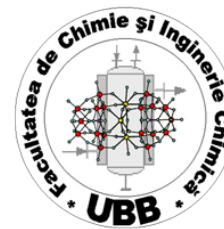




**Facultatea de Chimie și Inginerie
Universitatea Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca**



SZŐKE ÁRPÁD FERENC

Suprafețe modificate cu polimeri pentru aplicații electroanalitice și protecție anticorozivă

Teză de doctorat

Rezumat

Conducător științific
Prof. Dr. Liana Maria Mureșan

2019

Cuprins

Cuprins	2
Lista de abrevieri și simboluri	7
Introducere	9
Prezentare bibliografică generală	11
1. Senzori electrochimici	11
1.1. Transfer mediat de electroni.....	12
1.2. Grafene.....	12
1.3. Senzor de peroxid de hidrogen.....	13
1.4. Senzor de acid ascorbic.....	15
2. Protecție anticorozivă	18
2.1. Straturi protectoare de chitosan.....	18
2.2. Straturi protectoare de chitosan modificat.....	19
3. Metode de preparare ale straturilor de polimeri	23
3.1. Metoda drop casting.....	23
3.2. Metoda dip-coating.....	24
3.3. Depunere electroforetică.....	25
4. Metode neelectrochimice de analiză	27
4.1. Technici microscopice.....	27
4.2. Metode spectroscopice.....	31
4.3. Analiză de umectabilitate. Metodele „sessile drop” și „captive bubble”.....	35
4.4. Analiza conținutului total de carbon organic.....	36
4.5. Analiza potențialului zeta și a mărimii particulelor.....	37
5. Metode electrochimice	38
5.1. Voltametrie ciclică.....	39
5.2. Amperometrie.....	40
5.3. Spectroscopie de impedanță electrochimică.....	41
5.4. Studii de polarizare.....	43
Contribuții originale	45
Obiectivele tezei	45
1. Electrozi de cărbune vitros modificați	47

1.1. Condiții experimentale	47
1.2. Electrozi de cărbune vitros modificați cu rGO, mioglobină și chitosan (GCE/Chit/Chit-rGO-Mb) ca senzor de H ₂ O ₂	53
1.3. Concluzii parțiale - senzor de H ₂ O ₂	60
1.4. Electrozi de cărbune vitros modificați cu nanoparticule de aur, erGO și Nafion (GCE/AuNPs-erGO-Nafion) ca senzor de acid ascorbic.....	62
1.5. Concluzii parțiale – senzor de acid ascorbic	79
2. StratURI anticorozive bazate pe chitosan	81
2.1. Condiții experimentale	81
2.2. Rezultate și discuții	91
2.3. Concluzii parțiale.....	122
3. StratURI anticorozive de nanoparticule de silica-chitosan produse prin depunere electroforetică	124
3.1. Condiții experimentale.....	124
3.2. Rezultate și discuții	128
3.3. Concluzii parțiale.....	137
4. Concluzii generale	138
Activitatea științifică.....	140
Bibliografie	144
Mulțumiri.....	167

Cuvinte cheie: senzori electrochimici, electrocataliză, acid ascorbic, peroxid de hidrogen, Nafion, protecție anticorozivă, chitosan, dip-coating

Introducere

Aplicarea practică a polimerilor este adesea o sarcină dificilă. Aceștia prezintă mai multe avantaje precum eficiența costurilor și adaptabilitatea la diferite medii prin modificări fizice și chimice, ceea ce duce la o gamă largă de aplicații. Dezavantajul acestor sisteme poate fi însă reproductibilitatea (datorită unui număr mare de variabile care influențează procesul de fabricație) și stabilitatea lor în condiții de stres.

Aplicațiile binecunoscute ale polimerilor includ producția de obiecte diferite (de la industria jucăriilor la aparate biomedicale), producția de straturi protectoare, purificarea apei, recunoașterea moleculară, etc. Polimerii sunt de asemenea importanți în domeniul electrochimiei, unde sunt utilizați în straturi conductoare și izolatoare ca inhibitori, sau pentru imobilizarea unor specii și electroanaliză selectivă.

În acest context, teza abordează două direcții de cercetare distincte, ambele cu privire la utilizarea polimerilor chitosan și Nafion. Acestea sunt: (i) prepararea unor senzori electrochimici pentru detecția peroxidului de hidrogen și a acidului ascorbic; și (ii) obținerea de straturi anticorozive pentru protecția zincului.

(i) Senzori electrochimici

În prima parte a acestei teze, polimerii chitosan și Nafion sunt folosiți ca matrice de imobilizare pentru mediatori redox și agenți modificatori. Această lucrare se concentrează pe detecția electroanalitică a peroxidului de hidrogen și a acidului ascorbic la interfețele de carbon modificate cu (i) oxid de grafenă redusă/mioglobină imobilizată cu chitosan și (ii) oxid de grafenă/nanoparticule de aur imobilizate cu Nafion.

În comparație cu metodele analitice clasice, investigațiile electrochimice au mai multe avantaje, inclusiv simplitatea și viteza de detecție, precum și posibilitatea monitorizării speciilor în timp real. Deoarece metodele electrochimice sunt aplicabile în detecția analiților cu relevanță biologică, dezvoltarea electrozilor modificați prezintă o importanță deosebită.

Electrozii de cărbune vitros sunt adeseori folosiți în electroanaliză, cu toate acestea, efectele pronunțate de îmbâcsire a suprafeței („fouling”) se pot manifesta în cazul analiților cu potențiale redox extreme, datorită faptului că materialul electrodului devine instabil în condițiile investigării. Acest fenomen poate fi evitat prin folosirea agenților electrocatalitici precum grafene sau

nanoparticule de metal nobil, care pot reduce potențialul de oxidare sau crește potențialul de reducere a analitului studiat, prin medierea transferului de electroni. Suprafața activă crescută a acestor electrozi modificați duce, de asemenea, la o sensibilitate îmbunătățită a detecției.

(ii) Straturi anticorozive

În a doua și a treia direcție de cercetare a acestei teze, chitosanul este utilizat ca barieră de protecție împotriva coroziunii. Acest studiu include prepararea și caracterizarea (inclusiv o evaluare de aplicabilitate) a unor straturi anticorozive modificate bazate pe chitosan, obținute prin „dip-coating” și depunere electroforetică pentru protecția îmbunătățită a substraturilor de zinc.

Coroziunea este o problemă globală și o sursă importantă de pierderi economice. Este un fenomen natural, definit ca fiind procesul de degradare (de obicei oxidativ) al metalelor, polimerilor, ceramicii sau a altor materiale. Coroziunea poate avea un impact negativ asupra aspectului mecanic, electrochimic și vizual al obiectelor metalice, punând în pericol integritatea structurală a clădirilor și a vehiculelor; deteriorând funcționalitatea aparatelor și cablurilor electrice; stricând aspectul vizual al decorațiilor și bijuteriilor. Multe metode diferite sunt utilizate pentru a îmbunătăți rezistența la coroziune a metalelor, inclusiv acoperirea cu straturi protectoare, protecția catodică, protecția anodică și utilizarea inhibitorilor de coroziune.

Aplicarea straturilor polimerice este o disciplină bine elaborată. Cu toate acestea, datorită abundenței deșeurilor de plastic produse de populație și a versatilității acestora, utilizarea biopolimerilor în protecția anticorozivă este o temă intens cercetată. Astfel de straturi au un rol important în protecția temporară a metalelor datorită biodegradabilității lor. În plus, fiind ușor de modificat cu aditivi și co-polimeri, sunt foarte adaptabile la diferite sisteme, inclusiv domeniul biomedical.

Teza este structurată în două părți: (i) o parte teoretică, care include o **Prezentare bibliografică generală**, care conține date din literatură și o descriere a metodelor utilizate pentru prepararea și caracterizarea probelor și (ii) **Contribuțiile originale**, care cuprind metodologia, rezultatele și concluziile pentru fiecare direcție de cercetare descrisă mai sus. Teza enumeră, de asemenea, contribuțiile științifice ale autorului din timpul studiilor de doctorat sub formă de prezentări la conferințe și articole științifice publicate.

Prezentare bibliografică generală

1. Senzori electrochimici

Senzorii electrochimici convertesc informațiile obținute din reacțiile electrochimice într-un semnal analitic util care se poate utiliza în caracterizarea calitativă și cantitativă a unui sistem [Shetti și colab., 2019; Antuña-Jiménez și colab., 2012].

Deși au multe avantaje în comparație cu alte metode, suprapunerea picurilor redox în cazul analiților cu potențiale redox apropiate [Szoke și colab., 2019c] și instabilitatea materialului de electrod pot duce la erori de detecție. În consecință, transferul de electroni între materialul electrodului și analitul studiat este adeseori mediat cu aditivi care au activitate electrocatalitică [Shao și colab., 2016]

1.1. Transfer mediat de electroni

Medierea redox este un concept relativ simplu. În acest proces, mediatorul imobilizat pe suprafața electrodului de sprijin este activat de o tensiune aplicată. Mediatorul apoi oxidează sau reduce alți compuși cu proprietăți redox localizați în faza de soluție adiacentă stratului imobilizat. Metoda poate îmbunătăți semnificativ rezultatele când oxidarea sau reducerea directă la suprafața electrodului este inhibată [Lyons, 2015].

1.2. Grafene

Grafena este un nanomaterial format din straturi bidimensionale de atomi de carbon cu hibridizare sp^2 , conectați într-o structură hexagonală [Siqueira și Oliveria, 2017]. Grafenele prezintă, de asemenea, o activitate electrocatalitică bună și efecte sinergetice când sunt utilizate în combinație cu nanoparticule de metale nobile [Szoke și colab., 2019c].

1.3. Senzor de peroxid de hidrogen

1.3.1. Peroxidul de hidrogen (apă oxigenată)

Peroxidul de hidrogen este important în organismele vii, deoarece are un rol în căile de semnalizare celulară și este produs ca un oxidant distructiv împotriva agenților patogeni [Lin, 2013]. Datorită cineticii slabe de transfer de electroni, determinarea H_2O_2 pe electrozii de cărbune vitros nu poate fi realizată cu o sensibilitate ridicată; în consecință, diferiți agenți electrocatalitici

și proteine cu activitate peroxidazică au fost testați pentru a îmbunătăți rezultatele [Szoke și colab., 2016].

1.3.2. Mioglobina

Mioglobina are rolul de rezervor de oxigen, furnizând oxigen atunci când, în perioadele de activitate musculară intensă, livrarea de oxigen în sânge este insuficientă [Harvey, 2008]. Mioglobina are activitate peroxidazică și este folosită pe scară largă în investigarea transferurilor de electroni, însă, datorită centrului redox greu de accesat în macromolecula Mb, transferul de electroni direct între proteina și electrozul gol este inefficient [Szoke și colab., 2016].

1.4. Senzor de acid ascorbic

1.4.1. Acid ascorbic (AA)

Acidul L-ascorbic (vitamina C) este o vitamină și un antioxidant întâlnit în plante care joacă roluri importante și în corpul uman. Datorită importanței compusului, detecția cantitativă a AA în probele biologice și nebiologice are o importanță deosebită. Potențialul de oxidare relativ ridicat și picurile de oxidare suprapuse ale speciilor coexistente fac ca analiza prin metode electrochimice să fie problematică [Szoke și colab., 2019c]. Rezultatele pot fi îmbunătățite folosind grafene sau grafene împreună cu alte materiale.

1.4.2. Nanoparticule de aur

Nanoparticulele de aur sunt electrocatalizatori deseori utilizați, datorită mărimii controlabile ale particulelor și efectelor sinergetice cu alți agenți electrocatalitici, cum ar fi grafenele. Datorită versatilității lor, sunt utilizate pentru mai multe aplicații: mediatori de transfer de electroni [Szoke și colab., 2019c], administrarea de medicamente [Chandran și Thomas, 2015], aplicații nanoplasmonice [Asahi și colab., 2006] și catalitice [Kerdi și colab., 2010].

2. Protecție anticorozivă

Pierderea economică globală datorată coroziunii este estimată la 3,4% din PIB, sau 2,2 trilioane de euro pe an. Fenomenul are un impact semnificativ asupra serviciilor, producției industriale și agricole pe plan global; totuși, coroziunea poate fi redusă prin implementarea metodelor de protecție adecvate [Koch și colab., 2016]. Straturile polimerice oferă o alternativă

ecologică bună în protecția împotriva coroziunii, cu toate acestea, modificarea materialelor [Ching și colab., 2019] sau copolimerizarea [Feng și Iroh, 2017] sunt necesare pentru a obține filme cu proprietăți de protecție bune. În acest sens, unul dintre cei mai studiați polimeri este chitosanul.

2.1. Straturi protectoare de chitosan

Chitosanul este polizaharida β -(1,4) legată a D-glucozaminei. Este un polimer solubil în apă, produs prin deacetilarea parțială a chitinei (obținută din surse naturale). Chitosanul este considerat un polimer versatil [Szőke și colab., 2019a; Szőke și colab., 2019b], utilizat pentru multe aplicații diferite. Proprietățile reduse de barieră ale straturilor de chitosan pot fi îmbunătățite prin formarea de compozite polimerice [Pang și Zhitomirsky, 2008] sau prin reticulare [Szőke și colab., 2019b]. În mod alternativ, sarcina pozitivă a chitosanului poate fi utilizată pentru a acumula inhibitori cu sarcină negativă, care se pot adsorbi direct pe suprafața metalului, ceea ce duce la o protecție îmbunătățită, cu reducerea nevoii de materie primă.

2.2. Straturi protectoare de chitosan modificat

Pentru a îmbunătăți efectul de barieră scăzut al straturilor de chitosan, filmele au fost impregnate cu aditivi.

2.2.3. Indigocarminul

Indigo este sarea acidă 5,5'-indigodisulfonică a sodiului. Este netoxică, solubilă în apă și este utilizată pe scară largă ca și colorant alimentar sub denumirea E132 [Food Standards Agency, 2019], precum și în medicină ca indicator al funcției renale [Deture și Brylie, 1974]. Ca urmare a celor două sarcini negative ale moleculei, indigocarminul prezintă o afinitate ridicată față de chitosan [dos Anjos și colab., 2002].

2.2.4. Parawolframatul de amoniu

Parawolframatul de amoniu (PTA) este o sare complexă netoxică și solubilă în apă. În mod similar cu IC, acesta poate fi impregnat în straturi de chitosan. Mărimea moleculei de PTA reduce solubilizarea sa din straturile de chitosan modificate. Cu toate acestea, procesul de impregnare poate fi de asemenea împiedicat datorită aceluiași caracteristici.

2.2.5. 2-acetilamino-5-mercapto-1,3,4-tiadiazol

2-acetilamino-5-mercapto-1,3,4-tiadiazolul (AcAMT), este o moleculă organică netoxică, considerată un intermediar de acetazolamidă cu aplicabilitate limitată. Au fost obținute rezultate pozitive cu AcAMT în protecția anticorozivă a bronzului [Chelaru și Mureșan, 2014]. În condiții neutre sau ușor acide, o cantitate semnificativă de AcAMT este încărcată negativ [Instant Cheminformatics Solutions, 2019]. În consecință, AcAMT se poate acumula în straturile de chitosan, rezultând într-o concentrație crescută de inhibitor în apropierea suprafeței metalice.

3. Metode de preparare ale straturilor de polimeri

Straturile polimerice sunt filme subțiri aplicate fie pe substraturi plate, fie pe obiecte neregulate. Utilizarea lor în immobilizarea diferitelor materiale are o importanță deosebită, datorită numeroaselor aplicații ale acestor compozite în cataliză [Shi și colab., 2012; Mirkhalaf și Graves, 2012; Song și colab., 2014], optică [Griffete și colab., 2012; Mohr, 2006], biomedicină [Thissen, 2016; Bovin și Gabius, 1994], etc. Nanoparticulele utilizate ca agenți electrocatalitici sunt adeseori immobilizate cu Nafion sau chitosan.

Straturile protectoare native și modificate pot fi, de asemenea, aplicate pe o suprafață metalică pentru a oferi protecție anticorozivă. Astfel de acoperiri sunt adeseori modificate prin agenți de reticulare, copolimerizare sau alți aditivi pentru a îmbunătăți performanțele.

3.1. Metoda drop casting

Cea mai utilizată metodă pentru prepararea electrozilor modificați este drop casting-ul [Eng și colab., 2015; Hanifah și colab., 2018], datorită versatilității și simplității sale. Constă în obținerea straturilor subțiri prin picurarea unei soluții sau dispersii pe o suprafață, urmata de evaporarea solventului. Tehnica este folosită cu mult succes în cazul electrozilor de cărbune vitros.

3.2. Metoda dip-coating

Metoda dip-coating este un proces în care substratul este imersat într-un lichid și apoi ridicat cu o viteză predeterminată, controlată de un motor continuu [Schwarz și Langenhove, 2013]. Este extrem de eficient în producerea de straturi polimerice subțiri, cu caracteristici bine controlate pentru protecția anticorozivă și eliberarea controlată a speciilor impregnate [Dabóczy și colab., 2016; Albert și colab., 2015].

3.3. Depunerea electroforetică

Depunerea electroforetică este un termen utilizat pentru o gamă largă de procese industriale: acoperiri galvanice, electrodepunere catodică, electrodepunere anodică, depunere electroforetică sau pictură electroforetică [Quintino, 2014]. Este un proces cu două etape în care particulele suspendate într-o soluție coloidală sunt colectate pe un substrat prin aplicarea unui câmp electric.

4. Metode neelectrochimice de analiză

4.1.1. Microscopie optică

Microscopicele optice folosesc lumina vizibilă și un sistem de lentile pentru a mări imaginile unor probe mici. Imaginea de la un microscop optic poate fi înregistrată cu o camera foto.

4.1.2. Microscopie electronică cu transmisie

Microscopia electronică cu transmisie (TEM) este utilizată pe scară largă în caracterizarea diferitelor nanoparticule și membrane. Datorită funcționalității sale bazate pe fascicule electronice, mai degrabă decât fascicule de lumină, se pot obține rezoluții foarte mari.

4.1.3. Microscopie electronică de baleiaj

Microscopia electronică de baleiaj este folosită pentru a studia mărimea, forma și textura particulelor. În SEM, un fascicul de electroni scanează proba într-o serie de piste paralele. Electronii interacționează cu proba și produc semnale diferite care pot fi detectate și afișate pe ecranul unui tub cu raze catodice. Deoarece adâncimea de focalizare este mult mai mare decât cea a microscopului optic, se pot genera informații despre morfologia suprafeței [Amidon și colab., 2017].

4.1.4. Microscopia cu forță atomică

Microscopia cu forță atomică este bazată pe scanarea probelor cu un vârf ascuțit (cu un diametru de capăt tipic de 5-10 nm), producând imagini topografice, folosite pentru a studia morfologia suprafeței la scară foarte mică [Bastidas și colab., 2011].

4.2.1. Spectroscopia UV-Vis

Spectroscopia UV-Vis constă în măsurarea transmisiei (absorbției) sau a reflectanței probelor la diferite lungimi de undă. Poate fi utilizată în soluții, gaze sau în cazuri rare, pentru

probe solide. În timpul iradierii unei probe, o parte din lumină este absorbită, transmisă prin proba analizată sau reflectată [Kekedy și Kekedy, 1995].

4.2.2. Spectroscopia infraroșu și Raman

Spectroscopia infraroșu este bazată pe vibrațiile care implică modificări în momentele dipolului permanent în timpul excitării. De obicei, este studiată așa-numita regiune mid-IR, care variază între cca. 4000–400 cm^{-1} .

Spectroscopia Raman monitorizează schimbările în frecvența luminii împrăștiată datorită modificărilor polarizabilității legăturilor, rezultate din interacțiuni cu diferite moduri vibraționale [Bhambhani și colab., 2012]. Are câteva avantaje, deoarece poate fi utilizată în soluții apoase și necesită o preparare mai simplă a probelor decât spectroscopia în infraroșu [Le Pevelen, 2017].

4.2.3. Spectroscopia de raze X cu energie dispersivă

Spectroscopia de raze X cu energie dispersivă (EDS,) este o tehnică de analiză a suprafețelor. Un fascicul de electroni (de regulă în intervalul 10-20 keV) lovește proba, excitând un electron într-un înveliș electronic intern, emițând semnale caracteristice de raze X a structurii atomice a probei studiate. Prin atribuirea elementelor corespunzătoare spectrului obținut, se poate analiza compoziția elementară a probei și putem obține o distribuție a elementelor pe suprafața acesteia [Ebnesajjad, 2014; Polini și Yang, 2017].

4.3. Analiza capacității de umectare. Metodele „sessile drop” și „captive bubble”

Determinarea capacității de umectare poate oferi informații relevante asupra interacțiunii dintre un strat polimeric și mediul înconjurător. Monitorizarea cantitativă a procesului se poate face prin măsurarea unghiului de contact. Acesta este unghiul făcut de picătura de lichid cu substratul, măsurat prin lichidul respectiv [Lotfi și colab., 2013]. De obicei, se utilizează metoda goniometrică, unde forma picăturii este înregistrată de o cameră foto.

4.4. Analiza conținutului total de carbon organic

Analiza conținutului total de carbon organic măsoară cantitatea totală de carbon dintr-o probă prin scăderea cantității de carbon anorganic dintr-o probă dată.

4.5. Analiza potențialului zeta și a mărimii particulelor

Potențialul zeta este o măsură a sarcinii de suprafață. Are o importanță deosebită în stabilitatea unui sistem coloidal. Potențialele zeta mari (mai mari de ± 30 mV) rezultă în forțe repulsive mai puternice între nanoparticule, producând un coloid mai stabil [Krstic și colab., 2018].

Stabilitatea unei soluții coloide și modificările care apar în timp pot fi monitorizate prin analiza mărimii particulelor, cu metoda împrăștierii dinamice a luminii [Berna și Pecora, 2000]. Metoda se bazează pe fluctuațiile intensității de împrăștiere a luminii în contact cu o soluție coloidală datorită mișcării Browniene.

5. Metode electrochimice

5.2. Voltametrie ciclică

Voltametria ciclică este utilizată pentru studierea proceselor redox simple, precum și pentru caracterizarea proceselor care implică transferul mai multor electroni [Heinze, 1984]. Utilizările sale acoperă caracterizarea, sinteza, mecanismele și analiza probelor [Chooto, 2018]. Experimentele CV oferă parametrii termodinamici (potențial redox), precum și informații directe asupra cineticii reacțiilor [Heinze, 1984]. Măsurările CV constau dintr-o baleiere ciclică a potențialului în timp, iar semnalul înregistrat este curentul (sau densitatea de curent).

5.3. Amperometrie

Amperometria este monitorizarea câștigului (reducere) sau pierderii (oxidare) de electroni la o valoare fixă a potențialului prin măsurarea modificărilor curentului [Hanson și colab., 2005] la electrodul de lucru. Amperometria este o metodă mai potrivită pentru detecția cantitativă a analiților decât voltametria ciclică, având limite mici de detecție și selectivitate reglabilă, prin alegerea unui potențial discriminant față de alți analiți [Hanson și colab., 2005].

5.4. Spectroscopia de impedanță electrochimică

Spectroscopia de impedanță electrochimică măsoară rezistența și capacitatea electrică a unui material prin aplicarea unui semnal de excitație AC sinusoidal. Un spectru de impedanță se obține variind frecvența semnalului AC pe un interval definit. Capacitatea și rezistența sistemului pot fi calculate prin măsurarea răspunsurilor de curent în fază și defazat [Honeychurch, 2012]. Spectroscopia de impedanță este utilizată pe scară largă în studiile electroanalitice, biologice și de

coroziune. Spectrele de impedanță Nyquist (reprezentând partea imaginară a impedanței în funcție de partea reală) sunt utilizate pentru a explica mecanismul transferului de electroni prin atribuirea unui circuit electric echivalent.

5.5. Studii de polarizare

Interpretarea curbelor de polarizare este utilizată pentru a studia mecanismul, viteza de coroziune și susceptibilitatea materialelor la coroziune într-un mediu bine definit. Studiile de polarizare liniară sunt utilizate pentru a determina rezistența de polarizare (R_p).

Trasarea potențialului în funcție de $\log i$ rezultă într-o curbă de polarizare semilogaritmică. Prin fitarea porțiunilor liniare din regiunea anodică și catodică a acestor curbe de polarizare, se poate obține diagrama Evans [Palm Sens, 2019] și, prin calcul, coeficienții Tafel.

Contribuții originale

Obiectivele tezei

Principalele direcții de cercetare ale acestei teze sunt următoarele:

1. Electrozi de cărbune vitros modificați cu metoda „drop casting”

- Îmbunătățirea proprietăților de transfer de electroni ale unei suprafețe de cărbune vitros prin modificare cu oxid de grafena redus, nanoparticule de metal nobil și proteine prin imobilizare cu polimerii Nafion sau chitosan
- Optimizarea și caracterizarea electroanalitică a electrozilor de cărbune vitros modificați obținuți pentru detecția analiților cu relevanță biologică (H_2O_2 și acid ascorbic)

2. Straturi anticorozive bazate pe chitosan produse cu metoda „dip-coating”

- Aplicarea straturilor de chitosan cu metoda dip-coating pe substraturi de zinc
- Impregnarea straturilor de chitosan pentru a îmbunătăți proprietățile lor anticorozive și reducerea permeabilității prin (i) reticulare ionică [dos Anjos și colab., 2002; Berger și colab., 2004] (cu indigo carmin sau parawolfram de amoniu); sau (ii) adsorbție (cu 2-acetilamino-5-mercapto-1,3,4-tiadiazol, în acest caz, chitosanul având rolul de matrice de acumulare pentru inhibitor în

apropierea suprafeței metalului [Chelaru și Mureșan, 2014; Varvara și colab., 2008]) (Figura 28)

- Caracterizarea și evaluarea aplicabilității straturilor de chitosan impregnate prin diferite metode

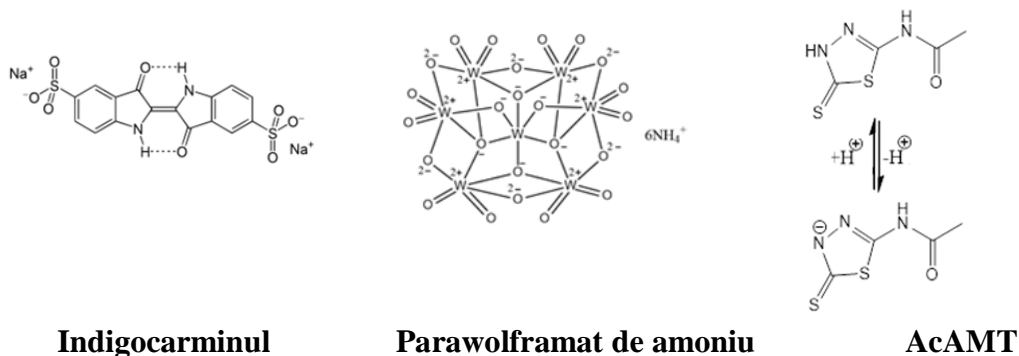


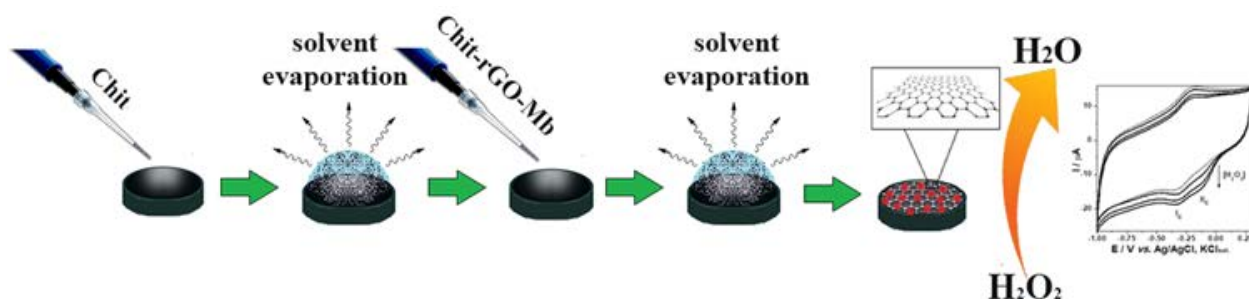
Figura 28: Diferiți agenți de impregnare utilizați pentru îmbunătățirea proprietăților anticorozive ale straturilor de chitosan

3. Straturi anticorozive de nanoparticule silice-chitosan produse prin depunere electroforetică pe substraturi de zinc

- Producerea dispersiilor de nanoparticule de silice acoperite cu chitosan
- Folosirea dispersiilor preparate pentru acoperirea substraturilor de zinc prin depunere electroforetică
- Caracterizarea și evaluarea aplicabilității ca o posibilă barieră anticorozivă a straturilor nanoparticule-chitosan prin metode electrochimice și de microscopie

1.2. Electrozi de cărbune vitros modificați cu rGO, mioglobină și chitosan (GCE/Chit/Chit-rGO-Mb) ca senzor de H₂O₂

Un electrod GCE/Chit/Chit-rGO-Mb a fost produs cu metoda drop casting și folosit ca o interfață modificată pentru detecția H_2O_2 .



1.2.2. Studii de optimizare

Studiul de optimizare a fost orientat către optimizarea cantității de (i) rGO și (ii) Mb. Cel mai ridicat curent de pic a fost obținut pentru cantitatea maximă de 5 μg rGO depusă (Figura 33 A). Sensibilitatea detectării peroxidului de hidrogen a avut un maxim la 40 μg Mb, care a fost astfel utilizat pentru studiile ulterioare [Szoke și colab., 2017].

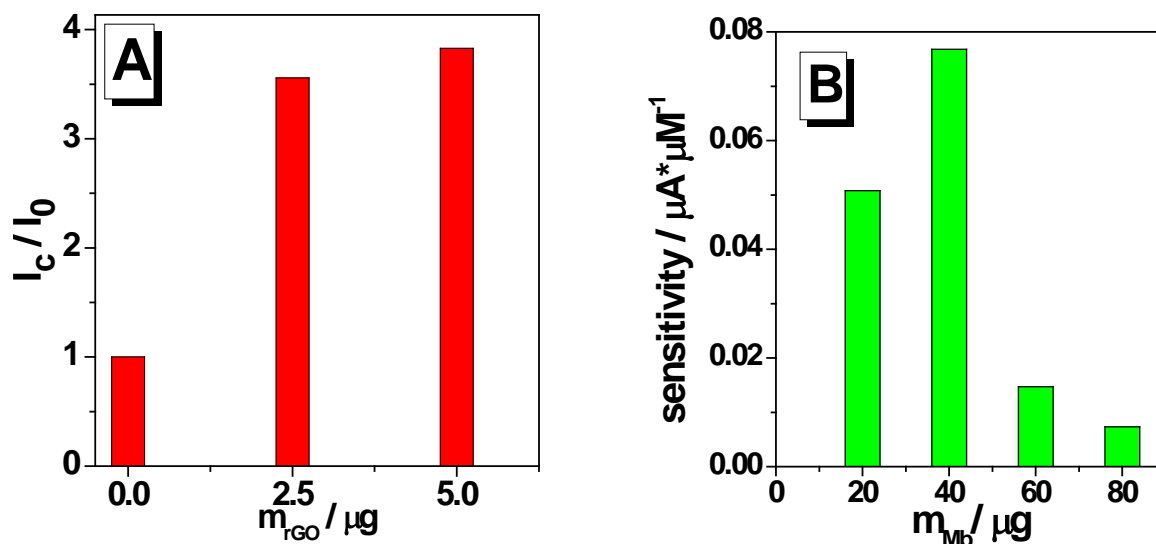


Figura 33: Influența: cantității de rGO depusă pe suprafața electrodului asupra curenților de vârf de reducere detectați la determinarea a 10 μM H_2O_2 (A); cantității de Mb depusă pe suprafața electrodului asupra sensibilității detecției H_2O_2 (B)

Condiții experimentale: PBS (pH = 7), viteză de baleiaj, 50 mV/s

1.2.3. Caracteristicile electrodului și performanța analitică

Permeabilitatea stratului modificador a fost studiată folosind spectroscopia de impedanță electrochimică [Raicopol și colab., 2012]. Circuitele electrice echivalente care se potrivesc cel mai bine spectrelor de impedanță au fost $R(Q_1R_1)$ pentru electrozii modificați și $R(Q_1R_1)W$ pentru GCE gol.

Prezența stratului de chitosan rezultă într-o creștere a rezistenței la transferul de sarcină în cazul probelor care conțin polimer: 3234 cm^2 pentru GCE/Chit/Chit-Mb și 3009 cm^2 pentru GCE/Chit/Chit-rGO-Mb; în comparație, $1848 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ a fost calculat pentru electrodul GCE gol. Aceasta indică faptul că chitosanul acționează ca o barieră permeabilă la $K_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Logaritmul curenților de vârf ($\log I$) prezintă o dependență liniară de logaritmul vitezei de baleiaj ($\log v$) atât pentru procesele de oxidare cât și cele de reducere. Pantele au fost, de asemenea, similare (în jur de 0,7), indicând o cinetică mixtă (difuzie-adsorbție) la interfața electrod-soluție [Szoke și colab., 2017].

Efectul electrocatalitic al electrodului GCE/Chit/Chit-rGO-Mb modificat a fost studiat prin voltametrie ciclică (Figura 36). După adăugarea de H_2O_2 , s-a observat un pic suplimentar de reducere (I_{IIc}) la -150 mV față de Ag/AgCl, KCl_{sat} . Acest lucru a fost atribuit reducerii peroxidului de hidrogen la grupul hem al Mb imobilizat pe suprafața electrodului.

Cel de-al doilea vârf de reducere prezintă o dependență liniară bună pe intervalul $10 - 30 \text{ } \mu\text{M}$. Sensibilitatea electrodului GCE/Chit/Chit-rGO-Mb modificat a fost îmbunătățita semnificativ ($0,0815 \text{ } \mu\text{A}/\mu\text{M}$, $R^2=0,9881$) în comparație cu cel nemodificat ($0,0394 \text{ } \mu\text{A}/\mu\text{M}$, $R^2=0,9859$). Imobilizarea rGO pe suprafața electrodului a mai redus ușor limita de detecție a H_2O_2 de la $7,75 \text{ } \mu\text{M}$ la $7,09 \text{ } \mu\text{M}$ [Szoke și colab., 2017]

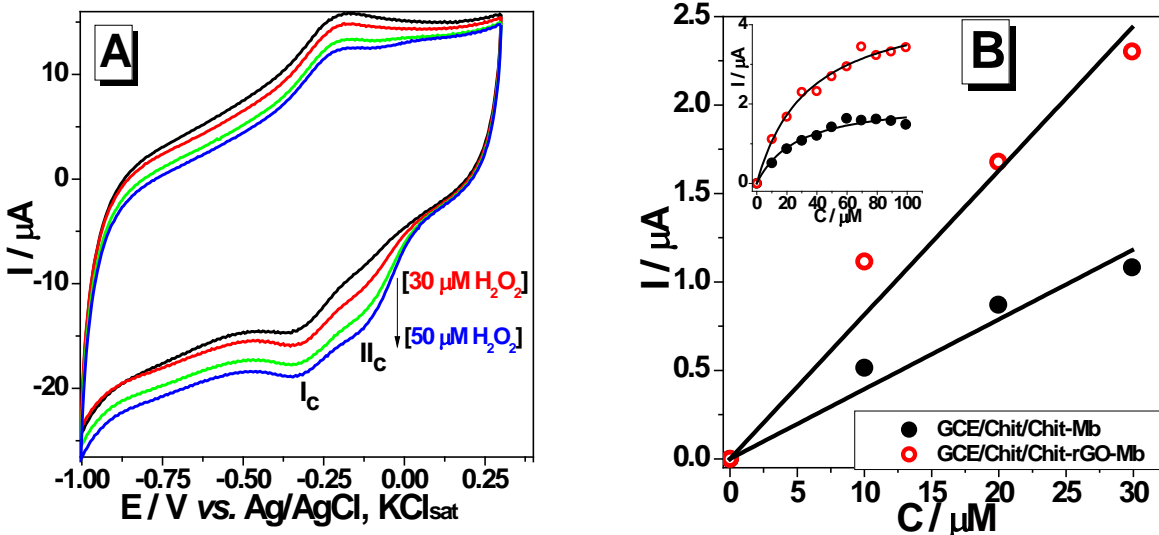


Figura 36: A: Voltamograme ciclice înregistrate la un electrod modificat GCE/Chit/Chit-rGO-Mb, în absența H_2O_2 (linie neagră) și în prezența unor cantități diferite (până la $50 \mu M$) de H_2O_2 (linii colorate).

B: Curbe de calibrare obținute pentru reducerea H_2O_2 la electrozii GCE/Chit/Chit-Mb (negru ●) și GCE/Chit/Chit-rGO-Mb (roșu ●).

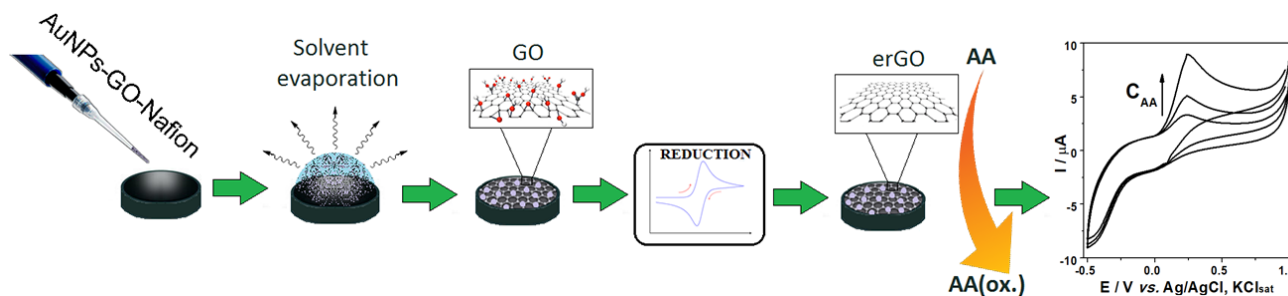
Condiții experimentale: PBS (pH=7); potențial de pornire +0.3 V vs. Ag/AgCl, KCl_{sat}; viteză de baleiaj, 50 mV/s.

1.3. Concluzii parțiale – senzor de H_2O_2

Adăugarea de oxid de grafena redus crește suprafața activă, îmbunătățind activitatea mioglobinei. Suprapunerea vârfurilor de reducere ale Mb și H_2O_2 este o problemă, cu toate acestea, electrodul GCE/Chit/Chit-rGO-Mb modificat a fost aplicat cu succes în detecția H_2O_2 . Prezența rGO a îmbunătățit rezultatele.

1.4. Electrozi de cărbune vitros modificați cu nanoparticule de aur, erGO și Nafion (GCE/AuNPs-erGO-Nafion) ca senzor de acid ascorbic

O interfață modificată a fost preparată cu depunerea prin drop casting de nanoparticule de aur și oxid de grafenă (imobilizate cu Nafion) pe suprafața unui electrod de cărbune vitros. Electrocul a fost activat prin ciclarea potențialului pentru a reduce GO la erGO.



1.4.2.1. Compoziția amestecului depus prin drop casting

Studiul de optimizare a fost realizat pentru a determina cantitatea optimă de (i) GO, (ii) AuNPs și (iii) Nafion, pentru a obține o compoziție ideală a interfeței modificate. Cantitățile ideale ale fiecărui agent modificador au fost: $5 \mu L$ AuNPs sol, $2,5 \mu L$ dispersie GO și $5 \mu g$ Nafion ca agent de imobilizare.

1.4.4.1. Efectul electrocatalitic al interfeței GCE/AuNPs-erGO-Nafion

În comparație cu poziția picului de oxidare a acidului ascorbic la electrodul GCE gol (cca. +650 mV vs. Ag/AgCl, KCl_{sat}), potențialul de oxidare a AA la electrodul GCE/AuNPs-erGO-Nafion modificat a fost observat la +250 mV vs. Ag/AgCl, KCl_{sat}. Această deplasare de aproximativ 400 mV, împreună cu o creștere a curentului de oxidare, sugerează o activitate electrocatalitică puternică a interfeței AuNPs-erGO-Nafion modificată (Figura 42 B).

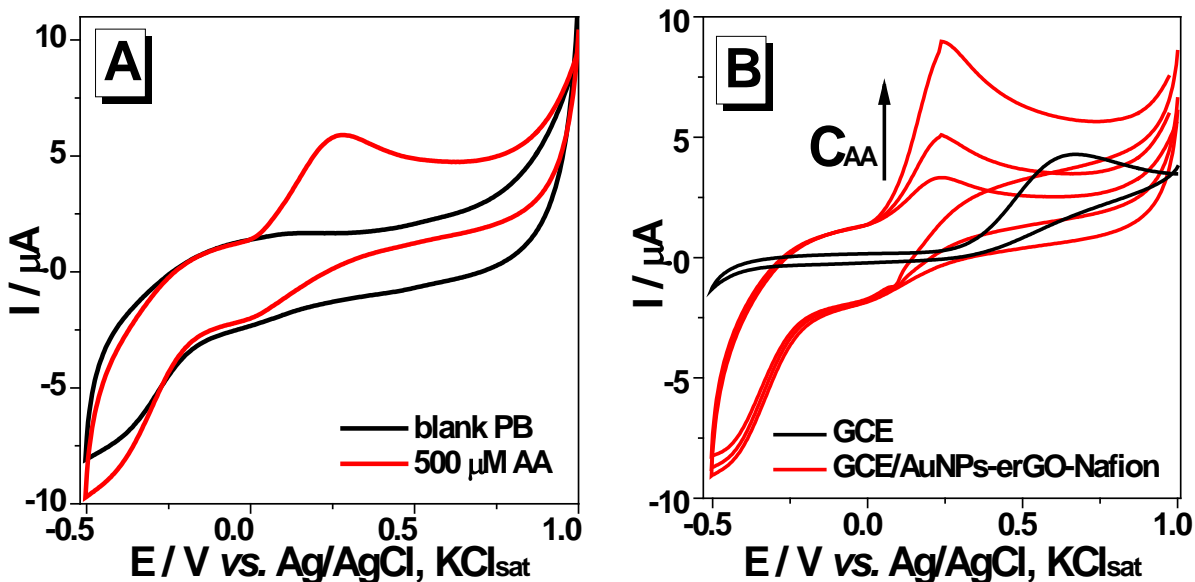


Figura 42: Voltametria ciclică la:

A: electrodul modificat GCE/AuNPs-erGO-Nafion în absența (*linie neagră*) și în prezența a 500 μM AA (*linie roșie*)

B: electrodul GCE nemodificat (*linie neagră*) în prezența a 500 μM AA și GCE/AuNPs-erGO-Nafion (*linii roșii*) în prezența a 250, 500 și 1000 μM AA.

Condiții experimentale: electrolit, 0.1 M tampon fosfat (pH=7); potențial de pornire, +1.0 V vs. Ag/AgCl, KCl_{sat}; viteza de baleiaj, 50 mV/s.

1.4.4.6. Amperometrie

Performanța analitică a electrodului GCE/AuNPs-erGO-Nafion modificat a fost studiată prin amperometrie (Figura 47). Curba de calibrare arată o relație liniară bună între curentul de stare staționară și concentrația de AA pe domeniul liniar de 5 - 30 μM cu o sensibilitate de $39,07 \pm 1,36$ μA/mM. LOD determinată (cu un raport semnal/zgomot de 3) pentru AA a fost 2,76 μM AA.

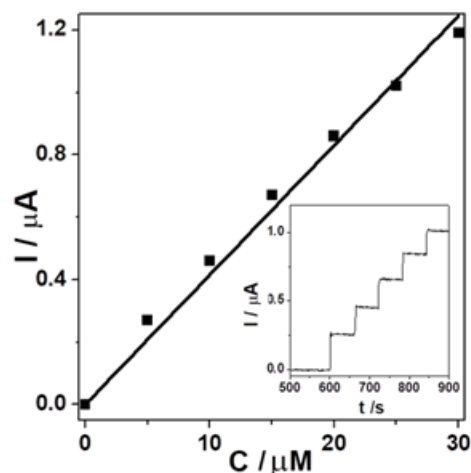


Figura 47: Curba de calibrare amperometrică a AA, determinată la un electrod modificat GCE/AuNPs-erGO-Nafion.

Condiții experimentale: electrolit, 0.1 M tampon fosfat (pH=7); potențial aplicat, +0.1 V vs. Ag/AgCl, KCl_{sat} ; viteza de agitare, 500 rpm.

1.4.4.7. Analiza probelor reale

Pentru a testa aplicabilitatea electrodului modificat GCE/AuNPs-erGO-Nafion pentru utilizare biomedicală, concentrația de AA a fost determinată în probe reale prin amperometrie. Probele alese au fost trei produse farmaceutice diferite care conțin acid ascorbic, alese ca grup reprezentativ al tendințelor în medicina modernă și piața suplimentelor alimentare.

Concentrațiile obținute au fost comparate cu concentrațiile nominale ale fiecărui produs pentru a determina recuperarea (Figura 48 și Tabelul 3). Valoarea bună de recuperare obținută pentru comprimatul de vitamina C Béres ($103,22 \pm 0,78\%$) a fost posibilă datorită unei cantități reduse de aditivi electroactivi prezenți în produsul farmaceutic studiat. În cazul comprimatelor Laropharm și Redoxon, s-au obținut valori mai mari de recuperare ($118,23 \pm 1,13\%$ și $141,40 \pm 0,75\%$). Acest lucru se datorează, probabil, cantităților mari de aditivi de propolis (Laropharm comprimat) și beta-caroten (comprimat efervescent Redoxon) prezente în probe, care prezintă picuri de oxidare largi la potențiale de aproximativ 400 mV [Belfar și colab., 2015; Ziyatdinova și colab., 2012], ce ar putea interfera cu detecția AA.

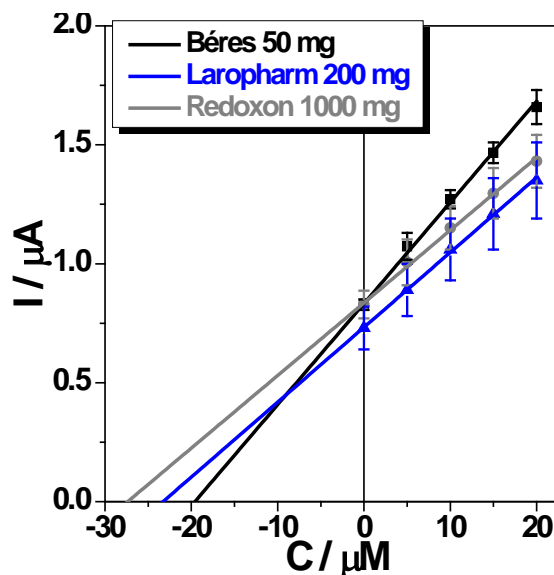


Figura 48: Determinarea amperometrică cu metoda adaosului standard a cantității de AA prezent în produse farmaceutice, la un electrod modificat GCE/AuNPs-erGO-Nafion: comprimat de vitamină C Béres (negru ■), comprimat Laropharm propolis (albastru ▲), comprimat efervescent Redoxon (gri ●).

Condiții experimentale: electrolit, 0.1 M tampon fosfat (pH=7); potențial aplicat, +0.1 V vs. Ag/AgCl, KCl_{sat}; viteza de agitare, 500 rpm.

Tabel 3: Determinarea și recuperarea a AA din produse farmaceutice

Producătorul eșantionului ce conține AA	Concentrație adăugată (μM)	Concentrație calculată (μM)	Recuperare (%)	R ² / N
Béres	20	20,65 ± 0,16	103,22 ± 0,78	0,9982 / 5
Bayer-Redoxon	20	28,28 ± 0,15	141,40 ± 0,75	0,9976 / 5
Laropharm	20	23,65 ± 0,23	118,23 ± 1,13	0,9989 / 5

1.5. Concluzii parțiale – senzor de acid ascorbic

Voltmetria ciclică a fost utilizată pentru a determina raportul optim dintre agenții modificatori (5 μL AuNPs, 2,5 μL GO și 5 μg de Nafion) și pentru a studia efectul electrocatalitic al interfeței de cărbune vitros modificat asupra oxidării acidului ascorbic. O schimbare de potențial

de cca. 400 mV și o ușoară creștere a curenților de vârf arată că matricea compozită are un efect electrocatalitic puternic, care a fost atribuit efectului de mediere a transferului de electroni de către AuNPs și ariei crescute a suprafeței datorită erGO. Curba de calibrare AA are un domeniu liniar cuprins între 5 - 30 μM , cu o limită de detecție de 2,76 μM AA. Electrocul modificat a fost utilizat cu succes pentru detecția AA din probe reale.

2. Straturi anticorozive bazate pe chitosan

A doua direcție de cercetare prezentată în teză este prepararea și caracterizarea straturilor de chitosan cu caracteristici îmbunătățite de protecție anticorozivă, obținute prin metoda dip-coating pe substraturi de zinc (Figura 51).

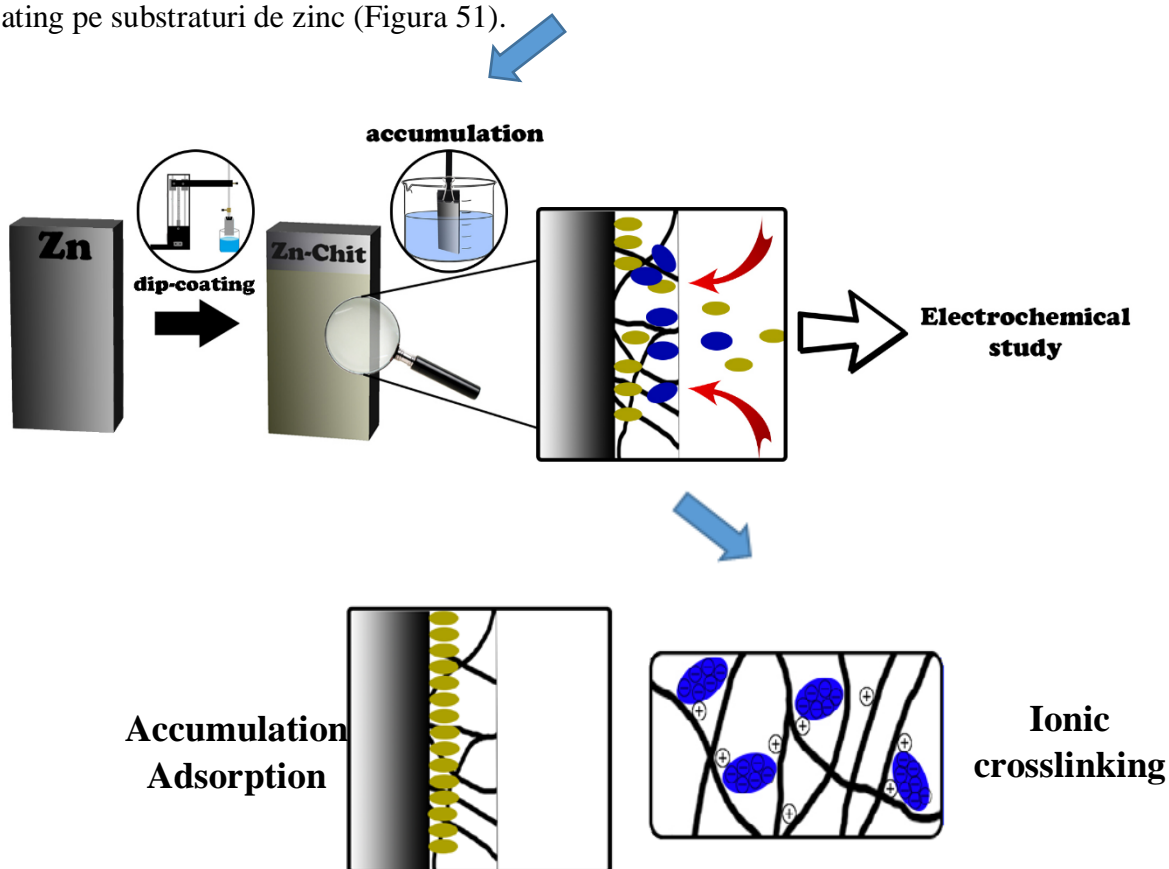


Figura 51: Prepararea sistemelor Zn/Chit, Zn/Chit-IC, Zn/Chit-PTA și Zn/Chit-AcAMT cu dip-coating și acumulare de inhibitori.

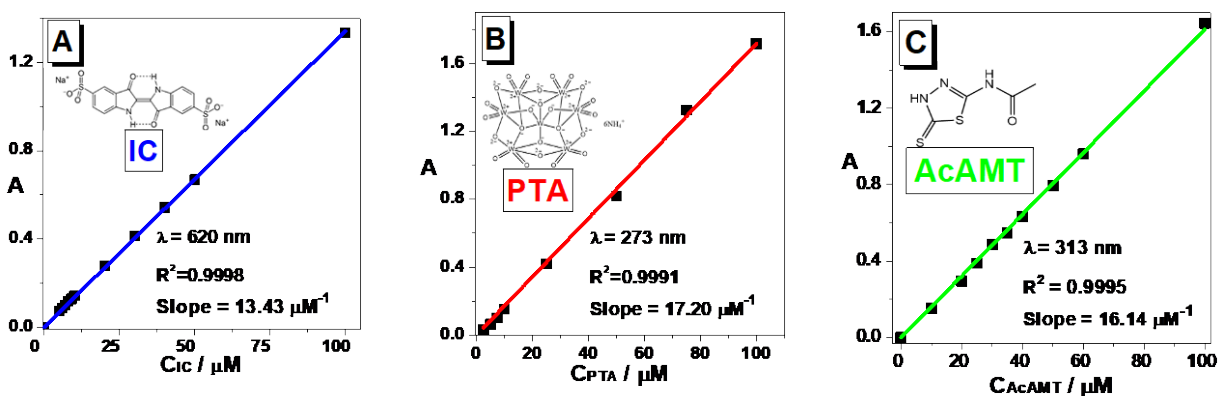
Efectul de inhibare anticipat poate fi obținut prin două căi diferite: fie prin reticulare ionică (cu polianioni) a matricei chitosanului fie prin adsorbția/concentrarea inhibitorului de coroziune pe suprafața de zinc (în cazul inhibitorilor care arată afinitate față de suprafața metalică).

2.2.2.1. Grosimea straturilor

Grosimea și indicele de refracție ale straturilor de Chit au fost determinate prin fitarea unui model optic de strat subțire [Hild și colab., 2007; Szőke și colab., 2019a; Szőke și colab., 2019b] la curbele de transmitanță experimentale ajustate.

2.2.3.2. Stabilitatea sistemelor impregnate

Stabilitatea sistemelor Chit-IC, Chit-PTA și Chit-AcAMT a fost testată pe substraturi de sticlă și cuarț prin imersarea mai multor probe în apă distilată. Stabilitatea sistemelor a fost studiată urmărind cantitatea de inhibitor reținut la un moment dat în comparație cu cantitatea inițială. Din Figura 57, se poate observa că atât IC cât și PTA formează sisteme stabile cu chitosanul, cel mai probabil datorită unui efect de reticulare ionică. Abaterile minime sub 4% pot fi atribuite unor mici diferențe de grosime a stratului de chitosan [Szőke și colab., 2019a; Szőke și colab., 2019b]. O scădere abruptă a fost observată în cantitatea de inhibitor pentru straturile Chit-AcAMT. Acest lucru sugerează o solubilizare rapidă a agentului modificador datorită interacțiunilor ionice mai slabe în comparație cu sistemele Chit-IC și Chit-PTA.



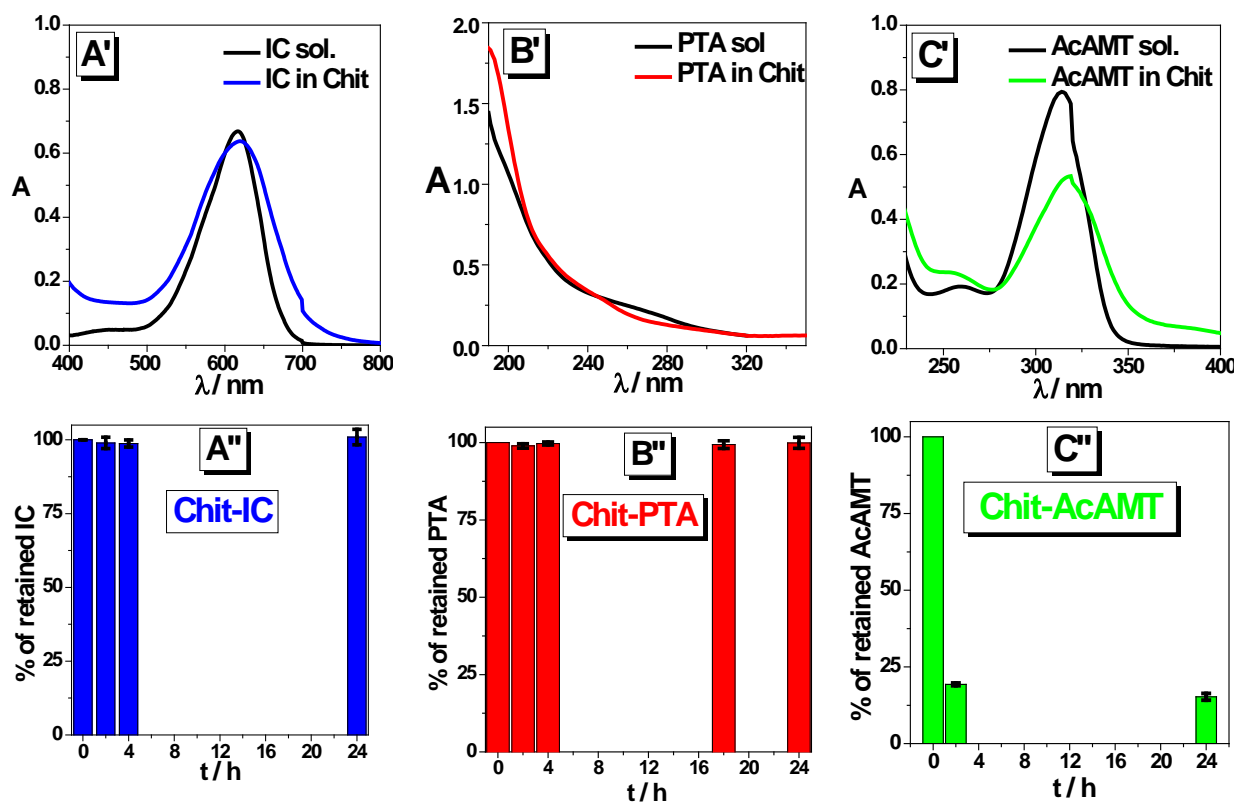


Figura 57: (A) Curbele de calibrare UV-Vis ale agenților de impregnare (albastru-IC; roșu-PTA; verde-AcAMT) în soluții apoase; (B) spectre de absorbție ale agenților de impregnare într-o soluție apoasă vs. cele al agenților impregnați într-un strat de chitosan; (C) stabilitatea sistemelor impregnate când sunt expuse la apă distilată.

2.2.4.3. Investigarea electrochimică a proprietăților anticorozive

Proprietățile anticorozive ale straturilor de chitosan impregnate au fost determinate din curbele de polarizare și măsurătorile EIS, compilate în Figura 64 și Tabelul 6.

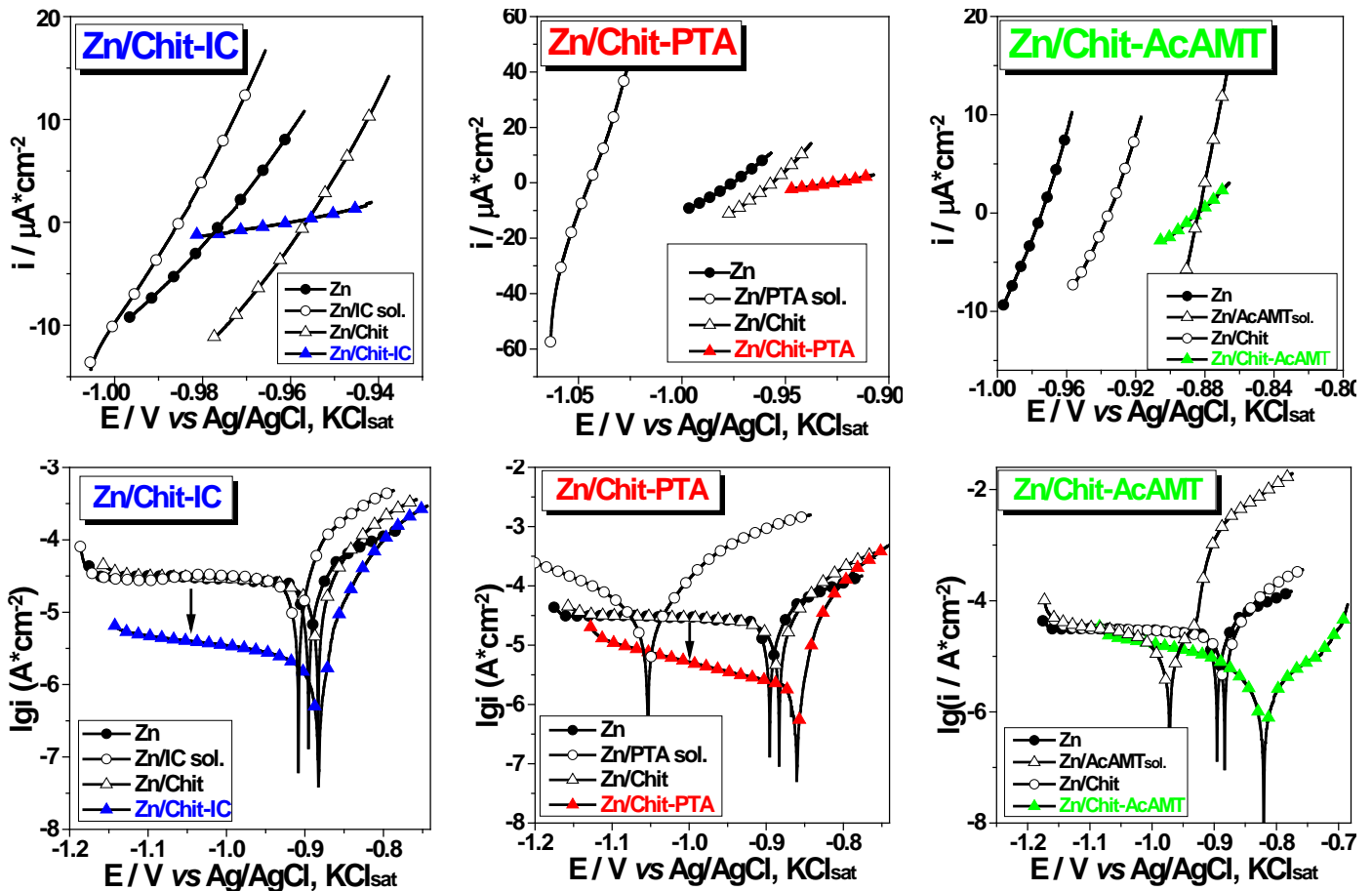
Prezența straturilor de chitosan impregnate a crescut rezistența de polarizare în toate cazurile studiate ($12880 \Omega\text{cm}^2$ pentru Zn/Chit-IC, $5537 \Omega\text{cm}^2$ pentru Zn/Chit-PTA și $6676 \Omega\text{cm}^2$ pentru Zn/Chit-AcAMT față de $1957 \Omega\text{cm}^2$ pentru zincul gol). În plus, se poate observa că valorile rezistenței la polarizare pentru Zn/Chit-IC și Zn/Chit-AcAMT determinate cu metoda polarizării liniare și din spectrele Nyquist sunt în concordanță bună.

Nici folosirea chitosanului nativ, nici a soluțiilor de inhibitori 10^{-3} M nu au îmbunătățit proprietățile anticorozive ale zincului, în timp ce acoperirea zincului cu sistemele Chit-IC, Chit-PTA și Chit-AcAMT a rezultat într-o scădere semnificativă a curentului de coroziune. În plus, se

poate observa o scădere puternică a curentului în regiunea catodică a curbelor de polarizare atunci când s-au aplicat agenți de reticulare ionică, deoarece permeabilitatea redusă a straturilor împiedică difuzia oxigenului.

Proprietățile de protecție ale straturilor impregnate pot fi observate și prin spectrele de impedanță Nyquist, unde diametrul buclei capacitive este semnificativ mai mare pentru toate sistemele impregnate.

Proprietățile anticorozive modeste ale chitosanului nemodificat (28,63%) au fost mult îmbunătățite prin reducerea permeabilității acoperirilor prin reticulare ionică (97,52% pentru Zn/Chit-IC și 97,91% pentru Zn/Chit-PTA [Szöke și colab., 2019b]) sau acumularea inhibitorului AcAMT în apropierea suprafeței metalice (90,93%).



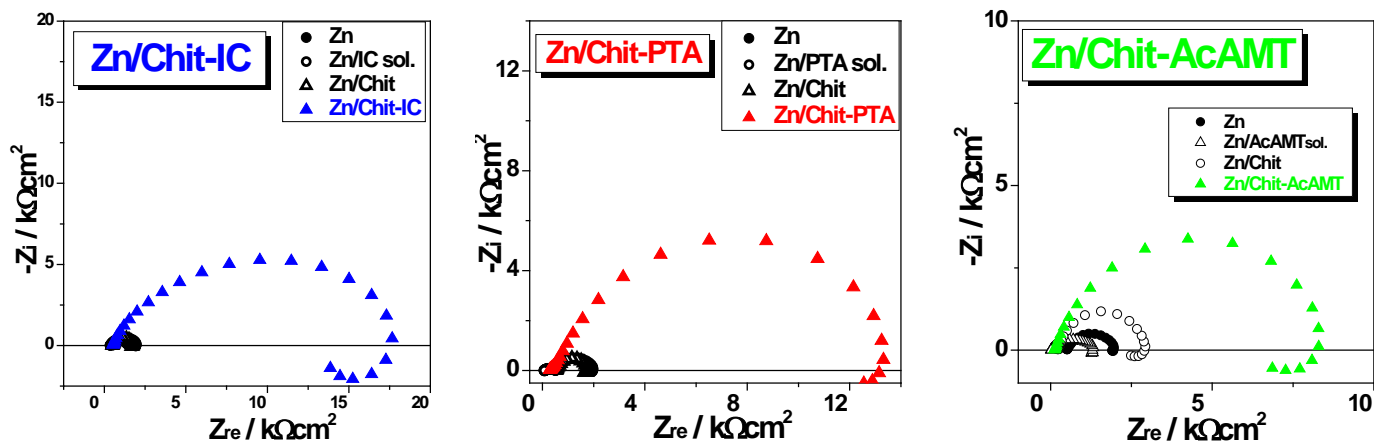


Figura 64: Curbe de polarizare liniară, curbe de polarizare semilogaritmice și spectre de impedanță Nyquist ale Zn gol (●), Zn gol, în prezența unei soluții conținând 10^{-3} M agenți de impregnare (○), Zn acoperit cu chitosan (Δ) și Zn acoperit cu chitosan impregnat (▲) cu *indigo carmin* (albastru), *parawolfram de amoniu* (roșu) și *AcAMT* (verde).

Condiții experimentale: soluție apoasă de 0.2 g/L Na_2SO_4 , pH=5, viteza de baleiaj, 0,166 mV/s, OCP, 60 minute

Tabel 6: Parametrii de coroziune determinați din curbele de polarizare ale sistemelor Zn, Zn în prezența a 10^{-3} M agenți de impregnare în soluție, Zn acoperit cu chitosan și Zn acoperit cu chitosan impregnat cu *indigo carmin* (albastru), *parawolfram de amoniu* (roșu) și *AcAMT* (verde)

Probă	E_{corr} din pol. lin.	E_{corr}	b_c	b_a	i_{corr}	R_p din pol. lin.	R_p din EIS	IE (%)
	V vs. RE	V vs. RE	V/dec	V/dec	μAcm^{-2}	Ωcm^2	Ωcm^2	
Zn	-0,965	-0,893	-	0,188	41,56	1957	1964	-
Zn/Chit	-0,956	-0,883	-	0,139	29,66	1558	2035	28,63
Zn/IC sol.	-0,985	-0,909	-	0,117	34,96	1395	1455	15,88
Zn/PTA sol.	-1,045	-1,053	-	0,194	215,72	512	391	-419,06
Zn/AcAMT sol.	-0,975	-0,971	0,303	0,038	11,08	1172	1325	73,33
Zn/Chit-IC	-0,943	-0,883	0,647	0,042	1,03	12880	17660	97,52

Zn/Chit-PTA	-0,937	-0,860	0,349	0,030	0,87	5537	13368	97,91
Zn/Chit-AcAMT	-0,884	-0,817	0,151	0,137	3,77	6676	8290	90,93

2.2.4.4. Efect anticoroziv pe termen lung

Efectele anticorozive pe termen lung au fost studiate prin măsurători EIS și microscopie. Probele au fost expuse unui mediu coroziv (soluție apoasă de 0,2 g/L Na₂SO₄).

După 3 zile de expunere, imaginile de microscopie arată o suprafață aspră, neuniformă, cu crevase în cazul probelor Zn/Chit. Pentru toate probele impregnate, integritatea structurală a straturilor a fost menținută, în timp ce hărțile topografice au prezentat suprafețe fără defecte vizibile.

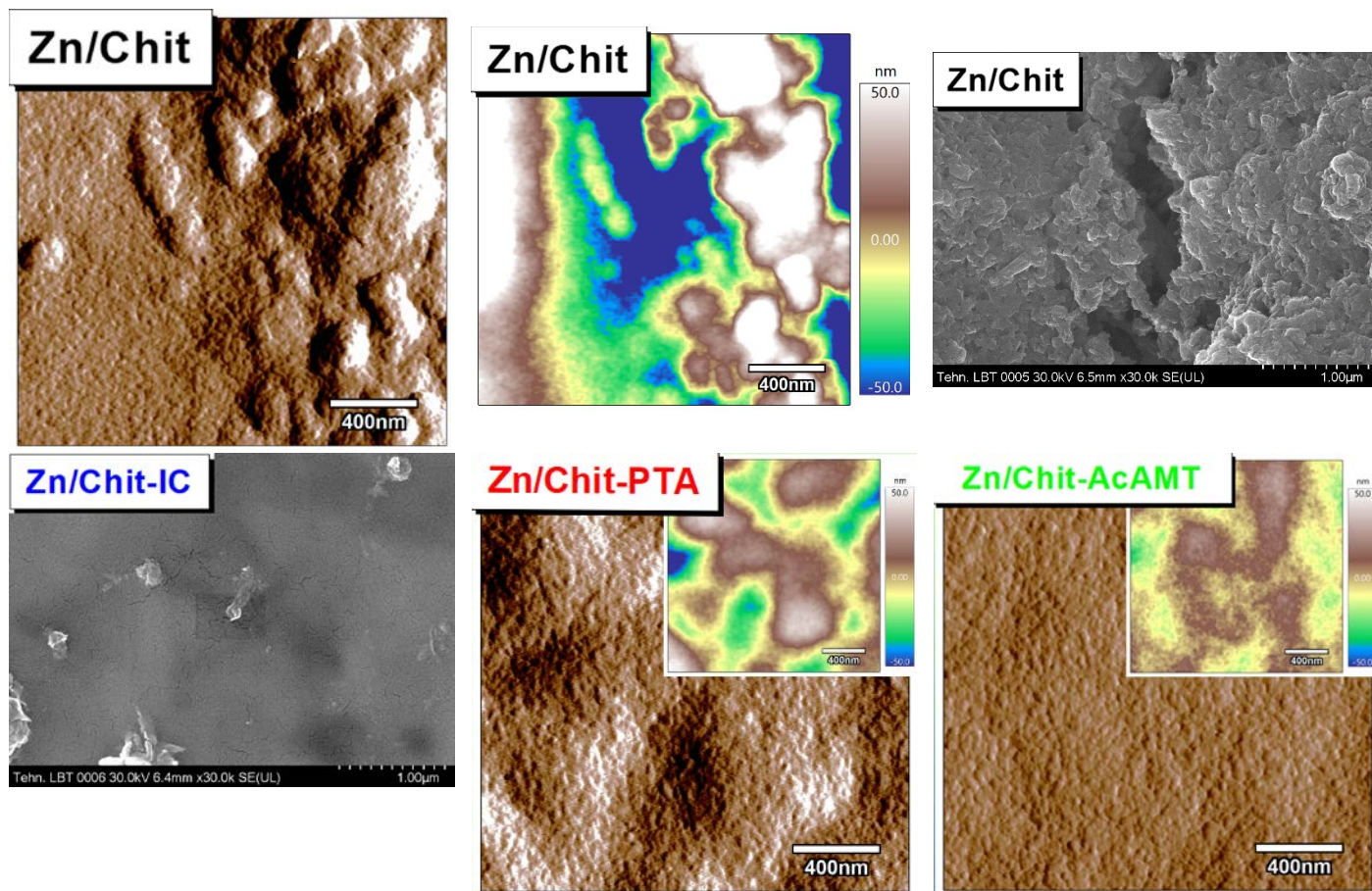


Figura 68: Imagini SEM, AFM și topografii de înaltă rezoluție a probelor Zn/Chit, Zn/Chit-IC, Zn/Chit-PTA și Zn/Chit-AcAMT după 3 zile de expunere la o soluție de 0.2 g/L Na₂SO₄.

2.3. Concluzii parțiale

Prin acumularea unor cantități mari de inhibitori de coroziune în stratul de protecție, s-a obținut o reticulare ionică de înaltă eficiență (în cazul PTA și IC) sau s-a realizat o adsorbție bună pe suprafața metalului (în cazul AcAMT), îmbunătățind bariera de protecție împotriva mediului coroziv.

Straturile de chitosan și eficacitatea impregnării au fost caracterizate prin spectroscopia UV-Vis și măsurători EDS, care arată o acumulare semnificativă a inhibitorilor testați.

Investigațiile electrochimice au atribuit eficiențe ridicate de inhibare tuturor sistemelor impregnate (> 90%). Studiile de EIS și de polarizare au fost confirmate de studii AFM și SEM, care arată, de asemenea, o integritate structurală menținută în cazul straturilor modificate după expunere la un mediu coroziv.

3. Straturi anticorozive de nanoparticule de silica-chitosan produse prin depunere electroforetică

În încercarea de a pregăti noi straturi rezistente la coroziune, nanoparticule de silice acoperite cu chitosan au fost electrodepuse pe un catod de zinc prin electroforeză dintr-o soluție de 0,3 M NaCl pentru a forma un strat protector. Caracteristicile nanoparticulelor și ale straturilor rezultate sunt prezentate în cele ce urmează.

3.2.4.2. Studii de polarizare

Curbele de polarizare liniare și semilogaritmice (Figura 81) arată o creștere a rezistenței la polarizare și o scădere a densității de curent pentru probele acoperite. Eficiențele de inhibare calculate din curbele de polarizare ale sistemelor demonstrează că o depunere de 30 de minute oferă doar o protecție relativ redusă, cu o eficiență de inhibare de 63,91%. Acest lucru este îmbunătățit în mod semnificativ după creșterea timpului de depunere la 90 minute de ED, ajungând la 76,90% (Tabel 13). Cu toate acestea, efectele observate sunt inferioare în comparație cu cele obținute cu metoda dip-coating (vezi Secțiunea 2.2.).

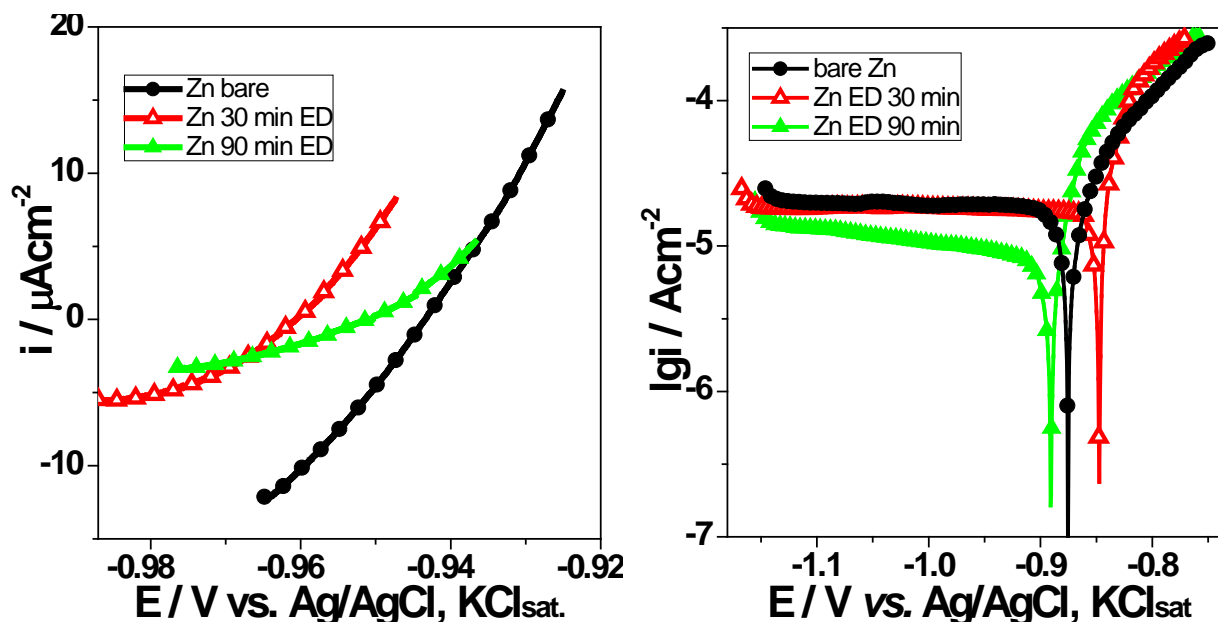


Figura 81: Curbele de polarizare liniară (A) și semilogaritmică (B) a sistemelor Zn gol (negru ●), Zn – ED 30min (roșu Δ) și Zn – ED 90min (verde ▲).

Condiții experimentale: soluție de 0.2 g/L Na₂SO₄, viteza de baleiaj, 0,166 mV/s, OCP, 60 de minute.

Tabel 13: Parametrii de coroziune determinați prin polarizarea diferitelor sisteme de Zn acoperit

Probă	E _{corr} din pol. lin.	E _{corr}	b _c	b _a	i _{corr}	R _p din pol. lin.	R _p din EIS	IE (%)
	V vs. RE	V vs. RE	V/dec	V/dec	μAcm ⁻²	Ωcm ²	Ωcm ²	
Zn gol	-0,965	-0,893	-	0,188	41,56	1957	1964	-
Zn - ED 30 min	-0,961	-0,847	-	0,133	15,00	2242	3853	63,91
Zn - ED 90 min	-0,951	-0,891	0,949	0,165	9,60	4537	6356	76,90

3.3. Concluzii parțiale

Studiul electrochimic a demonstrat rezistențe de coroziune îmbunătățite pentru ambele sisteme acoperite prin depunere electroforetică, protecția anticorozivă mai mare manifestându-se la probele acoperite timp de 90 minute ED. Eficiențele de inhibare calculate sunt relativ scăzute în comparație cu straturile de chitosan produse cu alte metode (Secțiunea 2.1.2.), demonstrând că

producerea straturilor subțiri formate cu ED din nanoparticule lmwChit-silica nu constituie o alternativă viabilă în protecția anticorozivă substraturilor de zinc.

4. Concluzii generale

- I. Doi noi electrozi modificați de cărbune vitros, bazați pe grafene au fost produși cu metoda „drop casting”. În urma studiilor de optimizare, interfețele GCE/Chit/Chit-rGO-Mb și GCE/AuNPs-erGO-Nafion au fost utilizate pentru determinarea H_2O_2 și a acidului L-ascorbic
 - Electrocul GCE/Chit/Chit-rGO-Mb modificat a fost aplicat cu succes în detecția H_2O_2 . Imobilizarea rGO pe suprafața electrodului a redus ușor limita de detecție pentru H_2O_2 de la 7,75 μM la 7,09 μM și a crescut sensibilitatea.
 - În cazul electrodului modificat GCE/AuNPs-erGO-Nafion, o activitate electrocatalitică bună (datorită efectului sinergetic între erGO și nanoparticulele de aur) și o selectivitate bună au fost observate în determinarea AA. Electrocul GCE/AuNPs-erGO-Nafion a fost utilizat cu succes în analiza electrochimică a AA din produsele farmaceutice.

- II. Straturile de chitosan nativ au aplicabilitate limitată în protecția anticorozivă datorită permeabilității ridicate a polimerului. Astfel, în încercarea de a îmbunătăți proprietățile anticorozive ale straturilor de chitosan, s-au acumulat trei agenți de modificare diferiți (IC, PTA și AcAMT) în filmele de chitosan produse cu metoda „dip-coating” pe substraturi de zinc. Sistemele impregnate rezultate prezintă caracteristici anticorozive bune bazate fie pe reticulare ionică (în cazul IC și PTA), fie pe promovarea adsorbției inhibitorilor pe suprafața metalului (în cazul AcAMT).

Studiile evidențiază aplicabilitatea măsurătorilor EIS în caracterizarea straturilor subțiri de polimeri.

Straturile Chit-IC, Chit-PTA și Chit-AcAMT toate arată eficiențe bune de inhibare (> 90%) și ar putea fi aplicate cu succes în protecția temporară a pieselor de zinc în timpul transportului.

- III. Straturile de nanoparticule de chitosan-silice au fost depuse pe plăci de zinc utilizând depunerea electroforetică. Chiar și după optimizare, rezultatele au arătat o depunere

neuniformă a nanoparticulelor. Studiul electrochimic a evidențiat un efect anticoroziv al straturilor de nanoparticule, care este îmbunătățit cu creșterea timpului de depunere, și cu toate acestea, rezultatele sunt inferioare în comparație cu alte metode folosite.

Bibliografie selectivă

1. Albert, E.; Cotolan, N.; Nagy, N.; Sáfrán, Gy.; Szabó, G.; Mureșan, L.M.; Hórvölgyi, Z., *Microporous and Mesoporous Materials*, 206 (2015), 102-113.
2. Amidon, G.E.; Meyer, P.J.; Mudie, D.M., *Developing Solid Oral Dosage Forms*, 2nd Edition, Academic Press (2017), 271-293.
3. Antuña-Jiménez, D.; Díaz-Díaz, G.; Blanco-López, M.C.; Lobo-Castañón, M.J.; Miranda-Ordieres, A.J.; Tuñón-Blanco, P., *Molecularly Imprinted Sensors*, Elsevier (2012), 1-34.
4. Asahi, T.; Uwada, T.; Masuhara, H., *Handai Nanophotonics*, 2, Elsevier (2006), 219-228.
5. Bastidas, D.M.; Criado, M.; Bastidas, J.-M., *Nanocoatings and Ultra-Thin Films*, Woodhead Publishing (2011), 131-156.
6. Belfar, M.L.; Lanez, T.; Rebiai, A.; Ghiaba, Z., *International Journal of Electrochemical Science*, 10 (2015), 9641 – 9651.
7. Berger, J.; Reist, M.; Mayer, J.M.; Felt, O.; Peppas, N.A.; Gurny, R., *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 57 (2004), 19–34.
8. Berne, B.J.; Pecora, R., Courier Dover Publications, Mineola (2000).
9. Bhamhani, A.; Thakkar, S.; Joshi, S.B.; Middaugh, C.R., *Therapeutic Protein Drug Products*, Woodhead Publishing (2012), 13-45.
10. Bovin, N.V.; Gabius, H.J., *Chemical Society Reviews*, 24 (1995), 413-421.
11. Chandran, P.R.; Thomas, R.T., *Nanotechnology Applications for Tissue Engineering*, William Andrew Publishing (2015), 221-237.
12. Chelaru, J.; Muresan, L., *Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia*, 59 (2014), 91-102.
13. Ching, Y.C.; Gunathilake, T.M.S.U.; Ching, K.Y.; Chuah, C.H.; Sandu, V.; Singh, R.; Liou, N.S., *Durability and Life Prediction in Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites*, Woodhead Publishing (2019) 407-426.
14. Chooto, P., *IntechOpen* (2019)
15. Dabóczi, M.; Albert, E.; Agócs, E.; Kabai-Faix, M.; Hórvölgyi, Z., *Carbohydrate Polymers*, 136 (2016), 137-145.

16. Deture, F.A.; Drylie, D.M., *The Journal of Urology*, 112(6) (**1974**), 693-696.
17. dos Anjos, F.S.C.; Vieira, E.F.S.; Cestari, A.R., *Journal of Colloid and Interface Science*, 253 (**2002**), 243–246.
18. Ebnesajjad, S., *Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding*, 2nd Edition, William Andrew Publishing (**2014**), 39-75.
19. Eng, A.Y.S.; Chua, C.K.; Pumera, M., *Electrochemistry Communications*, 59 (**2015**), 86-90.
20. Feng, L.; Iroh, J.O., *Journal of Applied Polymer Science*, 135 (**2018**), 45861.
21. Food Standards Agency, *Current EU approved additives and E Numbers*, **2019**
22. Griffete, N.; Frederich, H.; Maître, A.; Ravaine, S.; Chehimi, M.M.; Mangeney, C., *Langmuir*, 28 (**2012**) 1005-1012.
23. Hanifah, I.; Yuliasari, F.; Fitrilawati, F.; Syakir, N.; Hidayat, S.; Safriani, L.; Bahtiar, A.; Aprilia, A.; Siregar, R.E., *Journal of Physics Conference Series*, 1080(1) (**2018**), 012025.
24. Hanson, K.M.; Pappas, T.J.; Holland, L.A., *Comprehensive Analytical Chemistry*, 45, Elsevier (**2005**), 413-440.
25. Harvey, J.W., *Clinical Biochemistry of Domestic Animals*, 6th Edition, Academic Press (**2008**), 259-285.
26. Heinze, J., *Angewandte Chemie*, 23 (**1984**), 831-847.
27. Hild, E.; Deák, A.; Naszályi, L.; Sepsi, Ö.; Ábrahám, N.; Hórvölgyi, Z., *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 9 (**2007**), 920-930.
28. Honeychurch, K.C., *Printed Films*, Woodhead Publishing (**2012**), 366-409.
29. *Instant Cheminformatics Solutions*, **2019**
30. Kekedy, L.; Kekedy, N.L., *Műszeres analitikai kémia I-III*, Erdélyi Múzeum Egyesület, Kolozsvár (**1995**)
31. Kerdi, F.; Caps, V.; Tuel, A., *Studies in Surface Science and Catalysis*, 175, Elsevier (**2010**), 221-224.
32. Koch, G.; Varney, J.; Thompson, N.; Moghissi, O.; Gould, M.; Payer, J., *Nace International, International Measures of prevention, application, and economics of corrosion technologies study*, **2016**
33. Krstic, M.; Medarevic, D.; Duris, J.; Ibric, S., *Lipid Nanocarriers for Drug Targeting*, William Andrew Publishing (**2018**), 473-508.

34. Le Pevelen, D.D., Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry, 3rd Edition, Academic Press, (2017), 98-109.
35. Lin, V.S.; Dickinson, B.C.; Chang, C.J., Methods in Enzymology, 526, Academic Press (2013), 19-43.
36. Lotfi, M.; Nejib, M.; Naceur, M., Intech (2013), 207-240.
37. Lyons, M.E.G., Electroanalysis, 27(4) (2015), 992-1009.
38. Mirkhalaf, F.; Graves, J.E., Chemical Papers, 66 (2012), 472-483.
39. Mohr, G.J., Optical Chemical Sensors, Springer, Dordrecht (2006).
40. Palm Sens, Tafel Plot and Evans Diagram, 2019
41. Pang, X.; Zhitomirsky I., Surface and Coatings Technology, 202 (16) (2008), 3815-3821.
42. Polini, A.; Yang, F., Nanofiber Composites for Biomedical Applications, Woodhead Publishing (2017), 97-115.
43. Quintino, L., Surface modification by solid state processing, Woodhead Publishing (2014), 1-24.
44. Raicopol, M.; Branzoi, V.; Necula, L.; Ionita, M.; Pilan, L., Revue Roumaine de Chimie, 57(9-10) (2012), 807-814.
45. Schwarz, A.; Van Langenhove, L., Multidisciplinary know-how for smart-textiles developers, Woodhead Publishing (2013), 29-69.
46. Shao, M.; Chang, Q.; Dodelet, J.P.; Chenitz, R., Chemical reviews, 116(6) (2016), 3594-3657.
47. Shetti, N.P.; Nayak, D.S.; Reddy, K.R.; Aminabhvi, T.M., Graphene-Based Electrochemical Sensors for Biomolecules, Elsevier (2019), 235-274.
48. Shi, L.; Liang, R.-P.; Qiu, J.-D., Journal of Materials Chemistry, 22 (2012), 17196-17203.
49. Siqueira, J.R.; Oliveira, O.N., Nanostructures, William Andrew Publishing (2017), 233-249.
50. Song, J.; Xu, L.; Xing, R.; Li, Q.; Zhou, C.; Liu, D.; Song, H., Scientific Reports, 4 (2014), 7515.
51. Szőke, Á.; Turdean, G.; Muresan, L., Bulgarian Chemical Communication, 49 (2017), 147-154.
52. Szőke, Á. F.; Szabó, G. S.; Hórvölgyi, Z.; Albert, E.; Gaina, L.; Muresan, L. M., Carbohydrate Polymers, 215 (2019a), 63-72.
53. Szoke, A.; Zsebe, Z.; Turdean, G.L.; Muresan, L. M., Electrocatalysis, (2019c).
54. Szőke, Á.F.; Szabó, G.; Simó, Z.; Hórvölgyi, Z.; Albert, E.; Végh, A. G.; Zimányi, L.; Muresan, L. M., European Polymer Journal, 118 (2019b), 205-212.
55. Szőke, Á.F.; Turdean, G.L.; Katona, G.; Muresan, L.M., Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia, 61(3), Tom I (2016), 135-144.

56. Thissen, H., Biosynthetic Polymers for Medical Applications, Woodhead Publishing (2016), 129-144.
57. Varvara, S.; Muresan, L.M.; Rahmouni, K.; Takenouti, H., Corrosion Science, 50(9) (2008), 2596-2604.
58. Ziyatdinova, G.; Ziganshina, E.; Budnikov, H., Talanta, 99 (2012), 1024-1029.

Activitate științifică

Lucrări publicate

1. Szőke, Á.F.; Szabó, G.S.; Hórvölgyi, Z.; Albert, E.; Gaina, L.; Muresan, L.M., Carbohydrate Polymers, 215 (2019), 63-72.
2. Szőke, Á.F.; Szabó, G.; Hórvölgyi, Z.; Albert, E.; Végh, A.G.; Zimányi, L.; Muresan, L.M., International Journal of Biological Macromolecules (accepted)
3. Szőke, Á.F.; Szabó, G.; Simó, Z.; Hórvölgyi, Z.; Albert, E.; Végh, A.G.; Zimányi, L.; Muresan, L.M., European Polymer Journal, 118 (2019), 205-212.
4. Szoke, A.; Zsebe, Z.; Turdean, G.L.; Muresan, L.M., Electrocatalysis, (2019)
5. Szőke, Á.; Turdean, G.; Muresan, L., Bulgarian Chemical Communications, 49 (2017), 147-154.
6. Szőke, Á.F.; Mureșan, L.M.; Turdean, G.L.; Zsebe, Z.; Ablaeva, K., in Proceedings of the 23rd International Symposium on Analytical and Environmental Problems”, pp. 334-337 (2017),
7. Szőke, Á.F.; Kerekes, E.; Timár, D.K.; Turdean, G.L.; Mureșan, L.M.; Szabó, G.; Barabás R., Acta Scientiarum Transylvanica, 25(3) (2017), 72-79.
8. Várhelyi Jr., Cs.; Lengyel, A.; Homonnay, Z.; Szalay, R.; Pokol, Gy.; Szilágyi, I.-M.; Huszthy, P.; Papp, J.; Giga, F.; Golban, L.-M.; Várhelyi, M.; Tomoaia-Cotisel, M.; Szőke, Á.; Kuzmann, E., Hyperfine interactions, 238:87 (2017).
9. Szabó, G.; Albert, E.; Both, J.; Kócs, L.; Sáfrán, Gy.; Szőke, A.; Hórvölgyi, Z.; Mureșan L.M., Surfaces and Interfaces, 15 (2019), 216-223.
10. Szőke, Á.F.; Szabó, G.; Hórvölgyi, Z.; Albert, E., Acta Scientiarum Transylvanica, 26(3) (2019), 38-46.
11. Szőke, Á.F.; Szabó, G.; Hórvölgyi, Z.; Albert, E., Acta Scientiarum Transylvanica (submitted)

Participări la conferințe

• Prezentări orale

1. **Szóke, Á.F.;** Sanders, Q.J.; Szabó, G.S.; Muresan, L.M.; Turdean, G.L., 22nd International Conference on Chemistry, November **2016**, Timisoara, Romania
2. **Szóke, Á.F.,** Kerekes, E., Timár, D.K., Turdean, G.L., Muresan, L.M., Szabó, G.S.; Barabás R., 15th Transylvanian Conference of Natural Science, November **2016**, Cluj-Napoca, Romania
3. **Szóke, Á.F. ;** Turdean, G.L., 33rd National Student Conference (OTDK), March **2017**, Miskolc, Hungary
4. **Szóke, Á.F.;** Szabó, G.S.; Albert, E.; Hórvölgyi, Z.; Muresan, L.M., 6th RSE-SEE international conference, June **2017**, Balatonkenese, Hungary
5. **Szóke, Á.F.;** Szabó, G.S.; Muresan, L.M.; Albert, E.; Hórvölgyi, Z., 22nd International Conference on Chemistry, October **2017**, Deva, Romania
6. **Szóke, Á.F.;** Szabó, G.S.; Muresan, L.M.; Hórvölgyi, Z.; Albert, E., 16th Transylvanian Conference of Natural Science, November **2017**, Cluj-Napoca, Romania
7. **Szóke, Á.F.;** Szabó, G.S.; Albert, E.; Muresan, L.M.; Hórvölgyi, Z., 11th Conference on Colloid Chemistry – 11CCC, Mai **2018**, Eger, Hungary
8. **Szóke, Á.F.;** Zsebe, Z.; Turdean, G.L.; Muresan, L.M., 69th Annual Conference of the International Society of Electrochemistry, September **2018**, Bologna, Italy
9. **Szóke, Á.F.;** Szabó, G.S.; Muresan, L.M.; Albert, E.; Hórvölgyi, Z., 24th International Conference on Chemistry, October **2018**, Sovata, Romania
10. **Szóke, Á.F.;** Szabó, G.S.; Muresan, L.M.; Hórvölgyi, Z.; Albert, E., 17th Transylvanian Conference of Natural Science, November **2018**, Cluj-Napoca, Romania
11. **Szóke, Á.F.;** Bliet, G.; Szabó, G.; Muresan, L., Interdiszciplinaritás a Kárpát-Medencében, PhD conference, Mai **2019**, Pécs, Hungary
12. **Szóke, Á.F.;** Szabó, G.S.; Hórvölgyi, Z.; Albert, E.; Muresan, L.M., Mai **2019**, Split, Croatia

• Postere prezentate

13. **Szóke, Á.F.;** Muresan, L.M.; Turdean, G.L.; Zsebe, Z.; Ablava, K., 23rd International Symposium on Analytical and Environmental Problems, October **2017**, Szeged, Hungary

14. Zsebe, Z.; **Szőke, Á.F.**; Muresan, L.M.; Turdean, G.L., 23rd International Conference on Chemistry, October **2017**, Deva, Romania
15. Simó, Z.; **Szőke, Á.**; Albert, E.; Hórvölgyi, Z.; Szabó, G.; Muresan, L., 15th Students for students international conference, April **2018**, Cluj-Napoca, Romania
16. Both, J.; **Szőke, Á.**; Albert, E.; Hórvölgyi, Z.; Muresan, L., Gabriella Szabó, 15th Students for students international conference, April **2018**, Cluj-Napoca, Romania