

UNIVERSITATEA DE VEST DIN TIMIȘOARA
FACULTATEA DE CHIMIE, BIOLOGIE, GEOGRAFIE
Școala Doctorală de Chimie

REZUMAT

TEZA DE DOCTORAT

**Inhibitori de coroziune verzi pentru protecția
metalelor și aliajelor**

Doctorand:

Ing. Cristian George VASZILCSIN

Conducător de doctorat:

Prof. dr. dr. habil. Mihai V. PUTZ

Inhibitori de coroziune verzi pentru protecția metalelor și aliajelor

Pagubele provocate de coroziunea metalelor și aliajelor sunt imense, afectând economia mondială prin distrugerea directă a acestor materiale sau prin scoaterea din funcțiune a utilajelor, aparatelor sau a construcțiilor metalice corodate. Acesta este motivul pentru care studiul proceselor de coroziune își menține în continuare actualitatea, în vederea identificării unor metode mai eficiente de protecție anticorozivă.

Dintre metodele aplicate pentru protecția metalelor și aliajelor, un loc important îl ocupă utilizarea inhibitorilor de coroziune, care acționează prin formarea unui strat protector la interfața metal-mediu coroziv.

O categorie importantă de inhibitori acționează prin adsorbție pe suprafața metalelor, prin care se realizează o peliculă care împiedică reacția anodică de ionizare a metalului și/sau reacția catodică de degajare a hidrogenului sau de reducere a oxigenului molecular dizolvat în soluția agresivă. Cunoscuți sub numele de inhibitori de adsorbție, aceștia reduc semnificativ viteza procesului de coroziune, chiar la concentrații reduse în soluția agresivă. Concentrația inhibitorilor de adsorbție este de ordinul zecilor sau sutelor de ppm, astfel încât să nu afecteze proprietățile soluțiilor în care se introduc.

Domeniile de utilizare a inhibitorilor de adsorbție se referă la protecția anticorozivă a materialelor metalice care vin în contact cu agenții termici din instalațiile de încălzire sau răcire (soluții apoase, alcoolice, etilenglicol, glicerină), soluții acide sau alcaline de decapare, degivranti pentru utilaje sau căi de acces, soluții de curățire a aparatelor și conductelor metalice, lichide de prelucrare prin electroeroziune etc.

În circumstanțele actuale, în care legislația referitoare la protecția mediului limitează utilizarea compușilor potențial toxici, atenția cercetătorilor a fost orientată spre utilizarea ca inhibitori a compușilor naturali lipsiți de toxicitate, cunoscuți sub numele de “inhibitori verzi”.

Obiectivul general al tezei de doctorat este *cercetarea proprietăților inhibitoare* ale unor compuși naturali pentru materiale metalice, cum sunt oțelurile carbon, inoxidabile și alumiuniul, în soluții apoase saline sau alcoolice. Dintre compușii naturali, ca inhibitori de coroziune au fost studiați trans-resveratrolul (RVT), capsaicina (CPS), miricetina (MIR) și quercetina (QUE), care posedă potențial anticoroziv datorită prezenței în moleculă a unor perechi de electroni neparticipanți la heteroatomii de oxigen, precum și a electronilor π din dublele legături sau din inelele aromatice. Aceștia interacționează cu orbitalii parțial ocupați ai atomilor de metal, de exemplu cu orbitalii 3d ai atomilor de fier, realizându-se interacțiuni puternice de natură chimică.

Au fost alese, în general, metale și aliaje folosite în industria alimentară, cum sunt oțelul inoxidabil AISI 304L, alumiuniul și aliajele de alumiuniu. Mediile corozive studiate au fost soluții apoase cu 12% alcool etilic și soluțiile de clorură de sodiu, frecvent întâlnite în industria alimentară. De asemenea, a fost testat și un oțel carbon, utilizat pe scară largă - OLC 45 - pentru a evalua posibilitățile de protecție anticorozivă a acestui material în soluții agresive.

Unul dintre obiectivele specifice ale tezei de doctorat a fost *evaluarea eficienței inhibitorilor* a compușilor studiați, folosind metode electrochimice (polarizare potențiodinamică - PDP și spectroscopia de impedanță electrochimică - EIS), care sunt expeditiv și nu necesită menținerea îndelungată a probelor metalice în soluțiile corozive. Întrucât viteza de coroziune obținută prin metode electrochimice se referă doar la faza inițială a atacului, a fost aplicată și metoda gravimetrică (WL), care însă are dezavantajul de a fi de durată îndelungată (în determinările experimentale durata atacului coroziv asupra probelor metalice a fost de 720 ore).

În capitolul 1 sunt redate aspectele generale ale protecției anticorozive cu ajutorul inhibitorilor de adsorbție, fiind prezentate metodele generale de determinare a vitezei de coroziune, precum și a eficienței inhibitorilor de adsorbție cu efect anticoroziv. Termodinamica procesului de coroziune este discutată pe baza diagramelor Pourbaix. Termodinamica procesului de protecție anticorozivă cu inhibitori organici este abordată în capitolul 2, în care sunt prezentate cele mai importante izoterme de adsorbție: Langmuir, Freundlich, Frumkin, Temkin, Flory-Huggins, El Awady și Bockris-Swingels. Pe baza izotermelor de adsorbție se determină constanta de adsorbție K_{ads} , din care se obține energia liberă de adsorbție Gibbs ΔG_{ads}^0 . Această mărime termodinamică este o măsură a tăriei interacțiunii metal-inhibitor. Dacă $\Delta G_{ads}^0 > -20$ kJ/mol, atunci adsorbția este de natură fizică, iar dacă $\Delta G_{ads}^0 < -40$ kJ/mol, atunci interacțiunea este de natură chimică.

Teza de doctorat conține în cadrul capitolului 3 un referat de literatură asupra eficienței inhibitorilor de produse naturale, bazat pe circa 150 de articole de specialitate. Datele de literatură au fost prezentate separate funcție de natura metalelor sau aliajelor. Pentru fiecare mediu coroziv au fost specificate extractele folosite și substanța activă, unde a fost cazul. Pe lângă eficiențele inhibitorilor au fost redate și valorile energiei libere Gibbs de adsorbție.

Capitolul 4 este dedicat aspectelor legate de evaluarea inhibitorilor de coroziune prin calcule de chimie cuantică care pot da informații asupra mecanismului de adsorbție a inhibitorilor organici pe suprafața metalului. Conform datelor de literatură există 4 tipuri generale de mecanisme: adsorbție fizică directă (A), adsorbție fizică indirectă (B), adsorbție chimică covalentă (C) și adsorbție chimică ionică (D). Parametrii moleculari relevanți pentru capacitatea de inhibare a moleculelor organice sunt în primul rând: energia orbitalilor HOMO, LUMO și diferența dintre cele două energii ΔE . Pentru adsorbția fizică este relevant și dipolul momentului molecular μ . Unii autori iau în discuție și alți parametrii moleculari cum sunt: potențialul de ionizare, afinitatea pentru electroni, electronegativitatea, global hardness (tarie globală), global softness (sensibilitate globală), fracția de electroni transferată și electrofilicitatea.

În capitolul 5 sunt prezentate metodele de cercetare utilizate în determinările experimentale. Comportarea electrochimică a inhibitorilor de coroziune în mediile corozive studiate s-a făcut prin metode electrochimice: voltametrie liniară și voltametrie ciclică. Viteza de coroziune exprimată prin densitatea curentului de coroziune a fost evaluată prin metoda polarizării potențiodinamice (metoda Tafel). Cunoscând densitățile curenților de coroziune în absența și prezența inhibitorilor se calculează eficiența inhibitorilor. De asemenea, vitezele de coroziune au fost calculate și prin metoda gravimetrică. Rezultatele obținute prin polarizare potențiodinamică au fost confirmate prin spectroscopie de impedanță electrochimică. Pe baza rezistenței la transfer a reacției anodice de ionizare a metalului în absența și prezența inhibitorului s-a calculat eficiența inhibitorilor și a fost evaluat potențialul de circuit deschis OPC, care a fost asimilat cu potențialul de coroziune al metalului. În determinările

experimentale, a fost folosit un potențostat galvanostat Biologic S 150 prevăzut cu soft specific de calculare a parametrilor electrochimici. Pentru caracterizarea morfologiei suprafețelor înainte și după atacul coroziv a fost folosit un microscop electronic de baleiaj FEI INSPECT S. Conținutul în ioni de metal a fost realizat prin spectroscopie de absorbție atomică cu un aparat AAS Nova 400 G. Determinarea parametrilor moleculari a fost realizată cu softul Gaussian.

În capitolul 6, sunt prezentate rezultatele obținute în studiile referitoare la efectul inhibitor al resveratrolului (RVT) asupra coroziunii oțelurilor și a aluminiului în soluții apoase alcoolice. Referitor la efectul anticoroziv al RVT pentru oțelurile carbon și inoxidabil studiate, pot fi trase următoarele concluzii: a) la adaosul de RVT în mediile de testare, etanol 12% sau etanol 12% + Na₂SO₄ 0.25 M, viteza de degradare a oțelurilor scade simțitor, efectul de protecție fiind mai pronunțat cu creșterea concentrației de inhibitor adăugată, b) acest efect s-a studiat și observat prin mai multe metode de investigație (pierdere de masă, polarizare liniară, microscopie electronică de baleiaj), toate furnizând informații complete asupra modului de acțiune al RVT ca inhibitor, c) mărirea concentrației RVT în soluțiile de testare conduce la creșterea numărului de molecule din vecinătatea electrodului și la scăderea densității de curent la coroziune, cu o ușoară deplasare a potențialului de coroziune spre valori mai negative, d) morfologia suprafeței arată diferențe majore între proba de metal din soluția de bază, care prezintă numeroase cavități ale atacului agresiv, față de cea inhibată, care a fost protejată împotriva dizolvării metalului prin formarea unui film protector format din moleculele de inhibitor, d) valorile mari ale eficienței inhibitoare obținute în soluțiile de testare recomandă acest compus în medii care conțin etanol în reactoare și rezervoare confecționate în special din oțel inox.

Rezultatele obținute prin PDP și EIS arată că RVT are un efect inhibitor substanțial pentru aluminiu eloxat și șlefuit în soluțiile alcoolice cu concentrația de 12%. Eficiența inhibitoare, în ambele cazuri, este situată în jurul valorii de 90%, ceea ce recomandă RVT ca inhibitor în industria alimentară, chiar pentru băuturi alcoolice sau soluții de spălare a vaselor de depozitare sau a utilajelor de procesare. Principalele argumente în favoarea utilizării RVT ca inhibitor pentru aluminiu sunt absența toxicității, precum și faptul că nu influențează proprietățile organoleptice, dată fiind concentrația scăzută la care este activ.

În capitolul 7, sunt prezentate rezultatele obținute în studiile referitoare la capsaicina (CPS) ca inhibitor de coroziune pentru oțelul carbon în soluții apoase de clorură de sodiu. Pentru OLC 45, în soluție de NaCl 3,5%, eficiența inhibitoare a CPS a fost studiat prin două metode diferite: polarizare potențiodinamică și metoda gravimetrică, ambele furnizând rezultate comparabile. Chiar la cantități reduse de capsaicină, au fost obținute eficiențe inhibitoare semnificative: în soluția care conține 10 mg L⁻¹ CPS (10 ppm), eficiența inhibitoare a fost de 81% (WL), respectiv 78% (PDP), iar în soluția cu 20 mg L⁻¹ CPS (20 ppm), eficiența inhibitoare a fost de 92% (WL), respectiv 91% (PDP). Diferențele care apar se datorează faptului că metoda PDP furnizează valoarea instantanee a vitezei de coroziune, iar metoda WL oferă o valoare medie pe întreaga durată a testului. În timp, datorită acumulării produșilor de coroziune, viteza de coroziune scade în majoritatea cazurilor. Mecanismul de protecție împotriva coroziunii se poate datora, pe de o parte, formării unui strat de molecule de capsaicină adsorbite pe suprafața metalului, pe de altă parte, formării unor complecși ai ionilor de fier cu CPS.

Eficiența inhibitoare a CPS este ridicată chiar la concentrații mici, ceea ce deschide calea aplicațiilor practice pentru protecția oțelurilor carbon în soluții apoase cu inhibitori lipsiți de toxicitate, chiar în

prezența ionilor de clorură, care conferă acestor soluții o agresivitate ridicată, caracterizată prin formarea pittingurilor.

Datorită progreselor remarcabile înregistrate în producția de vinuri în România, în capitolul 8 al tezei de doctorat a fost abordată și problema coroziunii oțelurilor în vinurile autohtone. Spre deosebire de soluțiile apoase cu același conținut de alcool (aproximativ 12%), vinurile sunt mult mai agresive datorită acidității ridicate, dar și a prezenței dioxidului de sulf, care este un puternic depolarizant al procesului catodic cuplat cu ionizarea metalului.

Au fost determinate vitezele de coroziune ale oțelului carbon OLC 45 și ale oțelului inoxidabil 304L, în 5 tipuri de vinuri (trei albe și două roșii). Rezultatele obținute arată că valorile vitezelor de coroziune în vinurile testate pentru OLC 45 sunt apropiate de limita maximă admisă, ceea ce înseamnă că acest tip de oțel nu este recomandat la confecționarea aparatelor și utilajelor de procesare sau depozitare a vinurilor, mai ales datorită faptului că procesul de coroziune conduce la mărirea concentrației ionilor de fier în vin, cu efecte asupra proprietăților organoleptice. Dimpotrivă, vitezele de coroziune pentru oțelul AISI 304L sunt extrem de reduse, în toate vinurile analizate, fapt care demonstrează că poate fi folosit atât la procesarea, cât și la depozitarea vinurilor. Micrografiile SEM prezentate arată că suprafața oțelului inox AISI 304L nu suferă transformări evidente sub acțiunea vinurilor, în timp ce proba din oțel carbon OLC45 este corodată.

Miricetina (MIR), un polifenol natural din clasa flavonoidelor, a fost aleasă ca inhibitor de coroziune datorită structurii moleculare, care conține 6 grupe hidroxil, un atom de oxigen chinolic și unul eteric, la care se adaugă 2 inele aromatice și 2 duble legături, adică 16 perechi de electroni neparticipanți și 16 electroni π . În total, molecula de miricetină are 48 electroni disponibili pentru a interacționa cu atomii de metal, în vederea formării unor legături puternice, de natură chimică.

Acțiunea inhibitoră a miricetinei (MIR) a fost studiată în soluții alcoolice 12% pentru OLC 45, 304L, Al și aliaj de Al. Studiile preliminare ale comportării electrochimice a MIR au relevat faptul că aceasta nu suferă transformări electrochimice în soluția de bază, dar micșorează picurile voltamogramelor ciclice datorită adsorbției puternice pe suprafața metalului.

Una dintre metodele folosite pentru determinarea eficienței inhibitoră a MIR a fost PDP. Pentru toate materialele studiate, chiar în cantități reduse (10^{-4} M înseamnă circa 30 ppm), miricetina are un efect inhibitor apreciabil, ajungând la 79% în cazul Al pur, 70% pentru 304L, 69% pentru Al aliaj și 61% pentru OLC 45.

Sunt demne de menționat modificările valorilor potențialului de coroziune la adăugarea MIR. În cazul oțelului inoxidabil 304L, adăugarea inhibitorului deplasează potențialul de coroziune spre valori mai pozitive, ceea ce înseamnă, că MIR acționează preponderent asupra zonelor anodice, probabil prin formarea unor complecși ai ionilor metalici, care blochează suprafața metalului, reducând viteza de coroziune. Se poate remarca și o scădere a pantei anodice, la mărirea concentrației inhibitorului, în timp ce panta catodică crește ușor în valoare absolută. Dimpotrivă, în cazul oțelului carbon OLC 45, potențialul de coroziune nu se modifică prea mult, întrucât inhibitorul acționează asupra ambelor procese: ionizarea anodică a metalului și degajarea catodică a hidrogenului. În același timp, panta anodică și cea catodică (în valoare absolută) scad.

O comportare diferită este observată la aliajul de aluminiu. La adăugarea MIR, potențialul se deplasează spre valori mai negative, de la +331 mV în soluția de bază, la +256 mV în soluția cu 10^{-4} M MIR. Se poate aprecia că, în acest caz, inhibitorul acționează preponderent asupra zonelor catodice, molecula de MIR interacționând prin intermediul electronilor neparticipanți ai atomilor de oxigen și

a electronilor π din ciclurile aromatice și legăturile duble cu excesul de sarcini pozitive ale metalului. Nu este exclusă formarea unor complecși ai ionilor de aluminiu pe zonele anodice, întrucât, asemenea pantei catodice, și panta anodică este micșorată. Este de remarcat faptul că aluminiul pur are o altă comportare. Potențialul acestuia se deplasează ușor spre valori mai pozitive, probabil datorită creșterii ponderii acțiunii inhibitoare pe zonele anodice. Panta anodică înregistrează o ușoară creștere la adăugarea MIR, în timp ce panta catodică în valoare absolută crește substanțial de la 374 mV la 545 mV.

Informații preliminare asupra potențialului inhibitor al RVT, MIR, QUE și CPS au fost obținute folosind teoria funcționalei de densitate (DFT) cu ajutorul programului Gaussian. O influență semnificativă asupra proprietăților inhibitoare o au parametrii moleculari E_{HOMO} , E_{LUMO} și $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$. Pe de o parte, valorile mai mari pentru E_{HOMO} măresc capacitatea inhibitorului de a pune electroni în comun cu metalul, pe de altă parte, valorile mai mici ale E_{LUMO} măresc capacitatea de a accepta electroni de la metal. Prin urmare, cu cât diferența ΔE este mai mică, cu atât probabilitatea de a forma interacțiuni de natură chimică metal - inhibitor este mai mare.

Se poate constata că pentru RVT, MIR și QUE energia E_{HOMO} este aproximativ aceeași. Pentru MIR și QUE s-au obținut aceleași valori și pentru E_{LUMO} , ceea ce înseamnă că, pentru cei doi compuși și diferențele ΔE sunt aproximativ egale. Din acest punct de vedere, nu sunt de așteptat diferențe mari între eficiențele inhibitoare ale MIR și QUE, în aceleași condiții. Pentru RVT, E_{LUMO} este mai mic, iar ΔE mai mare decât pentru miricetină și quercetină, prin urmare, este probabilă obținerea unei eficiențe inhibitoare mai mici pentru resveratrol față de miricetină, respectiv quercetină. Pentru capsaicină, valoarea pentru E_{HOMO} este cea mai mică, prin urmare și capacitatea de a dona electroni metalului este cea mai mică, în timp ce E_{LUMO} are valoarea cea mai mare, ceea ce scade capacitatea de a accepta electroni de la metal. Este de așteptat, ca în aceleași condiții, eficiența inhibitoare a capsicinii să fie cea mai mică dintre cei patru compuși organici.

Aceste evaluări au un oarecare grad de incertitudine, întrucât cei trei parametri E_{HOMO} , E_{LUMO} și ΔE nu determină în mod univoc capacitatea inhibitoare.

Importantă pentru eficiența inhibitoare este și distribuția densității orbitalilor moleculari HOMO și LUMO. Molecula de RVT este plană, iar distribuția densității orbitalilor moleculari HOMO și LUMO este relativ uniformă pe întreaga moleculă. Se poate aprecia că molecula de RVT se va adsorbi pe metal adoptând o poziție plan-paralelă cu suprafața metalului, asigurând astfel o arie de acoperire maximă. Din acest punct de vedere, este de așteptat ca efectul inhibitor al RVT să fie apreciabil, fapt demonstrat experimental pentru oțelul inoxidabil 304L, oțelul carbon OLC 45, pentru aluminiu șlefuit și eloxat. Spre deosebire de RVT, distribuția densităților orbitalilor moleculari HOMO și LUMO în CPS este asimetrică, fiind localizată, mai ales, în zona inelului aromatic și a heteroatomilor de O, mai puțin pe catena hidrocarbonată. Chiar dacă la interfața metal - soluție, catena hidrocarbonată nu este legată printr-o legătură puternică de metal, este de așteptat ca eficiența inhibitoare să fie apreciabilă întrucât catena este puternic hidrofilă, împiedicând accesul apei în zona de atac coroziv.

Întrucât MIR și QUE au structuri moleculare foarte asemănătoare, distribuția densității orbitalilor HOMO și LUMO este similară. Densitatea maximă a orbitalilor HOMO este distribuită asupra inelului aromatic izolat, în timp ce densitatea maximă a orbitalilor LUMO se găsește pe cele două cicluri condensate (un ciclu aromatic și un heterociclu cu oxigen). Aceasta face ca interacțiunile moleculelor de inhibitor cu metalul să se realizeze prin legături chimice la care participă atât ciclul aromatic izolat, cât și cele două cicluri condensate. Având în vedere structura moleculară, atât MIR, cât și QUE pot

adopta conformații plan-paralele la suprafața metalului, asigurând astfel o suprafață de acoperire maximă.

Informații asupra termodinamicii interacțiunii metal – inhibitor au fost obținute din analiza izotermelor de adsorbție, care permit, în general, evaluarea constantei K_{ads} , din care se calculează energia Gibbs de adsorbție. Aceasta este o măsură a tăriei interacțiunii metal - inhibitor, oferind indicații asupra naturii chimice sau fizice a legăturii metal - inhibitor. Cazurile particulare ale izotermelor oferă, de asemenea, date despre forțele care se manifestă între moleculele de inhibitor, numărul de molecule de apă substituie de molecule de inhibitor la interfața metal - soluție, numărul de straturi de molecule de inhibitor adsorbite și altele. Datele experimentale referitoare la gradul de acoperire a suprafeței metalice θ și concentrația inhibitorului din soluție c_{inh} au fost fitate folosind cele mai utilizate izoterme descrise în literatura de specialitate: Langmuir, Frumkin, Freundlich, Tëmkin, Flory-Huggins, El Awady și Bockris – Swinkels.

Așa cum era de așteptat, în urma valorilor obținute prin calcule cuanto-chimice pentru parametrii moleculari ai RVT, CPS, MIR și QUE, energia Gibbs ΔG_{ads} de adsorbție, obținută pe baza izotermelor de adsorbție, se menține în jurul valorii de -40 kJ mol^{-1} , ceea ce înseamnă că interacțiunile dintre inhibitori și metalele studiate sunt puternice, fiind de natură chimică.

Pe baza coeficienților de regresie r^2 , cea mai potrivită izotermă pentru evaluarea constantei de adsorbție K_{ads} , respectiv a energiei Gibbs de adsorbție ΔG_{ads} , s-a dovedit a fi izoterma Langmuir. Prin urmare, procesul de adsorbție a RVT, CPS, MIR și QUE, în condițiile experimentale, este reversibil, pelicula superficială de inhibitor este monomoleculară, iar energia Gibbs de adsorbție este constantă, adică toate situările de adsorbție de pe suprafața metalului sunt echivalente.

Elementele de originalitate ale tezei de doctorat se referă la următoarele aspecte:

- studiul eficienței unor compuși naturali, lipsiți de toxicitate, ca inhibitori de coroziune pentru protecția unor materiale metalice în soluții agresive conținând alcool, cu posibilități de aplicare practică în industria alimentară;
- studiul efectului coroziv al unor vinuri autohtone asupra unor oțeluri carbon și inox în vederea selecționării materialelor metalice care pot fi folosite în tehnologia vinurilor;
- influența tipului de oțel folosit la confecționarea utilajelor de procesare sau depozitare din industria vinurilor asupra conținutului de ioni de metal care influențează proprietățile organoleptice ale vinurilor;
- analiza detaliată a izotermelor utilizate la determinarea constantei de adsorbție și a energiei Gibbs de adsorbție.