



Rezumatul tezei de doctorat

Acoperiri anticorozive pe bază de polimeri și nanomateriale

Student doctorand

Tamara-Rita Ovári

Coordonator științific: Prof. dr. Liana Maria Muresan

2025

Cuvinte cheie: protecție anticorozivă; substrat de zinc; acoperiri cu silice; oxid de grafenă; oxid de grafenă modificat; acoperiri epoxidice; nanoparticule de silice; inhibitor de coroziune; spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS); curbe de polarizare; comportament fotocatalitic; acoperire temporară

Cuprinsul tezei de doctorat

I.	Studiu bibliografic.....	5
1.	Introducere	5
1.1.	Context și Semnificația Protecției Anticorozive	5
1.2.	Domeniul de Cercetare	6
1.3.	Structura Tezei	7
2.	Stadiul Actual al Cunoașterii	8
2.1.	Mecanismele Coroziunii în Metale.....	8
2.2.	Tipuri de Coroziune	11
2.3.	Tipuri de Protecție Anticorozivă	15
2.4.	Metode de Aplicare a Acoperirilor.....	25
3.	Caracterizarea Acoperirilor	32
3.1.	Analiză Morfologică și Structurală.....	32
3.1.1.	Microscopul electronic de baleiaj (SEM) și Microscopul electronic de transmisie (TEM)	32
3.1.2.	Spectroscopia de raze X cu dispersie de energie (EDS/EDX).....	34
3.1.3.	Microscopia de forță atomică (AFM)	34
3.1.4.	Difracția de Raze X (XRD).....	35
3.2.	Metode Fizice.....	36
3.2.1.	Măsurători ale Unghiului de Contact.....	36
3.2.2.	Determinarea Grosimii Straturilor	37

3.3.	Caracterizare Spectroscopică și Chimică.....	37
3.3.1.	Spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR)	37
3.3.2.	Spectroscopie Raman.....	38
3.3.3.	Spectroscopie UV-Vis	39
3.4.	Caracterizare Electrochimică	40
3.4.1.	Spectroscopie de Impedanță Electrochimică (EIS).....	40
3.4.2	Voltametrie Ciclică (CV)	43
3.4.3.	Curbe de Polarizare.....	43
3.5.	Testarea Aderenței.....	44
3.5.1.	Testul Cross-Hatch	44
II.	Rezultate Originale	46
4.	Obiectivele Tezei.....	46
5.	Evaluarea Electrochimică a Relației dintre Tratamentul Termic și Proprietățile de Protecție ale Straturilor Subțiri de Silice pe Substraturi de Zinc	48
5.1.	Introducere	48
5.2.	Materiale și Metode	50
5.3.	Rezultate și Discuții	52
5.4.	Concluzii	52
6.	Comportamentul la Coroziune al Zincului Acoperit cu Straturi Compozite de Silice ce Încorporează Oxid de Grafenă Modificat cu Poli(amidoamină).....	63
6.1.	Introducere	63
6.2.	Materiale și Metode	65
6.3.	Rezultate și Discuții	69
6.4.	Concluzii	88

7. Corelații între Proprietățile Anticorozive și Comportamentul Fotocatalitic al Acoperirilor Epoxidice ce Încorporează Oxid de Grafenă Modificat, Depuse pe Substraturi din Zinc.....	89
7.1. Introducere	89
7.2. Materiale și Metode	92
7.3. Rezultate și Discuții	96
7.4. Concluzii	116
8. Acoperiri Epoxidice Incorporând Nanoparticule de Silice Modificate cu (3-Aminopropil)triethoxisilan pentru Protecția Anticorozivă a Zincului	117
8.1. Introducere	117
8.2. Materiale și Metode	119
8.3. Rezultate și Discuții	122
8.4. Concluzii	136
9. Strat Dublu Anticoroziv Temporal pe Substrat de Zinc Bazat pe Hidrogel de Chitosan și Rășină Epoxidică	137
9.1. Introducere	137
9.2. Materiale și Metode	140
9.3. Rezultate și Discuții	142
9.4. Concluzii	156
10. Nou Inhibitor de Coroziune Ecologic pentru Zinc, Bazat pe Medicamentul Expirat Detralex. Studii de Adsorbție și Electrochimice	157
10.1. Introducere	157
10.2. Materiale și Metode	160
10.3. Rezultate și Discuții	161
10.4. Concluzii	172
III. Concluzii și Perspective	175

11. Rezumatul Rezultatelor Cercetării.....	175
12. Limitări și Direcții de Cercetare Viitoare	177
ANEXA 1.....	178
IV. Referințe.....	186

1. Introducere

Zincul este al patrulea cel mai utilizat metal din lume, după fier, aluminiu și cupru. Este de remarcă faptul că peste 60% din producția globală de zinc este dedicată anual protejării oțelului împotriva coroziunii ¹. Potrivit Grupului Internațional de Studiu al Plumbului și Zincului, aproximativ jumătate din consumul anual de zinc este folosit pentru protecția galvanică a oțelului ². Această utilizare pe scară largă evidențiază importanța zincului în diverse industrii, inclusiv cea auto și a construcțiilor, unde reprezintă un element esențial în acoperirile de protecție pentru oțel ³. Acoperirile galvanizate sunt deosebit de eficiente în rezistența la coroziunea atmosferică, deși degradarea rapidă poate apărea în medii puternic poluate. În plus, zincul prezintă o bună rezistență la coroziune în apă dulce; totuși, eficiența sa scade în apa de mare. De la introducerea procesului de galvanizare, comportamentul la coroziune al zincului a fost studiat pe larg în diverse condiții de mediu ⁴.

2. Stadiul Actual al Cunoașterii

Inhibitori de Coroziune

Inhibitorii de coroziune pot fi clasificați, în funcție de structura lor chimică, în inhibitori anorganici și organici, sau, în funcție de stadiul de dezvoltare, în inhibitori tradiționali și inhibitori moderni ⁵. Aceștia reduc degradarea metalelor printr-un mecanism electrochimic, prin suprimarea eficienței a reacțiilor anodice și/sau catodice implicate în procesul de coroziune. Acest mecanism blochează situsurile active, modifică potențialele anodice și/sau catodice și poate forma o barieră sau un film protector. În funcție de modul lor de acțiune, inhibitorii pot fi clasificați ca inhibitori anodici, catodici sau de tip mixt ⁶. Inhibitorii de coroziune sunt utilizați pe scară largă ca strategie de protecție împotriva coroziunii, fiind preferați datorită ușurinței în utilizare, eficienței și costurilor reduse.

Acoperiri Rezistente la Coroziune

Acoperirile de protecție reprezintă cea mai frecvent utilizată metodă pentru prevenirea coroziunii ⁷. Ele formează un strat protector care acționează ca o barieră, protejând materialul de mediul înconjurător ⁸, prin împiedicarea pătrunderii apei și oxigenului la suprafață ⁹. Totuși, cercetările sugerează că eficiența protecției de tip barieră depinde de capacitatea acoperirii de a preveni pătrunderea ionilor ¹⁰. Impermeabilitatea ionică a stratului barieră menține o rezistență electrică ridicată față de umiditate la interfața dintre acoperire și substrat. Ca urmare, conductivitatea soluției electrolitice la nivelul substratului rămâne scăzută, reducând eficient transferul curentului de coroziune între anod și catod ⁹. Aceste acoperiri pot fi clasificate în patru tipuri: metalice, anorganice, organice și hibride anorganice-organice. Pentru a asigura o protecție anticorozivă adecvată, acoperirile trebuie să prezinte rezistență la factorii de mediu, stabilitate pe termen lung și o aderență puternică la substrat ⁷.

4. Obiectivele Tezei

Această teză își propune să dezvolte, să caracterizeze și să evalueze acoperiri avansate, rezistente la coroziune, destinate substraturilor din zinc, concentrându-se pe: (i) acoperiri pe bază de silice, (ii) acoperiri epoxidice și (iii) acoperiri pe bază de chitosan. Cercetarea optimizează în mod sistematic performanțele acestor acoperiri prin integrarea oxidului de grafenă în matrici de silice, îmbunătățirea acoperirilor epoxidice cu nanomateriale funcționalizate, dezvoltarea unei acoperiri temporare și explorarea unor inhibitori de coroziune ecologici.

Sistemele analizate în această teză pot fi încadrate, în linii mari, în două categorii principale: **acoperiri anorganice pe zinc**, având la bază o matrice de silice, și **acoperiri organice pe zinc**, formate din straturi epoxidice și de chitosan. Pentru fiecare tip de acoperire, a fost urmărită o serie de obiective specifice, prezentate după cum urmează:

A) Evaluarea Electrochimică a Relației dintre Tratamentul Termic și Proprietățile de Protecție ale Straturilor Subțiri de Silice pe Substraturi de Zinc

- Formarea straturilor de silice prin metoda sol-gel și tehnica de acoperire prin imersie (dip-coating).

- Evidențierea rolului esențial al temperaturii în formarea rețelei de silice și impactul acesteia asupra performanței acoperirii.
- Determinarea parametrilor optimi de tratament termic pentru prepararea straturilor subțiri de silice (SiO_2) pe zinc.
- Optimizarea temperaturii și duratei uscării pentru îmbunătățirea rezistenței la coroziune.
- Evaluarea acoperirilor prin spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS), curbe de polarizare și caracterizare morfo-structurală.

B) Comportamentul la Coroziune al Zincului Acoperit cu Straturi Compozite de Silice ce Încorporează Oxid de Grafenă Modificat cu Poli(amidoamină)

- Modificarea oxidului de grafenă (GO) cu dendrimerul poli(amidoamină) (PAMAM) pentru îmbunătățirea dispersiei în acoperirile pe bază de silice.
- Investigarea efectului incorporării GO-PAMAM în matricile de silice asupra comportamentului la coroziune al zincului.
- Caracterizarea completă a materialelor pe bază de grafenă prin FT-IR, spectroscopie Raman, TEM și XRD.
- Analiză comparativă a acoperirilor SiO_2 -GO-PAMAM față de acoperiri cu SiO_2 conținând GO, oxid de grafenă redus (rGO) și GO modificat cu APTES.
- Examinarea influenței îmbătrânirii soluției de silice asupra proprietăților anticorozive ale acoperirilor, cu accent pe rolul policondensării.
- Analiza morfologică realizată prin SEM și a umectabilității, prin măsurători ale unghiului de contact.

C) Corelații între Proprietățile Anticorozive și Comportamentul Fotocatalitic al Acoperirilor Epoxidice ce Încorporează Oxid de Grafenă Modificat, Depuse pe Substraturi din Zinc

- Dezvoltarea unui sistem substrat-acoperire pe bază de zinc și rășină epoxidică, care încorporează oxid de grafenă (GO) modificat, pentru îmbunătățirea rezistenței la coroziune și a proprietăților fotocatalitice.
- Corelarea performanței anticorozive cu comportamentul fotocatalitic al acoperirilor.

- Aplicarea unor straturi subțiri de epoxid (EP) conținând 0,1% în greutate GO, rGO, GO modificat cu APTES sau GO modificat cu PAMAM pe substraturi din zinc, prin metoda dip-coating.
- Studiu electrochimic prin spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS).
- Analiza morfologică și structurală a acoperirilor și a particulelor de GO modificate.

D) Acoperiri Epoxidice Incorporând Nanoparticule de Silice Modificate cu (3-Aminopropil)triethoxisilan pentru Protecția Anticorozivă a Zincului

- Dezvoltarea de acoperiri epoxidice care încorporează nanoparticule de silice (SiO_2) și silice modificată cu (3-aminopropil)triethoxisilan (SiO_2 -APTES) pe substraturi din zinc, utilizând tehnica dip-coating.
- Explorarea a două metode de încorporare a nanoparticulelor: (I) introducerea nanoparticulelor de silice modificate cu APTES direct în rășina epoxidică și (II) funcționalizarea *in-situ* a nanoparticulelor de silice în gelul epoxidic, înainte de adăugarea întăritorului.
- Caracterizarea nanoparticulelor prin Spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR) și microscopie electronică de transmisie (TEM), și evaluarea acoperirilor prin microscopie electronică de baleiaj (SEM), spectroscopie de raze X cu dispersie de energie (EDS), măsurători ale unghiului de contact și teste de aderență.
- Evaluarea rezistenței la coroziune prin spectroscopie de impedanță electrochimică și curbe de polarizare.

E) Strat Dublu Anticoroziv Temporar pe Substrat de Zinc Bazat pe Hidrogel de Chitosan și Rășină Epoxidică

- Dezvoltarea de acoperiri bicomponente chitosan/epoxidice pentru substraturi din zinc, destinate protecției temporare împotriva coroziunii și detașabile la cerere.
- Evaluarea grosimii stratului și a proprietăților de aderență.
- Utilizarea spectroscopiei Raman pentru analiza interacțiunilor din stratul organic.
- Evaluarea pseudo-porozității în acoperiri.

- Aplicarea spectroscopiei de impedanță electrochimică (EIS) pentru evaluarea rezistenței la coroziune și analiza influenței naturii electrolitului.

F) Nou Inhibitor de Coroziune Ecologic pentru Zinc, Bazat pe Medicamentul Expirat Detralex. Studii de Adsorbție și Electrochimice

- Utilizarea medicamentului expirat Detralex ca inhibitor ecologic de coroziune pentru zinc.
- Investigarea electrochimică a Detralex ca inhibitor de coroziune pentru protecția zincului, utilizând spectroscopie de impedanță electrochimică, curbe de polarizare și voltametrie ciclică.
- Aplicarea microscopiei electronice de baleiaj și a spectroscopiei de raze X cu dispersie de energie (SEM/EDS) pentru observarea morfologiei suprafeței electrozilor de zinc.
- Studiul comportamentului de adsorbție al Detralex pe suprafața zincului și evaluarea modelelor de izoterme.

5. Evaluarea Electrochimică a Relației dintre Tratamentul Termic și Proprietățile de Protecție ale Straturilor Subțiri de Silice pe Substraturi de Zinc ¹¹

În acest studiu, a fost realizată o investigație detaliată a procesului de întărire (curing) al acoperirilor cu silice (SiO_2), în vederea determinării condițiilor optime – inclusiv a temperaturii și duratei uscării – pentru prepararea acoperirilor pe bază de silice pe substraturi din zinc, utilizând metoda sol-gel.

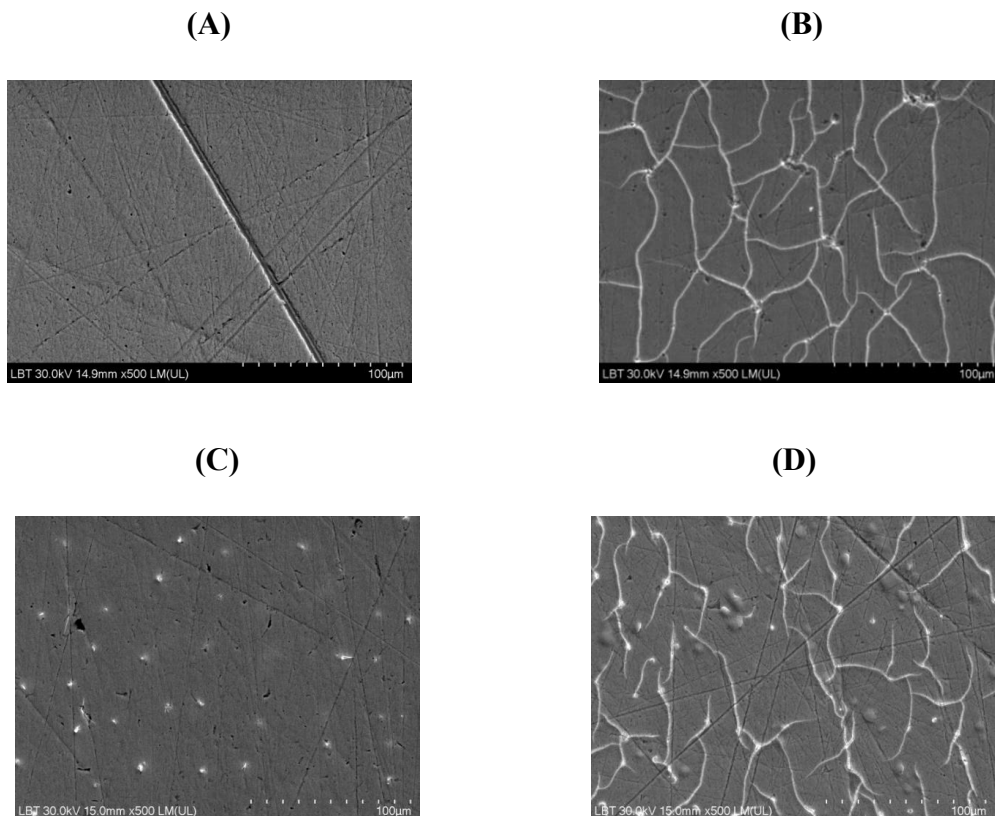


Figura 1. Imagini SEM ale probelor de zinc acoperite cu silice: **(A)** 150 °C, 1 oră după depunerea stratului; **(B)** 350 °C, 1 oră după depunerea stratului; **(C)** 150 °C, 1 oră după 2 săptămâni de coroziune în soluție de Na₂SO₄ 0,2 g/L (pH 5); **(D)** 350 °C, 1 oră după 2 săptămâni de coroziune în soluție de Na₂SO₄ 0,2 g/L (pH 5).

Prepararea straturilor subțiri de silice prin metoda sol-gel pe substraturi de zinc a fost optimizată pentru a îmbunătăți proprietățile anticorozive ale acestora. Rezultatele s-au dovedit a fi foarte promițătoare și au condus la concluzia că acoperirile cu SiO₂ oferă o protecție superioară atunci când sunt uscate la 150 °C timp de 1 oră. În aceste condiții, se obține un strat compact, fără crăpături și cu o acoperire foarte bună a suprafeței de zinc.

6. Comportamentul la Coroziune al Zincului Acoperit cu Straturi Composite de Silice ce Încorporează Oxid de Grafenă Modificat cu Poli(amidoamină) ¹²

Această cercetare se concentrează pe o investigare cuprinzătoare a acoperirilor composite pe bază de silice, care încorporează oxid de grafenă modificat cu poli(amidoamină) (PAMAM), utilizând în principal metode electrochimice și caracterizări morfo-structurale. Performanțele noilor

acoperiri pe bază de silice sunt comparate cu cele ale acoperirilor care conțin oxid de grafenă (GO), oxid de grafenă redus (rGO) și oxid de grafenă funcționalizat cu 3-aminopropiltriethoxisilan (GO-APTES).

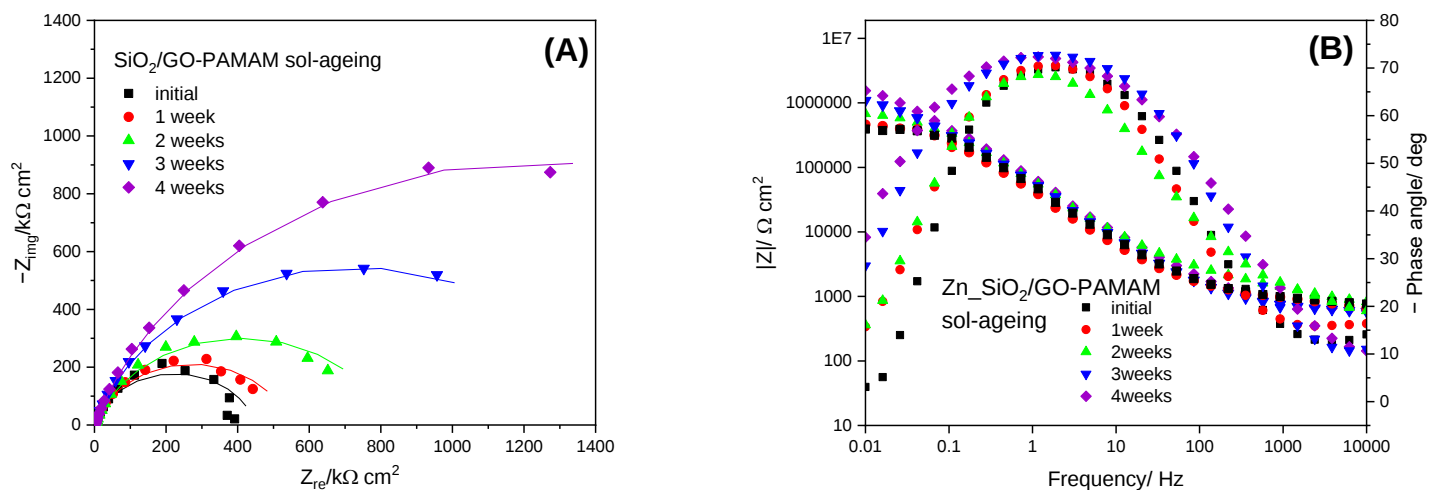
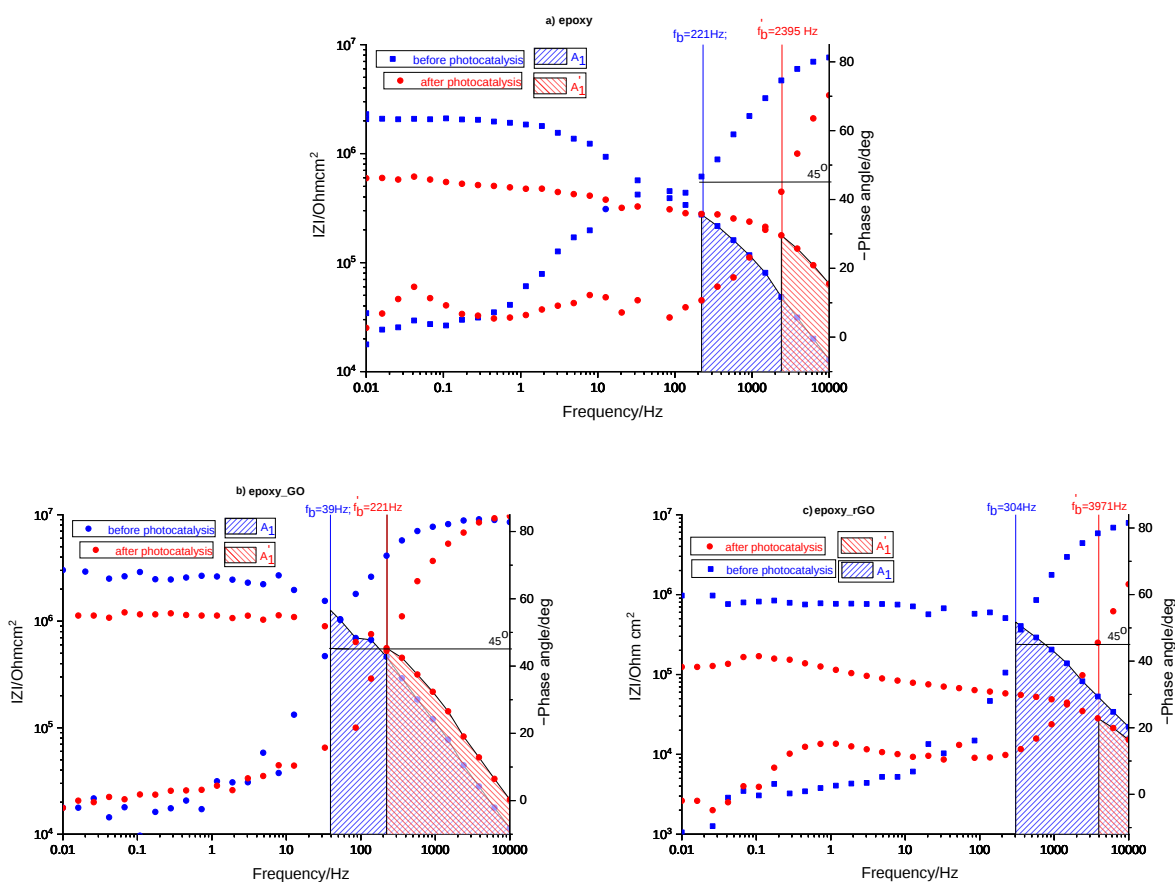


Figura 2. Spectrele de impedanță Nyquist (A) și Bode cu diagramele unghiului de fază (B) pentru acoperirile SiO₂-GO-PAMAM preparate cu diferite durate de îmbătrânire a solului, imersate într-o soluție de Na₂SO₄ 0,2 g/L (pH = 5,0); liniile continue reprezintă rezultatele ajustării (fitting), iar valorile impedanței au fost normalizate în raport cu suprafața totală (2 cm²).

Măsurătorile EIS efectuate în soluție de Na₂SO₄ 0,2 g/L (pH 5) au permis estimarea rezistenței la coroziune a diferitelor acoperiri. Parametrii procesului de coroziune au fost determinați prin ajustarea circuitelor electrice echivalente la diagramele experimentale, pentru probele preparate fără îmbătrânirea solului și după 4 săptămâni de îmbătrânire. În toate cazurile de acoperiri compozite pe bază de silice, rezultatele au fost superioare comparativ cu cele obținute în absența dopanților pe bază de GO. De asemenea, după 4 săptămâni de îmbătrânire a solului, s-au înregistrat valori mai mari ale rezistenței de polarizare (R_p), ceea ce indică o evoluție favorabilă a reacției de policondensare și, implicit, formarea unei rețele de silice mai compacte și mai eficiente în protecția anticorozivă. Încorporarea GO-PAMAM în matricea de silice a condus la o creștere semnificativă a efectului de barieră, rezultând cea mai rezistentă la coroziune și hidrofobă acoperire dintre cele investigate.

7. Corelații între Proprietățile Anticorozive și Comportamentul Fotocatalitic al Acoperirilor Epoxidice ce Încorporează Oxid de Grafenă Modificat, Depuse pe Substraturi din Zinc ¹³

Această lucrare a avut ca scop investigarea posibilității de a dezvolta acoperiri rezistente la coroziune pe zinc, care să funcționeze totodată ca un sistem ecologic, utilizând proprietățile fotocatalitice ale particulelor încorporate pentru a degrada poluanții. În plus, au fost analizate posibile corelații între activitatea fotocatalitică a sistemului compus din acoperiri epoxidice modificate cu GO-APTES și GO-PAMAM, aplicate pe substraturi de zinc și proprietățile lor anticorozive.



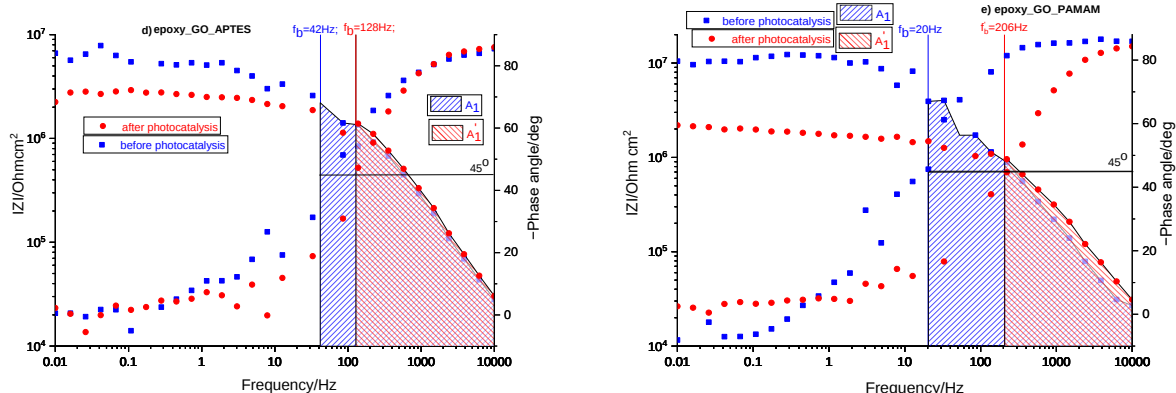


Figura 3. Comparație a diagramelor Bode înainte și după procesul de fotocataliză pentru substraturi de zinc acoperite cu: EP (a), EP-GO (b), EP-rGO (c), EP-GO-APTES (d) și EP-GO-PAMAM (e).

Corelațiile dintre rezistența la coroziune și proprietățile fotocatalitice ale acoperirilor (efectul expunerii la MB și lumină) pot fi rezumate astfel: înainte de expunere, cea mai bună rezistență la coroziune este prezentată de probele Zn/EP-GO-PAMAM, ceea ce poate fi explicat prin aderența foarte bună a stratului, datorată prezenței grupărilor amino, și grosimii ridicate a acestuia. În plus, nanoparticulele GO-PAMAM prezintă cel mai înalt grad de oxidare și cea mai scăzută conductivitate electrică. Degradarea acoperirii în urma expunerii la soluția de MB are loc cu cea mai mică constantă de reacție observată (k_{obs}), însă delaminarea stratului conduce în final la o pierdere semnificativă a aderenței și, implicit, la o scădere a rezistenței la coroziune.

Pentru proba Zn/EP-GO-APTES, s-a observat o delaminare redusă, în ciuda unei activități fotocatalitice ridicate, menținând în același timp o rezistență la coroziune acceptabilă. Prin calcularea frecvenței de întrerupere (breakpoint frequency) din spectrele EIS, s-a demonstrat că pierderea proprietăților de protecție este cauzată de delaminarea acoperirilor în timpul expunerii la soluția de MB. Cu toate acestea, EP-GO-APTES a reușit să păstreze cea mai bună aderență, cu 98% din strat rămânând pe suprafața zincului după testul cross-hatch. Acest comportament este atribuit prezenței GO funcționalizate cu silan în acoperirea epoxidică, care îmbunătățește aderența la suprafața metalului prin formarea de legături covalente Si-O-metal și creșterea densității legăturilor între acoperire și substrat.

8. Acoperiri Epoxidice Incorporând Nanoparticule de Silice Modificate cu (3-Aminopropil)triethoxisilan pentru Protecția Anticorozivă a Zincului ¹⁴

Studiul s-a concentrat pe două metode diferite de preparare a nanoparticulelor de silice modificate cu (3-aminopropil)triethoxisilan (SiO_2 -APTES). După încorporarea nanoparticulelor în matricea epoxidică, acoperirile obținute pe substraturi de zinc (Zn), prin metoda dip-coating, au fost caracterizate în detaliu. Studiul comparativ a avut ca scop stabilirea condițiilor optime pentru obținerea celei mai eficiente acoperiri anticorozive, adecvate mediilor sărate, precum cele întâlnite în transportul maritim sau în sezonul rece, când pe drumuri sunt utilizate frecvent soluții saline.

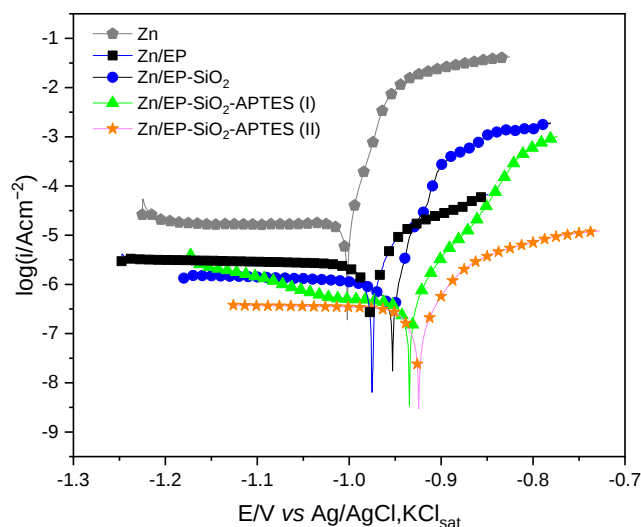


Figura 4. Curbe de polarizare pentru substraturi de zinc neacoperit și acoperit, înregistrate în soluție de NaCl 3% (m/m); viteza de baleiaj: 1 mV/min.

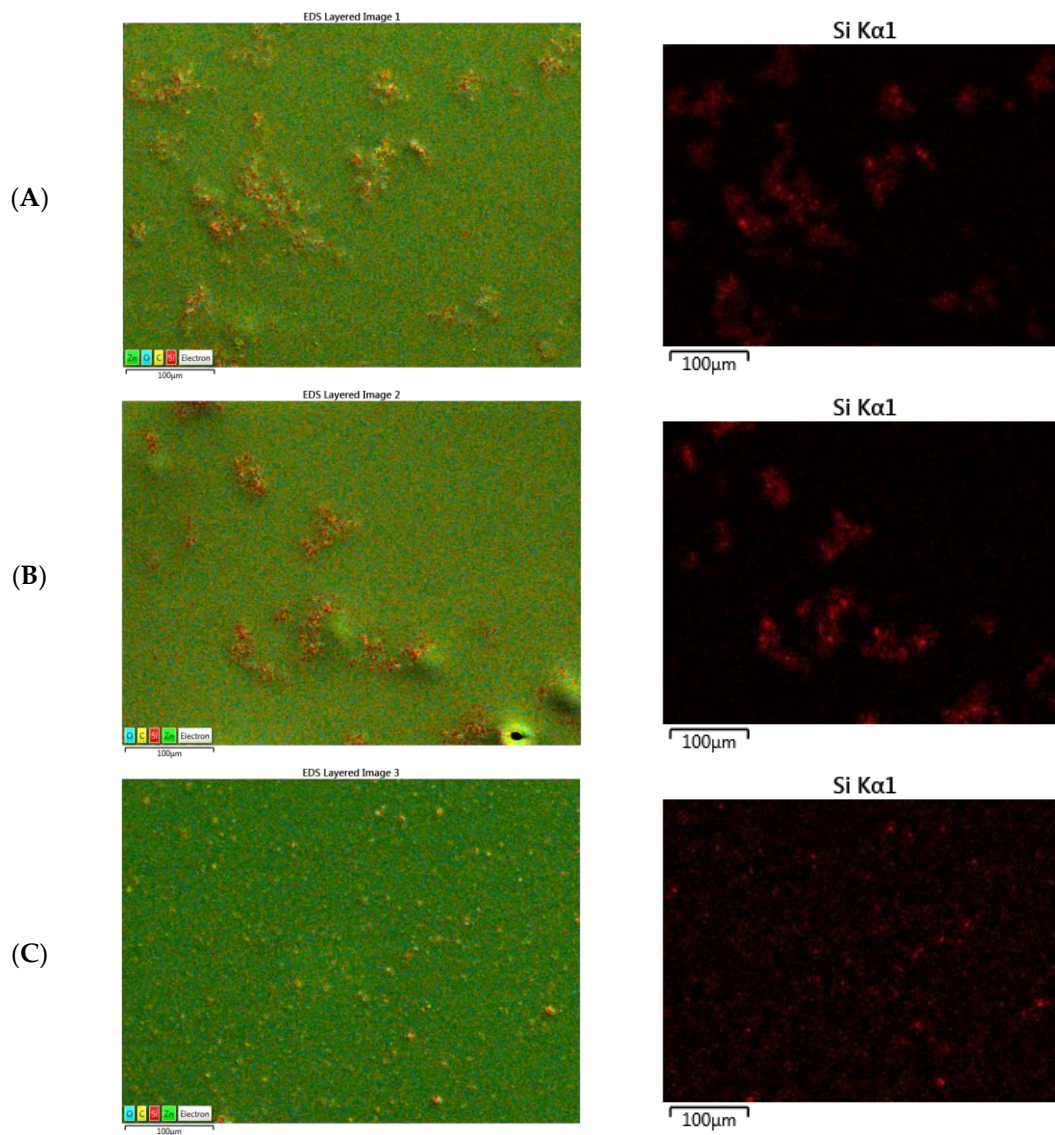


Figura 4. Mapping SEM/EDS pentru siliciu în acoperirile: EP-SiO₂ (A), EP-SiO₂-APTES (I) (B) și EP-SiO₂-APTES (II) (C).

Deoarece uniformitatea diferitelor acoperiri reprezintă un element esențial pentru capacitatea lor de protecție, probele de Zn acoperite au fost investigate prin SEM și EDS. Imaginile SEM ale probelor (Figura 4) au demonstrat că, prin modificarea nanoparticulelor de SiO₂ în cadrul rășinii epoxidice, s-a obținut o acoperire mai uniformă, eliminând riscul de agregare. Repartiția nanoparticulelor de SiO₂ în matricea epoxidică a fost mai uniformă în cazul în care acestea au fost modificate cu APTES utilizând metoda II. Modificarea nanoparticulelor de SiO₂ cu APTES, urmată de introducerea lor în rășina epoxidică (metoda I), a condus la rezultate mai slabe

comparativ cu depozitele obținute prin funcționalizarea nanoparticulelor direct în gelul epoxidic, înainte de adăugarea întăritorului (metoda II).

9. Strat Dublu Anticoroziv Temporar pe Substrat de Zinc Bazat pe Hidrogel de Chitosan și Rășină Epoxidică ¹⁵

Straturi duble de chitosan/epoxid au fost realizate pe substraturi de zinc pentru a obține o acoperire transparentă, temporară, cu proprietăți anticorozive îmbunătățite, destinată utilizării în condiții agresive, cum ar fi mediile marine. Deoarece aderența stratului de chitosan la suprafața zincului poate fi influențată de acizi, aceste acoperiri pot fi îndepărtate la cerere, după expunerea la un astfel de mediu, fără a deteriora substratul metalic subiacent ¹⁶.

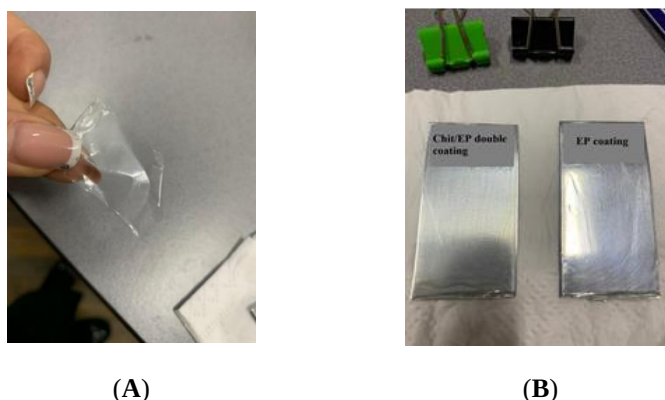


Figura 5. Stratul Chit/EP detașat (A) și probele de Zn acoperite cu strat Chit/EP, respectiv doar cu strat EP (B).

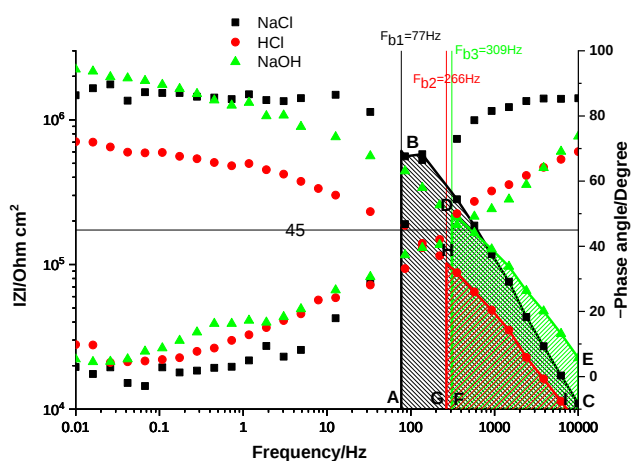


Figura 6. Spectrele de impedanță Bode pentru probele de Zn acoperite cu strat Chit/EP, imersate timp de 2 ore în soluții de NaCl 3% (■), HCl 0,1 M (●) și NaOH 2 M (▲).

Toate acoperirile pe bază de epoxid au demonstrat proprietăți excelente de protecție, cu o eficiență de inhibare a coroziunii de 99,9%. În plus, acoperirile bi-strat (Chit/EP) au prezentat cea mai bună rezistență la coroziune. După imersarea în mediu acid, filmul Chit/EP a putut fi detașat la cerere, fără a deteriora substratul metalic.

În concluzie, acoperirile bi-strat pe bază de chitosan și epoxid reprezintă o opțiune viabilă și ecologică pentru realizarea de straturi anticorozive detașabile, adecvate pentru transportul pieselor de zinc, în special în aplicații marine. Mai mult, simplitatea metodei de aplicare susține și potențialul ridicat de implementare la scară industrială.

10. Nou Inhibitor de Coroziune Ecologic pentru Zinc, Bazat pe Medicamentul Expirat Detralex. Studii de Adsorbție și Electrochimice ¹⁷

În timp ce multe studii s-au concentrat în principal pe medicamente monocomponente, lucrarea de față explorează un medicament multicomponent, evidențiind efectele sinergice ale constituenților săi asupra inhibării coroziunii. În acest context, medicamentul expirat Detralex a fost investigat ca inhibitor de coroziune pentru substratul de zinc, utilizând teste electrochimice. Tipul de adsorbție a fost determinat conform izotermei Langmuir, iar rezultatele au fost coroborate cu analiza realizată prin microscopie electronică de baleiaj (SEM).

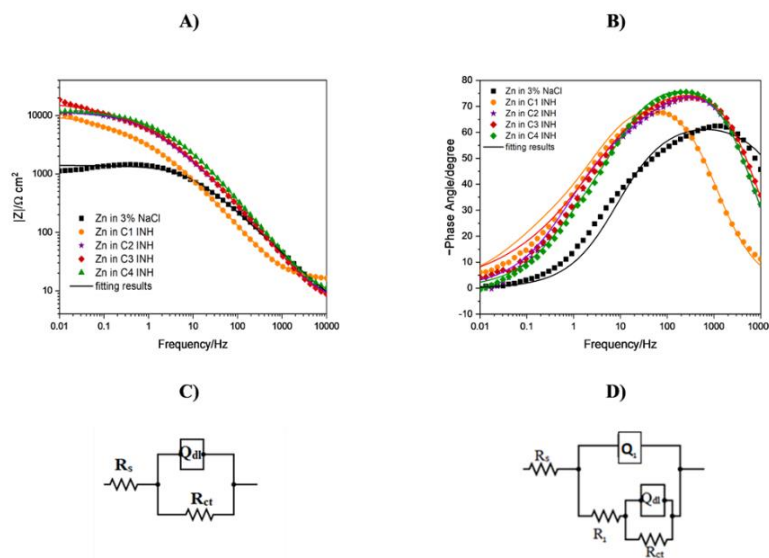


Figura 7. Diagramele Bode pentru impedanța absolută **(A)** și unghiul de fază **(B)** ale substratului de zinc imersat în soluție de NaCl 3% conținând electrolit cu Detralex (pH = 6,6), la diferite concentrații: $3,19 \times 10^{-3}$ M (C1), $5,47 \times 10^{-3}$ M (C2), $7,82 \times 10^{-3}$ M (C3) și $11,43 \times 10^{-3}$ M (C4). Circuitele electrice echivalente utilizate pentru modelarea comportamentului zincului în soluție de NaCl 3% **(C)** și în prezența inhibitorului **(D)**.

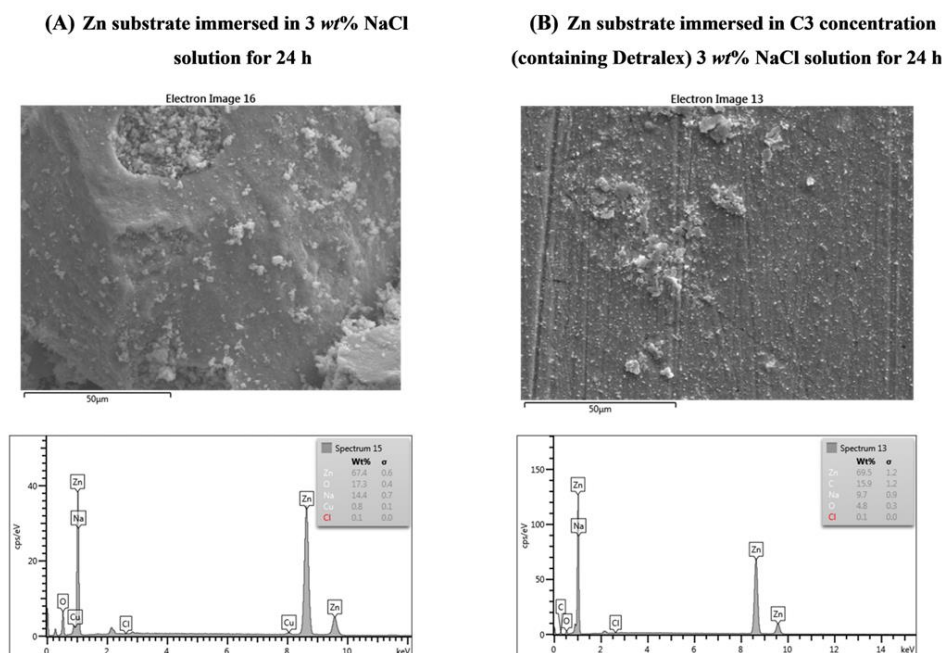


Figura 8. Analiza SEM/EDS după 24 de ore de imersie în soluție de NaCl 3%: **(A)** placă de zinc netratată, **(B)** placă de zinc tratată cu inhibitorul C3.

Circuitele electrice echivalente corespunzătoare procesului de coroziune a zincului au fost determinate pe baza măsurărilor EIS. În absența inhibitorului, circuitul a prezentat un element de fază constantă (CPE) și o rezistență la transferul de sarcină. În prezența Detralex, au apărut două elemente suplimentare de tip CPE și R, atribuite stratului protector adsorbit ¹⁸. Rezultatele SEM confirmă faptul că componentele Detralex pot încetini eficient reacția de coroziune a zincului în electrolitul NaCl 3% prin adsorbția inhibitorului pe suprafața electrodului de Zn.

11. Rezumatul Rezultatelor Cercetării

Această cercetare doctorală s-a concentrat în mod special pe îmbunătățirea rezistenței la coroziune a zincului, al patrulea cel mai utilizat metal la nivel global. Zincul este cunoscut pentru rolul său esențial în asigurarea protecției împotriva coroziunii în diverse sectoare, în special în construcții și în industria auto. Având în vedere vulnerabilitatea sa la coroziune în medii agresive, asigurarea unei protecții durabile pe termen lung a zincului reprezintă un obiectiv deosebit de important.

Pentru atingerea acestui obiectiv, au fost propuse diverse acoperiri inovatoare, menite să îmbunătățească performanța anticorozivă a zincului:

- Acoperiri pe bază de silice (cu oxizi de grafenă modificați)
- Acoperiri pe bază de epoxid (cu oxizi de grafenă modificați/nanoparticule de silice)
- Structură cu două straturi: chitosan și rășină epoxidică

Pentru a simula condițiile reale de coroziune relevante pentru aplicațiile industriale și marine, soluțiile electrolitice selectate pentru testele de coroziune au fost compuse din Na₂SO₄ 0,2 g/L și, respectiv, NaCl 3% (m/m). Acești electroliți specifici simulează în mod eficient poluanții atmosferici, precum sulfatii, precum și condițiile saline tipice zonelor de coastă, drumurilor iarna (atunci când se utilizează saramură) sau transportului maritim. Astfel de condiții sunt extrem de agresive și reprezentative pentru mediile în care componentele din zinc sunt utilizate în practică, în special în zonele inferioare ale caroseriei automobilelor, în infrastructura marină și în timpul transportului naval.

După prepararea și investigarea noilor acoperiri, pot fi formulate câteva concluzii generale:

1. Au fost dezvoltate mai multe acoperiri noi **pe bază de silice și epoxid** pentru protecția anticorozivă a substraturilor din zinc.

2. Prin încorporarea nanomaterialelor (oxid de grafenă funcționalizat cu APTES și PAMAM, precum și nanoparticule de silice (SiO_2) modificate cu APTES) în straturile de silice și epoxid, au fost obținute acoperiri compozite în care calea de difuzie a agenților corozivi a fost prelungită, conducând la îmbunătățirea rezistenței la coroziune a substratului de zinc.
3. Funcționalizarea cu APTES a îmbunătățit semnificativ dispersia atât a oxidului de grafenă (GO), cât și a nanoparticulelor de silice în matricea epoxidică. În cazul GO, APTES a sporit compatibilitatea dintre epoxid și substrat și a îmbunătățit adeziunea la interfața dintre materialul de umplere și matrice, generând zone mai izolatoare și consolidând astfel efectul de barieră.
4. În mod similar, oxidul de grafenă funcționalizat cu PAMAM a îmbunătățit aderența interfacială dintre acoperirea epoxidică și substratul de zinc. Această legătură interfacială puternică acționează ca o barieră eficientă, reducând pătrunderea electrolitului sub stratul de acoperire și întârziind astfel debutul coroziunii. Un mecanism similar a fost observat și în cazul nanoparticulelor de SiO_2 modificate cu APTES. Straturile epoxidice dopate cu aceste nanoparticule au prezentat o degradare mai lentă, în principal datorită umplerii microporilor din matrice de către particule. Această densificare structurală a crescut tortuozitatea căii de difuzie a mediului coroziv, îmbunătățind semnificativ performanța de protecție a acoperirii.
5. Sistemul zinc–epoxid–oxid de grafenă a demonstrat activitate fotocatalitică. Această caracteristică este deosebit de benefică, deoarece permite degradarea poluanților organici de pe suprafața acoperirii atunci când este expusă la lumină, contribuind astfel la proprietăți de autocurățare. O astfel de funcționalitate este extrem de avantajoasă pentru aplicații în exterior sau în medii industriale, unde contaminarea suprafeței poate compromite atât aspectul estetic, cât și performanța funcțională a stratului protector.
6. A fost dezvoltată o acoperire temporară detașabilă, alcătuită dintr-un **sistem bi-strat chitosan–epoxid**. Caracterul detașabil al acestor acoperiri este util în cazul componentelor care urmează să fie supuse unor procese ulterioare de asamblare. Un strat primar din chitosan a fost utilizat datorită proprietăților sale de umflare în medii acide, facilitând astfel îndepărtarea la cerere, în timp ce stratul superior epoxidic a asigurat protecția anticorozivă în condiții neutre. Sistemul rezultat a protejat eficient substratul de zinc în soluție de NaCl 3% și a putut fi îndepărtat complet în mediu acid, păstrând integritatea substratului. Astfel

de acoperiri sunt deosebit de avantajoase pentru depozitarea și transportul componentelor din zinc sau oțel galvanizat, în special în transportul maritim, unde riscul de coroziune este crescut.

7. Această cercetare a investigat proprietățile de inhibare a coroziunii ale medicamentului expirat Detralex, un produs farmaceutic residual, pentru protecția anticorozivă. Studiile electrochimice au demonstrat eficiența acestuia, evidențiind beneficiile duble – de ordin ecologic și economic – ale reutilizării deșeurilor farmaceutice ca inhibitori ecologici de coroziune.

În concluzie, această lucrare contribuie la avansarea sistemelor de protecție multifuncționale pentru zinc, oferind o rezistență sporită la coroziune, comportament fotocatalitic și strategii durabile pentru protecția temporară, precum și pentru reutilizarea deșeurilor farmaceutice. Rezultatele obținute extind potențialul de aplicare al componentelor pe bază de zinc și răspund cerințelor tot mai mari din domeniul industrial și de mediu privind dezvoltarea unor tehnologii de protecție mai inteligente și adaptabile.

IV. Bibliografie selectivă

- (1) Redkina, G. V.; Kuznetsov, Yu. I. Combined Method of Zinc Protection in Aqueous Solutions with Superhydrophobic Coatings and Corrosion Inhibitors. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition* **2023**, 12 (4). <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-4-24>.
- (2) Yasakau, K. A.; Kuznetsova, A.; Maltanova, H. M.; Poznyak, S. K.; Ferreira, M. G. S.; Zheludkevich, M. L. Corrosion Protection of Zinc by LDH Conversion Coatings. *Corros Sci* **2024**, 229, 111889. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2024.111889>.
- (3) Popova, K.; Prošek, T. Mechanism of Zinc Corrosion in Accelerated Corrosion Tests. *Materials and Corrosion* **2025**. <https://doi.org/10.1002/maco.202514816>.
- (4) Odneval Wallinder, I.; Leygraf, C. A Critical Review on Corrosion and Runoff from Zinc and Zinc-Based Alloys in Atmospheric Environments. *Corrosion* **2017**, 73 (9), 1060–1077. <https://doi.org/10.5006/2458>.
- (5) Al-Amiery, A. A.; Isahak, W. N. R. W.; Al-Azzawi, W. K. Corrosion Inhibitors: Natural and Synthetic Organic Inhibitors. *Lubricants* **2023**, 11 (4), 174. <https://doi.org/10.3390/lubricants11040174>.
- (6) Ahmed, M. A.; Amin, S.; Mohamed, A. A. Current and Emerging Trends of Inorganic, Organic and Eco-Friendly Corrosion Inhibitors. *RSC Adv* **2024**, 14 (43), 31877–31920. <https://doi.org/10.1039/D4RA05662K>.
- (7) Dhawan, S. K.; Bhandari, H.; Ruhi, G.; Bisht, B. M. S.; Sambyal, P. *Corrosion Preventive Materials and Corrosion Testing*; CRC Press, 2020. <https://doi.org/10.1201/9781315101217>.
- (8) Aljibori, H. S.; Alamiery, A.; Kadhum, A. A. H. Advances in Corrosion Protection Coatings: A Comprehensive Review. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition* **2023**, 12 (4). <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-4-6>.
- (9) Sørensen, P. A.; Kiil, S.; Dam-Johansen, K.; Weinell, C. E. Anticorrosive Coatings: A Review. *J Coat Technol Res* **2009**, 6 (2), 135–176. <https://doi.org/10.1007/s11998-008-9144-2>.

- (10) Bacon, R. C.; Smith, J. J.; Rugg, F. M. Electrolytic Resistance in Evaluating Protective Merit of Coatings on Metals. *Ind Eng Chem* **1948**, *40* (1), 161–167. <https://doi.org/10.1021/ie50457a041>.
- (11) **Ovári, T.-R.**; Katona, G.; Szabó, G.; Muresan, L. M. "Electrochemical Evaluation of the Relationship between the Thermal Treatment and the Protective Properties of Thin Silica Coatings on Zinc Substrates ". *Studia Universitatis Babeş-Bolyai Chemia* **2022**, *67* (1), 227–243. <https://doi.org/10.24193/subbchem.2022.1.15>.
- (12) **Ovári, T.-R.**; Katona, G.; Coros, M.; Szabó, G.; Muresan, L. M. Corrosion Behaviour of Zinc Coated with Composite Silica Layers Incorporating Poly(Amidoamine)-Modified Graphene Oxide. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2023**, *27* (7), 1795–1811. <https://doi.org/10.1007/s10008-022-05358-w>.
- (13) **Ovári, T.-R.**; Trufán, B.; Katona, G.; Szabó, G.; Muresan, L. M. Correlations between the Anti-Corrosion Properties and the Photocatalytic Behavior of Epoxy Coatings Incorporating Modified Graphene Oxide Deposited on a Zinc Substrate. *RSC Adv* **2024**, *14* (16), 10826–10841. <https://doi.org/10.1039/D4RA00413B>.
- (14) **Ovári, T.-R.**; Toth, T.; Katona, G.; Szabó, G. S.; Muresan, L. M. Epoxy Coatings Doped with (3-Aminopropyl)Triethoxysilane-Modified Silica Nanoparticles for Anti-Corrosion Protection of Zinc. *Coatings* **2023**, *13* (11), 1844. <https://doi.org/10.3390/coatings13111844>.
- (15) **Ovári, T.-R.**; Szőke, Á. F.; Katona, G.; Szabó, G. S.; Muresan, L. M. Temporary Anti-Corrosive Double Layer on Zinc Substrate Based on Chitosan Hydrogel and Epoxy Resin. *Gels* **2023**, *9* (5), 361. <https://doi.org/10.3390/gels9050361>.
- (16) Gao, N.; Li, J.; Zhang, W.; Ma, L.; Nwokolo, I. K.; Liu, F.; Han, E.-H. Double-Layer Peelable Coating with Eminent Mechanical Properties and Anti-Permeability. *Prog Org Coat* **2021**, *160*, 106517. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106517>.
- (17) **Ovári, T.-R.**; Branzanic, A. M. V.; Katona, G.; Szabo, G. S.; Muresan, L. M. New Eco-Friendly Corrosion Inhibitor for Zinc Based on Expired Detralex Drug. Adsorption, Electrochemical and Computational Studies. *Mater Today Commun*-**Under Revision**.
- (18) Dieleman, C. D.; Denissen, P. J.; Garcia, S. J. Long-Term Active Corrosion Protection of Damaged Coated-AA2024-T3 by Embedded Electrospun Inhibiting Nanonetworks. *Adv Mater Interfaces* **2018**, *5* (12). <https://doi.org/10.1002/admi.201800176>.