



Universitatea Babeș - Bolyai
Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică
Școala Doctorală de Chimie

Roxana- **Nadina AXINTE (căs. Bostan)**

NOI INHIBITORI DE COROZIUNE NETOXICI
UTILIZAȚI ÎN **PROTECȚIA ANTICOROZIVĂ A**
BRONZULUI EXPUS FACTORILOR DE MEDIU

TEZĂ DE DOCTORAT
REZUMAT

Președintele comisiei:

Prof univ.dr. **Ionel Cătălin POPESCU**

Conducător doctorat:

Prof. Dr. Liana Maria MUREȘAN

Referenți:

1. Prof. univ. dr. Nicolae VASZILCSIN
Universitatea **Politehnică**, Timisoara
2. Conf. univ. dr. Simona VARVARA
Universitatea „1 Decembrie 1918”, Alba Iulia
3. Conf. univ. dr. Graziella TURDEAN
Universitatea Babeș Bolyai, Cluj Napoca

Data susținerii: 25 septembrie 2015

CUPRINS

| | |
|--|-----------|
| INTRODUCERE | 5 |
| I. CONSIDERAȚII TEORETICE | 7 |
| 1. ASPECTE TEORETICE PRIVIND COROZIUNEA ȘI PROTECȚIA ANTICOROZIVĂ A BRONZULUI | 9 |
| 1.1. Coroziunea atmosferică a bronzului | 10 |
| 1.2. Coroziunea în sol a bronzului | 14 |
| 1.3. Coroziunea bronzului în apa de mare | 17 |
| 1.4. Producții de coroziune ai bronzului | 18 |
| 1.4.1. Tipurile de patină formată pe suprafața bronzului | 19 |
| 1.4.2. Minerale identificate pe suprafața bronzului | 23 |
| 1.5. Metode de protecție a obiectelor de patrimoniu din bronz | 25 |
| 1.5.1. Inhibitori utilizați în protecția bronzului | 26 |
| 1.5.2. Protecția obiectelor din bronz prin aplicarea unor straturi protectoare | 28 |
| 2. METODE EXPERIMENTALE UTILIZATE ÎN STUDIUL COROZIUNII BRONZULUI | 31 |
| 2.1. Metode electrochimice de investigare | 31 |
| 2.1.1. Curbe de polarizare | 32 |
| 2.1.2. Spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS) | 35 |
| 2.1.3. Voltametria ciclică | 39 |
| 2.2. Metode neelectrochimice | 42 |
| 2.2.1. Microscopia electronică de baleiaj (SEM) | 42 |
| 2.2.2. Calcule cuantice | 42 |
| 2.2.3. Izoterme de adsorbție | 44 |
| II. CONTRIBUȚII ORIGINALE | |
| INTRODUCERE | 49 |
| 3. CONDIȚII EXPERIMENTALE | 50 |
| 3.1. Materiale și reactivi | 50 |
| 3.2. Celula electrochimică | 51 |
| 3.3. Obținerea patinei artificiale | 51 |

| | |
|---|-----------|
| 3.4. Inhibitori de coroziune testați | 52 |
| 3.5. Acoperiri protectoare | 55 |
| 3.6. Metode de investigare | 55 |
| 3.6.1. Curbe de polarizare | 55 |
| 3.6.2. Spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS) | 56 |
| 3.6.3. Voltametria ciclică | 57 |
| 3.6.4. Microscopia electronică de baleiaj | 57 |
| 3.6.5. Calcule cuantice | 57 |
| 3.6.6. Izoterme de adsorbție | 58 |
| REZULTATE ȘI DISCUȚII | 59 |
| 4. EFECTUL INHIBITOR AL DERIVAȚILOR DE TIADIAZOL ASUPRA BRONZULUI NEPATINAT ȘI A BRONZULUI PATINAT, ÎN MEDIU ACID (pH=3) | 59 |
| 4.1. Efectul inhibitor al derivaților tiadiazolici pentru bronz nepatinat | 59 |
| 4.1.1. Potențialul în circuit deschis | 60 |
| 4.1.2. Curbe de polarizare | 62 |
| 4.1.3. Spectre de impedanță electrochimică | 66 |
| 4.1.4. Calcule cuantice | 75 |
| 4.1.5. Izoterme de adsorbție | 78 |
| 4.1.6. Analiza morfologică a suprafeței bronzului | 80 |
| 4.2. Efectul inhibitor al derivaților tiadiazolici asupra coroziunii bronzului patinat în mediu acid (pH 3) | 82 |
| 4.2.1. Spectroscopia de impedanță electrochimică | 82 |
| 4.3. Concluzii parțiale | 88 |
| 5. STUDIUL COMPORTAMENTULUI PATINEI ÎN PREZENȚA DERIVAȚILOR DE TIADIAZOL, ÎN MEDIU ACID (pH 3) UTILIZÂND ELECTRODUL DE CĂRBUNE PASTĂ | 89 |
| 5.1. Potențialul în circuit deschis | 89 |
| 5.2. Voltametria ciclică | 90 |
| 5.3. Curbe de polarizare | 94 |
| 5.4. Spectroscopia de impedanță electrochimică | 96 |
| 5.5. Concluzii parțiale | 102 |

| | |
|---|------------|
| 6. EFECTUL INHIBITOR AL UNOR NOI DERIVAȚI DE FENOTIAZINĂ ASUPRA COROZIUNII BRONZULUI ÎN MEDIU SLAB ACID (pH=5) | 103 |
| 6.1. Potențialul în circuit deschis | 103 |
| 6.2. Curbe de polarizare | 104 |
| 6.3 Spectroscopia de impedanță electrochimică | 108 |
| 6.4. Calcule cuantice | 115 |
| 6.5. Izoterme de adsorbție | 118 |
| 6.6. Analiza SEM – EDX | 120 |
| 6.7. Concluzii parțiale | 122 |
| 7. ACOPERIRI PROTECTOARE PENTRU PROTECȚIA BRONZULUI PATINAT | 123 |
| 7.1. Efectul protector manifestat de nitrolac în amestec cu inhibitori organici | 124 |
| 7.1.1. Analiza microscopică | 124 |
| 7.1.2. Monitorizarea efectului protector în timp prin măsurători de impedanță electrochimică | 126 |
| 7.2. Efectul protector manifestat Paraloid B72 în amestec cu inhibitori organici | 136 |
| 7.2.1. Analiza microscopică | 136 |
| 7.2.2. Monitorizarea efectului protector în timp prin măsurători de impedanță electrochimică | 138 |
| 7.3. Concluzii parțiale | 142 |
| CONCLUZII GENERALE | 144 |
| PERSPECTIVE | 146 |
| LISTA DE PUBLICAȚII ȘI COMUNICĂRI ȘTIINȚIFICE | 147 |
| BIBLIOGRAFIE | 148 |

Cuvinte cheie: bronz, coroziune, derivați tiadiazolici, derivați fenotiazinici, inhibitori, curbe de polarizare, calcule cuantice, nitrolac, spectroscopie de impedanță electrochimică.

INTRODUCERE

Ca urmare a interacțiunii cu mediul (apă, sol, atmosferă), în urma procesului de coroziune pe suprafața bronzului apare un strat de produși de coroziune, denumit „patină”.

Creșterea continuă a poluării mediului își pune amprenta asupra obiectelor din bronz expuse în atmosferă. Ploile acide cauzate de poluanții atmosferici (CO , CO_2 , SO_x , NO_x) sunt principala cauza a apariției coroziunii pe suprafața obiectelor de patrimoniu din bronz expuse condițiilor atmosferice făcând necesară protejarea acestora prin diferite metode.

Utilizarea inhibitorilor de coroziune, ca atare sau în amestec cu diferite lacuri, ceruri sau rășini sintetice, reprezintă una din practicile uzuale de protecție a bronzurilor. Cei mai eficienți inhibitori de coroziune pentru cupru și aliajele sale s-au dovedit a fi substanțele organice care conțin în molecula lor heteroatomi cu densitate electronică mare (O, N, S) ce au proprietatea de a coordina ușor la suprafața metalică, dar multe dintre aceste substanțe sunt toxice și nebiodegradabile.

Dintre inhibitorii de coroziune utilizați până în prezent, benzotriazolul (BTA) este cunoscut din 1947 ca fiind un inhibitor de coroziune foarte eficient pentru cupru și aliajele sale [1] pe domenii largi de temperatură și pH. Studii recente arată că stabilizarea artefactelor de bronz cu BTA nu este întotdeauna de succes; tratamentul poate modifica aspectul stratului de patină, prin înnegrirea suprafețelor ce conțin cuprit, malachit și nantokit. În afară de acestea, cea mai gravă deficiență a BTA-ului este toxicitatea acestuia și faptul că nu este biodegradabil.

În ceea ce privește acțiunea inhibitoare a acestor compuși, cercetările efectuate, inclusiv prin metode electrochimice, au arătat că aceasta se datorează adsorbției de natură fizică sau chimică a inhibitorului pe suprafața metalului.

Preocupările în vederea găsirii de noi inhibitori de coroziune ai bronzului, eficienți, nenocivi pentru om și mediu sunt de actualitate atât pentru specialiștii din conservare / restaurare cât și pentru fizicieni, chimiști (electrochimiști), etc. care găsesc o provocare în descifrarea mecanismelor de formare a produșilor de coroziune la contactul cu mediul (apă, aer, sol) precum și în modul de interacțiune al acestora cu inhibitorii.

În contextul preocupărilor actuale, obiectivul general al tezei constă în identificarea și evaluarea prin metode electrochimice a unor noi inhibitori de coroziune netoxici și a unor acoperiri protectoare eficiente din categoria lacurilor și rășinilor pentru protecția anticorozivă

a bronzului neacoperit și acoperit cu patina artificială expus în atmosferă și, în particular, ploilor acide.

În vederea atingerii obiectivului general au fost realizate următoarele obiective specifice:

Determinarea eficienței inhibitoare a unor compuși organici netoxici, din clasa derivaților tiadiazolici și fenotiazinici în procesul de coroziune a bronzului, la diferite valori ale pH-ului, în mediu apos care simulează ploaia acidă;

Investigarea comportării la coroziune a bronzului acoperit cu patină, în absența și în prezența inhibitorilor;

Studiul comportamentului electrochimic al patinei artificiale, independent de substratul metalic, în prezența derivaților tiadiazolici, cu ajutorul electrodului din pastă de cărbune;

Studiul efectului protector manifestat în timp asupra bronzului patinat artificial de către două tipuri de acoperiri, respectiv rășină acrilică și un lac nitro-celulozic în care au fost încorporați inhibitori netoxici, utilizate frecvent în practica restaurării-conservării obiectelor din bronz.

Lucrarea de față cuprinde două părți, un studiu de literatură și o parte de cercetare cu contribuții personale.

În prima parte, s-a realizat un studiu de literatură cu privire la influența factorilor de mediu (apă, aer, sol) asupra procesului de coroziune a bronzului, produșii de coroziune formați în urma interacțiunii cu mediul, metodele de protecție utilizate precum și metodele electrochimice de investigare utilizate în descifrarea mecanismelor de formare a produșilor de coroziune și a evaluării proprietăților anticorozive manifestate de diverse clase de inhibitori.

Cea de-a doua parte, a contribuțiilor proprii, cuprinde rezultatele experimentale obținute în urma utilizării metodelor electrochimice (curbe de polarizare, spectroscopia de impedanță electrochimică, voltametria ciclică) și neelectrochimice (SEM, EDX, izoterme de adsorbție Langmuir, calcule cuantice) pe trei direcții de cercetare: (i) evaluarea efectului protector manifestat de patru derivați tiadiazolici asupra bronzului nepatinat și respectiv patinat artificial în mediu acid (pH 3); (ii) evaluarea eficienței inhibitoare manifestată asupra bronzului de patru derivați fenotiazinici, la diferite concentrații, în soluție care simulează o ploaie acidă de pH 5 și (iii) evaluarea capacității de protecție a bronzului în mediu acid de pH 5 pentru două tipuri de acoperiri (o rășină acrilică- Paraloid B72 și un lac nitocelulozic) în amestec cu concentrațiile determinate ca fiind optime ale inhibitorilor studiați.

II. CONTRIBUȚII ORIGINALE

INTRODUCERE

Obiectivul general al tezei este identificarea unor noi inhibitori de coroziune netoxici și a unor acoperiri protectoare eficiente din categoria lacurilor și rășinilor pentru protecția anticorozivă a bronzului neacoperit și acoperit cu patină artificială.

Pentru realizarea acestui obiectiv general au fost stabilite o serie de **obiective specifice**:

Sinteza, prin metode electrochimice, a patinei artificiale pe suprafețele de bronz;

Studiul comportamentului electrochimic al patinei artificiale, independent de suprafața metalică, în prezența derivaților tiadiazolici, cu ajutorul electrozilor din pastă de cărbune;

Determinarea eficienței inhibitoare a mai multor compuși organici aparținând unor clase diferite de compuși (derivați de tiadiazoli și derivați de fenotiazină) în procesul de coroziune a bronzului, la diferite valori ale pH-ului;

Investigarea comportării la coroziune a bronzului acoperit cu patina în absența și în prezența inhibitorilor;

Stabilirea unei corelații între eficiența de inhibare a derivaților de fenotiazină și structurile lor electronice prin calcule cuantice;

Estimarea parametrilor termodinamici și a energiei standard de adsorbție pe bronz pentru inhibitorii studiați;

Determinarea parametrilor electrochimici ai proceselor de coroziune prin utilizarea circuitelor electrice echivalente și a spectroscopiei de impedanță electrochimică;

Studiul efectului protector al două tipuri de straturi (o rășină acrilică și un lac nitrocelulozic în care au fost încorporați inhibitori) în practica restaurării-conservării obiectelor din bronz.

3. CONDIȚII EXPERIMENTALE

3.1. Materiale și reactivi

Bronzul folosit în măsurătorile electrochimice este un aliaj Cu-Sn6 (wt%) a cărei compoziție procentuala în unități atomice de masă este prezentată în **Tabelul 1**.

Tabelul 1. *Compoziția electrodului de bronz*

| | Cu | Sn | Pb | Zn | Ni | Fe | S |
|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|
| at. % | 94,03 | 3,31 | 0,24 | 1,44 | 0,25 | 0,22 | 0,51 |

Reactivii folosiți la prepararea soluției de electrolit Na₂SO₄/NaHCO₃ au fost de puritate analitică (Merck). Benzotriazolul, 2-mercapto-5-amino-1, 3,4 tiadiazol și 2-mercapto-5-metil-1,3,4-tiadiazol sunt reactivi de la Sigma Aldrich. Derivații de fenotiazină testați ca inhibitori sunt compuși noi care au fost sintetizați în Laboratorul de Chimie Organică din cadrul Facultății de Chimie și Inginerie Chimică din Cluj Napoca, iar 2-mercapto-5-fenil amino-1,3,4-tiadiazol și 2-mercapto-5-acetilamino-1,3,4-tiadiazol au fost sintetizați în cadrul Facultății de Farmacie a Universității de Medicină și Farmacie “Iuliu Hașegan” din Cluj Napoca

Pentru acoperirile protectoare aplicate pe bronz patinat s-a utilizat o rășină acrilică Paraloid B72 (Producător Maimeri, Italia) și un lac nitrocelulozic (nitrolac – Producător Vestel, România).

3.2. Celula electrochimică

Celula electrochimică utilizată pentru realizarea măsurătorilor electrochimice este o celulă cu trei electrozi.

Electrodul de lucru din bronz a cărei compoziție a fost prezentată în Tabelul 1 a fost folosit pentru evaluarea comportamentului la coroziune al bronzului.

Pentru evaluarea comportamentului patinei artificiale formată pe suprafața bronzului, s-a utilizat ca și electrod de lucru un electrod de cărbune pastă.

Ca **electrod de referință**, s-a folosit fie un electrod de Ag/AgCl, KCl_{sat}, fie un electrod de calomel saturat (ECS).

Contraelectrodul a fost confecționat dintr-o sită de Pt cu suprafață mare.

Electrolitul utilizat în testele de coroziune a fost o soluție apoasă de $0,2 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,2 \text{ g L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ acidulată la $\text{pH}=3$ sau $\text{pH}=5$ cu H_2SO_4 diluat. Alegerea acestei compoziții a electrolitului a avut în vedere simularea compoziției ploii acide.

3.4. Inhibitori de coroziune testați

Compușii chimici investigați ca și posibili inhibitori de coroziune ai bronzului sunt prezentați în Tabelul .

Aceștia nu sunt toxici și nu reprezintă un pericol pentru mediul înconjurător. Pentru comparație s-a testat și benzotriazolul (BTA), cunoscut fiind faptul că la ora actuală acesta este cel mai folosit și mai eficient inhibitor de coroziune al bronzului în ciuda caracterului său toxic. În același timp, BTA modifică aspectul patinei, ceea ce nu este de dorit în cazul artefactelor și vestigiilor din bronz.


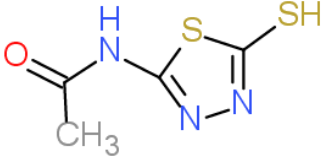
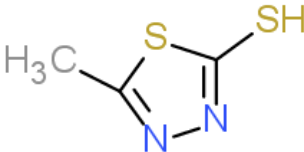
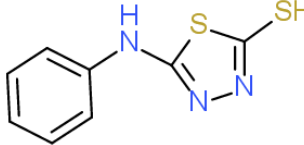
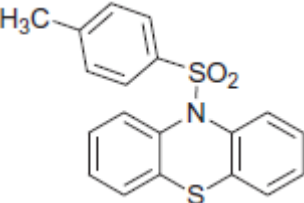
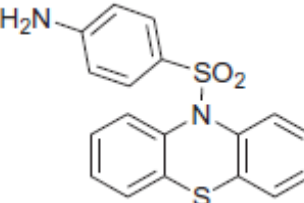
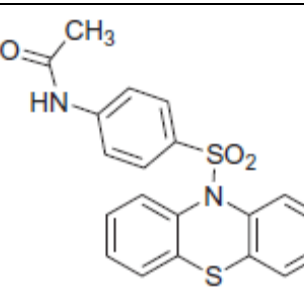
3.5. Acoperiri protectoare

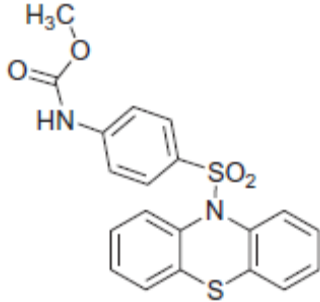
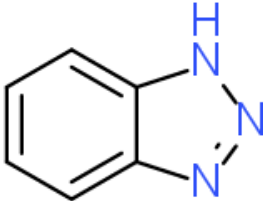
Pentru protecția bronzului patinat au fost investigate două tipuri de materiale: o rășină acrilică, Paraloid B72 (10% în etanol) și un lac nitrocelulozic (nitrolac), în amestec cu derivați de fenotiazină, tiadiazol și benzotriazol.

Aceste două tipuri de materiale sunt folosite în practica de conservare-restaurare a artefactelor arheologice din bronz de la Muzeul de Istorie din Alba Iulia.

Amestecul de rășină și inhibitor a fost aplicat pe suprafața electrodului de bronz patinat (obținut prin procedura descrisă anterior) prin imersie.

Tabelul 5. Denumirea și structura chimică a compușilor investigați

| DENUMIRE | STRUCTURA | ABREVIERE |
|--|--|--------------|
| DERIVAȚI DE TIADIAZOL | | |
| 2-mercapto-5-amino-1, 3,4-tiadiazol |  | MAT |
| 2-mercapto-5-acetilamino-1,3,4-tiadiazol |  | MAcAT |
| 2-mercapto-5-metil-1,3,4-tiadiazol |  | MMeT |
| 2-mercapto-5-fenil amino-1,3,4-tiadiazol |  | MPhAT |
| DERIVAȚI DE FENOTIAZINĂ | | |
| 10-(toluen-4-sulfonil)-10H-fenotiazină |  | TSP |
| 10-(4-amino-benzenesulfonil)-10H-fenotiazină |  | AmSP |
| 10-(4-acetanido-benzenesulfonil)-10H-fenotiazină |  | AcaSP |

| DENUMIRE | STRUCTURA | ABREVIERE |
|--|--|-----------|
| 10-(4-methylcarbamate-benzenesulfonil)-10H-fenotiazină |  | MecSP |
| BENZOTRIAZOL | | |
| |  | BTA |

REZULTATE ȘI DISCUȚII

4. EFECTUL INHIBITOR AL DERIVAȚILOR DE TIADIAZOL ASUPRA BRONZULUI NEPATINAT ȘI A BRONZULUI PATINAT, ÎN MEDIU ACID (pH=3)

4.1. Efectul inhibitor al derivaților tiadiazolici pentru bronz nepatinat

4.1.3. Spectre de impedanță electrochimică

Eficiența anticorozivă manifestată de derivații tiadiazolici investigați asupra bronzului în soluție corozivă de pH 3 fost evaluată și cu ajutorul spectroscopiei de impedanță electrochimică [84].

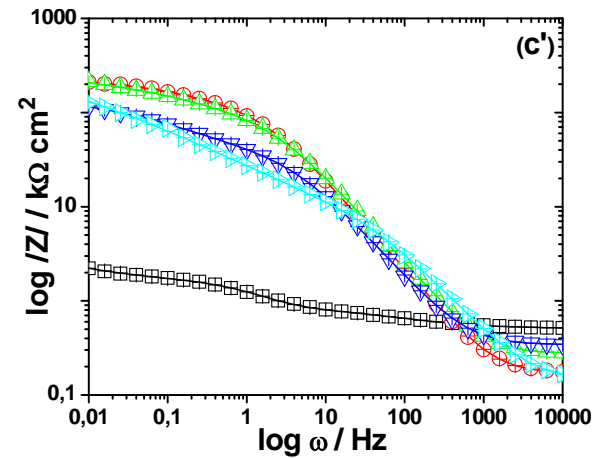
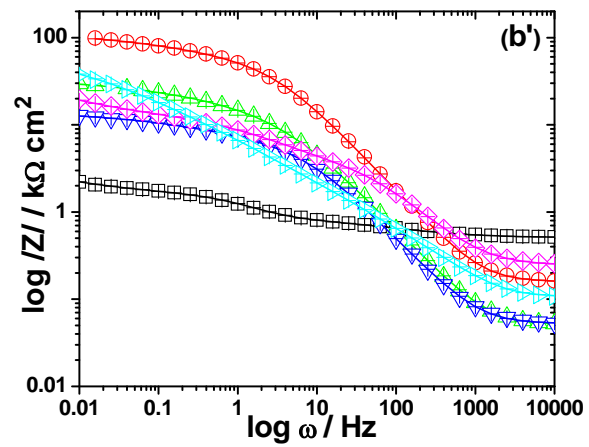
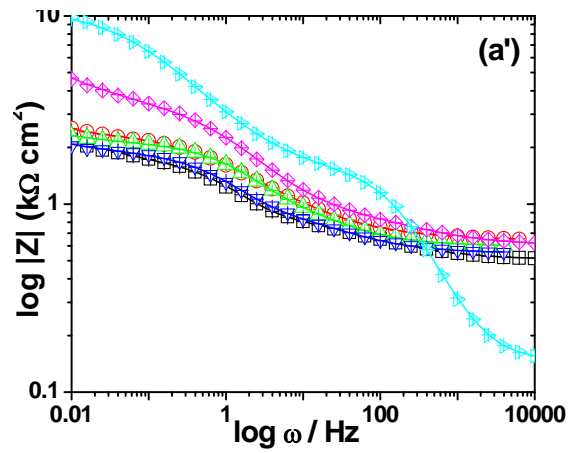
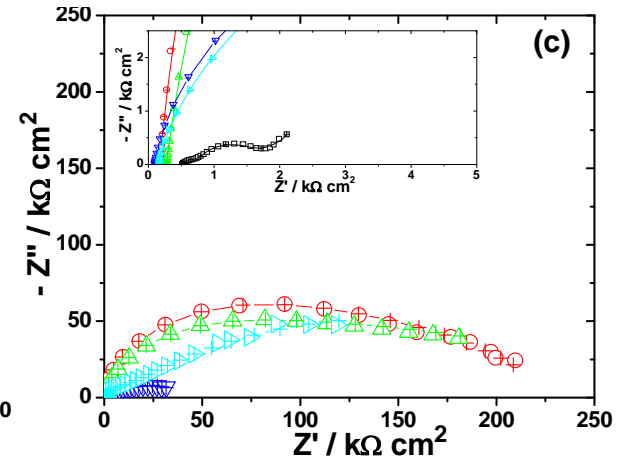
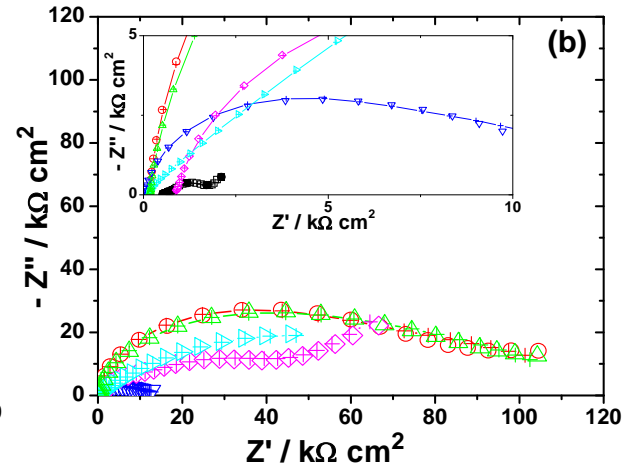
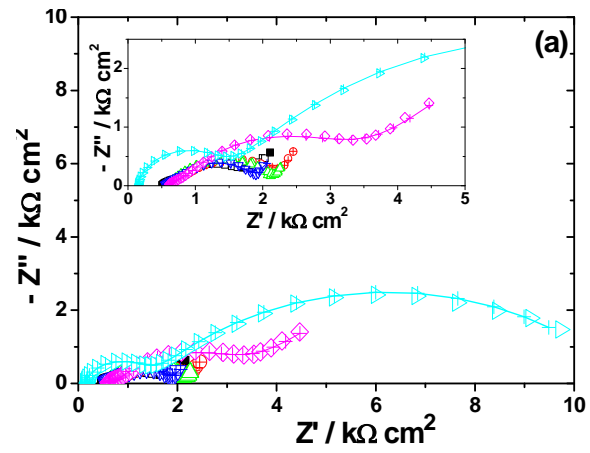
Spectrele de impedanță Nyquist și Bode, corespunzătoare bronzului imersat în soluția acidă de carbonat sulfat (pH 3), în absența și în prezența inhibitorilor organici la diferite concentrații (0,1; 1 și 5 mM) sunt prezentate în Figura 18.

După cum se poate observa din Figura 18 a-c, aspectul diagramelor Nyquist obținute pe bronz în soluție acidă (pH = 3) depinde de concentrația inhibitorilor organici.

Astfel, atât în absența cât și în prezența concentrațiilor mici de derivați tiadiazolici (0,1

mM), diagramele de impedanță Nyquist sunt caracterizate printr-un aspect semicircular cu două bucle capacitive slabseparate, urmate de o dreaptă Warburg în domeniul de frecvențe joase. Înclinarea dreptei la aproximativ 45° față de axa reală în zona de frecvențe joase, sugerează existența unui proces de difuzie pe suprafața bronzului, probabil datorită oxigenului dizolvat. În consecință, s-a presupus ca procesul de coroziune este controlat mixt, de către transferul de sarcină și difuzie. Diagrama de impedanță Nyquist corespunzătoare concentrației de 0,1 mM BTA în soluția de pH 3 se caracterizează prin două bucle capacitive bine definite. După cum se poate observa din diagramele de impedanță Bode (Figura 18 a'-c' și a''-c'') la concentrații mici de inhibitori BTA manifestă cea mai ridicată rezistență de polarizare în zona de frecvențe joase.

La concentrații mai mari ale derivaților de tiadiazol (5 mM), se modifică semnificativ atât forma cât și dimensiunea diagramelor de impedanță. Astfel, impedanța caracteristică difuziei dispare, iar spectrele de impedanță sunt caracterizate de un comportament capacitiv al sistemului pe întreg domeniul de frecvențe investigat. Făcând abstracție de natura derivaților de tiadiazol, este evidentă creșterea impedanței la concentrații mari de compuși organici, comparativ cu soluția fără inhibitori, ceea ce sugerează o inhibare a procesului de coroziune a bronzului, datorită adsorbției inhibitorilor pe suprafața metalică. Stratul de inhibitor adsorbit poate acționa ca o barieră de blocare a procesului de dizolvare a bronzului și de asemenea poate împiedica difuzia oxigenului dizolvat către suprafața de bronz. Dispariția impedanței Warburg la concentrații mari de tiadiazoli în soluția corozivă sugerează o modificare a mecanismului de dizolvare a bronzului, care ar putea deveni controlat de procesul de transfer de sarcină [166].



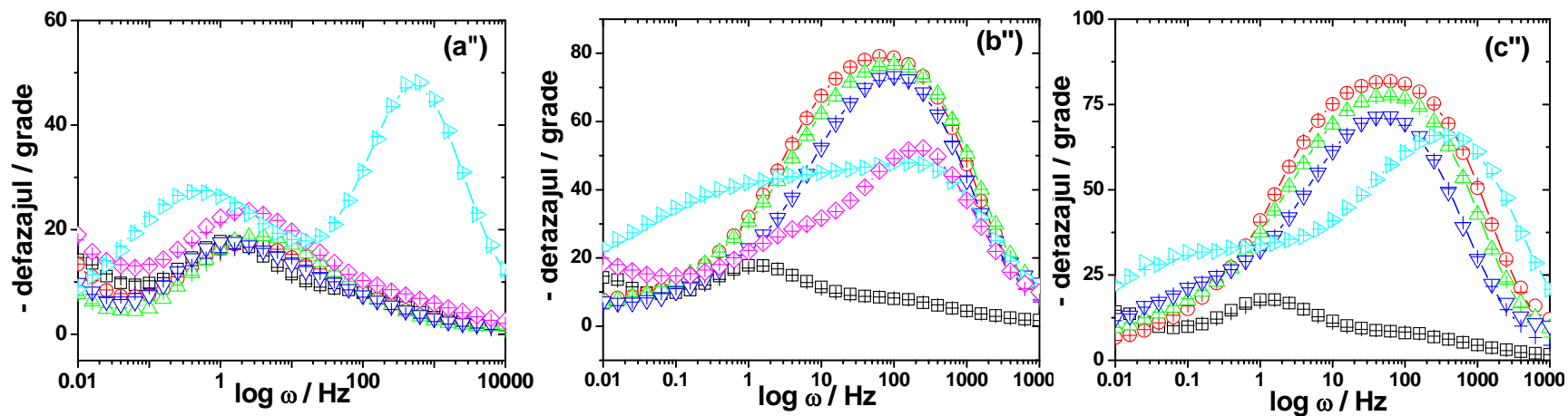


Figura 18. *Diagrame Nyquist și Bode pentru bronz imersat în soluția de $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaHCO}_3$ (pH 3), în absența (\square) și în prezența inhibitorilor organici (\circ) MMeT; (\triangle) MAT; (∇) MAcAT; (\diamond) MPhAT; (\blacktriangleright) BTA, la diferite concentrații (mM): 0,1 (a-a'-a''), 1 (b-b'-b'') și 5 (c-c'-c'').*

Simbolurile corespund datelor experimentale, iar linia cu cruce (- + -) datelor calculate

Pentru modelarea procesului de coroziune a bronzului în absența și prezența unor concentrații mici (1 mM) de tiadiazoli în soluția corozivă de pH 3 s-a utilizat circuitul electric echivalent prezentat în Figura 19(a).

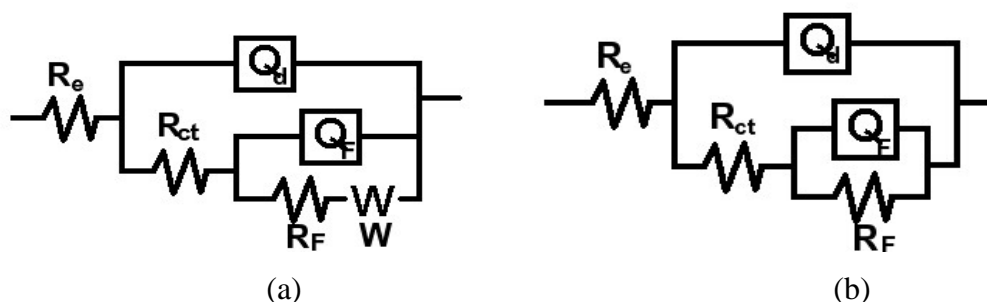


Figura 19. *rcuitele electrice echivalente utilizate pentru a reproduce datele experimentale*

În acest model, R_e corespunde rezistenței electrolitului iar parametrii R_{ct} și Q_d descriu procesul de transfer de sarcină la interfața electrolit/bronz. Parametrii R_F - Q_F sunt legați de un proces de oxidare-reducere al unei posibile specii intermediare (de exemplu, ioni de Cu^+) [98, 119] prezente la suprafața electrodului, în timp ce W reprezintă impedanța Warburg.

Specetrele de impedanță corespunzătoare coroziunii bronzului în prezența unor concentrații mari de compuși organici au fost fitate cu precizie folosind circuitul electric (2RQ) prezentat în Figura 19(b). Cele două cupluri R-Q au fost atribuite contribuțiilor menționate mai sus. Un circuit (2RQ) similar a fost folosit anterior de către K. Marusic et al. [119] pentru a explica coroziunea bronzului în prezență de 4-metil-1-p-tolyimidazol.

În circuitele echivalente din Figura 19, în loc de capacități, s-au folosit elemente de fază constante (CPEs), reprezentate prin termenii, Q și n . Utilizarea CPEs ca înlocuitori pentru elemente capacitive pure este larg aplicată pentru a explica abaterile de la comportamentul ideal induse de rugozitatea și diverse alte non-omogenități ale suprafeței metalice [168], datorate prezenței impurităților, a inhibitorilor adsorbiți, formării unui strat poros pe suprafață, insuficienței lustruirii a suprafeței electrodului etc.

Variațiile parametrilor R și C calculați în funcție de concentrația derivaților de tiadiazol sunt ilustrate grafic în Figura 20. Pentru comparație, s-a folosit benzotriazol (BTA) ai cărui parametri calculați sunt prezentați de asemenea în Figura 20.

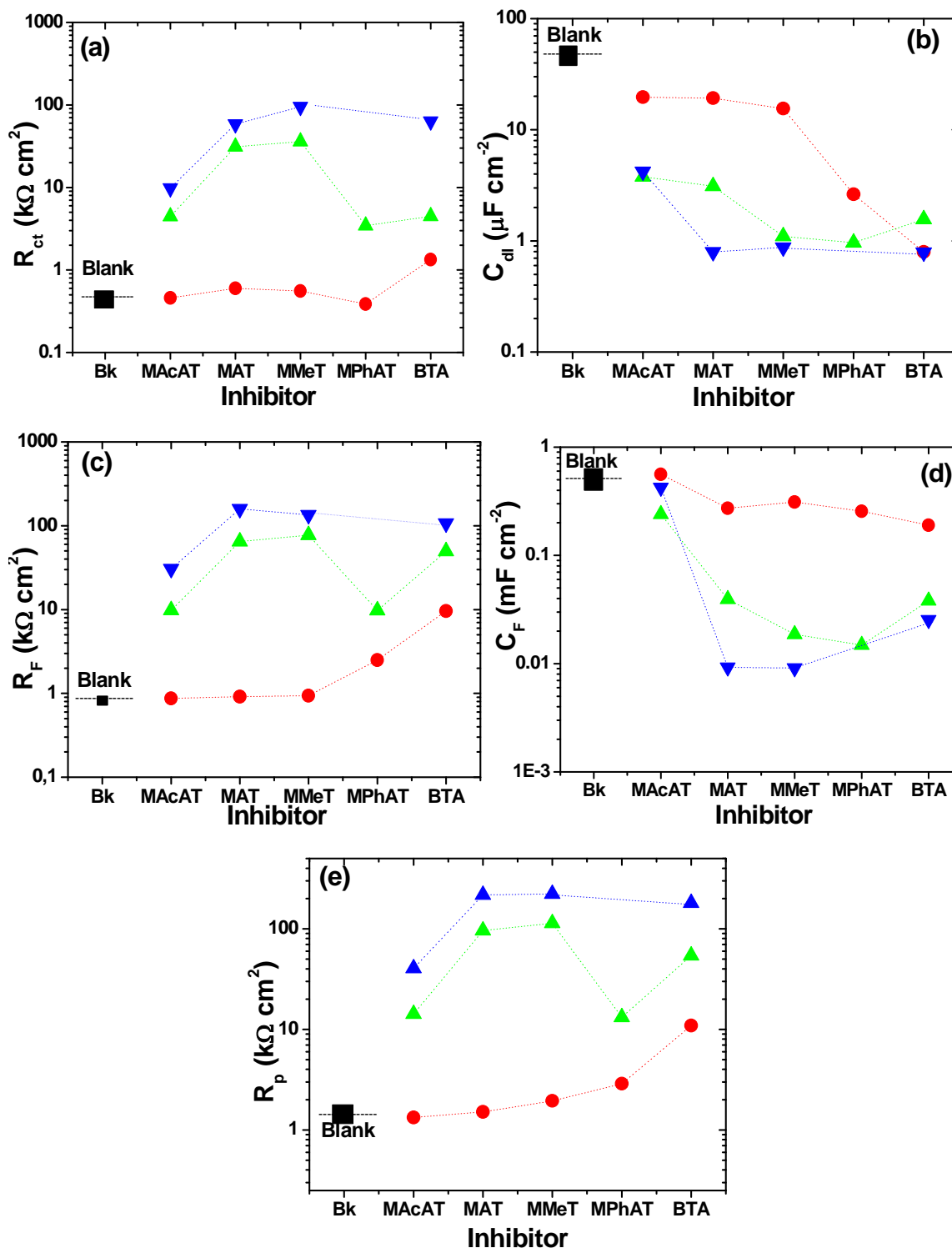


Figura 20. Evoluția parametrilor R-C calculați pentru bronz în soluția de $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaHCO}_3$ (pH 3), în funcție de concentrația derivaților tiadiazolici (mM): (■) 0; (●) 0,1; (▲) 1; (▼) 5

În condițiile experimentale investigate, cel mai bun efect anticoroziv a fost observat în prezența MMeT. Valoarea rezistenței de transfer de sarcină R_{ct} obținută în prezența MMeT la

o concentrație de 5 mM a fost de aproape 250 ori mai mare comparativ cu valoarea R_{ct} obținută în absența inhibitorului

Variația valorilor rezistenței de polarizare, R_p , calculate ca sumă a rezistențelor R_{ct} și R_F este prezentată în Figura 20(e) în funcție de concentrația inhibitorilor organici. Valorile R_p au fost utilizate pentru a calcula eficiența de inhibare, în funcție de concentrația derivaților de tiadiazol după cum se observă din (Tabelul 7), folosind ecuațiile (3 și 4).

După cum se poate observa din Figura 20(e), efectul inhibitor al derivaților tiadiazolici investigați este slab la concentrații mici (0,1 mM) ale acestora. Acest lucru poate fi explicat prin faptul că procesul de dizolvare este controlat parțial de un proces de difuzie, ceea ce înseamnă că la concentrații scăzute de compuși organici gradul de inhibare poate fi limitat de gradul de acoperire a suprafeței electrodului cu derivați de tiadiazol adsorbit [171].

Creșterile semnificative ale valorilor eficienței de inhibare observate la concentrații mari de inhibitori ($\geq 1\text{mM}$) ar putea fi datorate absorbției tiadiazolilor pe suprafața bronzului ceea ce are ca efect o reducere semnificativă a vitezei de coroziune și împiedicarea procesului de difuzie a oxigenului dizolvat.

În condițiile experimentale investigate, la concentrația optimă (5 mM) atât MMeT cât și MAT prezintă un efect inhibitor al coroziunii bronzului semnificativ mai ridicat comparativ cu cel exercitat de BTA (Tabelul 7), ceea ce este remarcabil.

Tabelul 7. *Influența concentrației de inhibitor asupra eficienței de inhibare a coroziunii bronzului in mediu acid de pH 3, respectiv pH 5 [85]*

| Concentrație inhibitor (mM) | EI (%) | | | | | | | | | |
|-----------------------------------|--------|------|------|-------|-------|------|-------|------|------|---|
| | MMeT | | MAT | | MAcAT | | MPhAT | | BTA | |
| | pH | | | | | | | | | |
| | 3 | 5 | 3 | 5 | 3 | 5 | 3 | 5 | 3 | 5 |
| 0,1 | 38,9 | 86,5 | 21,6 | -13,8 | 10,8 | -7,8 | 58,8 | 97,0 | 89,1 | |
| 1 | 98,9 | 91,1 | 98,8 | 88,5 | 91,7 | 95,7 | 90,9 | 42,2 | 96,9 | |
| 5 | 99,5 | 92,6 | 99,4 | 95,9 | 97 | - | - | - | 99,1 | |

4.1.4 Calcule cuantice

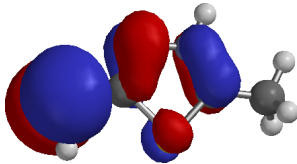
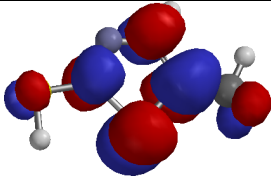
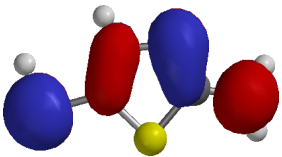
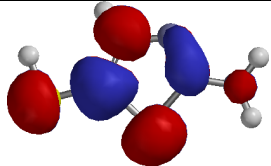
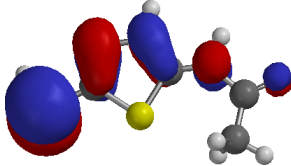
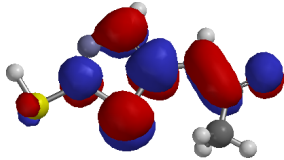
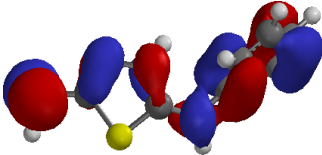
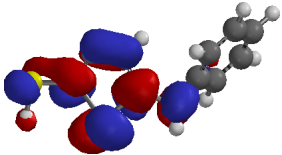
Pentru a găsi o posibilă corelație între eficiența de inhibare calculată și structurile electronice ale derivaților de tiadiazol, a fost determinată geometria moleculară cu energia minimă a fiecărui derivat pe baza conformerilor generați cu ajutorul modulului Confanal Spartan'06 [161], urmată de calcule semi-empirice (PM3), HartreFock și 6-31G(d) B3LYP DFT [162 - 164].

Pentru calcularea parametrilor cuantici moleculari: energia ultimului orbital molecular ocupat (E_{HOMO}), energia primului orbital molecular neocupat (E_{LUMO}) și valoarea benzii de energie ($\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$), au fost folosiți conformerii cu energia moleculară cea mai joasă (E_{total}).

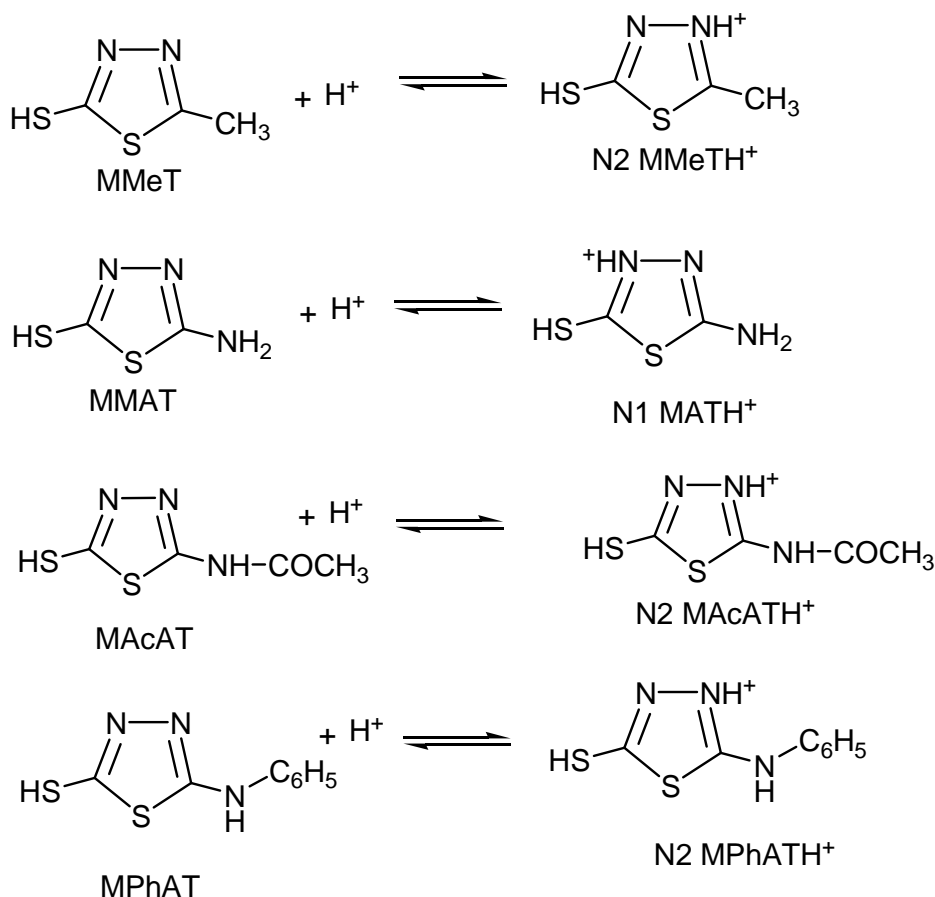
Valorile eficienței de inhibare a acestor compuși în mediu acid (pH 3) poate fi explicată prin intermediul echilibrelor de protonare descrise în reacțiile de mai jos (Schema 2).

Structurile protonate ale derivaților de tiadiazol și ale benzotriazolului au fost simulate pe baza Teoriei Funcționalelor de Densitate (DFT), utilizând hybrid B3LYP, 6-31G(d). Parametrii cuantici calculați pentru speciile protonate ale derivaților de tiadiazol sunt redați în Tabelul 9. Din punct de vedere energetic se poate observa că sunt favorizate structurile în care protonarea are loc la atomul de azot din poziția 2, excepție făcând MAT-ul, probabil din cauza efectului donor de electroni manifestat de gruparea $-\text{NH}_2$ aflată în poziția 5 care orientează protonarea spre azotul din poziția 1. În cazul BTA-ului, protonarea are loc la atomul N3, iar valoarea ΔE calculată este de -4,775 eV.

Tabelul 9. Parametrii cuantici calculați pentru speciile protonate ale derivaților tiadiazolici în soluția de $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaHCO}_3$ (pH 3)

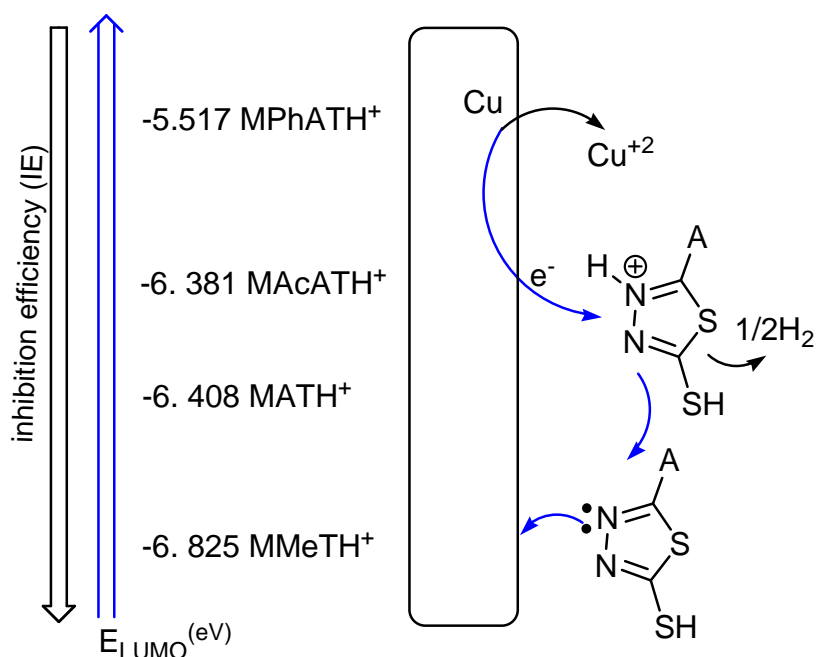
| Compus | Poziția de protonare | E_{total} (au) | E_{HOMO} (eV) | Distribuția orbitalilor HOMO | E_{LUMO} (eV) | Distribuția orbitalilor LUMO | ΔE (eV) |
|----------------------------|----------------------|----------------------------|---------------------------|--|---------------------------|---|--------------------|
| MMeT H⁺ | N2 | -1023 | -11,528 |  | -6,825 |  | 4,703 |
| MAT H⁺ | N1 | -1039 | -11,173 |  | -6,408 |  | 4,765 |
| MAcAT H⁺ | N2 | -1192 | -11,197 |  | -6,381 |  | 4,816 |
| MPhAT H⁺ | N2 | -1270 | -10,561 |  | -5,517 |  | 5,044 |

Valorile ΔE calculate pentru derivații protonați prezintă aceeași succesiune ca și eficiențele de inhibare calculate prin spectroscopia de impedanță electrochimică $\text{MMeT H}^+ > \text{MATH}^+ > \text{BTAH}^+ > \text{MAcAT H}^+ > \text{MPhAT H}^+$.



Schema 2. Echilibrele de protonare ale derivaților tiadiazolici în soluția de $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaHCO}_3$ (pH 3)

Mecanismul procesului de inhibare a derivaților de tiadiazol în mediu acid (pH 3) redat în Schema 3 implică o primă etapă de reducere catodică pe suprafața bronzului în urma căreia rezultă o specie neutră de tiadiazol care va coordina în continuare ionii de cupru de pe suprafața bronzului.



Schema 3 Mecanismul de inhibare a derivaților tiadiazolici în soluția de $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaHCO}_3$ (pH 3)

4.3. Concluzii parțiale

Analizând comparativ rezultatele obținute pentru derivații de tiadiazol investigați ca inhibitori pentru protecția bronzului în soluție de carbonat/sulfat (pH 3) care simulează o ploaia puternic acidă pH 3 cu cele obținute anterior pentru acești compuși în același mediu coroziv dar de pH 5 [121], se poate afirma că acțiunea și respectiv eficacitatea acestora depinde de pH-ul soluției corozive. Diferențele se datorează faptului că, în mediu acid de pH 3, acești compuși se găsesc sub forma protonată.

Pentru a înțelege influența pH-ului soluției de electrolit asupra mecanismului de adsorbție a derivaților de tiadiazol și pentru a corela caracteristicile electronice și structurale ale acestora cu valoarea eficienței de inhibare a fost folosită Teoria funcționalelor de densitate. Pe baza acestor considerente a fost propus un mecanism pentru procesul de inhibare în care derivații de tiadiazol reacționează în stare protonată.

În condițiile experimentale investigate, MMeT s-a dovedit cel mai eficient inhibitor, atât pentru protecția bronzului neacoperit, cât și în cazul bronzului patinat artificial.

În cazul bronzului patinat, atât MAT cât și MMeT acționează prin stabilizarea stratului de patină format pe suprafața bronzului, eficacitatea acestora crescând cu creșterea timpului de

imersie în soluția corozivă. Acești compuși pot fi considerați o alternativă pentru BTA care își pierde eficacitatea în timp

6. EFECTUL INHIBITOR AL UNOR NOI DERIVAȚI DE FENOTIAZINĂ ASUPRA COROZIUNII BRONZULUI ÎN MEDIU SLAB ACID (pH=5)

6.2. Curbe de polarizare

Pentru a estima comportamentul la coroziune al bronzului imersat în soluția de $0,2 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,2 \text{ g L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ (pH 5) în absența și prezența diferitelor concentrații de derivați fenotiazinici și influența acestora asupra proceselor anodice și catodice s-au trasat curbele de polarizare la un potențial de $\pm 200 \text{ mV}$ față de OCP.

În Figura 35 sunt prezentate curbele de polarizare pentru bronz în soluția corozivă ce simulează ploaia acidă de pH 5, în absența și prezența diferitelor concentrații de derivați fenotiazinici.

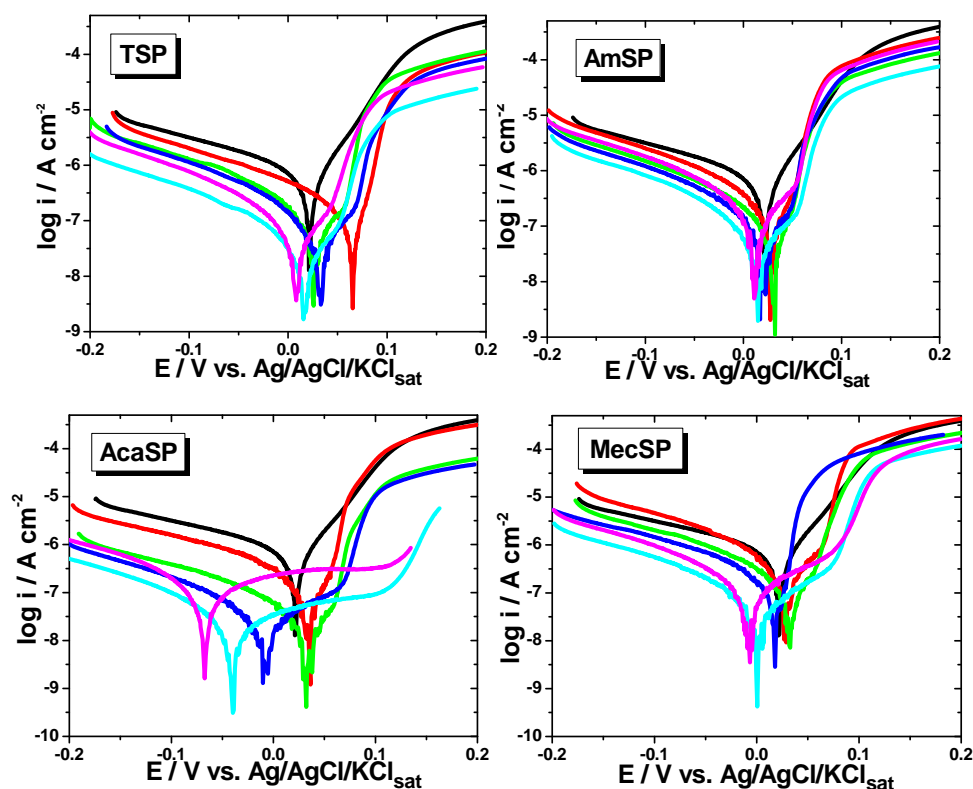


Figura 35. Curbele de polarizare anodică și catodică (curbe Tafel) pentru bronz în soluția de $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaHCO}_3$ (pH 5) în absența (—) și prezența diferitelor concentrații de derivați fenotiazinici (μM): (—)10,(—)25,(—)50,(—)75,(—)100.

Se poate observa că atât reacțiile de dizolvare anodică a bronzului cât și reacția catodică de reducere a oxigenului sunt împiedicate de prezența compușilor fenotiazinici în soluția corozivă.

La concentrații mici ale derivaților fenotiazinici în soluția corozivă, are loc o deplasare a valorii potențialului de coroziune spre valori mai pozitive față de valoarea potențialului din soluția fără inhibitor indicând o ușoară tendință spre inhibarea reacției de dizolvare anodică. Odată cu creșterea concentrației de inhibitori deplasarea potențialului are loc spre valori mai negative, predominând inhibarea reacției de reducere catodică.

Densitatea de curent de coroziune scade semnificativ odată cu creșterea concentrației derivaților de fenotiazină atingând cele mai mici valori la concentrația de 75 μM , care poate fi considerată ca fiind concentrația la care efectul inhibitor al acestor compuși este cel mai bun.. Cea mai mare scădere a densităților de curent la concentrația de 75 μM este determinată de prezența AcaSP în mediul coroziv. Creșterea concentrației de inhibitori la 100 μM nu îmbunătățește proprietățile protectoare manifestate de derivații fenotiazinici în mediu acid de pH 5. În acest caz se observă o creștere ușoară a valorilor i_{corr} . (Tabelul 12).

Parametrii cinetici electrochimici, precum potențialul de coroziune (E_{corr}), pantele Tafel anodice și catodice (β_a și β_c) și densitatea de curent de coroziune (i_{corr}) au fost determinate prin extrapolarea porțiunilor liniare a curbelor Tafel și sunt prezentate în Tabelul 12.

Eficiențele de inhibare (EI%) ale derivaților de fenotiazină calculate utilizând ecuația (68) sunt de asemenea prezentate în Tabelul 12.

Scăderea valorilor densității de curent de coroziune observată în prezența compușilor organici poate fi asociată cu un efect inhibitor manifestat de derivații de fenotiazină asupra coroziunii bronzului care variază astfel: $TSP \approx AcaSP > MecSP > AmSP$.

În toate cazurile, eficiența inhibitoare manifestată de compușii studiați asupra coroziunii bronzului depinde de concentrația acestora în soluția de electrolit și de structura lor moleculară. Odată cu creșterea concentrației de inhibitor de la 10 μM la 75 μM are loc și o creștere a valorilor EI, de la 78,9% la 91,2% pentru cel mai eficient compus, AcaSP (Tabelul 12). Totuși, trebuie menționat faptul că o creștere a concentrației derivaților de fenotiazină la 100 μM duce la o scădere a valorilor EI.

Derivații de fenotiazină acționează ca inhibitori de coroziune a bronzului prin scăderea simultană a vitezei reacției de dizolvare anodică a bronzului și a celei de reducere catodică a oxigenului ca urmare a adsorbției lor pe suprafața electrodului, deci acționează ca niște inhibitori micști în condițiile experimentale investigate.

Cu toate acestea, deplasarea E_{corr} spre valori pozitive în prezența unor concentrații mici

(10 -25 μM) de derivați fenotiazinici ar putea fi explicată prin frânarea mai puternică a reacției de dizolvare anodică. La concentrații mai mari de inhibitori (50 -100 μM), potențialul de coroziune se deplasează spre valori mai negative, în comparație cu valoarea calculată pentru E_{corr} al soluției martor, astfel că se poate presupune că în acest domeniu de concentrație efectul dominant este asupra reacției de reducere catodică.

Modificarea pantelor Tafel anodice (β_a) și catodice (β_c) observate la adăugarea de derivați fenotiazinici indică faptul că cinetica proceselor dizolvare anodică și reducere catodică este influențată de prezența inhibitorilor în mediul coroziv.

Tabelul 12. Parametrii de coroziune obținuți pe baza curbelor de polarizare ale derivaților fenotiazinici studiați

| Inhibitor | Conc. (μM) | E_{corr} (mV/Ag/AgCl) | i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | $-\beta_c$ (mV/dec) | β_a (mV/dec) | EI (%) |
|-----------|-------------------------|--------------------------------|---|---------------------|--------------------|-------------|
| Blank | 0 | 22,44 | 0,659 | 172,85 | 46,39 | - |
| TSP | 10 | 66,25 | 0,189 | 49,04 | 15,53 | 71,32 |
| | 25 | 27,39 | 0,138 | 118,35 | 100,20 | 79,06 |
| | 50 | 32,52 | 0,085 | 77,41 | 75,55 | 87,10 |
| | 75 | 17,023 | 0,057 | 77,44 | 66,85 | 91,4 |
| | 100 | -7,46 | 0,067 | 84,62 | 72,06 | 89,83 |
| AmSP | 10 | 22,83 | 0,243 | 129,89 | 79,27 | 63,13 |
| | 25 | 31,25 | 0,181 | 108,97 | 166,98 | 72,53 |
| | 50 | 17,40 | 0,148 | 140,91 | 169,16 | 77,54 |
| | 75 | 14,19 | 0,121 | 97,767 | 91,506 | 81,8 |
| | 100 | 5,23 | 0,174 | 85,80 | 99,03 | 73,60 |
| AcaSP | 10 | 38,37 | 0,139 | 45,388 | 18,818 | 78,91 |
| | 25 | 34,34 | 0,089 | 125,85 | 167,33 | 86,49 |
| | 50 | -7,77 | 0,070 | 128,47 | 489,10 | 89,38 |
| | 75 | -39,96 | 0,058 | 128,47 | 489,10 | 91,2 |
| | 100 | -63,95 | 0,093 | 92,59 | 128,27 | 85,89 |
| MecSP | 10 | 28,08 | 0,260 | 69,82 | 66,09 | 60,55 |
| | 25 | 32,32 | 0,161 | 80,89 | 35,06 | 75,57 |
| | 50 | 17,68 | 0,108 | 49,03 | 11,16 | 83,61 |

| Inhibitor | Conc. (μM) | E_{corr} (mV/Ag/AgCl) | i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | $-\beta_c$ (mV/dec) | β_a (mV/dec) | EI (%) |
|-----------|----------------------------|-----------------------------------|--|------------------------|-----------------------|-----------|
| | 75 | 1,20 | 0,068 | 108,29 | 118,11 | 89,7 |
| | 100 | -7,45 | 0,220 | 131,20 | 187,42 | 66,62 |

6.4. Calcule cuantice

În vederea găsirii unei corelații între eficiența de inhibare a derivaților de fenotiazină și structurile lor electronice, au fost generați conformerii cu geometria cea mai stabilă [161 - 164], pe baza cărora s-au calculat parametrii cuantici moleculari: energia ultimului orbital molecular ocupat (E_{HOMO}), energia primului orbital molecular neocupat (E_{LUMO}) și valoarea benzii de energie ($\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$), prezentați în Tabelul 14.

Valorile absolute ale diferenței de energie dintre orbitalii de frontieră (ΔE) calculate pentru derivații de fenotiazină se găsesc în următoarea ordine: AcaSP < TSP < MecSP < AmSP, corelându-se cu succesiunea valorilor calculate pentru eficiențele de inhibare.

Rezultatele obținute pentru derivații de fenotiazină arată că momentele de dipol calculate se găsesc în ordinea: AcaSP < TSP < MecSP < AmSP (Tabelul 14), ceea ce arată că este facilitată adsorbția pe suprafața bronzului a inhibitorilor organici ce posedă valori mici ale momentelor de dipol, conducând la obținerea unor valori mari ale eficienței de inhibare.

În aliajul de bronz, metalul predominant este cuprul, metal tranzițional, de tip d care conține orbitali atomici neocupați, caracterizați printr-o tendință pronunțată de a forma complecși de coordinare cu molecule donoare.

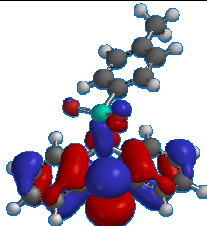
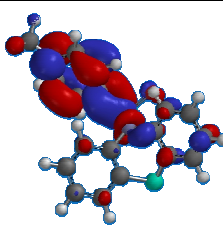
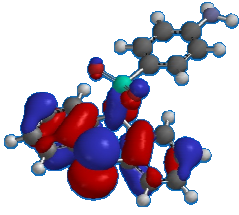
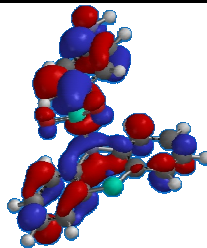
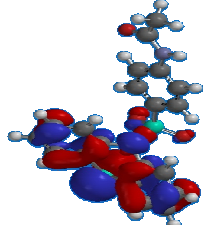
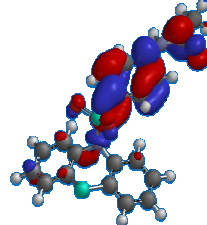
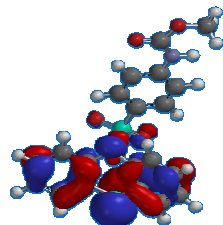
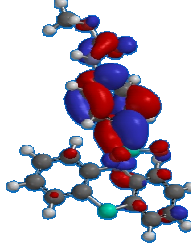
S-a presupus că procesul de inhibare al derivaților de fenotiazină se bazează pe formarea unui complex donor-acceptor (DA) insolubil și foarte aderent între inhibitor și cupru, respectiv oxidul cupru (I sau II). Formarea acestor complecși DA implică donarea de electroni de la orbitalii π moleculari ocupați ale ligandului în orbitalii vacanți ai cuprului, eventual însoțită de legături retrodonoare de la metal la orbitalii π vacanți ai ligandului.

O examinare a orbitalilor moleculari de frontieră care ar putea fi implicați în legătura dintre inhibitor și cupru, arată că la formarea orbitalilor moleculari HOMO participă toți atomii, în timp ce orbitalii moleculari LUMO sunt distribuiți preponderent pe substituent, cu o singură excepție, care apare în cazul AmSP, unde LUMO apare distribuit pe întreaga moleculă, acesta prezentând și cea mai mică activitate inhibitoare.

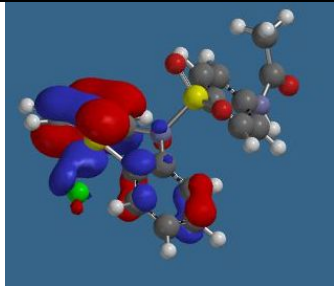
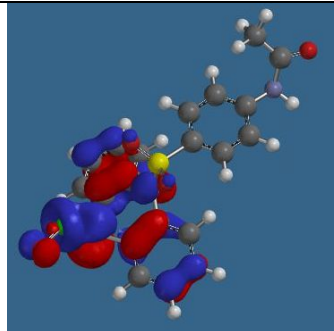
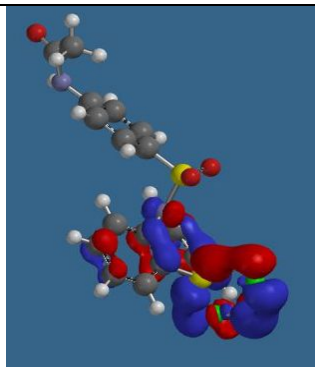
Datorită proprietăților donoare de electroni ale atomului de sulf din nucleul derivaților de fenotiazină, se pot realiza legături coordinative între atomul de sulf donor și cuprul sau oxidul de cupru –acceptor, după cum se poate observa din Tabelul 15. Distribuția orbitalilor moleculari HOMO se realizează între atomul de sulf și atomul de cupru.

Din punct de vedere energetic se poate observa că sunt favorizate structurile în care AcaSP formează un complex Cu -, CuO- ,Cu₂O - inhibitor.

Tabelul 14. Parametrii cuantici moleculari ai derivaților de fenotiazină

| Compus | Distribuția densității de electroni în orbitalii HOMO | Distribuția densității de electroni în orbitalii LUMO | E _{HOMO} (eV) | E _{LUMO} (eV) | ΔE (eV) | μ (Debye) |
|--------|---|---|------------------------|------------------------|---------|-----------|
| TSP |  |  | -5,65 | -1,15 | 4,5 | 5,37 |
| AmSP |  |  | -5,57 | -0,86 | 4,7 | 7,18 |
| AcaSP |  |  | -5,67 | -1,26 | 4,4 | 3,07 |
| MecSP |  |  | -5,72 | -1,17 | 4,5 | 6,51 |

Tabelul 15. Parametrii cuantici calculați pentru complexii Cu-, CuO-, Cu₂O- AcaSP

| Complex | Distribuția densității de electroni în orbitalul HOMO în complexii Cu-agent inhibitor | E _{HOMO} (eV) | E _{LUMO} (eV) | ΔE (eV) |
|-------------------------|---|------------------------|------------------------|---------|
| AcaSP-Cu |  | -11,68 | -4,62 | 7,06 |
| AcaSP-CuO |  | -9,43 | -1,48 | 7,95 |
| AcaSP-Cu ₂ O |  | -8,13 | -1,42 | 6,71 |

6.7. Concluzii parțiale

Au fost testați patru noi derivați de fenotiazină ca posibili inhibitori ai procesului de coroziune a bronzului în soluție de carbonat/sulfat (pH 5) care simulează ploaia acidă urbană.. Rezultatele experimentale au demonstrat faptul că toți derivații de fenotiazină investigați pot fi considerați inhibitori de coroziune eficienți pentru bronz, în condițiile experimentale

investigate

Ordinea de inhibare dată de valorile eficiențelor de inhibare calculate prin mai multe metode pentru acești compuși este: AcaSP> TSP> MecSP> AmSP.

Eficiența acestora crește cu creșterea concentrației lor în mediul coroziv, atingând cea mai mare valoare în cazul concentrației de 75 μM .

Efectul inhibitor se datorează adsorbției derivaților fenotiazinici pe suprafața bronzului cu formarea unui strat ce acționează ca o barieră de protecție față de mediul coroziv.

Adsorbția inhibitorilor urmează modelul izotermei Langmuir, iar mecanismul prin care se realizează este de chemisorbție.

Analizele de suprafață realizate după contactul suprafeței metalice cu soluția ce conține inhibitor în concentrația la care eficiența de inhibare este maximă au confirmat existența inhibitorului adsorbit prin prezența atomului de azot în spectrul EDX.

Fenomenul de inhibare exercitat de derivații de fenotiazină se bazează pe formarea unui complex donor-acceptor (DA) insolubil și foarte aderent între inhibitor și cupru, respectiv oxizii de cupru (I sau II). Stabilitatea acestor complecși depinde în principal de diferența de energie a orbitalilor de frontieră. Pe baza calculelor cuantice s-a stabilit că valorile energiei standard calculate respectă aceeași ordine ca și valorile eficiențelor de inhibare calculate pe baza curbelor de polarizare și a spectrelor de impedanță.

7. ACOPERIRI PROTECTOARE PENTRU PROTECȚIA BRONZULUI PATINAT

7.1. Efectul protector manifestat de nitrolac în amestec cu inhibitori organici

7.1.2. Monitorizarea efectului protector în timp prin măsurători de impedanță electrochimică

Eficiența protectoare manifestată de lacul nitrocelulozic simplu și respectiv în amestec cu inhibitori organici (MMeT, MAT, BTA și AcaSP) a fost evaluată prin măsurători de impedanță electrochimică, realizate pe parcursul a trei luni, prin imersia intermitentă a electrozului în soluție de carbonat/sulfat (pH 5) care simulează ploaia acidă urbană.

Indiferent de natura acoperirii, de-a lungul întregii perioade de imersie în electrolit, se

observă un comportament capacitiv al sistemului pe întreg domeniul de frecvențe investigat.

Cu excepția acoperirii cu nitrolac simplu, în diagramele de impedanță corespunzătoare acoperirilor care conțin inhibitori organici, este vizibilă o singură buclă capacitivă, valorile impedanței sunt mari, iar cele ale defazajului rămân apropiate de -90° pe un domeniu destul de larg de frecvențe. Pe măsură ce timpul de expunere la mediul coroziv crește se observă însă apariția unei a doua bucle în diagramele de impedanță, concomitent cu scăderea valorilor impedanței și respectiv a defazajului. Aceste observații sugerează apariția unui proces de degradare a acoperirilor nitrocelulozice, mai pronunțate după imersia îndelungată în electrolit și sugerează faptul că electrolitul pătrunde prin stratul de lac și ajunge la suprafața metalică [66].

Pentru a obține mai multe informații cu privire la modul în care inhibitorii organici prezenți în compoziția nitrolacului influențează eficiența acoperirilor în timp, s-a trecut la simularea diagramelor de impedanță. În acest scop a fost folosit circuitul 2RQ prezentat în Figura 48. Menționăm faptul că dată fiind eficiența protectoare nesemnificativă a acoperirii cu AcaSP comparativ cu nitrolacul simplu, datele corespunzătoare acestuia nu au fost interpretate în continuare.

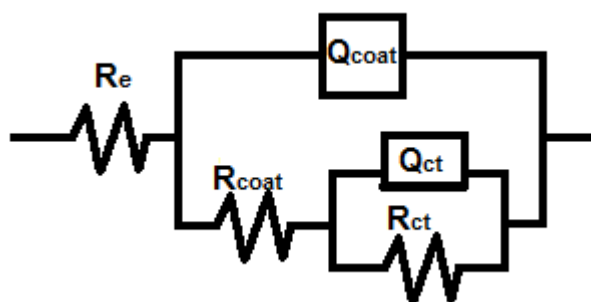


Figura 48. Circuitul electric echivalent utilizat pentru a reproduce datele experimentale

Precizăm de asemenea faptul că același circuit 2RQ a fost utilizat de către alți autori pentru simularea datelor de impedanță corespunzătoare unor electrozi de bronz patinați chimic și respectiv electrochimic și acoperiți cu Paraloid B-44 în care au fost încorporați inhibitori (4-metil-1-(p-tolil)-imidazol și benzotriazol)[187].

În circuitul electric din Figura 48, R_e reprezintă rezistența electrolitului, R_{coat} reprezintă rezistența acoperirii la transferul de electroni și Q_{coat} este elementul de fază constantă asociat capacității electrice diferențiale a acoperirii; R_{ct} este rezistența la transferul de sarcină, iar Q_{ct} este un element de fază constantă ce caracterizează capacitatea stratului dublu electric de la interfața bronz/electrolit. Valorile fiecărui element din circuitul electric echivalent au fost

calculate folosind software-ul ZSimpWin 3.21.

Valorile capacităților au fost calculate pe baza ecuației (75) și sunt reprezentate grafic în Figura 50.

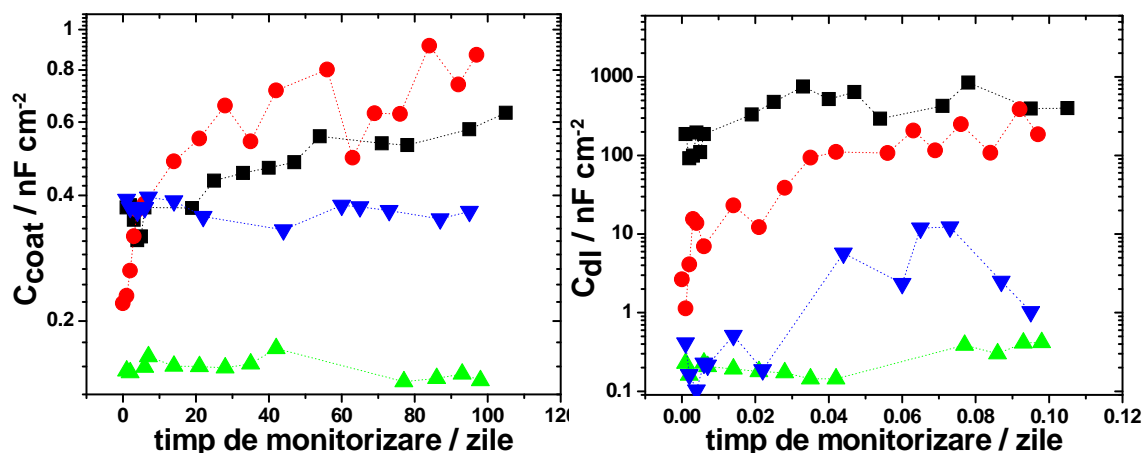


Figura 50. Evoluția în timp a valorilor capacităților calculate pentru pentru bronz patinat acoperit cu nitrolac, cu și fără (■) adaos de inhibitori, la diferiți timpi de imersie în soluția de $Na_2SO_4/NaHCO_3$ (pH 5), (●)LacMMeT, (▲) LacMAT, (▼)LacBTA

După cum se observă din **Error! Reference source not found.**, în cazul nitrolacului fără adaos de inhibitori se observă o scădere a rezistenței acoperirii în prima săptămână, după care valorile R_{coat} se mențin aproximativ constante pe parcursul perioadei de monitorizare.

Cea mai mare valoare a valorii R_{coat} se obține în cazul acoperirii cu adaos de MAT, ceea ce poate fi asociat cu o rezistență crescută la coroziune, care se menține aproximativ constantă în primele 44 zile de monitorizare, după care scade ușor până la sfârșitul perioadei de monitorizare. Valorile C_{coat} obținute în cazul acoperirii cu MAT se mențin aproximativ constante și semnificativ mai mici de-a lungul întregii perioade de monitorizare decât cele ale C_{coat} corespunzătoare acoperirilor simple sau cu adaos de MMeT și BTA. Acest lucru poate fi asociat cu un grad de impermeabilitate și protecție a bronzului patinat superior în cazul nitrolacului în amestec cu MAT, care nu permite pătrunderea electrolitului și corodarea semnificativă a suprafeței bronzului. În cazul în care electrolitul ar fi penetrat prin porii acoperirii atunci, având în vedere grosimea relativ mare a stratului de patină cu nitrolac și ținând cont de permitivitatea mare a apei, ar fi trebuit să se obțină valori mari ale capacității, ceea ce nu se întâmplă. Putem să presupunem așadar că și prezența MAT în acoperire contribuie la asigurarea unei eficiențe protectoare crescute asupra bronzului patinat.

Analiza valorilor parametrilor R_{ct} și C_{dl} indică faptul că cea mai mare valoare a rezistenței

de transfer de sarcină se obține în cazul acoperirii cu adaos de MAT ceea ce confirmă încă o dată efectul anticoroziv semnificativ al acesteia comparativ cu celelalte acoperiri. De remarcat că proprietățile anticorozive ale acoperirii cu MAT sunt foarte stabile în timp, pe perioada monitorizată. După cum era de așteptat, valorile capacității stratului dublu electric sunt semnificativ reduse comparativ cu celelalte acoperiri, fapt ilustrat în **Error! Reference source not found.**

7.3. Concluzii parțiale

Din datele obținute putem spune că, în afara grosimii stratului de lac, eficacitatea protectoare a straturilor este decisă și de natura inhibitorilor utilizați. Astfel, în condițiile experimentale investigate, cea mai bună protecție pentru bronzul patinat este oferită de prezența MAT în stratul de protecție (fie ca este vorba de nitrolac sau Paraloid B72) fapt ce reiese din valorile ridicate ale $|Z|_{0,01\text{Hz}}$, și constanța în timp a acestora

Straturile ce conțin AcaSP și MMeT în Paraloid B72 pot fi considerate ca fiind stabile în timp comparativ cu evoluția stratului ce conține BTA. Deși acest strat prezintă cea mai bună protecție în primele zile de monitorizare, eficacitatea acestuia scade în timp ajungând cu două ordine de mărime mai mică la sfârșitul perioadei de monitorizare față de prima zi.

În cazul acoperirilor cu nitrolac simplu și respectiv cu adaos de MMeT și BTA, datele obținute au evidențiat eficiența lor anticorozivă doar la timpi mici de expunere (21 zile). În schimb, în cazul utilizării rășinii Paraloid B72, cu excepția stratului de Paraloid ce conține MAT, efectul protector manifestat de celelalte straturi tinde să rămână constant după 60 de zile de la aplicare.

CONCLUZII GENERALE

S-a evaluat efectul de protecție împotriva coroziunii bronzului manifestat de patru derivați tiadiazolici și respectiv a patru noi derivați fenotiazinici, precum și a două tipuri de acoperiri (o rășină acrilică- Paraloid B72 și un lac nitrocelulozic) în soluție de carbonat/sulfat (pH 5) care simulează ploaia acidă urbană

În condițiile experimentale investigate, rezultatele obținute arată faptul că eficiența

inhibitoare manifestată de compușii organici luați în studiu asupra bronzului și respectiv a bronzului acoperit cu patină artificială depinde de concentrația acestora în mediul coroziv, timpul de contact al suprafeței metalice cu soluția ce conține inhibitori, precum și de proprietățile electronice ale acestora.

În cazul derivaților tiadiazolici:

În soluția corozivă de carbonat/sulfat de pH 3 rezultatele obținute prin spectroscopia de impedanță electrochimică și curbe de polarizare arată faptul că proprietățile anticorozive ale derivaților tiadiazolici sunt reduse la concentrații foarte mici de inhibitor, obținându-se valori maxime ale eficiențelor de inhibare la o concentrație de 5 mM în cazul MMeT (99,5%), MAT (99,4%) și MAcAT (97%), respectiv 1 mM în cazul MPhAT (90,9%). MMeT și MAT având o eficiență de inhibare a coroziunii de peste 99% pot fi considerați alternative viabile pentru BTA (99,1%) în protecția anticorozivă a bronzului.

Din punct de vedere al mecanismului de acțiune, rezultatele obținute pentru derivații de tiadiazol investigați ca inhibitori pentru ai coroziunii bronzului în mediu acid cu pH 3 comparativ cu cele raportate de literatură pentru acești compuși în mediu acid cu pH 5, indică faptul că acțiunea acestora depinde de pH-ul mediului; în mediu puternic acid aceștia acționează în formă protonată.

Voltamogramele ciclice, înregistrate în absența și prezența derivaților tiadiazolici au arătat faptul că efectul inhibitor se manifestă predominant asupra procesului de dizolvare a speciilor reactive din patina artificială, fapt confirmat și prin scăderea semnificativă a densității de curent, cu atât mai pronunțată cu cât concentrația de MAT și MMeT este mai mare. Aceste rezultate sunt confirmate și de măsurătorile de spectroscopie de impedanță electrochimică care evidențiază efectul inhibitor mai puternic al derivaților tiadiazolului asupra patinei artificiale, la concentrații mari, comparativ cu cel manifestat de BTA; evoluția în timp a valorilor rezistenței de polarizare variază în ordinea: MMeT > MAT > BTA.

În condițiile experimentale investigate, MMeT prezent în concentrație de 5 mM în mediul coroziv s-a dovedit a fi cel mai eficient inhibitor, atât pentru protecția bronzului cât și în cazul bronzului patinat artificial. Rezultatele obținute și în plus avantajul netoxicității îl recomandă ca un bun înlocuitor pentru BTA.

În cazul derivaților de fenotiazină:

Toți cei patru noi derivați de fenotiazină investigați s-au dovedit a fi inhibitori de coroziune eficienți pentru bronz în electrolitul ce simulează o ploaie acidă de pH 5. Ordinea dată de valorile eficiențelor de inhibare calculate prin mai multe metode pentru acești compuși este: AcaSP > TSP > MecSP > AmSP. Eficiența acestora crește cu creșterea concentrației lor în mediul coroziv, atingând cea mai mare valoare în cazul concentrației de 75μM: AcaSP (92%), TSP (90%), MecSP (88%), AmSP (85%). Analizele de suprafață realizate după contactul suprafeței metalice cu soluția ce conține inhibitor în concentrația la care eficiența de inhibare este maximă au confirmat existența inhibitorului adsorbit prin prezența atomului de azot în spectrul EDX.

Adsorbția inhibitorilor urmează modelul izotermei Langmuir, iar mecanismul prin care se realizează este chemisorbție. Fenomenul de inhibare exercitat de derivații de fenotiazină se bazează pe formarea unui complex donor-acceptor (DA) insolubil și foarte aderent între inhibitor și cupru, respectiv oxizii de cupru (I sau II). Stabilitatea acestor complecși depinde în principal de diferența de energie a orbitalilor de frontieră. Pe baza calculelor cuantice s-a stabilit ca valorile energiei standard calculate respecta aceeași ordine ca și valorile eficiențelor de inhibare calculate pe baza curbelor de polarizare și a spectrelor de impedanță.

În cazul acoperirilor protectoare:

Rezultatele obținute din evaluarea proprietăților protectoare ale celor două tipuri de acoperiri luate în studiu, indică faptul că în afara grosimii stratului aplicat, eficacitatea protectoare a acoperirilor este decisă și de natura inhibitorilor utilizați. Astfel, în condițiile experimentale investigate, cea mai bună protecție pentru bronzul patinat este oferită de prezența MAT în stratul de protecție (fie ca este vorba de nitrolac sau Paraloid B72) fapt ce reiese atât din valorile ridicate ale $|Z|_{0.01\text{Hz}}$, cât și din perioada cea mai lungă de menținere a acestor valori constante.

Straturile ce conțin AcaSP și MMeT în Paraloid B72 pot fi considerate ca fiind stabile în timp comparativ cu evoluția stratului ce conține BTA, deși acest strat prezintă cea mai bună protecție în primele zile de monitorizare eficacitatea acestuia scade în timp ajungând cu două ordine de mărime mai mică la sfârșitul perioadei de monitorizare față de prima zi.

LISTA DE PUBLICAȚII ȘI COMUNICĂRI ȘTIINȚIFICE

ARTICOLE ÎN REVISTE INTERNAȚIONALE (ISI):

R. Bostan, S. Varvara, L. Găină, L. M. Mureșan, *Evaluation of some phenothiazine derivatives as corrosion inhibitors for bronze in weakly acidic solution*. Corrosion. Science. 63, (2012), pg. 275-286, doi: 10.1016/j.corsci.2012.06.010,

IF= 4.16

S. Varvara, R. Bostan, L. Găină, L. M. Mureșan, *Thiadiazole as inhibitors for acidic media corrosion of artificially patinated bronze*, Materials and Corrosion, 65 (12), (2014) pg. 1202-1214, DOI: 10.1002/maco.201307072

IF=1.4

ARTICOLE PUBLICATE ÎN REVISTE INDEXATE BDI:

S. Varvara, I. Rotaru, M. Popa, R. Bostan, M. Glevitzky,, L. M. Mureșan, *Environmentally-safe corrosion inhibitors for the protection of bronzes against corrosion in acidic media*, Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. Timisoara, 55(69), 2, (2010), pg.156-161

CONFERINȚE INTERNAȚIONALE:

R. Bostan, S. Varvara, A. Vlăsa, L. M. Mureșan, *Carbon paste electrode for the study of patina originating from the surface of bronze artefacts*, 9th Spring Meeting of ISE, Turku (Finland), **May 2011**

R. Bostan, S. Varvara, L. M. Mureșan, *Evaluation of some phenothiazine derivatives as environmentally friendly corrosion inhibitors for bronze in acidic solutions*, 3rd Regional Symposium on Electrochemistry of South-East Europe, Bucharest, Romania, **May 2012**

R. Bostan, S. Varvara, L. M. Mureșan, *Thiadiazole derivatives as inhibitors for acidic media corrosion of artificially patinated bronze*, 4th Regional Symposium on Electrochemistry of South-East Europe, (RSE-SEE 4), Ljubljana, Slovenia, **May 2013**

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- [1]. M. Finšgar, I. Milošev, *Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review*, Corrosion Science, 52, **2010**, p 2737–2749.
- [66]. E. Cano, D. Lafuente, D. M. Bastidas, *Use of EIS for the evaluation of the protective properties of coatings for metallic cultural heritage: A review*, Journal of Solid State Electrochemistry, 14, **2010**, p 381-391.
- [80]. A. Dermaj, N. Hajjaji, S. Joiret, K. Rahmouni, A. Srhiri, H. Takenouti, V. Vivier, *Electrochemical and spectroscopic evidences of corrosion inhibition of bronze by a triazole derivative*, Electrochimica Acta, 52, **2007**, p 4654-4662.
- [84]. H. Saifi, M.C. Bernard, S. Joiret, K. Rahmouni, H. Takenouti, B. Talhi, *Corrosion inhibitive action of cysteine on Cu–30Ni alloy in aerated 0.5 M H₂SO₄*, Materials Chemistry and Physics, 120, **2010**, p 661- 669.
- [85]. S. Varvara, L.M. Muresan, K. Rahmouni, H. Takenouti, *Evaluation of some nontoxic thiadiazole derivatives as bronze corrosion inhibitors in aqueous solution*, Corrosion Science, 50, **2008**, p 2596-2604.
- [87]. M. Behpour, S.M. Ghoreishi, M. Salavati-Niasari, B. Ebrahimi, *Evaluating two new synthesized S–N Schiff bases on the corrosion of copper in 15% hydrochloric acid*, Materials Chemistry and Physics, 107, **2008**, p 153-157.
- [105]. D.Q. Zhang, Q.R. Cai, L.X. Gao, K.Y. Lee, *Effect of serine, threonine and glutamic acid on the corrosion of copper in aerated hydrochloric acid solution*, Corrosion Science, 50, **2008**, p 3615-3621.
- [107]. D.Q. Zhang, Q.R. Cai, X.M. He, L.X. Gao, G.S. Kim, *Corrosion inhibition and adsorption behavior of methionine on copper in HCl and synergistic effect of zinc ions*, Materials Chemistry and Physics, 114, **2009**, p 612-617.
- [113]. H. Otmacic, E. E. Stupnišek-Lisac, *Copper corrosion inhibitors in near neutral media*, Electrochimica Acta, 48, **2003**, p 985-991.
- [119]. K. Marusic, H. Otmacic-Curkovic, H. Takenouti, *Inhibiting effect of 4-methyl-1-p-tolyimidazole to the corrosion of bronze patinated in sulphate medium*, Electrochimica Acta, 56, **2011**, p 7491-7502.

- [121]. L. Muresan, S. Varvara, E. Stupnišek-Lisac, H. Otmacic, K. Marusic, S. Horvat-Kurbegovic, L. Robbiola, K. Rahmouni, H. Takenouti, *Protection of bronze covered with patina by innocuous organic substances*, *Electrochimica Acta*, 52, **2007**, p 7770-7779.
- [161]. SPARTAN'06 Wavefunction, Inc., Irvine, CA.
- [162]. D.J. Becke, *Density-functional thermochemistry III. The role of exact exchange*, *Chemical Physics*, 98, **1993**, p. 5648-5652.
- [163]. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Development of the Colle–Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density*, *Physical Review B* 37, **1988**, p. 785-789.
- [164]. P.J. Stephens, J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. J Frisch, *Ab Initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields*, *Journal of Physical Chemistry*, 98, **1994**, p. 11623- 11627.
- [168]. A.K. Singh, M.A. Quraishi, *The effect of some bis-thiadiazole derivatives on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid*, *Corrosion Science*, 52, **2010**, p. 1373-1385.
- [169]. I.D. Raistrick, J.R. MacDonald, D.R. Franceschetti, *The electrical analogs of physical and chemical processes*, in: J.R. MacDonald (Ed.), *Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems*, John Wiley & Sons, New York, **1987**.
- [171]. K.F. Khaled, *Adsorption and inhibitive properties of a new synthesized guanidine derivative on corrosion of copper in 0.5 M H₂SO₄*, *Applied Surface Science*, 255, **2008**, p 1811-1818.
- [177]. Y. M. Tang, W. Z. Yang, X. S. Yin, Y. Liu, R. Wan, J. T. Wang, *Phenyl-Substituted Amino Thiadiazoles as Corrosion Inhibitors for Copper in 0.5 M H₂SO₄*, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 116, No. 2-3, August **2009**, p. 479-483.
- [178]. P. Bommersbach, C. Alemany-Dumont, J.P. Millet, B. Normand, *Formation and behaviour study of an environment-friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods*, *Electrochimica Acta*, 51, **2005**, p 1076–1084.
- [180]. K.M. Ismail, *Evaluation of cysteine as environmentally friendly corrosion inhibitor for copper in neutral and acidic chloride solutions*, *Electrochimica Acta* 52, **2007**, p 7811–7819.
- [181]. P. Gupta, R.S. Chaudhary, T.K.G. Namboodhiri, B. Prakash, *Mechanism of dezincification and the inhibitive efficiency of some azoles for the corrosion of 70/30 brass in sulfuric acid*, *British Corrosion Journal*, 17, **1982**, p 136–141.
- [187]. H. O. Curkovic', T. Kosec, K. Marusic, A. Legat, *An electrochemical impedance study of the corrosion protection of artificially formed patinas on recent bronze*, *Electrochimica Acta*, 83, **2012**, p 28– 39.