



**Faculty of Chemistry and Chemical Engineering  
University of Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca**



**BOTH JULIA-KATALIN**

**Acoperiri polimerice hibride și compozite pentru protecția  
anticorozivă a metalelor**

**Abstract**

**Îndrumător științific  
Prof. Dr. Liana Maria Mureșan**

**2026**

## Cuprinsul tezei de doctorat

Cuvinte cheie.....	6
Lista abrevierilor și simbolurilor.....	7
Rezumatul tezei de doctorat.....	8
I. Studiu de literatura.....	9
1. Introducere.....	9
1.1. Fenomenul de coroziune.....	9
1.2. Metode de prevenire a coroziunii.....	9
1.3. Acoperiri - barieră.....	10
1.2.1. Acoperiri de protecție anorganice.....	11
1.3.2. Acoperiri de protecție organice.....	18
1.3.3. Acoperiri de protecție hibride.....	20
1.4. Aditivi care inhibă coroziunea.....	22
1.5. Metode de preparare a precursorilor.....	24
1.5.1. Metode de dispersie.....	25
1.5.2. Metoda Sol-gel.....	25
1.6. Tehnici de acoperire.....	26
1.6.1. Tehnica de acoperire prin imersie.....	26
1.6.2. Tehnica de acoperire prin centrifugare.....	28
2. Metode de analiză.....	28
2.1. Metode fizice de analiză.....	28
2.1.1. Studii de umectabilitate.....	28
2.1.2. Studii de aderență a stratului de acoperire.....	30
2.1.3. Determinarea grosimii stratului de acoperire.....	31
2.2. Metode microscopice și spectroscopice.....	32
2.2.1. Tehnici de microscopie.....	32
2.2.2. Tehnici spectroscopice.....	35
2.3. Metode electrochimice de analiză.....	38
2.3.1. Potențialul în circuit deschis.....	39
2.3.2. Spectroscopia de impedanță electrochimică.....	41
2.3.3. Polarizarea liniară.....	42
2.3.4. Polarizarea potențiodinamică.....	43
II. Contribuții originale.....	46
3. Obiectivele tezei.....	46
4. Straturi anticorozive din polistiren modificate cu acid tanic aplicate pe substraturi de zinc și oțel.....	48
4.1. Introducere.....	48
4.2. Experimental.....	49
4.2.1. Materiale și metode.....	49
4.2.2. Sinteza nanocontainerelor de silice.....	50
4.2.3. Masuratori de Microscopie electronică cu transmisie.....	50
4.2.4. Prepararea precursorului de polistiren.....	51
4.2.5. Pregătirea acoperirilor pe substraturi din zinc și oțel carbon.....	51

4.2.6. Măsurători ale aderenței și grosimii stratului .....	51
4.2.7. Măsurători de umectabilitate.....	52
4.2.8. Caracterizarea electrochimică a acoperirilor.....	52
4.3. Rezultate și discuții.....	52
4.3.1. Analiza prin microscopie electronica de transmisie.....	52
4.3.2. Evaluarea aderenței și a grosimii stratului de acoperire.....	53
4.3.3. Măsurători de umectabilitate.....	54
4.3.4. Caracterizarea electrochimică.....	55
4.4. Concluzii.....	57
5. Studiul electrochimic al eficienței anticorozive a vopselelor organice dopate cu benzotriazol aplicate pe substraturi de oțel.....	59
5.1. Introducere.....	59
5.2. Experimental.....	61
5.2.1. Materiale și metode .....	61
5.2.2. Pregătirea acoperirii.....	61
5.2.3. Măsurători electrochimice.....	61
5.2.4. Teste de aderență și determinarea grosimii stratului de acoperire.....	62
5.3. Rezultate și discuții.....	62
5.3.1. Curbele de polarizare.....	62
5.3.2. Spectroscopia de impedanță electrochimică.....	66
5.3.2. Aderența și grosimea acoperirii.....	72
5.4. Concluzie.....	73
6. Influența inhibitorilor încorporați în straturi de silice mezoporoasă asupra rezistenței la coroziune a zincului.....	75
6.1. Introducere.....	75
6.2. Experimental.....	76
6.2.1. Materiale și metode .....	76
6.2.2. Sinteza solului precursor .....	77
6.2.3. Depunerea straturilor.....	77
6.2.4. Impregnarea sistemului de pori.....	77
6.2.5. Sililarea acoperirilor.....	78
6.2.6. Caracterizare electrochimică.....	78
6.3. Rezultate și discuții.....	78
6.3.1. Investigații electrochimice ale probelor acoperite.....	78
6.4. Concluzii.....	83
7. Straturi de silice obținute prin metoda sol-gel și dopate cu acid tanic pentru protecția împotriva coroziunii a substraturilor de zinc.....	84
7.1. Introducere.....	84
7.2. Experimental.....	87
7.2.1. Materiale și soluții.....	87
7.2.2. Sinteza solurilor de silice.....	87
7.2.3. Pretratarea substraturilor de zinc.....	88
7.2.4. Pregătirea acoperirilor de silice și de silice modificate cu TA.....	88

7.2.5. Caracterizarea electrochimică a straturilor	88
7.2.6. Măsurători ale aderenței și grosimii stratului de acoperire	89
7.2.7. Măsurători de spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier	89
7.2.8. Măsurători de spectroscopie Raman	89
7.2.9. Măsurători ale unghiului de contact	90
7.2.10. Microscopia electronică de baleiaj	90
7.3. Rezultate și discuții	90
7.3.1. Caracterizarea electrochimică prin măsurători prin spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS)	90
7.3.2. Curbe de polarizare potențiodinamice	95
7.3.3. Determinarea pseudoporozității acoperirilor	96
7.3.4. Măsurători ale grosimii și aderenței stratului	97
7.3.5. Analiza spectroscopică în infraroșu cu transformată Fourier	98
7.3.6. Spectroscopie Raman	99
7.3.8. Măsurători de umectabilitate	100
7.3.8. Microscopia electronică cu baleiaj	102
7.4. Concluzii	103
8. Efectul metodei de preparare asupra proprietăților stratului sol–gel de dioxid de titan dopat cu eugenol, aplicat pe substraturi de titan	105
8.1. Introducere	105
8.2. Experimental	108
8.2.1. Materiale și metode	108
8.2.2. Pregătirea solurilor precursorare	108
8.2.3. Acoperirea substraturilor metalice și a plăcilor de sticlă prin metoda acoperirii prin imersie	109
8.2.4. Caracterizarea electrochimică a acoperirilor cu TiO <sub>2</sub>	110
8.2.5. Evaluarea microbiologică a substraturilor de sticlă acoperite	110
8.2.6. Teste de aderență	110
8.2.7. Evaluarea grosimii stratului de acoperire	111
8.2.8. Spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier	111
8.2.9. Spectroscopie Raman	111
8.2.10. Analiza prin microscopia electronica de baleiaj	111
8.3. Rezultate și discuții	111
8.3.1. Evaluarea electrochimică	111
8.3.3. Spectroscopie Raman	119
8.3.4. Analiza antimicrobiană	119
8.3.5. Teste de aderență a stratului	121
8.3.6. Evaluarea grosimii stratului de acoperire	121
8.3.7. Microscopia electronică cu scanare	122
8.4. Concluzie	123
9. Caracterizarea electrochimică a unui strat sol–gel de TiO <sub>2</sub> cu AgNO <sub>3</sub> aplicat pe Ti6Al4V pentru performanță antibacteriană optimă	125
9.1. Introducere	125

9.2. Experimentale	127
9.2.1. Prepararea soluției fiziologice	127
9.2.2. Procesul de pretratare a substratului	127
9.2.3. Pregătirea solurilor și a acoperirilor de TiO <sub>2</sub>	127
9.2.4. Caracterizarea electrochimică	128
9.2.5. Evaluarea antimicrobiană	129
9.2.6. Determinarea aderenței stratului	129
9.2.7. Evaluarea grosimii stratului de acoperire	129
9.3. Rezultate și discuții	130
9.3.1. Evaluarea electrochimică	130
9.3.2. Grosimea stratului de acoperire	134
9.3.3. Aderența stratului de acoperire	135
9.3.4. Evaluarea antimicrobiană	135
9.4. Concluzii	136
10. Concluzii generale	138
Perspectivă	140
Lista publicațiilor	141
Participări la conferințe	142
Aprecieri	143
III. Bibliografie	144

## Rezumatul tezei

### Obiectivele tezei

Principalele obiective ale prezentei teze de doctorat au fost dezvoltarea și evaluarea unor acoperiri multifuncționale de inhibare a coroziunii, de natură chimică diferită, adaptate pentru substraturi metalice specifice – oțel carbon, zinc și aliaje de titan.

1. În toate seriile experimentale, un obiectiv consecvent a fost stabilirea relației dintre microstructura stratului de acoperire, metodele de încorporare a inhibitorilor și distribuția lor în matrice, precum și evaluarea aplicării și performanței funcționale a acestora. Cercetarea a avut ca scop clarificarea diferențelor dintre tipurile de substrat, chimia suprafeței și domeniile de aplicare, facilitând o evaluare a mecanismelor de protecție în acoperirile organice, pe bază de siliciu și dioxid de titan.

2. Oțelul carbon a fost selectat ca substrat model pentru evaluarea sistemelor de acoperire organice. Accentul a fost pus pe acoperiri simple, ușor accesibile și compatibile cu producția la scară industrială. Ca atare, au fost studiate două tipuri distincte de acoperiri organice îmbunătățite cu inhibitori, și anume (i) sisteme de vopsea organică dopate cu benzotriazol (grund și strat de bază) și (ii) acoperiri din polistiren modificat cu acid tanic. Obiectivele studiilor prezentate au fost de a examina modul în care compoziția acoperirilor influențează aderența, comportamentul electrochimic și potențialul de îmbunătățire eficiența a acoperirilor organice utilizate în mod obișnuit. Integritatea stratului-bariera și performanța în franarea coroziunii a acestor acoperiri au fost investigate amănunțit.

3. Sistemele sol-gel de silice au fost utilizate pe substraturi de zinc folosind o serie de inhibitori pentru a spori și mai mult rezistența la coroziune. Aderența și comportamentul la coroziune au fost studiate pe acoperiri de silice mezoporoasă impregnate cu benzotriazol și bromură de cetiltrimetilamoniu (CTAB). În paralel, utilizând metoda impedanței electrochimice, au fost studiate filme compacte de silice cu conținut diferit de acid tanic în cicluri uscat-umed (*dry-wet*) pe termen lung și caracterizate prin metode spectroscopice, microscopice și fizico-chimice. Ambele sisteme au avut ca scop clarificarea modului în care arhitectura porilor și integrarea inhibitorilor influențează hidrofobicitatea, stabilitatea electrochimică și comportamentul fata de coroziune.

4. Substraturile de titan au fost, de asemenea, studiate, având în aplicabilitatea lor în domeniul biomedical. Scopul studiilor prezentate a fost de a dezvolta acoperiri cu dioxid de titan preparate prin metoda sol-gel, capabile să ofere atât protecție împotriva coroziunii, cât și funcționalități antimicrobiene. Eugenolul, un aditiv natural, a fost introdus direct în precursorul dioxidului de titan și studiat pentru a optimiza metoda de încorporare, efectele anticorozive și aplicabilitatea biomedicală. Într-un al doilea studiu, azotatul de argint a fost introdus în acoperirile cu dioxid de titan prin încorporare directă în precursor, precum și prin impregnare. Diferitele metode de încorporare au impus o evaluare comparativă a impactului lor asupra comportamentului electrochimic și a performanței antimicrobiene. Ambele studii au oferit informații mai profunde despre proiectarea optimă a sistemelor eficiente de acoperire a implanturilor bioactive.

Capitolele 4-9 ale tezei prezintă toate rezultatele obținute și concluziile trase din acestea.

## **I. Studiu de literatura**

### **1. Introducere**

Coroziunea este un proces natural care implică interacțiunea chimică sau electrochimică al unui metal cu mediul înconjurător, ducând la deteriorarea acestuia. Durabilitatea structurilor metalice este afectată semnificativ de către coroziune. Corodarea metalelor diferă de celelalte tipuri de eroziune sau deteriorare mecanică ducând la subțierea, crăparea, sau delaminarea structurilor sau al echipamentelor metalice [1-3]. Pentru a limita efectele dăunătoare ale acestui fenomen, metode de protecție catodice și anodice, producerea aliajelor metalice, și mai multe modalități de minimizare și optimizare au fost studiate și implementate până în prezent [4].

#### **1.1. Acoperiri-barieră**

Acoperirile cu rol de barieră sunt cel mai des aplicate metode de protecție anticorozivă. Acoperirile de conversie pe baza de cromat, foarte cunoscute și des întâlnite, au fost interzise din cauza efectelor toxice cauzate de conținutul de Cr(VI) [5, 6].

Materialele ceramice BSAS și straturile pe bază de oxizi metalici fac parte din familia straturilor anorganice, și servesc drept bază acoperirilor anorganice moderne [7-9]. Două dintre cele mai remarcabile acoperiri anorganice sunt cele de silice (SiO<sub>2</sub>) și dioxid de titan (TiO<sub>2</sub>). Acestea, fiind preparate prin metoda sol-gel, fiind inerte și prezentând proprietăți unice, permit aplicarea lor extensivă în mai multe domenii industriale și biomedicale [10, 11].

Straturile organice sunt cele mai vechi sisteme de acoperire aplicate împotriva coroziunii. Acestea sunt des aplicate în industria auto, marină, aviatică și în construcții. Cele mai cunoscute sisteme de acest fel sunt vopselele organice. Acestea pot fi apoase sau pe bază de solvenți organici. Ambele își servesc scopurile specifice pe diferite domenii de aplicare, astfel justificând folosirea continuă a vopselelor pe bază de solvenți organici, indiferent de emisiile volatile organice care apar [12, 13]. Alte exemple de acoperiri organice sunt polimerii organici, care sunt des aplicați datorită maleabilității și fiabilității lor în conformitate cu zona de aplicare și cerințele acestora [14]. Straturile preparate din rășini epoxidice, polipirol, poliuretan și politetrafluoroetilena (PTFE) sunt printre cele mai studiate acoperiri organice de tip polimeric.

Straturile hibride au atras multă atenție deoarece acestea combină caracteristicile dezirabile ale acoperirilor organice și inorganice, compensând punctele slabe individuale ale acestora. Aceste straturi pot avea o structură de bază anorganică modificată cu funcțiuni organice sau, invers, o structură organică cu grupe funcționale anorganice [15]. Acoperirile hibride pe bază de silice sunt printre cele mai studiate. Acestea pot varia de la polimerii reticulați 3D, până la straturile mezoporoase hibride de tip  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , impregnate cu inhibitori organici. Un alt exemplu excelent de acoperiri hibride îl constituie polimerii pe bază de dioxid de titan, aplicat de cele mai multe ori în domeniul biomedical (spre exemplu acoperirile hibride de dioxid de titan cu hidroxiapatita,  $\text{TiO}_2\text{-HA}$ ) din cauza biodisponibilității sale crescute. Hibrizii organici cu funcționalități anorganice, sunt adesea acoperiri dopate cu agenți de umplutura și aditivi de natură anorganică. Acestea prezintă proprietăți termice, mecanice și fizice îmbunătățite oferite de către materialele anorganice încorporate în matricea polimerică [16–18]. Mai multe studii s-au axat pe obținerea acoperirilor epoxidice hibride cu mai multe tipuri de substanțe anorganice, precum nanoparticulele de silice.

## 1.2. Aditivi inhibitori de coroziune

Aditivii folosiți pentru a îmbunătăți sistemele anti-coroziune se numesc inhibitori de coroziune. Acești inhibitori se pot prezenta ca agenți de umplutura (folosiți în straturi hibride organice-anorganice), care lungesc calea electrolitului în strat, sau ca inhibitori ce prezintă efecte de frânare a procesului de coroziune. Inhibitorii de coroziune își manifestă efectele inhibitoare la interfața metal-soluție sau prin încorporarea în matricea acoperirilor - barieră. Integritatea structurală a substraturilor metalice nu este afectată de către acești inhibitori [19].

### 1.3. Metode de preparare a precursorilor

Precursorii straturilor protectoare pot fi obținuți prin diverse metode, printre care se numără dispersia și tehnica sol-gel. Metoda aleasă depinde de materialele utilizate pentru obținerea acoperirilor și este adaptată pentru a asigura protecția optimă a substraturilor vizate. Metodele de dispersie, adesea aplicate la sistemele organice, implică distribuția uniformă a nanoparticulelor solide într-un precursor, ducând la acoperiri omogene uniforme [19]. Metoda sol-gel, în schimb, este mai reprezentativă în cazul substanțelor anorganice. Este avantajoasă, deoarece conduce la o puritate ridicată a straturilor, necesită regimuri termice scăzute, este ușor de personalizat, și este o tehnică eficientă. Procesul este bazat pe gelificarea catalitică al unei suspensii coloidale, numită sol. Are doi pași distincți, și anume: reacțiile de hidroliză și condensare, acompaniate de gelificare, polimerizare, uscare și procesele de densificare [20].

### 1.4. Tehnici de acoperire

Tehnicile de aplicare a straturilor depind de suprafața materialului, de tipul de acoperire și de zona de aplicare. Alegerea metodei potrivite de preparare a straturilor are potențialul de a prelungi semnificativ durata de viață al acoperirii, respectiv de a îmbunătăți proprietățile și considerentele estetice ale acesteia. Lucrarea de față se concentrează pe acoperiri preparate prin tehnica acoperirii prin imersie (*dip-coating*), care este printre cele mai vechi metode de aplicare a straturilor anticorozive, fiind aplicată în diverse domenii. Tehnica se bazează pe imersarea atentă și controlată a unui substrat metalic într-o soluție a unui precursor, urmată de extragerea acestuia printr-o mișcare deliberată, controlată și cu o viteză de retragere prestabilită, deoarece aceasta reprezintă etapa determinantă pentru grosimea stratului în cadrul tehnicii *dip-coating*. [21].

## 2. Metode de analiză

Acoperirile - barieră sunt supuse în general unor evaluări prin metode fizice, chimice și electrochimice, pentru a aduna informații esențiale pentru o caracterizare extinsă.

### 2.1. Metode fizice de analiză

Metodele fizice principale de caracterizare a straturilor anticorozive sunt următoarele: analize de umectabilitate, aderență, respectiv grosime de strat.

Umectabilitatea acoperirilor este un parametru esențial, deoarece determină aderența sau gradul de răspândire a unui lichid pe suprafața acestora [22]. Pentru a obține acoperiri cât mai performante, acestea trebuie să prezinte valori de umectabilitate scăzute, adică valori mari ale

unghiului de contact. Determinarea unghiului de contact se realizează la interfața dintre substrat și lichidul testat, în condiții de atmosferă puternic saturată cu vapori [23].

Un alt parametru important în caracterizarea acoperirilor - barieră este aderența stratului pe substratul de metal. Această noțiune se referă la rezistența legăturii fizice dintre strat și suprafața metalului pe care acesta este aplicat. Aderența este determinată de către forța necesară pentru îndepărtarea acoperirii de pe suprafața. Gradul de delaminare este evaluat de standardele din ASTM D3359, ducând la exprimarea procentuală a gradului de aderență [24].

Ultimul parametru fizic discutat este grosimea de strat. Determinarea grosimii stratului oferă informații relevante despre cât de adânc pot penetra agenții corozivi în acoperirile - barieră. Cele mai ușoare metode de determinare ale acestuia sunt prin (i) inducție magnetică și (ii) curenți "Eddy". Cele două modalități sunt similare privind metodologia care le definește: o probă magnetică se plasează perpendicular pe suprafața metalului acoperit, măsurând forța câmpului magnetic dintre bobina magnetică și substrat. Pe când inducția magnetică este potrivită probelor feroase, curenții "Eddy" permit caracterizarea substraturilor neferoase datorită capacității acestora de a genera un câmp magnetic opus [25].

## **2.2. Metode microscopice și spectroscopice**

Tehnicile de microscopie oferă informații relevante privitoare la structura și integritatea acoperirilor - barieră, făcând posibilă determinarea morfologiei, compoziției elementale și a uniformității stratului.

Microscopia electronică de transmisie (Transmission electron microscopy - TEM) a fost utilizată pentru a analiza structura internă a straturilor anticorozive utilizând un fascicul de electroni paralel și accelerat, care interacționează cu atomii probei solide [26].

Microscopia electronică de baleiaj (Scanning electron microscopy - SEM) a fost utilizată pentru determinarea morfologiei și a uniformității straturilor. Aceasta, în asociere cu spectroscopia de raze X cu dispersie de energie (Electron dispersive X-ray spectroscopy - EDS), poate contribui la determinarea compoziției elementale a probelor acoperite și secționate transversal. Tehnica se bazează pe concentrarea unui fascicul de electroni printr-un anod și lentile condensatoare pe suprafața probei acoperite, interacționând astfel cu electronii acestuia [27].

Tehnicile de spectroscopie oferă informații relevante privind structura chimică a acoperirilor și a inhibitorilor. Totodată, reacțiile intra- și intermoleculare ale inhibitorilor,

grupele funcționale și mecanismele de adsorbție pot fi de asemenea urmărite prin aceste tehnici.

Spectroscopia în infraroșu cu transformata Fourier (Fourier-transform infrared spectroscopy - FTIR) este o tehnică care se bazează pe adsorbția și transmisia undelor infraroșii de către proba studiată. Este adesea folosită în studiile de coroziune pentru a identifica compoziția diferitelor produse ale coroziunii. Prin evidențierea legăturilor specifice, această metodă oferă o înțelegere mai profundă a mecanismelor de protecție [28]. Se consideră că spectrele FTIR evidențiază amprenta moleculară a probelor studiate.

Spectroscopia Raman este utilizată pentru identificarea amprentei structurale a probei analizate, adică oferă detalii privind structura moleculară și ordinea internă a materialului. Este o metodă complementară spectroscopiei FTIR în studiile de coroziune, deoarece spectroscopia Raman prezintă o sensibilitate mai mare față de legăturile și vibrațiile simetrice și nepolare. [29, 30].

Spectroscopia UV-viz supune proba la un fascicul de lumină din spectrul vizibil și ultraviolet și este utilizată pentru a determina cantitatea de lumină absorbită de probă la lungimi de undă specifice. Metoda este aplicată atât în analiza calitativă, cât și în cea cantitativă [31].

### **2.3. Metode electrochimice de analiză**

Metodele electrochimice au la bază măsurarea curentului sau a potențialului generate într-o celulă electrochimică, în vederea evaluării proprietăților electrochimice ale materialelor. Lucrarea de față se axează pe măsurători potențiometrice.

Potențialul de circuit deschis (Open circuit potential - OCP) reprezintă potențialul de repaus al substratului analizat, cel mai des întâlnit în cazul studiilor de coroziune. Este o metodă neinvazivă care nu necesită flux de curent prin celula electrochimică studiată [32]. Această metodă facilitează ca stabilitatea termodinamică a reacțiilor electrochimice să poată fi determinată. Potențialul de circuit deschis se măsoară într-o celulă cu trei electrozi, și anume: un electrod de lucru (WE), un electrod de referință (RE) și un electrod auxiliar (CE). Potențialul de circuit deschis variază într-un interval caracteristic potențialului specific probei analizate, adică al electrodului de lucru.

Spectroscopia de impedanță electrochimică (Electrochemical impedance spectroscopy – EIS) este de asemenea o metodă electrochimică neinvazivă, aplicată pentru determinarea transferului de masă, a transferului de sarcină, și determinarea proceselor de difuzie. Totodată, această metodă oferă și informații referitoare la mecanismele și cinetica reacțiilor prin care

acționează acoperirile - barieră. Această tehnică funcționează prin aplicarea unui curent alternativ într-un interval larg de frecvențe, de la valori înalte, unde predomină transferul de sarcină și capacitatea stratului dublu, până la valori joase, unde pot fi evidențiate procese lente, precum difuzia [33]. Este de asemenea o metodă eficientă pentru a determina unde și de ce se defectează straturile anticorozive.

Polarizarea liniară este o tehnică utilizată pentru stabilirea vitezei de coroziune a unui substrat de metal. Prin aplicarea unui potențial mic, cuprins între 10 și 20 mV, electrodului de lucru, curentul rezultat respectă legea lui Ohm și, prin urmare, prezintă un comportament liniar. Determinând panta curbei obținute, se poate determina valoarea rezistenței de polarizare ( $R_p$ ). Aplicând în continuare ecuația Stern-Geary [34], viteza de coroziune poate fi calculată. Această metodă face posibilă monitorizarea *in situ* a procesului de degradare a metalului studiat.

Polarizarea potentiodinamică se bazează pe variația potențialului electrodului de lucru în raport cu electrodul de referință și pe înregistrarea curentului generat. Aplicarea unei variații de potențial într-un interval de  $\pm 200$  mV în jurul valorii OCP determină reacții oxidative și reductoare la suprafața electrodului. Este o tehnică invazivă, din cauza amplitudinii ridicate a variației de potențial. Curbele de polarizare semilogaritmice sunt rezultatul acestui proces și sunt alcătuite din ramuri anodice și catodice. Acestea, prin interpretarea Tafel, oferă informații valoroase despre cinetica reacțiilor electrochimice, viteza de coroziune, eficiența inhibitorilor și chiar mecanismele de reacție [35].

## II. Contribuții originale

### 3. Obiectivele tezei

Obiectivele prezentei teze au vizat elaborarea și analiza aprofundată a unor acoperiri - barieră funcționalizate cu inhibitori de coroziune specifici, aplicate pe diferite substraturi metalice, precum zincul, oțelul carbon și aliajele de titan. Straturile obținute au fost supuse unor proceduri complexe de evaluare și caracterizare utilizând metode de analiză electrochimice, structurale, optice și fizico-chimice. Rezultatele obținute sunt prezentate în cele ce urmează.

### 4. Straturi anticorozive din polistiren modificate cu acid tanic aplicate pe substraturi de zinc și oțel [36]

Coroziunea reprezintă degradarea treptată a metalelor cauzată de mediile agresive, iar cercetătorii caută soluții pentru prevenirea sau încetinirea acestui proces. Printre metodele de

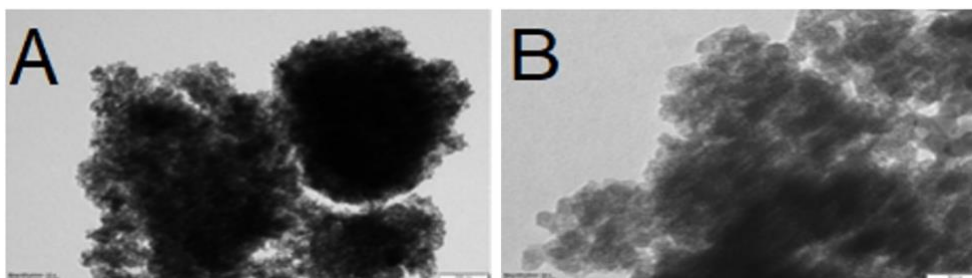
protecție împotriva coroziunii se numără protecția activă prin aliaje metalice și protecția pasivă prin acoperiri - barieră. Datorită preocupărilor privind sănătatea și mediul, acoperirile organice și anorganice netoxice, fără crom, sunt din ce în ce mai preferate în locul tehnologiilor toxice mai vechi.

Polistirenul (PS), un polimer vinilic obținut din stiren, este larg utilizat în producția de mase plastice și, datorită proprietăților sale termice, și la fabricarea polistirenului expandat (Styrofoam). În domeniul protecției anticorozive, PS a fost utilizat sub formă de copolimeri sau microcapsule care conțin inhibitori ai coroziunii. Performanțele sale de protecție pot fi îmbunătățite prin adăugarea unor inhibitori precum săruri ale pământurilor rare (ex.  $\text{CeCl}_3$ ), compuși organici (ex. benzotriazol) sau gallotanine (ex. acid tanic), care formează complecși protectori la suprafața metalului.

Datorită capacității lor de eliberare controlată, nanocontainerele sunt considerate purtători eficienți de inhibitori în acoperirile auto-regenerabile. Exemplele includ microcapsule de uree-formaldehidă sau nanoparticule de silice mezoporoasă încărcate cu inhibitori precum molidatul sau benzotriazolul, deseori sigilate cu acid tanic.

Studiul de față investighează eficiența acoperirilor din PS aplicate pe zinc și oțel, cu și fără acid tanic, folosind două metode: (i) adăugarea directă a acidului tanic înainte de polimerizarea stirenului, și (ii) adăugarea de nanocontainere de silice (NC) impregnate cu acid tanic în sol. Acoperirile au fost aplicate prin metoda imersiei și caracterizate prin spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS), microscopie electronică de transmisie (TEM), teste de aderență și măsurători de grosime.

Analiza prin microscopie electronică de transmisie (TEM) a confirmat că nanocontainerele de silice mezoporoasă sintetizate au diametre cuprinse între 20 și 50 nanometri, fiind suficient de mari pentru a încorpora moleculele de acid tanic (aprox.  $1.85 \times 1.65 \times 1.01$  nm). Aceasta susține utilizarea eficientă a nanocontainerelor ca vehicule pentru inhibitori ai coroziunii. (*Figura 4.2.*).



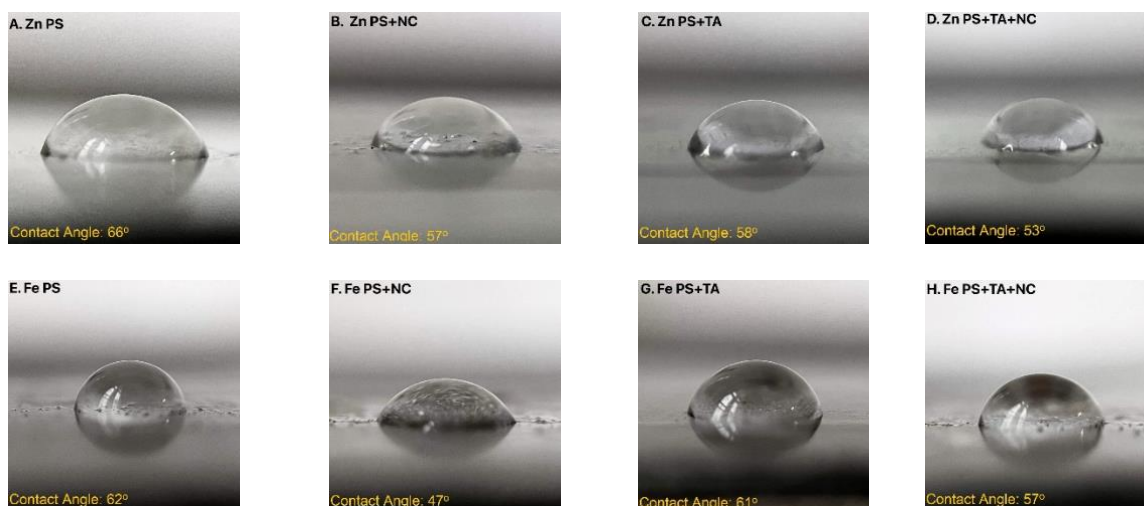
**Figura 4.2.** Imagini obținute prin microscopie electronică de transmisie, evidențiind un ansamblu de nanocontainere mezoporoase de silice sintetizate, la dimensiuni de 200 nm (A) și 50 nm (B).

Testele de aderență au arătat că includerea acidului tanic a dus la o ușoară scădere a aderenței acoperirilor pe zinc și oțel carbon. Acest efect poate fi cauzat de formarea rapidă a complexilor metal-tanin înainte de polimerizarea polistirenului, ceea ce generează un strat intermediar poros care slăbește aderența generală. Substraturile din oțel carbon au prezentat constant o aderență mai slabă decât cele din zinc, probabil din cauza reactivității mai ridicate și a suprafeței mai rugoase după pretratare. Măsurătorile de grosime au arătat că adăugarea nanocontinerelor sau a acidului tanic a crescut grosimea acoperirilor la aproximativ 20  $\mu\text{m}$  în toate probele modificate (*Tabelul 4.1.*).

**Tabelul 4.1.** Rezultatele evaluării aderenței și grosimii stratului pentru straturile PS, PS + NC, PS + TA și PS + TA + NC aplicate pe substraturi de zinc și oțel carbon.

Probe	Grosime strat ( $\mu\text{m}$ )	Aderență (%)	Clasificare aderență (ASTM)
Zn / PS	8.0	95	4B
Zn / PS + N C	20.0	95	4B
Zn / PS + TA	21.8	91	3B
Zn / PS + TA + NC	21.8	87	3B
Mild steel / PS	8.0	~85	2B
Mild steel / PS + NC	20.0	~ 65	1B
Mild steel / PS + TA	21.8	~85	2B
Mild steel / PS + TA + NC	21.8	~85	2B

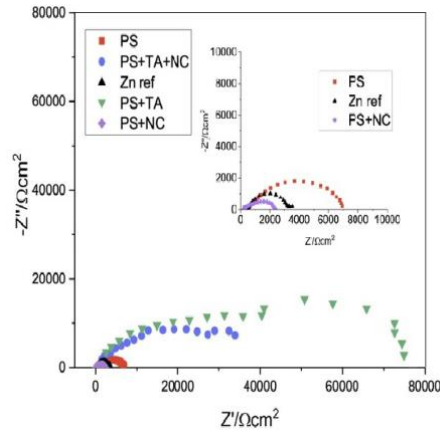
Măsurătorile de umectabilitate (*Figura 4.3.*) au indicat o ușoară creștere a hidrofilicității la introducerea acidului tanic sau a nanocontinerelor în matricea acoperirii, ceea ce era de așteptat având în vedere natura polară a celor două aditivi. Totuși, scăderea unghiului de contact nu a fost semnificativă.



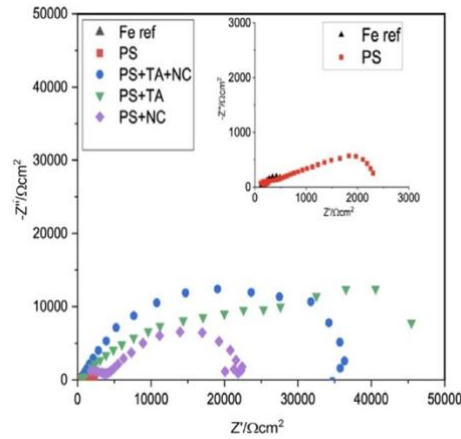
**Figura 4.3.** Măsurători ale unghiului de contact (realizate la momentul 0) folosind picături de 20  $\mu\text{L}$  dintr-o soluție electrolică de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,2 g/L aplicate pe următoarele straturi: A. Zn PS, B. Zn PS + NC, C. Zn PS + TA, D. Zn PS + TA + NC, E. Fe PS, F. Fe PS + NC, G. Fe PS + TA, H. Fe PS + TA + NC.

Spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS) a demonstrat că acoperirea cu PS simplu a îmbunătățit impedanța comparativ cu zincul neacoperit, în timp ce adăugarea de nanocontainere goale (PS + NC) a scăzut impedanța, sugerând că acestea acționează ca defecte în matricea acoperirii. Cu toate acestea, prin introducerea acidului tanic – fie direct în polistiren, fie prin nanocontainere impregnate – rezistența la coroziune a crescut semnificativ.

Adăugarea directă a acidului tanic (PS + TA) a dus la valori de impedanță mai mari decât metoda bazată pe nanocontainere (PS + TA + NC), probabil datorită compatibilității și reținerii mai bune a acidului tanic în matricea polimerică. Pe substraturi de oțel carbon s-au observat tendințe similare: acidul tanic a îmbunătățit protecția la coroziune în ambele forme, însă într-o măsură mai redusă față de zinc. Această eficiență mai scăzută se poate datora oxidării rapide a oțelului carbon și compatibilității mai slabe cu acoperirile pasive. În concluzie, acidul tanic s-a dovedit a fi un inhibitor anticoroziv eficient, cu performanță superioară atunci când este încorporat direct în acoperirea de polistiren. (*Figurile 4.3 și 4.4*)



**Figura 4.4.** Diagrame EIS pentru straturile Zn martor, PS, PS + NC, PS + TA și PS + TA + NC aplicate pe substraturi de zinc, în soluție de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,2 g/L (pH = 5).



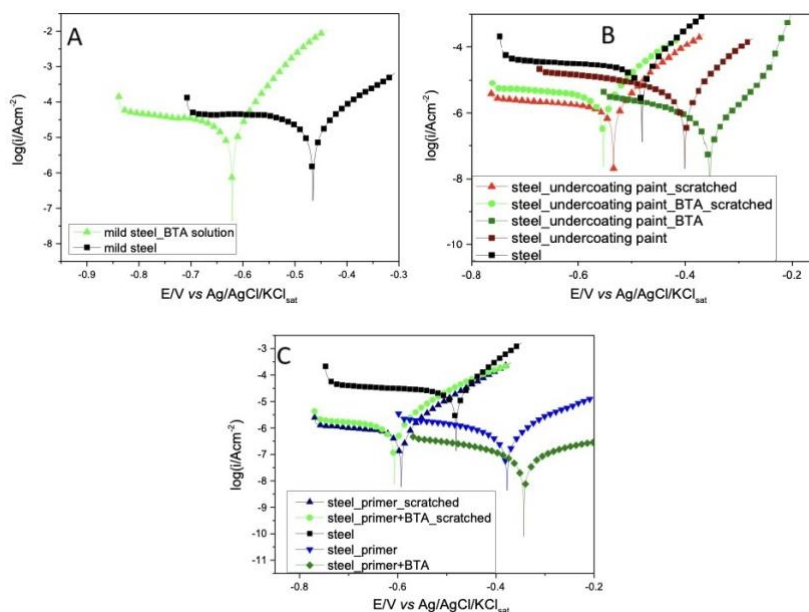
**Figura 4.5.** Diagrame EIS pentru straturile Fe martor, PS, PS + NC, PS + TA și PS + TA + NC aplicate pe substraturi din oțel carbon, în soluție de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,2 g/L (pH = 5).

## 5. Studiul electrochimic al eficienței anticorozive a vopselelor organice dopate cu benzotriazol aplicate pe substraturi de oțel <sup>[37]</sup>

Acoperirile organice precum grundurile și vopselele cauciucate rămân unele dintre cele mai utilizate strategii pentru protecția împotriva coroziunii, fiind adesea îmbunătățite prin adăugarea de inhibitori de coroziune sau agenți hidrofobizanți pentru a le crește eficiența. Incorporarea inhibitorilor precum benzotriazolul (BTA) în matricea peliculei s-a dovedit a spori semnificativ rezistența la coroziune și, în anumite cazuri, să confere proprietăți de autoreparare.

Studiul de față evaluează comportamentul electrochimic al oțelului carbon acoperit cu două sisteme comerciale de vopsele: un grund alchidic (Grund) și o vopsea cauciucată de protecție (Autovapant), ambele aplicate cu și fără adaos de BTA. Acoperirile au fost aplicate prin metoda de imersie, iar pentru unele probe, s-a realizat un tratament preliminar cu un strat conținând acid galic, sulfat de bariu și monoetilenglicol. Scopul a fost de a investiga dacă aceste modificări simple și ușor de implementat — adăugarea de BTA și pretratarea — pot îmbunătăți proprietățile anticorozive și de autoreparare ale vopselelor, chiar și în urma deteriorărilor mecanice.

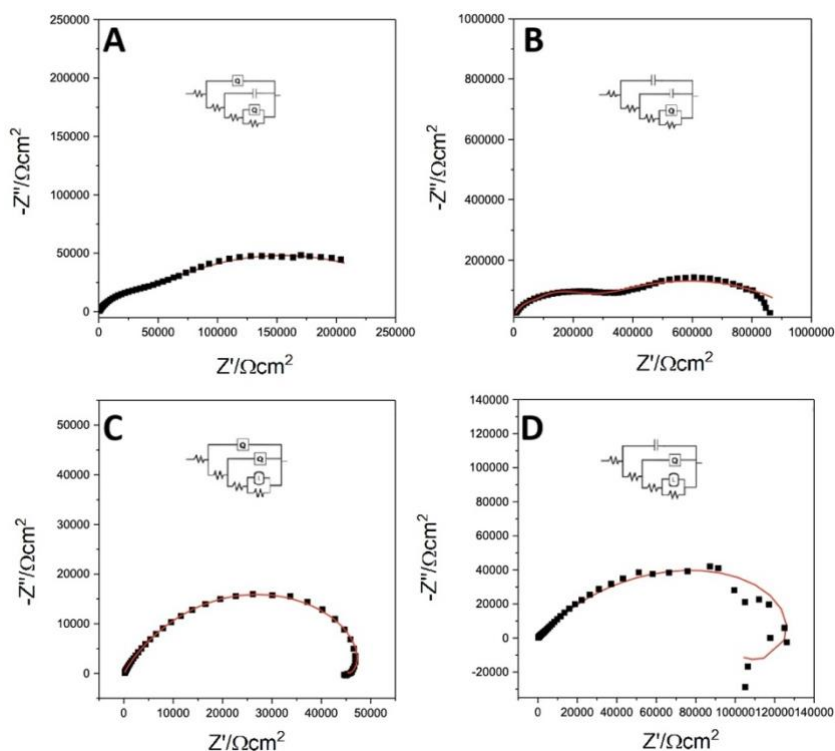
Caracterizarea electrochimică prin polarizare potentiodynamică a arătat scăderi semnificative ale densității curentului de coroziune odată cu incorporarea BTA. Grundul dopat cu BTA a prezentat cea mai bună performanță, înregistrând o reducere de peste 300 de ori a densității curentului de coroziune comparativ cu oțelul neacoperit și o eficiență de inhibare ce a depășit 99% (*Figura 5.1.*). Deși și vopseaua cauciucată a beneficiat de adaosul de BTA, efectul a fost mai puțin evident, cel mai probabil din cauza porozității sale mai ridicate. Calculele de pseudo-porozitate au confirmat această diferență, indicând o permeabilitate mai mare a electrolitului prin vopseaua cauciucată, ceea ce se corelează cu performanța redusă de protecție observată.



**Figura 5.1.** Curbe de polarizare pentru probele de oțel acoperite și zgâriate, expuse la teste convenționale accelerate de coroziune, în absența și în prezența BTA.

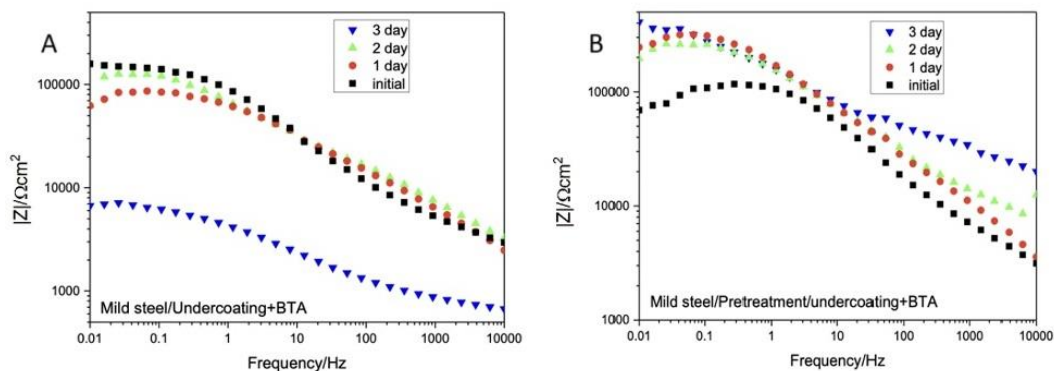
La zgărierea probelor acoperite, pentru a simula deteriorarea fizică, prezența BTA a continuat să fie benefică. Deși densitățile curenților de coroziune au crescut comparativ cu straturile intacte, acoperirile dopate au demonstrat o tendință notabilă de autovindecare, mai ales în cazul sistemelor pe bază de grund. Datele sugerează că BTA, atunci când este încorporat în matrice, are capacitatea de a migra spre zonele expuse, formând complecși pasivanti care încetinesc procesele de coroziune. Acest comportament de tip auto-vindecare a fost confirmat și prin măsurători de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS), care au oferit o perspectivă detaliată asupra mecanismelor de protecție implicate.

Măsurătorile EIS au demonstrat că straturile care conțin BTA prezintă o rezistență mai mare la transferul de sarcină și un comportament de impedanță îmbunătățit comparativ cu mostrele nedopate. Aceste efecte au fost deosebit de evidente în cazul grundurilor. Reprezentările Nyquist și circuitele electrice echivalente ajustate au confirmat faptul că BTA crește semnificativ rezistența la infiltrarea electrolitului, transferul de sarcină și difuzia laterală a speciilor corozive (*Figura 5.3*). În plus, analiza frecvenței de întrerupere (breakpoint frequency) a evidențiat o deplasare spre un comportament mai capacitiv, în special în sistemele grund + BTA, sugerând o performanță de barieră îmbunătățită și o absorbție mai lentă a apei.

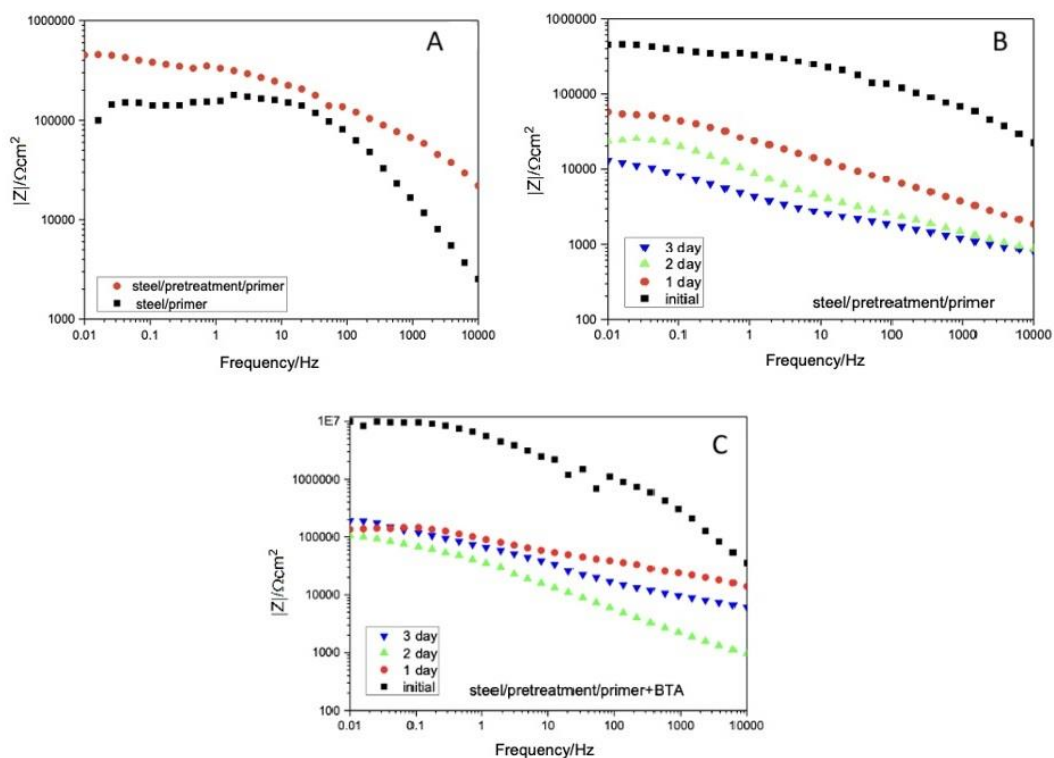


**Figura 5.3.** Spectre de impedanță Nyquist experimentale (simboluri dispersate) și simulate (linii continue) pentru probele oțel/grund și oțel/vopsea de protecție inferioară în absența (A,C) și în prezența (B,D) BTA, împreună cu circuitele electrice echivalente corespunzătoare (insertii).

Tratamentul preliminar înainte de aplicarea stratului protector a îmbunătățit și mai mult rezistența la coroziune, fapt observat atât în datele de polarizare, cât și în cele obținute prin spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS). Grosimea stratului a crescut ușor la probele pretratate, iar clasa de aderență a vopselei de protecție inferioară a ajuns la ratingul maxim (5B). În timp, probele pretratate au menținut valori mai ridicate ale impedanței, chiar și în condiții de imersie și deteriorare mecanică. Straturile pretratate ce conțineau BTA – în special cele care foloseau grundul – au prezentat cea mai stabilă protecție pe întreaga durată a testării. Acest efect sinergic a fost cel mai evident în măsurătorile EIS pe termen lung, unde tratamentul preliminar a întârziat degradarea și a ajutat la menținerea unei rezistențe ridicate a stratului protector (*Figura 5.5. și Figura 5.6.*).



**Figura 5.5.** Evoluția în timp a diagramelor EIS pentru probele de oțel carbon/vopsea de protecție inferioară + BTA (A) și oțel carbon/pretratament/vopsea de protecție inferioară + BTA (B) imersate în soluție de NaCl 3%.



**Figura 5.6.** Diagrame Bode pentru oțel/grund și oțel/pretratament/grund (A); evoluția în timp a probelor de oțel/pretratament/grund (B) și oțel/pretratament/grund + BTA (C)

Aderența straturilor de acoperire, testată prin metoda rețelei incizate (lattice notch), a confirmat că vopseaua de protecție inferioară a aderat mai bine la substrat decât grundul, deși ambele sisteme au demonstrat performanțe mecanice adecvate. În ceea ce privește integritatea stratului, vopseaua de protecție inferioară a obținut o aderență excelentă (Clasa 5B), în timp ce

grundul a atins Clasa 4B. Performanța îmbunătățită a probelor tratate cu grund + BTA + pretratament, în ciuda unei aderențe ușor mai scăzute, subliniază importanța compoziției chimice și a porozității în determinarea eficienței protecției electrochimice.

În ansamblu, acest studiu demonstrează că sistemele comerciale de vopsele, ușor de aplicat, pot fi semnificativ îmbunătățite prin încorporarea de BTA și un pretratament simplu al suprafeței. Sistemul pe bază de grund s-a dovedit a fi o matrice eficientă pentru încorporarea inhibitorilor, oferind o rezistență superioară la coroziune și un răspuns de autovindecare mai pronunțat. Aceste îmbunătățiri sugerează că funcționalități similare cu cele ale sistemelor inteligente pot fi obținute fără formulări complexe sau sisteme de livrare bazate pe nanotehnologie. Combinația dintre BTA și pretratament oferă astfel o soluție practică și eficientă din punct de vedere al costurilor pentru protecția anticorozivă a componentelor din oțel expuse la medii agresive.

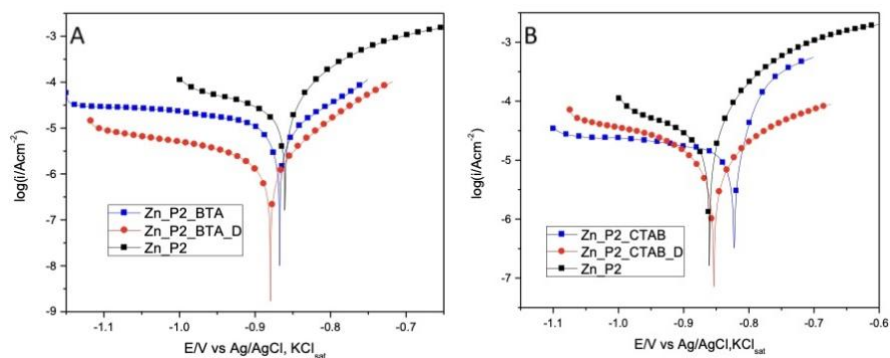
## **6. Influența inhibitorilor încorporați în straturi de silice mezoporoasă asupra rezistenței la coroziune a zincului <sup>[38]</sup>**

Această lucrare investighează rezistența la coroziune și permeabilitatea straturilor de dioxid de siliciu mezoporos, obținute prin metoda sol-gel și depuse pe substraturi de zinc, cu accent pe comportamentul lor potențial de auto-regenerare. Pentru generarea mezoporozității au fost utilizați doi agenți de structurare («templating agents»): CTAB, un surfactant cationic, și Pluronic PE 10,300, un bloc copolimer neionic. Straturile au fost ulterior impregnate cu inhibitori de coroziune (1H-benzotriazol și CTAB) și testate în soluții de sulfat de sodiu (pH 5) pentru a evalua performanța lor protectoare.

Mecanismul de auto-regenerare se bazează pe captarea și eliberarea graduală a inhibitorilor de coroziune din structura poroasă în cazul deteriorării stratului. CTAB a îndeplinit un dublu rol, acționând atât ca agent de structurare a porilor, cât și ca inhibitor, datorită capacității sale de a rămâne adsorbit în interiorul porilor de silice. Benzotriazolul (BTA), un inhibitor bine cunoscut pentru cupru și oțel, a fost de asemenea evaluat pentru afinitatea sa de a se acumula în matricea de silice.

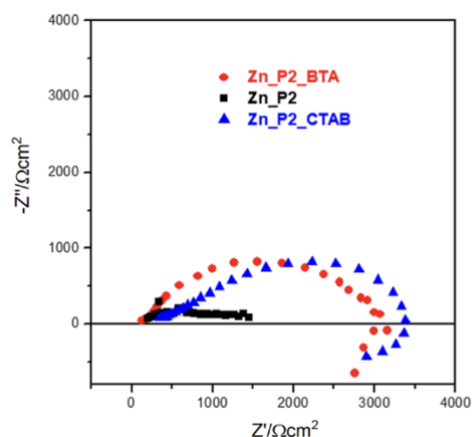
Caracterizarea electrochimică a fost realizată prin măsurători ale potențialului de circuit deschis (OCP), polarizare Tafel și spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS). Cea mai semnificativă protecție împotriva coroziunii a fost observată în cazul mostrelor hidrofobe încărcate cu BTA și sililate ulterior, în special cele în care porozitatea a fost indusă cu ajutorul Pluronic (*Figura 6.2.*). Aceste straturi au prezentat eficiențe de inhibare de peste 90% și

densității de curent de coroziune semnificativ reduse, indicând proprietăți de barieră superioare și o retenție eficientă a inhibitorului.



**Figura 6.2.** Curbe de polarizare ale plăcuțelor de Zn acoperite cu un strat poros de silice structurat cu Pluronic (P2), impregnat cu BTA (P2\_BTA) și CTAB (P2\_CTAB), cu-și-fără hidrofobizare prin tratare cu dimetildiclorosilan (P2\_BTA\_D și P2\_CTAB\_D). Condiții experimentale: viteză de scanare, 10 mV/min.

Deși BTA a demonstrat o performanță superioară în testele în fază lichidă, CTAB a prezentat o încorporare mai eficientă în matricea poroasă de silice. Cu toate acestea, combinația dintre impregnarea cu BTA și hidrofobizarea suprafeței a oferit cea mai bună protecție anticorozivă în cazul substraturilor de zinc acoperite. Efectul benefic al hidrofobizării a fost confirmat suplimentar prin măsurători EIS, care au evidențiat valori crescute ale impedanței pentru straturile tratate prin sililare (*Figura 6.5.*).



**Figura 6.5.** Diagramele Nyquist obținute pentru substraturi de zinc acoperite cu straturi poroase de silice, structurate cu Pluronic (P2), impregnate cu BTA (P2\_BTA) și CTAB (P2\_CTAB).

În concluzie, rezultatele subliniază faptul că hidrofobizarea reprezintă o etapă finală esențială în procesul de pregătire a straturilor de silice mezoporoasă. Atunci când este combinată cu inhibitori de coroziune adecvați, în special BTA, aceasta conduce la o protecție semnificativ îmbunătățită a substraturilor de zinc pe termen lung.

## **7. Straturi de silice obținute prin metoda sol-gel și dopate cu acid tanic pentru protecția împotriva coroziunii a substraturilor de zinc** <sup>[39]</sup>

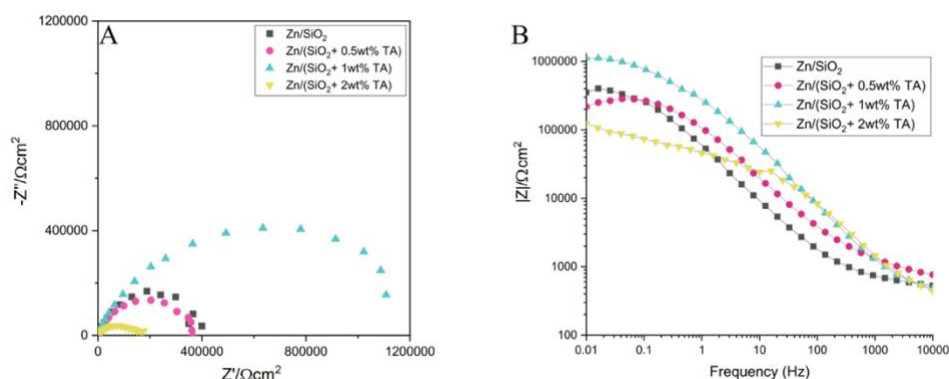
Studiul investighează performanța anticorozivă a straturilor compacte de silice îmbogățite cu acid tanic (TA), obținute prin metoda sol-gel și aplicate pe substraturi de zinc prin tehnica de imersie (dip-coating). Cercetarea se desfășoară în contextul larg al înlocuirii straturilor toxice pe bază de cromat cu alternative ecologice, subliniind potențialul straturilor protectoare bazate pe nanotehnologie. Datorită aderenței ridicate la metal, conferite de formarea legăturilor M-O-Si, silicea a fost aleasă ca material de bază. Inovația constă în integrarea acidului tanic în rețeaua de silice încă din stadiul de sol, pentru a permite interacțiuni chimice și consolidarea rețelei înainte de gelificare.

Acidul tanic, inhibitor de coroziune natural și netoxic, a fost ales datorită capacității sale de a forma complecși metal-tanant și pentru efectele sale protectoare cunoscute asupra diverselor metale. Totuși, în timp ce acțiunea sa în soluție este bine documentată, această lucrare se concentrează în mod unic pe încorporarea sa într-o matrice solidă de silice aplicată pe zinc — un substrat mai puțin explorat, dar deosebit de relevant din punct de vedere tehnologic.

Soluțiile de SiO<sub>2</sub> au fost sintetizate utilizând TEOS, etanol și HCl în condiții controlate. TA a fost introdus într-un proces în două etape, permițând interacțiunea cu TEOS-ul hidrolizat înainte de formarea completă a rețelei de silice. Au fost preparate și tratate termic la 150 °C straturi cu concentrații diferite de TA (0,5%, 1% și 2% greutate). Doar compoziția cu 1% TA a prezentat aderență optimă și integritate structurală, în timp ce concentrația de 2% a dus la apariția fisurilor, iar 0,5% nu a adus îmbunătățiri semnificative.

Spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS) efectuată pe o perioadă de 28 de zile, în regim umed-uscă, a arătat că straturile pure de SiO<sub>2</sub> se stabilizează după 21 de zile, datorită cineticii lente a reacției de policondensare — esențială pentru obținerea unor măsurători reproductibile. Dintre toate sistemele testate, stratul Zn/(SiO<sub>2</sub> + 1% TA) a prezentat cele mai ridicate valori ale impedanței și un răspuns capacitiv superior, atribuindu-se efectului dual al TA ca agent de consolidare și inhibitor. Acest strat performant a înregistrat, de asemenea, cea

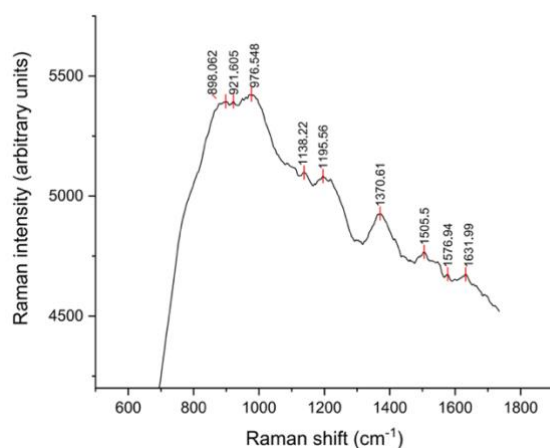
mai scăzută pseudo-porozitate, indicând o structură densă, compactă, mai puțin permeabilă la agenții corozivi (Figura 7.2.).



**Figura 7.2.** A. Diagrama Nyquist și B. Diagrama Bode pentru straturile de acoperire Zn/SiO<sub>2</sub> comparativ cu Zn/(SiO<sub>2</sub> + 0,5% TA), Zn/(SiO<sub>2</sub> + 1% TA) și Zn/(SiO<sub>2</sub> + 2% TA).

Curbele de polarizare potenciodinamică au confirmat suplimentar eficiența excepțională a inhibării în cazul straturilor de acoperire pe bază de SiO<sub>2</sub> modificate cu 1% TA, care au redus curentul de coroziune cu mai mult de un ordin de mărime comparativ cu zincul neacoperit și au depășit performanțele atât ale stratului pur de SiO<sub>2</sub>, cât și ale sistemelor cu 0,5% și 2% TA.

Caracterizarea morfologică și structurală a susținut concluziile electrochimice. Spectroscopia FT-IR și Raman au indicat prezența legăturilor Si-C și Si-O-C în sistemul cu 1% TA, semnalând integrarea chimică de succes a acidului tanic în rețeaua de silice. Spectrele Raman (Figura 7.8.) au evidențiat benzi specifice asociate cu Si-C/Si-O-C, consolidând ipoteza unui strat hibrid consolidat.



**Figura 7.7.** Măsurători de spectroscopie Raman efectuate pe pulberea precipitată de SiO<sub>2</sub> + 1% TA, obținută din solul de silice conținând acid tanic.

Studiile de umectabilitate realizate prin metoda picăturii au arătat că straturile Zn/(SiO<sub>2</sub> + 1% TA) au prezentat unghiuri de contact mai mari și o scădere mai lentă a umectabilității în timp, comparativ cu straturile de SiO<sub>2</sub> pur, sugerând o hidrofobicitate crescută, corelată cu o rezistență îmbunătățită la coroziune.

Analiza SEM a confirmat integritatea pe termen lung a acoperirilor. După 60 de zile de imersie și măsurători electrochimice post-polarizare, atât straturile Zn/SiO<sub>2</sub>, cât și Zn/(SiO<sub>2</sub> + 1% TA) și-au păstrat morfologia fără semne vizibile de degradare sau delaminare. În special, stratul cu 1% TA a menținut o suprafață uniformă, subliniind rezistența sa la coroziunea în medii apoase.

În concluzie, stratul de acoperire Zn/(SiO<sub>2</sub> + 1% TA) demonstrează un potențial semnificativ ca sistem de protecție anticorozivă eficient și ecologic pentru substraturi de zinc. Capacitatea sa de a îmbina o aderență ridicată, o porozitate redusă și o structură consolidată chimic îl recomandă ca un candidat puternic pentru înlocuirea acoperirilor convenționale în aplicațiile industriale.

## **8. Efectul metodei de preparare asupra proprietăților stratului sol-gel de dioxid de titan dopat cu eugenol, aplicat pe substraturi de titan** <sup>[40]</sup>

Această cercetare se concentrează pe dezvoltarea unor straturi de acoperire cu TiO<sub>2</sub> funcționalizat cu eugenol, destinate implanturilor biomedicale pe bază de titan, utilizând metoda sol-gel. Straturile au fost proiectate pentru a îmbunătăți atât rezistența la coroziune, cât și performanța antibacteriană – două proprietăți esențiale care influențează succesul pe termen lung al implanturilor, în special prin prevenirea complicațiilor postoperatorii și a formării biofilmului.

Titanul și aliajele sale, în special Ti6Al4V (Gradul 5), sunt utilizate pe scară largă în ortopedie și stomatologie datorită rezistenței mecanice, rezistenței la coroziune și biocompatibilității. Cu toate acestea, implanturile din titan sunt susceptibile la colonizarea bacteriană și oferă o protecție limitată împotriva coroziunii localizate pe termen lung. Deși un strat nativ de TiO<sub>2</sub> se formează spontan la suprafață, acesta nu oferă stabilitatea necesară în condiții fiziologice pe termen lung.

Pentru a aborda aceste limitări, studiul a investigat sinteza sol-gel a straturilor de TiO<sub>2</sub> modificate cu eugenol – componentul principal al uleiului de cuișoare – recunoscut pentru proprietățile sale antimicrobiene, antioxidante și antiinflamatoare. Eugenolul a demonstrat

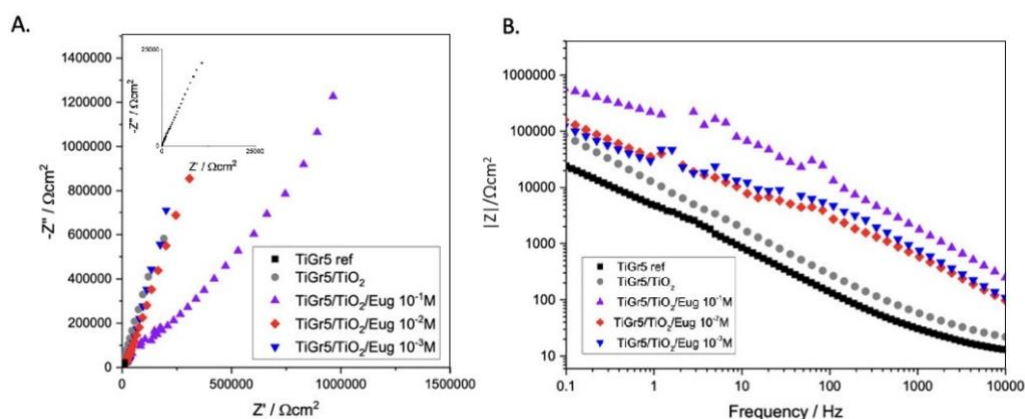
anterior efecte inhibitoare ale coroziunii pe diverse suprafețe metalice și este larg acceptat în aplicații dentare și medicale.

Două strategii diferite de incorporare a eugenolului au fost aplicate: impregnarea post-depunere a straturilor preformate de  $\text{TiO}_2$  cu soluții etanolice de eugenol (notate  $\text{TiO}_2/\text{Eug}$ ), și adăugarea directă a eugenolului în solul precursor înainte de depunere (notată  $\text{Eug-TiO}_2$ ).

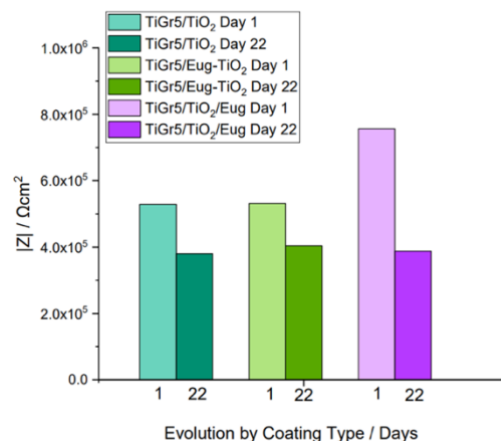
Pentru a păstra proprietățile funcționale ale eugenolului, straturile au fost tratate termic la o temperatură relativ scăzută, de  $150\text{ }^\circ\text{C}$ .

Acoperirile au fost aplicate prin metoda dip-coating pe substraturi din aliaj  $\text{Ti6Al4V}$  ( $\text{TiGr5}$ ), titan comercial pur ( $\text{cp-Ti}$ ) și sticlă, urmate de o stabilizare termică. Au fost analizate patru tipuri de mostre:  $\text{TiO}_2$  nemodificat,  $\text{TiO}_2/\text{Eug}$  (impregnat),  $\text{Eug-TiO}_2$  (încărcat direct) și mostre martor pentru comparație.

Comportamentul electrochimic al straturilor a fost evaluat utilizând potențialul de circuit deschis (OCP), spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS) și polarizarea potendiodinamică (PDP) în soluție fiziologică Hank. Rezultatele au indicat clar că ambele sisteme modificate cu eugenol au prezentat o rezistență crescută la coroziune comparativ cu straturile de  $\text{TiO}_2$  pur. În mod remarcabil, mostrele  $\text{Eug-TiO}_2$  au prezentat cele mai mari valori ale impedanței și cele mai scăzute densități de curent de coroziune, confirmând proprietățile superioare de barieră (*Figura 8.3.* și *Figura 8.5.*). Îmbunătățirea a fost deosebit de pronunțată la concentrații scăzute de eugenol ( $10^{-2}\text{ M}$ ), care s-au dovedit optime pentru păstrarea structurii stratului fără a compromite performanța.

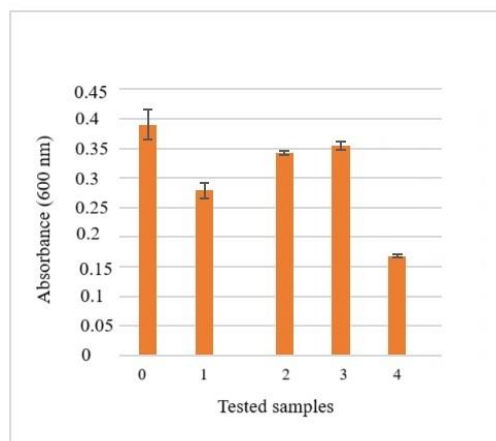


**Figura 8.3.** Spectre EIS Nyquist (A) și Bode – modulul impedanței (B) înregistrate pentru  $\text{TiGr5}$  de referință,  $\text{TiGr5}$  acoperit cu strat de  $\text{TiO}_2$  nemodificat și cu straturi impregnate cu eugenol:  $\text{TiO}_2/\text{Eug } 10^{-1}\text{ M}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Eug } 10^{-2}\text{ M}$  și  $\text{TiO}_2/\text{Eug } 10^{-3}\text{ M}$ .



**Figura 8.5.** Histogramă care ilustrează valorile modulului de impedanță pentru TiO<sub>2</sub>, Eug–TiO<sub>2</sub> și TiO<sub>2</sub>/Eug în ziua 1 și ziua 22 a evaluării pe termen lung.

Proprietățile antibacteriene ale acoperirilor au fost testate împotriva *Escherichia coli*, utilizând un protocol microbiologic standard, bazat pe recomandările EUCAST. Toate probele care conțineau eugenol au inhibat creșterea bacteriană, însă acoperirile de tip Eug–TiO<sub>2</sub> au prezentat constant cel mai pronunțat efect antimicrobian, chiar și după perioade prelungite de incubare (*Figura 8.11.*). Aceste rezultate confirmă faptul că integrarea directă a eugenolului în matricea solului facilitează o distribuție mai uniformă și o bioactivitate susținută, oferind o strategie eficientă pentru inhibarea bacteriilor.

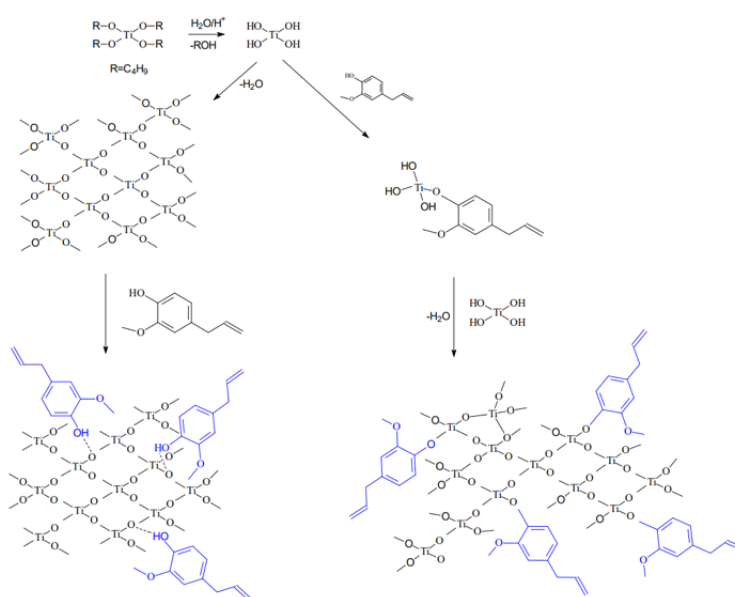


**Figura 8.11.** Rezultatele analizei antimicrobiene pentru: **0.** probă martor (neacoperită), **1.** TiO<sub>2</sub>, **2–3.** TiO<sub>2</sub>/Eug în următoarele concentrații: 10<sup>-1</sup> M și 10<sup>-2</sup> M, și **4.** Eug–TiO<sub>2</sub>.

Aderența a fost evaluată printr-un test standardizat de tip grilaj cu bandă adezivă, în cadrul căruia toate tipurile de straturi au demonstrat o stabilitate mecanică ridicată, cu o detașare minimă și o coeziune bună față de substrat. Grosimea stratului, măsurată prin inducție

magnetică cu ajutorul dispozitivului TROTEC BB25, a fost uniformă pentru toate probele, asigurând o acoperire reproductibilă în intervalul dorit pentru aplicații biomedicale.

Caracterizarea chimică prin spectroscopie FT-IR a confirmat retenția cu succes a eugenolului în matricea  $\text{TiO}_2$ , prin identificarea benzilor de absorbție specifice grupărilor aromatice și fenolice. Spectroscopia Raman a evidențiat, de asemenea, prezența legăturilor  $\text{Ti-O-C}$  în probele Eug- $\text{TiO}_2$ , susținând ipoteza formării unor legături chimice între eugenol și rețeaua  $\text{TiO}_2$  obținută prin metoda sol-gel (Figura 8.7.). Deși unele semnale ale eugenolului s-au suprapus cu vibrațiile dominante ale legăturilor  $\text{Ti-O-Ti}$ , grupările funcționale cheie au rămas detectabile.



**Figura 8.7.** Schema posibilei căi de încorporare a eugenolului în matricea de  $\text{TiO}_2$ .

Morfologia suprafeței, analizată prin microscopie electronică de baleiaj (SEM), a arătat că toate acoperirile erau omogene, compacte și lipsite de crăpături. În mod remarcabil, acoperirile modificate cu eugenol au prezentat o suprafață mai netedă și mai uniformă, ceea ce probabil contribuie la comportamentul lor electrochimic și antibacterian îmbunătățit. Nu s-au observat diferențe semnificative în ceea ce privește acoperirea suprafeței între substraturile din TiGr5 și cele din titan comercial pur (cp-Ti), indicând o compatibilitate bună a procesului sol-gel cu ambele tipuri de materiale.

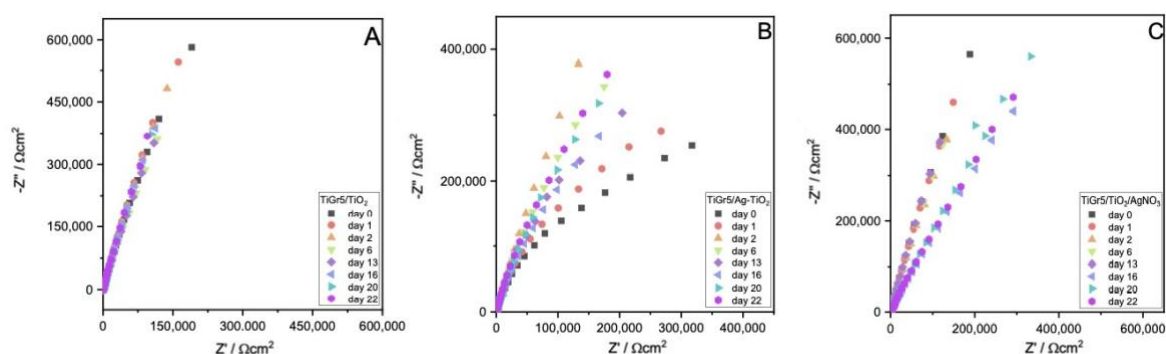
În concluzie, acoperirile de  $\text{TiO}_2$  obținute prin metoda sol-gel și modificate cu eugenol reprezintă o platformă multifuncțională promițătoare pentru suprafețele implanturilor medicale. Studiul demonstrează că încorporarea directă a eugenolului în sol nu doar îmbunătățește rezistența la coroziune și inhibarea bacteriilor, ci și menține integritatea

mecanică și structurală a acoperirii. Aceste straturi oferă o soluție rentabilă și scalabilă pentru îmbunătățirea performanței implanturilor, cu beneficii clare în ceea ce privește siguranța pe termen lung a pacientului și reducerea riscului de infecții post-operatorii.

### 9. Caracterizarea electrochimică a unui strat sol-gel de $\text{TiO}_2$ cu $\text{AgNO}_3$ aplicat pe $\text{Ti6Al4V}$ pentru performanță antibacteriană optimă <sup>[41]</sup>

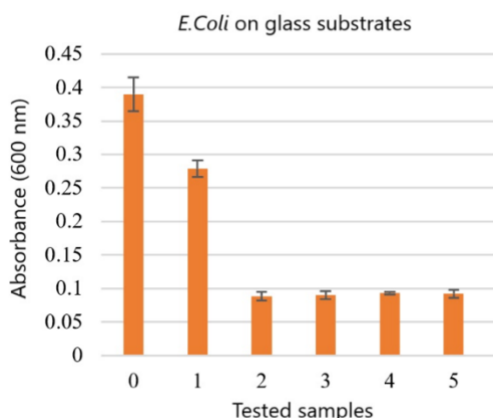
Studiul de față are ca obiect dezvoltarea unor straturi subțiri multifuncționale pe bază de  $\text{TiO}_2$ , obținute prin metoda sol-gel și aplicate pe substraturi din aliaj  $\text{Ti6Al4V}$  ( $\text{TiGr5}$ ). Aceste straturi au fost proiectate pentru a oferi atât rezistență la coroziune, cât și proprietăți antibacteriene, în vederea unor potențiale aplicații biomedicale. Azotatul de argint ( $\text{AgNO}_3$ ) a fost încorporat utilizând două metode distincte: (1) doparea directă a solului precursor ( $\text{Ag-TiO}_2$ ) și (2) impregnarea post-depunere în filme  $\text{TiO}_2$  deja formate ( $\text{TiO}_2/\text{AgNO}_3$ ). Scopul a fost menținerea argintului în stare ionică, pentru a permite o eliberare biologică controlată.

Caracterizarea electrochimică, realizată prin spectroscopia de impedanță electrochimică și polarizarea potențiodinamică, a evidențiat faptul că straturile impregnate ( $\text{TiO}_2/\text{AgNO}_3$ ), la o concentrație de  $10^{-2}$  M, au prezentat cele mai bune performanțe. Pe durata unei perioade de 22 de zile de imersie într-un mediu fiziologic simulat, aceste straturi au menținut valori mai ridicate ale impedanței și densități de curent de coroziune mai scăzute (*Figura 9.2.*). De asemenea, s-a constatat că metoda de încorporare a argintului influențează în mod semnificativ atât mecanismul de protecție anticorozivă, cât și stabilitatea pe termen lung a filmului.



**Figura 9.2.:** Diagramă Nyquist comparativă pentru studiul pe termen lung al sistemelor **A.**  $\text{TiGr5/TiO}_2$ , **B.**  $\text{TiGr5/Ag-TiO}_2$  și **C.**  $\text{TiGr5/TiO}_2/\text{AgNO}_3$ , cu  $\text{AgNO}_3$  prezent în ambele sisteme îmbunătățite la o concentrație de  $10^{-2}$  M.

Testele antibacteriene efectuate împotriva bacteriei *Escherichia coli* au arătat că toate straturile care conțin argint au redus în mod semnificativ dezvoltarea bacteriană. Filmele impregnate au prezentat o acțiune antibacteriană superioară pe termen scurt, datorită eliberării rapide a ionilor, în timp ce straturile dopate (Ag-TiO<sub>2</sub>) au asigurat un efect antimicrobian mai lent și susținut, adecvat aplicațiilor de lungă durată (Figura 9.6.).



**Figura 9.6.** Analiză antimicrobiană realizată pe: **0.** Eșantion netratat în suspensie bacteriană și mediu nutritiv, **1.** Strat de TiO<sub>2</sub>, **2–4.** TiO<sub>2</sub>/AgNO<sub>3</sub> (10<sup>-3</sup> M, 10<sup>-2</sup> M, 10<sup>-1</sup> M), **5.** TiGr5/Ag-TiO<sub>2</sub>.

Caracterizările suplimentare au confirmat faptul că straturile impregnate au condus la o creștere a grosimii filmului, ca urmare a adsorbției AgNO<sub>3</sub> pe suprafața stratului de TiO<sub>2</sub>, în timp ce toate straturile au prezentat o aderență ridicată la substrat (clasificare ASTM D3359, clasa 4B).

În concluzie, sistemul TiO<sub>2</sub>/AgNO<sub>3</sub>, obținut prin impregnare post-depunere cu AgNO<sub>3</sub> în concentrație de 10<sup>-2</sup> M, oferă o protecție anticorozivă eficientă și performanțe antibacteriene remarcabile. Rezultatele obținute recomandă acest sistem ca un candidat solid pentru aplicații viitoare în domeniul acoperirilor biomedicale.

## 10. Concluzii generale

Prezenta teză de doctorat aduce o contribuție multidisciplinară semnificativă în domeniul dezvoltării de acoperiri biofuncționale și anticorozive destinate substraturilor metalice. Cercetarea se concentrează asupra optimizării unor substraturi de interes pentru aplicații biomedicale și industriale – în special zinc, oțel carbon și aliaje de titan. Sunt investigate diverse tipuri de matrice de acoperire, incluzând sisteme sol–gel pure, hibridi organic–anorganici și dispersii organice.

Un obiectiv central al acestei lucrări este reducerea decalajului dintre nouitatea științifică și aplicabilitatea practică, prin integrarea unor inhibitori naturali și industrial-relevanți în filmele de protecție. Originalitatea tezei constă în (i) comparația sistematică a strategiilor de dopare și impregnare, (ii) dezvoltarea unor noi sisteme de acoperire utilizând metode variate, precum și în (iii) proiectarea unor suprafețe multifuncționale care combină protecția anticorozivă cu proprietăți adiționale, precum hidrofobicitatea și activitatea antibacteriană.

În studiul „Straturi anticorozive din polistiren modificate cu acid tanic aplicate pe substraturi de zinc și oțel”, principala inovație constă în demonstrarea faptului că doparea directă cu acid tanic în etapa de preparare a soluției îmbunătățește semnificativ performanța anticorozivă – depășind eficiența metodei de încorporare de nanocontainere.

Publicația „Studiu electrochimic al eficienței anticorozive a vopselelor organice dopate cu benzotriazol aplicate pe substraturi de oțel” introduce ideea că un inhibitor utilizat pe scară largă, benzotriazolul (BTA), poate fi eficient integrat în sisteme industriale de grund și strat de bază, oferind protecție anticorozivă și proprietăți de auto-vindecare pe termen scurt. Studiul aduce dovezi solide că aditivii funcționali pot fi încorporați în formule convenționale, extinzându-le astfel potențialul pentru protecție inteligentă.

Cel de-al treilea articol, intitulat „Influența inhibitorilor încorporați în straturi de silice mezoporoasă asupra rezistenței la coroziune a zincului”, demonstrează că până și cantități mici de benzotriazol, încorporate în acoperiri poroase sol–gel, își păstrează activitatea chimică și eficiența electrochimică. Rezultatele contrazic opinia generală conform căreia este necesară o concentrație ridicată a inhibitorilor, evidențiind în schimb importanța interacțiunilor localizate la defecte în asigurarea protecției.

Studiul „Straturi de silice obținute prin metoda sol-gel și dopate cu acid tanic pentru protecția împotriva coroziunii a substraturilor de zinc” propune o strategie inovatoare de consolidare chimică a rețelei de silice prin doparea cu concentrații reduse de acid tanic. Analizele spectroscopice, electrochimice și fizico-chimice confirmă faptul că acidul tanic îmbunătățește nu doar compactitatea și durabilitatea filmului, ci și hidrofobicitatea și stabilitatea morfologică. Această lucrare oferă o abordare ecologică pentru optimizarea performanței acoperirilor-barieră sol-gel prin inginerie moleculară.

În articolul „Efectul metodei de preparare asupra proprietăților stratului sol-gel de dioxid de titan dopat cu eugenol, aplicat pe substraturi de titan”, se explorează introducerea originală a eugenolului – un compus natural – în rețeaua polimerică a  $TiO_2$ . Noutatea constă în îmbunătățirea simultană a proprietăților anticorozive și antimicrobiene printr-un singur aditiv, facilitate de formarea legăturilor Ti–O–C. Acoperirea rezultată prezintă impedanță ridicată și inhibă dezvoltarea *E. coli*, indicând potențialul său în crearea suprafețelor antibacteriene pentru implanturi medicale din titan.

Ultimul articol, intitulat „Caracterizarea electrochimică a unui strat sol-gel de  $TiO_2$  cu  $AgNO_3$  aplicat pe  $Ti6Al4V$  pentru performanță antibacteriană optimă”, compară performanțele electrochimice și antibacteriene ale acoperirilor  $TiO_2$  modificate prin dopaj *versus* impregnare cu azotat de argint. Inovația constă în evidențierea rolurilor distincte ale celor două strategii: în timp ce impregnarea oferă protecție anticorozivă și activitate antibacteriană imediată, dopajul asigură efecte antimicrobiene de durată. Această abordare oferă o perspectivă valoroasă pentru proiectarea acoperirilor pe bază de argint, adaptate aplicațiilor biomedicale care necesită o acțiune antibacteriană atât rapidă, cât și susținută.

## Bibliografie

- [1] Tamura, H. The Role of Rusts in Corrosion and Corrosion Protection of Iron and Steel. *Corros Sci*, **2008**, 50 (7), 1872–1883. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.03.008>.
- [2] Du, Y. G.; Chan, A. H. C.; Clark, L. A.; Wang, X. T.; Gurkalo, F.; Bartos, S. Finite Element Analysis of Cracking and Delamination of Concrete Beam Due to Steel Corrosion. *Eng Struct*, **2013**, 56, 8–21. <https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2013.04.005>.
- [3] Souza, J. C. M.; Apaza-Bedoya, K.; Benfatti, C. A. M.; Silva, F. S.; Henriques, B. A. Comprehensive Review on the Corrosion Pathways of Titanium Dental Implants and

- Their Biological Adverse Effects. *Metals (Basel)*, **2020**, *10* (9), 1272. <https://doi.org/10.3390/met10091272>.
- [4] Berke, N. Environmental Degradation of Reinforced Concrete. In *Handbook of Environmental Degradation of Materials*; Elsevier, 2018; pp 241–254. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-52472-8.00012-5>.
- [5] Stearns, D. M.; Wise, J. P.; Patierno, S. R.; Wetterhahn, K. E. Chromium(III) Picolinate Produces Chromosome Damage in Chinese Hamster Ovary Cells. *The FASEB Journal*, **1995**, *9* (15), 1643–1648. <https://doi.org/10.1096/fasebj.9.15.8529845>.
- [6] Błasiak, J.; Kowalik, J. A Comparison of the in Vitro Genotoxicity of Tri- and Hexavalent Chromium. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, **2000**, *469* (1), 135–145. [https://doi.org/10.1016/S1383-5718\(00\)00065-6](https://doi.org/10.1016/S1383-5718(00)00065-6).
- [7] Lee, K. N.; Fox, D. S.; Eldridge, J. I.; Zhu, D.; Robinson, R. C.; Bansal, N. P.; Miller, R. A. Upper Temperature Limit of Environmental Barrier Coatings Based on Mullite and BSAS. *Journal of the American Ceramic Society*, **2003**, *86* (8), 1299–1306. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03466.x>.
- [8] Brewer, D. HSR/EPM Combustor Materials Development Program. *Materials Science and Engineering: A*, **1999**, *261* (1–2), 284–291. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(98\)01079-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(98)01079-X).
- [9] Grant, K. M.; Krämer, S.; Löfvander, J. P. A.; Levi, C. G. CMAS Degradation of Environmental Barrier Coatings. *Surf Coat Technol*, **2007**, *202* (4–7), 653–657. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.06.045>.
- [10] Avnir, D.; Levy, D.; Reisfeld, R. The Nature of the Silica Cage as Reflected by Spectral Changes and Enhanced Photostability of Trapped Rhodamine 6G. *J Phys Chem*, **1984**, *88* (24), 5956–5959. <https://doi.org/10.1021/j150668a042>.
- [11] Matoh, L.; Žener, B.; Kovačić, M.; Kušić, H.; Arčon, I.; Levstek, M.; Lavrenčič Štanger, U. Photocatalytic Sol-Gel/P25 TiO<sub>2</sub> Coatings for Water Treatment: Degradation of 7 Selected Pharmaceuticals. *Ceram Int*, **2023**, *49* (14), 24395–24406. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.09.204>.
- [12] Lyon, S. B.; Bingham, R.; Mills, D. J. Advances in Corrosion Protection by Organic Coatings: What We Know and What We Would like to Know. *Prog Org Coat*, **2017**, *102*, 2–7. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.04.030>.
- [13] Pourhashem, S.; Vaezi, M. R.; Rashidi, A.; Bagherzadeh, M. R. Exploring Corrosion Protection Properties of Solvent Based Epoxy-Graphene Oxide Nanocomposite

- Coatings on Mild Steel. *Corros Sci*, **2017**, *115*, 78–92. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.11.008>.
- [14] de Leon, A.; Advincula, R. C. Conducting Polymers with Superhydrophobic Effects as Anticorrosion Coating. In *Intelligent Coatings for Corrosion Control*; Elsevier, 2015; pp 409–430. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-411467-8.00011-8>.
- [15] Zheludkevich, M. L.; Tedim, J.; Ferreira, M. G. S. “Smart” Coatings for Active Corrosion Protection Based on Multi-Functional Micro and Nanocontainers. *Electrochim Acta*, **2012**, *82*, 314–323. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.04.095>.
- [16] dos Santos, F. C.; Pulcinelli, S. H.; Santilli, C. V.; Hammer, P. Protective PMMA-Silica Coatings for Aluminum Alloys: Nanostructural Control of Elevated Thermal Stability and Anticorrosive Performance. *Prog Org Coat*, **2021**, *152*, 106129. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.106129>.
- [17] Torrico, R. F. A. O.; Harb, S. V.; Trentin, A.; Uvida, M. C.; Pulcinelli, S. H.; Santilli, C. V.; Hammer, P. Structure and Properties of Epoxy-Siloxane-Silica Nanocomposite Coatings for Corrosion Protection. *J Colloid Interface Sci*, **2018**, *513*, 617–628. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.11.069>.
- [18] Harb, S. V.; Cerrutti, B. M.; Pulcinelli, S. H.; Santilli, C. V.; Hammer, P. Siloxane–PMMA Hybrid Anti-Corrosion Coatings Reinforced by Lignin. *Surf Coat Technol*, **2015**, *275*, 9–16. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.05.002>.
- [19] Shang, Z.; Zhu, J. Overview on Plant Extracts as Green Corrosion Inhibitors in the Oil and Gas Fields. *Journal of Materials Research and Technology*, **2021**, *15*, 5078–5094. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.10.095>.
- [20] Valverde Aguilar, G. Introductory Chapter: A Brief Semblance of the Sol-Gel Method in Research. In *Sol-Gel Method - Design and Synthesis of New Materials with Interesting Physical, Chemical and Biological Properties*; IntechOpen, 2019. <https://doi.org/10.5772/intechopen.82487>.
- [21] Beyribey, B.; Bayne, J.; Persky, J. The Effect of Dip-Coating Parameters on the Thickness and Uniformity of BCZYF Electrolyte Layer on Porous NiO-BCZYF Tubular Supports. *Ceram Int*, **2022**, *48* (5), 6046–6051. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.141>.
- [22] Schoff, C. K. Wettability Phenomena and Coatings. In *Modern Approaches to Wettability*; Springer US: Boston, MA, 1992; pp 375–395. [https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1176-6\\_14](https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1176-6_14).

- [23] Yin, B.; Fang, L.; Tang, A.; Huang, Q.; Hu, J.; Mao, J.; Bai, G.; Bai, H. Novel Strategy in Increasing Stability and Corrosion Resistance for Super-Hydrophobic Coating on Aluminum Alloy Surfaces. *Appl Surf Sci*, **2011**, *258* (1), 580–585. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.08.063>.
- [24] Grigale-Soročina, Z.; Vindedze, E.; Birks, I. Evaluation of Adhesion of Polymer Composite Coatings. *Key Eng Mater*, **2020**, *850*, 100–106. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.850.100>.
- [25] Meng, X.; Lu, M.; Yin, W.; Bennecer, A.; Kirk, K. J. Evaluation of Coating Thickness Using Lift-Off Insensitivity of Eddy Current Sensor. *Sensors*, **2021**, *21* (2), 419. <https://doi.org/10.3390/s21020419>.
- [26] Stachowiak, G. W.; Batchelor, A. W.; Stachowiak, G. B. Surface Micrography and Analysis; 2004; pp 165–220. [https://doi.org/10.1016/S0167-8922\(04\)80024-5](https://doi.org/10.1016/S0167-8922(04)80024-5).
- [27] Barhoum, A.; Luisa García-Betancourt, M. Physicochemical Characterization of Nanomaterials: Size, Morphology, Optical, Magnetic, and Electrical Properties. In *Emerging Applications of Nanoparticles and Architecture Nanostructures*; Elsevier, 2018; pp 279–304. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51254-1.00010-5>.
- [28] Mahanta, S.; Shree, J.; Santra, S. C.; Moulick, D.; Hossain, A. Deciphering of Mycogenic Nanoparticles by Spectroscopic Methods. In *Myconanotechnology and Application of Nanoparticles in Biology*; Elsevier, 2023; pp 93–117. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-15262-7.00003-6>.
- [29] Griffiths, P. R.; de Haseth, J. A. *Fourier Transform Infrared Spectrometry*; Wiley, 2007. <https://doi.org/10.1002/047010631X>.
- [30] Smith, E.; Dent, G. *Modern Raman Spectroscopy*; Wiley, 2019. <https://doi.org/10.1002/9781119440598>.
- [31] Mtewa, T. K.; Yapuwa, H. Y.; Mulwafu, W. Water Testing for Potential Phytochemical Contamination and Poisoning. In *Phytochemistry, the Military and Health*; Elsevier, 2021; pp 427–442. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821556-2.00007-4>.
- [32] Ghamsarizade, R.; Ramezanzadeh, B.; Mohammadloo, H. E. Corrosion Measurements in Coatings and Paintings. In *Electrochemical and Analytical Techniques for Sustainable Corrosion Monitoring*; Elsevier, 2023; pp 217–264. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-15783-7.00008-6>.
- [33] Orazem, M. E.; Tribollet, B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*; Wiley, 2008. <https://doi.org/10.1002/9780470381588>.

- [34] Mansfeld, F.; Oldham, K. B. A Modification of the Stern—Geary Linear Polarization Equation. *Corros Sci*, **1971**, *11* (10), 787–796. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(71\)80012-4](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(71)80012-4).
- [35] Papavinasam, S. Electrochemical Polarization Techniques for Corrosion Monitoring. In *Techniques for Corrosion Monitoring*; Elsevier, 2008; pp 49–85. <https://doi.org/10.1533/9781845694050.1.49>.
- [36] **Both, J.**; Szabo, G. S.; Katona, G.; Muresan, L. M. Anti-Corrosive Polystyrene Coatings Modified with Tannic Acid on Zinc and Steel Substrates. *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, **2022**. <https://doi.org/10.5599/jese.1293>.
- [37] **Both, J.**; Mezei, R.; Szabó, G.; Mureşan, L. M. Electrochemical Investigation of the Corrosion Inhibiting Effect of Organic Paints Doped with Benzotriazole Coated on Steel Substrates. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, **2022**, *58* (4), 822–833. <https://doi.org/10.1134/S2070205122040086>.
- [38] Szabó, G.; Albert, E.; **Both, J.**; Kócs, L.; Sáfrán, G.; Szöke, A.; Hórvölgyi, Z.; Mureşan, L. M. Influence of Embedded Inhibitors on the Corrosion Resistance of Zinc Coated with Mesoporous Silica Layers. *Surfaces and Interfaces*, **2019**, *15*, 216–223. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2019.03.007>.
- [39] **Both, J.**; Szabó, G.; Katona, G.; Muresan, L. M. Tannic Acid Reinforced Sol-Gel Silica Coatings for Corrosion Protection of Zinc Substrates. *Mater Chem Phys*, **2022**, *282*, 125912. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.125912>.
- [40] **Both, J.**; Fülöp, A.-P.; Szabó, G. S.; Katona, G.; Ciorîţă, A.; Mureşan, L. M. Effect of the Preparation Method on the Properties of Eugenol-Doped Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) Sol-Gel Coating on Titanium (Ti) Substrates. *Gels*, **2023**, *9* (8), 668. <https://doi.org/10.3390/gels9080668>.
- [41] **Both, J.**; Szabó, G. S.; Ciorîţă, A.; Mureşan, L. M. Silver Linings: Electrochemical Characterization of TiO<sub>2</sub> Sol-Gel Coating on Ti6Al4V with AgNO<sub>3</sub> for Antibacterial Excellence. *Coatings*, **2024**, *14* (12), 1532. <https://doi.org/10.3390/coatings14121532>.