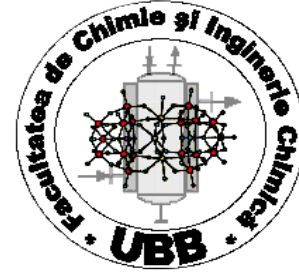


Universitatea "BABES-BOLYAI", Cluj-Napoca

Facultatea de Chimie si Inginerie Chimica



Coroziunea si protectia anticoroziva a obiectelor din bronz

Teza de doctorat

Rezumat

Ileana ROTARU

Conducator de doctorat:

Prof. Dr Liana - Maria MURESAN

Cluj-Napoca

2014

Universitatea "BABES-BOLYAI", Cluj-Napoca

Facultatea de Chimie si Inginerie Chimica

Ileana ROTARU

Coroziunea si protectia anticoroziiva a obiectelor din bronz

Comisia:

Presedinte:

Prof. Dr. Luminita SILAGHI-DUMITRESCU

Conducator de doctorat:

Prof. Dr. Liana - Maria MURESAN

Membri:

Prof. Dr. Ing. Teodor Visan

Prof. Dr. Ing. Nicolae Vazsilcsin

Prof. Dr. Catalin Popescu

Sustinerea publica a tezei: 23 Iunie, 2014

CUPRINS

Cuvant de multumire	6
Lista de abrevieri	7
CONSIDERATII TEORETICE	
1. Introducere	10
2. Coroziunea cuprului si a bronzului	12
2.1. Aspecte fundamentale	12
2.1.1. Termodinamica proceselor de coroziune	15
2.1.2. Mecanisme de coroziune pentru cupru si bronz	16
2.1.3. Factori care afecteaza coroziunea bronzului	19
2.2. Inhibitori de coroziune	20
2.2.1. Clasificare	20
2.2.2. Mecanisme de actiune	21
2.2.3. Izoterme de adsorbție	21
3. Metode de investigare a coroziunii cuprului si a bronzului	23
3.1. Metode electrochimice	24
3.1.1. Potentialul de coroziune in circuit deschis	24
3.1.2. Curbe de polarizare	25
3.1.3. Spectroscopia de impedanta chimica	30
3.2. Metode neelectrochimice	35
3.2.1. Metode microscopice	35
3.1.1.1. Microscopia electronica de baleiaj SEM	36
3.2.2. Metode fizico- chimice	39
3.2.2.1. Analiza structurala prin XRD	39
3.2.2.2. Analiza structurala prin EDS sau EDX	40

CERCETAREA EXPERIMENTALA. CONTRIBUTII ORIGINALE

4.	Obiective	43
5.	Conditii experimentale	44
	5.1. Reactivi si materiale	44
	5.1.1. Inhibitori	44
	5.1.2. Solutii	50
	5.1.2.1. Solutii corozive	50
	5.1.2.2. Solutii de inhibitori	51
	5.1.3. Electrozii de lucru	54
	5.2. Metode experimentale	55
	5.2.1. Potential de coroziune in circuit deschis	55
	5.2.2. Curbe de polarizare	55
	5.2.3. Spectroscopia de impedanta chimica	57
	5.2.4. Microscopia electronica de baleiaj SEM	56
6.	Rezultate si discutii	56
	6.1. Influenta inhibitorilor asupra coroziunii bronzului	56
	6.1.1. Aminoacizi	56
	6.1.1.1. Consideratii teoretice	56
	6.1.1.2. Selectarea aminoacizilor	59
	6.1.1.3. Influenta concentratiei de inhibitor	61
	6.1.1.4. Influenta pH-ului solutiei	76
	6.1.1.5. Influenta timpului de imersie	79
	6.1.1.6. Aminoacizii ca si inhibitori de coroziune pentru bronz:	81
	Concluzii	
	6.1.2. Tiadiazoli	83
	6.1.2.1. Consideratii teoretice	83
	6.1.2.2. Selectarea tiadiazolilor	85

6.1.2.3. Influenta concentratiei de inhibitor	87
6.1.2.4. Influenta pH-ului solutiei	102
6.1.2.5. Tiadiazolii ca si inhibitori de coroziune pentru bronz:	102
Concluzii	
6.1.3. Surfactanti	104
6.1.3.1. Consideratii teoretice	104
6.1.3.2. Influenta concentratiei de inhibitor	106
6.1.3.3 Surfactantii ca si inhibitori de coroziune pentru bronz:	112
Concluzii	
6.1.4. Antibiotice	112
6.1.4.1. Consideratii teoretice	112
6.1.4.2. Influenta concentratiei de inhibitor	115
6.1.4.3. Influenta pH-ului solutiei	136
6.1.4.4. Influenta timpului de imersie	139
6.1.4.5. Antibioticele ca si inhibitori de coroziune pentru bronz:	142
Concluzii	
6.2. Caracterizarea morfo-structurata a produsilor de coroziune	142
6.2.1. Analiza SEM a suprafetei electrodului de bronz in prezenta si in absenta aminoacizilor	142
6.2.2. Analiza SEM a suprafetei electrodului de bronz in prezenta si in absenta antibioticelor	144
7. Concluzii	145
Bibliografie	149
Publicatii	158

Cuvinte cheie: bronz, coroziune, inhibitori, aminoacizi, tiadiazoli, surfactanti, antibiotice.

1. Introducere

Cuprul si aliajele sale reprezinta materiale importante folosite in industrie, electronice, constructii si arta. Bronzul din obiectele de arta este supus unui proces de coroziune atmosferica care va duce la formarea unui strat exterior de produse de coroziune numit patina. Din cauza cresterii poluarii atmosferice, obiectele artistice din bronz se vor coroda mai repede in momentul in care sunt dezgropate din sol si expuse mediului inconjurator. Pentru a tine coroziunea sub control in mod eficient se folosesc inhibitorii de coroziune [1].

Compusii organici care contin azot, sulf sau oxygen reprezinta inhibitori tipici pentru coroziunea bronzului datorita capacitatii lor de a forma pelicule protectoare pe suprafata electrozului metalic printr-un mecanism de adsorbtie, chemisorbtie sau polimerizare. [2-7].

Cel mai eficient inhibitor pentru coroziunea bronzului s-a dovedit a fi benzotriazolul (BTA) si derivatii sai. Desi eficienta lor se intinde pe o arie larga de pH si temperaturi [4-9] toxicitatea lor ridicata [9-10], faptul ca nu sunt biodegradabili, si faptul ca influenteaza culoarea patinei [11] a facut necesara gasirea unor noi inhibitori de coroziune care sunt netoxici.

O tendinta noua in protectia anticoroziva este gasirea unor inhibitori care apartin categoriei medicamentelor, aminoacizilor, tiadiazolilor si surfactantilor. Datorita faptului ca aceste substante sunt usor de gasit pe piata, si au o toxicitate minima asupra populatiei si a mediului, datorita costului redus si a compozitiei chimice, aceste categorii de inhibitori par sa fie inlocuitori promitatori ai celorlalti inhibitori care sunt eficienti dar toxici.

Cercetarea prezentata in teza de fata s-a axat pe gasirea celor mai buni inhibitori impotriva coroziunii bronzului apartinand claselor de compusi susmentionati.

Obiectivele principale ale lucrarii de fata sunt:

- (i) Evaluarea proprietatilor inhibitoare ale unor substante organice netoxice care nu au fost studiate inainte ca si inhibitori de coroziune pentru bronz.
- (ii) Identificarea concentratiei optime pentru fiecare categorie de inhibitor, la diverse pH-uri si in diverse medii corozive.

- (iii) Studiarea efectului timpului de imersie a electrodului de bronz in solutia de electrolit continand concentratia optima de inhibitor, asupra eficientei inhibitoare a compusului respectiv.
- (iv) Evaluarea interactiunii fiecarui compus cu suprafata metalica folosind spectroscopia de impedanta electrochimica (EIS)
- (v) Stabilirea unor corelatii structura- reactivitate si estimarea eficientei inhibitorilor pe baza structurii lor moleculare

Teza de fata este structurata in sase capitole. Primele trei capitole prezinta aspectele teoretice legate de coroziunea cuprului si a bronzului precum si metodele experimentale folosite in acest studiu. Urmatoarele trei capitole descriu conditiile experimentale si rezultatele parțiale. Lucrarea se incheie cu concluziile cercetarii de fata.

Metodele folosite in acest studiu sunt: cronopotentiometria (pentru determinarea potentialului de coroziune in circuit deschis), metodele potentiostatice, spectroscopia de impedanta electrochimica (EIS). Pentru analiza suprafetei electrodului s-a folosit microscopia electronica de baleiaj care a produs imagini ale aspectului fizic si morfologic al ariei corodate. Corelatiile structura- proprietati s-au facut pe baza calculelor cuantice.

CERCETAREA EXPERIMENTALA. CONTRIBUTII ORIGINALE

4. Obiective

Cuprul este un metal relativ nobil. Cu toate acestea, rezistenta sa la coroziune scade odata cu cresterea agresivitatii si a concentratiei solutiei corozive. Inhibitorii din clasa compusilor organici au capacitatea de a forma o pelicula protectoare pe suprafata metalului care conduce la o remarcabila scadere a vitezei de coroziune datorita incetinirii proceselor anodice si catodice de coroziune. [13].

Asa cum s-a mai mentionat anterior, inhibitorii tipici de coroziune ai cuprului si aliajelor sale sunt compusi heterociclici cu azot, oxygen si sulf. [3-6, 14-23].

Eficienta acestor molecule organice depinde de abilitatea lor de a forma pelicule protectoare prin mecanisme de adsorbție, polimerizare, etc. [24-29].

Scopul lucrării este de a găsi și testa diverse tipuri de compusi netoxici din categoria aminoacizilor, surfactanților, tiadiazolilor și antibioticelor care nu au fost studiați anterior ca inhibitori împotriva coroziunii bronzului. Mediul coroziv a fost modificat mergând de la pH acid până la bazic, simulând atmosfera poluata, compoziția solului sau a ploaia acida.

5. Conditii experimentale

5.1. Reactivi si materiale

5.1.1. Inhibitori

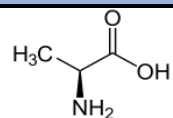
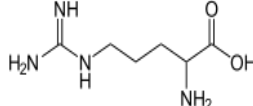
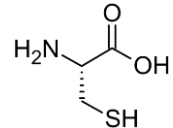
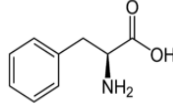
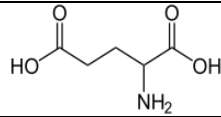
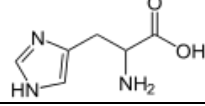
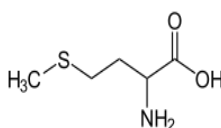
Acest studiu s-a axat pe patru clase de inhibitori: aminoacizi, surfactanti, tiadiazoli și antibiotice. Cele din urmă au fost testate pentru aluminiu și oțel dar nu pe bronz sau cupru [16-19]. Toate cele patru clase de compusi au câteva aspecte comune:

1. Sunt compusi organici care contin azot, sulf si/ sau oxygen
2. Sunt netoxici pentru mediul inconjurator
3. Au costuri relativ mici

A. Aminoacizii

Cei sapte aminoacizi, produsi de Sigma Aldrich, UK, (puritate > 99%) folositi in primul pas al acestui studiu sunt prezentati in Tabelul 5.1.

Tabel 5.1. Formula moleculara si structura aminoacizilor

Nr.	Aminoacid (Abreviere)	Formula/ Masa Molecular (g/mol)	Structura
1.	Alanina (Ala)	$C_3H_7NO_2$ $M = 89.09$	
2.	Arginina (Arg)	$C_6H_{14}N_4O_2$ $M = 174.20$	
3.	Cisteina (Cys)	$C_3H_7NO_2S$ $M = 121.16$	
4.	Fenilalanina (PhAla)	$C_9H_{11}NO_2$ $M = 165.19$	
5.	Acid Glutamic (Glu)	$C_5H_9NO_4$ $M = 147.13$	
6.	Histidina (His)	$C_6H_9N_3O_2$ $M = 155.15$	
7.	Metionina (Met)	$C_5H_{11}NO_2S$ $M = 149.21$	

Dupa evaluarea preliminara a aminoacizilor, ne-am concentrate atenta pe cisteina, alanina si fenilalanina care s-au dovedit a da rezultate promitatoare ca inhibitori impotriva coroziunii bronzului.

B. Tiadiazolii

Tiadiazolii sunt substante organice netoxice contin heterocicli cu azot si sulf care au proprietati inhibitoare pentru coroziunea cuprului si a bronzului in diverse medii corozive. [14, 30, 31, 32].

Tiadiazolii folositi in acest studiu au fost sintetizati in laborator folosind o reteta publicata anterior. [33] sau sunt produsi comerciali.

Cei sase tiadiazoli studiatii sunt prezentati in Tabelul 5.2.

Tabelul 5.2. Formula moleculara si structurala a tiadiazolilor.

Nr.	Tiadiazoli (Abreviere)	Formula/ Masa Moleculara (g/mol)	Structura
1.	2 mercapto 5 amino 1,3,4 tiadiazol (MAT)	$C_2H_3N_3S_2$ $M= 133.19$	
2.	2 mercapto 5 metil 1,3,4 tiadiazol (MMeT)	$C_3H_4N_2S_2$ $M= 132.20$	
3.	2 acetil amino 5 mercapto 1,3,4 tiadiazol (AcAMT)	$C_4H_5N_3OS_2$ $M= 175.23$	
4.	2 fenilamino 5 mercapto 1,3,4 tiadiazol (PhAMT)	$C_8H_7 N_3 S_2$ $M= 209.29$	
5.	2,5 diamino-1,3,4- tiadiazol (DAT)	$C_2H_4N_4S$ $M=116.15$	
6.	5 amino-1,2,4- tiadiazol (AT)	$C_2H_3N_3S$ $M= 101.16$	

C. Antibiotice

Folosirea antibioticelor ca si inhibitori de coroziune pentru bronz nu a fost raportata in literatura de specialitate si reprezinta o tendinta noua in cautarea unor inhibitori care nu sunt nocivi pentru mediul inconjurator..

Cei sase inhibitori din categoria antibioticelor folositi in acest studiu sunt prezentati in Tabelul 5.3.

Antibioticele au fost cumparate din farmacii si substanta activa a fost de 100 mg/capsula for *Doxy*, 250 mg/capsula for *Tetra*, 500 mg/capsula pentru *Amoxi*, *Cefadroxil* si *Cipro* si 1000 mg/flacon pentru *Strepto*.

D. Surfactantii

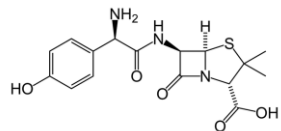
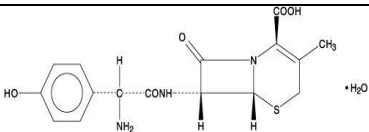
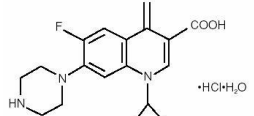

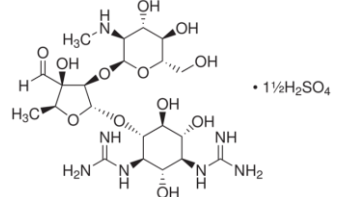
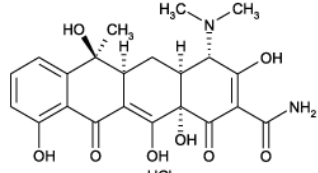
Una dintre noile tendinte in studiul inhibitorilor de coroziune pentru cupru este folosirea compusilor organici cu mase moleculari mari, ca de exemplu surfactantii. Surfactantii ionici si neionici au fost folositi ca si inhibitori pentru coroziunea cuprului si otelului [34-39]. Din literatura de specialitate s-a demonstrat ca surfactantul anionic Dodecil Sulfatul de Sodiu (SDS) protejeaza suprafata cuprului mai bine decat surfactantul cationic Bromura de cetil trimetilamoniu (CTAB) [40].

Acest studiu se concentreaza pe folosirea a doi surfactanti (Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide si Sodium Dodecyl Sulfate) ca si inhibitori impotriva coroziunii bronzului in doua medii corozive si la doua valori de pH. Ambii surfactanti folsiti sunt reactivi Merck. (Tabelul 5.4)

Tabelul 5.4. Formula moleculara si structurala a surfactantilor.

Nr.	Surfactant (Abreviere)	Formula/ Masa Molecular (g/mol)	Structura
1.	Bromura de cetil trimetilamoniu (CTAB)	$C_{19}H_{42}BrN$ $M = 364.45$	$H_3C(H_2C)_{15}-\overset{\overset{CH_3}{ }}{N^+}-CH_3$ $ $ CH_3 Br^-
2.	Dodecil Sulfatul de Sodiu (SDS)	$C_{12}H_{25}O_4S \cdot Na$ $M = 288.37$	$CH_3(CH_2)_{10}CH_2O-\overset{\overset{O}{ }}{S}-ONa$ $ $ O

Tabelul 5.3. Formula moleculara si structurala a antibioticelor.

No.	Antibiotic (Abreviere)	Formula/ Masa Molecular (g/mol)	Structura	Denumirea comerciala/ (Producatorul)
1.	Trihidrat de amoxicilina/ (Amoxi)	$C_{16}H_{19}N_3O_5S \cdot 3H_2O$ $M = 419$		Amoxicilin trihidrat (Antibiotice SA Iasi)
2.	Cefadroxil monohidrat (Cefadroxil)	$C_{16}H_{17}N_3O_5S \cdot H_2O$ $M = 381.40$		Cefadroxil monohidrat (Sandoz)
3.	Ciprofloxacina clorhidrat (Cipro)	$C_{17}H_{18}FN_3O_3 \cdot HCl \cdot H_2O$ $M = 385$		Ciprozone (Ozone Laboratories)
4.	Doxiciclina hidrat (Doxy)	$(C_{22}H_{24}N_2O_8 \cdot HCl)_2 \cdot C_2H_6O \cdot H_2O$ $M = 952.86$		Doxiciclina hidrat (Europharm)
5.	Streptomycin sulfat (Strepto)	$(C_{21}H_{39}N_7O_{12})_2 \cdot 3H_2SO_4$ $M = 1457.14$		Strevital (Antibiotice SA Iasi)
6.	Tetraciclina clorhidrat (Tetra)	$C_{22}H_{24}N_2O_8 \cdot HCl$ $M = 480.92$		Tetraciclina (Antibiotice SA Iasi)

5.1.2. Solutii

5.1.2.1. Solutii corozive

Multiple studii semnalez mecanismul de deteriorare a cuprului si bronzului in conditii climatice deosebite, atat naturale cat si artificiale. [40-41].

In acest studiu s-au folosit solutii ce imita mediile corozive la care bronzul este expus in mod natural. Am ales urmatoarele tipuri de medii corozive:

1. **Electrolit care simuleaza ploaia acida:** mediul coroziv este o solutie aerata compusa din **0.2 g/ L Na₂SO₄ + 0.2 g/L NaHCO₃**, acidificata la **pH 5 sau 3** prin adaugare de H₂SO₄ diluat sau la **pH 8** prin adaugare de NaOH diluat. Pentru prepararea solutiilor s-au folosi reactivi analitici (Merck, Darmstadt, Germany) si apa distilata.
2. **Electrolit care simuleaza ploaia intr-un mediu urban poluat:** un electrolit mai complex a fost folosit ca si ploaie acida sintetica la **pH 4**, ca si ploaie neutra la **pH 7** sau ca si ploaie alcalina la **pH 9**. Compozitia acestui electrolit este de **31.85 mg/L H₂SO₄ + 46.2 mg/L (NH₄)₂SO₄ + 31.95 mg/L Na₂SO₄ + 15.75 mg/ L HNO₃ + 21.25 mg/L NaNO₃ + 84.85 mg/L NaCl**. [13]. pH ul a fost ajustat cu NaOH diluat, si pentru prepararea solutiilor s-au folosi reactivi analitici (Merck, Darmstadt, Germany) si apa distilata.
3. **Electrolit care simuleaza solul:** o solutie care imita solul coroziv, deoarece foarte multe din obiectele de bronz sunt ingropate in sol pentru perioade indelungate Compozitia acestui mediu coroziv este **0.02 M NaCl + 0.125 M Na₂SO₄ la pH 8**. pH ul a fost ajustat cu NaOH diluat, iar pentru prepararea solutiilor s-au folosi reactivi analitici (Merck, Darmstadt, Germany) si apa distilata.

5.1.2.2. Solutii de inhibitori

1. Solutii de aminoacizi

Aminoacizii (Sigma Aldrich, UK) folositi in cercetarea de fata au fost dizolvati in diversi electroliti si concentratiile folosite au mers de la 10^{-3} mM la 10 mM, in functie de limita de solubilitate a inhibitorului.

Tabelul 5.5 reprezinta solutiile de aminoacizi folosite in acest studiu.

Tabelul 5.5. Aminoacizi: diferite concentratii, pH-uri si medii corozive

No.	Inhibitor: Aminoacizi	Concentratii (mM)	pH	Solutii corozive
1	Alanina Arginina Cisteina Fenilalanina Acid Glutamic Histidina Metionina	1	8	0.02 M NaCl + 0.125 M Na ₂ SO ₄
2	Alanina Cisteina Fenilalanina	0.01 0.1 1 10	3 8	0.2 M Na ₂ SO ₄ + 0.2 M Na H CO ₃
3	Cisteina	10^{-3} 10^{-2} 10^{-1} 1	4	31.85 mgL ⁻¹ H ₂ SO ₄ + 46.2 mgL ⁻¹ (NH ₄) ₂ SO ₄ + 31.95 mgL ⁻¹ Na ₂ SO ₄ + 15.75 mgL ⁻¹ HNO ₃ + 21.25 mgL ⁻¹ NaNO ₃ + 84.85 mgL ⁻¹ NaCl

2. Solutii de tiadiazoli

Toate solutiile de tiadiazoli au fost preparate folosind apa distilata si etanol (90:10, v:v) si concentratiile obtinute au fost de 0.1; 1, 5, 10, 15 si 20 mM, in functie de limita de solubilitate a tiadiazolului. Compusii (MAcAT) si (MPhAT) au o limita de solubilitate foarte scazuta in apa si concentratia cea mai mare obtinuta pentru acestia a

fost de 1 mM. Concentratia maxima de MAT si MMeT in solutia coroziva a fost de 5 mM [7].

Tabelul 5.6 reprezinta screeningul tiadiazolilor in diverse medii corozive.

Table 5.6: Tiadiazoli: concentratii, electroliti si valori de pH

Nr.	Inhibitor: Tiadiazoli	Conc. (mM)	pH	Solutii corozive
1	2 mercapto 5 amino 1,3,4 tiadiazol (MAT)	0.1	8	0.02 M NaCl + 0.125 M Na ₂ SO ₄
	2 mercapto 5 methyl 1,3,4 tiadiazol (MMeT)	1		
	2 acetyl amino 5 mercapto 1,3,4 tiadiazol (AcAMT)	5		
	2 fenilamino 5 mercapto 1,3,4 tiadiazol (PhAMT)	10		
2	2,5 diamino-1,3,4- tiadiazol (DAT)	1	4	31.85 mgL ⁻¹ H ₂ SO ₄ + 46.2 mgL ⁻¹ (NH ₄) ₂ SO ₄ + 31.95 mgL ⁻¹ Na ₂ SO ₄ + 15.75 mgL ⁻¹ HNO ₃ + 21.25 mgL ⁻¹ NaNO ₃ + 84.85 mgL ⁻¹ NaCl
		5		
		10	7	
		15		
		20		
	5 amino-1,2,4- tiadiazole (AT)	0.1	4	
		1		
		5	7	
		10		

3. Solutii de antibiotice

Toate antibioticele utilizate au fost dizolvate in solutia de electrolit si concentratiile folosite au fost de la 50 ppm la 3000 ppm,

Tabelul 5.7. prezinta tipurile de antibiotice folosite, pH-ul solutiei, concentratiile si mediul coroziv.

Table 5.7: Solutii de antibiotice: concentratii, pH uri, mediul coroziv.

Nr.	Inhibitor: Antibiotice	Concentratie (ppm)	pH	Solutia coroziva
1.	Amoxicilina	200	4	31.85 mgL ⁻¹ H ₂ SO ₄ + 46.2 mgL ⁻¹ (NH ₄) ₂ SO ₄ + 31.95 mgL ⁻¹ Na ₂ SO ₄ + 15.75 mgL ⁻¹ HNO ₃ + 21.25 mgL ⁻¹ NaNO ₃ + 84.85 mgL ⁻¹ NaCl
		400		
		600	7	
		800		
		1000		
2.	Cefadroxil	200	4	
		400		
		600		
		800		
3.	Ciprofloxacina	200	4	
		400	7	
		600		
		800	9	
		1000		
		2000		
4.	Doxiciclina	100	4	
		200	7	
		300	9	
		400		
5.	Streptomicina	50	4	
		100		
		200	7	
		300		
		400	9	
		500		
6.	Tetraciclina	200	4	
		300	7	
		400	9	
		500		

4. Solutii de surfactanti

Solutiile de surfactanti au fost preparate prin dizolvarea inhibitorului in mediul coroziv. Tabelul 5.8. prezinta tipurile de surfactanti folositi, concentratiile lor, pH ul si mediul coroziv.

Table 5.8: Solutiile de surfactanti: concentratii, pH, mediu coroziv

No.	Surfactanti	Concentratie	pH	Solutia coroziva
1	Bromura de cetil trimetilamoniu (CTAB)	10 ⁻³ mM 10 ⁻² mM 10 ⁻¹ mM 1 mM 10 mM	4	31.85 mgL ⁻¹ H ₂ SO ₄ + 46.2 mgL ⁻¹ (NH ₄) ₂ SO ₄ + 31.95 mgL ⁻¹ Na ₂ SO ₄ + 15.75 mgL ⁻¹ HNO ₃ + 21.25 mgL ⁻¹ NaNO ₃ + 84.85 mgL ⁻¹ NaCl
2	Dodecil Sulfat de Sodiu (SDS)	1000 ppm 1500 ppm 2000 ppm 2500 ppm 3000 ppm 4000 ppm	4	

5.1.3 Electrozii de lucru

Electrozii de lucru au compozitia chimica prezentata in Tabelul 5.9. Pentru a evita infiltrarea electrolitului, electrodul de bronz a fost initial acoperit cu o vopsea cataforetica (PGG; W742 and P962), si incalzit la 150 °C timp de 15 min.

Ulterior cilindrul de bronz a fost imersat intr-o rasina epoxy lasand doar o sectiune circular cu aria de 0.2826 cm² in contact cu solutia coroziva. Inainte de folosire, suprafata electrodului a fost slefuita cu smirghel de granulatie 600, 800, 1200, 2400, si 3600 si apoi limpezit cu apa distilata. Suprafata electrodului a fost apoi slefuita cu pudra de Al₂O₃ (0.05 μm), si limpezita cu apa distilata. Ultimul pas in pregatirea electrodului a fost imersarea lui intr-un amestec 50%- 50% de apa distilata cu etanol si ultrasonare timp de 10 minute.

Tabelul 5.9: Compozitia chimica (%) a electrodului de bronz

Cu	Sn	Pb	Zn	Ni	Fe	S
94.03	3.31	0.24	1.44	0.25	0.22	0.51

5.2 Metode experimentale

Comportamentul electrochimic al bronzului in absenta sau in prezenta diverselor concentratii de inhibitor a fost studiata prin masuratori ale potentialului de coroziune in circuit deschis, masuratori de impedanta electrochimica si curbe de polarizare. O celula cu trei electrozi a fost folosita pentru masuratorile electrochimice. Contraelectrodul a fost un fir de platina si electrozii de referinta au fost cel de Ag/ AgCl/ KCl_{sat}) sau electrodul saturat de calomel. (SCE).

Masuratorile electrochimice (OCP, PC, EIS) au fost facute folosind un potentiostat PAR model 2273 (made in USA).

Microscopia electronica de baleiaj (SEM) a fost folosita pentru analiza suprafetei electrodului.

5.2.1. Masuratori ale potentialului de coroziune in circuit deschis

Inaintea oricarui alt experiment electrochimic, electrodul si solutia coroziva au fost in contact timp de o ora dand posibilitatea sistemului sa se stabilizeze. La 3600 secunde s-a masurat potentialul de coroziune in circuit deschis E_{oc} .

5.2.2. Curbe de polarizare

Determinarea rezistentei de polarizare R_p s-a facut prin fixarea potentialului initial la o valoare cu 20 mV mai negativa fata de potentialul in circuit deschis si apoi s-a baleiat spre valori mai pozitive la o viteza de 0.166 mV/ s pana cand valoarea potentialului a ajuns cu 20 mV mai pozitiva comparativ cu E_{oc} .

Pentru obtinerea parametrilor Tafel, s-au analizat curbele de polarizare trasate in domeniul de potentiale: +/- 200 mV *versus* E_{oc} .

5.2.3. Spectroscopia de impedanta electrochimica (EIS)

Masuratorile de impedanta s-au facut la potentialul de circuit deschis, la o ora dupa ce electrodul de bronz a fost imersat in solutia coroziva. Spectrele de impedanta s-au trasat intr-un domeniu de frecventa de la 10 kHz la 10 mHz cu 10 puncte pe decada si cu o amplitudine de ± 10 mV. Datele de impedanta au fost analizate cu programul Simplex folosind metoda regresiei.

5.2.4. Microscopia electronica de baleiaj (SEM)

Pentru studii morfologice, suprafata bronzului a fost pregatita tinand electrodul timp de 72 de ore in solutia de electrolit care continea diverse concentratii de inhibitori. Apoi speciamentele au fost spalate cu apa distilata, uscate si analizate fara nici o alta interventie folosind microscopul marca Zeiss Ultra 55 SEM FEG .

6. Rezultate si discutii

6.1. Influenta concentratiei de inhibitor

6.1.1. Aminoacizi

6.1.1.2. Selectarea aminoacizilor

Pentru a putea selecta cei mai eficienti aminoacizi, am supus cei sapte inhibitori avand aceeasi concentratie de 1mM la o serie de masuratori ale potentialului de coroziune in circuit deschis urmate de masuratori de impedanta folosind acelasi mediu coroziv: 0.02 M NaCl + 0.125 M Na₂SO₄ la pH 8 (imitatie de sol). Cei sapte aminoacizi testati sunt: Cisteina (Cys), Alanina (Ala), Fenilalanina (PhAla), Metionina (Met), Arginina (Arg), Histidina (His), si Acidul Glutamic (Glu). Toate testele au fost facute pe o proba martor, pentru a avea o referinta, precum si pe o proba cu 1mM BTA, deoarece BTA este cel mai bun inhibitor impotriva coroziunii bronzului cunoscut la ora actuala. Prin compararea rezultatelor obtinute pentru aminoacizi cu rezultatele obtinute prin folosirea BTA-ului ca si inhibitor, putem sa ne dam seama de eficienta aminoacizilor ca si inhibitori.

6.1.1.3. Influenta concentratiei de inhibitori

A. Coroziunea bronzului in solutii de aminoacizi folosind ca mediu coroziv ploaie acida la pH 3.

Spectroscopia de impedanta electrochimica

Masuratorile de impedanta au fost efectuate la potentialul de circuit deschis dupa o ora de imersie a electrodului in solutia de electrolit care continea diverse concentratii de aminoacizi. Graficele Nyquist obtinute sunt prezentate in Figura 6.4. Insetiile in figura reprezinta domeniile de impedanta de frecvente mari la o scara marita pentru o mai buna vizibilitate.

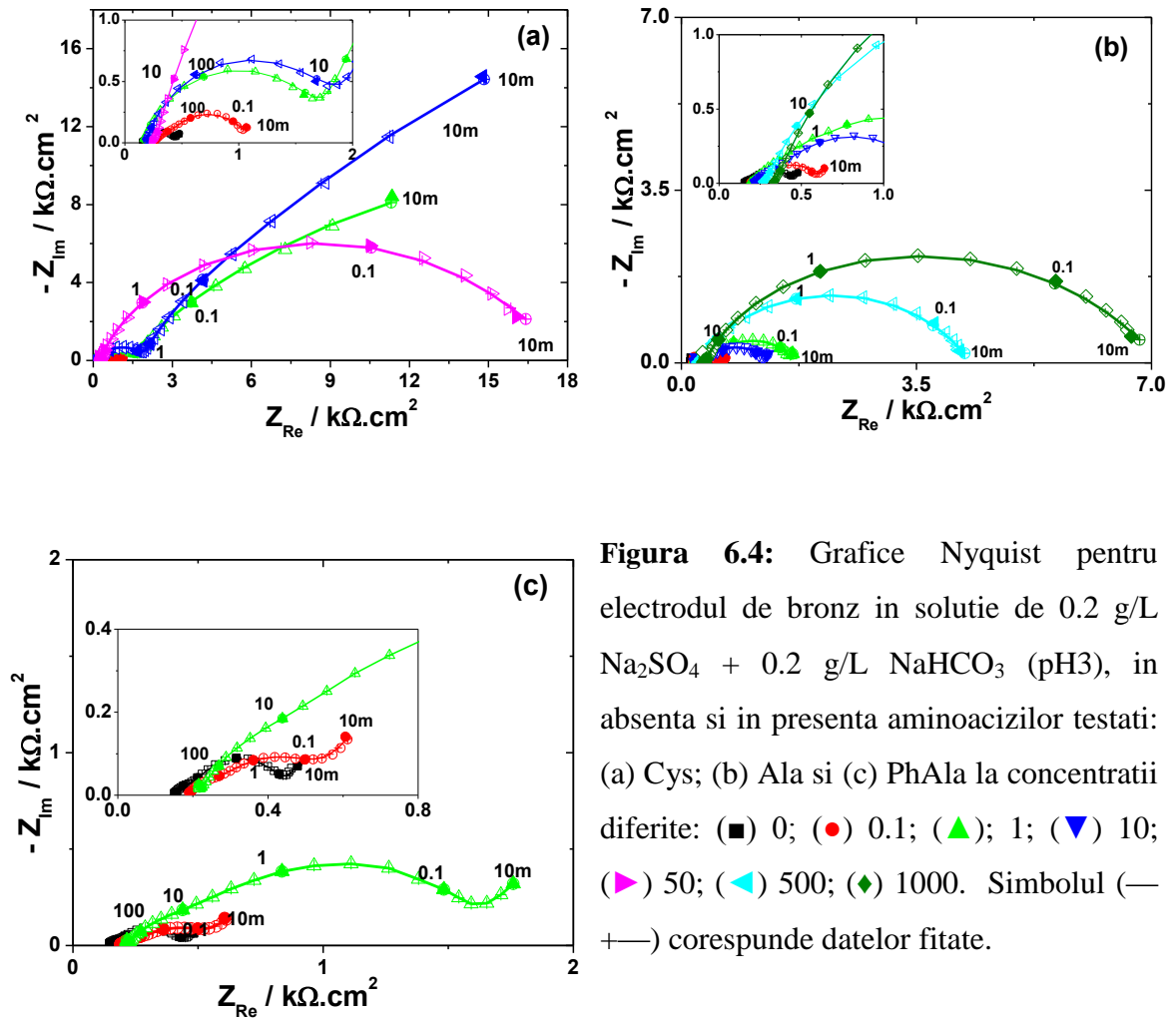


Figura 6.4: Grafice Nyquist pentru electrodul de bronz in solutie de 0.2 g/L Na_2SO_4 + 0.2 g/L $NaHCO_3$ (pH3), in absenta si in prezenta aminoacizilor testati: (a) Cys; (b) Ala si (c) PhAla la concentratii diferite: (■) 0; (●) 0.1; (▲) 1; (▼) 10; (◆) 50; (◀) 500; (◇) 1000. Simbolul (— + —) corespunde datelor fitate.

Din imaginea de mai sus se poate observa ca diagramele de impedanta pentru aminoacizi la concentratii scazute (0.1 - 10 mM) prezinta doua bucle capacitive la frecvente mari, urmate de inceputul unei a treia ramuri capacitive la frecvente scazute. La concentratii mai mari de Ala si Cys spectrele de impedanta contin trei bucle capacitive dar care nu sunt separate foarte clar.

Cele trei bucle capacitive au fost folosite pentru fitarea datelor experimentale cu un circuit echivalent 3RC prezentat in Figura 6.5. Acest circuit a fost folosit in trecut pentru explicarea coroziunii cuprului in solutii continand ioni clorura la diverse pH uri. [42].

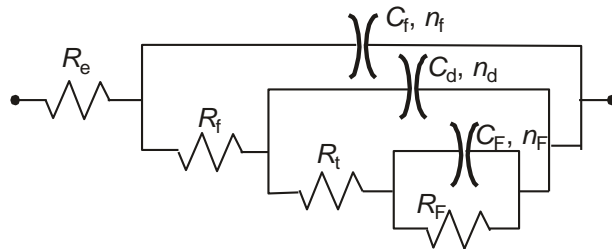


Figura 6.5: Circuit electric echivalent (3RC) folosit la fitarea datelor experimentale

Cuplurile (R-C) folosite in circuitul echivalent din figura 6.5 pot fi explicate astfel:

- prezenta elementelor de frecventa inalta ($R_f - C_f$) este datorata caracterului dielectric al produsilor de coroziune (C_f) datorita formarii unui strat fin (oxid si/sau oxid cu inhibitor adsorbit) la suprafata metalului si care este intarit de prezenta inhibitorului si de conductia ionica prin porii filmului (R_f);
- contributiile de la frecventa medie ($R_t - C_d$) sunt atribuite stratului dublu capacitiv (C_d) de la interfata bronz/ electrolit, cuplat cu rezistenta de transfer de sarcina (R_t);
- elementele de la frecvente joase ($R_F - C_F$) se datoreaza proceselor redox care au loc la suprafata electrodului si care probabil implica straturi de produsi de coroziune acumulate la suprafata;
- R_e reprezinta rezistenta electrolitului;

- n_d , n_f , si n_F sunt coeficienti reprezentand gradul de aplatizare a buclelor capacitive ale diagramelor Nyquist.

Calcululele pentru bucla capacitiva la o anumita frecventa angulara ω (rad s^{-1}) s-au facut folosind urmatoarea ecuatie:

$$Z = \frac{R}{1 + (j \cdot \omega \cdot R \cdot C)^n} \quad \text{unde} \quad 0 < n \leq 1 \quad \text{Eq. 6. 3.}$$

Rezultatele regresiei neliniare efectuate cu metoda Simplex sunt suprapuse cu datele experimentale in Figura 6.5 si parametrii calculati sunt prezentati in Tabelul 6.4. Datele de impedanta calculate si cele obtinute experimental se suprapun, deci circuitul echivalent (3RC) reproduce cu mare exactitate datele experimentale pentru coroziunea bronzului in mediu acid in prezenta aminoacizilor testati ca si inhibitori.

Comparand parametrii de impedanta calculati in prezenta inhibitorilor cu cei in absenta lor (Tabelul 6.4) rezulta ca rezistenta filmului R_f creste in prezenta inhibitorului in timp ce capacitatea filmului scade. Aceste efecte sunt mai mari odata cu cresterea concentratiei inhibitorului, sugerand ca grosimea stratului care acopera suprafata electrodului este mai mare in prezenta aminoacizilor, ceea ce face ca si conductia ionilor prin acest strat sa fie mai dificila [42].

Scaderea valorilor pentru C_d , care rezulta din scaderea constantei dielectrice si din cresterea grosimii stratului dublu electric sugereaza ca aminoacizii investigati actioneaza prin adsorbție pe suprafata metalului. Rezistenta de transfer de sarcina R_t creste odata cu adaugarea inhibitorului la solutia coroziva, ceea ce indica o crestere a capacitatii aminoacizilor de a inhiba procesul coroziv pentru bronz in mediu acid.

In prezenta aminoacizilor R_F creste indicand ca acesti compusi formeaza o specie electrochimica noua ce acopera suprafata electrodului [5].

Tinand cont ca rezistenta de polarizare R_p , calculata ca si suma $R_f + R_t + R_F$ a valorilor rezistentelor determinate din calcululele de regresie, reprezinta parametrul cel mai adesea asociat cu viteza de coroziune, vom folosi R_p pentru determinarea eficientei inhibitorului [43].

Eficiența inhibitoare (IE) a fost calculată din valorile rezistenței de polarizare cu ecuația următoare:

$$IE (\%) = \left(\frac{R_p^0 - R_p}{R_p^0} \times 100 \right) \quad \text{Eq. 6.4.}$$

R_p și R_p^0 reprezintă rezistențele de polarizare cu și respectiv fără inhibitor.

Tabelul 6.4 prezintă o scădere a vitezei de coroziune a bronzului în prezența aminoacizilor și acest efect este mai pronunțat la concentrații mari de inhibitor.

În soluții acide, eficiența inhibitoare maximă a fost observată pentru următoarele concentrații de aminoacizi: 10 mM Cys, 1 M Ala și 10 mM PhAla. Calcularea eficienței inhibitoare din valorile parametrilor rezultati din impedanțe dau același rezultat ca și calculele făcute pe baza parametrilor obținuți din curbele de polarizare.

Procesul de inhibare se bazează pe adsorbția moleculelor de aminoacid pe siturile active de pe suprafața metalului prin intermediul atomilor de azot, oxigen și sulf, care formează o barieră la suprafața electrodului.

Tabelul 6.4. Valorile parametrilor calculați prin regresia ne liniară a parametrilor obținuți din datele de impedanță folosind circuitul echivalent din Figura 6.5.

Conc (mM)	R_e ($k\Omega \text{ cm}^2$)	R_f ($k\Omega \text{ cm}^2$)	C_f ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	R_t ($k\Omega \text{ cm}^2$)	C_d ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	R_F ($k\Omega \text{ cm}^2$)	C_F (mF/cm^2)	R_p^* ($k\Omega \text{ cm}^2$)	IE (%)
0	0.15	0.08	49.72	0.22	520.59	1.33	276.80	1.63	-
Cys									
0.1	0.26	0.29	69.71	0.56	389.26	3.68	192.72	4.53	64.01
1	0.16	1.65	1.74	6.55	343.38	15.14	1.37	23.34	93.01
5	0.18	1.70	1.64	9.12	306.24	26.58	0.09	37.40	95.64
10	0.18	1.79	1.42	17.01	219.12	34.09	0.07	52.89	96.92
50	0.24	0.14	9.94	11.15	16.30	5.65	3.58	16.94	90.38

Ala									
0.1	0.19	0.09	41.60	0.32	513.19	1.32	160.83	1.73	5.78
1	0.18	0.10	35.89	0.45	443.35	1.70	244.49	2.25	27.56
10	0.21	0.30	35.83	0.77	309.47	2.77	123.46	3.84	57.55
500	0.26	0.38	7.68	2.72	29.41	1.78	62.45	4.88	66.60
1000	0.33	0.41	10.55	4.81	17.95	2.96	0.27	8.18	80.07
PhAla									
1	0.19	0.13	59.54	0.26	103.23	1.72	559.50	2.11	22.75
10	0.17	0.20	54.67	0.54	346.25	2.69	80.46	3.43	52.48

$$*R_p = R_j + R_i + R_F$$

6.1.1.6. Aminoacizii ca si inhibitori de coroziune pentru bronz: concluzii

Dintr-o serie de sapte aminoacizi testati la concentratia de 1mM, cel mai bun s-a dovedit a fi cisteina in mediu bazic la pH 8.

Prin testarea cisteinei, alaninei si fenilalaninei la pH 3 si concentratii de la 10^{-2} mM la 1000 mM am constatat ca protectia anticoroziva a aminoacizilor este scazuta la concentratii mici. Protectia maxima a fost inregistrata pentru 10 mM Cys, 1 M Ala si 10 mM PhAla. In cazul Cys, o crestere a concentratiei de la 10 mM la 50 mM a dus la o scadere a capacitatii de protectie.

Fiecare aminoacid inhiba mai bine procesul catodic datorita faptului ca in mediu acid aminoacizii se protoneaza la gruparea amino si actioneaza ca si inhibitor catodic.

Comparand spectrele de impedanta obtinute la diversi timpi de imersie in prezenta concentratiilor optime de Cys, se observa ca impedantele cresc cu cresterea timpului de imersie (maximum 20 ore) si apoi scad cu marirea intervalului de timp, pana la 60 de ore, cand valorile vor ramane constante.

La pH 8 cisteina inhiba coroziunea bronzului la concentratii de 0.1 si 0.01mM dar nu inhiba la concentratii mai mari, asa cum a facut la pH 3.

Intr-un mediu acid mai complex, la pH 4, cisteina inhiba corozia bronzului, concentratia optima fiind de 10^{-3} mM.

Dupa cum se observa, pH-ul solutiei influenteaza mult protectia oferita de inhibitor. In cazul cisteinei la pH 3, eficienta inhibitoare maxima apare la 10 mM si la pH 8 la 0.01mM. Eficienta inhibitoare a cisteinei cu o concentratie de 1mM la pH 3 este mai mare decat cea a cisteinei cu o concentratie de 0.01 mM la pH 8 (93.01% vs. 69.53%).

6.1.2 Tiadiazolii

6.1.2.2. Selectia tiadiazolilor

Acest capitol e dedicat studiului a sase tiadiazoli folositi ca si inhibitori pentru corozia bronzului (MAT, MMeT, AcAMT, PhAMT, DAT si AT). Acesti tiadiazoli au fost testati la concentratia de 1mM in solutia de electrolit la pH 8.

MAT si MMeT s-au dovedit a fi cei mai eficienti inhibitori din seria testata.

6.1.2.3. Influenta concentratiei de inhibitor

A. Influenta concentratiei tiadiazolilor MAT and MMeT asupra coroziei bronzului in solutia de electrolit de pH 8

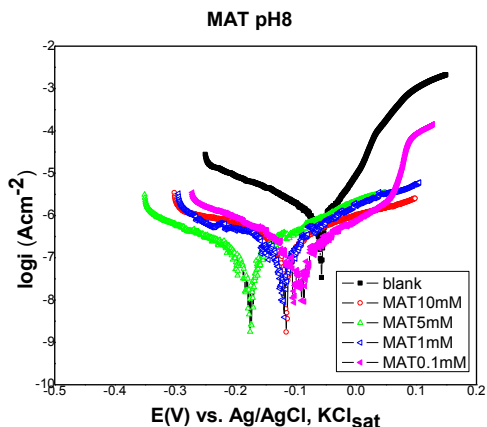


Figura 6.18: Curbe de polarizare pentru bronz in Solutia de 0.02 M NaCl + 0.125 M Na₂SO₄ la pH 8, cu si fara MAT ca si inhibitor.

Tabelul 6.13: Parametrii cinetici pentru bronz in solutia de 0.02 M NaCl + 0.125 M Na₂SO₄ la pH 8, cu si fara MAT ca si inhibitor.

MAT Conc. (mM)	R _p (Ωcm ²)	E _{corr} (V vs. Ag/AgCl/KCl _{sat})	j _{corr} (μA/cm ²)	b _c (mV)	b _a (mV)	IE (%)
0	14770	- 0.057	0.906	136.15	62.371	-
0.1	109325	- 0.092	0.126	127.45	112.14	86.48
1	44470	-0.126	0.218	206.32	164.61	66.78
5	130519	-0.198	0.124	180.23	155.20	88.68
10	56040	-0.111	0.281	232.26	183.77	73.64

Tabelul 6.14: Parametrii cinetici pentru bronz in solutia de 0.02 M NaCl + 0.125 M Na₂SO₄ la pH 8, cu si fara MMeT ca si inhibitor

MMeT Conc. (mM)	R _p (Ωcm ²)	R ² /N	j _{corr} (μA/cm ²)	E _{corr} (V vs. Ag/AgCl/KCl _{sat})	IE (%)
0	14770	0.993/44	1.001	-0.050	-
0.1	2408	0.997/45	1.250	-0.06	-
1	34930	0.948/38	0.125	-0.09	57.77
5	47068	0.937/62	0.063	-0.025	68.61
10	92250	0.982/48	0.039	0.001	83.98

Puternicul efect inhibitor al MAT comparativ cu MMeT poate fi explicat prin participarea celor doi electroni liberi ai gruparii amino din MAT la conjugare cu nucleul tiadiazolic ceea ce duce la o mai mica participare a atomilor de sulf, facandu-i astfel mai apti sa interactioneze cu suprafata metalului.

In cazul MMeT, lipsa efectului mezomer (+E) reduce abilitatea acestui compus de a se lega de metal si duce la scaderea efectului protector.

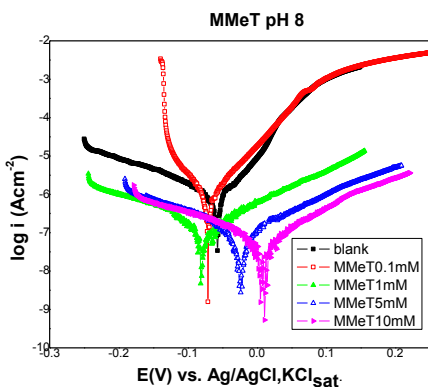


Figure 6.19: Curbe de polarizare pentru bronz in solutie de 0.02 M NaCl + 0.125 M Na₂SO₄ la pH 8, cu si fara MMeT ca inhibitor.

6.1.2.5. Tiadiazolii ca si inhibitori de coroziune pentru bronz: concluzii

Tiadiazolii, datorita compozitiei chimice si structurii lor au capacitatea de a inhiba coroziunea bronzului in diverse medii corozive, la diverse valori de pH, de la acid la bazic. Aceste molecule se adsorb pe suprafata metalului prin intermediul perechilor de electroni neparticipanti ai azotului si sulfurii, formand un film protector la suprafata metalului.

Efectul tiadiazolilor este mai pronuntat la pH-uri acide. Posibilul echilibru de protonare al tiadiazolilor care are loc in medii acide este prezentat in figura 6.28 si este particularizat pentru MMeT. [44]

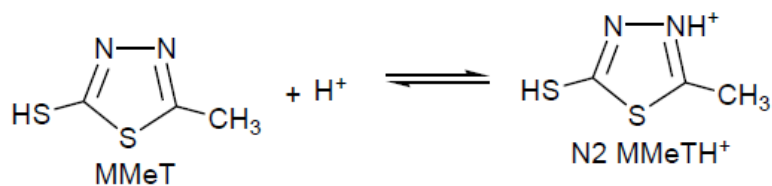


Figura 6.28.: Echilibru de protonare pentru MMeT [44].

Din măsurătorile potențialului de circuit deschis și EIS putem trage concluzia că atât MAT cât și MMeT inhibă coroziunea bronzului în mediu alcalin. Concentrația optimă pentru MAT este de 5 mM și pentru MMeT este de 10 mM.

Efectul inhibitor al soluției de MAT 5 mM la pH 8 asupra electrodului de bronz crește cu creșterea timpului de imersiune și se stabilizează după 15 ore.

DAT și AT au un efect inhibitor mai redus comparativ cu ceilalți tiadiazoli. Lipsa substituenților cu afinitate pentru electroni din molecula lor, precum și masele moleculare mai scăzute, pot reprezenta două motive care explică comportarea acestor tiadiazoli.

6.1.3. Surfactanții

Surfactanții sunt molecule compuse dintr-un cap polar hidrofil atașat de o grupare nepolară hidrofobă, numită coadă. [45].

Motivul alegerii SDS și CTAB ca și inhibitori pentru studiul nostru a fost existența în literatură a unor informații contradictorii despre eficiența lor ca și inhibitori pentru cupru în soluții acide. Un alt motiv a fost faptul că aceste substanțe sunt ușor de găsit pe piață și la costuri reduse. CTAB este o sare cuaternară de amoniu cu un lanț lung de hidrocarbura, ale cărui serii omologe au fost studiate intens ca și inhibitori împotriva coroziunii acide a fierului și oțelului [46]. SDS a fost studiat ca și inhibitor de coroziune nu doar pentru cupru dar și pentru Al pur și cele două aliaje ale acestuia cu cupru [47]. Toate aceste studii au fost favorabile în recomandarea acestor doi surfactanți ca și buni inhibitori de coroziune în general.

6.1.3.2. Influența concentrației de inhibitor

A. Bromura de cetil trimetilamoniu (CTAB)

Bromura de cetil trimetilamoniu (CTAB) a fost testată ca și inhibitor de coroziune pentru bronz la concentrații mergând de la 10^{-3} mM la 10 mM într-o soluție de electrolit imitând ploaia acidă, la pH 4. Electrolitul a fost preparat din $31.85 \text{ mgL}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 46.2 \text{ mgL}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 31.95 \text{ mgL}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 15.75 \text{ mgL}^{-1} \text{ HNO}_3 + 21.25 \text{ mgL}^{-1} \text{ NaNO}_3 + 84.85 \text{ mgL}^{-1} \text{ NaCl}$.

Potentialul de coroziune la circuit deschis

E_{oc} a fost masurat dupa ce electrodul de bronz a fost imersat timp de o ora in solutia coroziva continand diverse concentratii de CTAB. Rezultatele sunt prezentate in Tabelul 6.22 si Figura 6.29.

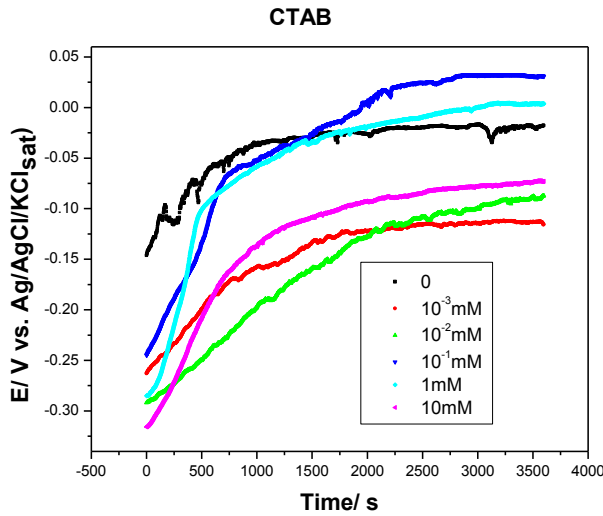


Figura 6.29: Curbe OCP pentru bronz in solutii de CTAB la diverse concentratii.

Tabelul 6.22: Valorile E_{oc} pentru bronz in solutii de CTAB

No.	CTAB Conc. (mM)	E_{oc} (V vs. Ag/AgCl/KCl _{sat})
1.	0	-0.018
2.	10^{-3}	-0.116
3.	10^{-2}	-0.087
4.	10^{-1}	0.031
5.	1	0.004
6.	10	-0.073

Modificarea valorilor E_{oc} la adaugarea inhibitorului comparativ cu solutia neinhibata se explica prin fenomenul de adsorbție al surfactantului pe suprafata bronzului in virtutea existentei caracterului hidrofob al lantului de hidrocarbura. Rezultatele sugereaza ca CTAB actioneaza ca un inhibitor mixt.

Spectroscopia de impedanta electrochimica

Spectrele de impedanta pentru CTAB sunt prezentate in Figura 6.30

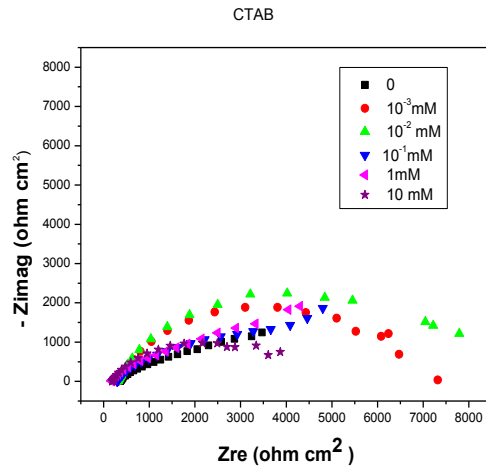


Figura 6.30: Diagrame Nyquist pentru bronz in solutie de CTAB la concentratii variate.

Din datele experimentale putem conchide ca CTAB inhiba coroziunea bronzului la toate concentratiil testate in solutie acida si concentratia optima a fost de 10⁻² mM.

Dodecil sulfatul de sodiu (SDS)

Dodecil sulfatul de sodiu (SDS) a fost testat ca si inhibitor de coroziune pentru bronz la concentratii mergand de la 1000 la 4000 ppm in acelasi electrolit simuland ploaia acida la pH 4. Tabelul 6.23 prezinta valorile potentialului de coroziune in circuit deschis pentru diverse concentratii de SDS.

Tabelul 6.23: Valorile E_{oc} pentru bronz in solutii de SDS.

No.	SDS Conc. (ppm)	E_{oc} (V vs. Ag/AgCl/KCl _{sat})
1.	0	-0.018
2.	1000	-0.013
3.	1500	0.021
4.	2000	0.008
5.	2500	0.005
6.	3000	-0.019
7.	4000	-0.003

Valorile OCP nu se modifica drastic in prezenta SDS si stabilizarea potentialului s-a facut rapid dupa imersia electrodului in electrolit. Se observa o modificare spre valori mai pozitive ale potentialului prin adaugarea SDS, ceea ce sugereaza o scadere a intensitatii reactiei anodice, de dizolvare a cuprului, datorita formarii unui film de surfactant anionic pe suprafata incarcata pozitiv a bronzului.

Spectroscopia de Impedanta Electrochimica

Spectrele de impedanta obtinute pentru bronz imersat in solutii de electrolit cu SDS ca si inhibitor sunt prezentate sub forma diagramelor Nyquist in figura 6.32.

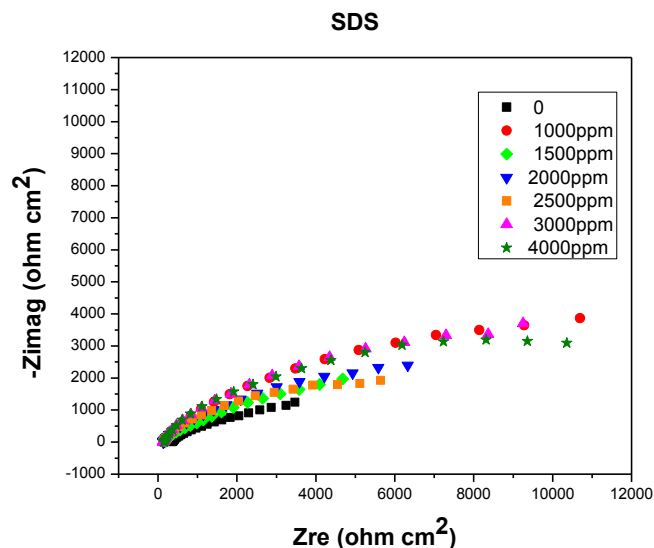


Figura 6.32.: Diagrame Nyquist pentru bronz in solutii SDS la diverse concentratii.

Din datele de impedanta si OCP putem conchide ca SDS are proprietati inhibitoare la toate concentratiile datorita formarii miceliilor. Concentratia critica micelara (CMC) este un factor important care determina eficienta surfactantilor ca inhibitori de coroziune. Sub aceasta concentratie moleculele individuale de surfactant (monomeri) se adsorb pe suprafata, reducand tensiunea superficiala. La concentratii mai mari decat CMC suprafata va fi acoperita de mai multe straturi de monomer si formeaza un strat protector la suprafata metalului. Ca si o consecinta, tensiunea superficiala si densitatea de curent nu sunt alterate semnificativ deasupra CMC. Deci un inhibitor bun din clasa surfactantilor va agrega sau va fi adsorbit la concentratii scazute. [38].

Concentratia critica micelara pentru SDS in apa pura la 25 °C este 8.2 mM [39], dar aceasta valoare se poate modifica in solutia de electrolit. Din aceasta cauza cresterea concnetratiei de SDS peste o anumita valoare nu va imbunatati capacitatea inhibitoare a surfactantilor.

Curbe de polarizare

Curba de polarizare pentru SDS la concentratia cea mai scazuta dintre cele testate (1000 ppm) este prezentata in figura 6.33 si parametri cinetici sunt prezentati in tabelul 6.24.

Forma curbelor de polarizare s-a schimbat in prezenta SDS, in mod special pe ramura anodica, sugerand ca SDS inhiba reactia anodica, adica dizolvarea metalului. Adsorbția inhibitorului pe suprafața se face conform izotermei Langmuir. [38].

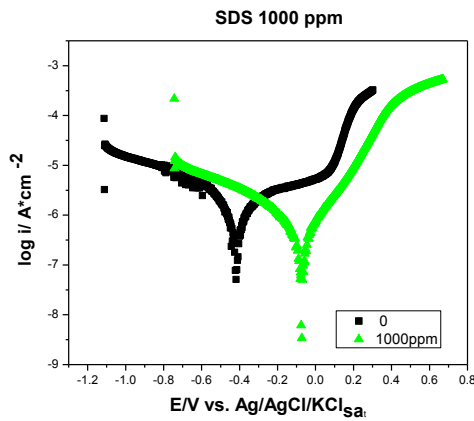


Figura 6.33: Curbe de polarizare pentru bronz in absenta si in prezenta SDS 1000 ppm.

Tabel 6.24: Parametrii cinetici pentru bronz in prezenta solutiei de SDS 1000 ppm

Conc. SDS (ppm)	R^2/N	E_{corr} (mV vs. Ag/AgCl/KCl sat)	j_{corr} ($\mu A/cm^2$)	IE %
0	0.998/19	-101.780	3.722	-
1000	0.992/65	-81.34	0.0562	98.49

Rezultatele din curbele de polarizare sunt sustinute de datele de impedanta si confirma efectul inhibitor al SDS 1000 ppm. Acest efect se datoreaza adsorbției rapide a SDS pe suprafața bronzului. (Figura 6.34).

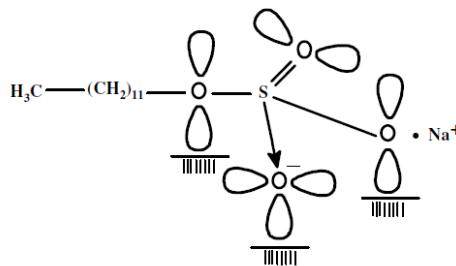


Figura 6.34: Reprezentarea schematica a modelului de adsorbție a SDS pe suprafața metalica [38].

6.1.3.3. Surfactantii ca si inhibitori de coroziune pentru bronz: concluzii

Ambii surfactanti studiati, unul cationic, Bromura de Cetil Trimetil Amoniu (CTAB) si celalalt anionic, Dodecil Sulfatul de Sodiu (SDS) prezinta efecte inhibitoare asupra coroziunii bronzului. Efectul inhibitor este atribuit adsorbției pe suprafata bronzului a moleculelor de surfactant. Viteza de adsorbție este rapida si metalul este protejat imediat de mediul inconjurator.

SDS are proprietati inhibitoare mai bune decat CTAB in solutie acida.

Acest rezultat coincide cu rezultatele prezentate de *Lalitha et al.* [39], care a identificat SDS ca un inhibitor mai bun decat CTAB in solutii acide.

Concentratia optima gasita pentru CTAB a fost de 10^{-2} mM iar pentru SDS de 1000 ppm.

6.1.4. Antibiotice

In acest studiu ne-am concentrate atentia asupra efectului a sase antibiotice (amoxicilina, ciprofloxacina, streptomina, doxiciclina, tetraciclina si cefadroxil) apartinand a patru clase de medicamente folosite clinic, ca inhibitori de coroziune pentru bronz. Aceste antibiotice au fost studiate in prealabil ca inhibitori pentru coroziunea aluminiului, a aliajelor de cobalt- crom, a otelului inoxidabil si slab aliat, in diferite medii [48], dar nu si pentru bronz.

6.1.4.2. Influenta concentratiei de inhibitor

a) Teste de coroziune la pH 4

Curbe de polarizare

Asa cum se poate vedea din Tabelul 6.26, potentialele de coroziune se deplaseaza spre valori mai negative in prezenta antibioticelor. Aceste variatii ale potentialului de coroziune se datoreaza unei competitii intre reactiile anodice si catodice la suprafata metalului.

In prezenta inhibitorilor valoarea densitatii de current de coroziune (Tabelul 6.26 scade comparativ cu valoarea pentru bronz neinhibat, rezultand ca acesti compusi inhiba coroziunea si formeaza un strat protector pe suprafata metalica. Eficientele inhibitoare care corespund concentratiilor optime de inhibitor, calculate cu ecuatia 6.4 nu sunt spectaculoase si se situeaza in jurul valorii de 50%.

Spectroscopia de impedanta electrochimica

Spectrele de impedanta inregistrate in prezenta antibioticelor ca inhibitori pentru bronz sunt prezentate in figura 6.36 ca si diagrame Nyquist.

Din Figura 6.36 se poate observa caracterul semicircular usor aplatizat al buclor capacitive in tot domeniul de frecvente. Desi nu se vede foarte clar din Figura 6.37, diagramele de impedanta inregistrate pentru solutie blank se pot reprezenta printr-un circuit echivalent cu doua constante de timp. Circuitul echivalent in Figura 6.37 (a) a fost adoptat pentru efectuarea unei regresii neliniare cu metoda Simplex. Cele doua circuite R-C in paralel se datoreaza urmatoarelor contributii:[23]: elementele de frecventa inalta sunt datorate capacitatii statului dublu electric (C_d) datorata formarii unui strat subtire (oxid) la suprafata metalului si care este cuplata cu rezistenta de transfer de sarcina (R_s). Elementele de frecvente joase ($R_F - C_F$) se datoreaza proceselor redox care au loc la suprafata electrodului si care probabil implica straturi de produse de coroziune acumulate la suprafata. R_e reprezinta rezistenta electrolitului; iar n_d , n_f , si n_F sunt coeficienti reprezentand gradul de aplatizare a buclor capacitive ale diagramelor Nyquist.

In prezenta inhibitorilor circuitul echivalent obtinut prezinta trei elemente in paralel (Figura 6.37.b).

Comparativ cu circuitul electric propus pentru solutia fara inhibitor, acest nou circuit prezinta un cuplu additional $R_f - C_f$ care este atribuit caracterului dielectric al produsilor de coroziune (C_f, n_f) datorita formarii unui film subtire la suprafata metalului (oxid sau oxid cu inhibitor adsorbit) si care este accentuat de prezenta antibioticelor si de conductia ionica prin porii filmului (R_f).

Tabel 6.26: Parametrii cinetici pentru bronz in prezenta si in absenta antibioticelor ca inhibitori

Concentratie (ppm)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	R^2/N	E_{corr} (V vs. Ag/AgCl/KCl _{sat})	j_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	b_c (mV)	b_a (mV)	IE %
Blank	26055	0.998/19	-0.101	3.722	242.18	299.80	-
Doxiciclina							
100	24203	0.985/39	0.069	1.530	189.09	67.43	-
200	57665	0.920/45	-0.076	0.914	132.83	86.65	54.8
300	35034	0.943/48	-0.085	1.277	165.55	75.81	25.6
400	29370	0.994/50	-0.131	2.420	147.40	144.22	11.2
Tetraciclina							
200	34330	0.985/67	-0.153	3.596	225.38	347.41	25.2
300	36805	0.997/53	-0.111	1.360	149.05	206.23	29.2
400	26584	0.978/36	-0.118	1.656	140.03	132.79	1.92
500	36788	0.980/67	-0.121	2.75	114.59	152.07	26.6
Ciprofloxacina							
200	15010	0.981/56	-0.014	2.428	135.41	76.020	-
400	36363	0.993/43	-0.021	4.469	236.86	114.85	28.3
600	39108	0.998/46	-0.073	1.732	209.16	95.07	33.3
2000	54645	0.957/48	-0.132	0.957	202.61	114.72	52.3
3000	21146	0.991/45	-0.200	2.550	188.49	204.40	-
Streptomicina							
50	29949	0.970/44	-0.094	2.956	193.65	212.53	12.1
100	35365	0.952/46	-0.101	3.337	233.81	251.72	26.2
200	55288	0.900/54	0.018	0.937	172.72	54.89	52.8
300	39328	0.98/47	0.009	1.081	197.69	64.576	33.9
400	33980	0.968/48	-0.011	1.906	382.47	83.42	23.3
Amoxicilina							
200	22274	0.995/58	0.023	1.418	152.58	51.79	-
400	29605	0.991/53	-0.006	1.003	255.696	97.620	11.4
600	28946	0.992/58	0.017	1.641	146.01	53.59	9.98
800	52110	0.986/64	0.014	1.030	178.52	45.33	50.0
1000	31839	0.981/67	-0.022	2.160	311.46	54.18	18.1
Cefadroxil							
200	35159	0.998/74	-0.018	2.805	157.59	124.73	25.8
400	9135	0.799/14	0.012	4.978	214.69	80.65	-
800	51114	0.935/30	-0.036	0.969	129.78	79.75	51.32

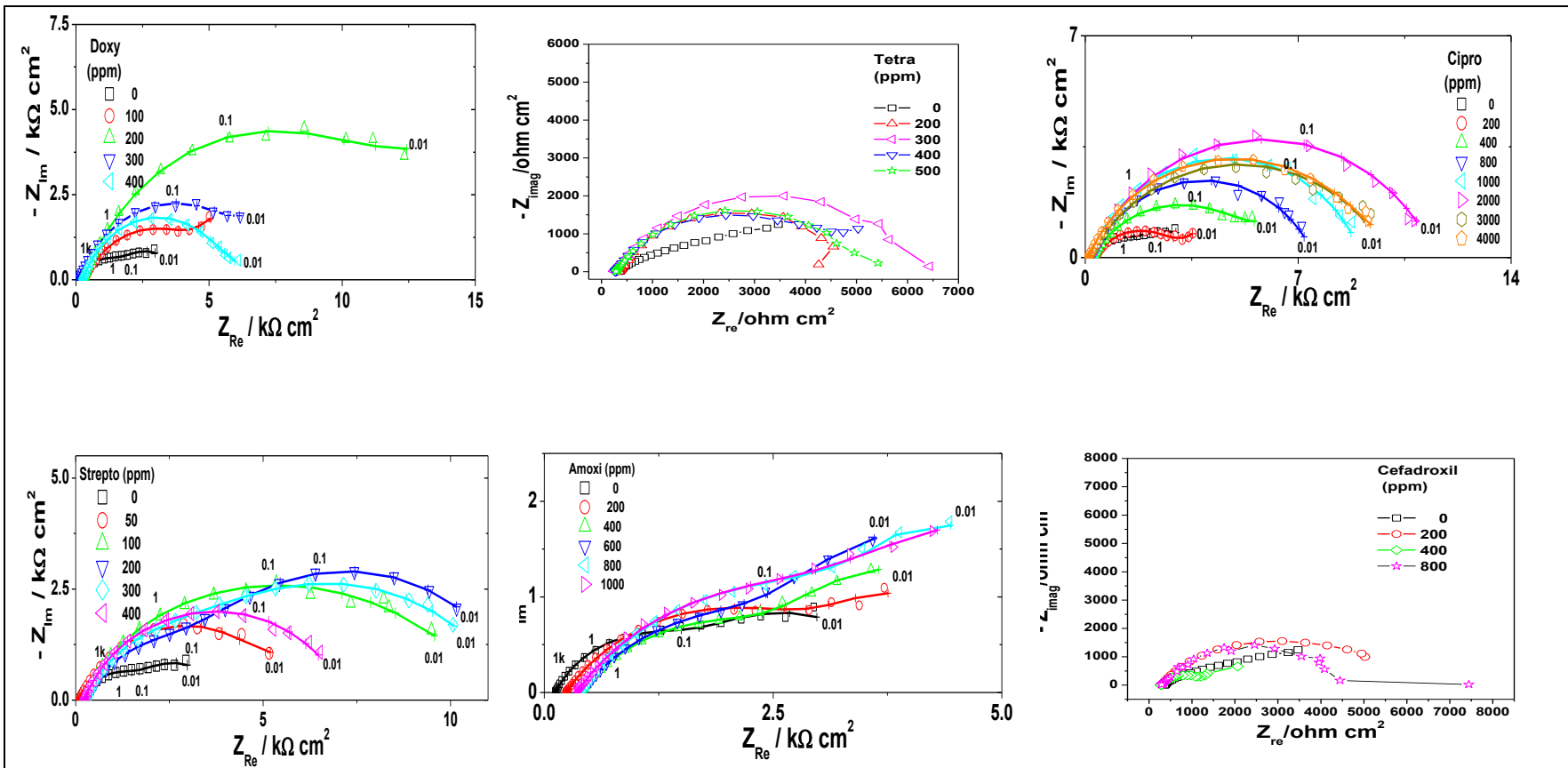
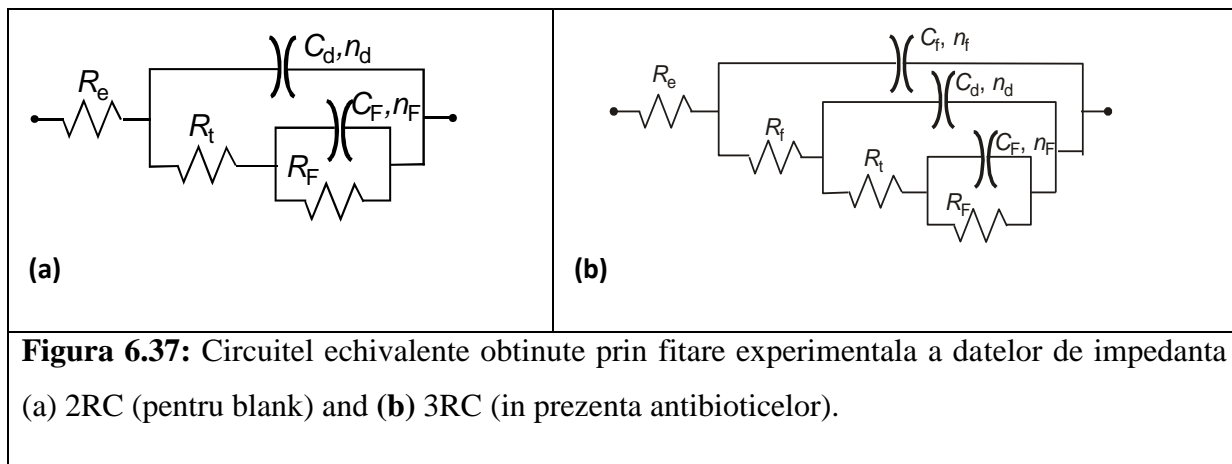


Figura 6.36: Evolutia EIS pentru electrodul de bronz in solutia coroziva la pH 4 in absenta si in prezenta antibioticelor ca si inhibitori. Simbolul (—+—) corespunde datelor fitate. Frecventele sunt exprimate in Hz.

Pentru orice frecventa angulara ω (rad s^{-1}) bucele capacitive sunt calculate cu ecuatia 6.3 [15]:



Tabelul 6.27 prezintă parametrii cinetici obținuți prin fitarea datelor de impedanță cu circuite echivalente. Rezistența de polarizare, R_p calculată ca și suma rezistențelor $R_f + R_t + R_F$ este prezentată de asemenea în Tabelul 6.27.

Datele din Tabelul 6.28 arată că, în majoritatea cazurilor, independent de natura compusului în cauză, rezistența filmului pe suprafața R_f crește cu creșterea concentrației de inhibitor până la anumite valori, în timp ce valoarea lui C_f scade. Este posibil ca stratul de pe suprafața format în prezența antibioticelor să fie mai gros, deci mai protector, făcând dificilă conducția ionilor prin acesta. La concentrații mari de antibiotic valorile R_f tind să scadă cel mai probabil ca și o consecință a deteriorării a stratului adsorbit pe suprafața bronzului. Adăosul de antibiotic crește valoarea lui R_t așa cum am menționat anterior, iar concentrațiile optime pentru care s-au obținut valori maxime ale rezistenței de polarizare sunt după cum urmează: 200 ppm *Doxy*, 200 ppm *Strepto*, 2000 ppm *Cipro*, 300 ppm *Tetra*, 800 ppm *Cefadroxil*, și 800 ppm *Amoxi*.

În cele mai multe cazuri creșterea lui R_t este însoțită de o scădere a capacității stratului dublu C_d , explicată prin scăderea suprafeței de contact a bronzului cu electrolitul, datorită formării stratului protector, ori datorită conductivității scăzute a acestui strat.

Cu excepția lui *Amoxi*, valorile rezistenței faradaice, R_F cresc cu creșterea concentrației de antibiotic, în timp ce capacitatea faradaică scade, sugerând o bună protecție inhibitoare. În cazul lui *Amoxi*, independent de concentrație, valoarea lui C_F crește semnificativ, ceea ce

sugereaza absenta unei protectii impotriva proceselor redox care au loc la suprafata electrodului de bronz

Eficienta inhibitoare, IE , a fost calculata din valorile R_p , folosind ecuatia 6.4.

In conditiile experimentale mentionate, cele mai mari eficiente inhibitoare s-a obtinut in prezenta concentratiilor optime de *Doxiciclina* (200 ppm), *Streptomicina* (200 ppm), *Ciprofloxacina* (2000 ppm), *Cefadroxil* (800 ppm), *Amoxicilina* (800 ppm) si *Tetraciclina* (300 ppm), si au fost 54.8%, 52.8%, 52.3%, 51.3%, 50.0% si respectiv 29.2%. Ordinea eficientei de inhibare obtinuta din datele de impedanta coincide cu cea obtinut din curbele de polarizare si este dupa cum urmeaza: *Doxiciclina* > *Streptomicina* > *Ciprofloxacina* > *Cefadroxil* > *Amoxicilina* > *Tetraciclina*.

Calculule cuantice

Din punct de vedere structural, antibioticele investigate apartin unor clase de compusi diferiti si din aceasta cauza este greu de facut o corelatie intre structura si capacitatea inhibitoare a acestora. Din acest motiv este necesara folosirea unui parametru independent care explica proprietatile inhibitoare.

Pe baza experientei anterioare [49-50], energia corespunzatoare diferentei HOMO-LUMO (ΔE_{gap}) se prezinta ca un parametru utilizabil in aceasta situatie. Pe acest considerent au fost estimate urmatorii parametrii cuantici: E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE_{gap} si momentul de dipol folosind calculele teoretice pentru optimizarea geometriei fiecarui antibiotic (6-31G*B3LYP DFT).

Compusii organici cu cea mai mica diferenta intre energiile orbitalilor HOMO-LUMO pot fi implicati usor in reactii redox si din aceasta cauza ΔE_{gap} va fi considerat ca un criteriu in determinarea abilitatii inhibitoare a antibioticelor. (Figura 6.38).

Table 6.27: Parametrii calculati din spectrele de impedanta fitate cu circuitele echivalente Figure 6.37. pentru antibiotice ca inhibitori impotriva coroziunii bronzului

Antibiotice conc. (ppm)	R_e ($k\Omega cm^2$)	R_f ($k\Omega cm^2$)	C_f ($\mu F/cm^2$)	R_t ($k\Omega cm^2$)	C_d ($\mu F/cm^2$)	R_F ($k\Omega cm^2$)	C_F ($\mu F/cm^2$)	R_p ($k\Omega cm^2$)	IE (%)
0	0.36	-	-	1.35	74.9	4.83	3420	6.18	
<i>Amoxicilina</i>									
200	0.23	0.11	33.2	1.02	40.4	4.36	1264	5.49	-
400	0.39	0.12	13.6	2.38	34.1	4.67	1005	7.17	13.8
600	0.40	0.37	53.2	2.05	134.7	4.53	6330	6.95	11.1
800	0.38	0.44	33.5	3.31	45.9	4.92	6043	8.67	28.8
1000	0.35	0.43	52.9	2.48	64.3	5.03	7564	7.94	22.2
<i>Ciprofloxacin</i>									
200	0.34	0.12	18.7	1.82	56.5	4.50	300	6.44	4.0
400	0.26	0.13	15.6	2.80	50.0	5.06	125	7.99	22.6
800	0.23	0.14	14.8	3.07	39.7	5.24	119	8.45	26.8
1000	0.22	0.15	13.4	5.12	28.6	5.51	110	10.78	42.7
2000	0.26	0.26	12.1	7.61	25.2	6.37	10	14.24	56.6
3000	0.11	0.08	20.7	5.93	27.3	6.12	18	12.13	49.1
4000	0.10	0.18	27.0	5.70	30.4	5.74	3147	11.62	46.8
<i>Doxiciclina</i>									
100	0.32	0.34	44.7	5.79	60.4	5.02	2710	11.15	44.6
200	0.29	0.41	26.3	8.20	26.7	11.02	1580	19.63	68.5
300	0.10	0.13	43.7	6.50	46.8	6.01	2161	12.64	51.1
400	0.26	0.08	41.3	5.26	25.0	2.49	2009	7.83	21.1
<i>Streptomicina</i>									
50	0.11	0.39	18.6	2.1	34.9	5.66	207.9	8.15	24.2
100	0.26	0.62	15.7	4.2	31.0	6.55	240.8	11.37	45.6
200	0.30	0.67	0.9	5.9	12.5	8.39	205.0	14.96	58.7
300	0.28	0.45	1.0	3.6	18.5	7.89	263.7	11.94	48.2
400	0.241	0.09	1.4	2.6	20.4	4.45	143.8	7.14	13.4

$$*R_p = R_f + R_t + R_F$$

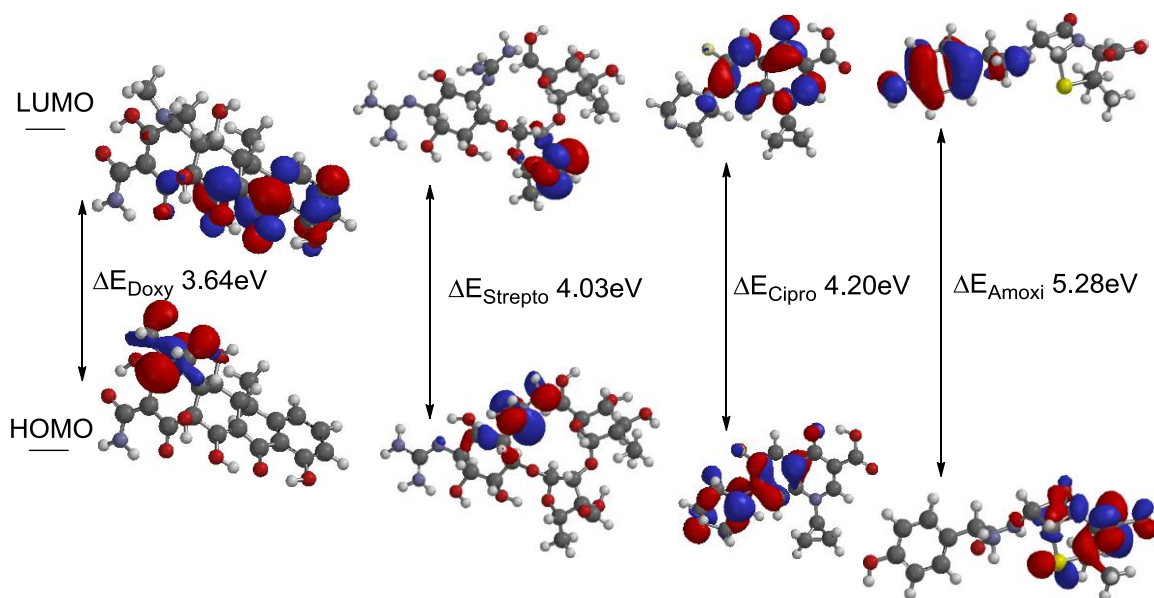


Figura 6.38: Imagini pentru orbitalii moleculari de frontiera pentru antibiotice si valorile ΔE_{gap}

Asa cum se observa din Tabelul 6.28, valorile absolute ale ΔE_{gap} calculate pentru compusii investigati cresc in ordinea: *Doxy* < *Strepto* < *Cipro* < *Amoxi*, ceea ce este in concordanta cu masuratorile de impedanta si cu datele din curbele de polarizare. (Tabelele 6.26 and 6.27).

Tabel 6.28: Parametrii cuantici pentru antibioticele investigate.

Antibiotic	E (au)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE_{gap} (eV)
<i>Doxy</i>	-1564.09	-5.86	-2.22	3.64
<i>Strepto</i>	-2109.57	-5.34	-1.31	4.03
<i>Cipro</i>	-1148.40	-5.89	-1.69	4.20
<i>Amoxi</i>	-1559.67	-5.87	-0.59	5.28

Din masuratorile electrochimice efectuate se vede ca toate antibioticele testate inhiba corozia bronzului. Eficienta inhibitoare nu este spectaculoasa, dar acesti compusi pot fi valorificati dupa perioada lor de expirare ca medicamente..

In conditiile experimentale mentionate (ploaie acida, pH 4), cel mai bun inhibitor a fost *Doxy*, urmat de *Strepto*, *Cipro*, *Cefadroxil*, *Amoxi* si *Tetra*.

b. Teste de coroziune la pH 7

Aceasta sectiune se axeaza pe studiul antibioticelor ca si inhibitori de coroziune pentru bronz intr-o solutie de electrolit la pH 7.

Potentialul de coroziune in circuit deschis

Masuratorile electrochimice s-au facut folosind un potentiostat marca PARSTAT 2273 (Princeton Applied Research, USA) controlat de un computer. Valorile potentialului la circuit deschis dupa ce electrodul a fost imersat in solutia coroziva timp de o ora, sunt prezentate in tabelul 6.29.

Valorile E_{oc} in prezenta antibioticelor sunt mai pozitive comparativ cu cele obtinute in absenta inhibitorilor, sugerand un proces si o rezistenta la coroziune marita. Cea mai pozitiva valoare a fost inregistrata pentru Streptomicina la 300 ppm.

Tabelul 6.29: Valorile E_{oc} pentru antibiotice la pH 7

Compusi	Concentratia (ppm)	E_{oc} (V vs. Ag/AgCl/KCl _{sat})
Blank	0	- 0.154
Ciprofloxacin	200	- 0.051
	400	-0.029
	600	- 0.096
	800	- 0.076
	1000	- 0.148
	2000	- 0.077
	3000	- 0.184
Doxiciclina	100	0.010
	200	- 0.140
	300	- 0.021
	400	0.024
Tetraciclina	200	- 0.115
	300	- 0.060
	400	- 0.238
Streptomicin	50	- 0.047
	100	- 0.114
	200	- 0.020
	300	0.004
	400	- 0.034

Curbe de polarizare si masuratori de impedante

Analiza curbelor de polarizare in domeniul de potential ± 20 mV vs. OCP au permis calcularea rezistentei de polarizare, R_p .

Valorile densitatii de current (j_{corr}), ale potentialului de coroziune (E_{corr}), precum si coeficientii Tafel anodic si catodic (b_a , b_c) au fost calculati din curbele de polarizare si sunt prezentate in Tabelul 6.30.

Din Tabelul 6.30 se poate vedea ca valoarea cea mai mare a R_p a fost obtinuta in prezenta Doxiciclinei la 200 ppm. Relatia de invers proportionalitate dintre j_{corr} si R_p este mentinuta pentru toate calculele facute pentru aceste antibiotice la pH 7, ceea ce sugereaza soliditatea masuratorilor parametrilor de coroziune din curbele de polarizare. Concentratiile optime de antibiotic la pH 7 au fost de 200 ppm pentru *Doxy*, 600 ppm pentru *Cipro*, 200 ppm pentru *Strepto* si *Tetra*.

Eficienta inhibitoare a fost calculata din valorile j_{corr} folosind ecuatia 6.2 si efectul inhibitor rezultat scade in urmatoarea ordine: *Doxy* > *Strepto* > *Cipro* > *Tetra*.

Cipro 400 ppm si *Tetra* 200 ppm, la pH 7 se pare ca nu inhiba coroziunea bronzului la acest pH.

Masuratorile de impedanta electrochimica au fost efectuate intr-un domeniu larg de frecvente, dupa stabilizarea electrodului de bronz timp de o ora la potentialul de circuit deschis.

In Figura 6.40 sunt prezentate diagramele NYQUIST inregistrate pentru electrodul de bronz in prezenta si absenta antibioticelor cercetate la pH 7.

Diagramele de impedante sunt caracterizate printr-o bucla capacitiva aplatizata pe tot domeniul de frecvente. O evaluare calitativa a spectrelor de impedanta a permis estimarea concentratiilor optime de antibiotic dupa cum urmeaza: 200 ppm pentru *Doxy*, 600 ppm pentru *Cipro*, 200 ppm pentru *Strepto* si *Tetra*.

Aceste rezultate se suprapun peste rezultatele obtinute din curbele de polarizare. Doxiciclina demonstreaza cea mai buna eficienta inhibitoare cu o valoare de 60.6%.

Tabelul 6.30: Parametrii cinetici pentru bronz in solutia de electrolit cu si fara antibiotice, la pH 7

Conc. (ppm)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	R^2/N	E_{corr} (Vvs.Ag/AgCl/KClsat)	j_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	b_c (mV)	b_a (mV)	IE %
Blank	44992	0.975/75	0.018	0.977	110.60	94.366	
Ciprofloxacina							
200	45094	0.998/75	-0.029	0.969	326.99	191.75	0.81
400	16891	0.974/36	-0.034	3.54	300.21	140.04	-
600	60099	0.970/57	-0.095	0.639	182.02	298.37	34.5
800	52376	0.984/54	-0.088	0.876	170.48	101.69	10.3
1000	45835	0.990/52	-0.207	0.967	152.64	152.86	0.80
2000	45060	0.998/74	-0.114	0.972	117.57	89.768	0.51
3000	53850	0.999/34	-0.184	0.758	179.36	147.44	22.4
Doxiciclina							
100	65947	0.991/66	0.021	0.629	113.48	88.737	35.6
200	96571	0.973/71	0.013	0.385	126.20	160.07	60.6
300	46254	0.990/73	-0.046	0.687	207.89	245.10	29.7
400	77101	0.998/71	0.029	0.522	120.20	122.77	46.5
Tetraciclina							
200	55643	0.922/18	-0.095	0.883	101.22	214.63	9.62
300	46863	0.987/56	-0.027	0.923	236.19	81.161	5.52
400	24473	0.991/72	-0.199	3.389	221.83	228.94	-
Streptomicina							
50	56478	0.973/46	-0.009	0.776	153.48	84.464	20.5
100	45103	0.962/40	-0.065	0.967	99.291	144.83	1.02
200	67796	0.996/70	-0.009	0.654	152.21	100.10	33.6
300	59451	0.999/73	0.002	0.723	171.88	89.855	25.9
400	48971	0.977/47	-0.096	0.889	141.48	152.103	9.01

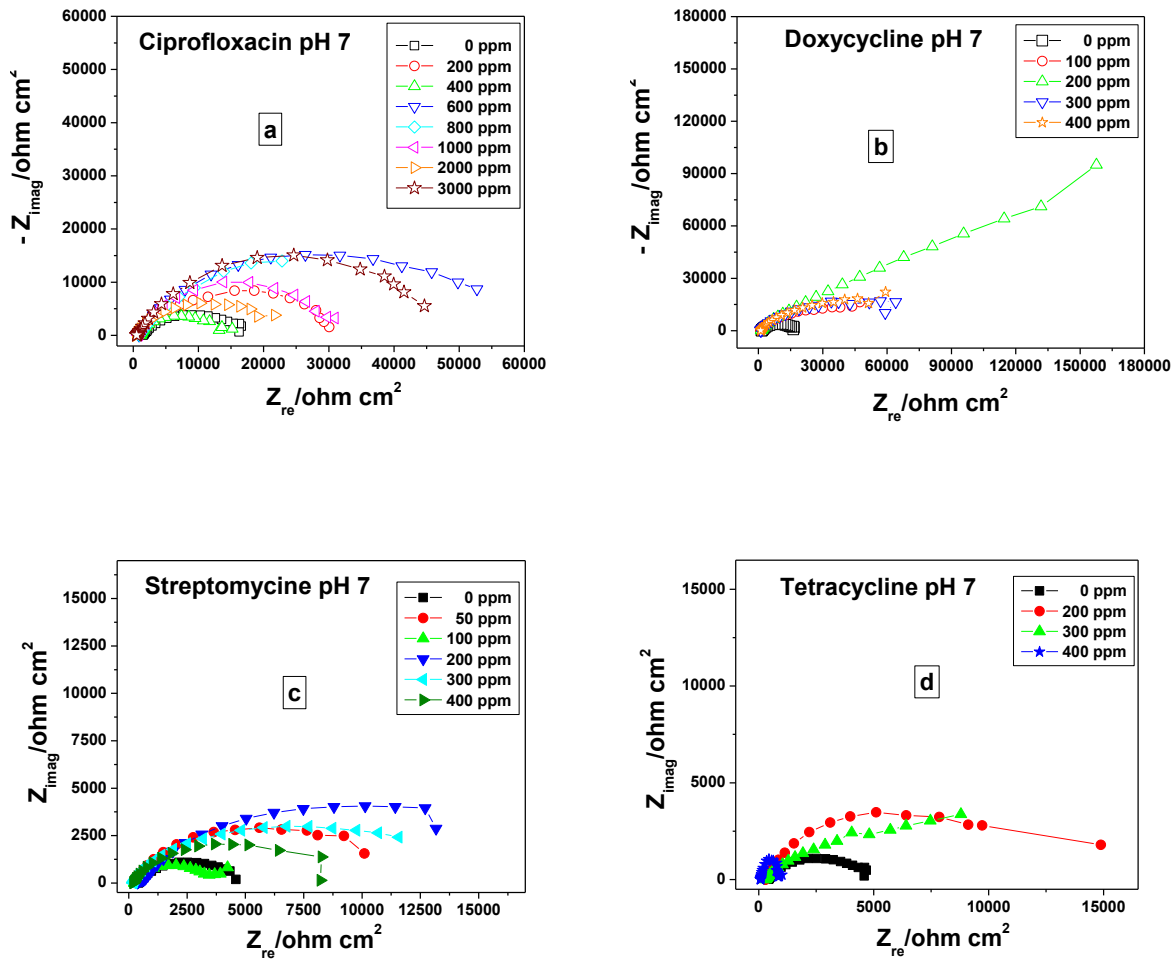


Figura 6.40: Evolutia curbelor de impedanta pentru electrodul de bronz in solutia coroziva la pH 7 in prezenta antibioticelor ca inhibitori.

c. Teste de corozieune la pH 9

Antibioticele studiate ca si inhibitori pentru corozieunea bronzului la pH 9 sunt ciprofloxacina, doxiciclina si streptomicina la diverse concentratii.

Potentialul de corozieune in circuit deschis

Potentialele de corozieune in circuit deschis au fost inregistrate dupa o ora de imersie a electrodului de bronz in solutia de electrolit cu sau fara inhibitor, si valorile obtinute sunt prezentate in Tabelul 6.31.

Tabelul 6.31: Valorile E_{oc} pentru antibioticele testate la pH 9.

Compusul	Concentratia (ppm)	E_{oc} (V vs. Ag/AgCl/KCl _{sat})
Blank	0	- 0.153
Ciprofloxacina	200	- 0.078
	400	- 0.135
	600	- 0.107
	800	- 0.090
	1000	- 0.106
	2000	- 0.165
	3000	- 0.272
	Doxiciclina	100
200		- 0.090
300		- 0.035
400		0.047
Streptomicina	50	- 0.021
	100	- 0.044
	200	- 0.069
	300	0.020
	400	- 0.038

Asa cum se vede din tabelul de mai sus, o deplasare a valorii potentialelor spre domeniul mai pozitiv comparativ cu potentialul pentru blank, sugereaza formarea unui film pe suprafata electrodului care franeaza reactia anodica in special, deci dizolvarea bronzului. Doar in cazul lui *Cipro*, se observa ca valorile lui E_{oc} pentru 2000 ppm si 3000 ppm sunt putin mai negative decat cele pentru bronz neinhibat.

Curbe de polarizare

Curbele de polarizare au fost inregistrate pentru *Cipro*, *Doxy* si *Strepto* la concentratii diverse la pH 9. Rezultatele sunt prezentate in Tabelul 6.32.

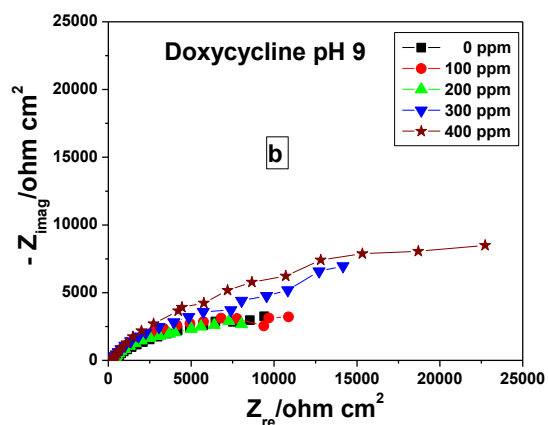
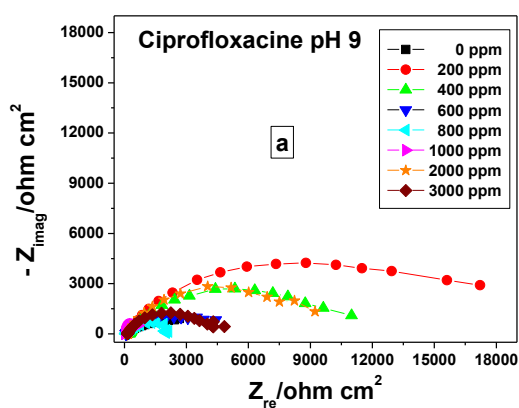
Tabelul 6.32: Parametrii cinetici pentru bronz in solutia de electrolit cu si fara antibiotice, la pH 9

Conc. (ppm)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	R^2/N	E_{corr} (V vs. Ag/AgCl/KCl _{sta})	j_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	b_c (mV)	b_a (mV)	IE %
Blank	49110	0.975/75	0.008	1.793	194.18	229.71	
Ciprofloxacin							
200	74876	0.996/67	-0.088	1.194	112.26	315.09	33.4
400	63335	0.951/74	-0.098	1.332	178.21	436.14	25.7
600	69041	0.987/74	-0.064	1.724	212.61	410.63	3.8
800	28540	0.984/74	-0.108	2.581	233.71	115.49	-
1000	55942	0.983/74	-0.095	1.733	129.89	216.11	3.6
2000	64178	0.991/68	-0.147	1.246	197.83	131.63	16.5
3000	50406	0.993/73	-0.245	1.698	176.06	360.64	5.3
Doxiciclina							
100	56081	0.968/69	-0.053	0.896	104.12	166.74	50.02
200	53717	0.943/59	-0.039	0.967	124.82	190.78	46.1
300	56517	0.974/63	-0.047	0.817	118.08	258.04	54.4
400	95996	0.962/50	0.094	0.319	158.79	101.71	82.1
Streptomicina							
50	101153	0.997/74	-0.019	1.028	187.48	257.55	51.4
100	75105	0.995/73	-0.038	1.146	185.09	247.02	36.0
200	279853	0.985/76	-0.051	0.315	114.82	81.160	82.4
300	71144	0.998/71	0.011	0.878	161.59	85.170	30.9
400	49386	0.997/70	-0.035	1.679	232.01	45.490	6.35

Spectroscopia de impedanta electrochimica

Masuratorile de impedanta electrochimica au fost efectuate intr-un domeniu larg de frecvente, dupa stabilizarea electrodului de bronz timp de o ora la potentialul de circuit deschis..

In Figura 6.42 sunt prezentate diagramele NYQUIST inregistrate pentru electrodul de bronz in prezenta si absenta antibioticelor cercetate la pH 9.



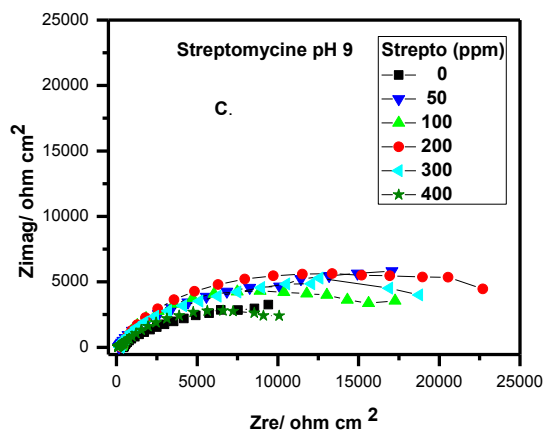


Figura 6.42: Evolutia curbelor de EIS pentru electrodul de bronz in solutia coroziva la pH 9 in prezenta antibioticelor ca si inhibitori.

Concentratiile optime ale antibioticelor la pH 9 sunt dupa cum urmeaza: 200 ppm pentru *Strepto*, 400 ppm pentru *Doxy* si 200 ppm pentru *Cipro*. Cu toate acestea, *Strepto*, *Doxy* si *Cipro* prezinta doar o protectie anticoroziva moderata asupra bronzului.

Eficienta inhibitoare variaza in urmatoarea ordine: *Strepto* (200 ppm) > *Doxy* (400 ppm) > *Cipro* (200 ppm) iar valorile eficientelor calculate cu ecuatia 6.2 sunt 82.4; 82.1% si respectiv 33.4%. Cea mai ridicata valoare a R_p a fost semnalata pentru Streptomicina la 200 ppm.

6.1.4.5. Antibioticele ca inhibitori de coroziune pentru bronz: concluzii

Antibioticele testate reprezinta o solutie ecologica de protectie a metalelor impotriva coroziunii. Afinitatea antibioticelor pentru suprafata metalului unde are loc un proces de adsorbție, le face o solutie atractiva pentru protectia bronzului. Chiar daca eficientele lor nu sunt spectaculoase (cea mai ridicata valoare este in jur de 50% la pH 4 si 80 % la pH 9), ele pot fi valorificate astfel si dupa termenul lor de expirare.

Efectul inhibitor al antibioticelor este dependent de timp. Cel mai bun inhibitor a fost *Doxy* (la pH 4 si 7), la concentratia optima (200 ppm), dupa 1 h imersie in solutia coroziva.

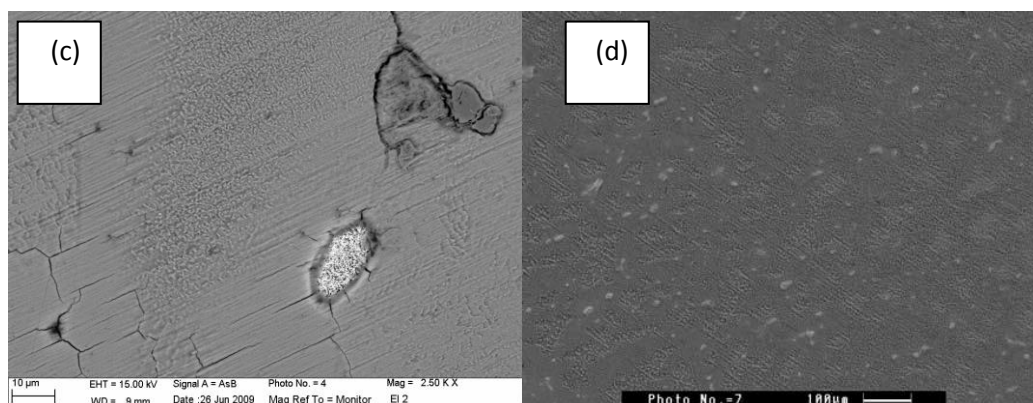
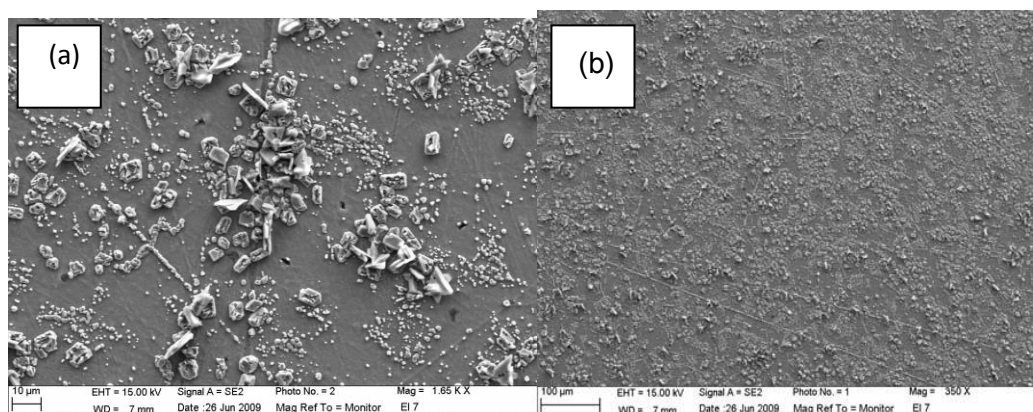
6.2. Caracterizarea morfologica a produsilor de coroziune

Pentru a putea investiga suprafata metalica si a determina daca aspectul sau s-a schimbat dupa imersia in solutia de electrolit, am supus suprafata metalului analizei SEM, in absenta si in prezenta antibioticelor, dupa 66 si respectiv 72 ore de imersie in doua solutii corozive.

6.2.1. Analiza SEM a suprafeței bronzului în prezența și în absența aminoacizilor.

Soluția corozivă folosită pe bronz a fost imitație de ploaie acidă, la pH 3, combinată cu diverse concentrații de aminoacizi.

Figurile 6.46 a și b prezintă morfologia suprafeței de bronz după 66 de ore de imersie în soluția corozivă în absența și în prezența aminoacizilor ca și inhibitori. Se observă că în absența inhibitorilor, suprafața bronzului este acoperită de un strat de produse de coroziune. Efectul inhibitor al concentrațiilor scăzute de PhAla (1mM) (Figurile 6.46 c și d) și Cys (0.1 mM) (Figura 6.46 g) reduce rugozitatea suprafeței de bronz. În schimb, în prezența concentrației optime de cisteina (10 mM), se observă dispariția aproape completă a produsilor de coroziune de pe suprafața metalului. (Figurile 6.46 e și f), confirmând capacitatea cisteinei de a inhiba coroziunea bronzului, ceea ce este în concordanță cu rezultatele electrochimice prezentate în secțiunea 6.1.1.3.



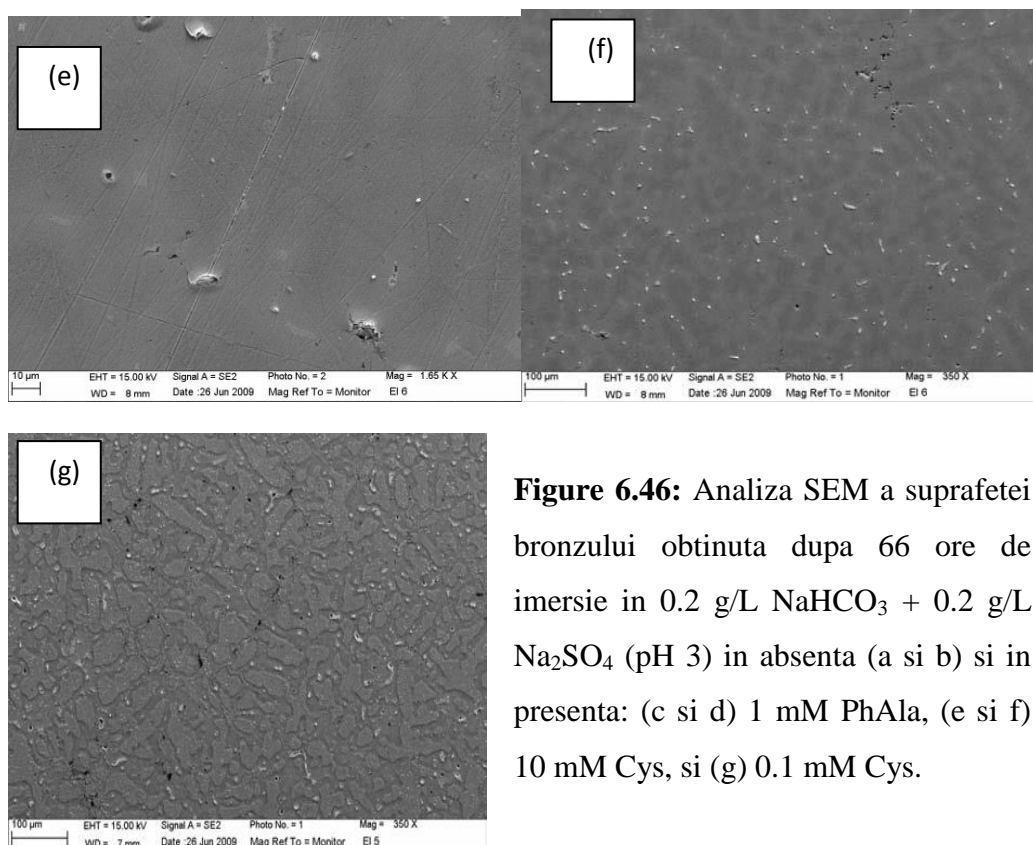


Figure 6.46: Analiza SEM a suprafeței bronzului obținută după 66 ore de imersie în 0.2 g/L NaHCO₃ + 0.2 g/L Na₂SO₄ (pH 3) în absența (a și b) și în prezența: (c și d) 1 mM PhAla, (e și f) 10 mM Cys, și (g) 0.1 mM Cys.

6.2.2. Analiza SEM a suprafeței bronzului în prezența și în absența antibioticelor

În cazul antibioticelor, soluția corozivă a fost preparată din 31.85 mgL⁻¹ H₂SO₄ + 46.2 mgL⁻¹ (NH₄)₂SO₄ + 31.95 mgL⁻¹ Na₂SO₄ + 15.75 mgL⁻¹ HNO₃ + 21.25 mgL⁻¹ NaNO₃ + 84.85 mgL⁻¹ NaCl la pH 4, și inhibitorii folosiți au fost *Doxy* și *Strepto*, la concentrația optimă de 200 ppm.

Figura 6.47 prezintă morfologia suprafeței de bronz după 72 de ore de imersie în soluția corozivă la pH 4, în absența și în prezența concentrațiilor optime de *Doxy* și *Strepto*.

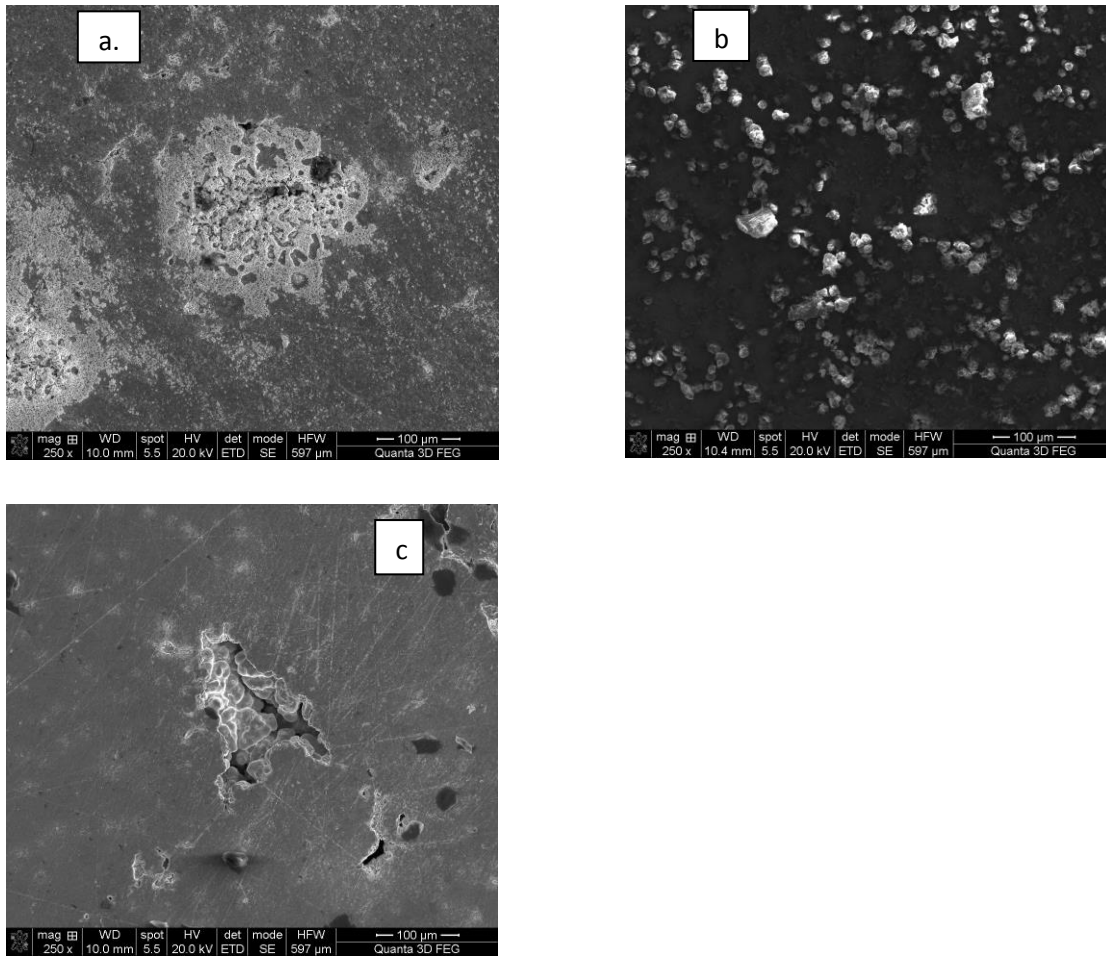


Figura 6.47: Analiza SEM a suprafeței bronzului obținută după 72 ore de imersie în soluția corozivă în absența (a) și în prezența a 200 ppm *Doxy* (b) și 200 ppm *Strepto* (c).

Din imaginile SEM obținute după 72 de ore de imersie a electrodului de bronz în soluția corozivă, s-a putut observa că suprafața bronzului a fost acoperită de un strat de produși de coroziune. Folosirea *Doxy* și *Strepto* la concentrații de 200 ppm duce la diminuarea formării produsilor de coroziune pe suprafață, comparativ cu metalul imersat în soluția fără inhibitor.

7. Concluzii

Acest studiu s-a concentrat pe gasirea unor compusi organici netoxici apartinand a patru clase de substante: aminoacizi, tiadiazoli, surfactanti si antibiotice, care pot fi folositi ca inhibitori pentru coroziunea bronzului. Aceste clase de substante au fost selectate pentru acest studiu pe baza structurii lor deoarece s-a demonstrat in literatura ca substantele organice care contin O, S si N au capacitatea de a inhiba coroziunea bronzului. O parte din acesti compusi au fost studiatii inainte ca si inhibitori de coroziune pentru diverse metale, dar nu pentru bronz, iar altii au fost folositi pentru prima data ca si inhibitori.

Acest studiu este complex deoarece implica studiul unor noi compusi din diverse clase de substante ca si inhibitori pentru coroziunea bronzului, la multiple valori ale concentratiei, la diverse valori de pH, de la acidica la bazica, in trei tipuri de electroliti cu compozitii chimice ce imita ploaia acida sau solul alcalin si la multipli timpi de imersie in mediul coroziv.

Aminoacizii

1. Dintre cei sapte aminoacizi testati, cea mai buna protectie impotriva coroziunii a fost observata pentru Cys, urmata de Ala si PhAla. Eficienta inhibitoare a aminoacizilor depinde de structura lor chimica si variaza in urmatoarea ordine: Cys > Ala > PhAla.
2. Concentratia optima de aminoacid depinde de compozitia mediului coroziv si de pH. In cazul cisteinei eficienta inhibitoare maxima la pH 3 a fost obtinuta pentru o concentratie de 10 mM si la pH 4 pentru o concentratie de 1mM folosind doua medii corozive cu compozitie diversa. La pH 8 concentratia optima de cisteina a fost de 0.01 mM. Cea mai mare eficienta inhibitoare a fost inregistrata pentru cisteina de 10 mM la pH 3 (96.92%)
3. Buna protectie anticoroziva pe care o confera cisteina bronzului este probabil o consecinta a adsorbției acesteia pe suprafata metalului ca si ligand bidentat prin gruparea amino si prin intermediul sulfurii.
4. Fiecare aminoacid prezinta o mai buna inhibare a proceselor catodice decat a celor anodice. Acest fapt se poate explica prin faptul ca aminoacizii devin protonati la gruparea amino si pot fi adsorbiti pe centri catodici ai bronzului, actionand ca inhibitori catodici. Adsorbția moleculelor de aminoacid pe suprafata activa a metalului se face prin intermediul atomilor de azot, prin a celor de oxigen dar si prin intermediul gruparii mercapto, formand un film protector la suprafata bronzului.

5. Eficienta inhibitoare a cisteinei creste cu cresterea timpului de imersie pana la 20 ore, apoi scade cu marirea timpului pana cand se stabilizeaza si dupa 60 de ore ramane aproape constanta.

Tiadiazolii

In acest studiu s-au cercetat ca inhibitori impotriva coroziunii bronzului sase tiadiazoli la diverse concentratii, solutii corozive si valori de pH. Cei sase tiadiazoli sunt: MAT, MMeT, AcAMT, PhAMT, DAT si AT. Ultimii doi tiadiazoli (AT si DAT) au fost testati pentru prima data ca inhibitori impotriva coroziunii bronzului.

1. Toti tiadiazolii studiatii prezinta proprietati inhibitoare impotriva coroziunii bronzului.
2. Intr-un mediu alcalin, concentratia optima pentru MAT este de 5 mM si pentru MMeT de 10mM. Eficienta inhibitoare a MAT 5mM a fost de 88.68% iar cea a MMeT 10mM a fost de 83.98%.
3. Efectul inhibitor al MAT la concentratia de 5mM la pH 8 asupra coroziunii electrodului din bronz creste odata cu cresterea timpului de imersie.
4. Efectul inhibitor al DAT este mai mare comparativ cu cel al AT datorita existentei in structura primului a unei grupari amino in plus care poate fi adsorbita pe suprafata metalului.
5. In ploaie acida simulata la pH 4, concentratia optima de AT a fost de 1 mM si efectul inhibitor scade cu cresterea concentratiei. Pentru DAT concentratia optima a fost de 10 mM iar la concentratii mai mari ca cele de 15 sau 20 mM s-a observat ca DAT nu inhiba procesul de coroziune a bronzului, ci il stimuleaza. La concentratii mai mici de 10 mM DAT prezinta proprietati de inhibare a coroziunii, dar cu rezultate mai scazute comparativ cu cele obtinute pentru concentratia optima de 10 mM.
6. La pH 7 cea mai buna eficienta impotriva coroziunii bronzului a fost observata pentru DAT la 10 mM si pentru AT la 0.1 mM. Toate celelalte concentratii testate pentru DAT si AT la pH 7 nu au demonstrat capacitate de inhibare a proceselor de coroziune, ci dimpotriva, au favorizat coroziunea bronzului.
7. Moleculele de tiadiazoli se adsorb pe suprafata metalului prin intermediul perechilor de electroni neparticipanti ai sulfurii si ai azotului.

Surfactantii

Literatura de specialitate ofera foarte putine informatii referitoare la folosirea surfactantilor SDA si CTAB ca si inhibitori de coroziune pentru cupru, iar rezultatele prezentate in diverse articole sunt contradictorii. Nu s-a gasit nici un fel de cercetare publicata referitoare la folosirea acestor doi surfactant ca inhibitori de coroziune pentru bronz. Ca urmare a testarii SDS si CTAB ca inhibitori de coroziune pe bronz putem conchide urmatoarele:

1. Efectul inhibitor al CTAB asupra coroziunii bronzului in solutie coroziva la pH 4 este modest.
2. SDS a demonstrat proprietati inhibitoare foarte ridicate in solutie acida, valorile lui j_{corr} scazand de 100 de ori comparativ cu blankul.
3. Concentratiile optime au fost de 10^{-2} mM pentru CTAB si 1000 ppm pentru SDS.
4. SDS se adsoarbe pe suprafata metalului incarcata pozitiv prin intermediul partii negative a lantului de hidrocarbura, formand astfel o bariera pe suprafata bronzului. In cazul CTAB ionii bromura se adsorb la interfata metal/ solutie si prin aceasta se mareste capacitatea de inhibare prin intermediul sarii de amoniu, printr-un efect sinergetic.

Antibiotice

Aceasta lucrare prezinta in premiera studiul antibioticelor ca inhibitori de coroziune pentru bronz.

1. Tote antibioticele studiate, apartinand unor categorii diferite de medicamente, au demonstrat proprietati de inhibare a coroziunii bronzului la trei valori de pH: 4, 7 si 9.
2. Concentratiile cu eficienta maxima ale antibioticelor au avut valori foarte mici, in jurul a 200 ppm, ceea ce, alaturi de netoxicitatea acestora, costul scazut, si usurinta cu care pot fi achizitionate, fac din aceste substante candidati ideali pentru calificativul de inhibitori impotriva coroziunii bronzului
3. La pH 4 si 7 Doxiciclina a fost cel mai eficient inhibitor din seria testata (200ppm), urmata de Streptomicina (200 ppm) si Ciprofloxacina (2000 ppm si respectiv 600ppm). La pH 9 Streptomicina a prezentat cea mai mare eficienta de inhibare a coroziunii (200 ppm) urmata de Doxiciclina (400 ppm), si Ciprofloxacina (200 ppm).
4. Cea mai mare eficienta inhibitoare a fost obtinuta pentru Streptomicina la pH 9 (82.4%)

5. Antibioticele cu mase moleculare mai mari Doxiciclina ($M= 952.86 \text{ g/mol}$) si Streptomicina ($M= 1457.14 \text{ g/mol}$) au avut cele mai bune proprietati de inhibare a coroziunii bronzului la toate valorile de pH, de la acid la alcalin. Adsorbția moleculelor pe suprafața metalului s-a făcut prin intermediul atomilor de azot si oxigen din structura antibioticelor.
6. Capacitatea de inhibare in timp variaza cu tipul de antibiotic si cu pH-ul. La pH 4 eficienta de inhibare a coroziunii demonstrata de antibiotice scade cu cresterea timpului de imersie, cu exceptia Tetracilinei pentru care s-a observat o crestere marita a capacitatii de inhibare la limita de 72 de ore. La pH 7 nu s-a observat nici o modificare a capacitatii de inhibare cu trecerea timpului pentru Doxiciclina si Streptomicina, iar pentru Tetraciclina si Ciprofloxacina s-a observat o crestere a capacitatii de inhibare in timp.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVA

- [1]. M. Metikos-Hukovic, R. Babic, I. Paic, *J. Appl. Electrochem.* 30 (2000) p:617-624.
- [2]. D.-Q. Zhang, L.-X. Gao, G.-D. Zhou, *J. Appl. Electrochem.*, 35 (2008) p:1081-1085;
- [3]. H. Otmacic, E. Stupnisek-Lisac, *Electrochim. Acta* 48 (2003) p: 985-991;
- [4]. H. Ma, S. Chen, L. Niu, S. Zhao, S. Li, D. Li, *J. Appl. Electrochem*, 32 (2002) p: 65-72;
- [5]. K. Es-Salah, M. Keddam, K. Rahmouni, A. Srhiri, H. Takenouti, *Electrochim. Acta* 49 (2004) p: 2771-2778;
- [6]. S.E. Issami, L. Bazzi, M. Hilali, R. Salghi, S. Kertit, *Ann. de Chim. Sci. des Mat.*, 27 (2002) p: 63-72;
- [7]. S. Varvara, L. M. Muresan, K. Rahmouni, H. Takenouti, *Corr. Sci.*, 50 (2008) p: 2596–2604.
- [10]. H. Hassairi, L. Bousselmi, E. Triki, G.M. Ingo, *Mater. and Corros.*, 58 (2007) p: 121-128;
- [8]. J.L. Guinon, J. Garcia-Anton, V. Perez-Herranz, *J. Appl. Electrochem.*, 30 (2000) p: 379-384;
- [9]. E. Stupnisek-Lisac, A. Gazivoda, M. Madzarac, *Electrochim. Acta* 47 (2002) p: 4189-4194;
- [10]. E. Stupnisek -Lisac, N. Galic, R. Gasparac, *Corr.* 56 (2000) p: 110;
- [11]. R.B. Faltermeier, *Scottish Soc. Conserv. Restor. J.* 9 (1998) p:12;
- [12] K.M. Ismail, *Electrochim. Acta* 52 (2007) p: 7811-7819;
- [13] G. Brunoro, A. Friganani, A. Colledan, C. Chiavari, *Corr. Sci.* 45 (2003) p: 2219-2231;
- [14] Y. Li, H. Fu, Y. Zhu, W. Wei, *J. of Mater. Sci.* 38 (2003) p: 407-411;
- [15]. L. Muresan, S. Varvara, E. Stupnišek-Lisac, H. Otmačić, K. Marušić, S. Horvat-Kurbegović, L. Robbiola, K. Rahmouni, H. Takenouti, *Electrochim. Acta* 52 (2007) p: 7770-7779;
- [16]. R. Tremont, C.R. Cabrera, *J. Appl. Electrochem.* 32 (2002) p:783.
- [17]. J.B. Matos, L.P. Pereira, S.M.L. Agostinho, O.E. Barcia, G.G.O. Cordeiro, E. D' Elia, *J. Electroanal. Chem.* 570 (2004) p:91-94.
- [18]. S.A. Abd El-Maksoud, *Electrochim. Acta* 49 (2004) p:4205.
- [19]. G. Quartarone, G. Moretti, T. Bellomi, G. Capobianco, A. Zingales, *Corros.* 54 (1998) p:606.

- [20]. K. Rahmouni, N. Hajjaji, M. Keddou, A. Srhiri, H. Takenouti, *Electrochim. Acta* 52 (2007) p:7519.
- [21]. E.-S.M. Sherif, R.M. Erasmus, J.D. Comins, *J. Coll. Int. Sci.* 306 (2007) p:96.
- [22]. A. Dafali, B. Hammouti, R. Touzani, S. Kertit, A. Ramdani, K. El Kacemi, *Anticorros.Meth. Mater.* 49 (2002) p:96.
- [23]. A. Dermaj, N. Hajjaji, S. Joiret, K. Rahmouni, A. Srhiri, H. Takenouti, V. Vivier, *Electrochim. Acta* 52 (2007) p:4654.
- [24]. C. Price, D. Hallam, G. Heath, D. Creagh, J. Aston, “An electrochemical study of waxes for bronze sculptures”, *Actes Conf. Int. Conserv. Metall. 1995*, Science Publisher (1997) p: 233–241.
- [25]. P. Letardi, A.M. Beccaria, M. Marabelli, G. D_Ercoli, “Applicazione delle misure di impedenza elettrochimica per la caratterizzazione dei rivestimenti applicati nel campo della conservazione dei bronzi artistici”, *AIM (Ed.), Atti Giornate Naz. Corros. Protez.*, (1999) p: 267–272.
- [26]. M. Pilz, H. Romich, “A new conservation treatment for outdoor bronze sculptures based on ORMOCER”, *Actes Conf. Int. Conserv. Metall. 1995*, Science Publisher (1997) p:245–250.
- [27]. L. Tommesani, G. Brunoro, A. Frignani, C. Monticelli, M. Dal Colle, *Corr. Sci.* 39 (1997) p: 1221–1237.
- [28]. A. Frignani, L. Tommesani, G. Brunoro, C. Monticelli, M. Fogagnolo, *Corr. Sci.* 41 (1999) p:1205–1215.
- [29]. R. Yonda, H. Nishishara, K. Aramaki, *Corros. Sci.* 28 (1988) p:87.
- [30]. I. Ignat, S. Varvara, L. Muresan, *Studia Univ. Babes-Bolyai, Chemia L1* (2006) p:127.
- [31]. E.M. Sherif, S.-M. Park, *Electrochim. Acta* 51 (2006) p:6556.
- [32]. A. Silberg, I. Simiti, N. Cosma, I. Proinov, “Studii si cercetari chimice”, *Acad, R.S.R. Fil. Cluj* 8 (1957).
- [33]. L.S. Nandeesh, B.S. Sheshadri, *Ind. J. Technol.* 26 (1988) p:441.
- [34]. A.A. Abdel Fettah, K.M. Atia, F.S. Ahmed, M.I. Roushdy, *Corr.Prev. Contr.* (1986) p:67.
- [35]. M. Ajmal, M.A. Jaya Rawat, Quraishi, *Bull. Electrochem.*15 (1999) p:8.
- [36]. G.N. Mu, T.P. Zhao, M. Liu, T. Gu, *Corrosion* (1996) p:853.
- [37]. M. A. Malik, M. A. Hashim, F. Nabi, S. A. AL-Thabaiti, Zaheer Khan, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 1927 - 1948].

- [38] P. Mukerjee, K. J. Mysels, "Critical Micelle Concentration of Aqueous Surfactant Systems", NSRDS-NBS 36, US. Government Printing Office, Washington, D.C., **1971**.
- [39]. A. Lalitha , S. Ramesh, S. Rajeswari, *Electrochim. Acta* 51 (**2005**) p:47–55.
- [40]. G. Brunoro, G. Laguzzi, L. Luvidi, C. Chiavari, *British Corrosion Journal* 36 (**2001**) p:227–232.
- [41]. E.M. Sherif, R.M. Erasmus and J.D. Comins, *J. Coll.Int. Sci.*, 311 (**2007**) p:144-151.
- [42]. H. Otmacic Curkovic., E. Stupnisek-Lisac., H. Takenouti, *Corr. Sci.*, 52 (**2010**) p: 398–405
- [43]. I.Epelboin, M. Keddam., H. Takenouti, *J. Appl. Electrochem.*, 2 (**1972**) p:71-79
- [44]. O. Blajiev, A. Hubin, *Electrochim. Acta* 49 (**2004**) p:2761.
- [45]. S. Puvvada, D. Blankschtain, in: K.L. Mittal, D.O. Shah (Eds.), "Surfactants in Solution", *Plenum Press, New York and London*, 11 (**1990**) p. 95.
- [46]. R.S. Dubey, Y.Potdar, *Indian J. Chem. Tech.* 16 (**2009**) p:334-338.
- [47]. S. Sayed, A. El Rehim, A. Mohammed Amin, S.O. Moussa, S. Abdallah. *Ellithy Mater. Chem. Phys.* 112 (**2008**) p:898–906.
- [48]. G. Gece, *Corr. Sci.*, 53 (**2011**) p:3873-3898.
- [49]. R. Bostan, S. Varvara, L. Gaina, L. M. Muresan, *Corr. Sci.* 63 (**2012**) p:275–286.
- [50]. S. Varvara, R. Bostan, L. Gaina, L. M. Muresan, *Mat. and Corr.* (**2013**) DOI: 10.1002/maco.201307072.

PUBLICATII

1. **Rotaru, I.A.**; Mada, M. “Investigating and protecting bronze artifacts”, Oradea University Annals, Volume XVIII (VIII), **2009** p: 1379.
2. **Rotaru, I.A.**; ”Metallic materials and their corrosion behavior in acidic environments” - Gusta Stiinta, Editura Samuil Vulcan, Beius, ISBN 978 - 973-86392-9-4, **2010** p: 123-126.
3. **Rotaru, I.A.**; Mada M.; Fazecas M.”Corrosion and anticorrosion protection of archaeological artefacts”, Oradea University Annals, Volume XIX (IX), **2010/2** p: 237-241.
4. **Rotaru, I.A.**; Mada M; Mihaila S: “Corrosion studies on stainless steel in acidic media”. Oradea University Annals, Volume XIX (IX), **2010/3** p: 175-178.
5. Varvara, S, **Rotaru, I.A.**, Popa, M., Bostan, R, Glevitzky, M, Muresan, L., “Environmentally-Safe Corrosion Inhibitors for the Protection of Bronzes against Corrosion in Acidic Media”, Chem. Bull. "Politehnica" Univ. (Timisoara), Volume 55(69), 2, **2010**
6. Varvara, S; **Rotaru, I.A.**; Popa, M; Muresan, L.M. “Inhibition of bronze corrosion in aerated acidic solution using amino acids as environmentally friendly inhibitors”, Revue Roumaine de Chimie, **2011**, 56(7), 793-801
7. **Rotaru, I.A.**, Varvara, S., Gaina L., Muresan L.M. “Antibacterial Drugs as Corrosion Inhibitors for Bronze in Acidic Environment”, sent to Materials Chem. and Physics, **2014**

COMUNICARI STIINTIFICE

1. **I. Rotaru**, S. Varvara, L. M. Muresan, Inhibiting effect of some antibiotics on bronze corrosion, 4th Regional Symposium on Electrochemistry-South East Europe, Ljubljana, Slovenia, (RSE-SEE) May 2013 (poster)