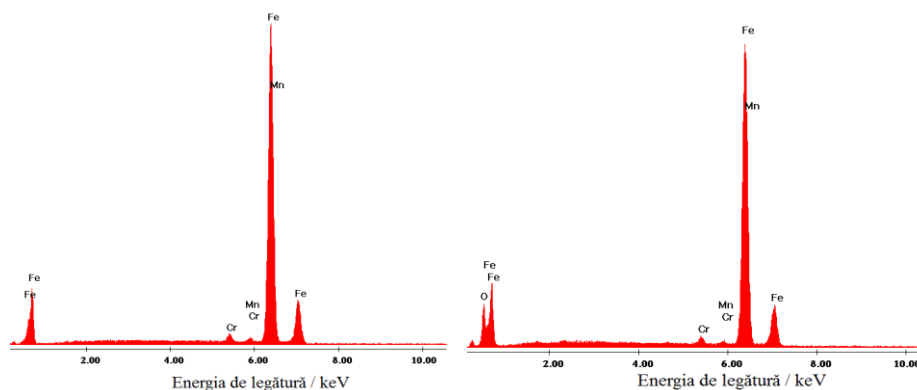
Datele de mai sus arată că, dacă concentrația aminoacidului crește, rata de corodare a oțelului scade, indicând faptul că triptofanul diminuează procesul de corodare a oțelului, ajungându-se la o valoare apreciabilă a eficienței inhibitoare pentru o concentrație relativ redusă de inhibitor [76].

După aplicarea metodei de studiu, probele de oțel au fost supuse microscopiei electronice de baleiaj și analizei elementale cu dispersie de raze X, imaginile și spectrele obținute fiind redată în Fig. 3.10. și 3.11.



**Fig. 3.10.** Imagini SEM ale probei de oțel carbon (a) în soluția de bază și (b) în soluția cu 10<sup>-2</sup> M concentrație de triptofan

În urma testării probei de oțel în soluție de ,5 M CH<sub>3</sub>COOH/0,25 M CH<sub>3</sub>COONa timp de 10 zile, pe suprafața electrodului s-au format o serie de cavități de diferite dimensiuni și adâncimi care sunt distribuite uniform pe probă.



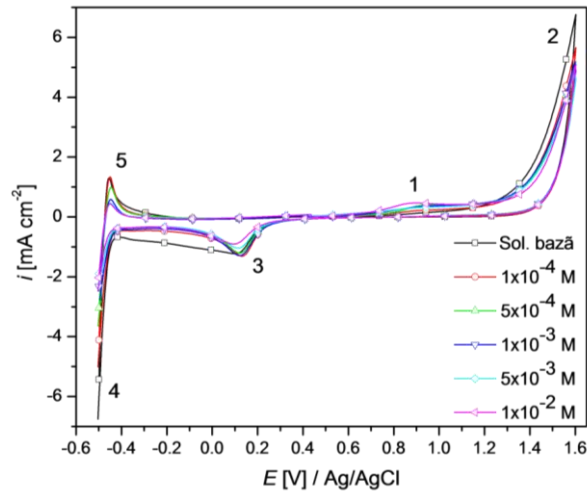
**Fig. 3.11.** Spectre EDAX obținute pentru probele de oțel în mediu coroziv fără și cu adaos de  $10^{-2}$  mol  $L^{-1}$  cantitate de triptofan

Pentru proba de oțel testată în soluția inhibată, pe electrod nu sunt proeminente semnele de coroziune, relevând faptul că aminoacidul a protejat proba împotriva degradării prin formarea unui film protector compus din moleculele de triptofan.

Tabel 3.8. Procentul atomic al elementelor rezultat din dispersia de raze X

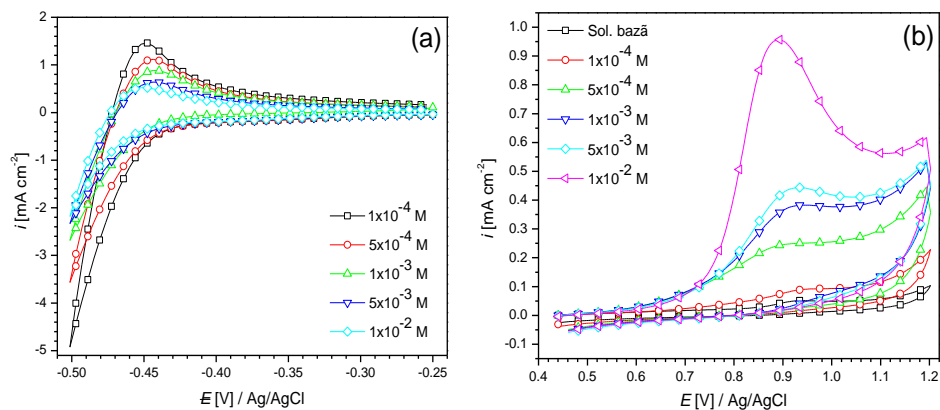
Soluție	Fe	Mn	Cr	O
Bază	97,59	1,08	1,33	-
$10^{-2}$ M triptofan	70,13	0,72	1,06	28,09

În vederea obținerii de informații cu privire la rezistența la oxidare/reducere a triptofanului precum și modul în care influențează procesul catodic și/sau anodic, testele voltametrice au fost efectuate mai întâi pe electrod de Pt, după care pe electrod de oțel carbon, ținând cont de faptul că, pe Pt domeniul de potențial pentru trasarea voltamogramelor este mai larg, în special pentru zona anodică. Fig. 3.12 ilustrează voltamogramele ciclice trasate pe Pt în soluție de 0,5 M  $CH_3COOH/0,25$  M  $CH_3COONa$  cu și fără adaos de triptofan.



**Fig. 3.12.** Voltamograme ciclice trasate pe Pt în 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0,25$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  cu diferite adaosuri de triptofan, viteza de scanare  $50 \text{ mV s}^{-1}$

Pe curba de bază, înregistrată în absența aminoacidului, sunt prezente picurile caracteristice unei voltamograme trasate în mediu acid. Se distinge zona (2) și (4) corespunzătoare proceselor de degajare a oxigenului respectiv a hidrogenului. Picurile (1) și (3) mai puțin evidente datorită sensibilității reduse pe axa curentului, asociate cu formarea și reducerea stratului superficial de oxizi pe suprafața electrodului, sunt observate. Picul catodic (5) corespunde oxidării hidrogenului adsorbit pe Pt.



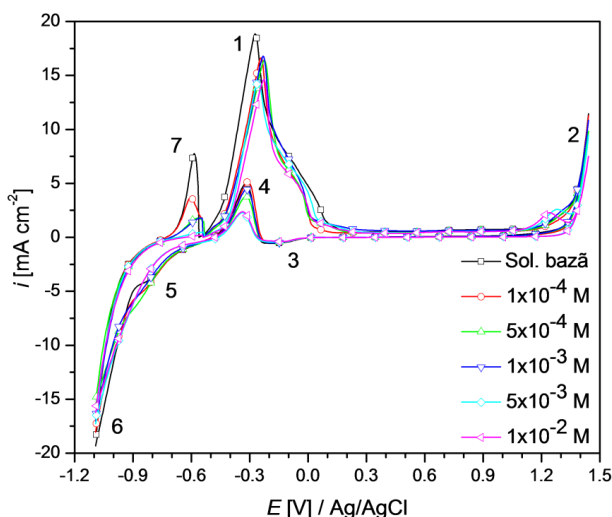
**Fig. 3.13.** Domeniu catodic (a) și anodic (b) trasate pe Pt în 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0,25$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  cu diferite adaosuri de triptofan, viteza de scanare  $50 \text{ mV s}^{-1}$

Adăugarea triptofanului în soluția de electrolit, conduce la apariția unui curent de oxidare mai evident ce poate fi atribuit unui proces de oxidare a triptofanului la un potențial de aproximativ  $+0,9 \text{ V}/(\text{Ag}/\text{AgCl})$ . În vederea identificării modului în care triptofanul influențează procesele de electrod, voltamograme ciclice au fost trasate separat la o sensibilitate mărită, în domeniul catodic cât și pentru cel anodic, așa cum reiese din Fig. 3.13a-b. Conform acestora, pentru domeniul catodic,

prezența triptofanului reduce reacția de degajare a hidrogenului datorită adsorbției moleculelor de inhibitor, sau mai exact a moleculelor amfionice. Picul pronunțat din Fig. 3.13.b a căruia înălțime crește proporțional cu concentrația de aminoacid, poate fi atribuit unui proces de oxidare ireversibilă a acestuia. Din cele afirmate mai sus putem concluziona următoarele [76]:

- Triptofanul acționează ca inhibitor al procesului catodic de degajare a hidrogenului;
- Este posibil ca aminoacidul să sufere un proces de oxidare pe Pt, dar la polarizare anodică avansată, care nu are loc pe domeniul de potențial la care are loc procesul de coroziune.

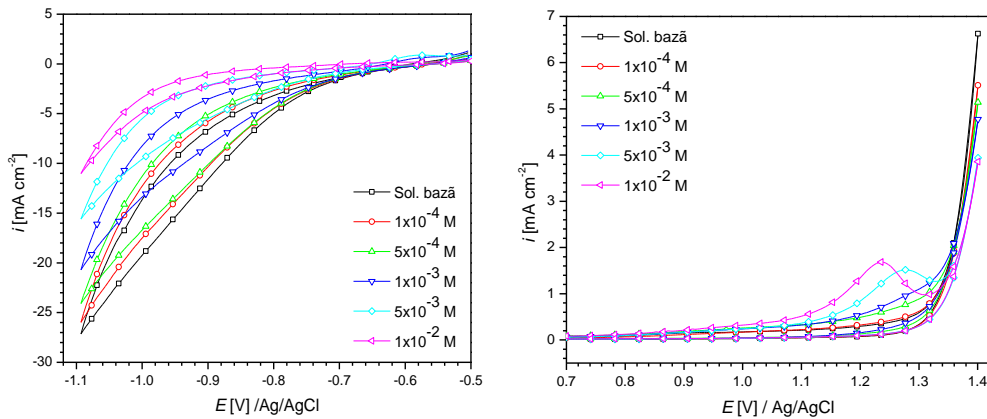
Voltamogramele ciclice înregistrate pe electrod de oțel carbon în aceeași soluție de electrolit, în absența și în prezența diferitelor adaosuri de triptofan sunt redată în Fig. 3.14.



**Fig. 3.14.** Voltamograme ciclice trasate pe oțel în 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0,25$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  cu diferite adaosuri de triptofan, viteza de scanare  $25 \text{ mV s}^{-1}$

În absența inhibitorului, plecând de la OCP în sens anodic, picul (1) de dizolvare a fierului este observat în jurul valorii de  $0,27 \text{ V}/(\text{Ag}/\text{AgCl})$ , după care se instalează starea de pasivare prin formarea unui strat de oxizi pe electrod. La un potențial de  $+1,5 \text{ V}/(\text{Ag}/\text{AgCl})$  are loc procesul de degajare a oxigenului (zona 2), după care se observă picul (3) atribuit reducerii stratului de oxid format anterior. Apoi, suprafața electrodului redevine activă, și dizolvarea fierului are loc din nou (picul 4) la un potențial de  $-0,32 \text{ V}/(\text{Ag}/\text{AgCl})$ . Zona de curent (5) pentru reducerea ionilor de fier la fier metalic este înregistrată doar la viteze mari de scanare, după baleierea în sens anodic, deoarece în acest caz ionii metalici nu au timp să difuzeze în masa soluției. Acest proces nu are loc sau nu este înregistrat la polarizarea catodică liniară deoarece nu sunt ioni metalici la interfața electrolit/metal. În continuare are loc reacția de degajare a hidrogenului (zona 6), după care apare picul (7) atribuit oxidării hidrogenului adsorbit. În prezența triptofanului starea de pasivare se desfășoară mai ușor, curentul critic de pasivare fiind mai redus. La o valoare a potențialului de  $+1,25 \text{ V}/(\text{Ag}/\text{AgCl})$  la concentrații mai ridicate ale inhibitorului, se observă apariția picului (7) atribuit oxidării aminoacidului. Pentru mai multe informații privind efectele prezenței triptofanului asupra coroziunii

oțelului, au fost înregistrate separat, pe un domeniu de potențial mai restrans, voltamograme ciclice, precum se observă în Fig. 3.15.a-b.

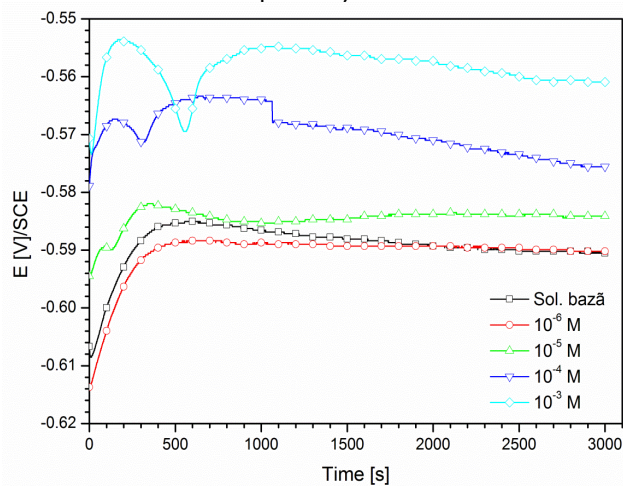


**Fig. 3.15.** Domeniu catodic (a) și anodic (b) trasate pe oțel în 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0,25$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  cu diferite adaosuri de triptofan

În domeniul catodic, se observă că prezența triptofanului reduce procesul de degajare a hidrogenului, efectul fiind mai semnificativ odată cu creșterea cantității de aminoacid adăugată. Putem spune că triptofanul are efect mai pronunțat asupra procesului catodic de degajare a hidrogenului decât asupra celui anodic de dizolvare a metalului.

### 3.1.3. Influența cisteinei

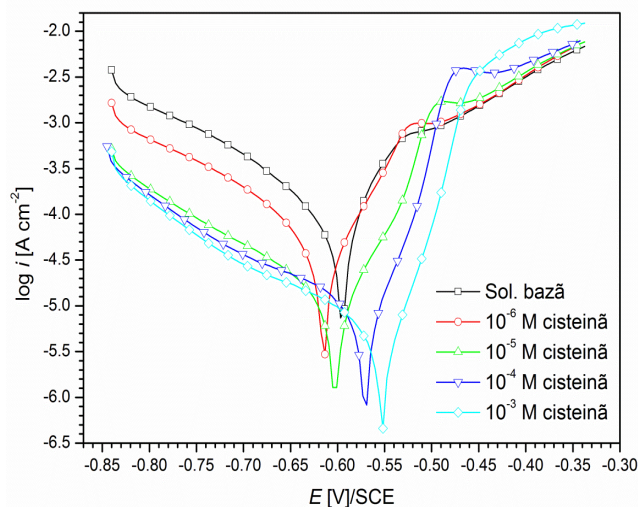
Modificarea potențialului de coroziune pentru electrodul de oțel carbon 4 în soluția de 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0,25$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (Fig. 3.16) a fost urmărită timp de 50 minute în vederea determinării efectului prezenței aminoacidului în mediul agresiv.



**Fig. 3.16.** Evoluția  $E_{\text{cor}}$  pentru proba de oțel în 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0,25$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  cu diverse adaosuri de cisteină, la 25°C

Se observă, pe curba de bază, o ușoară deplasare a potențialului de coroziune spre valori mai pozitive, după care evoluția acestuia este practic constantă. La adaosul de cisteină, deplasarea spre valori mai pozitive este cu atât mai evidentă cu creșterea cantității de aminoacid adăugată. Acest fenomen se poate atribui adsorbției moleculelor de inhibitor și/sau depunerii produșilor de coroziune pe suprafața electrodului [156].

Curbele de polarizare Tafel trasate pe oțel carbon (tabel 2.4) în soluția corozivă pe bază de acetat de sodiu acidifiată cu acid acetic atât în absența cât și în prezența cisteinei sunt redată în Fig. 3.17.



**Fig. 3.17.** Diagrame Tafel trasate pe oțel în 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0,25$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  cu diverse adaosuri de cisteină, viteza de scanare  $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $t = 25^\circ\text{C}$

Fitarea acestor diagrame a derivat în obținerea următorilor parametri electrochimici asociați procesului de coroziune a oțelului în mediul folosit conform tabelului 3.9. Se observă că, la adaosul de cisteină în mediul coroziv, curbele de polarizare sunt deplasate spre valori mai mici ale densității de curent la coroziune, prin reducerea atât a pantei catodice cât și a pantei anodice, iar potențialul de coroziune nu suferă modificări majore. Inhibarea procesului catodic are loc datorită adsorbției de molecule protonate pe siturile catodice, iar blocarea siturilor anodice are loc prin probabil prin formarea de legături coordinative prin intermediul atomului de sulf din gruparea  $-\text{SH}$ . La concentrații mai ridicate ale cisteinei, efectul asupra procesului catodic devine aproape constant. Paralelismul pantelor Tafel indică o acțiune a cisteinei asupra procesului de coroziune a fierului datorată fenomenului de adsorbție.

Tabel 3.9. Parametrii asociați coroziunii oțelului în 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0,25$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  cu și fără adaos de cisteină determinați din curbele de polarizare

Inh. [M]	$i_{\text{corr}}$ [ $\mu\text{A cm}^{-2}$ ]	$-E_{\text{corr}}$ [mV]	$-b_c$ [mV $\text{dec}^{-1}$ ]	$b_a$ [mV $\text{dec}^{-1}$ ]	$R_p$ [ $\Omega$ ]	$v_{\text{cor}}$ [mm $\text{an}^{-1}$ ]	IE [%]	$\theta$
–	88,1	595	155	64	50,7	1,03	–	–
$10^{-6}$	48,0	615	159	70	115,0	0,56	45,5	0,46

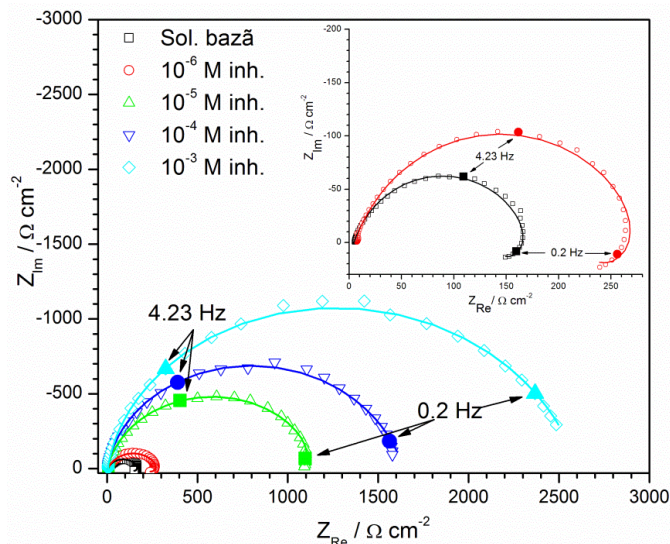


### 3.1. Efectul aminoacizilor asupra coroziunii oțelurilor carbon 71 !

$10^{-5}$	11,1	604	160	60	374,0	0,13	87,4	0,87
$10^{-4}$	07,5	571	181	40	421,0	0,08	91,5	0,92
$10^{-3}$	04,2	557	173	40	694,0	0,05	0,95	

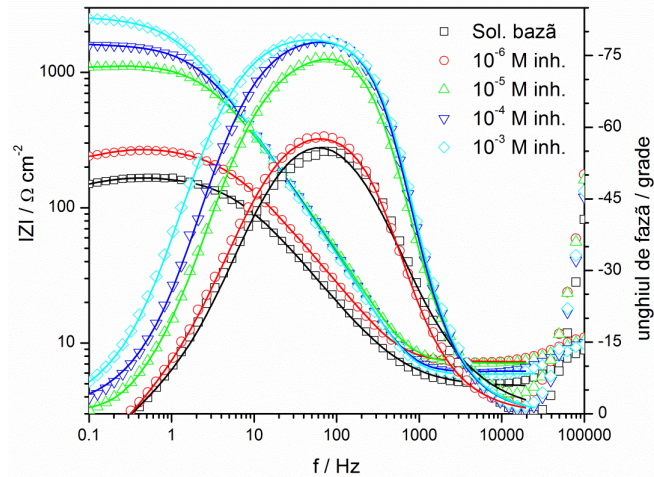
Se observă că la o concentrație foarte mică de inhibitor, panta catodică este ușor deplasată spre valori mai reduse, față de cea anodică care rămâne neafectată, după care, la mărirea cantității de cisteină adăugată, ramura catodică este în continuare deplasată spre valori mai reduse ale densității de curent la coroziune, dar în schimb, este diminuată și cea anodică. În consecință, putem spune că cisteină acționează ca inhibitor de coroziune mixt, reducând densitatea de curent la coroziune prin diminuarea celor două procese aferente coroziunii: degajarea hidrogenului și dizolvarea fierului. La început acționează predominant asupra procesului catodic, după care, reduce preferențial procesul anodic, dar global, nu modifică mecanismul întregului proces de coroziune.

Similar experimentelor anterioare de spectroscopie de impedanță electrochimică, s-au înregistrat spectrele Nyquist și Bode pentru coroziunea oțelului carbon în prezența cisteinei (Fig. 3.18 și 3.19).



**Fig. 3.18.** Diagrame Nyquist obținute pe oțel în 0,5 M CH<sub>3</sub>COOH/0,25 M CH<sub>3</sub>COONa cu diverse adaosuri de cisteină, t = 25°C

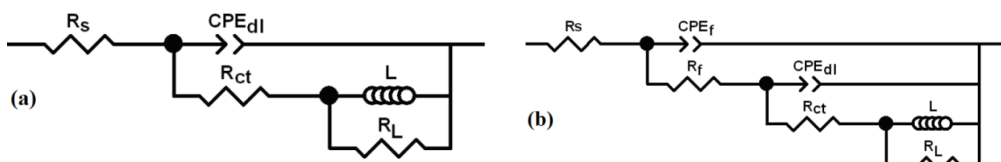
Diagramele Nyquist prezintă la frecvențe ridicate și intermediare un semicerc ușor aplatizat de la forma ideală, care corespunde unui proces de transfer de sarcină, urmat de o buclă inductivă la frecvențe joase caracteristică procesului de relaxare a speciilor adsorbite de sau de inhibitor [167] sau poate fi atribuit totodată și redizolvării stratului pasivator [168].



**Fig. 3.19.** Spectre Bode obținute pe oțel în 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0,25$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  cu diverse adaosuri de cisteină,  $t = 25^\circ\text{C}$

Din diagramele Bode se observă că valoarea unghiului de fază este deplasată spre valori mai negative, indicând un comportament mai capacitiv în prezența cisteinei. Totodată, forma unghiului de fază este mai largă, în prezența cisteinei, față de soluția de bază, indicând prezența unei a doua constante de timp în circuitul echivalent.

Folosind circuitele electrice echivalente din Fig. 3.20, aceste măsurători au fost fitate în vederea determinării capacității dublului strat și rezistenței la transfer din care s-a calculat eficiența de inhibare a aminoacidului, date prezentate în tabelul 3.10.



**Fig. 3.20.** Circuitul electric echivalent (a) soluția de bază, (b) soluția cu diferite concentrații de cisteină

De menționat faptul că, pentru concentrații de aminoacid de la  $10^{-5}$  –  $10^{-4}$  M, din circuitul echivalent efectul inductiv dispare și rezistența acestuia. La adaosul de cisteină în soluția corozivă, diametrul semicercului crește semnificativ odată cu creșterea concentrației de aminoacid adăugată, rezistența la polarizare fiind la rândul ei mai mare, indicând o mai bună comportare la coroziune a metalului.

**Tabel 3.10.** Parametrii EIS determinați din spectrele de impedanță pentru coroziunea oțelului în 0,5 M CH<sub>3</sub>COOH/0,25 M CH<sub>3</sub>COONa cu diverse adaosuri de cisteină

Inh. [M]	$R_{ct}$ [ $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]	$T_{dl}$ [F cm <sup>-2</sup> s <sup>n-1</sup> ]	$n_{dl}$	$C_{dl}$ [ $\mu$ F cm <sup>-2</sup> ]	$R_f$ [ $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]	$T_f$ [F cm <sup>-2</sup> s <sup>n-1</sup> ]	$n_f$	$C_f$ [ $\mu$ F cm <sup>-2</sup> ]	$L$ [H cm <sup>2</sup> ]	$R_L$ [ $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]	$\chi^2 \times 10^4$	$IE$ [%]
-	133,1	$2,99 \times 10^{-4}$	0,80	134	-	-	-	-	40,4	37,4	38,4	-
10 <sup>-6</sup>	183,0	$2,63 \times 10^{-4}$	0,70	18,0	35,0	$4,67 \times 10^{-5}$	1	46,7	56,8	63,7	8,4	38,5
10 <sup>-5</sup>	883,3	$5,85 \times 10^{-4}$	0,80	8,4	63,4	$2,82 \times 10^{-5}$	1	28,2	-	-	8,6	85,8
10 <sup>-4</sup>	1532	$5,92 \times 10^{-4}$	0,76	4,9	90,2	$1,89 \times 10^{-5}$	1	18,9	-	-	6,7	91,7
10 <sup>-3</sup>	2525	$5,94 \times 10^{-5}$	0,76	4,8	105,0	$1,80 \times 10^{-5}$	1	18,0	-	-	6,4	95,0

Din tabelul de mai sus, se observă că, la adăugarea cisteinei în mediul coroziv, are loc o scădere a capacității dublului strat de la interfața metal/soluție de electrolit, fapt ce relevă un fenomen de adsorbție al moleculelor de inhibitor pe suprafața metalului formând un film protector. Acest lucru este susținut și de apariția unei noi constante de timp în circuitul echivalent atribuită formării acestuia. Mai mult, se poate distinge și o creștere a rezistenței la polarizare a electrodului, proporțională cu cantitatea de cisteină adăugată. În consecință, și măsurătorile de impedanță indică o reducere a procesului de degradare a oțelului în prezența cisteinei în mediul coroziv utilizat.

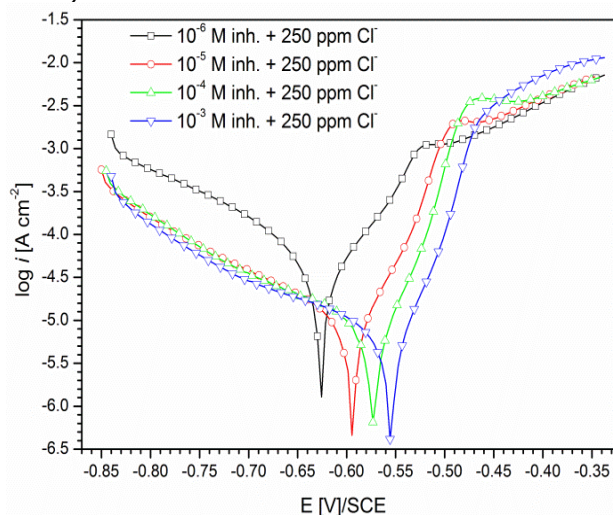
Pierderea de masă a probelor de oțel carbon în soluția corozivă, în absența și în prezența diferitelor concentrații de cisteină a fost determinată după 5 zile timp de testare, iar datele obținute sunt redate în tabelul 3.11. Totodată, prin această metodă s-a determinat și *efectul prezenței clorurilor* (250 ppm Cl<sup>-</sup>) pentru cea mai ridicată cantitate de aminoacid.

**Tabel 3.11.** Pierderea de masă și eficiența inhibitoare a cisteinei

Inhib. conc. [M]	$W_L$ [mg cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ] × 10 <sup>2</sup>	$IE$ [%]	$\theta$
-	2,96	-	-
10 <sup>-6</sup>	1,51	49,0	0,49
10 <sup>-5</sup>	0,58	80,4	0,80
10 <sup>-4</sup>	0,41	86,1	0,86
10 <sup>-3</sup>	0,22	92,6	0,93
10 <sup>-3</sup> +250 ppm Cl <sup>-</sup>	0,30	90,0	0,90

Conform datelor obținute, se poate observa că, după 5 zile de testare, cisteina reduce procesul de dizolvare a oțelului prin formarea unei pelicule protectoare pe suprafața probei. Acest efect este mai pronunțat pentru concentrații mai ridicate de inhibitor, dar în prezența ionilor Cl<sup>-</sup> efectul de inhibare este mai redus. Scăderea în eficiența inhibitoare se poate atribui adsorbției concurențiale între moleculele de cisteină și ionii Cl<sup>-</sup>, ioni care pot bloca accesul moleculelor de aminoacid la suprafața electrodului.

De asemenea, *influența prezenței clorurilor* în soluția de electrolit, a fost studiată și prin polarizare liniară (Fig. 3.21) și spectroscopie de impedanță electrochimică (Fig. 3.22).



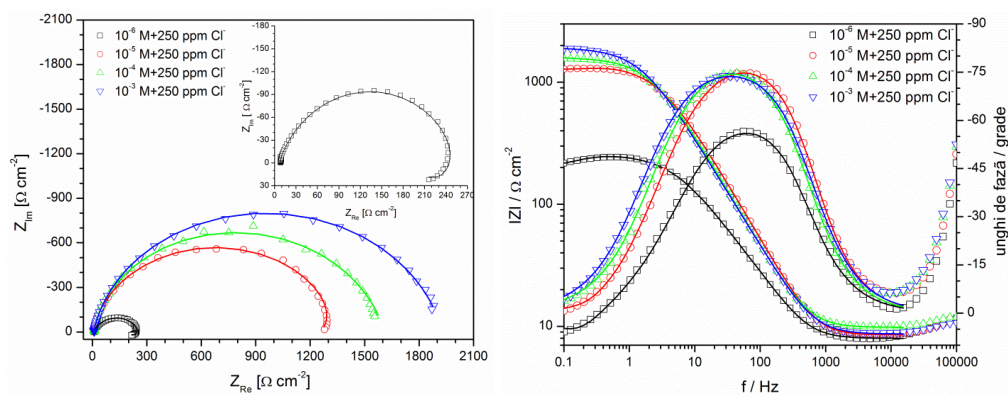
**Fig. 3.21.** Influența prezenței ionilor Cl<sup>-</sup> în soluția de electrolit cu conținut de cisteină determinată prin polarizare liniară

Tabel 3.12. Parametrii asociați coroziunii oțelului în 0,5 M CH<sub>3</sub>COOH/0,25 M CH<sub>3</sub>COONa pentru diferite concentrații de cisteină și ioni Cl<sup>-</sup> determinați din curbele Tafel

Inh.[M] +250 ppm Cl <sup>-</sup>	$i_{cor}$ [μA cm <sup>-2</sup> ]	$-E_{cor}$ [mV]	$-b_c$ [mV dec <sup>-1</sup> ]	$b_a$ [mV dec <sup>-1</sup> ]	$R_p$ [Ω]	$V_{cor}$ [mm an <sup>-1</sup> ]	$IE$ [%]	$\theta$
-	88,1	595	155	64	50,7	1,03	-	-
10 <sup>-6</sup>	43,2	626	151	94	134,0	0,51	51,0	0,51
10 <sup>-5</sup>	8,9	594	163	53	424,0	0,11	89,9	0,90
10 <sup>-4</sup>	7,2	572	178	40	453,0	0,08	91,8	0,92
10 <sup>-3</sup>	6,2	554	205	41	580,0	0,07	93,0	0,93

De notat faptul că, la adăugarea ionilor Cl<sup>-</sup> în soluția corozivă, eficiența aminoacidului crește până la o concentrație a acestuia de 10<sup>-4</sup> M, după care se diminuează. Îmbunătățirea eficienței poate fi atribuită adsorbției ionilor Cl<sup>-</sup> pe suprafața electrodului și crearea de noi centri activi pe care se adsorb moleculele protonate de inhibitor. După o anumită concentrație, ionii Cl<sup>-</sup> ocupă siturile active pe care s-ar adsorbi moleculele de cisteină, fapt ce conduce la o scădere a eficienței inhibitoare.

### 3.1. Efectul aminoacizilor asupra coroziunii oțelurilor carbon 75 !



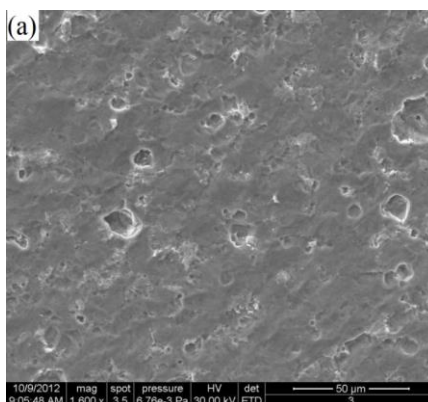
**Fig.3.22.** Diagrame Nyquist și Bode trastate pe oțel în 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0,25$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  pentru diferite concentrații de cisteină și ioni  $\text{Cl}^-$

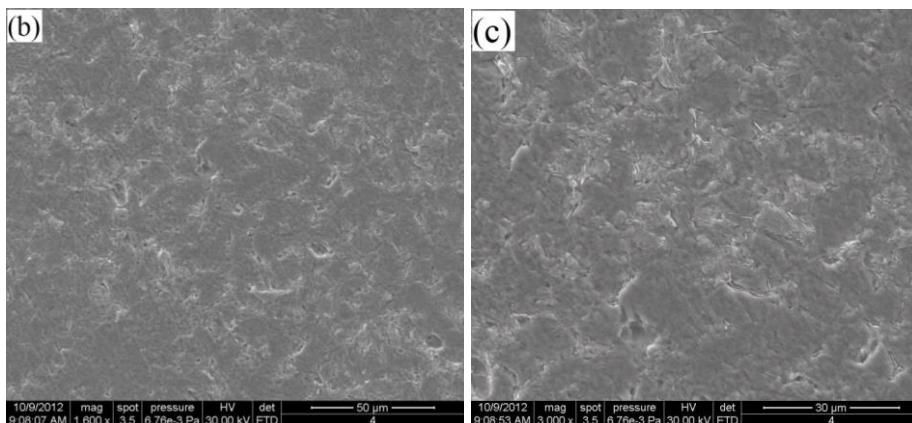
**Tabel 3.13.** Parametrii coroziunii oțelului în 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0,25$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  pentru diferite concentrații de cisteină și ioni  $\text{Cl}^-$  determinați din spectrele de impedanță

Inh. [M] +250 ppm $\text{Cl}^-$	$R_s$ [ $\Omega$ ]	$R_{ct}$ [ $\Omega$ $\text{cm}^2$ ]	$T_{dl}$ [ $\text{F cm}^{-2} \text{s}^{n-1}$ ]	$n_{dl}$	$C_{dl}$ [ $\mu\text{F cm}^{-2}$ ]	$L$ [ $\text{H cm}^2$ ]	$R_L$ [ $\Omega$ $\text{cm}^2$ ]	$\chi^2$ $\times 10^3$	$IE$ [%]
-	4,7	133,1	$2,99 \times 10^{-4}$	0,80	134	40,4	37,4	3,8	-
$10^{-6}$	7,6	190,1	$1,90 \times 10^{-4}$	0,84	53,7	63,4	55,2	8,4	30,0
$10^{-5}$	8,2	1290	$4,97 \times 10^{-5}$	0,93	27,6	-	-	2,7	89,7
$10^{-4}$	9,5	1548	$5,90 \times 10^{-5}$	0,92	30,8	-	-	2,1	91,4
$10^{-3}$	8,4	1877	$6,0 \times 10^{-5}$	0,91	32,0	-	-	1,7	93,0

Pentru fitarea spectrelor de impedanță s-a utilizat circuitul echivalent din Fig. 3.20 (a), fapt ce poate fi observat și din tabelul 3.13 din care lipsește constanta atribuită formării filmului protector. Aceași influență a prezenței ionilor  $\text{Cl}^-$  în soluția de electrolit s-a găsit și din măsurătorile de impedanță electrochimică.

După aplicarea metodei de pierdere de masă, probele de oțel corodate în soluția de bază respectiv în soluția cu concentrația cea mai ridicată de aminoacid în absența și prezența ionilor  $\text{Cl}^-$ , s-au studiat prin microscopie electronică de baleiaj.

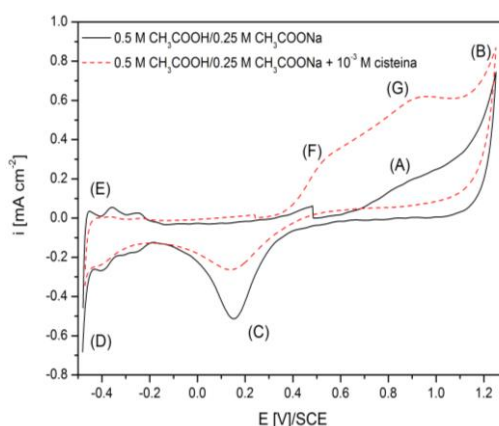




**Fig. 3.23.** Imagini SEM ale probei de oțel în (a) soluție de bază, (b) soluție inhibată cu  $10^{-3}$  M cisteină și (c) soluția inhibată și 250 ppm  $\text{Cl}^-$

Astfel, pentru soluția fără inhibitor, pe suprafața electrodului se disting cavități și semne ale coroziunii uniforme rezultate în urma atacului agresiv al mediului coroziv (Fig. 3.23a). Pentru soluția inhibată (Fig. 3.23b), pe suprafața metalului semnele de coroziune sunt relativ vizibile, dar nu sunt prezente cavități proeminente, ceea ce înseamnă că proba a fost protejată de moleculele de cisteină, care au fost adsorbite pe suprafața electrodului unde au format un film protector împotriva coroziunii. Și în cazul prezenței ionilor  $\text{Cl}^-$  se poate observa că proba a fost protejată atât de moleculele de cisteină, dar și de anionii prezenți prin adsorbția acestora pe suprafața probei și încărcarea negativă a acestora ducând la crearea de noi centri pentru adsorbția moleculelor protonate de aminoacid.

Comportarea electrochimică a cisteinei a fost studiată prin metoda voltametriei ciclice pe electrod de Pt, atât în soluția de bază cât și în soluția cu conținut de cisteină. Efectul prezenței  $\text{Cl}^-$  în mediul coroziv fără și cu adaos de cisteină, precum și influența numărului de cicluri asupra comportării electrochimice a aminoacidului a fost investigată folosindu-se aceeași tehnică.



**Fig. 3.24.** Voltamograme ciclice trasate pe Pt în soluția de bază și soluția inhibată, viteza de scanare  $100 \text{ mV s}^{-1}$



Pe curba de bază, pornind de la potențialul în circuit deschis, spre anod, se observă apariția picului (A) și picului (C) atribuite formării respectiv, reducerii stratului de oxizi pe suprafața electrodului de Pt. Mai apoi, se disting zonele (B) și (D) corespunzătoare proceselor de degajare a oxigenului și reducerea ionilor de hidrogen, după care se mai observă picul de oxidare a hidrogenului adsorbit pe Pt (E). Adăosul de cisteină în soluția de electrolit conduce la apariția picului (F) și a curentului limită (G), în jurul valorilor de 0,5 respectiv 0,9 V/SCE, zone ce pot fi atribuite oxidării ireversibile a aminoacidului.

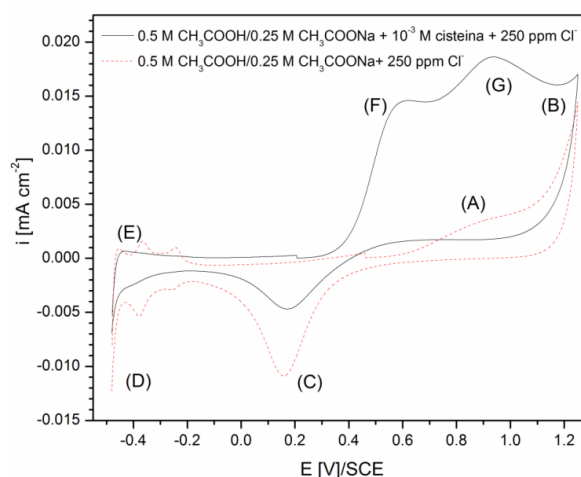


Fig. 3.25. Voltamograme ciclice trasate pe Pt în soluția de bază în prezența ionilor  $\text{Cl}^-$  și în prezența cisteinei, viteza de scanare  $100 \text{ mV s}^{-1}$

Pe curba de bază trasată în soluția de bază cu 250 ppm ioni  $\text{Cl}^-$  se pot observa aceleași picuri ca în cazul precedent, diferența majoră fiind faptul că toate procesele se desfășoară la o valoare a densității de curent mult mai mică. Aceași influență se poate observa și în cazul soluției care conține și cisteina, picurile de oxidare ale aminoacidului fiind vizibile la valori ale densității de curent de  $0,015 \text{ mA cm}^{-2}$ .

În continuare, s-a stabilit și influența numărului de scanări asupra stabilității aminoacidului în soluție tampon de acid acetic/acetat de sodiu pe electrod de Pt în soluția tampon de acid acetic/acetat de sodiu și în prezența ionilor  $\text{Cl}^-$ .

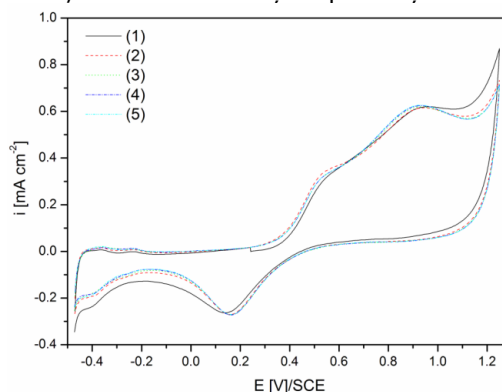
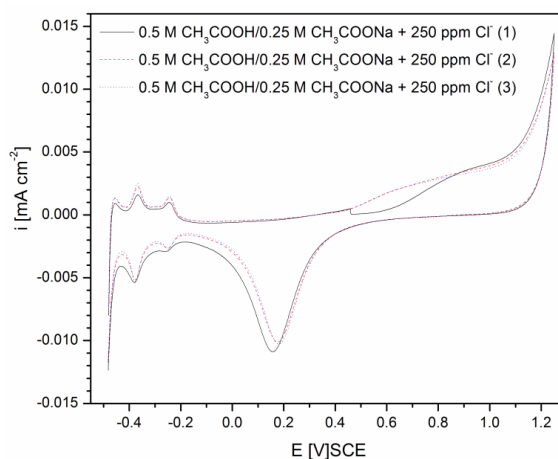


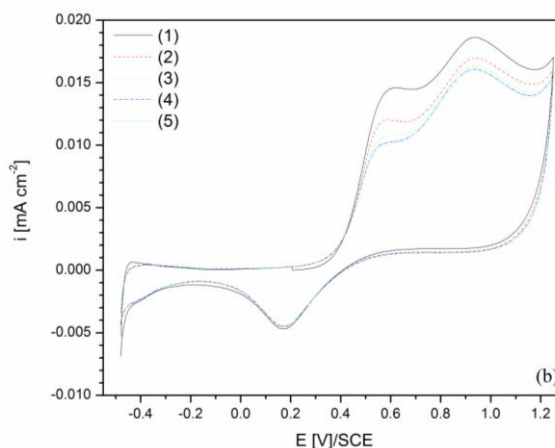
Fig. 3.26. Influența numărului de scanări asupra stabilității cisteinei în soluția de  $0,5 \text{ M CH}_3\text{COOH}/0,25 \text{ M CH}_3\text{COONa}$

Pe măsura creșterii numărului de scanări, se observă o ușoară reducere a proceselor anodic (de degajare a oxigenului) și catodic (reducerea ionilor de hidrogen), restul voltamogramei rămânând nemodificat, sugerând o stabilitate ridicată a cisteinei în mediul studiat.



**Fig. 3.27.** Influența numărului de cicluri asupra clorurilor în soluția de 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0,25$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$

Și în acest caz, numărul de scanări ale suprafeței electrodului de Pt nu influențează semnificativ apariția pde noi curenți limită și a altor modificări majore față de zonele caracteristice unei voltamograme ciclice trasate în mediu acid.



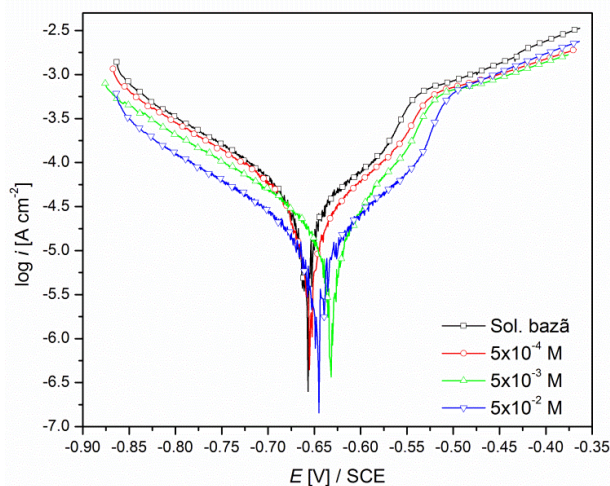
**Fig. 3.28.** Stabilității cisteinei în 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0,25$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  și în prezență de 250 ppm  $\text{Cl}^-$  la mai multe cicluri aplicate

Influența prezenței ionilor  $\text{Cl}^-$  în mediul de reacție, asupra stabilității cisteinei, prin scanări repetate, a fost de asemenea studiat. Se poate distinge că densitatea de curent a picurilor corespunzătoare oxidării aminoacidului devine din ce mai redusă cu creșterea numărului de scanări, după care ajunge la o valoare constantă începând cu ciclul 4.



### 3.1.4. Influența hidroxiprolinei

Pentru proba de oțel cu conținut redus de carbon, proba 2, comportarea la coroziune a acestuia în absența și în prezența hidroxiprolinei a fost investigată prin mai multe tehnici, dintre care, metoda polarizării liniare, curbele Tafel obținute în acest caz, fiind redată în Fig. 3.29.



**Fig. 3.29.** Diagrame de polarizare Tafel trasate pe oțel în 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0,25$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  în absența/prezența hidroxiprolinei, viteza de scanare  $0,166 \text{ mV s}^{-1}$

Fitarea datelor s-a realizat cu softul PowerCorr, iar datele obținute sunt prezentate în tabelul 3.13. Conform acestuia, la adaosul de aminoacid are loc o diminuare a gradului de dizolvare a fierului în mediul studiat. Acest efect este mai amplu, cu cât cantitatea de compus este mai ridicată, deoarece, prin mărirea cantității de inhibitor adăugată, crește numărul de molecule din vecinătatea electrodului și implicit crește numărul de centri active ai metalului ocupați de inhibitor.

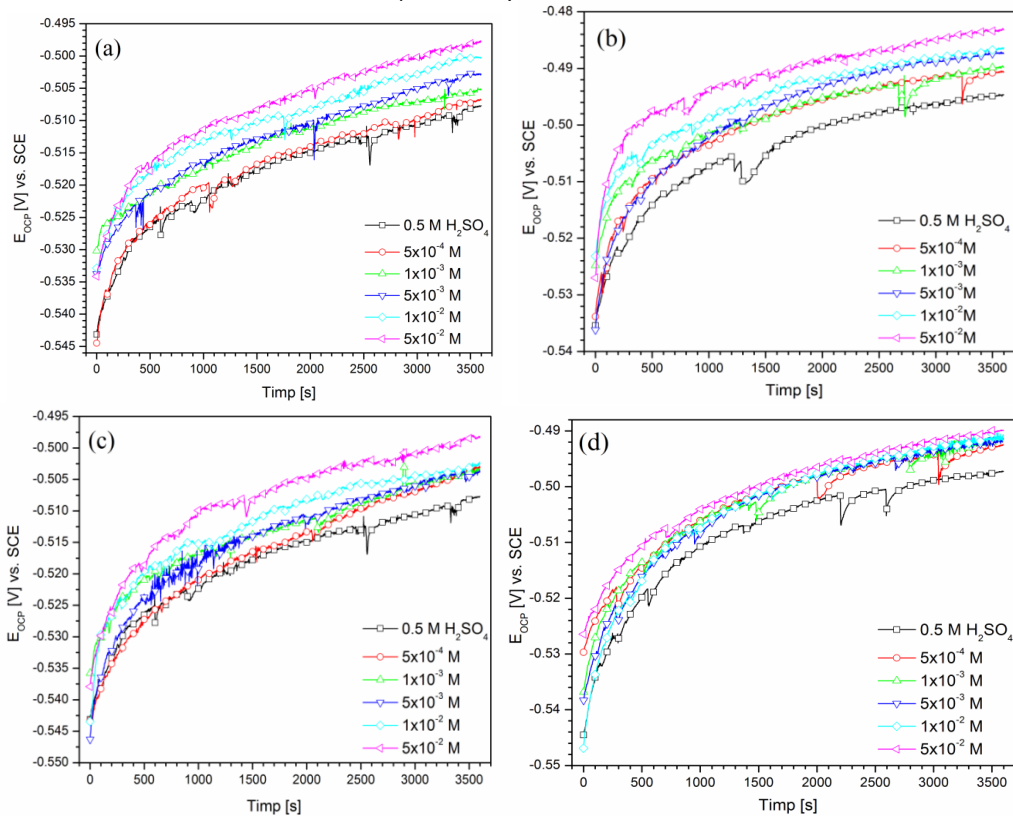
**Tabel 3.13.** Parametrii asociați coroziunii oțelului în 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0,25$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  în absența/prezența hidroxiprolinei determinați din curbele de polarizare

Inh. conc. [M]	$-E_{\text{cor}}$ [mV]	$i_{\text{cor}}$ [ $\mu\text{A cm}^{-2}$ ]	$-b_c$ [mV dec $^{-1}$ ]	$b_a$ [mV dec $^{-1}$ ]	$v_{\text{cor}}$ [mm an $^{-1}$ ]	IE [%]	$\theta$
-	658,2	83,1	152,0	130,0	0,91	-	-
$5 \times 10^{-4}$	654,1	49,4	149,0	106,0	0,51	40,6	0,41
$5 \times 10^{-3}$	638,5	27,2	134,4	82,5	0,36	67,3	0,67
$5 \times 10^{-2}$	645,6	12,7	118,0	81,6	0,15	84,7	0,85

Valorile pantelor Tafel rezultate, indică a acțiune mixtă a aminoacidului atât asupra procesului catodic de degajare a hidrogenului cât și reducerea procesului anodic de dizolvare a metalului, fapt susținut și de paralelismul curbelor de polarizare din Fig 3.28. Totodată, se observă o comportare mult mai bună a acestui tip de oțel în mediul coroziv față de celelalte probe studiate, evidențiat de valoarea mai redusă a densității de curent la coroziune.

### 3.2. Efectul aminoacizilor asupra coroziunii oțelurilor carbon în soluție de $H_2SO_4$

Efectul fenilalaninei, prolinei și hidroxiprolinei asupra procesului de coroziune a metalelor s-a studiat pe două probe de oțel și anume proba 1 și 2, a căror compoziție elementală este redată în capitolul 2. Metodele de studiu aplicate sunt: cronopotențiometrie, pierdere de masă, polarizare liniară, spectroscopie de impedanță electrochimică, difracție de raze X, microscopie electronica de baleiaj și voltametrie ciclică, fiecare dintre acestea fiind prezentate succint în cele ce urmează. Metoda cronopotențiometrică a fost aplicată timp de 3600 s în vederea stabilirii modificării potențialului de coroziune în timp, atât pentru oțel carbon cât și pentru oțelul cu conținut redus de carbon. Figurile 3.30 (a-d) redau evoluția potențialului de echilibru pentru probele de oțel în 0,5 M  $H_2SO_4$  în absența și cu diferite adaosuri de fenilalanină și hidroxiprolină.

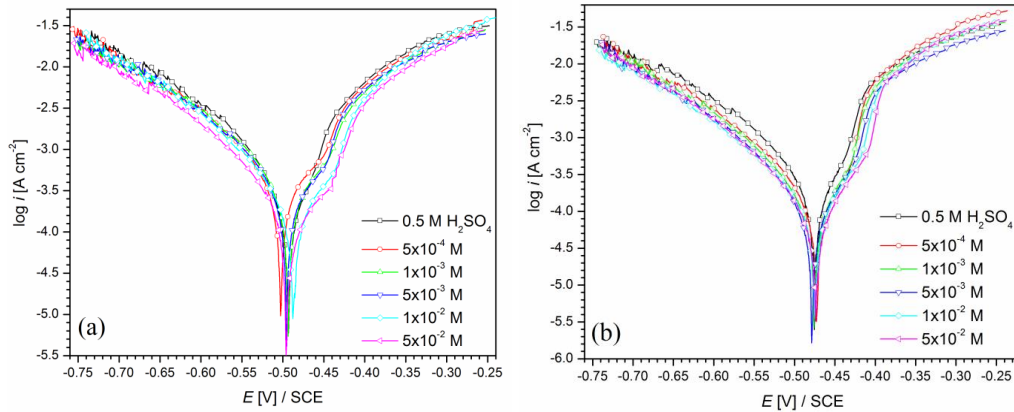


**Fig. 3.30.** Evoluția potențialului de echilibru al electrodului de oțel carbon (a) și oțel cu conținut redus de carbon (b) în 0,5 M  $H_2SO_4$  cu diferite adaosuri de fenilalanină, respectiv (c) și (d) cu diferite adaosuri de hidroxiprolină

Conform graficelor obținute, putem afirma că după 1 h, timp de staționare a electrodului în mediul coroziv, sistemul a atins o stare de cvasi-staționare, stare suficientă pentru începerea polarizării liniare. Pentru ambele probe de oțel, evoluția  $E_{OCP}$  se deplasează spre valori mai pozitive față de potențialul electrodului de

referință. În același mod evoluează și în prezența inhibitorilor, cu mențiunea că, în acest caz deplasarea este mai lentă, sugerând un proces de acoperire a electrodului cu produși de coroziune sau de moleculele de inhibitor.

Metoda polarizării a fost aplicată după instalarea stării de staționare sau cvasi-staționare, deplasând potențialul din zona catodică spre cea anodică cu o viteză de  $0,166 \text{ mV s}^{-1}$ , curbele rezultate fiind redată în Fig. 3.31.



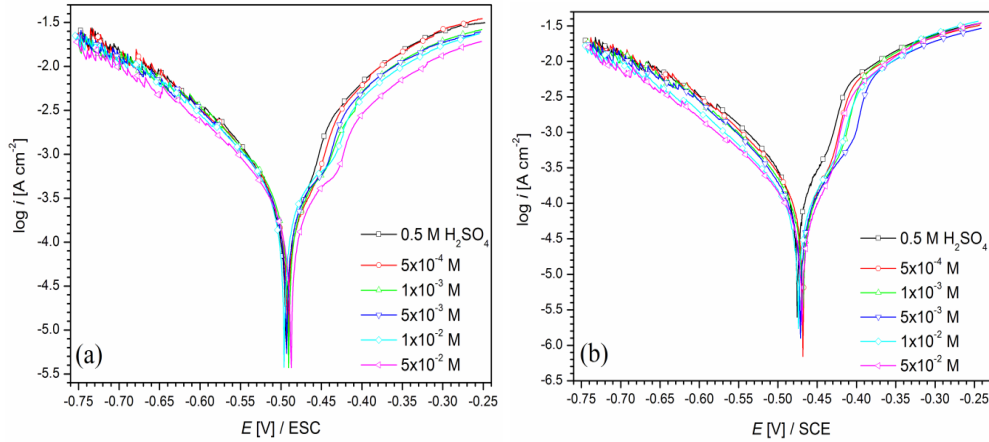
**Fig. 3.31.** Curbe de polarizare liniară trasate pe oțel carbon (a) și oțel cu conținut redus de carbon (b) în  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  cu diferite adaosuri de fenilalanină, la  $25^\circ\text{C}$

**Tabel 3.15.** Parametrii asociați procesului de coroziune a oțelului carbon în  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  în absența/prezența fenilalaninei determinați din măsurători de polarizare liniară

Inh. conc. [M]	$-E_{cor}$ [mV]	$-b_c$ [mV/dec]	$b_a$ [mV/dec]	$i_{cor}$ [ $\mu\text{A cm}^{-2}$ ]	$v_{cor}$ [ $\text{mm an}^{-1}$ ]	$IE$ [%]
-	493,3	121,0	85,0	882,2	7,33	-
$5 \times 10^{-4}$	494,1	109,4	84,0	635,6	5,28	27,9
$1 \times 10^{-3}$	490,2	101,5	83,4	490,2	4,11	44,4
$5 \times 10^{-3}$	490,5	91,3	82,1	358,7	3,23	59,3
$1 \times 10^{-2}$	488,3	89,3	79,8	301,4	2,64	65,8
$5 \times 10^{-2}$	492,5	80,5	78,8	221,0	2,03	74,9

**Tabel 3.16.** Parametrii asociați coroziunii oțelului cu conținut redus de carbon în  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  în absența/prezența fenilalaninei determinați din măsurători de polarizare liniară

Inh. conc. [M]	$-E_{cor}$ [mV]	$-b_c$ [mV/dec]	$b_a$ [mV/dec]	$i_{cor}$ [ $\mu\text{A cm}^{-2}$ ]	$v_{cor}$ [ $\text{mm an}^{-1}$ ]	$IE$ [%]
-	474,4	120,7	66,7	456,8	3,82	-
$5 \times 10^{-4}$	473,5	112,3	65,1	315,3	2,66	31
$1 \times 10^{-3}$	475,4	103,4	63,3	249,5	2,18	45,4
$5 \times 10^{-3}$	476,2	92,8	61,9	179,6	1,53	60,7
$1 \times 10^{-2}$	472,2	89,2	58,6	135,8	1,13	70,3
$5 \times 10^{-2}$	471,4	87,7	54,7	97,8	0,91	78,6



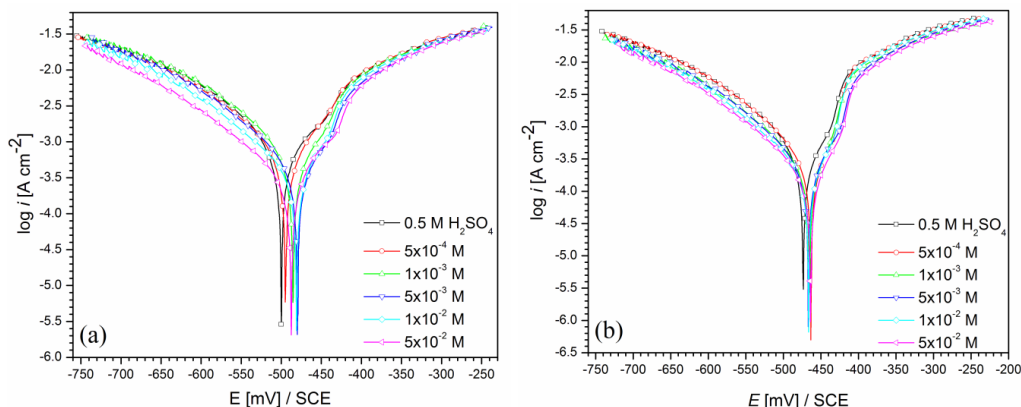
**Fig. 3.32.** Curbe de polarizare liniară trasate pe oțel carbon (a) și oțel cu conținut redus de carbon (b) în 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> cu diferite adaosuri de hidroxiprolină, la 25°C

**Tabel 3.17.** Parametrii asociați procesului de coroziune al oțelului carbon în 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> în absența/prezența hidroxiprolinei determinați din măsurători de polarizare liniară

Inh. conc. [M]	$-E_{cor}$ [mV]	$-b_c$ [mV/dec]	$b_a$ [mV/dec]	$i_{cor}$ [ $\mu\text{A cm}^{-2}$ ]	$v_{cor}$ [mm an <sup>-1</sup> ]	IE [%]
-	493,3	121	85	882,2	7,33	-
$5 \times 10^{-4}$	491,2	111,5	84,6	689,4	5,58	21,85
$1 \times 10^{-3}$	490,4	102,53	84,2	530,5	4,41	39,87
$5 \times 10^{-3}$	489,6	92,8	83,7	399,8	3,39	54,68
$1 \times 10^{-2}$	491,3	83,8	81,1	325,8	2,77	63,07
$5 \times 10^{-2}$	487,5	81,06	80,6	255,2	2,16	71,07

**Tabel 3.18.** Parametrii asociați coroziunii oțelului cu conținut redus de carbon în 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> în absența/prezența hidroxiprolinei determinați din măsurători de polarizare liniară

Inh. conc. [M]	$-E_{corr}$ [mV]	$-b_c$ [mV/dec]	$b_a$ [mV/dec]	$i_{cor}$ [ $\mu\text{A cm}^{-2}$ ]	$v_{cor}$ mm an <sup>-1</sup>	IE [%]
-	476,4	120,9	68,7	424,8	3,82	-
$5 \times 10^{-4}$	468,1	109,0	66,4	320,7	2,78	24,5
$1 \times 10^{-3}$	468,8	107,6	64,5	254,0	2,31	40,2
$5 \times 10^{-3}$	468,0	101,3	62,6	179,3	1,68	57,8
$1 \times 10^{-2}$	470,4	96,8	55,2	135,5	1,24	68,1
$5 \times 10^{-2}$	469,2	89,4	55,6	120,1	1,04	73,7



**Fig. 3.33.** Curbe de polarizare liniară trasate pe oțel carbon (a) și oțel cu conținut redus de carbon (b) în 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> cu diferite adaosuri de prolină, la 25°C

**Tabel 3.19.** Parametrii asociați procesului de coroziune al oțelului carbon în 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> în absența/prezența prolinei determinați din măsurători de polarizare liniară

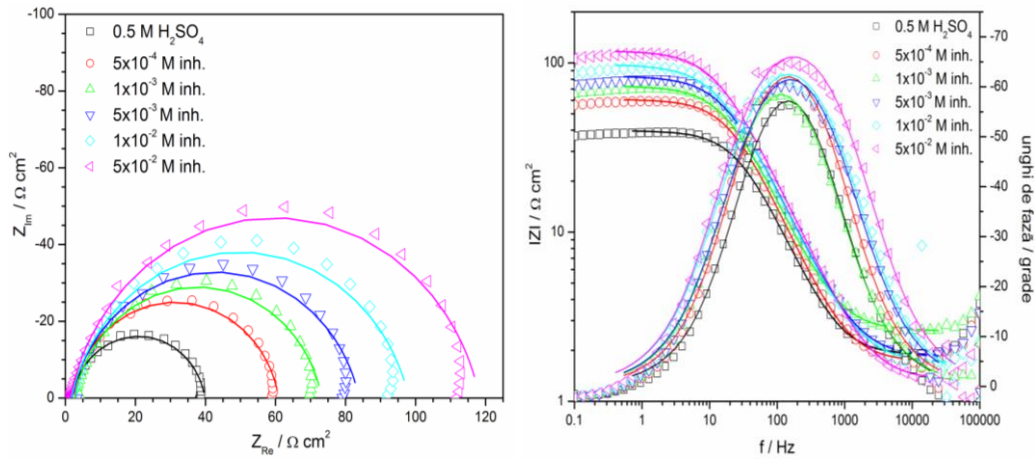
Inh. conc. [M]	$-E_{cor}$ [mV]	$-b_c$ [mV/dec]	$b_a$ [mV/dec]	$i_{cor}$ [ $\mu\text{A cm}^{-2}$ ]	$IE$ [%]
-	499,9	121,5	110,7	966,7	-
$5 \times 10^{-4}$	494,8	113,5	88,63	802,3	17,0
$1 \times 10^{-3}$	485,2	102,5	75,72	608,8	37,02
$5 \times 10^{-3}$	479,7	106,6	71,69	468,8	51,5
$1 \times 10^{-2}$	481	111,9	69,85	369,6	61,76
$5 \times 10^{-2}$	486,5	111,3	65,6	297,5	69,22

**Tabel 3.20.** Parametrii asociați coroziunii oțelului cu conținut redus de carbon în 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> în absența/prezența prolinei determinați din măsurători de polarizare liniară

Inh. conc. [M]	$-E_{cor}$ [mV]	$-b_c$ [mV/dec]	$b_a$ [mV/dec]	$i_{cor}$ [ $\mu\text{A cm}^{-2}$ ]	$IE$ [%]
-	473,6	117,4	74,43	464,5	-
$5 \times 10^{-4}$	466,5	117,2	67,26	374,7	19,3
$1 \times 10^{-3}$	465,1	114,5	59,97	286,5	38,3
$5 \times 10^{-3}$	466,9	95,05	53,48	221,9	52,2
$1 \times 10^{-2}$	466,5	89,68	45,7	168,7	63,6
$5 \times 10^{-2}$	464,0	84,06	42,72	127,9	72,5

Pentru ambele probe de oțel, pentru cei trei aminoacizi investigați, viteza de degradare a acestora în prezența inhibitorilor este redusă, metalul fiind protejat. Cu cât concentrația de inhibitor adăugată este mai mare, cu atât efectul de inhibare este mai ridicat, acesta crescând în ordinea prolină, hidroxiprolină, fenilalanină. Pentru aminoacizii studiați, din curbele prezentate, rezultă o acțiune mixtă a acestora asupra coroziunii oțelurilor, prin reducerea simultană atât a pantei Tafel catodice cât și a celei anodice. Putem afirma că modul de acțiune se datorează adsorbției moleculelor de aminoacid pe electrod și blocarea suprafeței acestuia.

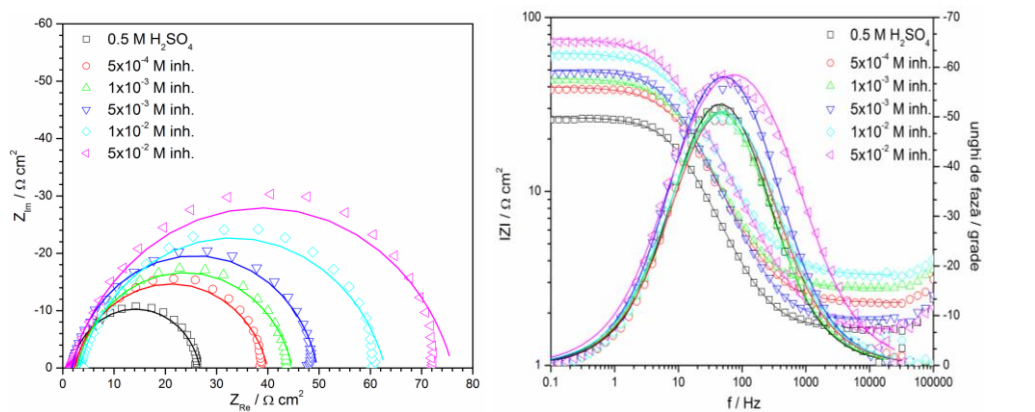
Metoda spectroscopiei de impedanță electrochimică a fost aplicată doar pentru proba de oțel carbon 1 în mediu de 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, spectrele obținute fiind redată în cele ce urmează.



**Fig. 3.34.** Diagrame Nyquist (a) și Bode (b) trasate pe oțel carbon în 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> în absența/prezența diferitelor adaosuri de prolină

**Tabel 3.21.** Parametrii asociați coroziunii oțelului carbon în 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fără și cu diferite adaosuri de prolină, derivați din măsurătorile de spectroscopie de impedanță

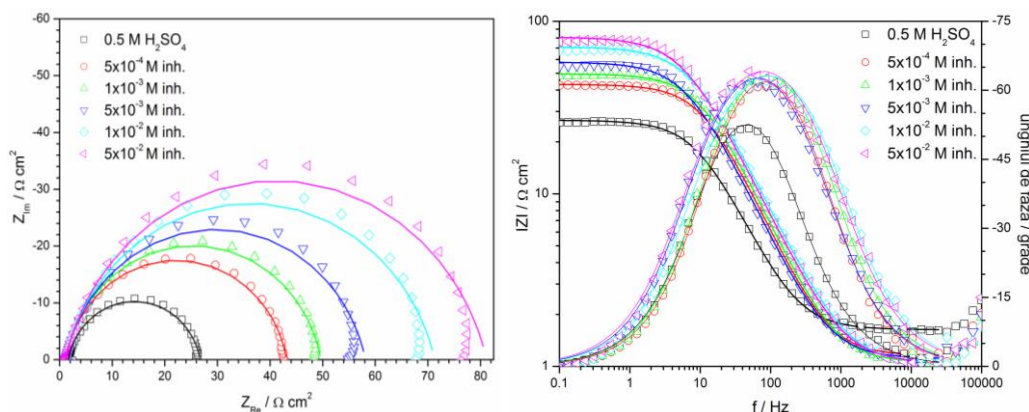
Inh conc. [M]	$R_s$ [Ω]	$\lambda^2 \times 10^4$	$T_{dl}$ [F cm <sup>-2</sup> s <sup>n-1</sup> ]	$C_{dl}$ [μF cm <sup>-2</sup> ]	$R_p$ [Ω cm <sup>-2</sup> ]	$n$	$IE$ [%]
-	1,87	1,7	$2,70 \times 10^{-4}$	106,3	38,0	0,89	-
$5 \times 10^{-4}$	1,71	1,9	$2,30 \times 10^{-4}$	87,6	59,2	0,89	35,8
$1 \times 10^{-3}$	2,56	2,2	$2,40 \times 10^{-4}$	79,9	70,6	0,87	46,2
$5 \times 10^{-3}$	1,82	2,8	$2,20 \times 10^{-4}$	61,8	82,1	0,86	53,7
$1 \times 10^{-2}$	1,67	2,9	$2,30 \times 10^{-4}$	57,6	96,4	0,85	60,6
$5 \times 10^{-2}$	1,33	3,8	$1,90 \times 10^{-4}$	49,4	115,0	0,86	67,0



**Fig. 3.35.** Diagrame Nyquist (a) și Bode (b) trasate pe oțel carbon în 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> în absența/prezența diferitelor adaosuri de hidroxiprolină

**Tabel 3.22.** Parametrii asociați coroziunii oțelului carbon în 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fără și cu diferite adaosuri de hidroxiprolină, derivați din măsurătorile de spectroscopie de impedanță

Inh conc. [M]	$R_s$ [ $\Omega$ ]	$\lambda^2 \times 10^4$	$T_{dl}$ [ $F \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-n-1}$ ]	$C_{dl}$ [ $\mu F \text{ cm}^{-2}$ ]	$R_p$ [ $\Omega \text{ cm}^2$ ]	$n$	$IE$ [%]
-	1,63	1,8	$1,15 \times 10^{-3}$	431,8	25,1	0,87	-
$5 \times 10^{-4}$	2,30	2,6	$8,50 \times 10^{-4}$	286,0	37,7	0,85	33,4
$1 \times 10^{-3}$	2,77	2,3	$7,90 \times 10^{-4}$	271,3	42,1	0,85	40,4
$5 \times 10^{-3}$	1,82	1,3	$7,00 \times 10^{-4}$	260,1	47,8	0,87	47,5
$1 \times 10^{-2}$	3,2	3,5	$6,20 \times 10^{-4}$	175,3	59,6	0,83	57,9
$5 \times 10^{-2}$	1,58	4,3	$6,10 \times 10^{-4}$	133,4	75,5	0,82	66,8

**Fig. 3.36.** Diagrame Nyquist (a) și Bode (b) trasate pe oțel carbon în 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> în absența/prezența diferitelor adaosuri de fenilalanină**Tabel 3.23.** Parametrii asociați coroziunii oțelului carbon în 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fără și cu diferite adaosuri de fenilalanină, derivați din măsurătorile de spectroscopie de impedanță

Inh conc. [M]	$R_s$ [ $\Omega$ ]	$\lambda^2 \times 10^4$	$T_{dl}$ [ $F \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-n-1}$ ]	$C_{dl}$ [ $\mu F \text{ cm}^{-2}$ ]	$R_p$ [ $\Omega \text{ cm}^2$ ]	$n$	$IE$ [%]
-	1,63	1,8	$1,15 \times 10^{-3}$	431,8	25,1	0,87	-
$5 \times 10^{-4}$	1,15	2,3	$5,65 \times 10^{-4}$	208,4	42,0	0,88	40,2
$1 \times 10^{-3}$	1,05	2,7	$5,33 \times 10^{-4}$	192,5	48,6	0,88	48,4
$5 \times 10^{-3}$	1,11	4,8	$6,10 \times 10^{-4}$	186,5	57,0	0,86	60,0
$1 \times 10^{-2}$	1,03	4,8	$5,40 \times 10^{-4}$	144,3	70,3	0,85	64,3
$5 \times 10^{-2}$	1,04	7,2	$4,70 \times 10^{-4}$	122,7	81,1	0,85	69,1

Utilizând circuitul electric echivalent propus pentru fitarea acestor măsurători, compus dintr-o conexiune în serie între rezistența soluției de electrolit ( $R_s$ ) și una paralelă între capacitatea dublului strat ( $C_{dl}$ ) și rezistența la polarizare ( $R_p$ ), au fost determinați parametrii care caracterizează aceste măsurători, redați în tabelele 3.21-3.23.

Valorile obținute pentru eficiența inhibitorilor cresc odată cu modificarea cantității de inhibitor adăugată, fiind într-o bună corelare cu valorile determinate din măsurătorile de polarizare liniară precum și pierdere de masă. Se poate observa că capacitatea dublului strat în prezența aminoacizilor este mai mică decât în absența lor. Acest fapt se datorează faptului că, odată cu adăugarea acestora în soluția de electrolit, moleculele lor se adsorb în planul Helmholtz interior formând un film protector blocând siturile active de pe suprafața metalului



Metoda pierderii de masă a fost cuplată cu microscopie electronică de baleiaj și difracție de raze X, pentru obținerea de rezultate comparabile. Pierderea de masă a probelor de oțel carbon și oțel cu conținut redus de carbon a fost aplicată timp de 2 zile, ținând cont de faptul că  $H_2SO_4$  este foarte agresiv și viteza de degardare a probelor este ridicată.

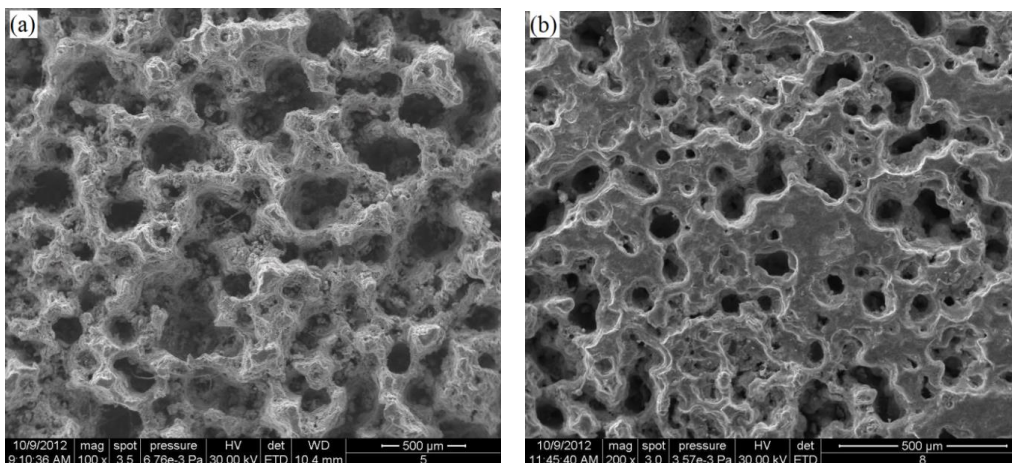
**Tabel 3.24.** Pierderea de masă a probei de oțel carbon după 48 h timp de imersare în soluția corozivă și în prezența de  $5 \times 10^{-2}$  concentrație de aminoacid

Mediu	$\Delta m$ [mg]	$W_L$ [mg cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]	IE [%]
0,5 M $H_2SO_4$	1992,6	9,96	-
$5 \times 10^{-2}$ M prolină	623,4	3,15	68,4
$5 \times 10^{-2}$ M hidroxiprolionă	565,6	2,85	71,4
$5 \times 10^{-2}$ M fenilalanină	418,8	2,28	77,1

**Tabel 3.25.** Pierderea de masă a probei de oțel cu conținut redus de carbon după 48 h timp de imersare în soluția corozivă și în prezența de  $5 \times 10^{-2}$  concentrație de aminoacid

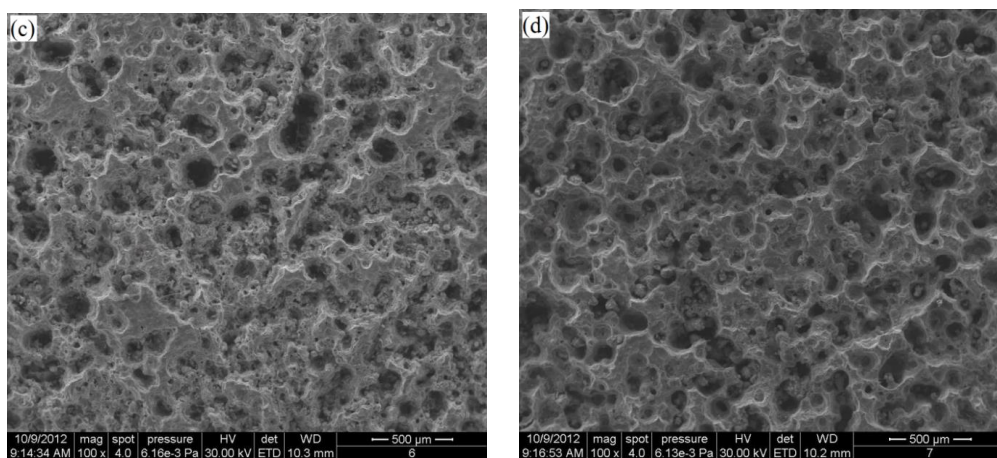
Mediu	$\Delta m$ [mg]	$W_L$ [mg cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]	IE [%]
0,5 M $H_2SO_4$	179,5	0,91	-
$5 \times 10^{-2}$ M prolină	52,2	0,27	70,3
$5 \times 10^{-2}$ M hidroxiprolionă	47,1	0,24	73,6
$5 \times 10^{-2}$ M fenilalanină	39,6	0,18	79,1

Datele tabelate relevă o pierdere de masă de mai bine de 10 ori mai mare pentru proba de oțel carbon, față de proba de oțel cu conținut redus de carbon. În schimb pentru ambele probe, viteza de coroziune este diminuată în prezența aminoacizilor, eficiența acestora fiind de peste 70 %, excepție făcând prolină în cazul oțelului carbon.



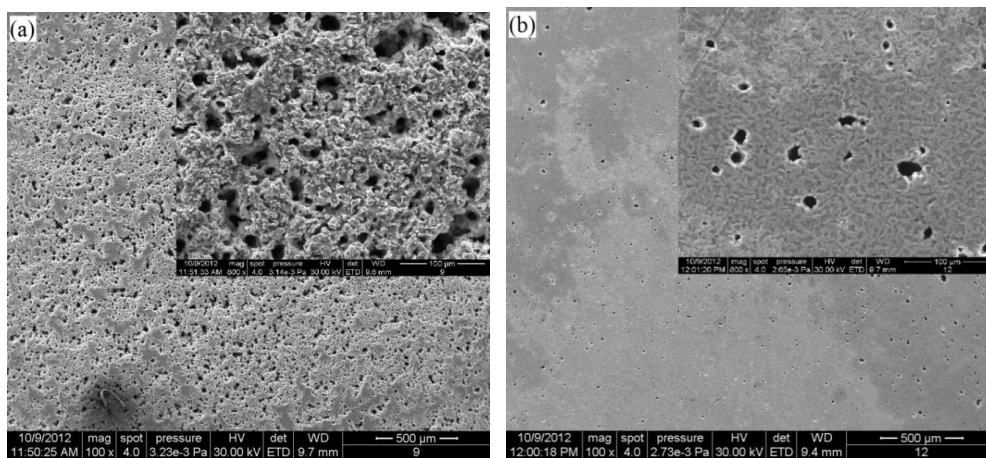


### 3.1. Efectul aminoacizilor asupra coroziunii oțelurilor carbon 87 !



**Fig 3.37.** Imagini SEM ale probelor de oțel după 48 h timp de testare în (a) 0,5 M  $H_2SO_4$ , (b)  $5 \times 10^{-2}$  M prolină, (c)  $5 \times 10^{-2}$  M hidroxiprolină, (d)  $5 \times 10^{-2}$  M fenilalanină

Astfel, pentru soluția fără inhibitor, pe suprafața electrodului se disting numeroase cavități și semne ale coroziunii dispuse uniform pe suprafața probei, rezultate în urma atacului agresiv (Fig. 3.37a). Pentru soluția inhibată cu aminoacizi (Fig. 3.37b, c și d), pe suprafața metalului semnele de coroziune sunt vizibile, dar nu sunt în număr foarte mari și foarte proeminente ceea ce înseamnă că probele au fost protejate de moleculele de aminoacid.



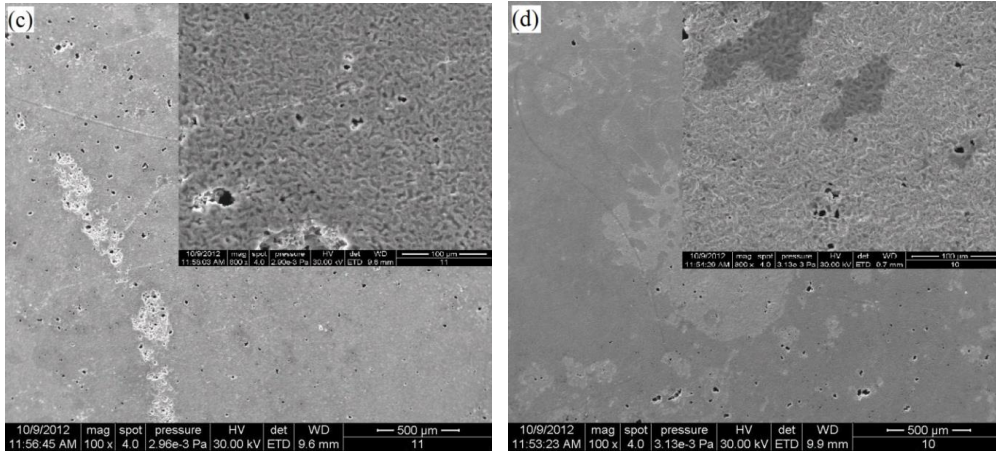
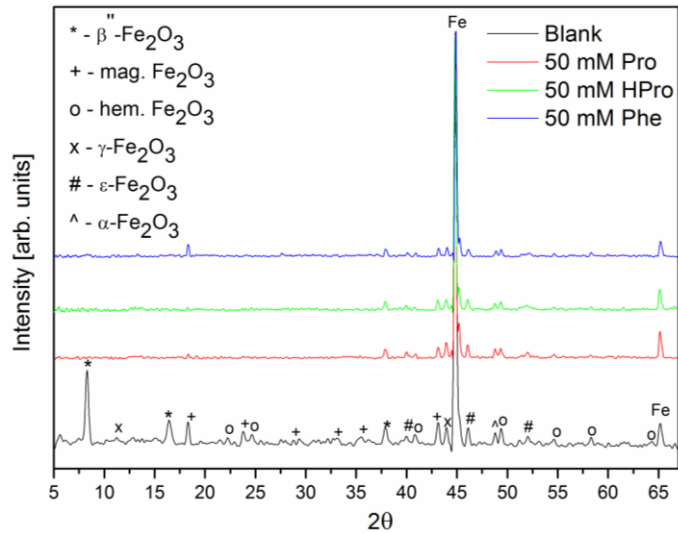


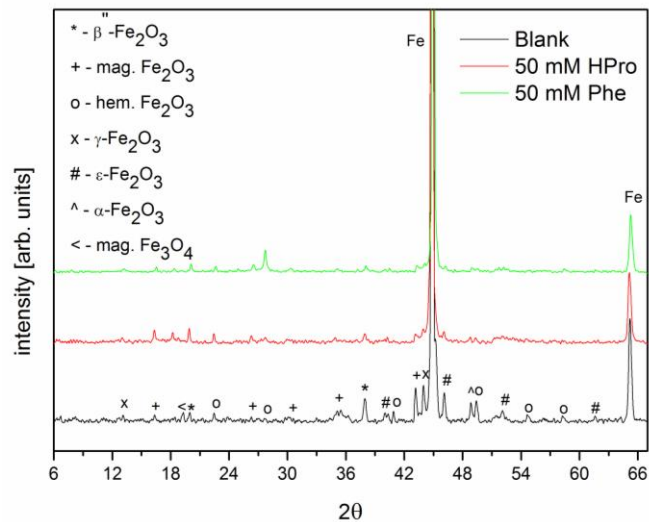
Fig. 3.38. Imagini SEM ale probelor de oțel cu conținut redus de carbon după 48 h timp de testare în (a) 0,5 M  $H_2SO_4$ , (b)  $5 \times 10^{-2}$  M prolină, (c)  $5 \times 10^{-2}$  M hidroxiprolină, (d)  $5 \times 10^{-2}$  M fenilalanină

Pentru soluția fără inhibitor, pe suprafața electrodului se disting numeroase cavități și semne ale coroziunii dispuse uniform pe suprafața probei (Fig. 3.38a). Pentru soluția inhibată cu aminoacizi (Fig. 3.38b, c și d), pe suprafața metalului semnele de coroziune sunt mai puțin vizibile, în număr mai redus și puțin proeminente ceea ce înseamnă că probele au fost protejate de moleculele de aminoacid. Din analiza SEM putem spune că eficiența aminoacizilor este mai ridicată pentru proba de oțel ca conținut redus de carbon, așa cum reiese și din măsurătorile de polariza liniară și pierdere de masă. Mai mult, comparând imaginile SEM pentru probele de oțel în 0,5 M  $H_2SO_4$ , se poate observa că proba de oțel carbon este mult mai afectată de atacul coroziv față de proba de oțel cu conținut redus de carbon, fapt ce s-a determinat și din metoda pierderii de masă. Și în acest caz, eficiența inhibitoroare crește în ordinea: prolină, hidroxiprolină, fenilalanină.

Prin *difractometrie de raze X* s-a evidențiat apariția oxizilor, în special a oxizilor de fier pe suprafața probelor, ceea ce indică faptul că probele de oțel sunt afectate de mediul coroziv [169]. Difractogramele obținute pentru ambele probe de oțel sunt redată în figurile de mai jos.



**Fig. 3.39.** Spectre de raze X obținute pentru proba de oțel carbon 1



**Fig. 3.40.** Spectre de raze X obținute pentru proba de oțel cu conținut redus de carbon 2

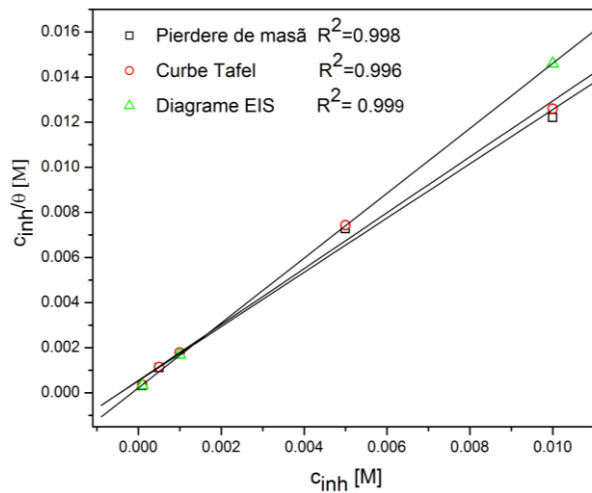
Din difractogramele de mai sus, se poate observa apariția pe suprafața probelor de oțel a picurilor corespunzătoare Fe la valori ale  $2\theta = 45^\circ, 65^\circ$  atât pentru proba de oțel carbon cât și pentru proba de oțel cu conținut redus de carbon precum și a oxizilor de fier la diferite valori ale unghiului de fază. Față de proba supusă investigării în soluția neinhibată, pentru probele din soluția cu conținut de aminoacizi, intensitatea picurilor oxizilor de fier este mai mică, sau în unele locuri chiar lipsesc, ceea ce sugerează o blocare a formării acestora de moleculele de inhibitor și protejarea metalului împotriva coroziunii.

### 3.3. Izoterme de adsorbție

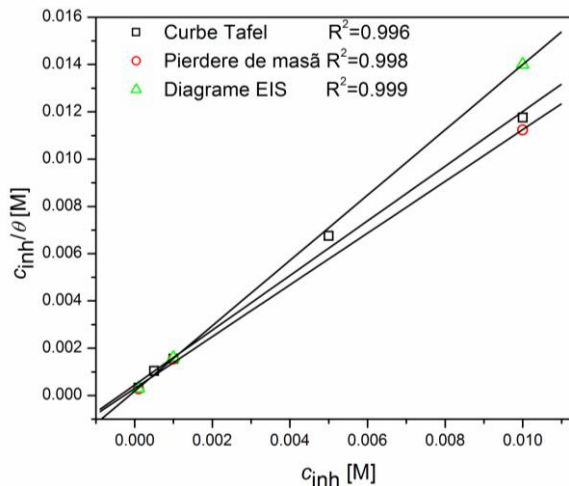
În cazul soluției de degivrare pe bază de acetat de sodiu, cea mai potrivită s-a dovedit a fi izoterma de adsorbție Langmuir scrisă sub forma simplificată a ecuației de mai jos:

$$\frac{c_{inh}}{\theta} = \frac{1}{k_{ads}} + c_{inh}$$

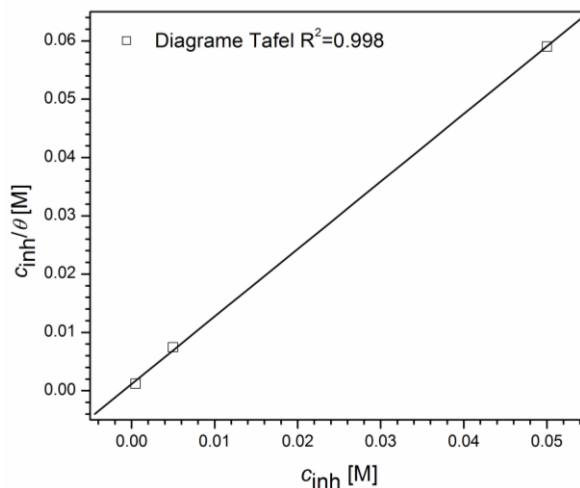
din care, prin reprezentarea grafică a  $c_{inh}/\theta = f(c_{inh})$ , rezultă o dependență liniară din a cărei pantă se determină valoarea constantei de echilibru. Astfel, pentru procesul de adsorbție al aminoacizilor pe oțel în mediu de 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0,25$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  izotermele de adsorbție sunt redată în figurile de mai jos.



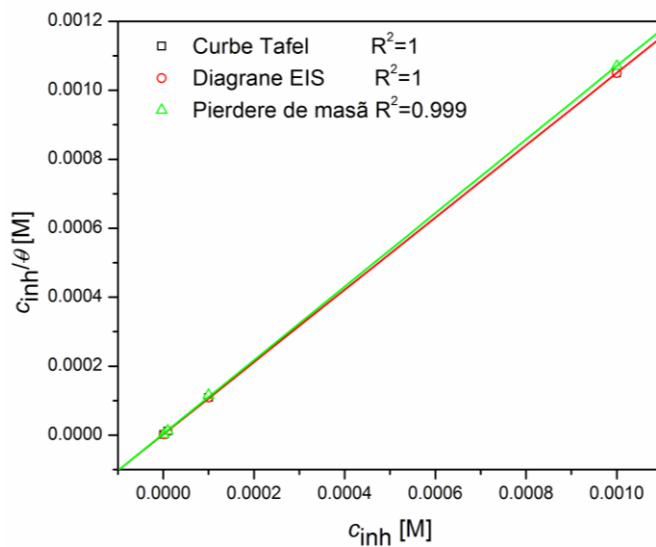
**Fig. 3.41.** Izotermele de adsorbție Langmuir pentru hisitidină în 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0,25$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  determinate din metodele de studiu



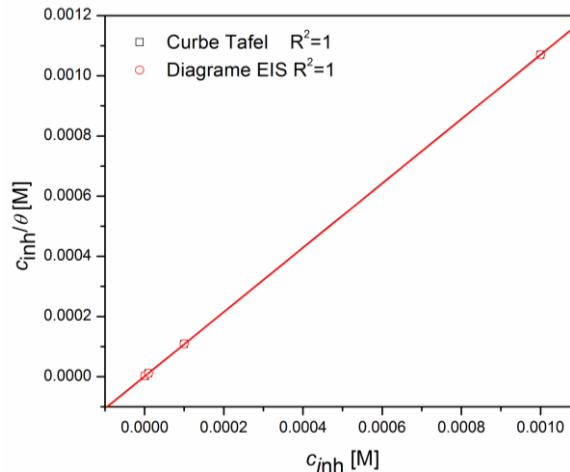
**Fig. 3.42.** Izotermele de adsorbție Langmuir pentru triptofan în 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0,25$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  determinate din metodele de studiu



**Fig. 3.43.** Izoterma de adsorbție Langmuir pentru hidroxiprolină în 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0,25$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  determinată din metoda polarizării liniare



**Fig. 3.44.** Izotermele de adsorbție Langmuir pentru cisteină în 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0,25$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  determinate din metodele de studiu



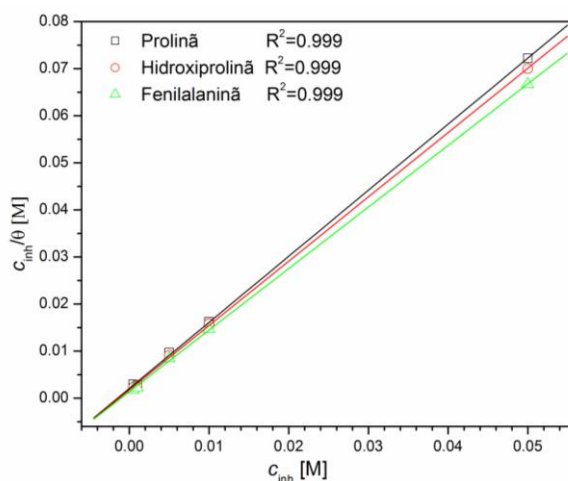
**Fig. 3.45.** Izotermele de adsorbție Langmuir cisteină în 0,5 M CH<sub>3</sub>COOH/0,25 M CH<sub>3</sub>COONa cu 250 ppm conținut de ioni Cl<sup>-</sup>

**Tabel 3.26.** Valorile energiei libere Gibbs asociate adsorbției inhibitorilor pe oțel în 0,5 M CH<sub>3</sub>COOH/0,25 M CH<sub>3</sub>COONa

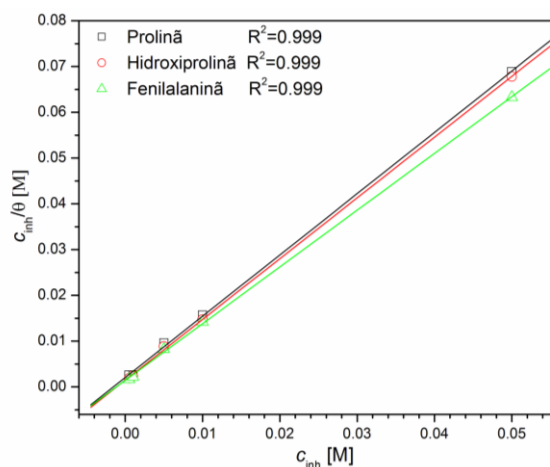
Inhibitor	Metoda	$-\Delta G_{ads}^{\circ}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
Histidină	Pierdere de masă	28,5
	Diagrame Tafel	28,7
	Spectre EIS	30,8
Triptofan	Diagrame Tafel	29,1
	Pierdere de masă	30,1
	Spectre EIS	31,2
Hidroxiprolină	Diagrame Tafel	26,8
Cisteină	Diagrame Tafel	42,4
	Spectre EIS	42,4
	Pierdere de masă	40,8
Cisteină + 250 ppm Cl <sup>-</sup>	Diagrame Tafel	43,9
	Spectre EIS	43,9

Conform datelor obținute în tabelul 3.26, se poate afirma, că în cazul histidinei, triptofanului și hidroxiprolinei, adsorbția inhibitorului pe electrod se desfășoară prin intermediul interacțiunilor de natură electrostatică dintre moleculele de inhibitor și suprafața încărcată metalică, caracteristică adsorbției fizice. În schimb, valorile energiei libere Gibbs obținute pentru cisteină, indică o adsorbție a inhibitorului pe metal ce are loc prin interacțiuni mixte, atât de natură fizică cât și de natură chimică preferențial fiind formarea legăturilor chimice coordinative între moleculele de cisteină și metal [57, 128, 170, 171]. Mai mult, la adosul Cl<sup>-</sup> în mediul coroziv, energia standard Gibbs se deplasează ușor spre valori mai negative, favorizând chemosorbția aminoacidului pe electrod.

Pentru determinarea energiei libere standard Gibbs asociată adsorbției inhibitorilor din  $H_2SO_4$ , de asemenea, și în acest caz cel mai bine s-a potrivit izoterma de adsorbției Langmuir, atât pentru adsorbția aminoacizilor pe oțelul carbon cât și pe oțel cu conținut redus de carbon.



**Fig. 3.46.** Izotermele de adsorbție al aminoacizilor pe proba de oțel carbon 1 în  $0,5 M H_2SO_4$



**Fig. 3.47.** Izotermele de adsorbție al aminoacizilor pe proba de oțel cu conținut redus de carbon în  $0,5 M H_2SO_4$

**Tabel 3.27.** Valorile energiei libere Gibbs calculate prin diferite metode de studiu ale coroziunii oțelului în  $0,5 M H_2SO_4$

$\Delta G^{\circ}_{ads}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	Prolină		Hidroxiprolină		Fenilalanină	
	Oțel carbon 1	Oțel carbon 2	Oțel carbon 1	Oțel carbon 2	Oțel carbon 1	Oțel carbon 2
	-25,2	-25,6	-25,9	-26,1	-26,4	-26,9



Conform datelor obținute, se poate afirma, că în cazul prolinei, hidroxiprolinei și fenilalaninei, adsorbția moleculelor de aminoacid pe electrod se desfășoară prin adsorbție fizice adică datorită interacțiunilor de natură electrostatică dintre moleculele de inhibitor și suprafața încărcată metalică.

Modul în care aminoacizii (prolină și fenilalanină) influențează procesul de coroziune a oțelului în soluție de  $H_2SO_4$  a fost investigat prin metoda voltametriei ciclice pe electrod de Pt, graficul obținut fiind redat în Fig. 3.48.

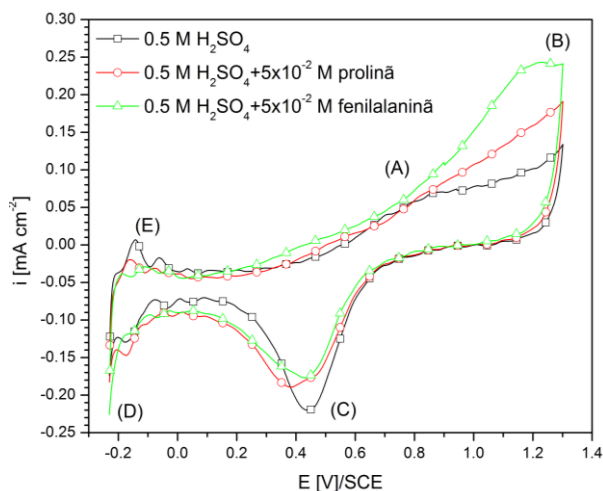


Fig. 3.48. Comportarea pe Pt a aminoacizilor în 0,5 M  $H_2SO_4$

Plecând de la potențialul în circuit deschis spre valori pozitive suprafața electrodului este acoperită cu un strat de oxid (A), iar la potențiale mai negative de hidrogen adsorbit (D), rezultat ca urmare a reducerii ionilor de  $H^+$  prezenți în soluția de electrolit. În domeniul catodic, în jurul valorii de  $-0,1$  V/SCE se observă picul E atribuit oxidării hidrogenului adsorbit. În schimb, la valori ale potențialului mai mari de  $1,2$  V/SCE are loc procesul de degajare a oxigenului. La inversarea sensului spre anod, apare picul (C) care poate fi asociat cu procesul de reducere a stratului de oxid format anterior. La adaosul de aminoacid în soluția de electrolit, se distinge o ușoară intensificare a procesului de degajare a oxigenului, pentru prolină, iar în cazul fenilalaninei, apare un curent limită ce poate fi atribuit unui proces de oxidare a compusului.

### 3.4. Mecanismul inhibării

Aminoacizii reduc procesul de coroziune a oțelurilor carbon în soluție de degivrare respectiv de acid sulfuric, prin adsorbția moleculelor de compus pe suprafața metalelor. Astfel, pe siturile catodice, se adsorb moleculele de aminoacid protonat, iar pe siturile anodice, adsorbția este posibilă datorită perechilor de electroni nepraticipanți ai atomilor de N sau O, a electronilor n din nucleul aromatic sau prin atomii heterociclici din structura moleculară a acestora. Perechile de electroni nepraticipanți și electronii n interacționează cu orbitalii d liberi ai atomilor de Fe formând un film protector pe suprafața metalului.



Gradul de eficacitate al compusilor este totodată condiționat de volumul moleculei de inhibitor, precum și de modul interacțiunilor dintre acestea și suprafața metalului și capacitatea lor de a forma complecși. Este bine cunoscut faptul că, în mediu acid, acești compuși există ca specii protonate sau monoprotionate, fapt ce favorizează interacțiunile electrostatice dintre moleculele de inhibitor și suprafața metalului. Cunoscând valorile pentru constantele de aciditate ale aminoacizilor studiați, sau trasat diagramele de distribuție a speciilor existente în soluția de electrolit, a cărui pH s-a determinat cu ajutorul relației Henderson – Hasselbalch:

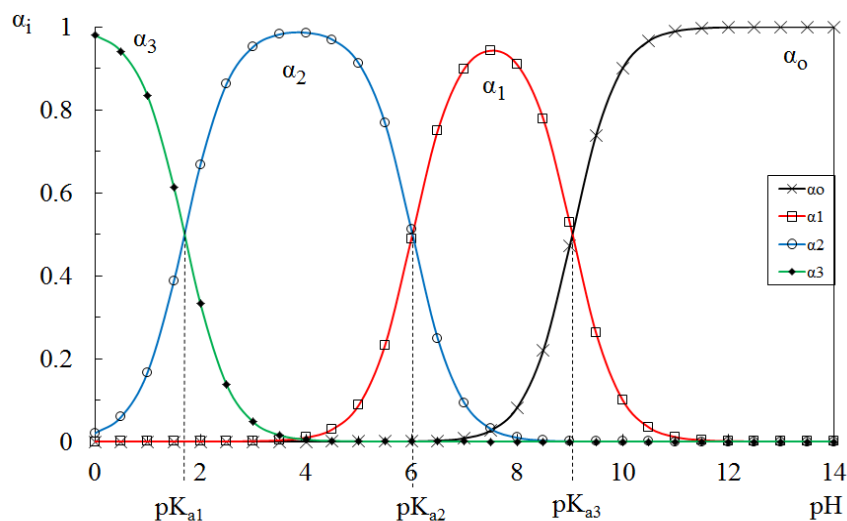
$$[H^+] = K_a \frac{C_{CH_3COOH}}{C_{CH_3COONa}}$$

în care,  $K_a$  reprezintă constanta de aciditate pentru tamponul acid acetic/acetat de sodiu, iar valoarea sa este  $1,75 \times 10^{-5}$  [172].

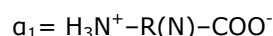
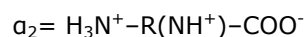
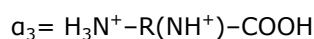
Astfel, valoarea pH-ului pentru soluția de 0,5 M  $CH_3COOH$ / 0,25 M  $CH_3COONa$ , s-a găsit a fi 4,46, iar pentru 0,5 M  $H_2SO_4$  valoarea pH-ului este aproape zero.

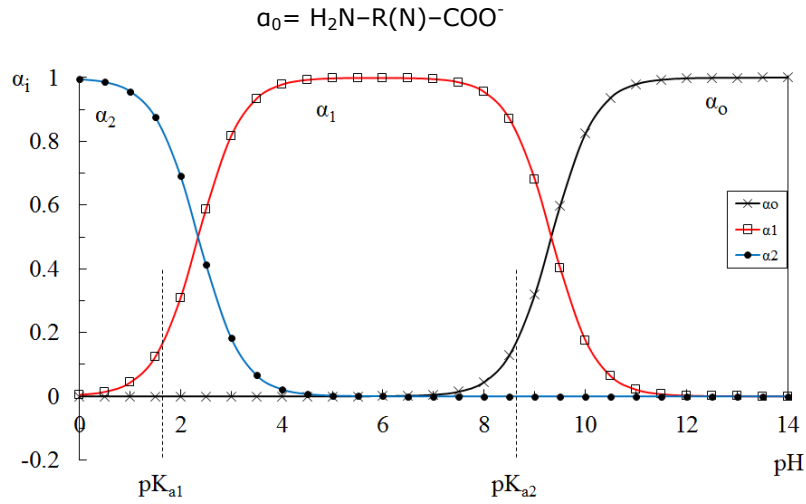
**Tabel. 3.28.** Valorile  $pK_a$  pentru aminoacizi studiați [172]

Aminoacid	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	$pK_{a3}$
Histidină	1,70	6,02	9,08
Triptofan	2,35	9,33	-
Prolină	1,95	10,64	-
Hidroxiprolină	1,80	9,46	-
Fenilalanină	2,20	9,31	-

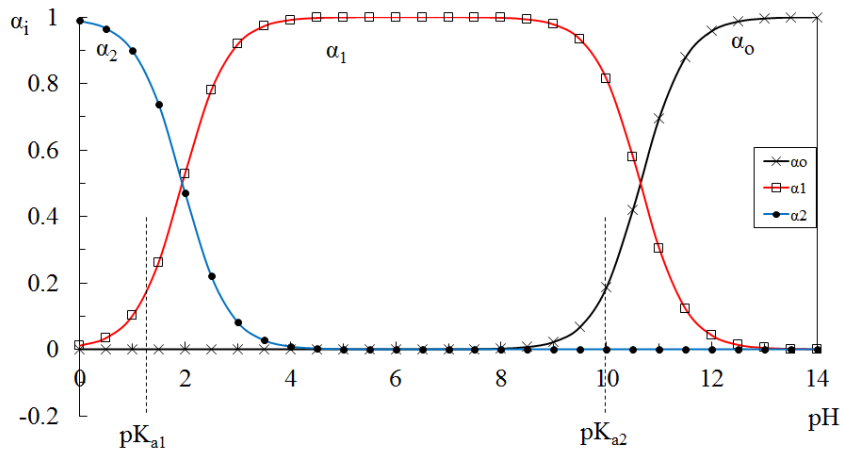
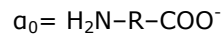
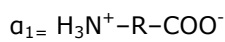
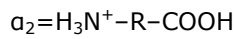


**Fig. 3.49.** Diagrama de distribuție a speciilor pentru histidină în soluție de 0,5 M  $CH_3COOH$ / 0,25 M  $CH_3COONa$

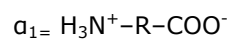
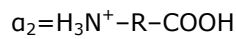


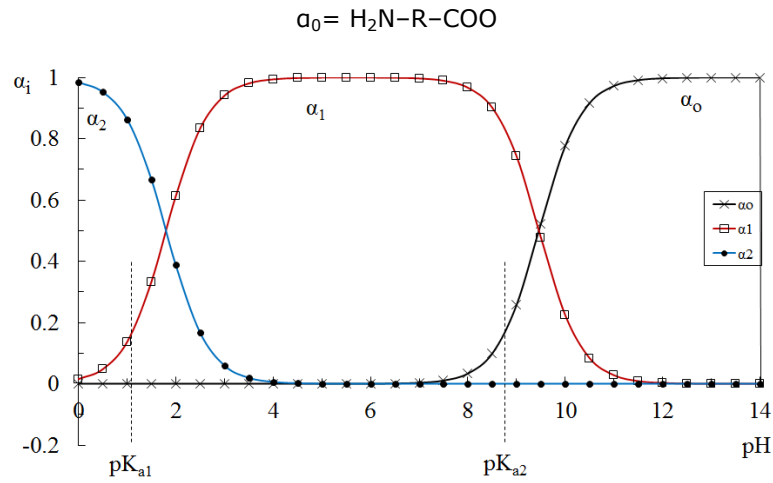


**Fig. 3.50.** Diagrama de distribuție a speciilor pentru triptofan în soluție de 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ / 0,25 M  $\text{CH}_3\text{COONa}$

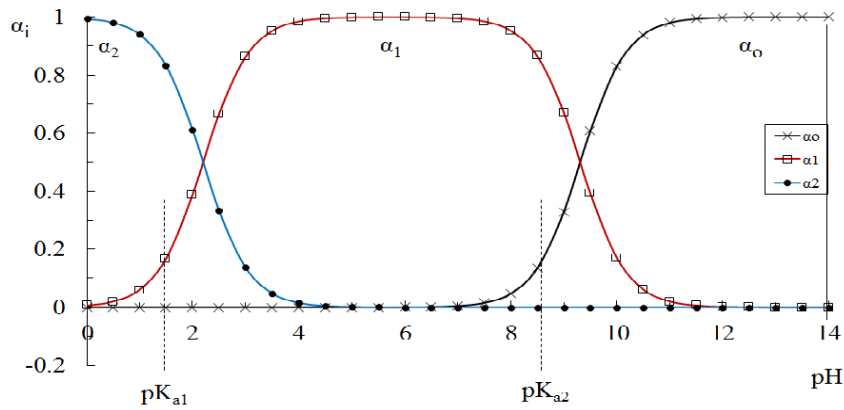
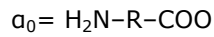
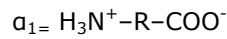
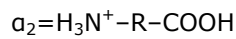


**Fig. 3.51.** Diagrama de distribuție a speciilor pentru prolină în soluție de 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$

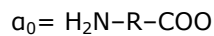
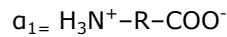
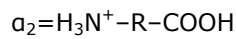




**Fig. 3.52.** Diagrama de distribuție a speciilor pentru hidroxiprolină în soluție de 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$



**Fig. 3.53.** Diagrama de distribuție a speciilor pentru fenilalanină în soluție de 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$



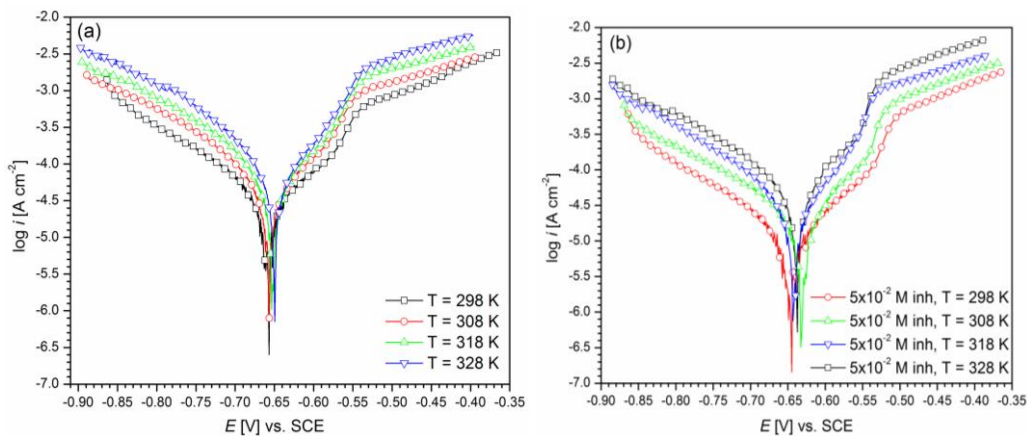
în care  $\alpha$  reprezintă proporția relativă a speciilor chimice la echilibru.

În cazul histidinei aflate în soluție de electrolit cu o valoare a pH-ului de 4,46, aproape toate moleculele de aminoacid sunt monoprotionate ( $\alpha_2$ ), iar pentru triptofan, specia predominantă fiind amfolitul acido-bazic ( $\alpha_1$ ). Pentru prolină, hidroxiprolină și fenilalanină, în mediu puternic acid, aceștia sunt rapid protonați, predominat fiind specia total protonată ( $\alpha_2$ ). Datorită interacțiunilor electrostatice dintre moleculele de inhibitor monoprotionate sau total protonate, și suprafața metalului, speciile cationice se adsorb pe siturile active catodice ale metalului și frânează procesul de degajare a hidrogenului. În același timp, moleculele de aminoacid pot fi adsorbite pe suprafața metalului prin atomii de N heterociclici, a electronilor  $n$  din nucleul aromatic, a inelului imidazolic în cazul histidinei sau indolic în cazul triptofanului [69, 76].

### 3.5. Influența temperaturii

#### 3.5.1. Influența temperaturii asupra procesului de coroziune a oțelului în soluție de degivrare

Modul în care temperatura afectează procesul de coroziune al metalelor, respectiv eficiența inhibitorilor a compusului investigat, s-a studiat prin aplicarea metodelor de investigare caracteristice: polarizare liniară și spectroscopie de impedanță electrochimică. Astfel, pentru hidroxiprolină, efectul temperaturii asupra coroziunii oțelului cu conținut redus de carbon s-a determinat prin metoda polarizării liniare, dreptele Tafel obținute fiind redată în Fig. 3.54. Datele obținute din curbele de polarizare sunt redată în tabelul 3.29.



**Fig. 3.54.** Comportarea la coroziune a oțelului cu conținut redus de carbon la diferite temperaturi în soluție de (a) 0,5 M CH<sub>3</sub>COOH/0,25 M CH<sub>3</sub>COONa și (b) soluția inhibată cu hidroxiprolină, viteza de scanare 0,116 mV s<sup>-1</sup>

Tabel 3.29. Parametrii asociați coroziunii oțelului în 0,5 M CH<sub>3</sub>COOH/0,25 M CH<sub>3</sub>COONa și în prezența de 5x10<sup>-2</sup> M concentrație de aminoacid la diferite temperaturi

Soluție	$T$ [K]	$-E_{cor}$ [mV]	$i_{cor}$ [ $\mu$ A cm <sup>-2</sup> ]	$-b_c$ [mV dec <sup>-1</sup> ]	$b_a$ [mV dec <sup>-1</sup> ]	$v_{cor}$ [mm an <sup>-1</sup> ]	$IE$ [%]
Bază	298	658,2	83,1	152,0	130,0	0,91	-
	308	656,0	127,2	156,0	126,0	1,42	-

	318	651,6	167,4	158,1	124,4	1,95	-
	328	647,9	220,0	161,6	122,3	2,71	-
$5 \times 10^{-2}$ M hidroxi prolină	298	645,6	12,7	118,0	81,6	0,15	84,7
	308	635,6	25,1	139,2	85,1	0,29	80,3
	318	640,1	40,6	139,3	89,0	0,45	76,1
	328	637,7	63,4	137,2	95,1	0,78	71,2

De subliniat, faptul că, la creșterea temperaturii, atât în soluția de bază, cât și care conține inhibitor, viteza de coroziune a oțelului crește semnificativ de la 38,3 la 101,7 respectiv de la 6,8 la 38  $\mu\text{m an}^{-1}$ , ceea ce este de așteptat. Potențialul de coroziune nu se modifică semnificativ, pantele Tafel rămân la rândul lor nemodificate sugerând același mecanism de coroziune a oțelului și la temperaturi ridicate. De asemenea, creșterea temperaturii conduce la o scădere a efectului de inhibare al hidroxiprolinei. Acest lucru se poate datora desorbției unor molecule de aminoacid de pe suprafața metalului și eliberarea siturilor active pe care are loc dizolvarea metalului.

O estimare a energiei de activare a procesului de coroziune se poate obține din reprezentarea grafică a dependenței dintre  $\log i_{\text{cor}}$  în funcție de temperatură, conform ecuației Arrhenius [156]:

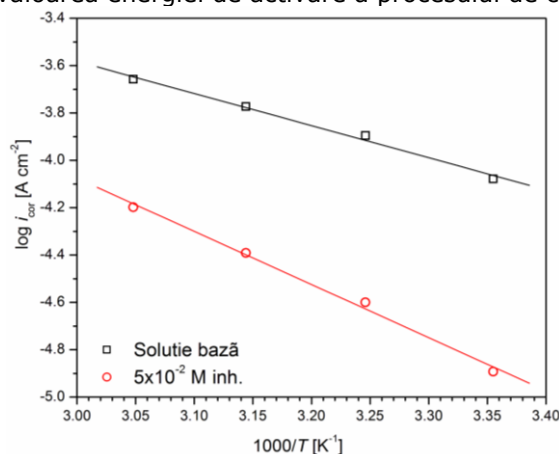
$$\log i_{\text{cor}} = \frac{-E_a}{2,303RT} + A$$

O estimare a entalpiei și a entropiei de activare s-a făcut cu ajutorul relației:

$$\log \left( \frac{i_{\text{cor}}}{T} \right) = \log \frac{R}{Nh} + \frac{\Delta S^*}{2.303R} - \frac{\Delta H^*}{2.303RT}$$

unde:  $E_a$  – energia de activare aparentă,  $A$  – factor pre-exponential,  $R$  – constanta generală a gazelor,  $T$  – temperatura,  $\Delta H^*$  – entalpia aparentă de activare,  $\Delta S^*$  – entropia de activare,  $N$  – numărul lui Avogadro și  $h$  – constanta Plank.

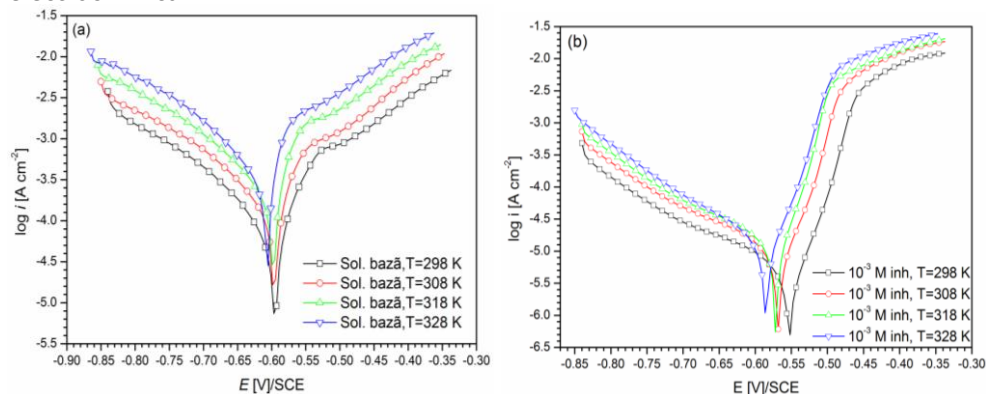
Prin construirea acestei diagrame, rezultă o dependență liniară (Fig. 3.55.) din care se poate calcula valoarea energiei de activare a procesului de coroziune.



**Fig. 3.55.** Dependenta Arrhenius obtinuta pentru otel in absenta/prezenta hidroxiprolinei

Valorile asociate energiei de activare pentru coroziunea oțelului în 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0,25$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  este  $26.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ , respectiv  $43.0 \text{ kJ mol}^{-1}$  pentru soluția inhibată. O creștere a energiei de activare a procesului de coroziune în prezența hidroxiprolinei indică faptul că aminoacidul se adsorbe pe suprafața metalului prin adsorbție fizică, fapt susținut și de valoarea energiei libere Gibbs [42,79,80,173].

În continuare, s-a determinat efectul temperaturii asupra oțelului carbon (tabel 2.4) în aceeași soluție de electrolit, dar un alt aminoacid, și anume cisteina, folosind atât metoda polarizării liniare cât și spectroscopia de impedanță electrochimică.



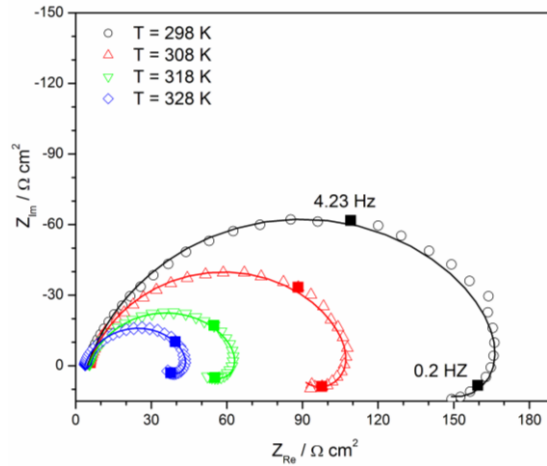
**Fig. 3.56.** Comportarea la coroziune a oțelului la diferite temperaturi în soluție de (a) 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0,25$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  și (b) soluția inhibată cu diferite concentrații de cisteină, viteza de scanare  $0,5 \text{ mV s}^{-1}$

**Tabel 3.30.** Parametrii electrochimici asociați coroziunii oțelului carbon în 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0,25$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  și în prezență de  $10^{-3}$  M concentrație de cisteină

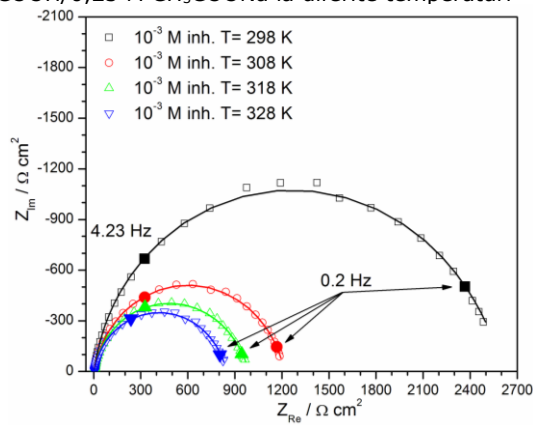
Soluție	T [K]	$i_{\text{cor}}$ [ $\mu\text{A cm}^{-2}$ ]	$-E_{\text{cor}}$ [mV]	$-b_c$ [mV dec $^{-1}$ ]	$b_a$ [mV dec $^{-1}$ ]	$R_p$ [ $\Omega$ ]	$V_{\text{cor}}$ [mm an $^{-1}$ ]	IE [%]	$\theta$
Bază	298	88,1	595	155	74	50,7	1,03	-	-
	308	153,0	595	166	68	31,8	1,81	-	-
	318	259,0	597	163	67	18,2	3,01	-	-
	328	398,0	607	161	66	11,6	4,70	-	-
$10^{-3}$ M cisteină	298	4,3	557	173	40	693,7	0,05	95,2	0,95
	308	7,2	568	167	37	327,3	0,09	95,3	0,95
	318	11,1	571	157	38	233,0	0,13	95,7	0,96
	328	13,0	585	144	42	202	0,15	96,7	0,97

În soluție tampon de acid acetic/acetat de sodiu, rezistența la coroziune a oțelului scade cu creșterea temperaturii ceea ce era de așteptat. Chiar și la valori mai ridicate de temperatură, potențialul de coroziune nu este deplasat spre valori mai negative sau pozitive, indicând faptul că cisteina acționează ca inhibitor de coroziune mixt. Forma curbilor Tafel, atât înainte cât și după adăosul de aminoacid, rămâne aceeași indicând același mecanism al procesului de coroziune al oțelului în mediul studiat. Se poate observa că odată cu creșterea temperaturii eficiența

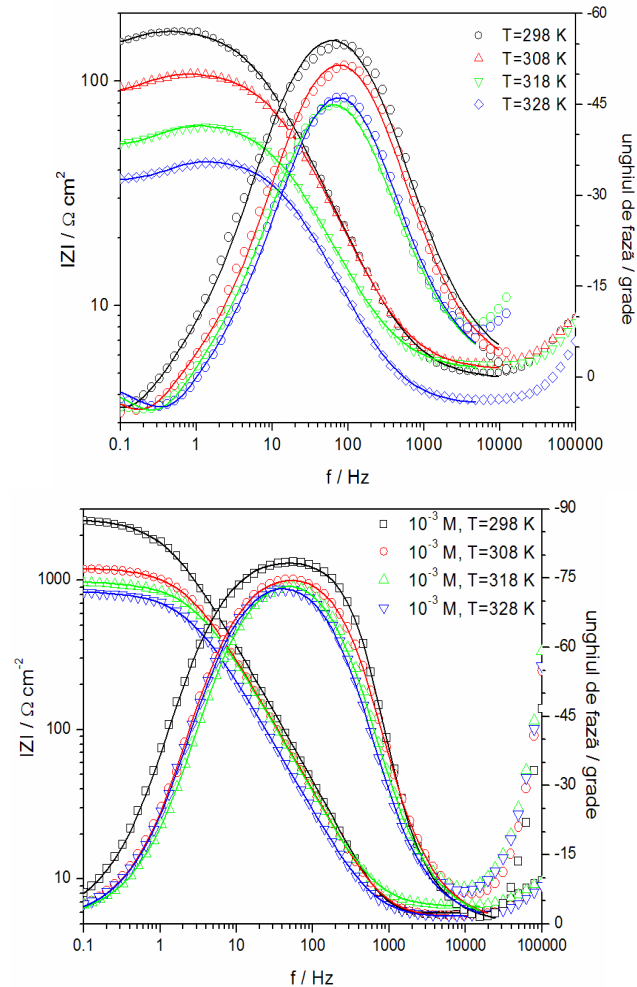
inhibitoare a compusului este mai ridicată, fapt ce poate fi atribuit procesului de chemosorbție.



**Fig. 3.57.** Diagrame Nyquist obținute pentru coroziunea oțelului în 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0,25$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  la diferite temperaturi



**Fig. 3.58.** Diagrame Nyquist obținute pentru coroziunea oțelului în 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0,25$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  în prezență de  $10^{-3}$  M concentrație de cisteină la diferite temperaturi



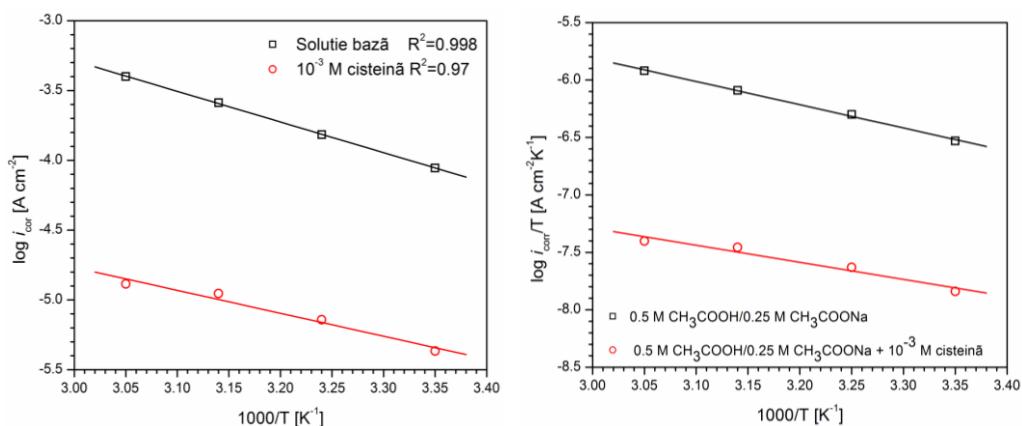
**Fig. 3.59.** Diagrame Bode trasate pe oțel în 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0,25$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  și în prezență de  $10^{-3}$  M concentrație de cisteină la diferite temperaturi

De notat faptul că, mărirea temperaturii conduce la creșterea reacției de transfer de sarcină, iar rezistența la transfer scade pentru ambele soluții (de bază și cea cu  $10^{-3}$  M aminoacid), rezistența filmului protector este oarecum independent de temperatură ceea ce explică îmbunătățirea efectului inhibitor la temperaturi mai ridicate.



**Tabel 3.31.** Parametrii asociați coroziunii oțelului carbon în 0,5 M CH<sub>3</sub>COOH/0,25 M CH<sub>3</sub>COONa și în prezență de 10<sup>-3</sup> M concentrație de cisteină la diferite temperaturi

Soluție	T [K]	R <sub>ct</sub> [Ω cm <sup>2</sup> ]	T <sub>dl</sub> [F cm <sup>-2</sup> s <sup>n<sub>dl</sub></sup> ]	n <sub>dl</sub>	C <sub>dl</sub> [μF cm <sup>-2</sup> ]	R <sub>f</sub> [Ω cm <sup>2</sup> ]	T <sub>f</sub> [F cm <sup>-2</sup> s <sup>n<sub>f</sub></sup> ]	n <sub>f</sub>	C <sub>f</sub> [μF cm <sup>-2</sup> ]	η [%]
Bază	298	133,1	3,0 × 10 <sup>-4</sup>	0,80	134	-	-	-	-	-
	308	83,0	2,8 × 10 <sup>-4</sup>	0,81	116	-	-	-	-	-
	318	46,4	4,7 × 10 <sup>-4</sup>	0,80	180	-	-	-	-	-
	328	32,5	5,4 × 10 <sup>-4</sup>	0,82	222	-	-	-	-	-
10 <sup>-3</sup> M	298	2525,0	5,9 × 10 <sup>-5</sup>	0,76	4,8	105	1,80 × 10 <sup>-5</sup>	1	18,0	95,0
	308	1119,0	5,8 × 10 <sup>-5</sup>	0,73	3,1	100	3,85 × 10 <sup>-5</sup>	0,99	36,4	93,2
	318	887,6	5,2 × 10 <sup>-5</sup>	0,71	1,9	100	5,86 × 10 <sup>-5</sup>	0,95	44,7	95,3
	328	764,2	7,2 × 10 <sup>-5</sup>	0,71	2,9	80	6,62 × 10 <sup>-5</sup>	0,96	42,0	96,2

**Fig. 3. 60.** Dependența  $\log i_{cor}$  și  $\log i_{cor}/T$  funcție de  $1/T$  pentru coroziunea oțelului în 0,5 M CH<sub>3</sub>COOH/0,25 M CH<sub>3</sub>COONa și în prezență de 10<sup>-3</sup> M concentrație de cisteină la diferite temperaturi**Tabel 3.32.** Parametrii termodinamici asociați procesului

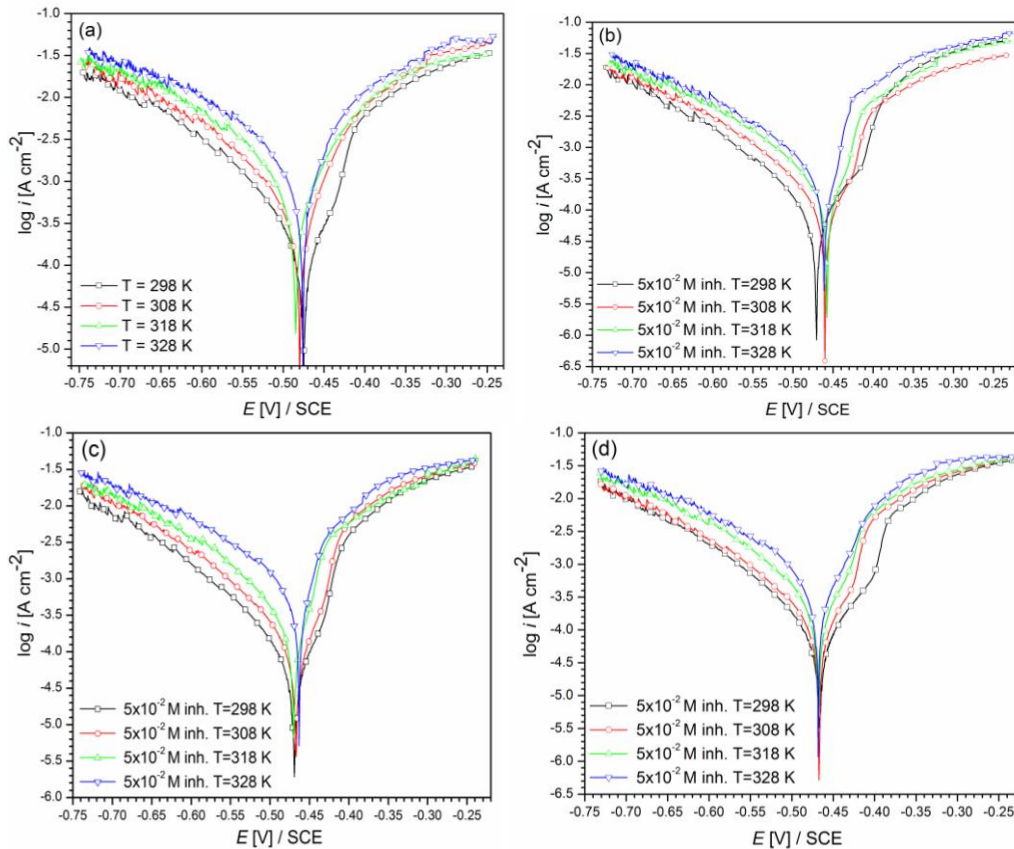
Soluție	E <sub>a</sub> [kJ mol <sup>-1</sup> ]	ΔH* [kJ mol <sup>-1</sup> ]	ΔS* [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
0.5 M CH <sub>3</sub> COOH/0.25 M CH <sub>3</sub> COONa	42,0	38,7	-58,7
0.5 M CH <sub>3</sub> COOH/0.25 M CH <sub>3</sub> COONa cu 10 <sup>-3</sup> M cisteină	32,0	28,7	116,8

O scădere a energiei de activare în prezența cisteinei, față de soluția neinhibată, indică un proces de chemosorbție [174, 175]. Acest fapt se poate datora unor modificări ale modului de acțiune al medicamentului: la temperaturi joase moleculele sunt adsorbite datorită interacțiunilor electrostatice, în timp ce la temperaturi mai mari este favorizat fenomenul de chemosorbție [176]. Un comportament similar a fost raportat în literatura de specialitate [177].

Atât valoarea lui  $\Delta H^*$  cât și  $\Delta S^*$  pentru soluția inhibată sunt mai mici față de cea neinhibată. Valoarea pozitivă pentru  $\Delta H^*$ , asociată cu procesul de chemosorbție, reflectă natura endotermică a procesului de adsorbție [178]. Valoarea mai negativă a lui  $\Delta S^*$  obținută pentru soluția care conține cisteină, indică faptul că o scădere în dezordinea moleculelor are loc [179].

### 3.5.2. Influența temperaturii asupra procesului de coroziune a oțelului în soluție de acid sulfuric

Accelerarea sau diminuarea procesului de degradare a oțelului cu conținut redus de carbon sub influența temperaturii a fost investigată prin metoda polarizării liniare, diagramele Tafel obținute fiind redată în cele ce urmează.



**Fig. 3.61.** Curbe de polarizare liniară trasate pe proba 2 de oțel la diferite temperaturi în (a) 0,5 M  $H_2SO_4$ , (b) în prezența prolinei, (c) hidroxiprolinei, (d) fenilalaninei

**Tabel 3.33.** Parametrii derivați din diagramele Tafel pentru coroziunea oțelului cu conținut redus de carbon în 0,5 M  $H_2SO_4$  la diferite temperaturi

Temperatura [K]	$-E_{cor}$ [mV]	$-b_c$ [mV/dec]	$b_a$ [mV/dec]	$i_{cor}$ [ $\mu A cm^{-2}$ ]	$V_{cor}$ mm an <sup>-1</sup>
298	474,4	120,7	66,7	456,8	2,20
308	479,7	124,5	67,9	957,2	4,42

## 3.5. Influenta temperaturii 105

318	484,5	131,3	85,5	1799,4	8,31
320	475,9	144,8	86,7	2880,0	13,3

**Tabel 3.34.** Parametrii derivați din diagramele Tafel pentru coroziunea oțelului cu conținut redus de carbon în 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> cu 5x10<sup>-2</sup> M concentrație de prolină la diferite temperaturi

Temperatura [K]	-E <sub>cor</sub> [mV]	-b <sub>c</sub> [mV/dec]	b <sub>a</sub> [mV/dec]	i <sub>cor</sub> [μA cm <sup>-2</sup> ]	v <sub>cor</sub> mm an <sup>-1</sup>	IE [%]
298	472,7	91,1	58,9	128,7	0,61	71,8
308	463,1	115,3	61,5	300,6	1,42	68,5
318	460,4	131,1	67,1	637,0	2,98	64,6
320	461,2	135,2	69,7	1105,4	4,92	61,6

**Tabel 3.35.** Parametrii derivați din diagramele Tafel pentru coroziunea oțelului în 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> cu 5x10<sup>-2</sup> M concentrație de hidroxiprolină la diferite temperaturi

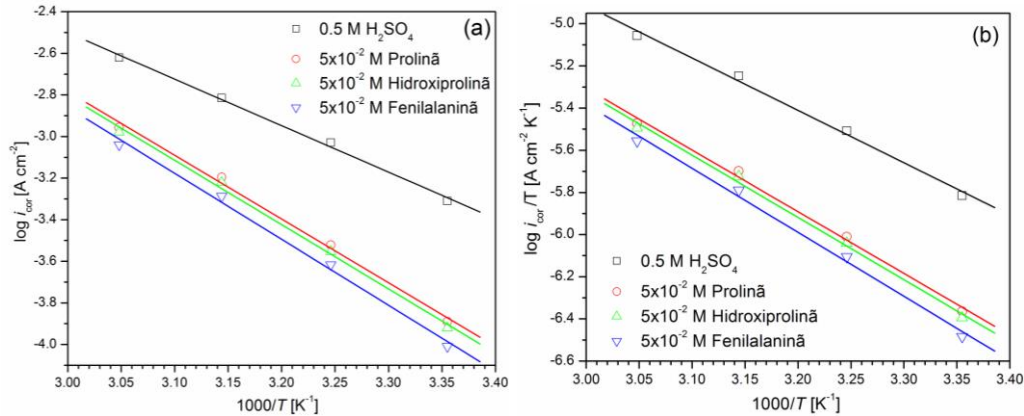
Temperatura [K]	-E <sub>cor</sub> [mV]	-b <sub>c</sub> [mV/dec]	b <sub>a</sub> [mV/dec]	i <sub>cor</sub> [μA cm <sup>-2</sup> ]	v <sub>cor</sub> mm an <sup>-1</sup>	IE [%]
298	469,2	89,4	55,6	120,1	0,55	73,7
308	466,8	112,9	57,9	280,2	1,29	70,7
318	469,8	123,9	59,8	601,4	2,88	66,6
320	464,5	131,7	60,3	1051,1	4,73	63,5

**Tabel 3.63.** Parametrii derivați din diagramele Tafel pentru coroziunea oțelului în 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> cu 5x10<sup>-2</sup> M concentrație de fenilalanină la diferite temperaturi

Temperatura [K]	-E <sub>cor</sub> [mV]	-b <sub>c</sub> [mV/dec]	b <sub>a</sub> [mV/dec]	i <sub>cor</sub> [μA cm <sup>-2</sup> ]	v <sub>cor</sub> mm an <sup>-1</sup>	IE [%]
298	471,4	87,7	54,7	97,8	0,50	78,6
308	467,1	108,7	55,5	241,6	1,15	74,8
318	467,7	113,5	57,8	516,2	2,38	71,3
320	467,8	116,1	60,4	911,2	4,12	68,4

Efectul temperaturii este, pentru ambele cazuri, atât în soluția de bază cât și cea care conține inhibitor, de a accelera procesul de degradare a oțelului. Se poate observa totodată că, creșterea temperaturii nu influențează foarte mult potențialul de coroziune și nici nu modifică paralelismul pantelor Tafel, fapt ce indică același mecanism de coroziune a oțelului și la temperaturi ridicate. În prezența inhibitorului, fie prolină, hidroxiprolină sau fenilalanină, temperatura influențează eficiența inhibitorilor aminoacizilor, mai precis scăderea acestora, prin favorizarea procesului de desorbția al unor molecule de compus de pe suprafața electrodului.

Estimarea energiei de activare, respectiv entalpiei de activare, s-a făcut prin reprezentarea grafică a log i<sub>cor</sub> vs. 1/T și log i<sub>cor</sub>/T vs. 1/T, așa cum reiese din Fig. 3.62 (a) și (b).



**Fig 3.62.** Dependența (a) Arrhenius și  $\log i_{\text{cor}}/T$  vs.  $1/T$  pentru coroziunea probei de oțel cu conținut redus de carbon în mediu de 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  în absența/prezența aminoacizilor

**Tabel 3.37.** Valorile energiei și entalpiei de activare asociate procesului

	0,5 M $\text{H}_2\text{SO}_4$	Prolinã	Hidroxiprolinã	Fenilalaninã
$E_a$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	48,9	58,7	59,2	62,2
$\Delta H$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	47,5	56,1	56,7	58,0

Pentru toate cele trei cazuri care conțin inhibitor de coroziune (fie prolinã, hidroxiprolinã sau fenilalaninã), valoarea energiei de activare este mai mare față de soluția de bază. Acest fapt indică o acțiune a aminoacizilor datorată adsorbției fizice a moleculelor acestora pe suprafața electrodului [170, 171]. Valoarea energiei de activare se modifică în ordinea prolinã < hidroxiprolinã < fenilalaninã. În ceea ce privește entalpia de adsorbție, valoarea pozitivă a acestuia indică natura endotermică a procesului de adsorbție.

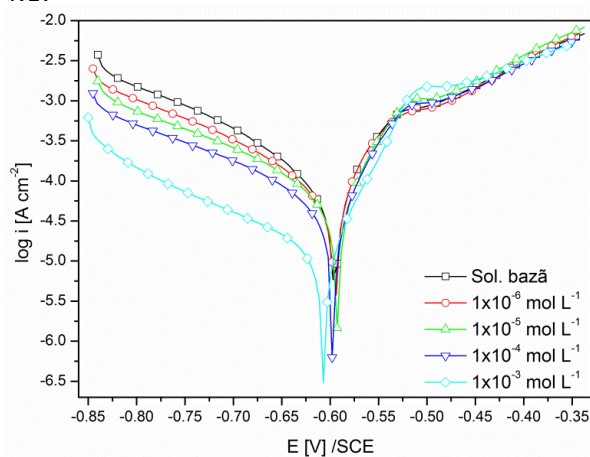
## IV. EFECTUL MEDICAMENTELOR EXPIRATE ASUPRA PROCESULUI DE COROZIUNE A OȚELURILOR CARBON

Pentru determinarea efectelor inhibitoare ale procesului de coroziune a oțelului carbon, respectiv a cuprului, s-au utilizat probe de oțel și cupru a căror compoziție elementală este redată în tabelul 2.3 și 2.4, iar probele de cupru utilizate au un conținut de minim 99.7 % metal.

### 4.1. Influența medicamentelor asupra vitezei de coroziune a oțelului carbon în soluție de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$

#### 4.1.1. Efectul streptomicinei

Streptomicina expirată, s-a utilizat pentru determinarea efectului preventiv asupra coroziunii oțelului carbon în soluție corozivă constituită din 0.5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0.25$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Datele experimentale obținute prin aplicarea mai multor metode (polarizare liniară, spectroscopie de impedanță electrochimică, pierdere de masă cuplată cu microscopie electronica de baleiaj) au confirmat proprietățile inhibitoare ale medicamentului. Astfel, în Fig. 4.1 sunt redată curbele de polarizare liniară Tafel, iar parametrii obținuți prin fitarea acestor curbe sunt prezentate în tabelul 4.1.



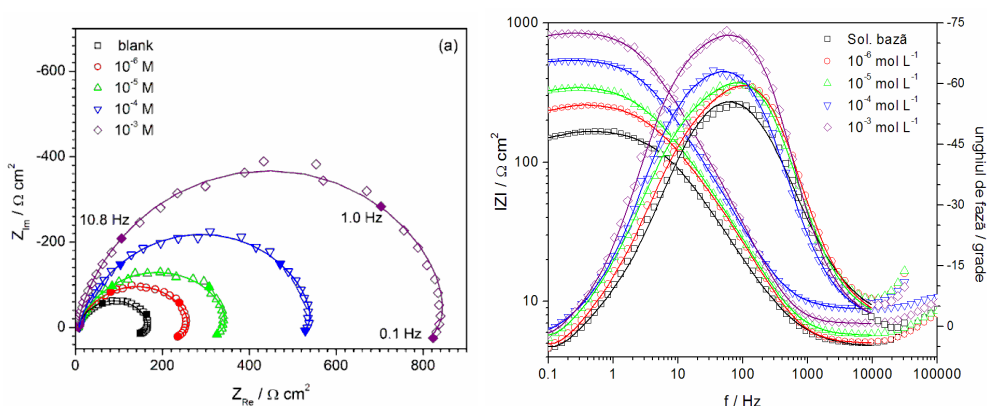
**Fig. 4.1.** Curbe de polarizare Tafel trasate pe oțel carbon în soluție de 0.5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0.25$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  în absența/ prezența streptomicinei, la 25°C

**Tabel 4.1.** Parametrii electrochimici asociați procesului de coroziune a oțelului carbon în soluție de 0.5 M CH<sub>3</sub>COOH/0.25 M CH<sub>3</sub>COONa în absența și prezența streptomycinei

Inh. conc. [M]	$i_{cor}$ [ $\mu\text{A cm}^{-2}$ ]	$-E_{cor}$ [V]	$-b_c$ [V dec <sup>-1</sup> ]	$b_a$ [V dec <sup>-1</sup> ]	$R_p$ [ $\Omega$ ]	$v_{cor}$ [mm an <sup>-1</sup> ]	$IE$ [%]	$\theta$
-	88,1	0,595	0,155	0,064	50,7	1,03	-	-
10 <sup>-6</sup>	57,7	0,594	0,147	0,055	69,7	0,68	34,5	0,345
10 <sup>-5</sup>	42,2	0,592	0,147	0,048	99,7	0,49	52,1	0,521
10 <sup>-4</sup>	31,0	0,597	0,145	0,045	123,5	0,36	64,8	0,648
10 <sup>-3</sup>	11,1	0,606	0,174	0,042	292,8	0,13	87,4	0,874

Conform acestor rezultate, la adăugarea medicamentului în mediul coroziv, viteza de degradare, respectiv densitatea de curent la coroziune este mai mică, fapt ce indică că prezența compusului reduce viteza de coroziune a metalului, efectul fiind mai pronunțat cu creșterea cantității de inhibitor adăugată. Paralelismul pantelor Tafel (catodică și anodică) indică că streptomycina este un inhibitor de adsorbție, acționând asupra procesului catodic de degajare al hidrogenului, dar și asupra celui anodic de dizolvare a fierului. Totodată, deplasarea ușoară a potențialului de coroziune mai mică de câțiva mV față de cel obținut în soluția de bază relevă caracterul mixt al medicamentului.

În continuare efectul medicamentului asupra coroziunii oțelului carbon s-a studiat prin metoda spectroscopiei de impedanță electrochimică, diagramele Nyquist și Bode fiind redată în Fig. 4.2a și b.

**Fig. 4.2.** Diagrame (a) Nyquist și (b) Bode trasate pe oțel carbon în soluție de 0.5 M CH<sub>3</sub>COOH/0.25 M CH<sub>3</sub>COONa în absența și prezența streptomycinei, la 25°C

Diagramele Nyquist prezintă la frecvențe ridicate și intermediare un semicerc ușor aplatizat, de la forma ideală, care corespunde unui proces de transfer de sarcină, urmat de o buclă inductivă la frecvențe joase datorată în principal procesului de relaxare ale speciilor adsorbite de  $H_{ads}^+$  sau de inhibitor [167] sau totodată, poate fi atribuit redizolvării stratului pasivator [168].

110 Efectul medicamentelor expirate asupra procesului de coroziune - IV

La adaosul de streptomycină, așa cum se observă din Fig. 4.2a, diametrul semicercului crește semnificativ cu creșterea cantității de medicament adăugată, indicând un proces de adsorbție a moleculelor de medicament și implicit reducerea coroziunii metalului.

Din diagramele Bode (Fig. 4.2b) se observă că unghiul de fază este deplasat spre valori mai negative indicând un comportament mai capacitiv în prezența medicamentului. De asemenea, unghiul de fază are o formă mai „largă” în prezență medicamentului care poate fi datorată prezenței unei a doua constante de timp datorată formării unui film pe suprafața electrodului.

Parametrii asociați procesului de coroziune au fost obținuți prin modelarea diagramelor de impedanță cu ajutorul circuitului electric echivalent utilizat și pentru fitarea spectrelor de impedanță trasate pe electrod de oțel carbon în tampon acid acetic/acetat de sodiu în prezență cisteinei (Fig 3.20).

**Table 4.2.** Parametrii de impedanță electrochimică pentru coroziunea oțelului carbon în 0.5 M CH<sub>3</sub>COOH/0.25 M CH<sub>3</sub>COONa în absența/prezența streptomicinei la 25°C.

Inh. conc. [M]	R <sub>ct</sub> [Ω cm <sup>2</sup> ]	T <sub>dl</sub> [F cm <sup>-2</sup> s <sup>n-1</sup> ]	n <sub>dl</sub>	C <sub>dl</sub> [μF cm <sup>-2</sup> ]	R <sub>f</sub> [Ω cm <sup>2</sup> ]	T <sub>f</sub> [F cm <sup>-2</sup> s <sup>n-1</sup> ]	n <sub>f</sub>	C <sub>f</sub> [μF cm <sup>-2</sup> ]	L [H cm <sup>2</sup> ]	R <sub>L</sub> [Ω cm <sup>2</sup> ]	χ <sup>2</sup> × 10 <sup>-4</sup>	IE [%]
-	133,1	2,99 × 10 <sup>-4</sup>	0,80	134	-	-	-	-	40,4	37,4	24	-
10 <sup>-6</sup>	132,0	3,26 × 10 <sup>-4</sup>	0,72	96	80,4	9,37 × 10 <sup>-5</sup>	0,92	61	60,5	56,1	4,6	37,3
10 <sup>-5</sup>	205,2	2,79 × 10 <sup>-4</sup>	0,72	92	97,2*	9,32 × 10 <sup>-5</sup>	0,92	62	70,0	59,4	6,5	56,0
10 <sup>-4</sup>	267,1	1,35 × 10 <sup>-4</sup>	0,79	56	224,1*	8,61 × 10 <sup>-5</sup>	0,91	58	95,0	59,2	6,5	73,0
10 <sup>-3</sup>	511,8	8,76 × 10 <sup>-5</sup>	0,77	35	235,6*	4,80 × 10 <sup>-5</sup>	0,99	46	196,0	125,7	9,2	82,2

Datele prezentate în tabelul 4.2 arată o creșterea a rezistenței la transfer (R<sub>ct</sub>) respectiv o scădere a capacității dublului strat (C<sub>dl</sub>) odată cu adaosul de streptomycină. Scăderea C<sub>dl</sub> indică faptul că moleculele de inhibitor se adsorb pe suprafața electrodului formând un film protector care împiedică corodarea metalului. Filmul de inhibitor este mai compact pe măsura creșterii cantității de medicament adăugată, în timp ce capacitatea filmului este aproape independent de aceasta.

Metoda pierderii de masă a fost aplicată pentru 144 h timp de scufundare ale probelor în mediul agresiv la 25°C. După determinarea pierderii de masă a probelor, eficiența inhibitoare respectiv gradul de acoperire al medicamentului au fost calculate folosind ecuațiile specifice metodei de studiu, rezultatele obținute fiind regăsite în tabelul 4.3.

**Table 4.3.** Pierderea de masă, eficiența și gradul de acoperire al streptomicinei pentru coroziunea oțelului carbon în 0.5 M CH<sub>3</sub>COOH/0.25 M CH<sub>3</sub>COONa

Inh. conc. [M]	W <sub>L</sub> × 10 <sup>2</sup> [mg cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]	IE [%]	θ
-	3,47	-	-
10 <sup>-6</sup>	2,38	31,4	0,314
10 <sup>-5</sup>	1,76	49,3	0,493

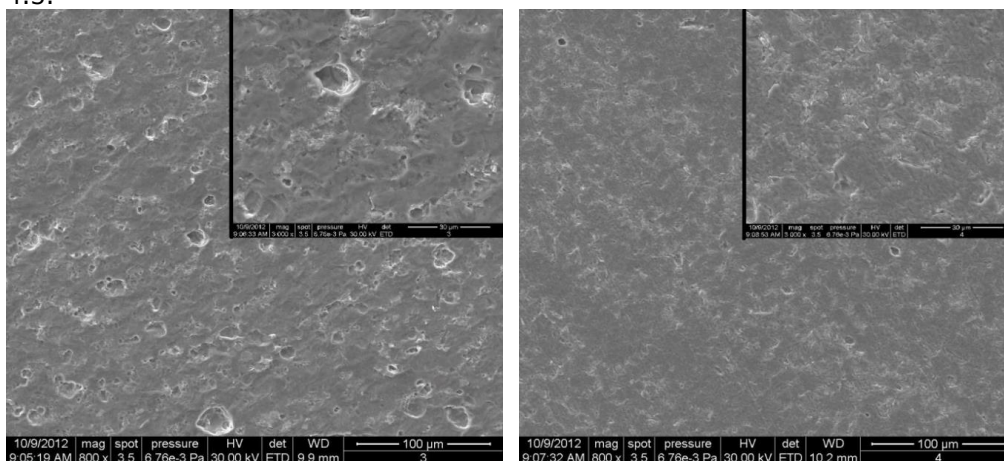


#### 4.1. Influența medicamentelor asupra vitezei de coroziune a oțelului carbon 111

$10^{-4}$	1,31	62,3	0,623
$10^{-3}$	0,62	82,1	0,821

Inspectând tabelul 4.3 se observă că streptomina reduce procesul de dizolvare al oțelului carbon, cel mai probabil prin formarea unei pelicule protectoare și blocarea siturilor active pe care se desfășoară coroziunea. Efectul este cu atât mai ridicat cu cât cantitatea de medicament este mai mare. Rezultatele furnizate de cele trei metode de investigare sunt în deplină concordanță.

În continuare, probele utilizate pentru determinarea pierderii de masă, s-au utilizat pentru studiul morfologic al suprafeței probelor după atacul coroziv al mediului, dar și în prezența a  $10^{-3}$  concentrație de inhibitor, așa cum reiese din Fig. 4.3.



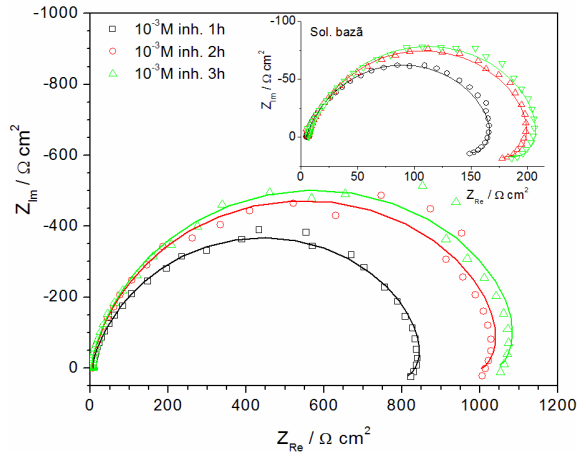
**Fig. 4.3.** Imagini SEM obținute pe proba de oțel imersată în soluția de bază (a) și (b) în prezența a  $10^{-3}$  concentrație de streptomina la diferite magnitudini

Se observă că în absența inhibitorului pe suprafața probei sunt vizibile numeroase cavitați și semne ale atacului coroziv, de diferite dimensiuni, care în prezența medicamentului sunt mai reduse și mult mai puțin vizibile, suprafața probei fiind protejată împotriva coroziunii.

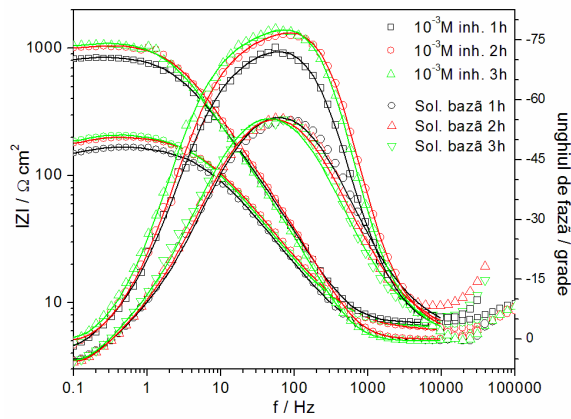
Efectul *timpului de imersare* a probelor de oțel în soluția de electrolit și cu conținutul cel mai ridicat de streptomina a fost determinat prin spectroscopie de impedanță electrochimică, diagramele obținute fiind redată în Fig 4.4.



112 Efectul medicamentelor expirate asupra procesului de coroziune - IV



**Fig. 4.4.** Comportarea în timp a oțelului carbon în 0,5 M CH<sub>3</sub>COOH/0,25 M CH<sub>3</sub>COONa redată prin diagrame Nyquist



**Fig. 4.5.** Diagramele Bode trasate pe oțel în soluția de electrolit în funcție de timp

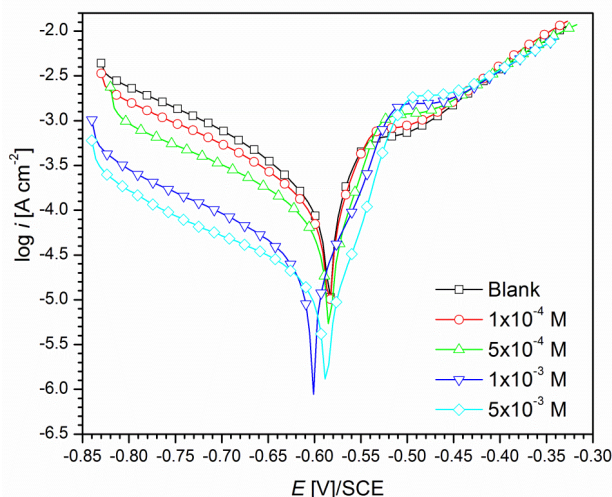
**Tabel. 4.4.** Dependența de timp a parametrilor de impedanță electrochimică pentru coroziunea oțelului carbon în 0.5 M CH<sub>3</sub>COOH/0.25 M CH<sub>3</sub>COONa în absența/prezența streptomycinei

	Tim p [h]	T <sub>f</sub> [F cm <sup>-2</sup> s <sup>n-1</sup> ]	n <sub>f</sub>	R <sub>f</sub> [Ω cm <sup>2</sup> ]	T <sub>dl</sub> [F cm <sup>-2</sup> s <sup>n-1</sup> ]	n <sub>dl</sub>	R <sub>ct</sub> [Ω cm <sup>2</sup> ]	L [H cm <sup>2</sup> ]	R <sub>L</sub> [Ω cm <sup>2</sup> ]	C <sub>dl</sub> [μF cm <sup>-2</sup> ]	IE [%]
Sol. bază	1	-	-	-	2,99 × 10 <sup>-4</sup>	0,80	133,1	40,4	37,4	134,0	-
	2	-	-	-	2,7 × 10 <sup>-4</sup>	0,80	156,3	53,0	48,2	122,4	-
	3	-	-	-	2,8 × 10 <sup>-4</sup>	0,81	163,3	55,6	49,7	142,2	-
Sol. inhibată	1	4,80 × 10 <sup>-5</sup>	0,99	190,0	8,76 × 10 <sup>-5</sup>	0,77	511,8	196,0	125,7	35,0	82,2
	2	3,04 × 10 <sup>-5</sup>	1,00	175,4	7,18 × 10 <sup>-5</sup>	0,78	809,5	112,4	127,7	32,0	84,0
	3	3,71 × 10 <sup>-5</sup>	1,00	191,3	7,53 × 10 <sup>-5</sup>	0,79	832,6	112,8	125,1	36,1	84,1

Se observă că, pe măsura creșterii timpului de imersare în soluția corozivă, rezistența la polarizare a electrodului se îmbunătățește, iar după aproximativ trei ore devine aproape constantă. Acest fapt se poate explica prin acoperirea suprafeței electrodului de produși de coroziune, în cazul soluției de bază, și de moleculele de streptomycină pentru cea inhibată. O îmbunătățire a eficienței inhibitoare poate fi datorată adsorbției și formării unui film protector pe probă, film care devine mai compact odată cu creșterea timpului de testare.

#### 4.1.2. Efectul tazocinului

Respectând metodologia descrisă anterior pentru toate metodele de investigare, s-a continuat cu studiul efectului amestecului de medicamente expirate piperacilină/tazobactam asupra vitezei de coroziune a oțelului carbon (compoziția elementală din tabelul 2.3) în soluție de 0.5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0.25$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . În acest caz, având un amestec de două medicamente în care raportul masic este 2 g piperacilină/0.25 g tazobactam, concentrațiile se referă strict la conținutul în piperacilină.



**Fig. 4.6.** Curbe de polarizare Tafel trasate pe oțel carbon în soluție de 0.5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0.25$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  în absența/prezența tazocinului, la 25°C

Analizând acest grafic, se poate observa că la adaosul de medicament, pantele catodică și anodică sunt deplasate spre valori mai mici ale densității de curent, efectul fiind mai pronunțat cu creșterea cantității de inhibitor adăugată. Rezistența la polarizare a electrodului crește semnificativ odată cu adaosul inhibitorului, rezultând și o ușoară deplasare a potențialului de coroziune spre valori mai negative ceea ce sugerează o acțiune predominantă a medicamentului asupra procesului catodic de degajare a hidrogenului, dar reduce și procesul anodic de dizolvare a fierului. Paralelismul pantelor Tafel atât în absența cât și în prezența compusului indică același mecanism de coroziune a oțelului carbon în mediul coroziv folosit.

**Tabel. 4.5.** Parametrii asociați procesului de coroziune a oțelului în soluție de 0.5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0.25 \text{ M CH}_3\text{COONa}$  în absența/prezența piperacilinei, la 25°C

Inh. conc. [M]	$i_{\text{cor}}$ [ $\mu\text{A cm}^{-2}$ ]	$-E_{\text{cor}}$ [mV]	$-b_c$ [ $\text{mV dec}^{-1}$ ]	$b_a$ [ $\text{mV dec}^{-1}$ ]	$R_p$ [ $\Omega$ ]	$v_{\text{cor}}$ [ $\text{mm an}^{-1}$ ]	$IE$ [%]	$\theta$
-	147	584	167	97	40,8	1,73	-	-
$1 \times 10^{-4}$	102	584	168	74	59,6	1,21	30,6	0,306
$5 \times 10^{-4}$	63	583	175	54	87,3	0,74	57,1	0,571
$1 \times 10^{-3}$	32	602	181	50	168,6	0,33	78,2	0,782
$5 \times 10^{-3}$	12	596	172	47	296,5	0,14	91,8	0,918

Din tabelul de mai sus rezultă o bună eficacitate a medicamentului ajungându-se la o valoare semnificativă de 92% pentru o concentrație de  $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ . În consecință, putem afirma că medicamentul prezintă o bună abilitate de a se adsorbi pe suprafața electrodului și de a conferi protecție metalului împotriva coroziunii.

Ca și la precedentul medicament, continuarea studiului s-a făcut prin spectroscopie de impedanță electrochimică respectând același principiu de aplicare. Spectrele de impedanță trasate pe electrod de oțel carbon și mediul studiat atât în absența cât și în prezența inhibitorului sunt redată în Fig. 4.7.

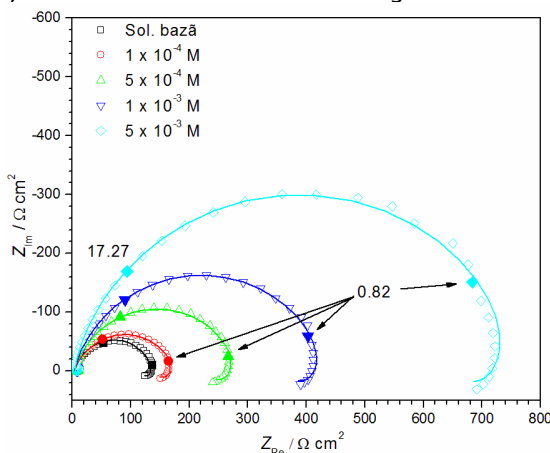
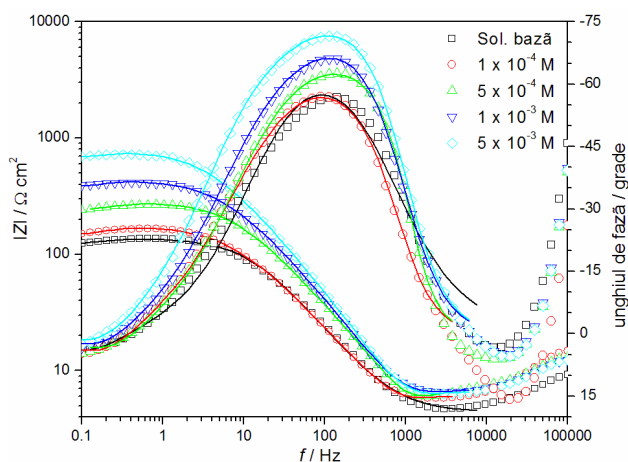
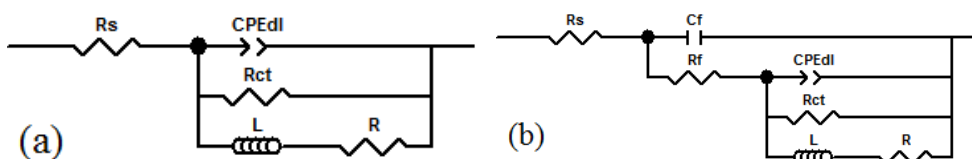


Fig. 4.7. Spectre de impedanță Nyquist obținute pe electrod de oțel carbon în soluție de 0.5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0.25 \text{ M CH}_3\text{COONa}$  cu diferite cantități de tazocin la 25°C



**Fig. 4.8.** Diagrame Bode obținute pe electrod de oțel carbon în soluție de 0.5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0.25 \text{ M CH}_3\text{COONa}$  cu diferite cantități de tazocin la  $25^\circ\text{C}$

Modelarea diagramelor s-a realizat cu ajutorul a două circuite echivalente, unul pentru soluția de bază (Fig. 4.9a) și cel de-al doilea folosit pentru soluția de bază și adaosul de compus organic (Fig. 4.9b).



**Fig. 4.9.** Circuitele echivalente utilizate pentru fitarea diagramelor de impedanță (a) pentru soluția de bază, (b) pentru soluția inhibată

La adaosul de medicament, așa cum se observă din Fig. 4.7, diametrul semicercului crește semnificativ cu creșterea cantității de medicament adăugată, indicând un fenomen de inhibare.

Din diagramele Bode (Fig. 4.8) se observă că unghiul de fază este deplasat spre valori mai negative indicând un comportament mai capacitiv în prezența medicamentului. De asemenea, unghiul de fază are o formă mai „largă” în prezența medicamentului care poate fi datorată prezenței unei a doua constante de timp datorată formării unui film pe suprafața electrodului după cum reiese și din circuitul echivalent utilizat prin apariția  $R_f$  și  $C_f$ .

**Tabel 4.6.** Parametrii determinați din modelarea spectrelor de impedanță înregistrate pe oțel în  $0.5 \text{ M CH}_3\text{COOH}/0.25 \text{ M CH}_3\text{COONa}$  cu diferite cantități de tazocin la  $25^\circ\text{C}$

Inh. conc. [M]	$R_s$ [ $\Omega$ ]	$C_f$ [ $\mu\text{F cm}^{-2}$ ]	$R_f$ [ $\Omega \text{ cm}^{-2}$ ]	$T_{dl}$ [ $\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{n-1}$ ]	$n_{dl}$	$R_{ct}$ [ $\Omega \text{ cm}^{-2}$ ]	$L$ [H $\text{cm}^{-2}$ ]	$R_L$ [ $\Omega \text{ cm}^{-2}$ ]	$C_{dl}$ [ $\mu\text{F cm}^{-2}$ ]	IE [%]
-	4,1	-	-	$2,1 \times 10^{-5}$	0,83	135,8	860	696	101	-
$1 \times 10^{-4}$	5,8	65,2	51,0	$3,6 \times 10^{-5}$	0,77	116,4	401	308	98	19

116 Efectul medicamentelor expirate asupra procesului de coroziune - IV

$5 \times 10^{-4}$	6,0	41,0	96,9	$1,7 \times 10^{-5}$	0,83	172,1	579	467	83	50
$1 \times 10^{-3}$	6,5	37,1	132,6	$1,5 \times 10^{-5}$	0,78	289,6	1538	1024	65	68
$5 \times 10^{-3}$	6,2	33,6	240,5	$9,5 \times 10^{-4}$	0,83	498,3	3496	1901	50	82

Capacitatea dublului strat și eficiența inhibitoare a medicamentului s-au determinat în același mod folosit la streptomycină, datele obținute fiind tabelate mai sus.

Datele prezentate în tabelul 4.6 arată o creșterea a rezistenței la transfer ( $R_{ct}$ ) respectiv o scădere a capacității dublului strat ( $C_{dl}$ ) odată cu adaosul de medicament. Scăderea  $C_{dl}$  indică faptul că moleculele de inhibitor se adsorb pe suprafața electrodului formând un film protector care împiedică corodarea metalului. Filmul de inhibitor este mai compact, respectiv rezistența acestuia este mai ridicată, pe măsura creșterii cantității de medicament adăugată, în timp ce capacitatea filmului este aproape independent de aceasta.

*Metoda pierderii de masă* a fost de asemenea aplicată în scopul comparării rezultatelor obținute prin celelalte două metode, rezultatele fiind redată în tabelul 4.7.

**Tabel 4.7.** Pierderea de masa, eficiența inhibitoare și gradul de acoperire al inhibitorului obținute prin metoda pierderii de masă, la 25°C după 6 zile de testare

Inh. conc. [M]	$W_L$ [mg cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ] × 10 <sup>2</sup>	IE [%]	$\theta$
-	3,87	-	-
$1 \times 10^{-4}$	2,54	34,4	0,344
$5 \times 10^{-4}$	1,48	61,7	0,617
$1 \times 10^{-3}$	0,78	79,8	0,798
$5 \times 10^{-3}$	0,33	91,5	0,915

Conform datelor din acest tabel se poate afirma că medicamentul protejează oțelul împotriva dizolvării în mediul folosit, eficiența lui crescând cu cantitatea de compus adăugată, ajungând la o valoare apreciabilă pentru o concentrație de  $5 \times 10^{-3}$  M inhibitor.

În continuare, probele utilizate pentru determinarea pierderii de masă, s-au utilizat pentru studiul morfologiei suprafeței după atacul coroziv al mediului, atât în soluția fără adaos dar și în prezența a  $5 \times 10^{-3}$  concentrație de inhibitor, așa cum reiese din Fig. 4.10.

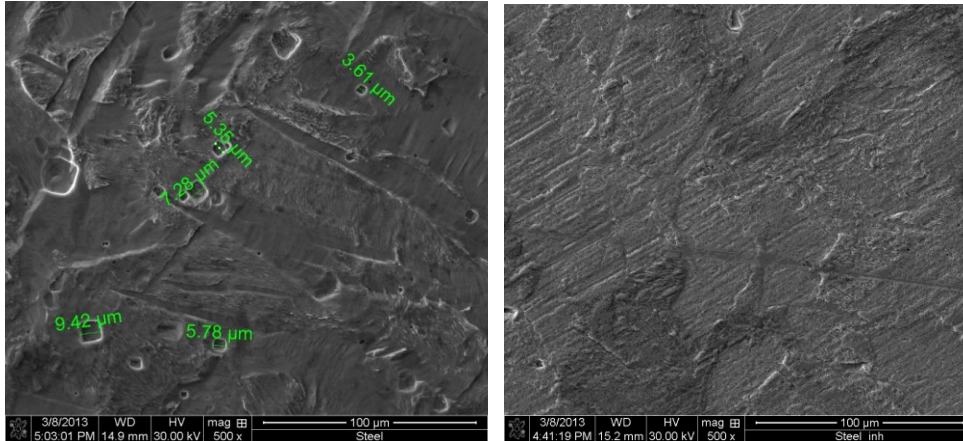


Fig. 4.10. Imagini SEM ale probelor de oțel după atacul coroziv al mediului

Se observă că în absența inhibitorului pe suprafața probei sunt prezente numeroase cavități și semne ale atacului coroziv, de diferite dimensiuni (redate pe figură), care în prezența medicamentului sunt mai reduse sau chiar lipsesc, suprafața probei fiind protejată împotriva coroziunii de moleculele de inhibitor care se adsorb pe suprafața metalului și formează un film protector.

## 4.2. Influența temperaturii

### 4.2.1. Efectul temperaturii asupra coroziunii oțelului carbon în 0,5 M $\text{CH}_3\text{COOH}$ /0,25 M $\text{CH}_3\text{COONa}$ în prezență de streptomicină expirată

Efectul streptomicinei asupra procesului de coroziune a oțelului carbon s-a studiat și în funcție de temperatură folosindu-se metoda polarizării liniare și a măsurătorilor de impedanță electrochimică. Fig. 4.11 redă dependența logaritmică a densității de curent în funcție de potențialul aplicat pentru coroziunea oțelului în mediul studiat pentru diferite valori de temperatură.

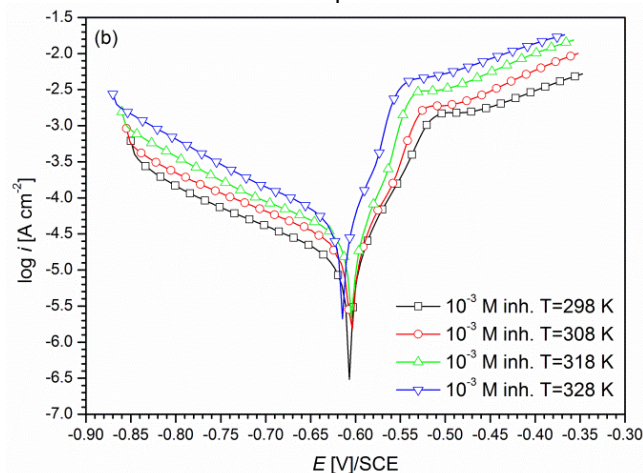


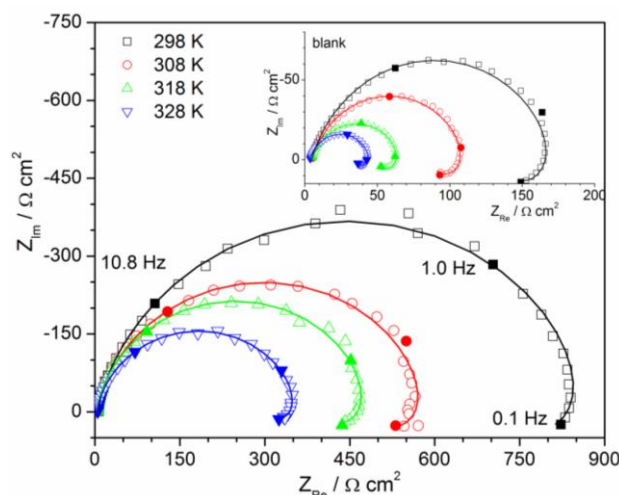
Fig. 4.11. Curbe de polarizare Tafel trasate pe electrod de oțel în 0.5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ /0.25 M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  cu  $10^{-3}$  M concentrație de streptomicină la diferite temperaturi

**Tabel 4.8.** Parametrii asociați coroziunii oțelului carbon în 0.5 M CH<sub>3</sub>COOH/0.25 M CH<sub>3</sub>COONa în absența/prezența a 10<sup>-3</sup> M streptomycină la diferite temperaturi

Soluție	Temp [K]	$i_{cor}$ [ $\mu\text{A cm}^{-2}$ ]	$-E_{cor}$ [V]	$-b_c$ [V dec <sup>-1</sup> ]	$b_a$ [V dec <sup>-1</sup> ]	$R_p$ [ $\Omega$ ]	$v_{cor}$ [mm an <sup>-1</sup> ]	IE [%]	$\theta$
10 <sup>-3</sup> M inh.	298	11,1	0,606	0,174	0,042	292,8	0,13	87,4	0,874
	308	18,1	0,605	0,175	0,040	174,7	0,22	88,2	0,882
	318	25,4	0,604	0,172	0,039	107,7	0,30	90,2	0,902
	328	40,4	0,614	0,158	0,040	63,4	0,47	89,8	0,898

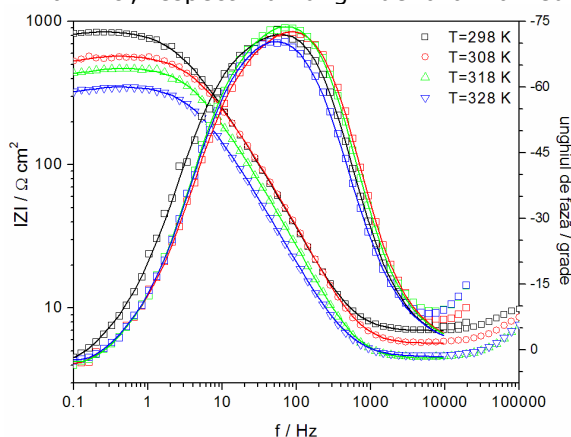
În soluție tampon de acid acetic/acetat de sodiu, viteza de coroziune a oțelului crește cu creșterea temperaturii, în timp ce pentru soluția inhibată coroziunea este intensificată dar nu foarte mult. Chiar și la valori mai ridicate de temperatură, potențialul de coroziune nu este deplasat spre valori mai negative sau pozitive, indicând faptul că streptomycină acționează ca inhibitor mixt de coroziune. Forma curbilor Tafel, după adaosul de medicament, rămâne aceeași indicând același mecanism al procesului de coroziune al oțelului în mediul studiat. Se poate observa că odată cu creșterea temperaturii eficiența inhibitorului este mai ridicată. O îmbunătățire a eficienței cu creșterea temperaturii este datorată unor modificări de natură chimică care au loc la nivelul moleculelor de inhibitor, conducând la o creștere a densității de electroni la centrul de adsorbție al moleculei [178]. Alți autori, atribuie acest fenomen mării gradului de acoperire al inhibitorului având ca rezultat obstrucția difuziei soluției corozive prin filmul protector compus din moleculele de streptomycină și produși de coroziune [179]. În aceste circumstanțe, procesul de difuzie al speciilor devine pasul determinant în procesul de coroziune, în care dizolvarea metalului este redusă.

În continuare, influența temperaturii asupra coroziunii oțelului carbon în soluție apoasă conținând 0.5 M CH<sub>3</sub>COOH/0.25 M CH<sub>3</sub>COONa a fost studiată și prin măsurători de impedanță electrochimică. Spectrele EIS înregistrate la diferite temperaturi pentru soluția de bază, dar și pentru soluția cu conținut de 10<sup>-3</sup> M streptomycină sunt prezentate în fig. 4.12.

**Fig. 4.12.** Diagrame Nyquist trasate pe oțel carbon în 0.5 M CH<sub>3</sub>COOH/0.25 M CH<sub>3</sub>COONa și în prezența a 10<sup>-3</sup> M streptomycină

Și în acest caz, efectul temperaturii, este de a accelera procesul de coroziune a oțelului carbon, așa cum reiese și din scăderea diametrului semicercului capacitive atât pentru soluția de bază, cât și pentru soluția cu conținut de  $10^{-3}$  M streptomycină.

Același efect se poate observa și din diagramele Bode (Fig. 4.13), prin deplasarea Z spre valori mai mici, respectiv un unghi de fază mai redus.



**Fig. 4.13.** Diagrame Bode trasate pe oțel carbon în 0.5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0.25$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  în prezența de  $10^{-3}$  M streptomycină la diferite temperaturi de lucru

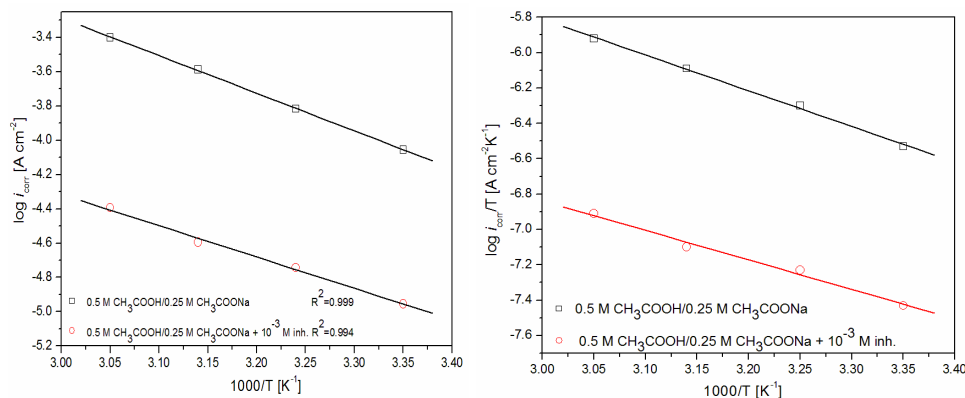
**Tabel 4.9.** Parametrii electrochimici de spectroscopie de impedanță asociați coroziunii oțelului carbon în 0.5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0.25$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  și în prezență a  $10^{-3}$  M concentrație de streptomycină la diferite temperaturi

Soluție	$T$ [K]	$R_{ct}$ [ $\Omega \text{ cm}^2$ ]	$T_{dl}$ [ $\text{F cm}^{-2}$ $\text{s}^{n-1}$ ]	$n_{dl}$	$C_{dl}$ [ $\mu\text{F cm}^{-2}$ ]	$R_f$ [ $\Omega \text{ cm}^2$ ]	$T_f$ [ $\text{F cm}^{-2}$ $\text{s}^{n-1}$ ]	$n_f$	$C_f$ [ $\mu\text{F cm}^{-2}$ ]	$\eta$ [%]
$10^{-3}$ M Inh.	298	511,8	$8,76 \times 10^{-5}$	0,77	35	235,6	$4,80 \times 10^{-5}$	0,99	46	82, 2
	308	312,2	$9,76 \times 10^{-5}$	0,78	36	181,3	$4,08 \times 10^{-5}$	1,00	41	83, 2
	318	207,6	$11,5 \times 10^{-5}$	0,82	50	201,4	$6,17 \times 10^{-5}$	0,99	59	88, 6
	328	80,0	$20,4 \times 10^{-5}$	0,81	78	226,4	$11,1 \times 10^{-5}$	0,95	91	89, 4

De notat faptul că, mărirea temperaturii conduce la creșterea reacției de transfer de sarcină, iar rezistența la transfer scade pentru ambele soluții (de bază și cea cu  $10^{-3}$  M streptomycină), rezistența filmului protector este oarecum independent de temperatură ceea ce explică îmbunătățirea efectului inhibitor la temperaturi mai ridicate.

Energia aparentă de activare poate fi determinată din dependența liniară între  $\log i_{corr}$  și  $1/T$  (Fig. 4.14a), iar graficul dintre  $\log i_{corr}/T$  și  $1/T$  redă o dependență liniară (Fig. 4.14b) cu panta  $(-\Delta H^*/R)$ , iar abscisa lor este  $(\log R/Nh + \Delta S^*/2.303R)$ , de unde valorile pentru  $\Delta H^*$  și  $\Delta S^*$ .





**Fig. 4.14.** Dependența Arrhenius și starea de tranziție pentru coroziunea oțelului în mediul coroziv în absența/prezența streptomisinei

Valorile calculate ale  $E_a$ ,  $\Delta H^*$  și  $\Delta S^*$  pentru coroziunea oțelului în mediul agresiv în absența/prezența streptomisinei se regăsesc în tabelul 4.9.

Tabel 4.10. Parametrii termodinamici asociați coroziunii oțelului în 0.5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0.25$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  în absența/prezența a  $10^{-3}$  M inhibitor

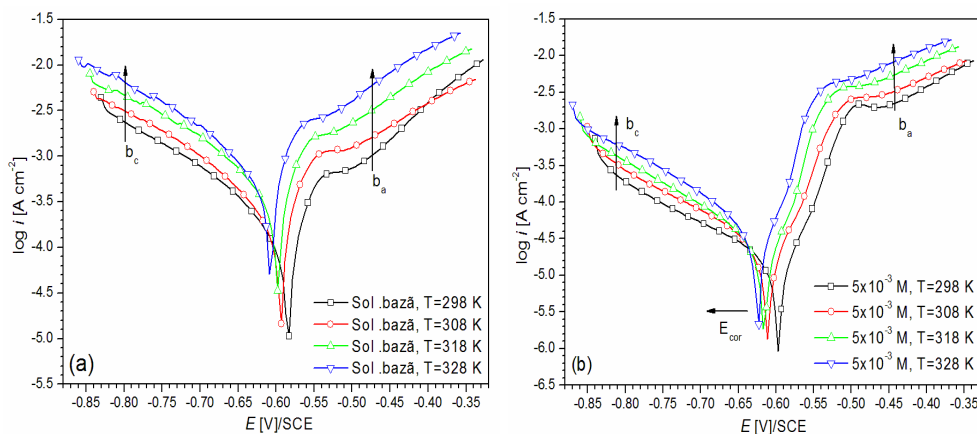
Soluție	$E_a$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta H^*$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S^*$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
0.5 M $\text{CH}_3\text{COOH}/0.25$ M $\text{CH}_3\text{COONa}$	42,0	38,7	-58,7
0.5 M $\text{CH}_3\text{COOH}/0.25$ M $\text{CH}_3\text{COONa}$ cu $10^{-3}$ M streptomicină	35,1	32,0	-98,6

O scădere a energiei de activare în prezența streptomisinei, față de soluția neinhibată, indică un proces de chemosorbție [177]. Acest fapt se poate datora unor modificări ale modului de acțiune al medicamentului: la temperature joase moleculele sunt adsorbite datorită interacțiunilor electrostatice, în timp ce la temperature mai mari este favorizat fenomenul de chemosorbție [178].

Atât valoarea lui  $\Delta H^*$  cât și  $\Delta S^*$  pentru soluția inhibată sunt mai mici față de cea neinhibată. Valoarea pozitivă pentru  $\Delta H^*$ , asociată cu procesul de chemosorbție, reflect natura endotermică a procesului de adsorbție [179]. Valoarea mai negativă a lui  $\Delta S^*$  obținută pentru soluția care conține streptomicină, indică faptul că o scădere în dezordinea moleculelor are loc.

#### 4.2.2. Efectul temperaturii asupra coroziunii oțelului carbon în 0,5 M $\text{CH}_3\text{COOH}/0,25$ M $\text{CH}_3\text{COONa}$ în prezență de tazocin expirat

Dependența procesului de temperatură s-a investigat prin aplicarea metodei polarizării liniare, dar și a spectroscopiei de impedanță electrochimică. Fig. 4.15 (a și b) redau dependența densității de current la coroziune funcție de potențial pentru diferite valori ale temperaturii.



**Fig. 4.15.** Curbe Tafel trasate pe oțel la diferite temperaturi în (a) soluție de bază, (b) soluție cu  $5 \times 10^{-3}$  M conținut de piperacilină

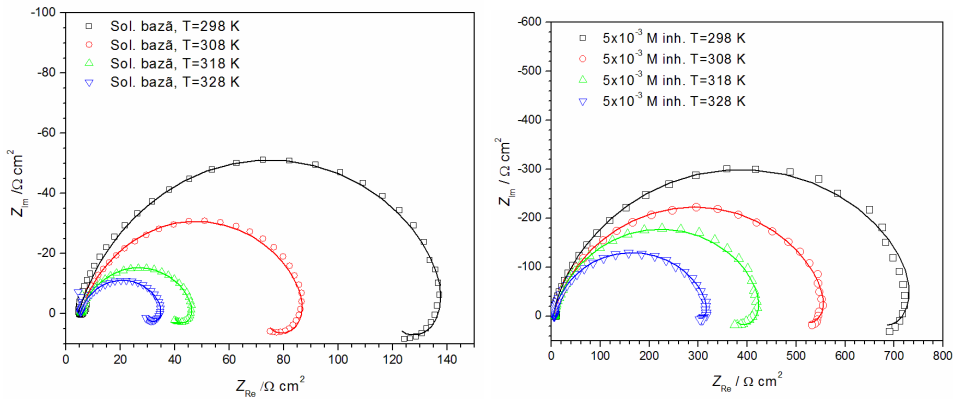
Parametrii electrochimici: potențial de coroziune, densitatea de curent la coroziune, rezistența la polarizare, panta Tafel anodică și catodică respectiv viteza de coroziune, obținuți pentru dizolvarea oțelului carbon în soluție de 0.5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0.25$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  la diferite valori ale temperaturii sunt redați în tabelul 4.11.

**Tabel 4.11.** Parametrii asociați procesului de coroziune a oțelului carbon în soluție de 0.5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0.25$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  și în prezența inhibitorului pentru diferite temperaturi

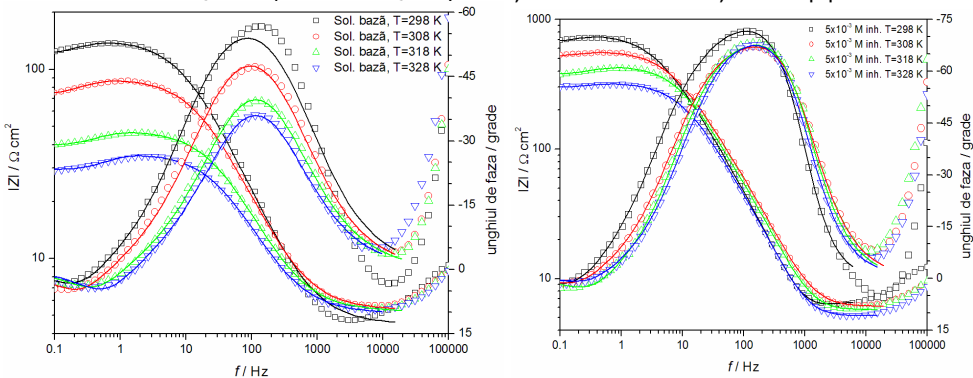
Mediu	T [K]	$i_{\text{cor}}$ [ $\mu\text{A cm}^{-2}$ ]	$-E_{\text{cor}}$ [mV]	$-b_c$ [ $\text{mV dec}^{-1}$ ]	$b_a$ [ $\text{mV dec}^{-1}$ ]	$R_p$ [ $\Omega$ ]	$v_{\text{cor}}$ [ $\text{mm an}^{-1}$ ]	$IE$ [%]	$\theta$
Bază	298	147	584	167	97	40,8	1,73	-	-
	308	239	594	172	84	26,7	2,66	-	-
	318	341	597	165	74	15,6	4,02	-	-
	328	546	607	171	79	8,8	6,40	-	-
$5 \times 10^{-3}$ M inh.	298	12	596	172	47	296,5	0,14	91,8	0,918
	308	18	611	163	53	210,0	0,23	92,5	0,925
	318	24	615	152	45	138,9	0,33	93,0	0,930
	328	36	624	146	49	89,7	0,42	93,4	0,934

Analizând datele din tabelul 4.11, se poate observa că odată cu creșterea temperaturii eficiența inhibitorului este mai ridicată. O îmbunătățire a eficienței cu creșterea temperaturii este datorată unor modificări de natură chimică care au loc la nivelul moleculelor de inhibitor, conducând la o creștere a densității de electroni la centrul de adsorbție al moleculei. În aceste circumstanțe, procesul de difuzie al speciilor devine pasul determinant în procesul de coroziune, în care dizolvarea metalului este redusă.

Același efect al temperaturii s-a constatat și în cazul măsurătorilor de impedanță electrochimică.



**Fig. 4.16.** Diagrame de impedanță electrochimică obținute pe oțel la diferite temperaturi în 0.5 M CH<sub>3</sub>COOH/0.25 M CH<sub>3</sub>CO și soluție cu 5x10<sup>-3</sup> M conținut de piperacină



**Fig. 4.17.** Spectre Bode obținute pe oțel la diferite temperaturi în 0.5 M CH<sub>3</sub>COOH/0.25 M CH<sub>3</sub>CO și soluție cu 5x10<sup>-3</sup> M conținut de piperacină

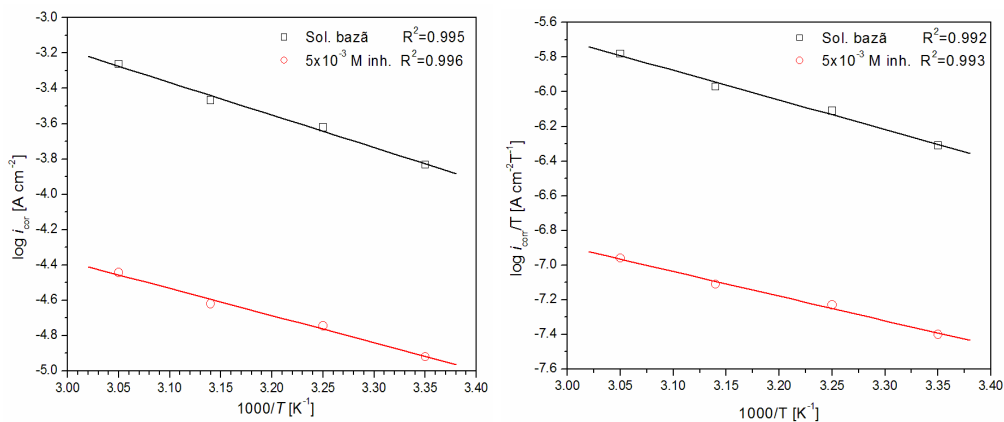
Aceleași circuite echivalente, folosite pentru 25°C, au fost utilizate și pentru modelarea spectrelor de impedanță obținute pentru coroziune oțelului carbon în soluție de 0.5 M CH<sub>3</sub>COOH/0.25 M CH<sub>3</sub>COONa și soluția inhibată la diferite temperaturi, datele obținute sunt prezentate în tabelul 4.12.

**Tabel 4.12.** Parametrii asociați coroziunii oțelului în soluție de 0.5 M CH<sub>3</sub>COOH/0.25 M CH<sub>3</sub>COONa și cu inhibitor pentru diferite temperaturi derivați din spectrele de impedanță

Temp [K]	$R_s$ [ $\Omega$ ]	$C_f$ [ $\mu F$ cm <sup>-2</sup> ]	$R_f$ [ $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]	$T_{dl}$	$n_{dl}$	$R_{ct}$ [ $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]	$L$ [H cm <sup>2</sup> ]	$R_L$ [ $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]	$C_{dl}$ [ $\mu F$ cm <sup>-2</sup> ]	$IE$ [%]
298	4,1	-	-	$2,1 \times 10^{-4}$	0,83	135,8	860	696	101	-
308	5,3	-	-	$3,0 \times 10^{-4}$	0,79	85,6	233	328	117	-
318	5,1	-	-	$3,9 \times 10^{-4}$	0,79	43,1	71	174	132	-
328	5,1	-	-	$4,7 \times 10^{-4}$	0,79	31,4	33	108	153	-
298	6,2	33,6	240,5	$9,5 \times 10^{-5}$	0,83	498,3	3496	1901	50	82
308	6,0	21,1	102,8	$8,8 \times 10^{-5}$	0,72	475,9	2521	3119	25	85
318	5,6	24,8	96,5	$8,1 \times 10^{-5}$	0,76	342,2	781	1368	26	90

328	5,0	31,7	95,4	$1,2 \times 10^{-4}$	0,74	227,9	950	1509	36	90
-----	-----	------	------	----------------------	------	-------	-----	------	----	----

De notat faptul că, mărirea temperaturii conduce la intensificarea reacției de transfer de sarcină, iar rezistența la transfer scade pentru ambele soluții (cea de bază și cea cu  $10^{-3}$  M inhibitor), rezistența filmului protector scade și ea cu creșterea temperaturii iar capacitatea filmului nu suferă modificări majore. În ceea ce privește eficiența de inhibare, se poate observa o îmbunătățire a acesteia pe măsura creșterii temperaturii, date corelate într-o strânsă măsură cu rezultatele oferite de polarizarea liniară.



**Fig. 4.18.** Dependența Arrhenius și starea de tranziție pentru coroziunea oțelului în mediul coroziv în absența/prezența tazocinului

**Tabel 4.13.** Parametrii termodinamici asociați coroziunii oțelului în 0.5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0.25$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  în absența/prezența a  $5 \times 10^{-3}$  M inhibitor

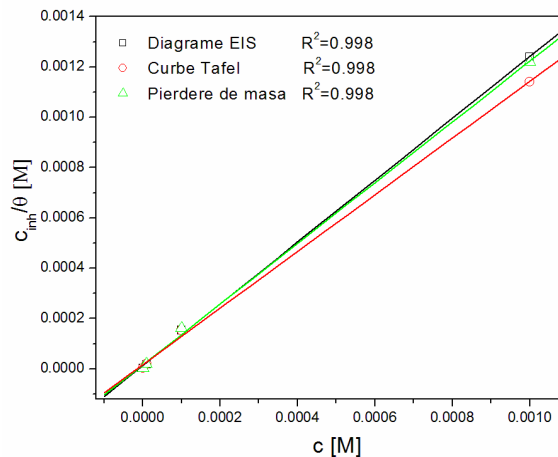
Soluție	$E_a$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta H^*$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
0.5 M $\text{CH}_3\text{COOH}/0.25$ M $\text{CH}_3\text{COONa}$	35,6	32,7
0.5 M $\text{CH}_3\text{COOH}/0.25$ M $\text{CH}_3\text{COONa}$ cu $5 \times 10^{-3}$ M piperacilină	29,8	27,2

O scădere a energiei de activare în prezența medicamentului, față de soluția neinhibată, indică un proces de adsorbție a inhibitorului datorită chemosorbției [178]. Acest fapt se poate datora unor modificări ale modului de acțiune al medicamentului: la temperaturi joase moleculele sunt adsorbite datorită interacțiunilor electrostatice, în timp ce la temperaturi mai mari este favorizat fenomenul de formare a legăturilor covalente.

Valoarea lui  $\Delta H^*$  pentru soluția inhibată este mai mică față de cea neinhibată. Valoarea pozitivă pentru  $\Delta H^*$ , asociată cu procesul de chemosorbție, reflectă natura endotermică a procesului de adsorbție.

### 4.3. Izoterme de adsorbție

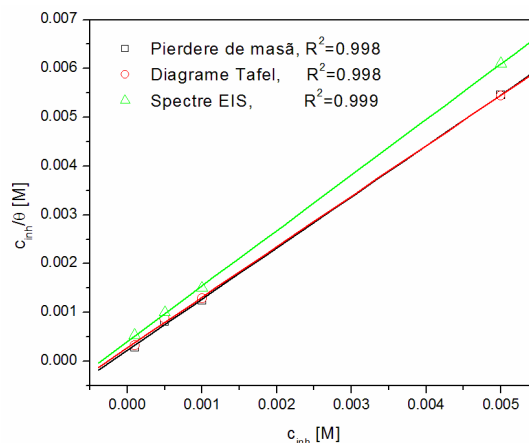
În vederea stabilirii mecanismului de adsorbție al medicamentului pe suprafața metalului, izotermele de adsorbție sunt de departe cele mai potrivite pentru acest lucru. Pentru cazul medicamentelor, cea mai potrivită, pentru fitarea rezultatelor experimentale s-a dovedit a fi izoterma Langmuir.



**Fig. 4.19.** Izoterma Langmuir asociată procesului de adsorbție al streptominei pe oțel carbon

Această ecuație s-a dovedit a fi adecvată pentru toate metodele de investigare utilizate fapt evidențiat și din valorile coeficientului de regresie  $R^2$ , care sunt foarte apropiate de 1, ceea ce înseamnă că adsorbția moleculelor de streptomicină pe suprafața metalului se desfășoară conform acestei izoterme. Datele obținute indică faptul că adaosul de compus în mediul de reacție, conduce la o valoare negativă a energiei standard Gibbs, relevând natura interacțiunilor dintre

inhibitor și metal. Valorile calculate pentru  $\Delta G_{ads}^o$  sunt foarte apropiate de  $-40 \text{ kJ mol}^{-1}$  indicând o adsorbție mixtă a streptominei pe metal, atât de natură fizică cât și prin chemisorbție.



**Fig. 4.20.** Izoterma Langmuir asociată procesului de adsorbție al tazocinului pe oțel carbon

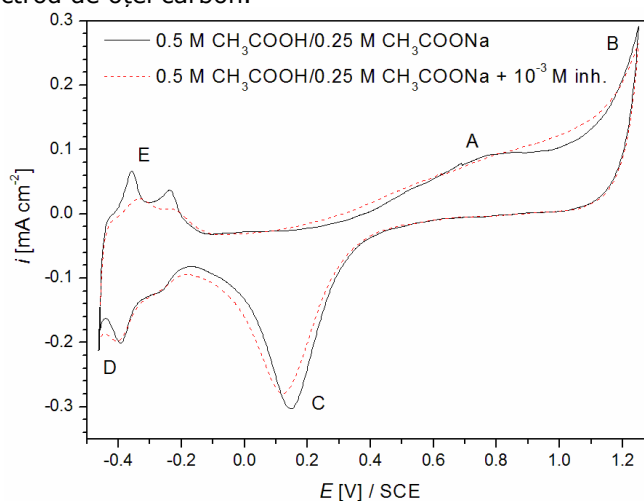
Valorile calculate pentru energia liberă Gibbs asociată procesului de adsorbție al tazocinului pe oțel carbon sunt în jurul valorii de  $-30 \text{ kJ mol}^{-1}$  indicând o adsorbție de natura fizică, datorată interacțiunilor electrostatice dintre moleculele de inhibitor și suprafața încărcată a metalului.

**Tabel. 4.14.** Valorile energiei libere Gibbs pentru adsorbția medicamentelor

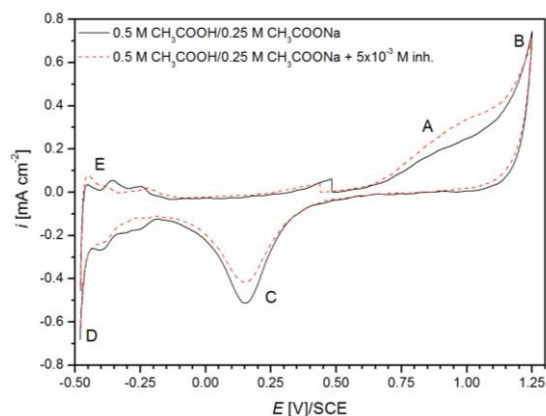
Streptomicină	Metoda	$\Delta G_{ads}^{\circ}$ [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ]
	Pierdere de masă	37,5
Diagrame Tafel	38,7	
Spectre EIS	38,8	
Tazocin	Pierdere de masă	30,7
	Diagrame Tafel	30,3
	Spectre EIS	29,3

#### 4.4. Comportarea electrochimică a medicamentelor în soluție de 0.5 M $\text{CH}_3\text{COOH}/0.25 \text{ M CH}_3\text{COONa}$

Influența medicamentelor expirate asupra procesului de degradare a oțelurilor carbon a fost investigată și prin voltametrie ciclică. Efectul streptomicinei a fost determinat în soluția de electrolit pe electrod de Pt, în timp ce pentru tazocin s-a utilizat și electrod de oțel carbon.

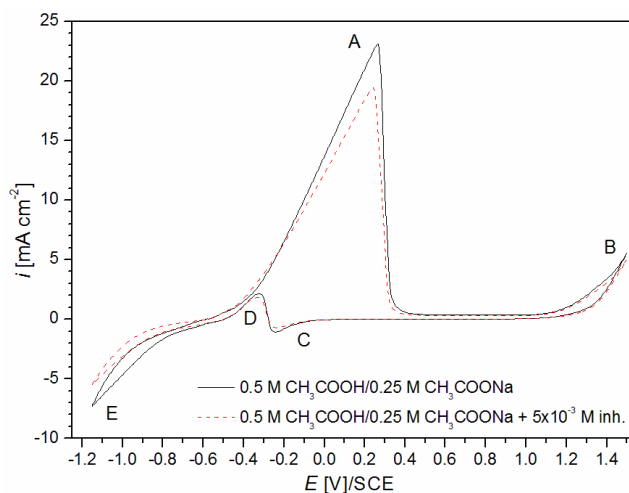


**Fig. 4.21.** Comportarea electrochimică a streptomicinei în 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0,25 \text{ M CH}_3\text{COONa}$  pe electrod de Pt, viteză de scanare  $100 \text{ mV s}^{-1}$



**Fig. 4.22.** Comportarea electrochimică a tazocinului în 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0,25$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  pe electrod de Pt, viteză de scanare  $50 \text{ mV s}^{-1}$

În ambele cazuri, pe curba de bază trasată în soluția de electrolit, se disting zonele (B) și (D) corespunzătoare procesului de degajare a oxigenului, respectiv hidrogenului. De asemenea mai sunt distincte picurile (A) și (C) atribuite formării unui strat de oxid pe Pt respectiv reducerii acestuia, și picul (E) pentru oxidarea hidrogenului adsorbit pe electrod. La adaosul de medicament expirat în mediul coroziv, nu apar modificări majore înregistrate pe grafic, ceea ce sugerează faptul că ambele medicamente sunt stabile în soluția studiată, pe domeniul de potențial aplicat.



**Fig. 4.23.** Voltamogramme ciclice trasate în 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0,25$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  pe electrod de oțel carbon în absența/prezența tazocinului, viteză de scanare  $50 \text{ mV s}^{-1}$

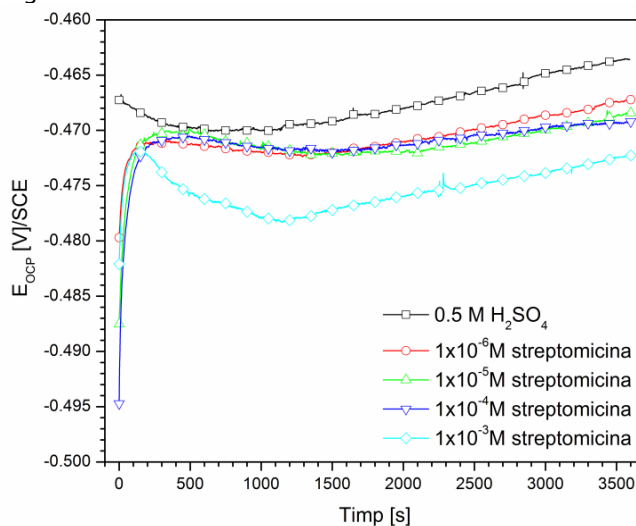
Pornind de la potențialul de echilibru spre anod, este înregistrat picul (A) de oxidare a metalului, apoi se pasivează, după care se atinge potențialul de degajare a oxigenului (ramura B). Deplasând potențialul în sens invers, are loc reducerea stratului de oxid pasivator (C), iar metalul redevine activ. Are loc din nou o oxidare a fierului (D) dar care este mai puțin intensă, după care se ajunge la zona catodică unde are loc procesul de degajare a hidrogenului (ramura E). Cantitatea de tazocin

adăugată, respectiv  $5 \times 10^{-3}$  M, conduce la o pasivare mai facilă a electrodului, curentul critic fiind mai mic. Mai mult, are loc o inhibare a proceselor de la extreme: degajarea oxigenului respectiv a hidrogenului, ceea ce indică o adsorbție a moleculelor de medicament pe suprafața electrodului și blocarea siturilor pe care au loc cele două procese.

## 4.5. Efectul streptomicinei asupra procesului de coroziune a oțelului carbon în 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### 4.5.1. Efectul concentrației de medicament adăugată

Efectul streptomicinei expirate asupra coroziunii oțelului carbon s-a studiat și în mediu puternic coroziv de 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> prin aplicarea succesivă a metodelor de investigare prezentate anterior. Acestea au fost aplicate după aproximativ 1 h, timp suficient pentru instalarea stării de echilibru sau cvasiechilibru a electrodului, așa cum reiese din Fig. 4.24.



**Fig. 4.24.** Variația în timp a potențialului de echilibru al electrodului de oțel carbon în absența/prezența streptomicinei

O deplasare a potențialului de coroziune pentru soluția cu inhibitor, față de soluția de bază, spre valori mai negative indică formarea unui strat pasivator sau a unui film protector compus din moleculele de streptomicină, pe suprafața electrodului.



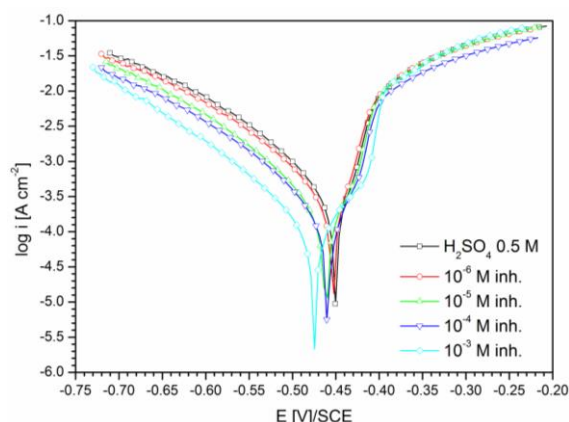


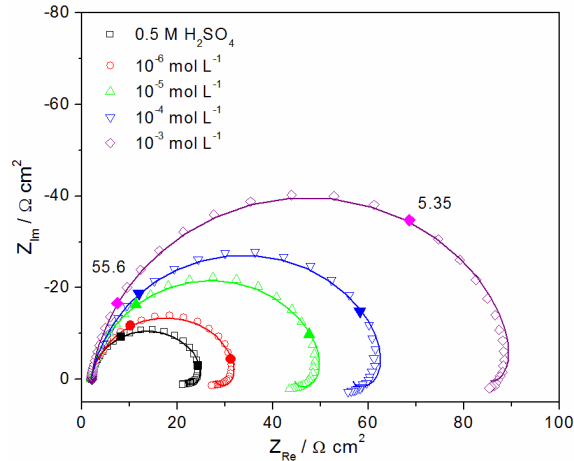
Fig. 4.25. Curbe de polarizare liniară trasate pe electrod de oțel în 0,5 M  $H_2SO_4$  cu și fără diferite concentrații de streptomycină

**Tabel 4.15.** Parametrii asociați coroziunii oțelului derivați din curbele de polarizare

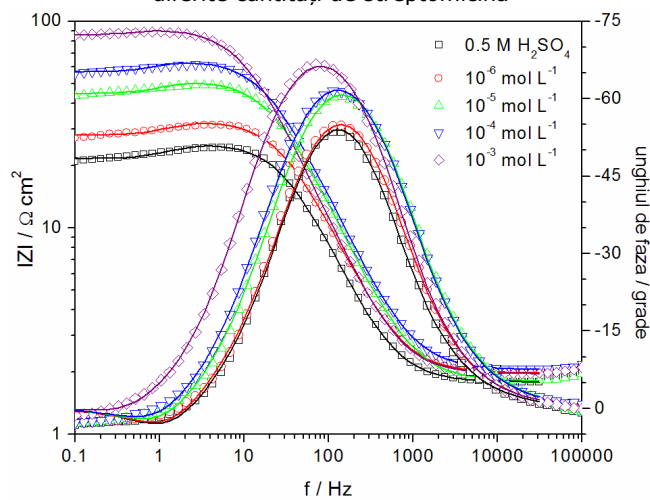
Inh. conc. [M]	$i_{cor}$ [ $A\ cm^{-2}$ ]	$-E_{cor}$ [mV]	$-b_c$ [ $V\ dec^{-1}$ ]	$b_a$ [ $V\ dec^{-1}$ ]	$R_p$ [ $\Omega$ ]	$v_{cor}$ [ $mm\ an^{-1}$ ]	$IE$ [%]	$\theta$
-	498	451	0,124	0,050	5,22	5,88	-	-
$10^{-6}$	352	454	0,121	0,044	7,49	4,13	29,3	0,293
$10^{-5}$	243	462	0,116	0,045	10,21	2,69	51,2	0,512
$10^{-4}$	182	459	0,110	0,044	14,55	2,13	63,4	0,634
$10^{-3}$	91	474	0,107	0,040	27,40	0,97	81,7	0,817

Inspectând Fig. 4.25 și tabelul aferent, se poate observa că, adăosul de medicament conduce la scăderea densității de curent la coroziune și a vitezei de dizolvare a fierului. Paralelismul pantelor Tafel (catodică și anodică) și scăderea acestora cu creșterea cantității de medicament, indică o acțiune asupra ambelor procese (de degajare a hidrogenului și dizolvarea fierului) predominant reducerea procesului catodic, streptomycină putând fi clasificată ca inhibitor mixt de coroziune. Acțiunea asupra procesului catodic se datorează protonării moleculelor de streptomycină la gruparea  $NH_2$  care se adsorb pe suprafața metalului, încărcată negativ, și blochează siturile catodice pe care se desfășoară reducerea ionilor de hidrogen. În schimb, adsorbția moleculelor de streptomycină pe siturile anodice are loc prin intermediul electronilor  $n$  din inelul aromatic sau perechilor de electroni neparticipanți ai atomilor de N sau O care formează un film insolubil pe suprafața electrodului conferindu-i protecție împotriva coroziunii. Datorită eficienței ridicate obținute pentru o concentrație de  $10^{-3}$  M medicament într-un mediu puternic coroziv, streptomycină expirată poate fi o alternativă viabilă în folosirea ei ca inhibitor de coroziune.

Același efect s-a dovedit a avea prezența medicamentului în mediul coroziv, și din măsurătorile de *impedanță electrochimică*, prezentate în Fig. 4.26.

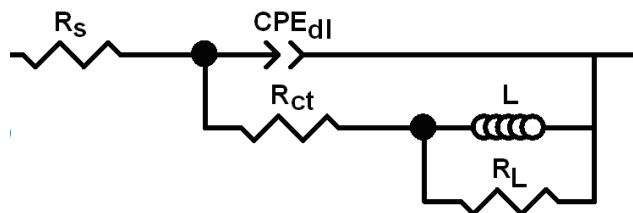


**Fig. 4.26.** Diagrame Nyquist obținute pe electrod de oțel în soluție de 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> cu și fără diferite cantități de streptomycină



**Fig. 4.27.** Diagrame Bode obținute pe electrod de oțel în soluție de 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> cu și fără diferite cantități de streptomycină

Fitarea diagramelor de impedanță s-a făcut cu circuitul echivalent redat în Fig.4.28, iar datele rezultate sunt prezentate în tabelul 4.16.



**Fig. 4.28.** Circuitul echivalent folosit la fitarea diagramelor de impedanță

**Tabel 4.16.** Parametrii asociați coroziunii oțelului în soluția test derivați din măsurătorile de impedanță electrochimică

Inh. conc. [M]	$R_s$ [ $\Omega$ ]	$T_{dl}$ [ $F\text{ cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$ ]	$n_{dl}$	$C_{dl}$ [ $\mu F\text{ cm}^{-2}$ ]	$R_{ct}$ [ $\Omega$ ]	$R_L$ [ $\Omega\text{ cm}^2$ ]	$L$ [ $H\text{ cm}^2$ ]	$\chi^2$	$IE$ [%]
-	1,78	$3,55 \times 10^{-4}$	0,91	172,8	20,6	3,99	0,27	$5,0 \times 10^{-4}$	-
$10^{-6}$	1,97	$3,02 \times 10^{-4}$	0,90	133,4	27,1	4,95	0,34	$4,5 \times 10^{-4}$	24,0
$10^{-5}$	1,80	$2,42 \times 10^{-4}$	0,90	102,9	44,3	7,18	0,54	$4,8 \times 10^{-4}$	53,5
$10^{-4}$	2,01	$2,22 \times 10^{-4}$	0,90	99,3	56,5	8,3	0,73	$3,5 \times 10^{-5}$	63,5
$10^{-3}$	1,96	$2,12 \times 10^{-4}$	0,90	89,4	83,5	7,2	2,42	$5,1 \times 10^{-4}$	75,3

Fitarea datelor s-a dovedit foarte bună datorită valorilor mici ale lui  $\chi^2$ , dar și valorilor erorilor pentru parametrii care de asemenea au fost mici. Datele obținute indică o creștere a rezistenței la transfer care este mai pronunțată cu cât cantitatea de medicament adăugată este mai mare.

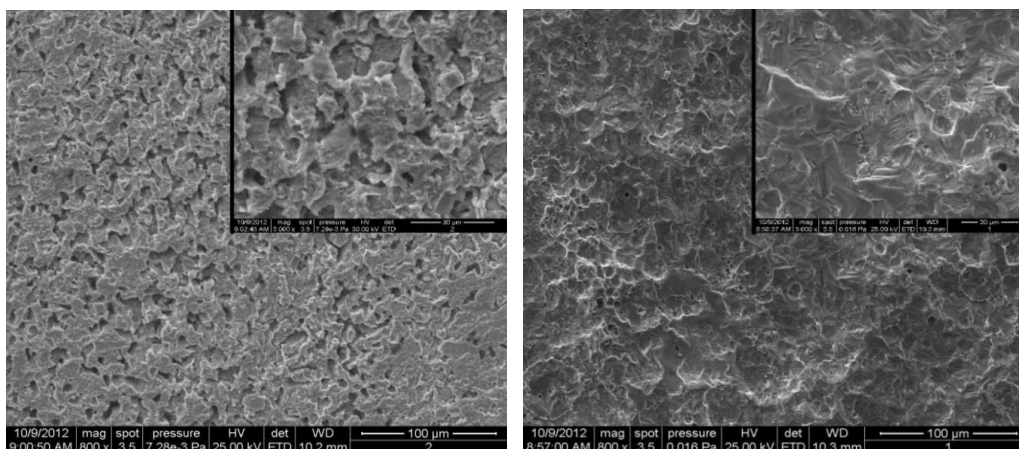
În acest caz, *metoda gravimetrică*, s-a utilizat timp de 48 ore deoarece mediul de acid sulfuric este foarte coroziv, iar pierderea de masă este ridicată, eficiența inhibitoare și gradul de acoperire al probei fiind redată în tabelul 4.17.

**Tabel 4.17.** Eficiența inhibitoare/gradul de acoperire derivate din pierderea de masă

Inh. conc. [M]	$W_L$ [ $mg\text{ cm}^{-2}\text{ h}^{-1}$ ]	$IE$ [%]	$\theta$
-	1,55	-	-
$10^{-6}$	1,16	25,2	0,252
$10^{-5}$	0,76	51,0	0,510
$10^{-4}$	0,51	67,1	0,671
$10^{-3}$	0,15	90,3	0,903

Este evident din aceste date că, streptomycina reduce procesul de dizolvare a fierului în soluție puternic acidă, o valoare apreciabilă a eficienței de peste 90% fiind obținută pentru  $10^{-3}$  M concentrație de medicament. Acest lucru sugerează o bună abilitate a inhibitorului de a forma legături coordinative și a se adsorbi pe suprafața metalului.

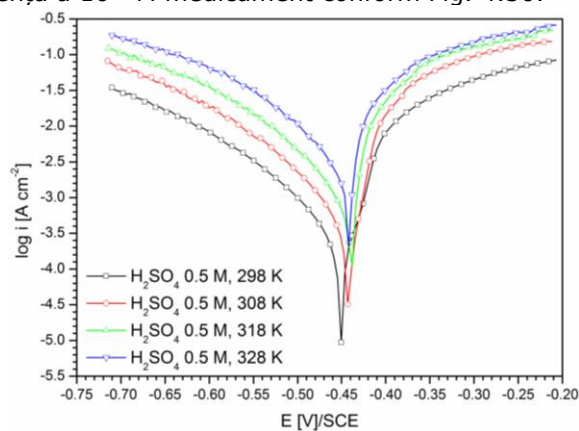
*Microscopia electronică* arată în soluția de bază un atac agresiv al mediului cu numeroase cavități și microfisuri de diferite dimensiuni care sunt foarte vizibile la o magnitudine mai mare. În soluția conținând  $10^{-3}$  M inhibitor, numărul cavităților este mai redus, suprafața prezintă mai puține microfisuri chiar și la magnitudine mai mare, ceea ce arată că streptomycina a protejat metalul prin formarea unui film protector compus din moleculele de inhibitor.



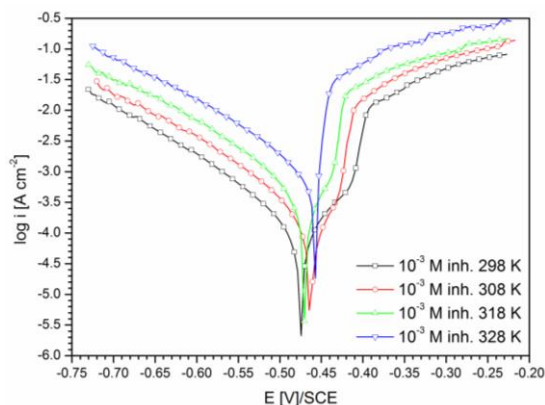
**Fig. 4.29.** Imagini SEM ale probei de oțel carbon în (a) 0,5 M  $H_2SO_4$  și (b) cu  $10^{-3}$  M concentrație de streptomycină

#### 4.5.2. Efectul temperaturii asupra procesului de coroziune și eficienței inhibitoare a medicamentului

Efectul temperaturii asupra coroziunii oțelului carbon în soluție de 0,5 M  $H_2SO_4$  a fost investigat în intervalul 25– 55°C folosind metoda polarizării liniare în absența și în prezența a  $10^{-3}$  M medicament conform Fig. 4.30.



**Fig.4.30.** Curbe de plarizare trasate pe oțel în 0,5 M  $H_2SO_4$  la diferite temperaturi



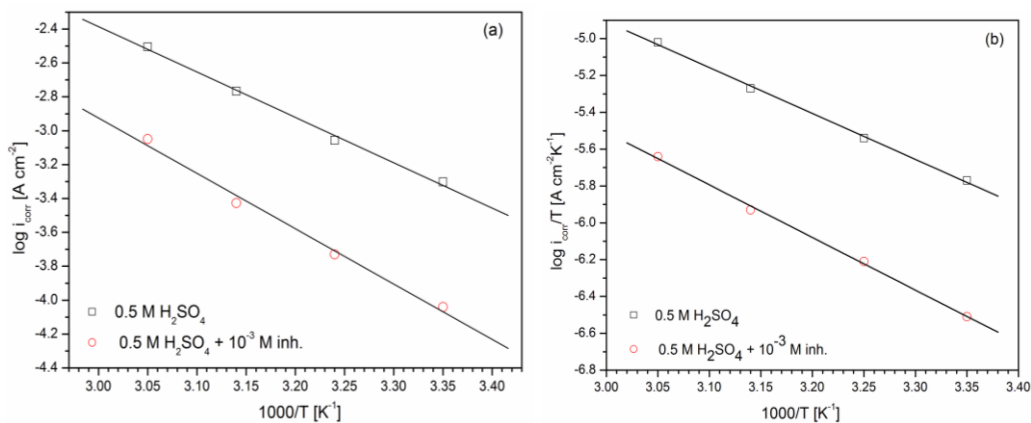
**Fig.4.31.** Curbe de polarizare trasate pe oțel în 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> în prezența a 10<sup>-3</sup> M streptomycină la diferite temperaturi

La creșterea temperaturii, viteza de coroziune, atât în soluția de bază cât și pentru cea inhibată, este favorizată prin intensificarea procesului de reducere a ionilor de hidrogen, dar și a procesului anodic de dizolvare a metalului. Totodată, pentru ambele soluții, potențialul de coroziune este deplasat ușor spre valori mai pozitive.

**Tabel 4.18.** Parametrii asociați coroziunii oțelului în soluția test derivați din măsurătorile de polarizare liniară

Soluție	Temp. [K]	$i_{cor}$ [ $\mu\text{A cm}^{-2}$ ]	$-E_{cor}$ [V]	$-b_c$ [V dec <sup>-1</sup> ]	$b_a$ [V dec <sup>-1</sup> ]	$R_p$ [ $\Omega$ ]	$v_{cor}$ [mm an <sup>-1</sup> ]	IE [%]	$\theta$
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	298	498	0,451	0,124	0,050	5,22	5,88	-	-
	308	877	0,441	0,125	0,040	2,15	10,3	-	-
	318	1710	0,439	0,122	0,038	1,19	19,8	-	-
	328	3130	0,440	0,116	0,040	0,58	36,2	-	-
10 <sup>-3</sup> M inh.	298	91	0,474	0,107	0,040	27,4	0,97	81,7	0,817
	308	186	0,462	0,115	0,039	9,78	2,18	78,8	0,788
	318	374	0,471	0,110	0,038	4,59	4,39	75,5	0,755
	328	894	0,457	0,114	0,02	1,91	10,54	71,4	0,714

Conform datelor obținute, se poate observa că, creșterea temperaturii conduce la intensificarea procesului de coroziune a metalului, prin creșterea densității de curent și prin scăderea rezistenței la polarizare a electrodului de lucru, ajungându-se de la aproape 6 mm/an la 25°C până la peste 36 mm/an la 55°C. Scăderea eficienței inhibitorilor datorată procesului de adsorbție al moleculelor de streptomycină și eliberarea suprafeței electrodului pe care au loc cele două reacții.



**Fig. 4.32.** Dependența liniară Arrhenius (a) între  $\log i_{\text{cor}}$  și  $1/T$  și starea de tranziție (b) între  $\log i_{\text{cor}}/T$  și  $1/T$  pentru dizolvarea oțelului în  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  și soluție cu streptomycină

**Tabel 4.19.** Parametrii termodinamici de activare a coroziunii oțelului în  $\text{H}_2\text{SO}_4$

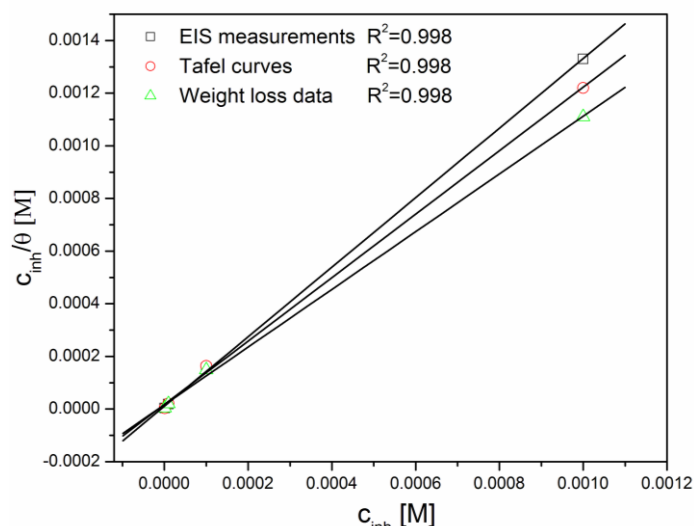
Parametrii termodinamici	$0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$	$0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 10^{-3} \text{ M inh.}$
$E_a$	51,3	62,6
$\Delta H^*$	47,4	58,6
$\Delta S^*$	-14,4	-5,0

O scădere în eficiența inhibitorului cu creșterea temperaturii analog măririi valorii energiei de activare a procesului de coroziune în prezența inhibitorului față de soluția de bază, este frecvent interpretată ca fiind datorată formării unui film de inhibitor datorat interacțiunilor de natură fizică [167], sau poate fi atribuită scăderii apreciabile a gradului de adsorbție al moleculelor de streptomycină pe suprafața metalului, odată cu creșterea temperaturii [168].

Totodată, valori mai ridicate pentru  $E_a$  și  $\Delta H^*$  pentru soluția cu inhibitor, indică o scădere a gradului de dizolvare al metalului fiind necesar un aport mai ridicat de energie pentru a se desfășura coroziunea. Entropia de activare  $\Delta S^*$  pentru soluția de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  cu streptomycină relevă o creștere a gradului de orientare al moleculelor pornind de la reactanți către complexul activat.

#### 4.5.3. Mecanismul acțiunii medicamentului

Pentru toate metodele de studiu: pierdere de masă, polarizare liniară, spectroscopie electrochimică de impedanță, s-a utilizat izoterma Langmuir redată în Fig. 4.33.



**Fig. 4.33.** Izoterma Langmuir pentru adsorbția streptomycinei pe oțel în  $H_2SO_4$

Datele obținute indică faptul că adaosul de medicament expirat în mediul de reacție, conduce la o valoare negativă a energiei standard Gibbs. Valorile calculate pentru  $\Delta G_{ads}^o$  sunt în jurul valorii de  $-37 \text{ kJ mol}^{-1}$  indicând o adsorbție mixtă a streptomycinei pe metal, atât de natură fizică cât și chimică.

O estimare a entalpiei de adsorbție a procesului a fost obținută din regresia liniară a ecuației

$$\frac{\theta}{1-\theta} = Ac \exp\left(-\frac{\Delta H_{ads}^o}{RT}\right)$$

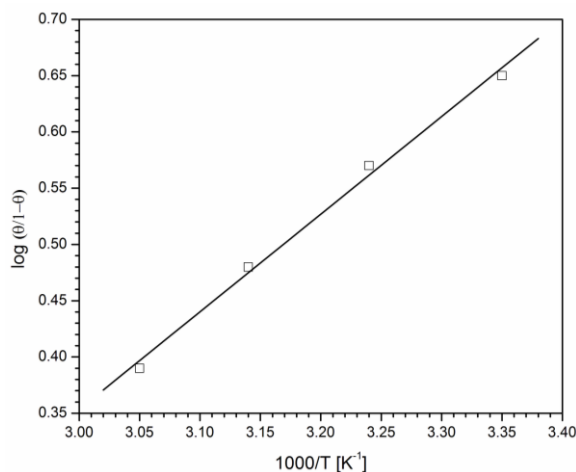
în care  $A$  este o constantă independentă a procesului,  $c$  concentrația streptomycinei (M),  $\Delta H_{ads}^o$  entalpia standard de adsorbție, iar  $\theta$  gradul de acoperire cu molecule de inhibitor.

Reprezentând grafic  $\log(\theta/1-\theta)$  în funcție de  $1/T$  (Fig. 4.34) rezultă o dependență liniară, din care valoarea căldurii de reacție poate fi aproximată. Cu valoarea determinată, entropia de adsorbție,  $\Delta S_{ads}^o$ , poate fi calculată cu ecuația de mai jos.

$$\Delta S_{ads}^o = \frac{\Delta H_{ads}^o - \Delta G_{ads}^o}{T}$$

**Tabel 4.20.** Parametrii termodinamici ai coroziunii oțelului în  $H_2SO_4$

Metoda	$-\Delta G_{ads}^o$ [kJ mol $^{-1}$ ]	$\Delta H_{ads}^o$ [kJ mol $^{-1}$ ]	$\Delta S_{ads}^o$ [J mol $^{-1}$ K $^{-1}$ ]
EIS	37,2	-16,6	68,8
Tafel	37,5		
Pierdere de masă	37,2		



**Fig.4.34.** Dependența între  $\log(\theta/1-\theta)$  funcție de  $1/T$  pentru adsorbția streptomycinei pe oțel

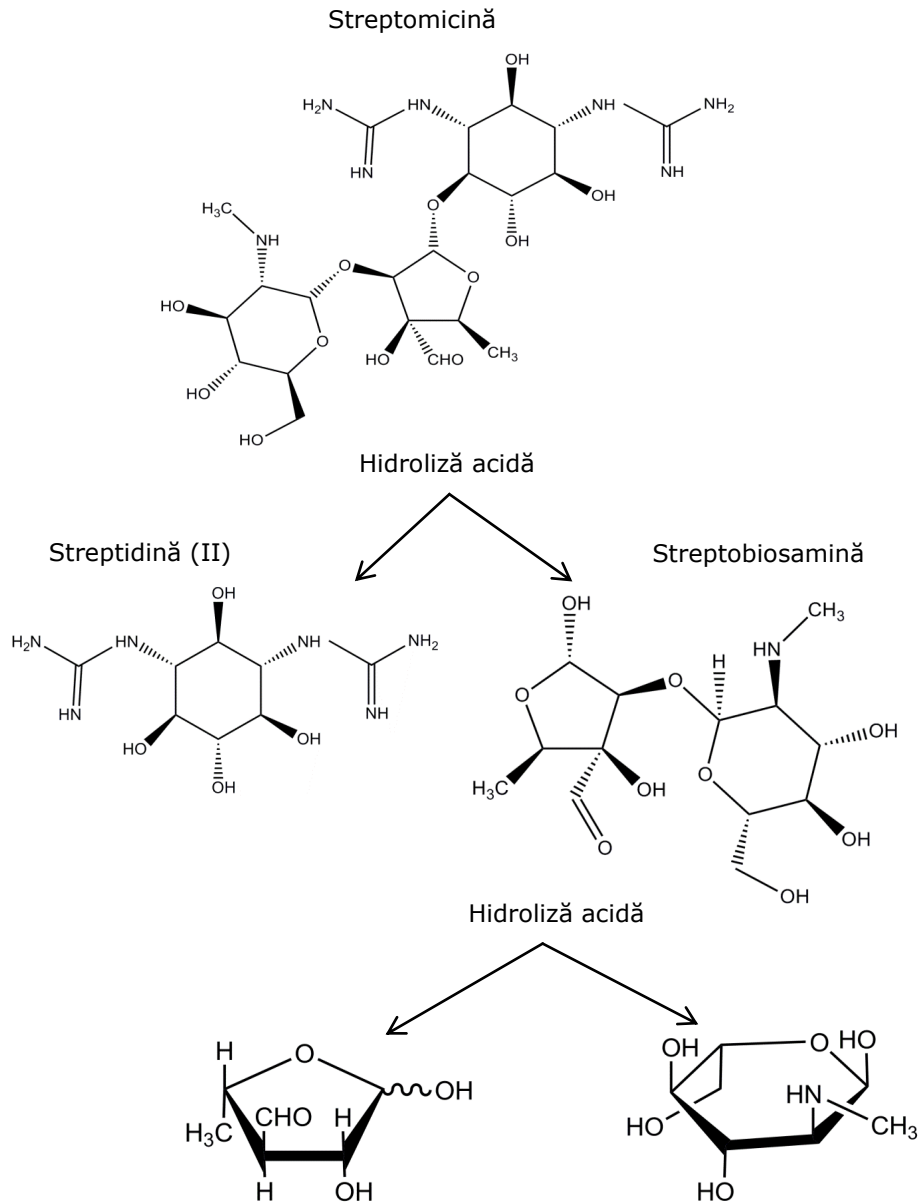
Valoarea negativă a căldurii de adsorbție, sugerează comportarea exotermică a streptomycinei pe suprafața oțelului carbon ceea ce înseamnă o scădere a eficienței inhibitoare a compusului cu creșterea temperaturii. Acest fenomen poate fi datorat unui proces de desorbție a unei cantități însemnate de molecule de medicament de pe electrod odată cu modificarea temperaturii. De notat

faptul că, semnul pentru  $\Delta S_{ads}^o$  este pozitiv, ceea ce indică un proces de adsorbție acompaniat de o creștere în entropie. Adsorbția moleculelor de streptomycină poate fi privit ca cu un proces de cvasi-substituție între inhibitor și moleculele de apă de la interfața cu electrodul.

#### 4.5.4. Hidroliza streptomycinei în 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Mediul de acid sulfuric conduce la ruperea legăturilor din molecula de streptomycină și formarea unor compuși de hidroliză așa cum rezultă din figura 4.35 [181]. Determinarea gradului de degradare al streptomycinei din soluția corozivă utilizată cu un conținut de  $10^{-3}$  M compus, s-a determinat utilizând metoda colorimetrică cu sare Mohr și un spectrofotometru Microplate Reader Biorad 680 la 570 nm lungime de undă [182]. Măsurătorile s-au făcut la un interval de 1 h de la prepararea soluției proaspete, timp de 8 h pentru diferite valori ale temperaturii, iar pentru comparare s-a utilizat streptomycină soluție (Fluka) ca și etalon.





**Fig. 4.35.** Degradarea streptomicinei în mediu acid

Determinându-se astfel cantitatea de medicament hidrolizat în soluția de electrolit, cu relația de mai jos s-a calculat valoarea constantei de reacție, după care timpul de înjumătățire ( $t_{1/2}$ ):

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_0 - c}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Unde:  $c_0$  – concentrația inițială,  $c$  – concentrația rezultată în urma hidrolizei,  $t$  – timpul de hidroliză,  $k$  – constanta de reacție.

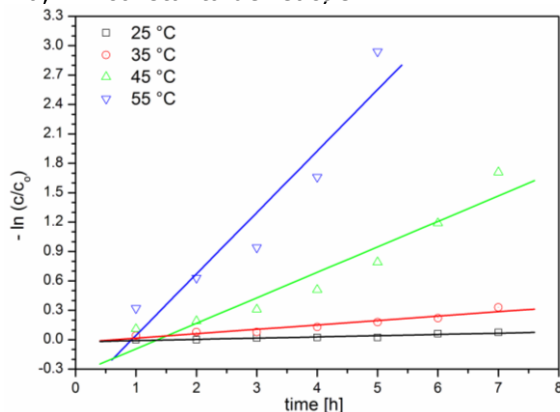


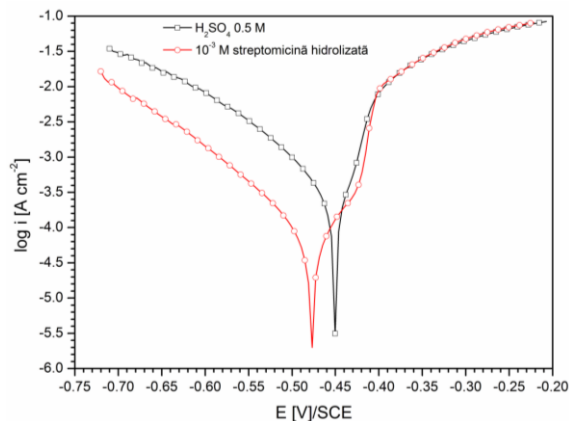
Fig. 4.36. Hidroliza streptomycinei în 0,5 M  $H_2SO_4$  la diferite temperaturi

Tabel. 4.21. Timpul de înjumătățire corespunzător degradării streptomycinei la diferite temperaturi

Temperatură, °C	$k$ [ $h^{-1}$ ]	$t_{1/2}$ [h]	$R^2$
25	0,012	57,7	0,93
35	0,044	15,7	0,92
45	0,26	2,67	0,91
55	0,63	1,10	0,90

Rezultatele obținute din dependența liniară între  $-\ln(c/c_0)$  și timp (Fig. 4.36) au furnizat datele necesare pentru calculul timpului de înjumătățire și a constantei  $k$  prezentate în tabelul 4.21. Se observă că streptomycina suferă un proces de hidroliză prin ruperea legăturii slabe dintre streptidină și streptobiosamină, care la rândul ei hidrolizează formând streptoză și N-metil glucozamină. La temperatura de 55°C medicamentul este total hidrolizat după 5 ore, în timp ce la 45°C procesul este aproape complet după 7 ore. La valori mai mici, hidrolizarea este mai lentă, dar prezentă. Comparativ cu apa distilată conținând  $10^{-3}$  M streptomycină, pentru care valoarea absorbantei este 0,135, valoarea absorbantei în acid sulfuric este de aproximativ trei ori mai mică corespunzând concentrației de  $2,54 \times 10^{-4}$  M streptomycină. În consecință, streptomycina este hidrolizată chiar și în soluție proaspătă, dar procesul se desfășoară cu viteză lentă. Soluția corozivă conținând concentrația cea mai mare de streptomycină, a fost total hidrolizată timp de 6 ore la 60°C, după care s-a supus investigării în vederea determinării efectului inhibitor.

Mai mult, o probă de soluție cu  $10^{-3}$  M cantitate de medicament expirat a fost total hidrolizată, după aproximativ 6 ore la 60°C, după care s-a supus din nou testării proprietăților inhibitoare folosind metoda polarizării liniare (Fig. 4.37).



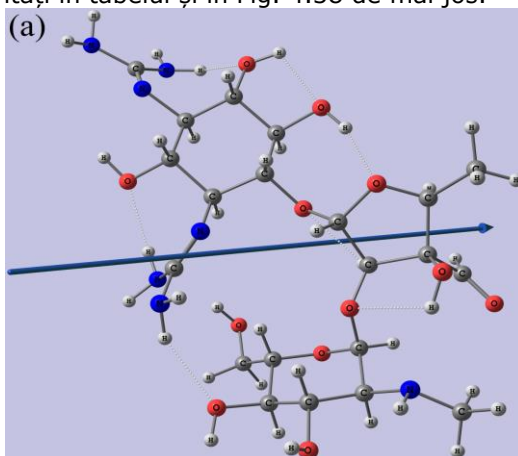
**Fig. 4.37.** Curbe de polarizare Tafel trasate pe oțel carbon în 0,5 M  $H_2SO_4$  și în prezență de streptomicină hidrolizată

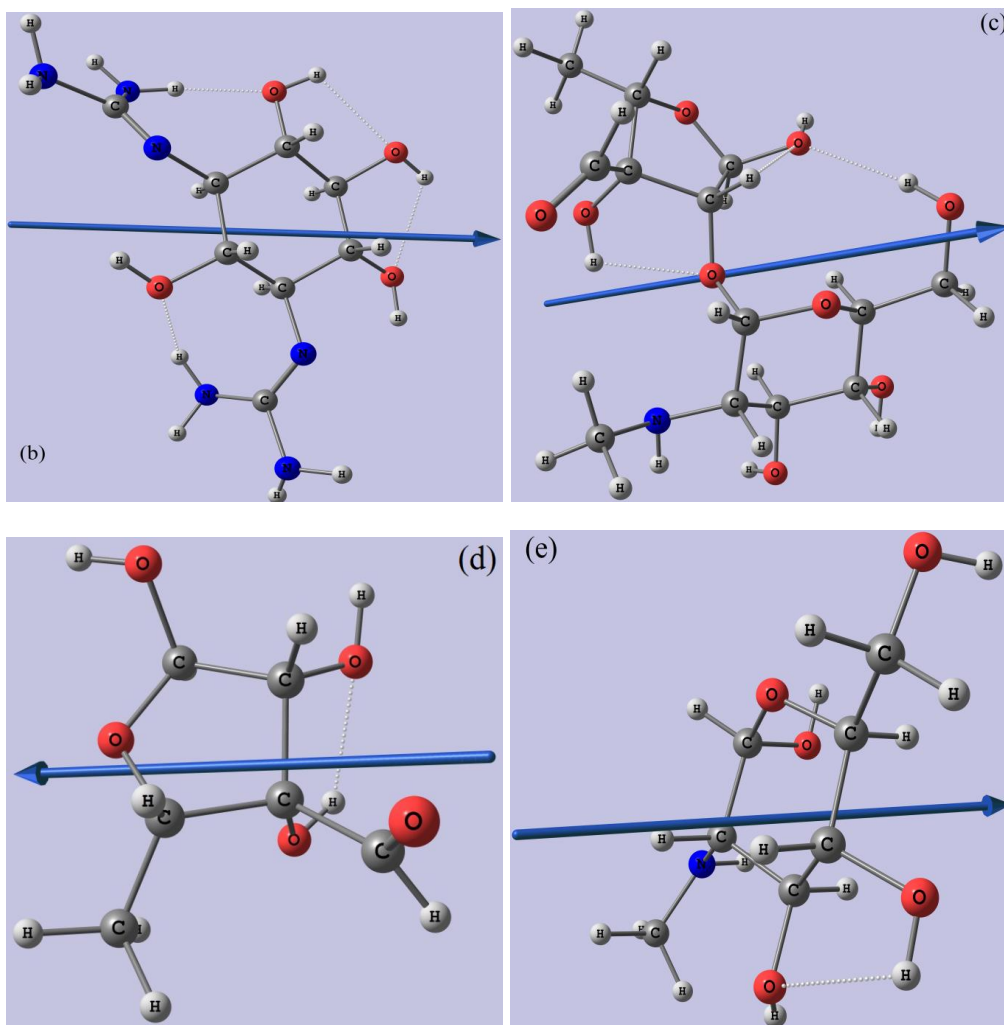
Datele obținute din fitarea curbei relevă o îmbunătățire a eficienței inhibitorului hidrolizat, atingându-se o valoare de 85,5 %. Densitatea de curent a fost redusă până la  $0,72 A cm^{-2}$ , în timp ce rezistența la polarizare a crescut la  $28,2 \Omega$ . În consecință, putem afirma că produșii de hidroliză ai streptomicinei acționează de asemenea ca buni inhibitori de coroziune pentru oțel în mediu acid.

#### 4.5.5. Modelare moleculară

Pentru a defini mai bine relația dintre structura moleculară a medicamentului și efectul inhibitiv al ei, a fost efectuat un studiu teoretic, și anume modelarea moleculară. Studiul a fost extins și asupra produșilor de hidroliză ai medicamentului, ținând cont de faptul că, în mediu acid, streptomicina suferă un proces de degradare.

Astfel, parametrii obținuți din studiul teoretic, incluzând energia cea mai ridicată a orbitalilor moleculari ocupați ( $E_{HOMO}$ ), energia cea mai redusă a orbitalilor moleculari neocupați ( $E_{LUMO}$ ), energia de separare ( $\Delta E$ ), și momentul dipol ( $\mu$ ) precum și orientarea acestuia pentru streptomicină și produșii de hidroliză ai acesteia, sunt prezentați în tabelul și în Fig. 4.38 de mai jos.





**Fig. 4.38.** Structura moleculară optimizată și orientarea momentului dipol pentru (a) streptomicină, (b) streptidină, (c) streptobioză, (d) streptoză, (e) N-metil-L-glucoză

**Tabel. 4.22.** Parametrii moleculari ai streptomicinei și ai produșilor de hidroliză

Compus	NAT	$E_{\text{HOMO}}$ [eV]	$E_{\text{LUMO}}$ [eV]	$E_{\text{GAP}}$ [eV]	$V$ [Å <sup>3</sup> ]	$S$ [Å <sup>2</sup> ]	$V/S$ [Å]	$H_f$	$M_{\text{DIPOL}}$
Streptomicină	79	-9,19	3,85	13,04	359,1	404,3	0,89	2097,5	2,74
Streptidină	36	-9,16	5,65	14,81	176,6	224,0	0,79	-939,6	2,11
Streptobioză	46	-10,32	3,68	14,0	215,0	253,4	0,85	1233,9	2,57
Streptoză	21	-11,08	3,75	14,83	102,3	129,1	0,79	607,3	2,39
N-metil-L-glucoză	28	-9,63	5,48	15,11	134,7	167,1	0,81	702,6	3,28

În conformitate cu teoria orbitalilor moleculari, reactivitatea chimică depinde de interacțiunea dintre nivelele energetice HOMO (orbitali moleculari ocupați de energie ridicată) și LUMO (orbitali moleculari liberi de energie scăzută) ale speciilor

care interacționează [183]. Energia,  $E_{\text{HOMO}}$ , indică abilitatea moleculei de a ceda electroni unui acceptor din vecinătatea sa, care are un orbital vacant, iar  $E_{\text{LUMO}}$  caracterizează capacitatea de a accepta electroni și caracterizează susceptibilitatea moleculei împotriva atacului nucleofilic [184]. Cu cât energia  $E_{\text{LUMO}}$  este mai redusă, cu atât abilitatea pentru a accepta electroni este mai mare [185], în timp ce valori mai ridicate ale energiei  $E_{\text{HOMO}}$  indică o mai bună capacitate de a ceda electroni și o mai bună eficiență inhibitoare a compusului. Din datele redade în tabelul de mai sus, se poate concluziona faptul că capacitatea de a ceda electroni ( $E_{\text{HOMO}}$ ) crește în ordinea streptidină, streptomycină, N-metil-L-Glucoză, streptobioză și streptoză. Valorile negative ale  $E_{\text{HOMO}}$  au fost interpretate de cercetători ca fiind un indicator pentru adsorbția predominantă de natură fizică a moleculelor de inhibitor în pofida adsorbției chimice [127]. Pe de altă parte, energia  $E_{\text{LUMO}}$  pentru streptomycină și produșii săi de hidroliză crește în ordinea streptobioză, streptoză, streptomycină, N-metil-L-glucoză, streptidină. Valori scăzute ale energiei de separare ( $E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$ ) relevă o bună capacitate a compusului de a inhiba procesul de coroziune. Pentru situația dată, cea mai redusă energie de separare s-a găsit pentru streptomycină. În consecință, este de așteptat ca moleculele de streptomycină să fie mai ușor adsorbite pe suprafața metalului și de a conferi protecție acestuia. Totodată, valorile energiilor de separare ale produșilor de hidroliză sunt foarte apropiate de cea a streptomicinei, fapt ce indică o bună capacitate de adsorbire pe metal, lucru ce reiese și din măsurătorile de polarizare liniară. Metoda de studiu relevă și o corelație între volumul moleculei și eficiența inhibitoare. Astfel volumul moleculei așa cum era de așteptat crește în ordinea: streptomycină, streptobioză, streptidină, N-metil-L-glucoză, streptoză. Astfel, eficiența de inhibare crește, cu creșterea volumului moleculei datorită măririi suprafeței de contact dintre inhibitor și metal. Momentul dipol este un alt parametru foarte des utilizat în studiul procesului de coroziune, dar încă nu s-a ajuns la un consens astfel, unii cercetători susțin faptul că valori mici ale momentului dipol favorizează acumularea moleculelor de inhibitor la suprafața metalului și o bună protecție a acestuia [186], în timp ce alți autori menționează că valori ridicate ale momentului dipol favorizează adsorbția moleculelor de inhibitor pe suprafața metalului și formarea unei pelicule protectoare împotriva coroziunii [187]. Mai mult, semnul pozitiv al momentului dipol sugerează faptul că streptomicina și produșii săi de hidroliză se adsorb pe suprafața metalului printr-un mecanism de natură fizică [188].

#### **4.5.6. Influența timpului de imersare a probei în soluția de electrolit**

Modul în care influențează durata de timp de la introducerea probei în mediu coroziv până la aplicarea metodei, a fost determinat prin măsurători de impedanță electrochimică, diagramele obținute fiind redade în figurile de mai jos.

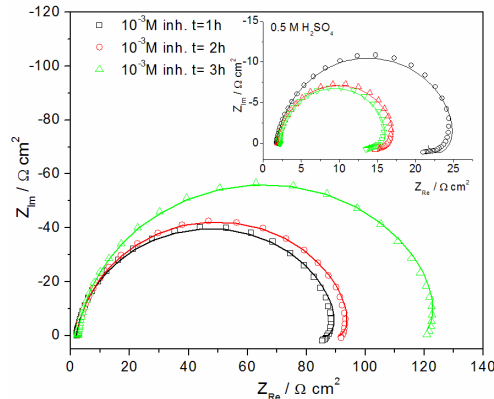


Fig. 4.39. Evoluția spectrelor Nyquist trasate pe oțel carbon în 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

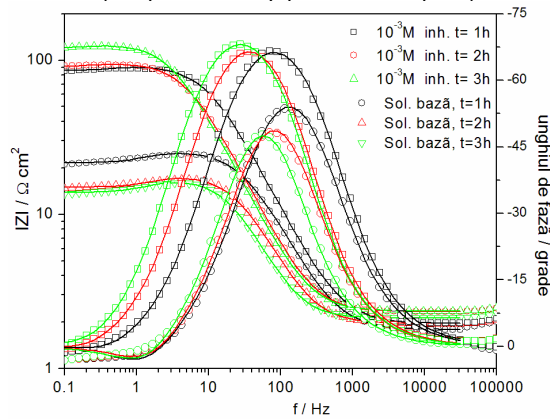


Fig. 4.40. Evoluția spectrelor Bode trasate pe oțel carbon în 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

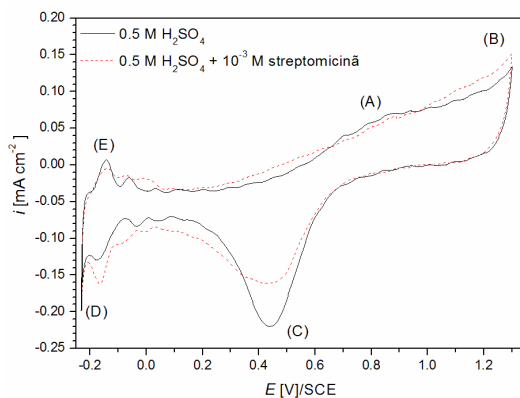
**Tabel. 4.23.** Parametrii derivați din măsurătorile de impedanță electrochimică asociați coroziunii oțelului în soluția de bază și inhibată la diferite temperaturi

	Timp [h]	R <sub>s</sub> [Ω]	T <sub>dl</sub> [F cm <sup>-2</sup> s <sup>n-1</sup> ]	n <sub>dl</sub>	C <sub>dl</sub> [μF cm <sup>-2</sup> ]	R <sub>ct</sub> [Ω cm <sup>2</sup> ]	L [H cm <sup>2</sup> ]	R <sub>L</sub> [Ω cm <sup>2</sup> ]	IE [%]
Sol. Bază	1	1,78	3,5 × 10 <sup>-4</sup>	0,91	172,8	20,6	0,27	3,99	
	2	1,96	5,8 × 10 <sup>-4</sup>	0,93	352,3	13,5	0,17	2,71	
	3	2,12	7,3 × 10 <sup>-4</sup>	0,95	524,5	12,2	0,20	2,68	
Sol. Inhibată	1	1,96	2,6 × 10 <sup>-5</sup>	0,92	89,5	83,5	2,42	7,2	75,7
	2	2,33	4,3 × 10 <sup>-5</sup>	0,93	256,2	88,0	4,32	6,3	84,0
	3	2,35	5,0 × 10 <sup>-5</sup>	0,92	278,6	118,1	4,80	8,5	89,7

De remarcat faptul că, pe măsură ce crește timpul de expunere al probei în mediul coroziv, rezistența la polarizare a acestuia se diminuează, fiind susceptibil la coroziune. Pentru soluția inhibată, în schimb, pe măsură ce durata de imersare este mai mare, gradul de acoperire al suprafeței cu moleculele de streptomycină devine mai mare, eficiența inhibitoare a acestuia fiind îmbunătățită.

#### 4.5.7. Voltametrie ciclică

Rezistența la procesul de oxidare/reducere a medicamentului a fost determinată prin metoda voltametriei ciclice, voltamogramele obținute fiind regăsite în Fig. 4.41.



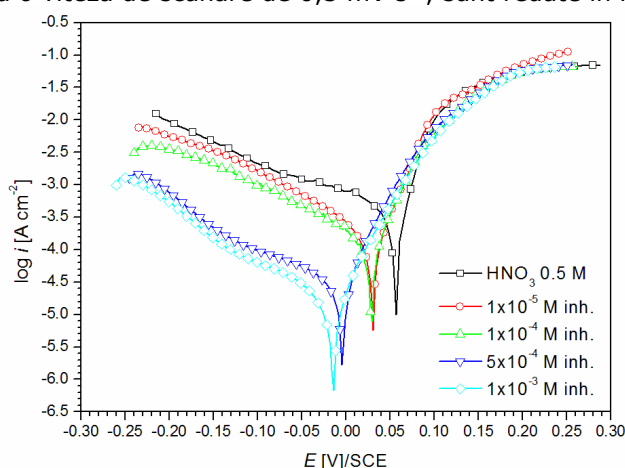
**Fig. 4.41.** Comportarea electrochimică a streptomicinei în 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pe electrod de Pt, viteza de scanare 100 mV s<sup>-1</sup>

În soluția de acid sulfuric, pe curba de bază, se disting zonele (B) și (D) corespunzătoare procesului de degajare a oxigenului, respectiv hidrogenului. De asemenea mai sunt distincte picurile (A) și (C) atribuite formării unui strat de oxid pe Pt respectiv reducerii acestuia, și picul (E) pentru oxidarea hidrogenului adsorbit pe electrod. La adaosul de medicament expirat în mediul coroziv, nu apar modificări majore înregistrate pe grafic, ceea ce sugerează faptul că la introducerea în mediul coroziv, medicamentul este stabil pe domeniul de potențial aplicat, așa cum reiese și din determinarea gradului de degradare al medicamentului, care la 25°C este foarte lentă.

## V. UTILIZAREA MEDICAMENTELOR EXPIRATE CA INHIBITORI DE COROZIUNE PENTRU CUPRU ÎN HNO<sub>3</sub>

### 5.1. Utilizarea streptomycinei expirate ca inhibitor de coroziune pentru Cu în 0,5 M HNO<sub>3</sub>

Pentru început, s-a studiat efectul streptomycinei expirate asupra procesului de coroziune a cuprului în 0,5 M HNO<sub>3</sub>, folosind aceleași tehnici de investigare și respectând aceeași metodologie de lucru. Astfel, curbele de polarizare liniară Tafel, trasate pe Cu în soluția de bază dar și în prezența diferitelor cantități de streptomycină, la o viteză de scanare de 0,5 mV s<sup>-1</sup>, sunt redată în Fig. 5.1.



**Fig. 5.1.** Dependența densității de curent la coroziune de potențial pentru coroziunea cuprului în 0,5 M HNO<sub>3</sub> și cu diferite adăosuri de streptomycină la 25°C

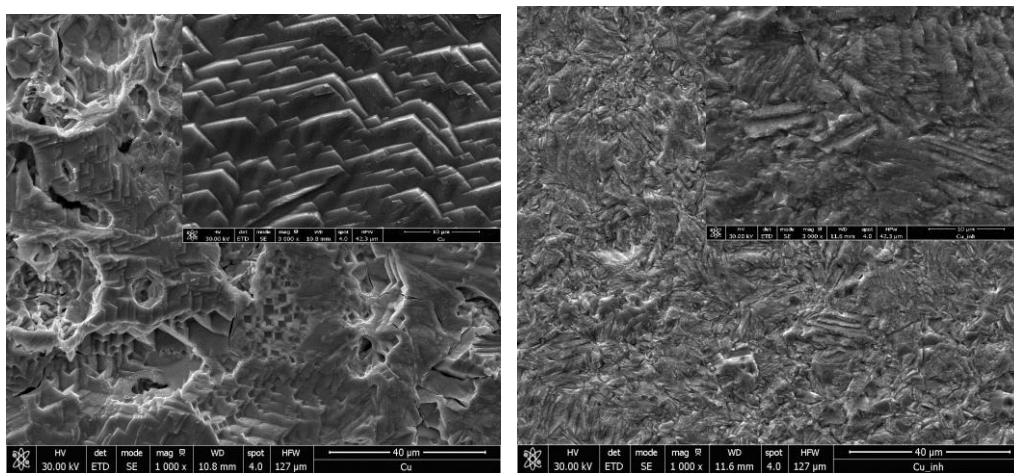
**Tabel 5.1.** Parametrii asociați coroziunii cuprului în 0,5 M HNO<sub>3</sub> derivați din curbele Tafel

Inh. conc. [M]	$i_{cor}$ [ $\mu$ A cm <sup>-2</sup> ]	$-E_{cor}$ [mV]	$-b_c$ [V dec <sup>-1</sup> ]	$b_a$ [V dec <sup>-1</sup> ]	$R_p$ [ $\Omega$ ]	$v_{cor}$ [mm an <sup>-1</sup> ]	IE [%]	$\theta$
-	368	0,057	0,193	0,032	7,24	4,32	-	-
$1 \times 10^{-5}$	201	0,030	0,153	0,058	13,6	2,35	45,6	0,456
$1 \times 10^{-4}$	147	0,029	0,156	0,033	21,7	1,73	60,0	0,60
$5 \times 10^{-4}$	22	-	0,134	0,037	98,0	0,26	94,1	0,941
$1 \times 10^{-3}$	13	-	0,119	0,040	166,4	0,15	96,5	0,965

Conform datelor obținute, adaosul de streptomycină în soluția de electrolit conduce la reducerea procesului de dizolvare a cuprului prin scăderea densității de curent la coroziune și prin diminuarea preponderență a procesului catodic de reducerea a ionilor NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Deoarece modificarea potențialului de coroziune nu este



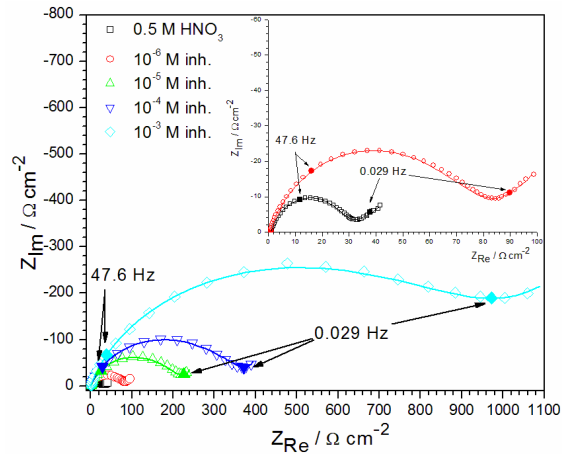
semnificativă și nu depășește 80 mV, putem afirma că streptomina acționează ca inhibitor de coroziune mixt. Se observă că eficiența medicamentului este foarte ridicată chiar și la o concentrație de  $5 \times 10^{-4}$  M, ceea ce înseamnă o bună abilitate a compusului de a se adsorbi pe suprafața cuprului și de a forma un film protector împotriva coroziunii. Se observă o reducere a vitezei de coroziune de la  $4,32 \text{ mm an}^{-1}$  în soluția de bază, la  $0,15 \text{ mm an}^{-1}$  pentru  $10^{-3}$  M concentrație de medicament. După aplicarea metodei, probele de cupru (din soluția de bază și cea cu concentrația cea mai mare de streptomina) au fost spălate și curățate de produșii de coroziune după care au fost analizate la microscopul electronic de baleiaj, imaginile SEM fiind redată în Fig. 5.2.



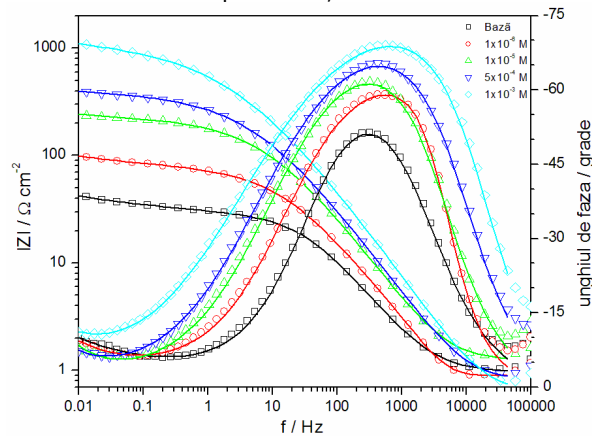
**Fig. 5.2.** Imagini SEM ale probelor de Cu în  $0,5 \text{ M HNO}_3$  și în prezență de  $10^{-3}$  M conținut de streptomina

În soluția de bază, electrodul prezintă numeroase cavități și semne de coroziune rezultate în urma atacului coroziv, față de proba care a fost protejată de moleculele de streptomina, unde microfisurile sunt puțin vizibile dar nu se observă „gropi” pe suprafața probei.

Comportarea medicamentului s-a studiat și prin spectroscopie de impedanță electrochimică, metoda fiind aplicată după un timp de echilibrare a probei de 1 h în soluția de electrolit în absența/prezența streptominei. Diagramele au fost înregistrate la potențialul de echilibru, la  $25^\circ\text{C}$ , spectrele obținute fiind regăsite în Fig. 5.3 și 5.4.



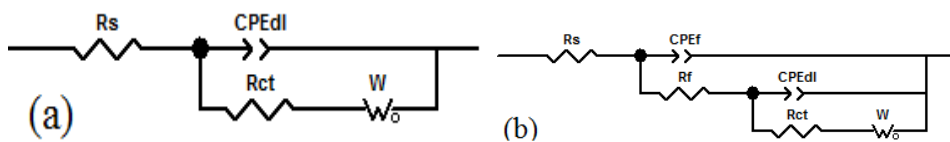
**Fig. 5.3.** Diagrame Nyquist obținute pe Cu în 0,5 M HNO<sub>3</sub> cu și fără diferite cantități de streptomycină, la 25°C



**Fig. 5.4.** Spectre Bode obținute pe Cu în 0,5 M HNO<sub>3</sub> în absența/prezența streptomicinei la 25°C

Diagramele Nyquist sunt caracterizate de apariția a două constante de fază și anume: la frecvențe ridicate se distinge un semicerc bine definit corespunzător reacției de activare (transfer de sarcină), în timp ce la frecvențe joase se observă un proces de difuzie a produșilor de coroziune prin dublul strat electrochimic.

Pentru fitarea datelor experimentale au fost propuse două circuite echivalente (Fig. 5.5), unul pentru soluția de bază fără adaos (a), iar cel de-al doilea pentru soluția cu adaos de medicament (b), datele obținute fiind redată în tabelul 5.2.



**Fig. 5.5.** Circuitul electric echivalent utilizat pentru fitarea datelor experimentale (a) pentru soluția de bază, (b) pentru soluția cu adaos de streptomycină

**Tabel 5.2.** Parametrii electrochimici ai procesului de coroziune a cuprului în HNO<sub>3</sub> derivați din măsurătorile de spectroscopie electrochimică de impedanță

Inh. [M]	$R_s$ [ $\Omega$ ]	$C_{dl}$ [ $\mu F$ cm <sup>-2</sup> ]	$R_{ct}$ [ $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]	$R_f$ [ $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]	$T_f$ [F cm <sup>-2</sup> s <sup>n-1</sup> ]	$n_f$	$C_f$ [ $\mu F$ cm <sup>-2</sup> ]	W-R	W-T	W-P	IE [%]
-	0,94	67,7	33,1	-	-	-	-	23,1	86,5	0,19	-
$1 \times 10^{-5}$	0,89	14,2	68,8	2,7	$1,9 \times 10^{-5}$	1	19,0	40,2	61,1	0,24	66,5
$1 \times 10^{-4}$	0,91	1,3	202,3	12,2	$8,9 \times 10^{-5}$	0,89	38,3	80,3	62,3	0,41	84,1
$5 \times 10^{-4}$	0,78	0,43	321,5	66,6	$8,6 \times 10^{-5}$	0,85	34,6	150,1	61,5	0,52	91,3
$1 \times 10^{-3}$	0,61	0,03	999,2	99,2	$8,1 \times 10^{-5}$	0,85	41,9	474,1	64,7	0,56	97,0

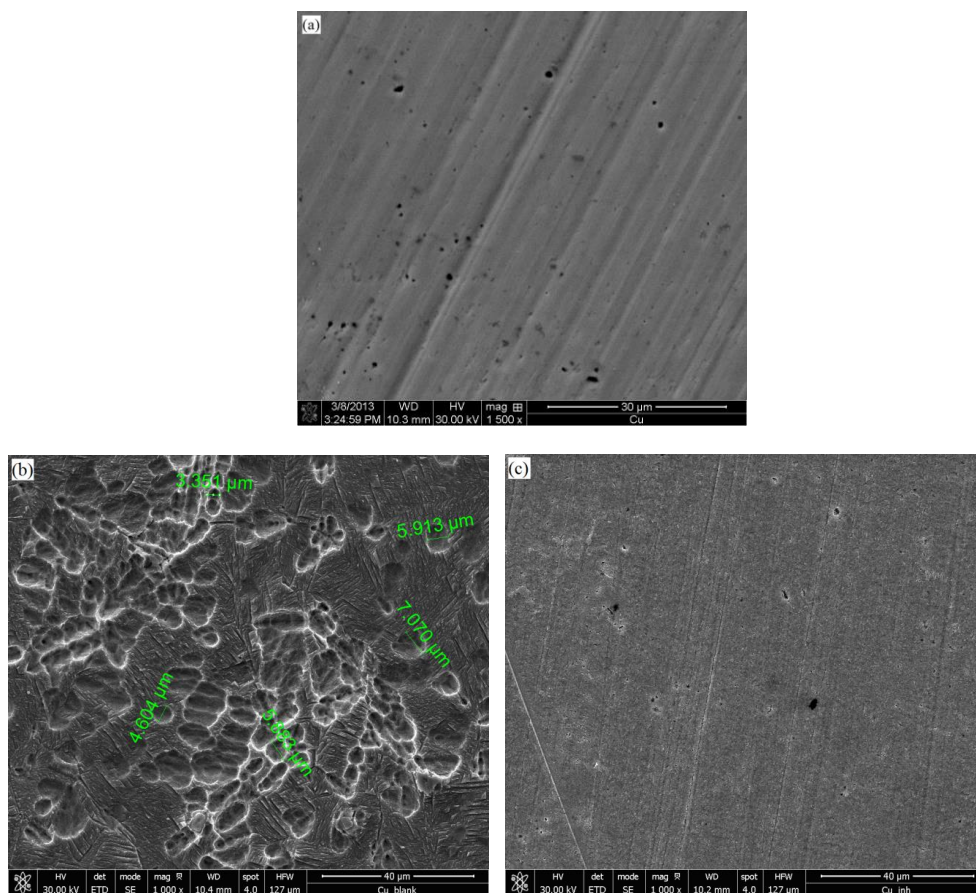
Se observă că spectrele de impedanță prezintă un element Warburg ceea ce subliniază că procesul de coroziune a cuprului implică transportul reactanților din soluție spre interfața metal/electrolit sau a produșilor de coroziune solubili de la interfață în soluție în diferite etape ale procesului de degradare. O creștere a semicercului corespunzător elementului capacitiv, odată cu adaosul de streptomycină în soluție arată că o barieră protectoare se formează progresiv pe suprafața cuprului, formată datorată adsorbției moleculelor de inhibitor pe electrod. Acest fapt este susținut și de apariția unei noi constante de fază, în circuitul echivalent utilizat pentru fitarea datelor experimentale, atribuită formării filmului de inhibitor pe suprafața cuprului.

*Metoda pierderii de masă* s-a aplicat pentru 48 ore timp de scufundare a probelor de cupru în mediul coroziv, după care probele au fost studiate prin microscopie electronică de baleiaj.

**Tabel 5.3.** Pierderea de masă a probelor respectiv eficiența inhibitoare a streptomicinei

Inhib. conc. [M]	$W_L$ [ $mg$ cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ] $\times 10$	IE [%]	$\theta$
-	1,22	-	-
$1 \times 10^{-5}$	0,72	41,0	0,41
$1 \times 10^{-4}$	0,47	61,5	0,62
$5 \times 10^{-4}$	0,18	85,2	0,85
$1 \times 10^{-3}$	0,09	92,6	0,93

Datele furnizate de această metodă indică o pierdere semnificativă a masei de probă imersată în soluția de bază, rezultată în urma atacului agresiv, iar pentru adaosul de medicament pierderea de masă este redusă, cuprul fiind protejat de moleculele de streptomycină care se adsorb pe metal și formează un film protector.



**Fig. 5.6.** Imagini SEM ale probelor de: (a) Cu lucios înainte de aplicarea metodei, (b) Cu corodat în 0,5 M  $\text{HNO}_3$ , (c) Cu imersat în soluție cu  $10^{-3}$  M streptomycină

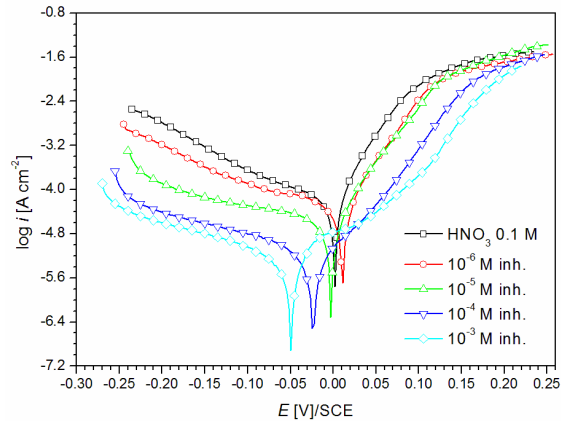
Un număr ridicat de cavități, microfisuri și semne ale coroziunii sunt vizibile pe suprafața probei de cupru care a fost introdusă în soluția de bază timp de 48 h. Deoarece, acestea sunt repartizate pe toată suprafața metalului, putem afirma că avem de-a face cu o coroziune uniformă. În schimb, proba supusă studiului în soluția cu inhibitor, nu prezintă urme ale agresivității mediului, fiind practic neafectată.

În acest caz, datorită corelării rezultatelor obținute prin toate metodele de investigare aplicate, putem afirma că streptomicina expirată, este un bun inhibitor de coroziune pentru Cu în mediu coroziv de  $\text{HNO}_3$ , eficiența inhibitoare a acestuia fiind foarte ridicată.

## 5.2. Utilizarea tazocinului expirat ca inhibitor de coroziune pentru Cu în 0,1 M $\text{HNO}_3$

*Efectul tazocinului* (amestec de piperacilină și tazobactam) expirat asupra procesului de coroziune a cuprului s-a studiat pe aceleași probe de Cu dar folosind o soluție corozivă de 0,1 M  $\text{HNO}_3$ . Metodele de lucru impuse unui astfel de studiu se

regănesc la streptomycină. Astfel, pe baza curbele de polarizare liniară, redată în Fig. 5.7, trasate pe electrodul de cupru în absența și prezența diferitelor concentrații de medicament, la 25°C s-a stabilit influența prezenței inhibitorului asupra vitezei de coroziune a metalului, precum și modul de acțiune al acestuia.

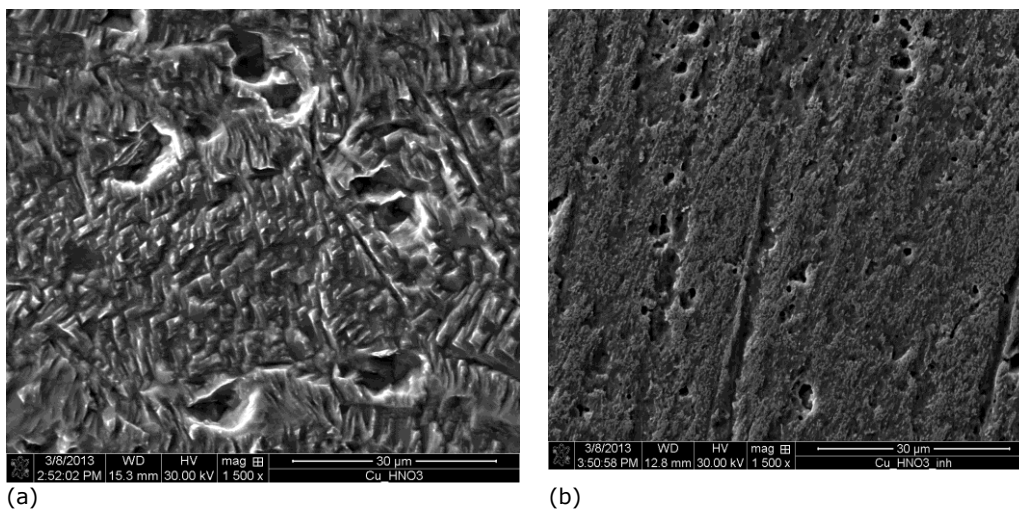


**Fig. 5.7.** Dependența densității de curent la coroziune de potențial pentru coroziunea cuprului în 0,1 M HNO<sub>3</sub> cu diferite adaosuri de medicament la 25°C

**Tabel 5.4.** Parametrii Tafel obținuți pentru coroziunea cuprului în HNO<sub>3</sub> în prezența și absența tazocinului la 25°C

Inh conc	$i_{cor}$ [ $\mu\text{A cm}^{-2}$ ]	$E_{cor}$ [mV]	$-b_c$ [mV dec <sup>-1</sup> ]	$b_a$ [mV dec <sup>-1</sup> ]	$R_p$ [ $\Omega$ ]	$v_{cor}$ [mm an <sup>-1</sup> ]	$IE$ [%]
-	47,5	1	133	46	55,5	0,56	-
$1 \times 10^{-6}$	34,6	11	179	43	94,7	0,42	27,2
$1 \times 10^{-5}$	21,1	-3	267	45	246,0	0,24	55,6
$1 \times 10^{-4}$	6,70	-23	232	64	955,4	0,08	85,9
$1 \times 10^{-3}$	4,41	-50	194	96	1812	0,05	90,7

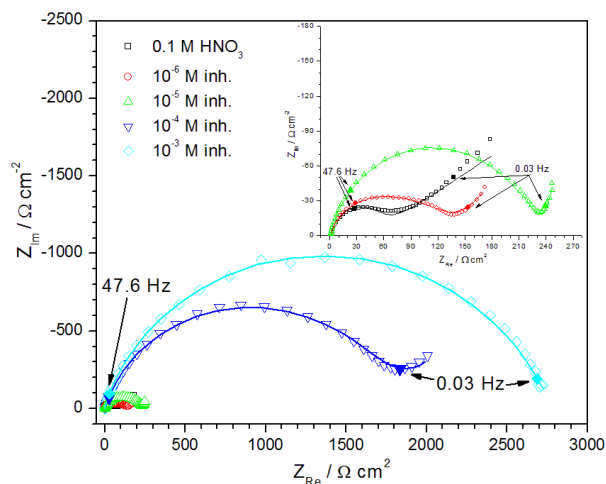
Se observă o diminuare semnificativă a degradării cuprului în mediul studiat, datorită protejării acestuia de moleculele de medicamente expirate prin formarea unui film protector pe suprafața probei. Mai mult, se observă o ușoară deplasare a potențialului de coroziune spre valori mai pozitive, fapt ce evidențiază o acțiune predominantă asupra procesului catodic, dar totodată reduce și procesul anodic. În consecință, putem spune că amestecul de piperacilină/tazobactam acționează ca inhibitor de coroziune mixt.



**Fig. 5.8.** Imagini SEM (a) morfologia probei de cupru corodată în urma polarizării liniare, (b) morfologia probei de cupru corodată prin polarizare liniară în prezența a  $5 \times 10^{-3}$  M concentrație de inhibitor

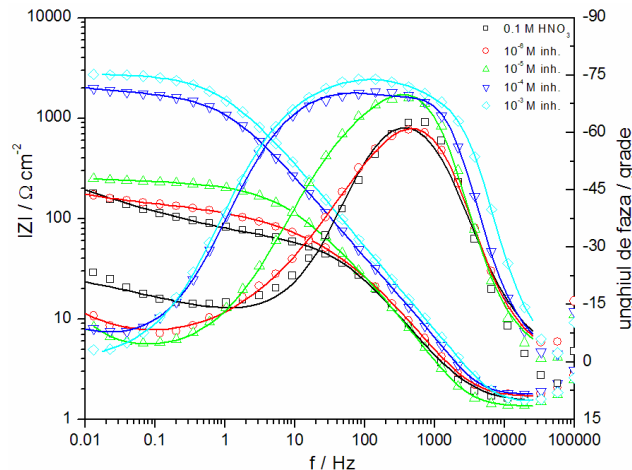
În absența medicamentelor, pentru proba polarizată în soluția de bază, pe suprafața acesteia se observă clar cavități și semne ale coroziunii, care pentru proba polarizată în soluția inhibată, sunt mai puține și mai mici, ceea ce indică o protecție a cuprului împotriva coroziunii.

Diagramele Nyquist sunt caracterizate de apariția a două constante de fază și anume: la frecvențe ridicate se distinge un semicerc bine definit corepunzător reacției de transfer de sarcină, în timp ce la frecvențe joase se observă un proces de difuzie a produșilor de coroziune prin soluție. Spectrele obținute de regăsesc în Fig. 5.9 și 5.10, în care prin simboluri s-au reprezentat rezultatele experimentale, iar prin linia continuă curbele rezultate prin fitarea datelor, rezultatele obținute fiind regăsite în tabelul 5.5.



**Fig. 5.9.** Diagrame Nyquist trasate pe Cu în 0,1 M  $\text{HNO}_3$  în absența/prezența diferitelor concentrații de tazocin





**Fig. 5.10.** Diagrame Bode trasate pe Cu în 0,1 M HNO<sub>3</sub> în absența/prezența diferitelor concentrații de tazocin

**Tabel 5.5.** Parametrii asociați dizolvării cupului în 0,1 M HNO<sub>3</sub> determinați din fitarea diagramelor de impedanță

Inh. [M]	$R_s$ [ $\Omega$ ]	$\chi^2$	$C_{dl}$ [ $\mu\text{Fcm}^{-2}$ ]	$R_{ct}$ [ $\Omega\text{cm}^{-2}$ ]	$R_f$ [ $\Omega\text{cm}^{-2}$ ]	$C_f$ [ $\mu\text{Fcm}^{-2}$ ]	W-R	W-T	W-P	IE [%]
-	1,42	$1,1 \times 10^{-3}$	58,5	72,5	-	-	100,4	120,3	0,39	-
$10^{-6}$	1,78	$1,3 \times 10^{-3}$	43,4	124,3	7,8	$2,3 \times 10^{-5}$	75,5	22,0	0,27	45,1
$10^{-5}$	1,49	$1,2 \times 10^{-3}$	24,6	236,2	12,3	$4,4 \times 10^{-6}$	55,6	20,6	0,42	70,8
$10^{-4}$	1,97	$1,4 \times 10^{-3}$	18,7	1759	24,8	$2,9 \times 10^{-6}$	34,3	15,6	0,42	95,9
$10^{-3}$	1,64	$1,1 \times 10^{-3}$	7,5	2756	35,5	$2,7 \times 10^{-6}$	-	-	-	97,4

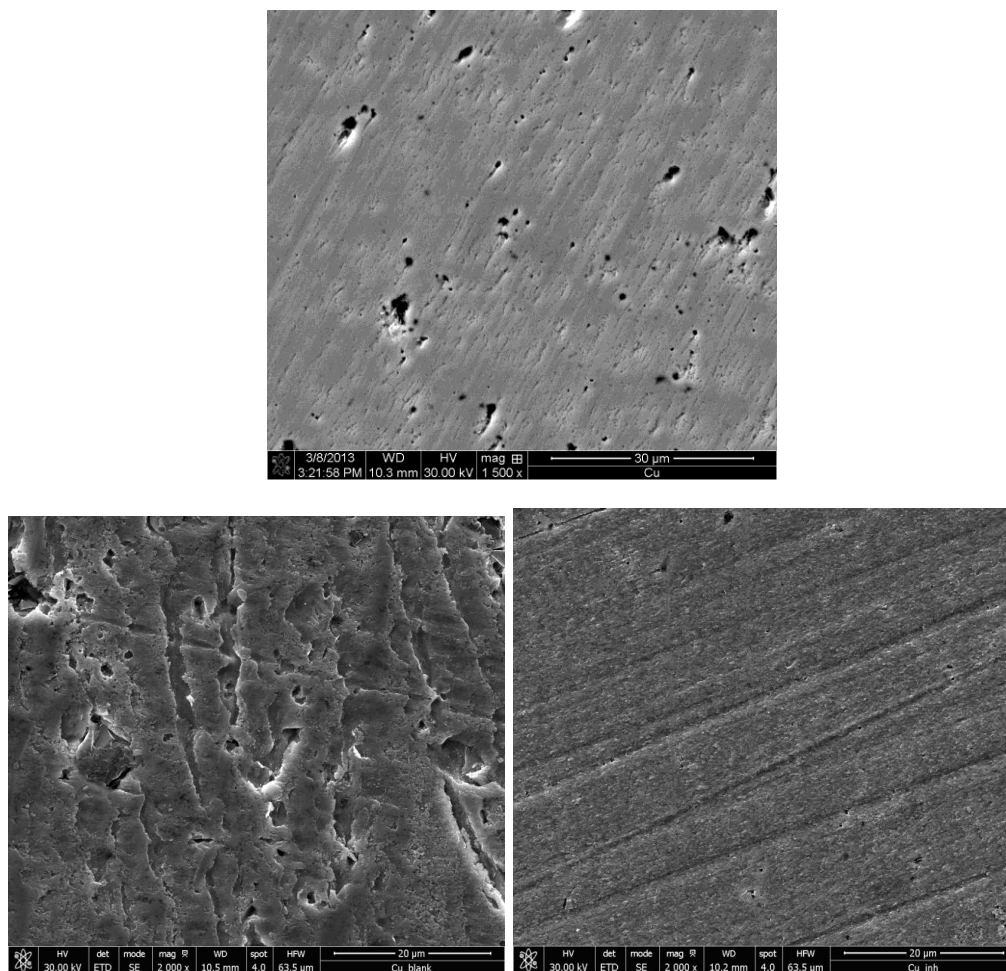
Se observă că, spectrele de impedanță prezintă un element Warburg, ceea ce subliniază că procesul de coroziune a cuprului implică transportul reactanților din soluție spre interfața metal/electrolit sau a produșilor de coroziune solubili de la interfața în soluția în diferite etape ale procesului de degradare. Procesul de difuzie a speciilor este vizibil și la concentrații ridicate de medicament, comportament atribuit influenței procesului de coroziune a cuprului în prezența inhibitorului, unui proces de transport de masă. O creștere a semicercului corespunzător elementului capacitiv, odată cu adaosul de tazocin în soluție, arată că o barieră protectoare se formează progresiv pe suprafața cuprului, formată datorată adsorbției moleculelor de inhibitor pe electrod.

**Tabel 5.6.** Eficiența respectiv gradul de acoperire pentru dizolvarea cuprului determinate prin metoda pierderii de masă

Inhib. conc. [M]	$W_L$ [ $\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ ] $\times 10^2$	IE [%]	$\theta$
-	2,95	-	-
$10^{-6}$	1,98	32,9	0,329
$10^{-5}$	1,15	61,0	0,610
$10^{-4}$	0,34	88,5	0,885
$10^{-3}$	0,23	92,2	0,922

Datele furnizate de această metodă indică o pierdere semnificativă a masei de probă imersată în soluția de bază, rezultată în urma atacului agresiv, iar pentru adaosul de

medicament pierderea de masă este redusă, cuprul fiind protejat de moleculele de inhibitor care se adsorb pe metal și formează un film protector.



**Fig. 5.11.** Imagini SEM ale (a) cupru lucios înainte de aplicarea metodei; (b) proba de cupru corodată în soluția de bază; (c) cupru imersat în soluția agresivă conținând  $10^{-3}$  M concentrație de inhibitor

Un număr ridicat de cavități, microfisuri și semne ale coroziunii sunt vizibile pe suprafața probei de cupru care a fost introdusă în soluția de bază timp de 48 h. Deoarece, acestea sunt repartizate pe toată suprafața metalului, putem afirma că avem de-a face cu o coroziune uniformă. În schimb, proba supusă studiului în soluția cu inhibitor, nu prezintă urme ale agresivității mediului, fiind practic neafectată.

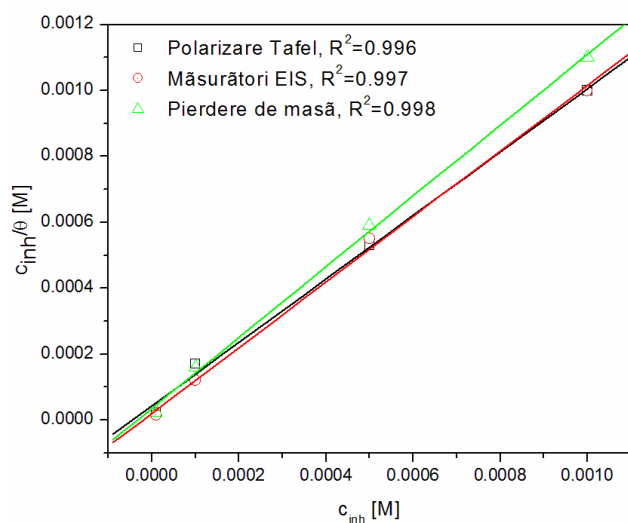
În ambele situații, atât pentru streptomycină cât și pentru tazocin, inhibarea procesului de corodare a cuprului se datorează prezenței atomilor de N sau a altor heteroatomi ca O și S, care sunt capabili de a forma legături cu Cu, la fel ca



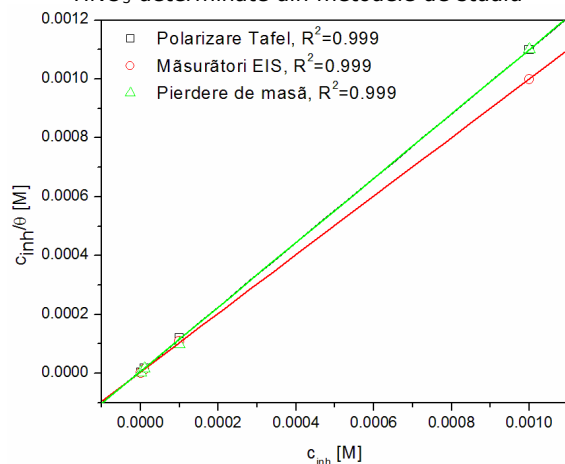
prezența electronilor  $n$  care facilitează interacțiunile și formarea de legături între moleculele de medicament și suprafața metalului [130, 131, 189].

### 5.3. Izoterme de adsorbție

Informații asupra mecanismului de adsorbție al medicamentului pe suprafața metalui, izotermele de adsorbție sunt de departe cele mai potrivite pentru acest lucru. Pentru cazul medicamentelor, cea mai potrivită, pentru fitarea rezultatelor experimentale s-a dovedit a fi izoterma Langmuir, așa cum rezultă și din figurile de mai jos. Gradul de corelare ( $R^2$ ) al datelor experimentale obținute este foarte apropiat de 1, ceea ce indică o adsorbție a moleculelor de medicament expirat guvernată de izoterma Langmuir.



**Fig. 5.12.** Izoterme Langmuir pentru adsorbția moleculelor de streptomycină pe Cu în 0,5 M  $\text{HNO}_3$  determinate din metodele de studiu



**Fig. 5.13.** Izoterme Langmuir pentru adsorbția moleculelor de tazocin pe Cu în 0,1 M  $\text{HNO}_3$  determinate din metodele de studiu

**Tabel 5.7.** Valorile energiei libere Gibbs pentru streptomycină și tazocin determinate din metodele de studiu

Mediu	Metodă	$\Delta G$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
0,5 M HNO <sub>3</sub> + streptomycină	Polarizare Tafel	-34,9
	Diagrame EIS	-36,6
	Pierdere de masă	-35,3
0,1 M HNO <sub>3</sub> + tazocin	Polarizare Tafel	-39,5
	Diagrame EIS	-40,1
	Pierdere de masă	-39,6

Valorile energiei libere Gibbs pentru adsorbția streptomycină și tazocinului determinate prin cele trei metode de studiu sunt foarte apropiate. De asemenea valoarea acestora este negativă, fapt ce indică un proces spontan de adsorbție a moleculelor de medicament expirat pe suprafața electrodului [150]. Coeficientul de corelare al datelor experimentale obținute este foarte aproape de 1, ceea ce sugerează o bună fitare a acestora conform izotermei Langmuir.

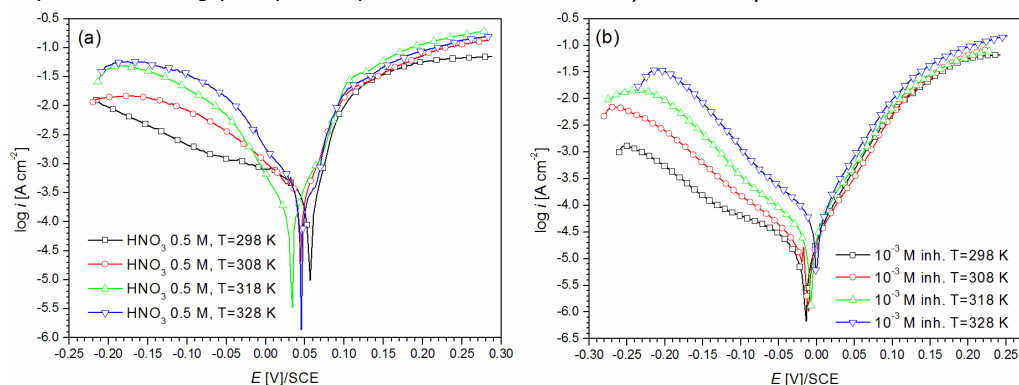
Pentru streptomycină valorile energiei libere Gibbs indică o adsorbție a moleculelor de inhibitor datorat interacțiunilor de natură fizică, și fiind foarte aproape de -40 kJ mol<sup>-1</sup>, putem spune că are loc și procesul de adsorbție chimică. În schimb, pentru tazocin, adsorbția moleculelor se datorează adsorbției de natură fizică dar și printr-un fenomenul chemisorbției.

## 5.4. Efectul temperaturii

### 5.4.1. Influența temperaturii asupra coroziunii cuprului în 0,5 M HNO<sub>3</sub> în prezența streptomycină expirate

Mai întâi, efectul accelerator/reducător al procesului de degradare al metalului prin intermediul temperaturii a fost determinat în 0,5 M HNO<sub>3</sub> cu și fără adaos de streptomycină, după care în 0,1 M HNO<sub>3</sub> în absența/prezența tazocinului, folosindu-se două metode de studiu: polarizare liniară și spectroscopie de impedanță electrochimică.

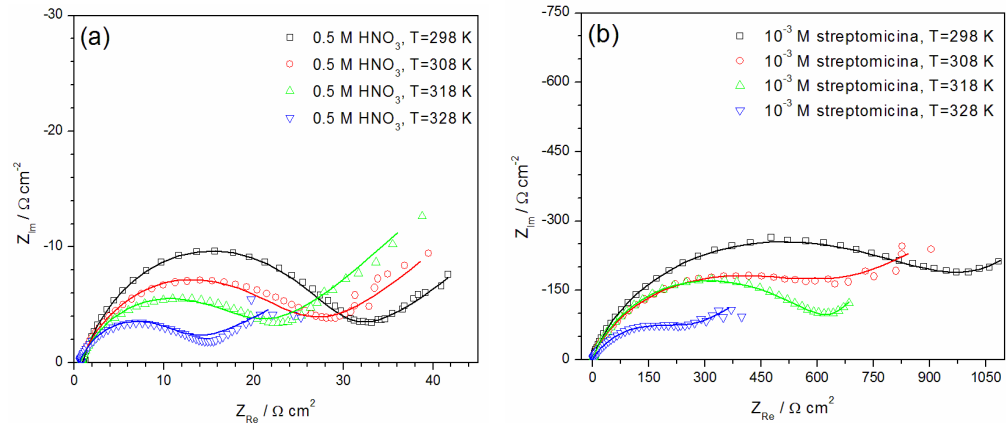
Astfel, Fig. 5.14 redă dependența densității de curent pentru o baleiere a potențialului de  $\pm 250$  mV față de  $E_{OCP}$ , la diferite temperaturi, asociată dizolvării cuprului în HNO<sub>3</sub> și în prezența de 10<sup>-3</sup> M concentrație de streptomycină.

**Figura 5.14.** Diagrame de polarizare Tafel trasate pe Cu în soluția de bază și în prezența streptomycină la diferite temperaturi

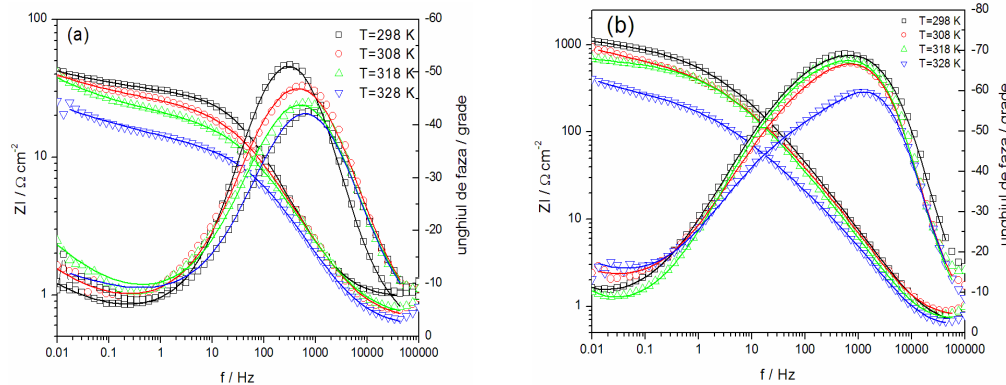
**Tabel 5.8.** Parametrii Tafel obținuți pentru coroziunea cuprului în HNO<sub>3</sub> în prezența și absența streptomicinei

Mediu	T [K]	$i_{cor}$ [A cm <sup>-2</sup> ]	$E_{cor}$ [mV]	$-b_c$ [mV dec <sup>-1</sup> ]	$b_a$ [mV dec <sup>-1</sup> ]	$R_p$ [Ω]	$v_{cor}$ [mm an <sup>-1</sup> ]	IE [%]	$\theta$
Bază	298	368	0,057	193	32	7,24	4,32	-	-
	308	497	0,044	118	46	4,52	6,17	-	-
	318	688	0,034	97	53	3,25	8,08	-	-
	328	862	0,046	96	47	2,20	10,2	-	-
Inhib.	298	13	-0,015	119	40	166,4	0,15	96,5	0,97
	308	18	-0,012	86	43	111,2	0,18	96,4	0,96
	318	27	-0,07	72	43	59,7	0,26	96,1	0,96
	328	42	0	66	41	27,4	0,48	95,1	0,95

Diagramele Nyquist și Bode obținute pentru același proces de degradare în același mediu coroziv, respectiv aceleași condiții sunt prezentate în Fig 5.15 și 5.16:



**Fig. 5.15.** Diagrame Nyquist trasate pe Cu în (a) 0,5 M HNO<sub>3</sub> și (b) în prezența streptomicinei, la diferite temperaturi de lucru



**Fig. 5.16.** Diagrame Bode trasate pe Cu în (a) 0,5 M HNO<sub>3</sub> și (b) în prezența streptomicinei, la diferite temperaturi de lucru

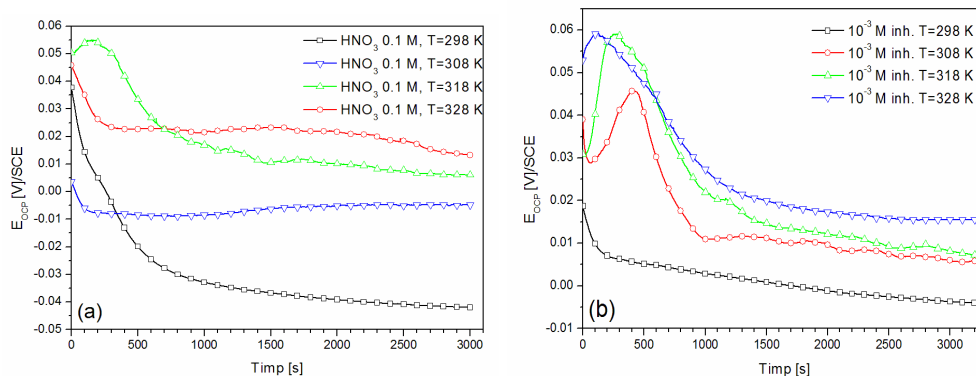
**Tabel 5.9.** Parametrii asociați dizolvării cupului în 0,1 M HNO<sub>3</sub> determinați din fitarea diagramelor de impedanță

Mediu	Tem p. [K]	C <sub>dl</sub> [ $\mu$ F cm <sup>-2</sup> ]	R <sub>ct</sub> [ $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]	R <sub>f</sub> [ $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]	T <sub>f</sub> [F cm <sup>-2</sup> s <sup>n-1</sup> ]	n <sub>f</sub>	C <sub>f</sub> [ $\mu$ F cm <sup>-2</sup> ]	W-R	W-T	W-P	IE [%]
Bază	298	67,7	33,1	-	-			23,1	86,5	0,20	-
	308	49,8	26,5	-	-			21,4	80,9	0,20	-
	318	44,0	20,1	-	-			22,9	28,8	0,21	-
	328	40,9	12,8	-	-			16,7	14,5	0,18	-
Inhibată	298	0,34	999,2	99,2	8,1 × 10 <sup>-5</sup>	0,85	41,9	474,1	64,7	0,56	96,9
	308	1,68	661,1	40,7	6,4 × 10 <sup>-5</sup>	0,87	26,1	231,1	24,7	0,39	96,2
	318	2,88	567,4	15,4	5,0 × 10 <sup>-5</sup>	0,91	24,4	122,7	16,1	0,35	96,5
	328	1,43	295,4	9,7	1,8 × 10 <sup>-5</sup>	0,90	6,8	42,3	12,4	0,40	96,1

Prin ambele metode s-a găsit că, la temperaturi mai ridicate, procesul de coroziune a cuprului în HNO<sub>3</sub> este intensificat. În același timp eficiența inhibitoare a streptomycinei este și ea afectată fiind mai redusă pe măsura creșterii temperaturii. Acest lucru indică adsorbția de natură fizică a medicamentului pe suprafața cuprului.

#### 5.4.2. Influența temperaturii asupra coroziunii cuprului în 0,1 M HNO<sub>3</sub> în prezența tazocinului expirat

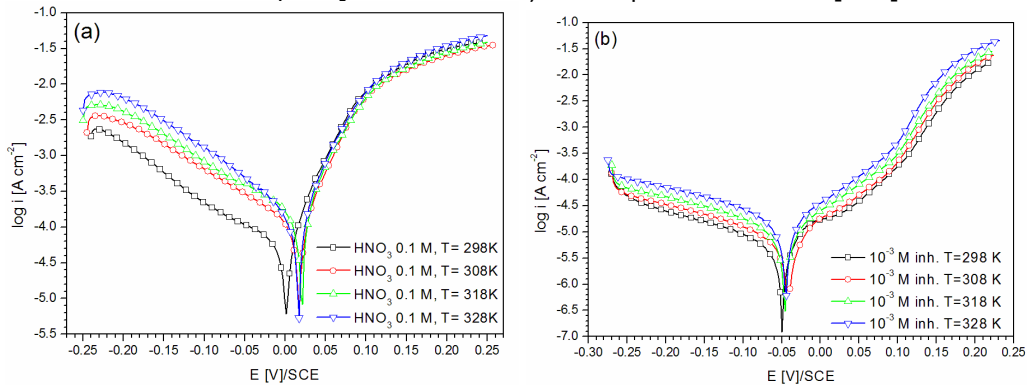
Pentru început, modul în care creșterea temperaturii modifică sau nu, procesul de dizolvare a cuprului a fost studiat prin măsurarea potențialului de echilibru în funcție de timp, așa cum reiese din Fig. 5.17.



**Fig. 5.17.** Evoluția în timp a potențialului în circuit deschis pentru Cu în soluția de bază și soluția inhibată, la diferite temperaturi

Se observă că, pentru electrodul de Cu în ambele soluții de electrolit, starea de echilibru sau cvasiechilibru, este atinsă după 50 de minute. Față de soluția de bază, potențialul de echilibru al electrodului de Cu în cea inhibată, este deplasat spre valori mai pozitive, fenomen ce poate fi atribuit adsorbției moleculelor de

tazocin și/sau depunerii produșilor de coroziune pe suprafața electrodului. La creșterea temperaturii, o deplasare a potențialului în circuit deschis în sens pozitiv, sugerează tendința crescută de corodare a cuprului cu temperatura. Pentru soluția fără adaos de inhibitor, deplasarea potențialului este relativ mare, în timp ce pentru soluția inhibată, potențialul în circuit deschis rămâne aproape constant, ceea ce indică că metalul este protejat de inhibitor și la temperaturi ridicate [190].

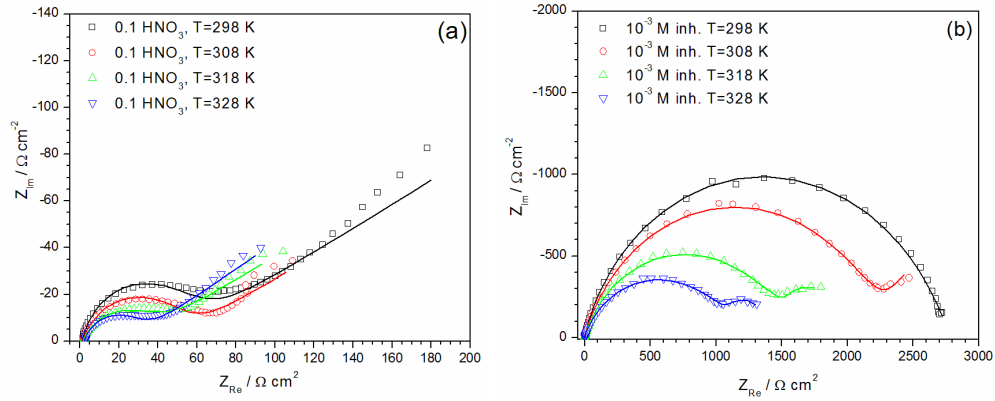


**Fig. 5.18.** Curbe de polarizare trasate pe cupru în soluție de 0,1 M HNO<sub>3</sub> în absența/prezența a 10<sup>-3</sup> M piperacilină la diferite temperaturi

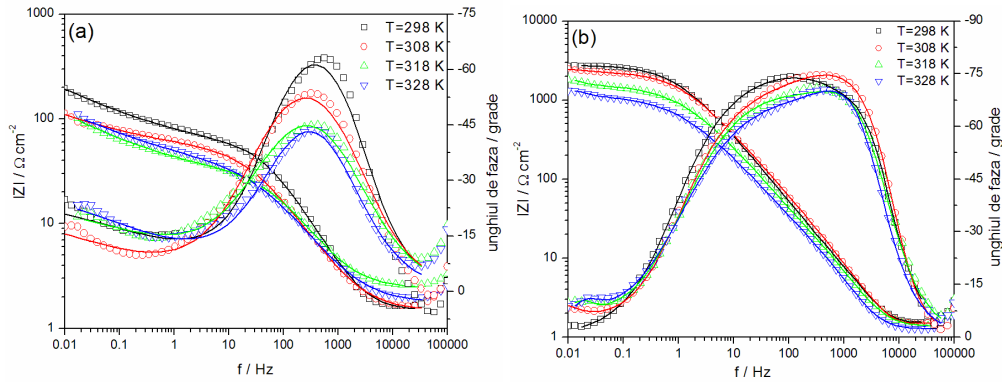
**Tabel 5.10.** Parametrii electrochimici ai procesului de coroziune a cuprului în HNO<sub>3</sub> derivați din măsurătorile de polarizare liniară

Soluție	Temp [K]	$i_{cor}$ [ $\mu\text{A cm}^{-2}$ ]	$-E_{cor}$ [V]	$-b_c$ [mV dec <sup>-1</sup> ]	$b_a$ [mV dec <sup>-1</sup> ]	$R_o$ [ $\Omega$ ]	$V_{cor}$ [mm an <sup>-1</sup> ]	$IE$ [%]	$\theta$
Blank	298	47,5	1	133	46	55,5	0,56	-	-
	308	98,6	16	144	45	28,3	1,15	-	-
	318	135	21	144	48	22,1	1,58	-	-
	328	170	17	138	53	18,3	2,0	-	-
10 <sup>-3</sup> M	298	4,41	-50	194	96	1812	0,052	90,7	0,907
	308	7,40	-42	190	90	1600	0,087	92,5	0,925
	318	9,46	-66	228	97	1012	0,11	93,0	0,930
	328	13,5	-45	228	93	684,1	0,16	92,1	0,921

Măsurătorile de spectroscopie de impedanță electrochimică au fost efectuate după aproximativ 1 h după imersarea electrodului în soluția de electrolit, spectrele obținute fiind redată în Fig. 5.19 și 5.20.



**Fig. 5.19.** Diagrame Nyquist si Bode trasate pe Cu în 0,1 M HNO<sub>3</sub> la diferite temperaturi



**Fig. 5.20.** Diagrame Nyquist si Bode trasate pe Cu în 0,1 M HNO<sub>3</sub> în absența/prezența tazocinului la diferite temperaturi

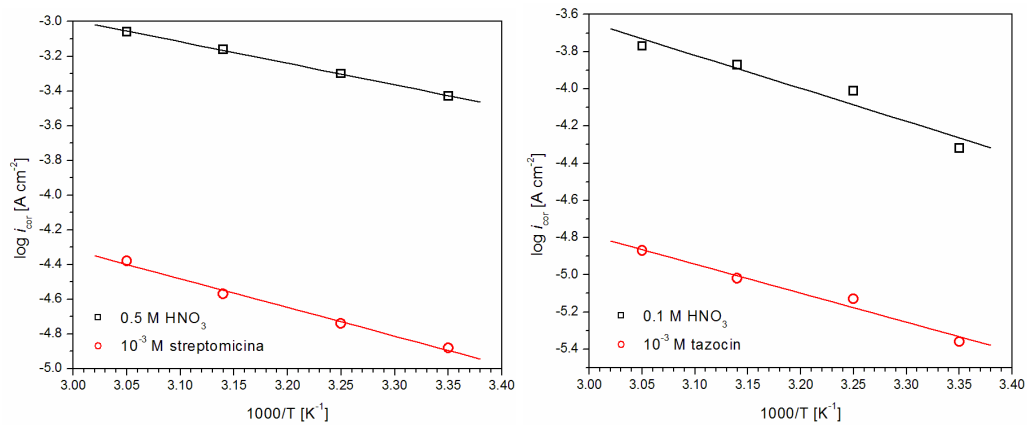
**Tabel 5.11.** Parametrii asociați dizolvării cupului în 0,1 M HNO<sub>3</sub> determinați din fitarea diagramelor de impedanță

Mediu	Temp [K]	R <sub>s</sub> [Ω]	C <sub>dl</sub> [μF cm <sup>-2</sup> ]	R <sub>ct</sub> [Ω cm <sup>2</sup> ]	R <sub>f</sub> [Ω cm <sup>2</sup> ]	C <sub>f</sub> [μF cm <sup>-2</sup> ]	W-R	W-T	W-P	IE [%]
Bază	298	1,42	58,5	72,5	-	-	100,4	120,3	0,39	-
	308	1,36	35,1	60,9	-	-	121,6	105,4	0,43	-
	318	2,25	38,9	36,7	-	-	170,0	91,8	0,41	-
	328	1,72	37,8	30,1	-	-	188,4	85,3	0,41	-
Inhibată	298	1,64	7,5	275 6	35,5	2,7	-	-	-	97,4
	308	1,59	6,6	234 8	30,2	32,0	98,5	44,6	0,65	97,4
	318	1,37	3,0	151 3	26,2	25,0	36,7	23,2	0,60	97,6
	328	1,27	3,9	110 3	19,8	20,7	26,3	17,7	0,59	97,3

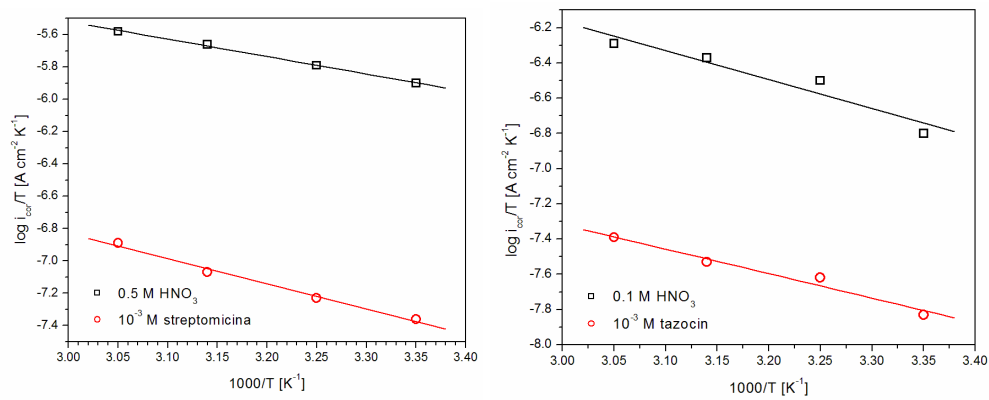
În cazul tazocinului, se poate observa o ușoară îmbunătățire a efectului inhibitor al acestuia, odată cu creșterea temperaturii. O îmbunătățire a eficienței de inhibare cu creșterea temperaturii este asociată cu procesul de chemosorbție al

moleculilor de inhibitor pe suprafața cuprului, fapt susținut și de valoarea energiei libere Gibbs.

Estimarea energiei de activare, respectiv a entalpiei de activare asociate procesului de degradare a cuprului în mediu de  $\text{HNO}_3$  s-a realizat în același mod ca în cazurile precedente. Prin reprezentarea grafică dintre densitatea de curent la coroziune și temperatura s-au putut determina valorile aproximative ale parametrilor în cauză, dependențele liniare fiind prezentate în figurile 5.21 și 5.22.



**Fig. 5.21.** Dependența Arrhenius pentru coroziunea Cu în  $\text{HNO}_3$  în prezența streptomicinei și tazocinului



**Fig. 5.22.** Dependența  $\log i_{\text{cor}}/T$  vs.  $1/T$  pentru pentru coroziunea Cu în  $\text{HNO}_3$  în prezența streptomicinei și tazocinului

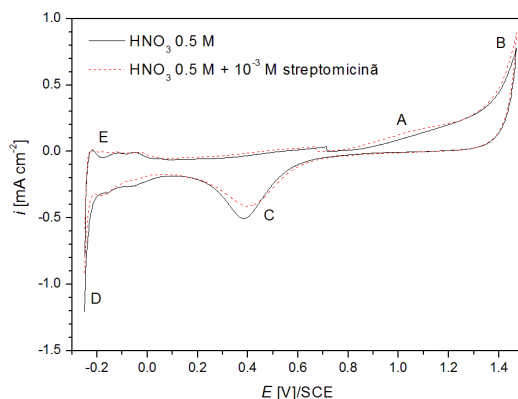
**Tabel 5.12.** Parametrii termodinamici ai procesului de dizolvare a cuprului în  $\text{HNO}_3$  în prezență de streptomicină și tazocin

Soluție	$E_a$ [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ]	$R^2$	$\Delta H$ [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ]	$R^2$
0,5 M $\text{HNO}_3$	23,7	0,99	21,1	0,98
0,5 M $\text{HNO}_3$ + $10^{-3}$ M streptomicină	31,6	0,98	29,7	0,98
0,1 M $\text{HNO}_3$	33,9	0,95	31,6	0,97
0,1 M $\text{HNO}_3$ + $10^{-3}$ M tazocin	29,8	0,98	26,8	0,97

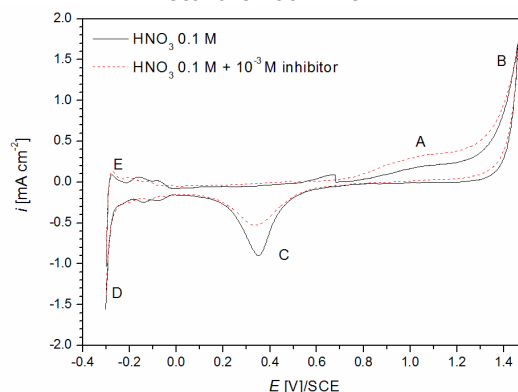
Pentru soluția de 0,5 M  $\text{HNO}_3$  inhibată, valoarea energiei de activare a procesului este mai mare, față de soluția neinhibată, fenomen atribuit formării unui film protector pe suprafața electrodului printr-un mecanism de natură fizică [150]. În schimb, valori mai mici ale energiei de activare pentru soluția inhibată, față de soluția de bază, indică a acțiune combinată a inhibitorului, adsorbția lui desfășurându-se atât prin interacțiuni electrostatice cât și prin chemosorbție [151]. Acest fapt rezultă și din valoarea energiei libere Gibbs determinată pentru adsorbția tazocinului pe Cu. Valorile pozitive ale entalpiei procesului sugerează natura endotermică a procesului de adsorbția a medicamentelor pe suprafața cuprului [152].

### 5.5. Comportarea electrochimică a medicamentelor

Și în cazul utilizării medicamentelor expirate ca inhibitori de coroziune ai cuprului în mediul de  $\text{HNO}_3$ , s-a utilizat tehnica voltametriei ciclice în vederea determinării stabilității acestora în soluția de electrolit și totodată a rezistenței lor la procesul de oxidare/reducere, dacă este cazul. Fig. 5.23 redă voltamograma ciclică trasată pe electrod de Pt în 0,5 M  $\text{HNO}_3$  respectiv, în prezența streptomycină, iar în Fig. 5.24 este prezentată voltamograma ciclică trasată pe electrod de Pt în 0,1 M  $\text{HNO}_3$  în absența și în prezența tazocinului.



**Fig. 5.23.** Voltamograme ciclice trasate pe Pt în soluția de bază și soluția inhibată, viteza de scanare  $100 \text{ mV s}^{-1}$

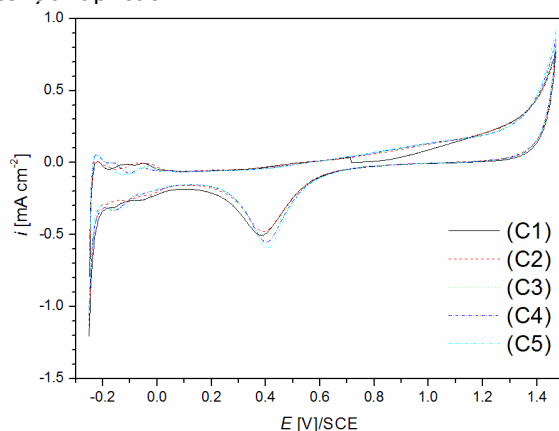


**Fig. 5.24.** Voltamograme ciclice trasate pe Pt în soluția de bază și soluția inhibată, viteza de scanare  $100 \text{ mV s}^{-1}$

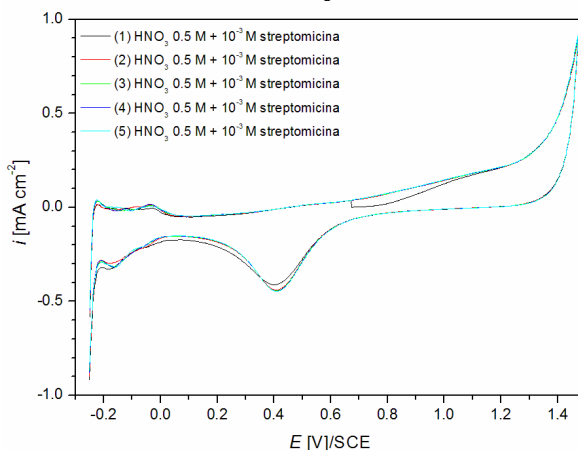


În ambele cazuri, pe curba de bază trasată în soluția fără adaos de medicament, se observă picurile și zonele caracteristice unei voltamograme ciclice trasate pe Pt în mediu acid. Astfel, se distinge zona (B) și (D) atribuite proceselor anodic de degajare a oxigenului, respectiv catodic de reducerea a ionilor de hidrogen. Se mai observă picurile (A) și (C) corespunzătoare formării/reducerii filmului de oxid pe suprafața Pt, și picul (E) de oxidare a hidrogenului remanent pe electrod.

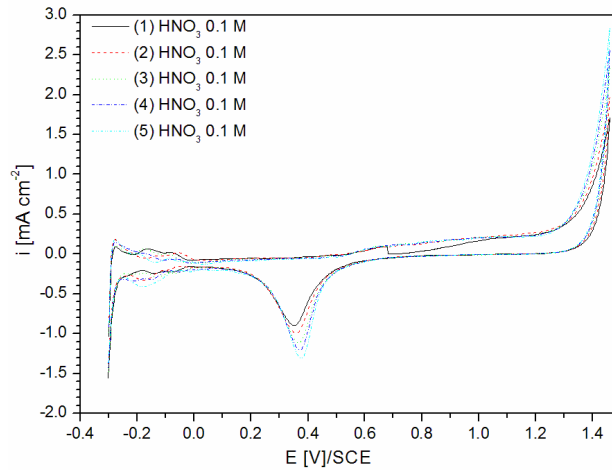
La adaosul de medicament expirat în soluția corozivă, fie streptomycină sau tazocin, pe voltamogramă nu apar modificări majore (alte picuri sau zone de curent modificat), ceea ce înseamnă că ambele medicamente sunt stabile în mediul ales și pe domeniul de potențial aplicat.



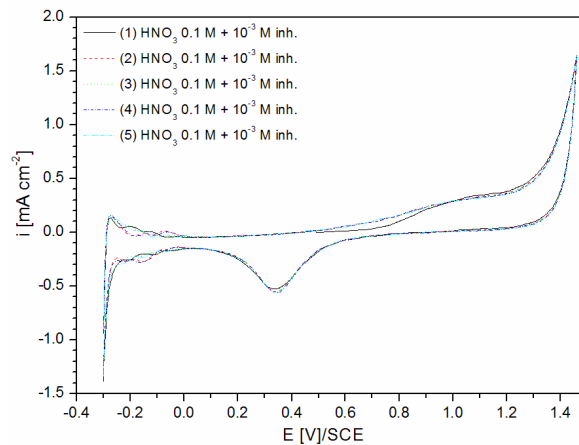
**Fig. 5.25.** Influența numărului de scanări asupra voltamogramei ciclice trasate pe Pt în 0,5 M  $\text{HNO}_3$



**Fig. 5.26.** Influența numărului de scanări asupra voltamogramei ciclice trasate pe Pt în 0,5 M  $\text{HNO}_3$  în prezența streptomicinei



**Fig. 5.27.** Influența numărului de scanări asupra voltamogramei ciclice trasate pe Pt în 0,1 M  $\text{HNO}_3$



**Fig. 5.28.** Influența numărului de scanări asupra voltamogramei ciclice trasate pe Pt în 0,1 M  $\text{HNO}_3$  în prezența tazocinului

Un studiu mai detaliat al stabilității medicamentelor s-a făcut prin modificarea numărului de scanări la 5, ale suprafeței electrodului în soluția de electrolit și în soluția inhibată. Pentru soluția de 0,5 M  $\text{HNO}_3$  această modificare nu conduce la alterarea formei voltamogramei, în schimb pentru 0,1 M  $\text{HNO}_3$  se observă o intensificare a procesului anodic și apariția unui pic mai pronunțat la reducerea stratului de oxid format pe Pt. În cazul voltamogramelor ciclice trasate în soluțiile inhibate de streptomycină și tazocin, acestea nu prezintă modificări semnificative semnificând o bună stabilitatea a medicamentelor în mediul agresiv.

În ultimul timp s-a încercat protejarea suprafețelor oțelurilor carbon prin diferite procedee aplicate suprafețelor acestora, obținându-se rezultate foarte bune, rezistența la coroziune a acestora fiind mult superioară materialului de bază [191-193].

## VI. CONCLUZII

Scopul principal al acestei lucrări este stabilirea efectelor inhibitoare ale produșilor naturali în procesul de coroziune al metalelor și aliajelor în diferite medii corozive. În acest sens, mai întâi s-au determinat capacitățile inhibitoare ale aminoacizilor în procesul de coroziune a oțelurilor carbon în soluție de degivrare, pe bază de  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , acidulată cu  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , după care s-a utilizat un mediu puternic coroziv, de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Utilizarea inhibitorilor de coroziune pentru reducerea procesului de degradare a metalelor este esențială.

S-a plecat de la ideea utilizării produșilor naturali, deoarece aceștia nu prezintă nici un pericol pentru sănătatea umană și nici pentru alte viețuitoare. Din contră, aminoacizii sunt compuși netoxici, biodegradabili și au zero impact asupra mediului înconjurător și totodată ușor de procurat, față de alți compuși, care pe lângă faptul că sunt scumpi, prezintă și efecte negative asupra viețuitoarelor. De notat faptul că, aminoacizii s-au utilizat ca inhibitori de coroziune pentru soluții de degivrare, care se utilizează la curățarea șoselelor, autostrăzilor, avioanelor și aeroporturilor, și implicit ajung în mediul înconjurător.

Mai apoi, direcția de cercetare a fost îndreptată spre utilizarea unui mediu mai coroziv, acid sulfuric, care prezintă o mare importanță din punct de vedere industrial, fiind preponderent utilizat în procesul de decapare, decalcifiere și curățare industrială. Pe parcursul determinărilor experimentale, mai apoi, a apărut o nouă direcție de cercetare în domeniul abordat, și anume utilizarea medicamentelor expirate ca potențiali inhibitori de coroziune pentru oțeluri carbon în soluție de degivrare și acid sulfuric precum și pentru cupru în acid azotic.

Aminoacizii investigați ca potențiali inhibitori de coroziune pentru oțeluri carbon în soluție de 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ /0,25 M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  au fost: histidină, triptofan, cisteină și hidroxiprolină. Metodele de studiu au relevat faptul că toți cei patru aminoacizi folosiți, prezintă efecte inhibitoare pentru coroziunea oțelului.

La adăosul de aminoacizi în mediul coroziv, prin metoda polarizării liniare s-a găsit că viteza de degradare a oțelurilor scade simțitor, efectul de protejare fiind mai pronunțat cu creșterea cantității de compus adăugat. Mai mult, rezistența la polarizare a electrodului în prezența aminoacizilor, față de soluția de bază, devine mai ridicată, indicând o mai bună comportare a metalului la coroziune. Totodată, din diagramele Tafel se poate identifica modul de acțiune al inhibitorilor și anume: histidina, triptofanul, cisteina și hidroxiprolina, reduc viteza de coroziune a oțelului prin scăderea atât a pantei catodice cât și a celei anodice, reducând totodată densitatea de curent la coroziune, prin adsorbția moleculelor de inhibitor pe suprafața metalului și blocarea siturilor active pe care are loc coroziunea.

În consecință, putem spune ca aminoacizii acționează ca inhibitori de coroziune micști reducând procesul catodic de degajare a hidrogenului și anodic al dizolvării fierului.

Din datele tabelate se poate observa că efectul inhibitor cel mai pronunțat de 95,2% pentru o concentrație de  $10^{-3}$  M, îl prezintă cisteina urmată de triptofan 85,3% pentru  $10^{-2}$  M, histidina 79,2% pentru  $10^{-2}$  M și hidroxiprolina 84,5% pentru o concentrație de  $5 \times 10^{-2}$  M. Din datele furnizate de metoda polarizării liniare, putem

afirma că mecanismul inhibării se bazează pe blocarea suprafeței active a electrodului de moleculele de inhibitor adsorbite.

Diagramele de impedanță electrochimică obținute pentru histidină, triptofan și cisteină redau informații asupra rezistenței la transfer de sarcină a electrodului, în lipsa și în prezența inhibitorilor, dar și asupra capacității dublului strat de la interfața metal/electrolit.

Din diagramele Nyquist rezultă o creștere a valorii  $R_{ct}$  în prezența aminoacizilor, creștere asociată cu o mai redusă rată a coroziunii datorită reducerii suprafeței active a electrodului necesară desfășurării procesului de coroziune.

Creșterea rezistenței la transfer mai poate fi atribuită formării unui film protector la interfața metal/soluție corozivă. Datele rezultate prin fitarea datelor experimentale relevă faptul că, la adaosul de aminoacizi în soluția de degivrare, capacitatea dublului strat scade pe măsura creșterii cantității de inhibitor adăugată, ceea ce poate fi interpretată ca o scădere a constantei dielectrice și/sau o creșterea a „grosimii” dublului strat. Acest proces poate fi datorat adsorbției moleculelor de aminoacid pe electrod și formarea unui film protector, film care este mai compact cu creșterea cantității de inhibitor adăugată.

Formarea filmului protector, în cazul utilizării cisteinei, este susținută și de apariția unei noi constante de fază în circuitul echivalent utilizat pentru fitarea datelor experimentale. Datele rezultate din măsurătorile de spectroscopie de impedanță electrochimică relevă o eficiență inhibitoare foarte ridicată pentru o cantitate oarecum scăzută de inhibitor. Astfel, pentru histidină și triptofan eficiența este de 68,1% respectiv 70,4% pentru  $10^{-2}$  M concentrație de inhibitor, în timp ce pentru cisteină eficiența este de 95% pentru o concentrație de  $10^{-3}$  M.

O eficiență mai ridicată în cazul triptofanului, față de histidină se datorează în principal volumului molecular precum și a grupelor funcționale active. În schimb, eficiența ridicată a cisteinei se datorează prezenței radicalului  $-NH_2$ , dar și a atomului de S care este mai ușor polarizabil și este un donator de electroni mai bun decât atomul de N. Punerea în comun de  $e^-$  între atomul de S și orbitalii d liberi ai atomului de Fe are ca rezultat o legătură coordinativă.

Din metoda gravimetrică rezultă o protejare a suprafeței probei de oțel de moleculele de inhibitor prin formarea unui film protector constituit din moleculele de aminoacid. Analiza morfologică a suprafeței relevă, în absența inhibitorului, numeroase cavități și semne de coroziune pe suprafața electrodului, care în prezența de aminoacid sunt mai puțin vizibile sau chiar lipsesc.

În cazul cisteinei, influența prezenței ionilor  $Cl^-$  a fost investigată. Conform datelor obținute, la concentrații reduse de aminoacid, prezența ionilor  $Cl^-$  prezintă efect sinergetic prin adsorbția acestora pe metal și crearea de noi centri de adsorbție a moleculelor de aminoacid protonate rezultând implicit o îmbunătățire a eficienței de inhibare a compusului.

Determinarea efectului inhibitor al aminoacizilor asupra coroziunii oțelurilor carbon în  $H_2SO_4$  s-a realizat utilizând aceleași tehnici de studiu și prolină, hidroxiprolină și fenilalanină ca inhibitori. Datele furnizate de aceste metodele indică faptul că prezența aminoacizilor în mediul coroziv conduce la o reducere a gradului de corodare a oțelurilor carbon.

Cu cât cantitatea de inhibitor adăugată este mai mare, cu atât gradul de acoperire al suprafeței probei este mai ridicat, și implicit eficiența inhibitoare este mai ridicată. Dintre cei trei aminoacizi studiați efectul inhibitor cel mai ridicat s-a găsit pentru fenilalanină fiind de 74,9% pentru oțel carbon și 78,6% pentru oțel cu conținut redus de carbon, urmat de hidroxiprolină și prolină.

Voltamogramele ciclice trasate în soluția de bază, pe electrod de Pt relevă un proces de oxidare al aminoacizilor, dar care are loc la polarizare anodică avansată care nu influențează procesul global de coroziune.

Adsorbția moleculelor de inhibitor pe oțel carbon se desfășoară conform izotermei Langmuir, gradul de corelare fiind foarte apropiat de 1, iar valoarea energiei libere standard Gibbs indică o interacțiune de natură electrostatică între moleculele de aminoacid și suprafața metalului, în cazul histidinei, triptofanului, hidroxiprolinei, prolinei și fenilalaninei.

În schimb, valoarea energiei standard pentru adsorbția cisteinei pe suprafața electrodului în jurul valorii de  $-40 \text{ kJ mol}^{-1}$  indică o adsorbție mixtă a inhibitorului datorată atât adsorbției fizice cât și chemosorbției.

Mecanismul procesului de inhibare se bazează pe prezența radicalului  $\text{NH}_2$  inelului aromatic și a heteroatomilor ca N și S din structura aminoacizilor.

În consecință, putem afirma că, toți aminoacizii studiați, pot fi folosiți ca o alternativă adecvată ca inhibitori „verzi” ai procesului de coroziune pentru oțeluri carbon în soluție de degivrare, dar și pentru coroziunea oțelurilor în mediu puternic acid pe bază de acid sulfuric;

La adaosul de medicamente, atât streptomicina cât și tazocin, în soluția corozivă pe bază de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  și  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , viteza de coroziune a oțelului carbon scade semnificativ, eficiența acestora crescând cu creșterea concentrației ajungând la o valoare apreciabilă de peste 90% pentru ambele medicamente în soluția de degivrare și peste 80% în  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Paralelismul pantelor Tafel relevă faptul că inhibitorii nu modifică mecanismul de coroziune, acționând ca inhibitori de adsorbție, preponderent asupra procesului catodic de degajare a hidrogenului dar și asupra procesului anodic de dizolvare a metalului, fiind inhibitori de coroziune micști.

Datele furnizate din spectroscopia de impedanță electrochimică relevă, în ambele cazuri, formarea unui film protector pe suprafața metalului prin apariția unei noi constante în circuitul electric echivalent.

Morfologia suprafeței arată diferențe majore între proba de metal din soluția de bază, care prezintă numeroare cavități și „semne” ale atacului agresiv, față de cea inhibată care a fost protejată împotriva dizolvării metalului prin formarea unui film protector format din moleculele de inhibitor.

O îmbunătățire a eficienței cu creșterea temperaturii este datorată unor modificări de natură chimică care au loc la nivelul moleculelor de inhibitor. Adsorbția moleculelor de streptomicină pe oțel în  $0,5 \text{ M CH}_3\text{COOH}/0,25 \text{ M CH}_3\text{COONa}$  are loc atât prin adsorbția fizică cât și datorită chemosorbției, valoarea energiei libere Gibbs fiind în jurul valorii de  $-40 \text{ kJ mol}^{-1}$ . În schimb, pentru tazocin, adsorbția moleculelor se datorează interacțiunilor de natură electrostatică dintre moleculele de inhibitor și metal.

În mediu de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , streptomicina suferă un proces de degradare, iar producția săi de hidroliză, acționează de asemenea ca inhibitori de coroziune a oțelului. Studiul voltametric relevă că pe electrod de Pt, pe domeniul de potențial aplicat, atât streptomicina cât și tazocinul nu suferă transformări majore.

Inhibarea procesului de coroziune a oțelurilor în mediile studiate are la bază procesul de adsorbție. În mediu acid, streptomicina și tazocinul se găsesc ca specii protonate care, se adsorb pe siturile catodice și frânează procesul de degajare a hidrogenului. Adsorbția pe siturile anodice are loc prin intermediul electronilor n ai inelului aromatic sau a perechilor de electroni neparticipanți ai atomului de N sau S.

Atât pentru streptomicină cât și pentru tazocin, inhibarea procesului de corodare a cuprului se datorează, în principal, prezenței atomilor de N sau a altor heteroatomi ca O și S, care sunt capabili de a forma legături cu atomii de Cu.

Eficiența foarte mare, determinată din polarizarea Tafel, de 96,5% pentru  $10^{-3}$  M concentrație de streptomicină în 0,5 M  $\text{HNO}_3$ , față de 90,7% pentru  $10^{-3}$  M piperacilină în 0,1 M  $\text{HNO}_3$ , se datorează în principal volumului mare al moleculei de streptomicină dar și a grupărilor funcționale active din structura acesteia.

În consecință, streptomicina și amestecul de medicamente expirate, piperacilina/tazobactam, pot fi utilizate cu succes ca inhibitori de coroziune pentru oțel carbon în soluție de degivrare în care componentul majoritar îl reprezintă acetatul de sodiu, dar și la protejarea degradării cuprului în mediu de acid azotic.

## BIBLIOGRAFIE

- [1] Grunwald E., Mureșan L., Vermeșan H., Vermeșan G., Culic A. *Tratat de Galvanotehnică*, Editura Casa Cărții de Știință, 2005 ISBN 973-686-625-4.
- [2] Vermeșan H., *Coroziune și Protecție Anticorozivă*, Editura Risoprint, 2008, ISBN 978-973-751-690-9.
- [3] Vermeșan G., Negrea G., Vermeșan H., Vlad M. - *Considerații privind ingineria suprafețelor*, Revista de Tratamente Termice și Ingineria Suprafețelor nr. 1, 17-22, 2001, ISSN 1221-1176.
- [4] Vermeșan H., *Tehnologii de ingineria suprafețelor aplicate oțelurilor inoxidabile*, Curs intensiv: Procedee avansate în ingineria suprafețelor, Câmpia Turzii, 214-237, 1998.
- [5] Cojocaru A., Maior I., *Studii și aplicații de coroziune și dizolvare anodică a metalelor*, Editura Electra, 2010, ISBN 978-606-507-049-3.
- [6] Rădoi I., *Introducere în coroziunea și protecția metalelor și aliajelor*, Editura Facla, 1982.
- [7] Winston Revie R., Uhlig H., *Corrosion and Corrosion Control*, Wiley Interscience, 2008, ISBN 0471732796.
- [8] Davis J. R., *Corrosion-Understanding the basics*, Editura ASM International, 2000.
- [9] Nathan C. C., *Corrosion Inhibitors*, Editura Betz Laboratories Inc., 1973.
- [10] Flick E. W., *Corrosion Inhibitors- An Industrial Guide*, Second Edition, Editura Noyes Publications, 1993, ISBN 0-8155-1330-5.
- [11] Craig B. D., Lane R. A., Rose D. H., *Corrosion Prevention and Control: A Program Management Guide for Selecting Materials*, Editura AMMTIAC, 2006.
- [12] Marcus Ph., *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, Second Edition, Editura Marcel Dekker, 2002, ISBN 0-8247-0666-8.
- [13] Baboian R., *Corrosion Tests and Standards- Application and Interpretation*, Second Edition, Editura ASTM International, 2010, ISBN 0-8031-2098-2.
- [14] Shreir L. L., Jarnan R. A., Burstein G. T., *Corrosion-Metal/Environment Reactions*, Third Edition, Editura Butterworth Heinemann, volume 1, 1993, ISBN 0-7506-1077-8.
- [15] Shreir L. L., Jarnan R. A., Burstein G. T., *Corrosion- Corrosion Control*, Third Edition, Editura Butterworth Heinemann, volume 2, 1994, ISBN 0-7506-1077-8.
- [16] De Renzo D. J., *Corrosion Resistant Materials Handbook*, Fourth Edition, Editura Noyes Data Corporation, 1985, ISBN 0-8155-1023-3.
- [17] Waseda Y., Suzuki S., *Characterization of Corrosion Products on Steel Surfaces*, Editura Springer, 2006, ISBN 3-540-35177-9.
- [18] Sastri V. S., Ghali E., Elboudjaini M., *Corrosion-Prevention and Protection, Practical Solution*, Editura Wiley, 2007, ISBN: 0-470-02402-X.
- [19] Lupu A., Constantinescu M., Drimus I., *Inhibitori de coroziune pentru protectia metalelor*, Editura Tehnica, 1982.
- [20] Bardal E., *Corrosion and protection*, Editura Springer, 2004, ISBN: 978-1-85233-758-2.
- [21] Badea T., Ciura G., Cojocaru A., *Coroziunea si controlul coroziunii*, Editura Matrix, 2000.
- [22] Perez N., *Electrochemistry and Corrosion Science*, Editura Kluwer Academic Publisher, 2004, ISBN 1-4020-7744-0.
- [23] Visan T., Anicai L., Cojocaru A., Costovici S., Stanciu S., *Electrochemical studies of cathodic process during Ni-Sn alloy preparation using choline based ionic liquids*, The 59<sup>th</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2008.
- [24] Vaszilcsin N., *Introducere in electrochimie*, Editura Politehnica, 2009, ISBN 978-973-625-978-4
- [25] Radoi I., Golumbioschi F., Nemes M., Vaszilcsin N., *Electrochimie si coroziune*, Editura Universitatea Tehnica Timisoara, 1993.
- [26] Ross S. D., Finkelstein M., Rudd E. J., *Anodic Oxidation*, Editura Academic Press, 1975, ISBN 978-0-12-597650-3.
- [27] Hamman C. H., Hamnett A., Vielstich W., *Electrochemistry- Second, Completely Revised and Updated Edition*, Editura Wiley Interscience, 2007, ISBN: 978-3-527-31069-2.

- [28] Pourbaix M., *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, National Association of Corrosion Engineers, 1974.
- [29] Atkins P. W., *Tratat de chimie fizica*, Editura Tehnica, 1996.
- [30] Scholz F., *Electroanalytical Methods, Guide to Experiments and Applications*, Editura Springer, 2010, ISBN 978-3-642-02914-1.
- [31] Brett C. M. A., Oliveira Brett A. M., *Electrochemistry- Principles, Methods, and Applications*, Editura Oxford University Press, 1993, ISBN 0-19-855389-7.
- [32] Bagotsky V. S., *Fundamentals of Electrochemistry*, Second Edition, Editura Wiley International, 2006, ISBN 0-471-70058-4.
- [33] Schweitzer Ph. A., *Fundamentals of Corrosion- Mechanisms, Causes and Preventative Methods*, Editura CRC Press, 2010, ISBN 978-1-4200-6770-5.
- [34] Ahmad Z., *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*, Editura Elsevier Ltd., 2006, ISBN: 978-0-7506-5924-6.
- [35] Bayliss D. A., Deacon D. H., *Steel work Corrosion Control*, Second Edition, Editura Spon Press, 2002, ISBN 0-203-30114-5.
- [36] Langill T. J., *Corrosion Protection- Basic corrosion theory and protection methods*, Editura American Galvanizers Association, 2006.
- [37] Lahodny-Sarc, O., *Corrosion Inhibition in Oil and Gas Drilling and Production Operations*, Editura A Working Party Report on Corrosion Inhibitors, 1994.
- [38] Roberge, P. R., Szklarz, K., Sastri, S., *Material Performance: Sulphur and Energy*, Editura Metallurgy and Petroleum, 1992.
- [39] Fiaud, C., *Theory and Practice of Vapour Phase Inhibitors*, Editura A Working Party Report on Corrosion Inhibitors, 1994.
- [40] Barouni K., Bazzi L., Salghi R., Mihit M., Hammouti B., Albourine A., Issami S., *Some amino acids as corrosion inhibitors for copper in nitric acid solution*, Materials Letters, vol. 62, pag. 3325, 2008.
- [41] Wang X., Yang H., Wang F., *An investigation of benzimidazole derivative as corrosion inhibitor for mild steel in different concentration HCl solutions*, Corrosion Science, vol. 53 (1), pag. 113-121, 2011.
- [42] Bouklah M., Attayibat A., Kertit S., Ramdani A., Hammouti B., *A pyrazine derivative as corrosion inhibitor for steel in sulphuric acid solution*, Applied Surface Science, vol. 242, pag. 399-406, 2005.
- [43] Achari G., Arthoba Naik Y., Vijay Kumar S., Venkatesha T. V., Sherigara B. S., *An electroactive co-polymer as corrosion inhibitor for steel in sulphuric acid medium*, Applied Surface Science, vol. 254, pag. 5569-5573, 2008.
- [44] Ayati N. S., Khandandel S., Momeni M., Moayed M. H., Davoodi A., Rahimizadeh M., *Inhibitive effect of synthesized 2-(3-pyridyl)-3,4-dihydro-4-quinazolinone as a corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid*, Materials Chemistry and Physics, vol. 126, pag. 873-879, 2011.
- [45] Harvey T.G., Hardin S. G., Huges A. E., Muster T. H., White P. A., Markley T. A., Corrigan P. A., Mardel J., Garcia S. J., Mol J. M. C., Glenn A. M., *The effect of inhibitor structure on the corrosion of AA2024 and AA7075*, Corrosion Science, vol. 53, pag. 2184-2190, 2011.
- [46] Negm N A., Al Sabagh M. A., Migahed M. A., Abdel Bary H. M., El Din H. M., *Effectiveness of some diquatery ammonium surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel in 0,5 M HCl solution*, Corrosion Science, vol. 52, pag. 2122-2132, 2010.
- [47] Thirumalaikumar M., Jegannathan S., *Inhibition effects of nitrones on the corrosion of mild steel in organic acid media*, Portugaliae Electrochimica Acta, vol. 29(1), pag. 1-8, 2011.
- [48] Aiad I. A., Hafiz A. A., El-Awady M. Y., Habib A. O., *Some imidazoline derivatives as corrosion inhibitors*, Journal of Surfactants and Detergents, vol. 13, pag. 247-254, 2010.
- [49] Deng S., Li X., Fu H., *Two pyrazine derivatives as inhibitors of the cold rolled steel corrosion in hydrochloric acid solution*, Corrosion Science, vol. 53, pag. 822-828, 2011.
- [50] Atta A. M., El-Azabawy O. E., Ismail H. S., Hegazy M. A., *Novel dispersed magnetite core-shell nanogel polymers as corrosion inhibitors for carbon steel in acidic medium*, Corrosion Science, vol. 53, pag. 1680-1689, 2011.
- [51] Issaadi S., Douadi T., Zouaoui A., Chafaa S., Khan M. A., Bouet G., *Novel thiophene symmetrical Schiff Base compounds as corrosion inhibitor for mild steel in acidic media*, Corrosion Science, vol. 53, pag. 1484-1488, 2011.



- [52] Rosero-Navaro N. C., Curioni M., Bingham R., Duran A., Aparicio M., Cottis R. A., Thompson G. E., *Electrochemical techniques for practical evaluation of corrosion inhibitor effectiveness. Performance of cerium nitrate as corrosion inhibitor for AA2024T3 alloy*, Corrosion Science, vol. 52, pag. 3356- 3366, 2010.
- [53] Solmaz R., Altunbas E., Kardas G., *Adsorbition and corrosion inhibition effect of 2((5-mercapto-1,3,4-thiadiazol-2-ylimino)methyl)phenol Schiff base on mild steel*, Materials Chemistry and Physics, vol. 125, pag. 796-801, 2011.
- [54] Ali S. A., Al-Muallem H. A., Rahman S. U., Saeed M. T., *Bis-isoxazolidines: A new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic media*, Corrosion Science, vol. 50, pag. 3070-3077, 2008.
- [55] Tan Y., *An overview of techniques for characterizing in homogeneities in organic surface films and underfilm localized corrosion*, Progress in Organic Coatings, vol. 76, pag. 791-803, 2013.
- [56] Boisier G., *Nouvelles voies d'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 plus respectueuses de l'environnement: Applications aux couches d'anodisations colmatees*, Thèse, 2008.
- [57] Gopiraman M., Selvakumaran N., Kesavan D., Karvembu R., *Adsorbition and corrosion inhibition behavior of N-(phenylcarbamoithiyl) benzamide on mild steel in acidic medium*, Progress in Organic Coatings, vol. 73, pag. 104-111, 2012.
- [58] Fragoza-Mar L., Olivares-Xometl O., Dominguez-Aquilar M. A., Flores E. A., Arellanes-Lozada P., Jimenez-Cruz F., *Corrosion inhibitor activity of 1,3-diketone malonates for mild steel in aqueous hydrochloric acid solution*, Corrosion Science, vol. 61, pag. 171-184, 2012.
- [59] Arslan T., Kandemirli F., Ebenso E., Love I., Alemu H., *Quantum chemical studies on the corrosion inhibition of some sulphonamides on mild steel in acidic medium*, Corrosion Science, vol. 51, pag. 35-47, 2009.
- [60] Umoren S. A., Ogbobe O., Igwe I.O., Ebenso E. E., *Inhibition of mild steel corrosion in acidic medium using synthetic and naturally occurring polymers and synergistic halide additives*, Corrosion Science, vol. 50, pag. 1998-2006, 2008.
- [61] Morad M. S., *Some environmentally friendly formulations as inhibitors for mild steel corrosion in sulfuric acid solution*, Journal of Applied Electrochemistry, vol. 37, pag. 661-668, 2007.
- [62] Akrouf H., Maximovitch S., Bousselemi L., Triki E., Dalard F., *Evaluation of corrosion non toxic inhibitor adsorption for steel in near neutral solution: L(+) ascorbic acid*, Materials and Corrosion, vol. 58(3), pag. 202-206, 2007.
- [63] Moretti G., Guidi F., *Tryptophan as copper corrosion inhibitor in 0,5 M aerated sulfuric acid*, Corrosion Science, vol. 44, pag. 1995-2011, 2002.
- [64] Fu J. J., Li S. N., Wang Y., Cao L. H., Lu L. D., *Computational and electrochemical studies of some amino acid compounds as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution*, Journal of Materials Science, vol. 45, pag. 6255-6265, 2010.
- [65] Ashassi-Sorkhabi H., Majidi M. R., Seyyedi K., *Investigation of inhibition effect of some amino acids against steel corrosion in HCl solution*, Applied Surface Science vol. 225, pag. 176-185, 2004.
- [66] Morad M. S., *Corrosion inhibition of mild steel in sulfamic acid solution by S-containing amino acids*, Journal of Applied Electrochemistry, vol. 38, pag. 1509-1518, 2008.
- [67] Barouni K., Bazzi L., Salghi R., Mihit M., Hammouti B., Albourine A., El Issami S., *Some amino acids as corrosion inhibitors for copper in nitric acid solution*, Materials Letters, vol. 62, pag. 3325-3327, 2008.
- [68] Amin M. A., Khaled K. F., Mohsen Q., Arida H. A., *A study of the inhibition of iron corrosion in HCl solutions by some amino acids*, Corrosion Science, vol. 52, pag. 1684-1695, 2010.
- [69] **Bobina M.**, Kellenberger A., Millet J. P., Muntean C., Vaszilcsin N., *Corrosion resistance of carbon steel in weak acid solutions in the presence of L-histidine as corrosion inhibitor*, Corrosion Science, vol. 69, pag. 389-395, 2013.
- [70] Ashassi-Sorkhabi H., Ghasemi Z., Seifzadeh D., *The inhibition effect of some amino acids towards the corrosion of aluminium in 1 M HCl+1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution*, Applied Surface Science, vol. 249, pag. 408-418, 2005.

- [71] Ghasemi Z., Tizpar A., *The inhibition effect of some amino acids towards Pb-Sb-Se-As alloy corrosion in sulfuric acid solution*, Applied Surface Science, vol. 252, pag. 3667-3672, 2006.
- [72] Ozcan M., *AC impedance measurement of cysteine adsorption at mild steel/sulfuric acid interface as corrosion inhibitor*, Journal of Solid State Electrochemistry, vol. 12, pag. 1653-1661, 2008.
- [73] Kiani M. A., Mousavi M. F., Ghasemi S., Shamsipur M., Kazemi S. H., *Inhibitory effect of some amino acids on corrosion of Pb-Ca-Sn alloy in sulfuric acid solution*, Corrosion Science, vol. 50, pag. 1035-1045, 2008.
- [74] Gece G., Bilgic S., *A theoretical study on the inhibition efficiencies of some amino acids as corrosion inhibitors of nichel*, Corrosion Science, vol. 52, pag. 3435-3443, 2010.
- [75] Nnabuk O. E., *Experimental and theoretical studies on some amino acids and their potential activity as inhibitors for the corrosion of mild steel, part 2*, Journal of Advanced Research, vol. 2, pag. 35-47, 2011.
- [76] **Bobina M.**, Vaszilcsin N., Muntean C., *Influence of tryptophan on the corrosion process of carbon steel in aqueous weak acid solutions*, Revista de Chimie, vol. 64(1), pag. 83-88, 2013.
- [77] Nnabuk O. E., *Theoretical study on some amino acids and their potential activity as corrosion inhibitors for mild steel in HCl*, Molecular Simulation, vol. 36(5), pag. 354-363, 2010.
- [78] Singh A., Ebenso E. E., *Use of glutamine as a new corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl solution*, International Journal of Electrochemical Science, vol 8, pag. 12874-12883, 2013.
- [79] Olivares-Xometl O., Likhanova N. V., Dominguez-Aguilar M. A., Arce E., Dorantes H., Arellanes-Lozada P., *Synthesis and corrosion inhibition of  $\alpha$ -amino acids alkylamides for mild steel in acidic environment*, Materials Chemistry and Physics, vol. 110, pag. 344-351, 2008.
- [80] Olivares O., Likhanova N. V., Gomez B., Navarrete J., Llanos-Serrano M. E., Arce E., Hallen J. M., *Electrochemical and XPS studies of decylamides of  $\alpha$ -amino acids adsorption on carbon steel in acidic environment*, Applied Surface Science, vol. 252, pag. 2894-2909, 2006.
- [81] Amin M. A., Ibrahim M. M., *Corrosion and corrosion control of mild steel in concentrated  $H_2SO_4$  solutions by a newly synthesized glycine derivative*, Corrosion Science, vol. 53, pag. 873-885, 2011.
- [82] Moretti G., Guidi F., Grion G., *Tryptamine as a green iron corrosion inhibitor in 0,5 M deaerated sulphuric acid*, Corrosion Science, vol. 46, pag. 387-403., 2004.
- [83] Lowmunkhong P., Ungtharak D., Sutthivaiyakit P., *Tryptamine as a corrosion inhibitor of mild steel in hydrochloric acid solution*, Corrosion Science, vol. 52, pag. 30-36, 2010.
- [84] Noor E. A., *Comparative study on the corrosion inhibition of mild steel by aqueous extract of fenugreek seeds and leaves in acidic solutions*, Journal of Engineering and Applied Sciences, vol. 3(1), pag. 23-30, 2008.
- [85] Li X., Deng S., Fu H., *Inhibition of the corrosion of steel in HCl,  $H_2SO_4$  solutions by bamboo leaf extract*, Corrosion Science, vol. 62, pag. 163-175, 2012.
- [86] Oliveira Ramos R., Battistin A., Simoes Goncalves R., *Alcoholic mentha extract as inhibitors of low-carbon steel corrosion in aqueous medium*, Journal of Solid State Electrochemistry, vol. 16, pag. 747-752, 2012.
- [87] Li Y., Zhao P., Liang Q., Hou B., *Berberine as a natural source inhibitor for mild steel in 1 M  $H_2SO_4$* , Applied Surface Science, vol. 252, pag. 1245-1253, 2005.
- [88] Valcarce M. B., Vazquez M., *Phosphate ions used as green inhibitor against copper corrosion in tap water*, Corrosion Science, vol. 52, pag. 1413-1420, 2010.
- [89] Gunasekaran G., Chauhan L. R., *Eco friendly inhibitor for corrosion inhibition of mild steel in phosphoric acid medium*, Electrochimica Acte, vol 49, pag. 4387-4395, 2004.
- [90] Deng S., Li X., *Inhibition by Ginkgo leaves extract of the corrosion of steel in HCl and  $H_2SO_4$  solutions*, Corrosion Science, vol. 55, pag. 407-415, 2012.
- [91] Singh A., Ahmad I., Singh V. K., Quraishi M. A., *Inhibition effect of environmentally benign Karanj (*Pongamia pinnata*) seed extract on corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution*, Journal of Solid State Electrochemistry, vol. 15, pag. 1087-1097, 2011.
- [92] Banerjee S., Srivastava V., Singh M. M., *Chemically modified natural polysaccharide as green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium*, Corrosion Science, vol. 59, pag. 35-41, 2012.
- [93] Negm N. A., Kandile N. G., Aiad I. A., Mohammad M. A., *New eco-friendly cationic surfactants: Synthesis, Characterization and applicability as corrosion inhibitors for carbon*

- steel in 1 N HCl, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 391, pag. 224-233, 2011.
- [94] Lecante A., Robert F., Blandinieres P. A., Roos C., *Anti-corrosive properties of S. tinctoria and G. ouregou alkaloid extracts on low carbon steel*, Current Applied Physics, vol. 11, pag. 714-724, 2011.
- [95] Ibrahim T., Alayan H., Al Mowaqet Y., *The effect of Thyme leaves extract on corrosion of mild steel in HCl*, Progress in Organic Coatings, vol. 75, pag. 456-462, 2012.
- [96] Raja P. B., Sethuraman M. G., *Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media- A review*, Materials Letters, vol. 62, pag. 113-116, 2008.
- [97] Soltani N., Tavakkoli N., Khayatkashani M., Jalali M. R., Mosavizade A., *Green approach to corrosion inhibition of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution by the extract of Salvia officinalis leaves*, Corrosion Science, vol. 62, pag. 122-135, 2012.
- [98] Li X., Deng S., Fu H., *Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions by bamboo leaf extract*, Corrosion Science, vol. 62, pag. 163-175, 2012.
- [99] Hmamou D. B., Salghi R., Bazzi L., Hammouti B., Al-Deyab S.S., Bammou L., Bazzi L., Bouyanzer A., *Corrosion inhibition of steel in 1 M hydrochloric acid medium by chamomile essential oils*, International Journal of Electrochemistry, vol. 7, pag. 1303-1318, 2012.
- [100] Ostovari A., Hoseinie S. M., Peikari M., Shadizadeh S. R., Hashemi S. J., *Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawson, Gallic acid, α-D-Glucose and Tannic acid*, Corrosion Science, vol. 51, pag. 1935-1949, 2009.
- [101] Nnabuk O. E., Ibok U. J., Ebenso E. E., El Nemr A., El Ashry H., *Quantum chemical study of the inhibition of the corrosion of mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> by some antibiotics*, Journal of Molecular Modelation, vol. 15, pag. 1085-1092, 2009.
- [102] El-Naggar M. M., *Corrosion inhibition of mild steel in acidic medium by some sulfa drugs compounds*, Corrosion Science, vol. 49, pag. 2226-2236, 2007.
- [103] Vaszilcsin N., Ordodi V., Borza A., *Corrosion inhibitors from expired drugs*, International Journal of Pharmaceutics, vol. 431, pag. 241-244, 2012.
- [104] Gece G., *Drugs: A review of promising novel corrosion inhibitors*, Corrosion Science, vol. 53, pag. 3873-3898, 2011.
- [105] Gaidis J. M., *Chemistry of corrosion inhibitors*, Cement & Concrete Composites, vol. 26, pag. 181-189, 2004.
- [106] Fouda A. S., Mostafa H. A., El-Abbasy H. M., *Antibacterial drugs as inhibitors for the corrosion of stainless steel type 304 in HCl solution*, Journal of Applied Electrochemistry, vol. 40, pag. 163-173, 2010.
- [107] Obot I. B., Obi-Egbedi N. O., Umoren S. A., *Antifungal drugs as corrosion inhibitors for aluminium in 0,1 M HCl*, Corrosion Science, vol. 51, pag. 1868-1875, 2009.
- [108] Fouda A. S., Al-Sarawy A. A., Ahmed F. S., El-Abbasy H. M., *Corrosion inhibition of aluminium 6063 using some pharmaceutical compounds*, Corrosion Science, vol. 51, pag. 485-492, 2009.
- [109] Obot I. B., Obi-Egbedi N. O., Umoren S. A., *Adsorption characteristics and corrosion inhibitive properties of clotrimazole for aluminium corrosion in hydrochloric acid*, International Journal of Electrochemistry Science, vol. 4, pag. 863-877, 2009.
- [110] Obot I. B., Obi-Egbedi N. O., Umoren S. A., Ebenso E. E., *Adsorption and kinetic studies on the inhibition potential of fluconazole for the corrosion of Al in HCl solution*, Chemical Engineering Communications, vol. 198, pag. 711-725, 2011.
- [111] Obot I. B., Obi-Egbedi N. O., *Fluconazole as an inhibitor for aluminium corrosion in 0,1 M HCl*, Colloid Surface A: Physicochemical Engineering Aspects, vol. 330, pag. 207-212, 2008.
- [112] Singh A., Singh A. K., Quraishi M. A., *Dapsone: A novel corrosion inhibitor for mild steel in acid media*, The Open Electrochemistry Journal, vol. 2, pag. 43-51, 2010.
- [113] Eddy N. E., Odoemelam S. A., *Inhibition of the corrosion of mild steel in acidic medium by Penicilin V Potassium*, Advances in Natural and Applied Sciences, vol. 2(3), pag. 225-232, 2008.
- [114] Eddy N. E., Odoemelam S. A., Ekwumemgbo P., *Inhibition of the corrosion of mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> by penicillin G*, Scientific Research and Essay, vol. 4(1), pag. 33-38, 2009.
- [115] Pang X. H., Guo W. J., Li W.H., Xie J. D., Hou B. R., *Electrochemical, quantum chemical and SEM investigation of the inhibiting effect and mechanism of ciprofloxacin, norfloxacin and*

- ofloxacin on the corrosion for mild steel in hydrochloric acid*, Science in China Series B: Chemistry, vol. 51 (10), pag. 928-936, 2008.
- [116] Shukla S. K., Quraishi M. A., *Cefotaxime sodium: A new and efficient corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution*, Corrosion Science, vol. 51, pag. 1007-1011, 2009.
- [117] Odoemelam S. A., Ogoko E.C., Ita B. I., Eddy N. O., *Inhibition of the corrosion of zinc in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> by 9-deoxy-9a-aza-9a-methyl-9a-homoerythromycin A (Azithromycin)*, Portugaliae Electrochimica Acta, vol. 27(1), pag. 57-68, 2009.
- [118] Addallah M., *Antibacterial drugs as corrosion inhibitors for corrosion of aluminium in hydrochloric acid solution*, Corrosion Science, vol. 46, pag. 1981-1996, 2004.
- [119] Eddy N. O., Ebenso E. E., *Adsorption and quantum chemical studies on Cloxacillin and Halides for the corrosion of mild steel in acidic medium*, International Journal of Electrochemistry Science, vol. 5, pag. 731-750, 2010.
- [120] Eddy N. O., Siaka A. A., Atiku A. F., Muhammad A., *Quantum chemical study of corrosion potentials of Cloxacillin*, Innovations in science and Engineering, vol. 1, pag. 79-91, 2011.
- [121] Shukla S. K., Quraishi M. A., *Cefalexin drug: A new and efficient corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution*, Materials Chemistry and Physics, vol. 120, pag. 142-147, 2010.
- [122] Eddy N. O., Ebenso E. E., Ibok U. J., *Adsorption, synergistic inhibitive effect and quantum chemical studies of ampicilin (AMP) and Halides for the corrosion of mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, Journal of Applied Electrochemistry, vol. 40, pag. 445-456, 2010.
- [123] Eddy N. O., Ibok U. J., Ebenso E. E., El Nemr A., El Ashry E. S. H., *Quantum chemical study of the inhibition of the corrosion of mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> by some antibiotics*, Journal of Molecular Modelation, vol. 15, pag. 1085-1092, 2009.
- [124] Eddy N. O., Ebenso E. E., *Corrosion inhibition and adsorption characteristics of Tarivid on mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, E-Journal of Chemistry, vol. 7(S1), pag. S442-S448, 2010.
- [125] Eddy N. O., Odoemelam S. A., Ogoko E. C., Ita B. I., *Adsorption and inhibitive properties of Lincomycin for the corrosion of zinc in 0,01-0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, Portugaliae Electrochimica Acta, vol. 28(2), pag. 73-85, 2010.
- [126] Naqvi I., Sleemi A. R., Naveed S., *Cefixime: A drug as efficient corrosion inhibitor for mild steel in acidic media. Electrochemical and thermodynamic studies*, International Journal of Electrochemistry, vol. 6, pag. 146-161, 2011.
- [127] Obot I. B., Obi-Egbedi N. O., *Anti-corrosive properties of Xanthone on mild steel corrosion in sulphuric acid: Experimental and theoretical investigations*, Current Applied Physics, vol. 11, pag. 382-392, 2011.
- [128] Singh A. K., Shukla S. K., Quraishi M. A., *Inhibitive effect of ceftazidime on corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution*, Materials Chemistry and Physics, vol. 129, pag. 68-76, 2011.
- [129] Singh A. K., Quraishi M. A., *Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by ceftobiprole*, Journal of Applied Electrochemistry, vol. 47, pag. 7-18, 2011.
- [130] Shukla S. K., Singh A. K., Ahamad I., Quraishi M. A., *Streptomycin: A commercially available drug as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution*, Materials Letters, vol. 63, pag. 819-822, 2009.
- [131] Shukla S. K., Ebenso E. E., *Corrosion inhibition, adsorption behavior and thermodynamic properties of streptomycin on mild steel in hydrochloric acid medium*, International Journal of Electrochemical Science, vol. 6, pag. 3277-3291, 2011.
- [132] El Naggar M. M., *Corrosion inhibition of mild steel in acidic medium by some sulfa drugs compounds*, Corrosion Science, vol. 49, pag. 2226-2236, 2007.
- [133] Arslan T., Kandemirli F., Ebenso E. E., Love I., Alemu H., *Quantum chemical studies on the corrosion inhibition of some sulphonamides on mild steel in acidic medium*, Corrosion Science, vol. 51, pag. 35-47, 2009.
- [134] Acharya S., Upadhyay S. N., *The inhibition of corrosion of mild steel by some fluoroquinolones in sodium chloride solution*, Trans. Indian Inst. Met., vol. 57, pag. 297-306, 2004.
- [135] Eddy N. O., Odoemelam S. A., Mbaba A. J., *Inhibition of the corrosion of mild steel in HCl by sparfloxacin*, African Journal of Pure Application Chemistry, vol. 2, pag. 132-138, 2008.

- [136] Musa A. Y., Kadhum A. A. H., Mohamad A. B., Takriff M. S., Daud A. R., Kamarudin S. K., *Adsorption isotherm mechanism of amino organic compounds as mild steel corrosion inhibitors by electrochemical measurement method*, Journal of Central South University Technology, vol. 17, pag. 34-39, 2010.
- [137] Gopiraman M., Sathya C., Vivekananthan S., Kesavan D., Sulochana N., *Influence of 2, 3-dihydroxy flavonone on corrosion inhibition of mild steel in acidic medium*, Journal of Materials Engineering and Performance, DOI: 10.1007/s11665-011-9925-0, 2011.
- [138] Behpour M., Ghoreishi S. M., Mohammadi N., Soltani N., Slavati-Niasari M., *Investigation of some Schiff base compounds containing disulfide bond as HCl corrosion inhibitors for mild steel*, Corrosion Science, vol. 52, pag. 4046-4057, 2010.
- [139] Badr G. E., *The role of some thiosemicarbazide derivatives as corrosion inhibitors for C-steel in acidic media*, Corrosion Science, vol. 51, pag. 2529-2536, 2009.
- [140] Appa Rao B. V., Yakub Iqbal M., Sreedhar B., *Electrochemical and surface analytical studies of the self-assembled monolayer of 5-methoxy-2-(octadecylthio)benzimidazole in corrosion protection of copper*, Electrochimica Acta, vol. 55, pag. 620-631, 2010.
- [141] Quaraishi M. A., Sharma H. K., *Inhibition of mild steel corrosion in formic and acetic acid solution*, Indian Journal of Chemical Technology, vol. 11, pag. 331-336, 2004.
- [142] Bhrara K., Singh G., *The inhibition of corrosion of mild steel in 0,5 M sulfuric acid solution in the presence of benzyl triphenyl phosphonium bromide*, Applied Surface Science, vol. 253, pag. 846-853, 2006.
- [143] Obot I. B., Obi-Egbedi N-O., *Indeno-1-one[2,3-b]quinoxaline as an effective inhibitor for the corrosion of mild steel in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution*, Materials Chemistry and Physics, vol. 122, pag. 325-328, 2010.
- [144] El-Far A. A., El-Shafei A. A., *The use of water soluble hydrazones as inhibitors for the corrosion of C-steel in acidic medium*, Materials Chemistry and Physics, vol. 105, pag. 105-113, 2007.
- [145] Hosseini M. G., Khalilpur H., Ershad S., Saghatforoush, *Protection of mild steel corrosion with new thia-derivative Salens in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution*, Journal of Applied Electrochemistry, vol. 40(2), pag. 215-223, 2010.
- [146] Ali S. A., Al-Muallem H. A., Saeed M. T., Rahman S. U., *Hydrophobic-tailed bicycloisoxazolidines: A comparative study of the newly synthesized compounds on the inhibition of mild steel, corrosion in hydrochloric and sulfuric acid media*, Corrosion Science, vol. 50, pag. 664-675, 2008.
- [147] Bouklah M., Benchat N., Hammouti B., Aouniti A., Kertit S., *Thermodynamic characterization of steel corrosion and inhibitor adsorption of pyridazine compounds in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, Materials Letters, vol. 60, pag., 1901-1905, 2006.
- [148] Bockris J. O. M., Reddy A. K. N., *Modern Electrochemistry, Electrodicts in Chemistry, Engineering, Biology and Environmental Science*, Second Edition, Editura Kluwer Academic/Plenum Publisher, 2000.
- [149] Fekry A. M., Ameer M. A., *Electrochemical investigation on the corrosion and hydrogen evolution rate of mild steel in sulphuric acid solution*, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 36, pag. 11207-11215, 2011.
- [150] Fouda A. S., Abdallah M., Atya A. M., Sabaa H. D., *Corrosion inhibition of copper in nitric acid solution using some secondary amines*, Corrosion, vol. 68(7), pag. 610-619, 2012.
- [151] Khaled K. F., Mohamed A. A., *Dry and wet lab studies for some benzotriazole derivatives as possible corrosion inhibitors for copper in 1 M HNO<sub>3</sub>*, Corrosion Science, vol. 51, pag. 2098-2106, 2009.
- [152] Khaled K. F., *Corrosion control of copper in nitric acid solutions using some amino acids: A combined experimental and theoretical study*, Corrosion Science, vol. 52, pag. 3225-3234, 2010.
- [153] Varvara S., Popa M., Bostan R., Glevitzky M., Muresan L., *Environmentally-safe corrosion inhibitors for the protection of bronzes against corrosion in acidic media*, Chemical Bulletin of Politehnica University of Timisoara, vol. 55(69), pag. 156-161, 2010.
- [154] Florey K., *Analytical profiles of drugs substances*, Editura Academic Press Inc., vol 16, 1987.
- [155] Culver S. M., Martens M. G., *Piperacilin/Tazobactam (Zosyn)*, Infectious diseases in obstetrics and gynecology, vol. 4, pag. 258-262, 1997.



- [156] El Haleem S. M., El Wanees S., El Aal E. E., Farouk A., *Factors affecting the corrosion behavior of aluminium in acid solutions. Nitrogen and/or sulphur-containing organic compounds as corrosion inhibitors for Al in HCl solutions*, Corrosion Science, vol. 68, pag. 1-13, 2013.
- [157] Orazem M. E., Tribollet B., *Electrochemical impedance spectroscopy*, Editura Wiley, 2008, ISBN 978-0-470-04140-6.
- [158] Barsoukov E., Macdonald J. R., *Impedance spectroscopy theory, Experiment and Applications*, Editura Wiley Interscience, 2005, ISBN 0-471-64749-7.
- [159] Kellenberger A., Vaszilcsin N., *Micro si Nanomateriale- Electrochimia starii solide*, Editura Politehnica, 2013, ISBN 978-606-554-563-2.
- [160] Clarke A. R., Eberhardt C. N., *Microscopy techniques for materials science*, Editura CRC Press, 2002.
- [161] Egerton R. F., *Physical principles of electron microscopy, An introduction to TEM, SEM and AEM*, Editura Springer, 2005.
- [162] Als Nielsen J., McMorow D., *Elements of modern x-ray physics*, Editura Wiley, 2001.
- [163] Ryerson C. C., *Ice protection offshore platforms*, Cold Regions Science Technology, vol. 65, pag. 97-110, 2011.
- [164] Fay L., Shi X., *Environmental impacts of chemicals for snow and ice control: state of knowledge*, Water Air Soil Pollution, vol. 223, pag. 2751-2770, 2012.
- [165] Quraishi M. A., Sharma H. K., *Thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in formic and acetic solutions*, Journal of Applied Electrochemistry, vol. 35, pag., 33-39, 2005.
- [166] Singh S. K., Mukherjee, *Kinetics of mild steel corrosion in aqueous acetic acid solution*, Journal of Material Science and Technology, vol. 26(3), pag. 264-269, 2010.
- [167] Lenderink H. J. W., Linden M. V. D., De Wit J. H. W., *Corrosion of aluminum in acidic and neutral solutions*, Electrochimica Acta, vol. 38, pag. 1989-1992, 1993.
- [168] Sing A. K., Quraishi M. A., *Effect of cefazolin on the corrosion of mild steel in HCl solution*, Corrosion Science, vol. 52, pag. 152-160, 2010.
- [169] Gopi D., Govindaraju K. M., Collins Arun Prakash V., Manivannam V., Kavitha L., *Inhibition of mild steel corrosion in groundwater by pyrrole and thienycarbonyl benzotriazoles*, Journal of Applied Electrochemistry, vol. 39, pag. 269-276, 2009.
- [170] Dhar H., Conway B., Joshi K., *On the form adsorption isotherms for substitutional adsorption of molecules of different sizes*, Electrochimica Acta, vol. 18, pag. 789-798, 1973.
- [171] Sanatkumar B.S., Nayak J., Shetty A. N., *Influence of 2-(4-chlorophenyl)-2-oxoethyl benzoate on the hydrogen evolution and corrosion inhibition of 18 Ni 250 grade weld aged maraging steel in 1.0 M sulfuric acid medium*, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 37, pag. 9431-9442, 2012.
- [172] Harvey D., *Modern Analytical Chemistry*, Editura McGraw-Hill, 2000.
- [173] Ameer M. A., Fekry A. M., *Inhibition effect of newly synthesized heterocyclic organic molecules on corrosion of steel in alkaline medium containing chloride*, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 35, pag. 11387-11396, 2010.
- [174] Noor E. A., Al-Moubaraki A.H., *Thermodynamic study of metal corrosion and inhibitor adsorption process in mild steel(1-methyl-4[4'(-X)-styryl pyridinium iodides/hydrochloric acid systems*, Materials Chemistry and Physics, vol. 110, pag. 145-154, 2008.
- [175] Popova A.A., Sokolova E., Raicheva S., Christov M., *AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives*, Corrosion Science, vol. 45, pag. 33-58, 2003.
- [176] Soltani N., Tavakkoli N., Khayatkashani M., Jalali M.R., *Green approach to corrosion inhibition of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution by extract of Salvia officinalis leaves*, Corrosion Science, vol. 62, pag. 122-135, 2012.
- [177] Ibrahim T., Alayan H., Al Mowaqet Y., *The effect of Thyme leaves Extract on the corrosion of mild steel in HCl*, Progress Organic Coatings, vol. 75, pag. 456-462, 2012.
- [178] Durnie W., De Marco R., Jefferson A., Kinssela B., *Development of a structure- activity relationship for oil field corrosion inhibitors*, Journal of Electrochemical Society, vol. 146, pag. 1751-1756, 1999.
- [179] Benabdellah M., Aouniti A., Dafali A., Hammouti B., Benkaddour M., Yahyi A., Ettouhami A., *Investigation of the inhibitive effect of triphenyltin 2-thiophene carboxylate on corrosion of steel in 2 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solutions*, Applied Surface Science, vol. 252, pag. 8341-8347, 2006.

- [180] **Bobina M.**, Kellenberger A., Ordodi V., Vaszilcsin N., Expired Streptomycin as Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Acetic Acid/Sodium Acetate Buffer Solution, *Materials Chemistry and Physics*, under review.
- [181] Heding H., *N-Demethylstreptomycin-Degradation studies*, *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 23, pag. 1275-1278, 1969.
- [182] Boxer G. E., Jelinek V. C., Leghorn. P. M., *The colorimetric determination of streptomycin in clinical preparations, urine and broth*, downloaded from www. jbc.org by guest, 24 july, 2012.
- [183] Zhang J., Qiao G., Hu S., Yan Y., Ren Z., Yu L., *Theoretical evaluation of corrosion inhibition performance of imidazoline compounds with different hydrophilic groups*, *Corrosion Science*, vol. 53, pag. 147-152, 2011.
- [184] Bahrami M. J., Hosseini S. M. A., Pilvar P., *Experimental and theoretical investigation of organic compounds as inhibitors for mild steel corrosion in sulfuric acid medium*, *Corrosion Science*, vol. 52, pag. 2793-2803, 2010.
- [185] Ozcan M., Dehri I., Erbil M., *Organic sulphur-containing compounds as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media: correlation between inhibition efficiency and chemical structure*, *Applied Surface Science*, vol. 236, pag. 155-164, 2004.
- [186] Masoud M S., Awad M. K., Shaker M. A., El-Tahawy M. M. T., *The role of structural chemistry in the inhibitive performance of some aminopyrimidines on the corrosion of steel*, *Corrosion Science*, vol. 52, pag. 2387-2396, 2010.
- [187] Obot I. B., Obi-Egbedi N. O., Odozi, N. W., *Acenaphtho[1,2-b] quinoxaline as a novel corrosion inhibitor for mild steel in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, *Corrosion Science*, vol. 52, pag. 923-926, 2010.
- [188] Kokalj A., *Is the analysis of molecular electronic structure of corrosion inhibitors sufficient to predict the trend of their inhibition performance*, *Electrochimica Acta*, vol. 56, pag. 745-755, 2010.
- [189] **Bobina M.**, *Inhibition of carbon steel corrosion process in acetic acid/sodium acetate buffer solution by expired Tazocin drug*, Workshop nr. 3- Interdisciplinaritatea si Managementul Cercetarii, Universitatea din Pitesti, 30-31 mai 2013.
- [190] **Bobina M.**, Vaszilcsin N., Kellenberger A., *Unused drug as corrosion inhibitor for pipeline steel in sulphuric and buffer acetic acid/sodium acetate solutions*, International Conference Environmental Research and Techology, Timisoara, Romania, 25-26 octombrie 2012.
- [191] Dobra R.M., Mitelea I., **Bobină M.**, *Corrosion behaviour of duplex treatment based on gas carburizing and surface induction quenching*, *Metalurgia International*, vol. 18(2), pag. 29-32, 2013.
- [192] Dobra R.M., Mitelea I., **Bobină M.**, *Corrosion performance of duplex treatments based on gas nitriding and shot peening*, 21<sup>ST</sup> International Conference on Metallurgy and Materials, Metal, pag. 925-931, 2012.
- [193] Popescu M., Cutean E.S., Rosu R.A., **Bobină M.**, *Problems posed by the design and implementation of a welded petrochemical storage tank*, 21<sup>ST</sup> International Conference on Metallurgy and Materials, Metal, pag. 782-787, 2012.