



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2022 00150**

(22) Data de depozit: **24/03/2022**

(41) Data publicării cererii:
29/09/2023 BOPI nr. **9/2023**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **NISTOR CRISTINA LAVINIA,
ȘOS. ALEXANDRIA NR. 16, BL. L4, ET. 1,
AP. 41, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **BURLACU SABINA GEORGIANA,
STR.RAHOVEI, NR.24-26, SC.B, E.2, AP.12,
BRAGADIRU, IF, RO;**
• **MIHĂESCU CĂTĂLIN IONUȚ,
BD.TRAIAN VUIA, NR.20, BL.Y19, SC.2,
ET.3, AP.35, GALAȚI, GL, RO;**

• **PETCU CRISTIAN, B-DUL 1 MAI NR. 15
BL. C3, SC. 3, AP.104, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **IANCHIȘ RALUCA, STR. COPȘA MICĂ
NR. 24A, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **NINCIULEANU CLAUDIA MIHAELA,
STR.ZORILOR NR.1, BL.P3, SC.A, ET.4,
AP.28, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;**
• **ALEXANDRESCU ELVIRA,
STR.ALEXANDRU LĂPUȘNEANU NR.77,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **SCOMOROSCENCO CRISTINA,
BD.METALURGIEI, NR.468-472, BL.C7,
AP.28, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **GIȚU IOANA CĂTĂLINA,
STR.TINERETULUI, NR.15, BL.26, SC.B,
AP.38, MORENI, DB, RO**

(54) **ACOPERIRI ANTICOROZIVE PE BAZĂ DE CONTAINERE
DE SILICE MEZOPOROASĂ ÎNCĂRCATE CU 1-H
BENZOTRIAZOL (BTA)/DODECILAMINĂ (DDA)
ȘI RESPECTIV CU 2-MERCAPTObENZIMIDAZOL
(MBT)/DODECILAMINĂ (DDA) ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE
A ACESTORA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor acoperiri filmogene hibride cu proprietăți de protecție anticorozivă a suprafețelor metalice. Procedeu, conform invenției, constă în etapele de: sinteza a particulelor mezoporoase de silice încărcate cu 1-H Benzotriazol (BTA)/Dodecilamină (DDA), respectiv, cu 2-Mercaptobenzimidazol (MBT) din co-precursori de silice tetraetilortosilicat (TEOS), feniltrietoxisilan (PTES), octiltrietoxisilan (OTES) și 3-mercaptopropiltrimetoxosilan (SPTE), în raport gravimetric de 5/1/1/1, la pH aproximativ 9, în atmosferă inertă, sub barbotare de azot, la temperatura camerei, rezultând două faze: o fază

transparentă constând în etanol care a fost îndepărtată și o fază alb-opacă constând în particule de silice încărcate cu combinația de inhibitori de coroziune care a fost uscată la temperatura camerei, timp de 5 zile, rezultând o pulbere albă. Particulele de silice încărcate cu combinația de inhibitori sunt apoi integrate într-o matrice filmogenă de silice, care se aplică cu bună aderență pe suprafețe metalice, (de exemplu, plăcuțe de aluminiu sau de cupru), având ca efect creșterea rezistenței acestora la acțiunea corozivă a mediului.

Revendicări: 4

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2022 de 150
Data depozit 24-03-2022

Acoperiri anticorozive pe bază de containere de silice mezoporoasă încărcate cu 1-H Benzotriazol (BTA) / Dodecilamină (DDA) și respectiv cu 2-Mercaptobenzimidazol (MBT) / Dodecilamină (DDA) și procedeu de obținere a acestora

Invenția constă într-un procedeu de obținere a unor acoperiri filmogene, cu proprietăți de protecție anticorozivă, destinate suprafețelor metalice și constând dintr-un material de acoperire filmogen, de tip silice, în care sunt adăugate particule de silice mezoporoasă, care, la rândul lor, sunt încărcate cu 1-H Benzotriazol (BTA) / Dodecilamină (DDA) sau cu 2-Mercaptobenzimidazol (MBT) / Dodecilamină (DDA). De asemenea, invenția se referă la procedeul de preparare a celor două tipuri de containere de silice, încărcate cu una și respectiv cu cealaltă dintre cele două combinații originale de inhibitori organici de coroziune menționate: BTA/DDA și respectiv MBT/DDA.

Aceste rezervoare încărcate cu BTA/DDA și respectiv MBT/DDA au rol de componente cheie pentru obținerea noilor acoperiri hibride care asigură o protecție îmbunătățită la coroziune a suprafețelor metalice. Diferiți inhibitori organici de coroziune, ca de exemplu 1-H Benzotriazole (BTA) și 2-Mercaptobenzimidazole (MBT), pot fi încorporați cu succes în astfel de containere inteligente pe bază de silice mezoporoasă. Odată eliberați, aceștia se pot absorbi pe suprafața metalică și pot forma un film molecular pentru a întârzia procesul de dizolvare a metalului, prin formarea de legături covalente.

Așadar, invenția aparține domeniului de aplicabilitate corespunzător prevenirii coroziunii suprafețelor metalice și cuprine: (1) metoda de obținere a containerelor de silice mezoporoasă încărcate cu una dintre cele două combinații de inhibitori organici și (2) metoda de obținere și de aplicare a unor noi acoperiri anticorozive care conțin containerele de silice încărcate cu combinațiile de inhibitorii organici descrise la punctul anterior.

Evoluția coroziunii afectează durata de viață a unei structuri metalice date, care se poate solda cu defecțiuni structurale, scurgeri, pierderi de produs și poluare a mediului. Acestea pot genera costuri financiare foarte mari. Abordările clasice de inhibare a coroziunii sunt în general folosite atunci când coroziunea este deja instalată. Acestea urmăresc să reducă viteza de coroziune atunci când bariera de protecție este deja deteriorată și speciile agresive (adică agenții corozivi) sunt în contact cu substratul metalic [R. B. Figueira, "Hybrid Sol-gel Coatings for Corrosion Mitigation: A Critical Review," *Polymers*, vol. 12, no. 3, p. 689, Mar. 2020, doi: 10.3390/polym12030689]. Un nou concept pentru a conferi caracteristici de auto-protecție unei acoperiri anticorozive constă în utilizarea de micro- sau nanocontainere, iar agenții de protecție, inhibitorii de coroziune, încapsulați în containere sunt încorporați apoi în matricea de acoperire [D. Grigoriev, "Anticorrosion Coatings with Self-Recovering Ability Based on Damage-Triggered Micro- and Nanocontainers," in *Intelligent Coatings for Corrosion Control*, Elsevier, 2015, pp. 283–333. doi: 10.1016/B978-0-12-411467-8.00008-8].

Cea mai eficientă și larg utilizată soluție dezvoltată pentru acoperirile anticorozive pentru protecția activă a metalelor constă în utilizarea acoperirilor care conțin ioni cromat. Totuși, specia de crom hexavalent poate fi responsabilă pentru apariția mai multor boli, inclusiv deteriorarea ADN-ului și cancer, acesta fiind motivul principal pentru interzicerea acoperirilor anticorozive care conțin Cr^{6+} în Europa încă din 2007. Una dintre alternativele investigate pentru a înlocui cromații constă în dezvoltarea de acoperiri filmogene obținute prin sol-gel,

care pot conține inhibitori fie anorganici (fosfați, vanadați, borați, compuși de ceriu și molibden), fie organici (acid fenilfosonic, mercaptobenzotiazol, mercaptobenzoimidazol, triazol). În general, s-a constatat că acoperirile obținute prin procedeul sol gel oferă o bună rezistență la coroziune pentru substraturile metalice datorită proprietăților lor de barieră, aderența foarte bună, inerția chimică, versatilitate în formulările de acoperire și ușurința de aplicare în condițiile de temperatură ambientală [Ekaterina V. Skorb, Andre G. Skirtach, Dmitry V. Sviridov, Dmitry G. Shchukin, Helmuth Mohwald, „Laser-Controllable Coatings for Corrosion Protection”, ACS Nano, vol. 3, no. 7, 2009, p. 1753–1760]. Totuși, adăugarea de inhibitori anorganici sau organici direct în acoperirile tip sol-gel poate determina deteriorarea integrității și a proprietăților de barieră ale matricei de acoperire. O abordare promițătoare pentru a depăși aceste potențiale dezavantaje poate fi încapsularea inhibitorilor de coroziune în nano sau microcontainere, care vor fi apoi integrate în acoperirea anticorozivă filmogenă. De asemenea, în special în domeniul protecției împotriva coroziunii, au fost dezvoltate noi acoperiri sensibile la stimuli (temperatură sau pH) care cuprind nano- sau micro-rezervoare încărcate cu inhibitor de coroziune, capabile să elibereze inhibitorul la nevoie, pe locul deteriorării induse de coroziunea [bevețele de invenție EP 06004993.9 și, respectiv, EP 08020394.6]. În astfel de acoperiri au fost utilizate ca nanorezervoare pentru inhibitorii de coroziune, în general, nanoparticule de SiO₂ sau TiO₂, în care inhibitorul de coroziune poate fi un singur compus sau un amestec de doi sau mai mulți compuși.

Astfel, din brevetul CN104927583B este cunoscut că au fost obținute nano containere pe bază de microsferă de silice mezoporoasă; în care a fost absorbită L-histidină ca inhibitor de coroziune și în final, microsferă mezoporoasă de silice încărcată cu inhibitorul L-histidină au fost dopate într-un amestec format din rășină epoxidică și un agent de întărire epoxidic, cu care au fost acoperite suprafețe metalice cu scopul de a forma acoperiri anticorozive. Stimulat de mediul extern acid sau alcalin, inhibitorul de coroziune, și anume moleculele de L-histidină, este eliberat rapid din microsferă mezoporoasă de silice și intră în acoperire, inhibând astfel eficient coroziunea.

De asemenea, în brevetul US20130210969A1 sunt descrise nano- sau micro- containere care includ fie un miez nemiscibil în apă sau puțin miscibil dispersabil în mediu de dispersie apos, fie un miez miscibil cu apă dispersabil în mediu de dispersie neapos și un agent activ solubil în miez, selectat din grupul constând din inhibitori de coroziune, catalizatori, acceleratori de catalizatori, adezivi, materiale de etanșare, compuși polimerizabili (monomeri), agenți tensioactivi, lubrifianți, agenți antifouling, materiale de respingere a apei și amestecurile acestora și un înveliș de polimer/ polielectrolit sensibil la stimuli care încapsulează agentul activ solubil în miez și eliberează agentul încapsulat în răspuns la un stimul extern selectat din grupul format din umiditate, putere ionică, pH, temperatură, stres mecanic, câmpuri magnetice sau electromagnetice constante și alternative, produse de coroziune, curent electric și potențial electrochimic.

În brevetul US20200248006A1 este prezentat un container de carbon mezoporos cuprinzând un inhibitor organic de coroziune încorporat și având o acoperire polimerică organică. Mai mult, sunt descrise o acoperire care cuprinde un astfel de recipient și o metodă pentru producerea unui astfel de recipient.

Din brevetul EP1832629B1 este cunoscută obținerea de nanorezervoare utilizate în sisteme anti-coroziune pe bază de sol-gel (de exemplu, SiO₂/ZrO₂, CeO₂/TiO₂, ZrO₂/In₂O₃,

35

ZrO₂/Al₂O₃). Invenția se referă la un pigment cu rol de inhibitor de coroziune cuprinzând nanorezervoare, în care nanorezervoarele având dimensiuni medii în intervalul de la 1 la 1000 nm cuprind un polimer sau un înveliș de polielectrolit care este sensibil la un declanșator specific și capabil să elibereze numitul inhibitor după acțiunea numitului declanșator. Inhibitorul de coroziune cuprinde un compus organic selectat din grupul constând dintr-un compus organic care conține una sau mai multe grupări amino, un compus derivat de azol, un compus organic care conține una sau grupări carboxil sau săruri ale acizilor carboxilici și un compus organic care conține unul sau mai multe piridine sau grupări de pirazină.

Brevetul **WO2016097570A1** descrie acoperiri, de exemplu acoperiri polimerice sau acoperiri sol-gel, cuprinzând cel puțin un strat care conține particule sferice micrometrice, individualizate și mezostructurate, particulele menționate fiind create și încărcate cu cel puțin un element selectat dintre moleculele funcționale care inhibă coroziunea, printr-o metodă care cuprinde etape nedisociabile și continue într-un același reactor cu pulverizare la temperatură. Invenția este aplicabilă, în special, în domeniul protecției aliajelor aeronautice ușoare împotriva coroziunii.

Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție constă în: (1) realizarea unui procedeu de obținere a două noi acoperiri anticorozive pe bază de material filmogen de tip silice, care conțin fiecare câte un tip de containere de silice mezoporoasă, cu formulare originală, încărcate cu o combinație diferită de inhibitori organici de coroziune și care sunt destinate protecției anticorozive a suprafețelor metalice și (2) realizarea celor două tipuri de containere de silice care intră în compoziția celor două tipuri de acoperiri menționate la punctul (1).

Invenția asigură îmbunătățirea proprietăților anticorozive ale unor acoperiri de tip silice datorită introducerii în matricea filmogenă a unor containere de silice mezoporoasă încărcate cu combinații originale de inhibitori organici de coroziune. Noile acoperiri prezintă o bună aderență la suportul metalic (aluminiu sau cupru), cresc semnificativ rezistența acestor suprafețe la acțiunea corozivă a mediului și au bune proprietăți mecanice (rezistență la zgâriere și duritate).

Expunerea invenției:

Invenția se referă la obținerea a două acoperiri cu capacitatea de a proteja diferite suprafețe metalice (de ex. aluminiu sau cupru) împotriva coroziunii, iar elementul inovativ principal constă în utilizarea a două tipuri de containere de silice, fiecare fiind încărcat cu o anumită combinație originală de inhibitori de coroziune. Astfel, una dintre cele două acoperiri conține containere de silice mezoporoasă încărcate cu 1-H Benzotriazol (BTA) și Dodecilamină (DDA) și respectiv cea de-a doua acoperire conține containere de silice mezoporoasă încărcate cu 2-Mercaptobenzimidazol (MBT) și Dodecilamină (DDA).

Cele două combinații de inhibitori de coroziune organici au fost încapsulate *in situ* în particule de silice mezoporoasă, printr-o metodă de sinteză sol-gel originală. Astfel, cele două tipuri de containere de silice rezultate au fost preparate, la temperatura camerei, în prezența uneia dintre cele două combinații de inhibitori de coroziune organici menționați. Ca surfactant s-a folosit Igepal CA-630 (octilfenoxipoliethoxietanol). Pentru sinteza particulelor de silice, alături de tetraetilortosilicat (TEOS), s-au utilizat încă trei co-precursori de silice:

trietoxifenilsilan (PhTES), trietoxioctilsilan (OTES) și 3-mercaptopropiltrimetoxisilan (SPTE). Aceștia, prin intermediul funcțiunilor lor organice, au rolul de a favoriza formarea mezoporiilor în particulele de silice finale și, în același timp, de a asigura un mediu compatibil pentru capturarea în porii formați a agenților anticorozivi. De asemenea, au fost încapsulate, alături de moleculele de inhibitor de coroziune (BTA și respectiv MBT) și molecule pH-senzitive de DDA (care acționează în același timp și ca inhibitor de coroziune), cu scopul de a controla eliberarea combinației de inhibitori de coroziune în funcție de pH-ul mediului.

Modul de lucru

A. Sinteza containerelor de silice mezoporoasă încărcate cu combinații de inhibitori organici de coroziune (BTA / DDA și respectiv MBT / DDA)

Pentru sinteza particulelor mezoporoase de silice s-a folosit o cantitate constantă de surfactant (Igepal CA-630) și 4 co-precursori de silice: tetraetilortosilicat (TEOS), feniltrietoxisilan (PTES), octiltrietoxisilan (OTES) și 3-mercaptopropiltrimetoxosilan (SPTE), în raport gravimetric de 5/1/1/1. pH-ul sistemului sol-gel a fost ajustat la ~ 9 prin picurarea unei soluții apoase de NH₄OH (25%). S-a procedat astfel:

Pasul 1: Într-un balon cu fundul rotund, s-a încărcat **Amestecul I**, format din etanol, NH₄OH 25%, și Igepal.

Pasul 2: Peste amestecul I, s-a adăugat apoi în picătură, cu ajutorul pâlniei de alimentare, **Amestecul II**, care conține TEOS solubilizat în etanol. S-a urmărit apariția nucleerii, amestecul de reacție devenind turbid după ~4-5 minute.

Pasul 3: S-a alimentat apoi în picătură **Amestecul III**, care a fost preparat astfel: (1) inhibitorul organic (1-H Benzotriazol (BTA) sau 2- Mercaptobenzimidazol (MBT)) a fost solubilizat complet în dimetilsulfoxid (DMSO). (2) Peste soluția de BTA sau MBT în DMSO a fost adăugată apoi dodecilamina (DDA –inhibitor de coroziune organic, dar și moleculă sensibilă la pH)) mojarată anterior și cântărită. (3) După dizolvarea completă a DDA a fost adăugat etanol și (4) în cele din urmă au fost adăugați cei trei co-precursori de silice (SPTE, OTES și PTES). Cantitățile de inhibitori (BTA sau MBT) au fost de 0,18 % gravim. din cantitatea inițială de amestec sol-gel, iar raportul dintre DDA și BTA sau DDA și MBT a fost de ½ gravim.

Pasul 4: Reacția a avut loc în atmosferă inertă (sub barbotare de N₂), la temperatura camerei, iar după terminarea alimentării amestecului III, a mai continuat timp de încă 4h, cu păstrarea condițiilor de sinteză.

Pasul 5: După finalizarea sintezei, probele au fost lăsate în balon timp de 24 de ore pentru maturarea reacției. S-a observat separarea a două faze: o fază transparentă deasupra, constând în principal din etanol și o fază alb-opacă în partea de jos a balonului, constând din particulele de silice formate, încărcate cu inhibitorii de coroziune. Faza transparentă a fost îndepărtată, iar faza alb-opacă a fost apoi turnată într-o tăviță de polietilenă și uscată în aer, la temperatura camerei, timp de 5 zile. S-a obținut o pulbere albă, utilizată ulterior la prepararea acoperirii anticorozive.

B Sinteza noilor acoperiri anticorozive, care conțin fiecare câte un tip de containere de silice încărcate cu BTA/DDA și respectiv MBT/DDA

Formulările de acoperire se bazează pe doi co-precursori de silice filmogeni: metacriloxipropil trietoxisilan (MPTS) și metil trietoxisilan (MTES) asemanător unei acoperiri prezentate într-o cerere de brevet anterioară a acelorași inventatori [C.L. Nistor, C.

Petcu, O.L. Cinteza, C.I. Mihaescu, S.G. Burlacu, C.M. Ninciuleanu, C. Scomoroscenco, R. Ianchis, "Procedeu de obținere a unor acoperiri antimicrobiene și de protecție împotriva factorilor poluanți chimic, destinate conservării obiectelor de patrimoniu", A 2021-00166/09.04.2021]. Prezenta invenție aduce însă ca element inovativ privind obținerea acoperirilor filmogene adăugarea în matricea cunoscută deja a rezervoarelor de silice cu formulări originale, încărcate cu cele două combinații diferite de inhibitori organici de coroziune. În cererea de brevet anterioară matricea filmogenă avea în compoziție nanoparticulele metalice de argint sau de oxid de zinc, fiind destinată unor aplicații care implică protecția antibacteriană.

Pentru obținerea materialelor hibride filmogene din cadrul prezentei cereri de brevet s-a procedat, așadar, astfel:

Pasul 1: Pentru început au fost prehidrolizați în prezență de acid clorhidric (HCl 0,1 N) precursorii de silice, metacriloxipropil trimetoxisilan (MPTS) și metil trietoxisilan (MTMS), solubilizați în prealabil în etanol. Amestecul obținut a fost agitat timp de 1 h cu ajutorul unui agitator magnetic, la temperatura camerei.

Pasul 2: Apoi a fost adăugată o cantitate de anhidridă maleică (AM) mojarată, s-a așteptat solubilizarea completă acesteia, iar apoi a fost adăugat tetraizopropoxid de titan (TIP) și din nou puțin acid clorhidric (HCl 0,1 N). TIP a fost introdus în sistemul sol-gel cu scopul de a reticula mai bine rețeaua de silice formată, crescând astfel duritatea și rezistența la zgâriere a filmului final. Totuși, deoarece TIP este foarte reactiv, a fost inhibat prin adăugarea de anhidridă maleică.

Pasul 3: După 30 de minute de agitare s-au adăugat 0,04 g fotoinițator (2 hidroxi 2 metil propiofenonă DAROCUR 1173), necesar reticulării dublelor legături prezente la grupările acrilat ale MPTS.

Pasul 4: După 30 de minute de agitare **au fost adăugate particulele de silice încărcate cu inhibitorii de coroziune (BTA + DDA sau MBT + DDA).**

Pasul 5: După încă 30 de minute de agitare cu ajutorul unui agitator magnetic, amestecul rezultat a fost depus prin pensulare pe suporturile metalice pregătite. Suporturile acoperite au fost: 3 lamele de sticlă, 4 plăcuțe de cupru, 4 plăcuțe de aluminiu, iar restul compoziției filmului a fost transvazată într-o tăviță de polietilenă.

Pasul 6: După acoperirea tuturor suporturilor, acestea au fost ținute la etuvă 3-4 h, la 70-80 °C.

Pasul 7: Filmele rezultate, depuse pe diferite suporturi, au fost iradiate UV a doua zi, la $\lambda = 254$ nm, timp de 30 de minute, pentru reticularea dublelor legături existente în rețeaua hibridă.

Aparatura și metodele analitice de caracterizare

Amestecarea sistemelor sol-gel corespunzătoare sintezei particulelor de silice mezoporoasă, încărcate cu inhibitori de coroziune s-a realizat cu ajutorul unor agitatoare mecanice STIRRER DLS (VELP Scientifica) prevăzute cu tije cu palete din teflon. Pentru omogenizarea amestecurilor sol-gel utilizate pentru prepararea acoperirilor filmogene a fost folosit un agitator magnetic AREX Heating Magnetic Stirrer (VELP Scientifica).

Imaginile SEM ale particulelor de silice, dar și ale acoperirilor obținute au fost înregistrate cu un Microscop Electronic de Baleiaj FEI Quanta 200 (FEI Company, Olanda). Parametrii de lucru utilizați în studiul materialelor prin SEM au fost următorii: high vacuum, detector LFD, magnificație între 50X - 5.000X. **Spectrele FTIR** au fost realizate cu un spectrometru Tensor 37 Bruker. Parametrii de analiză sunt: 40 de scanări cu o rezoluție de 4 cm^{-1} , în domeniul de lungimi de undă 4000-600 cm^{-1} . Probele au fost analizate utilizând modulul ATR. Măsurătorile electrochimice de coroziune au fost efectuate prin **voltametrie cu baleiaj liniar**. Astfel, diagramele Tafel au fost efectuate în soluție de NaCl 3,5%, la temperatura camerei, folosind un sistem potențostat-galvanostat Autolab PGStat 12 controlat de sistemul electrochimic de uz general (GPES) cu o interfață pentru Windows (versiunea 4.9.007). Au fost utilizați în total trei electrozi într-o celulă cu un singur compartiment (10 ml): electrodul de referință a fost Ag/AgCl; contraelectrodul a fost de platină, cu o suprafață mare; iar electrozii de lucru au fost suprafețele metalice acoperite și neacoperite (cupru, aluminiu). Viteza de scanare a fost de 10 mV/s. **Profilul de eliberare a inhibitorului de coroziune** a fost monitorizat prin determinarea concentrației prin spectrometrie UV-VIS. Pentru prepararea dispersiilor de rezervoare de silice în diferite soluții tampon (pH= 2; 7,4; 11) s-au folosit: 0.5 g de particule de silice încărcate cu inhibitor de coroziune, introduse direct în tubul de dializă (Spectra/Por 1 Dialysis Membrane Standard RC Tubing- MWCO: 6-8 kD), peste care s-au adăugat 30 mL de soluție buffer (pH= 2; 7.4 sau 11). Tubul încărcat a fost introdus apoi în 300 mL soluție buffer. Sistemul de dializă a fost menținut sub agitare magnetică moderată, la t° camerei, timp de 5 zile. 1 mL de soluție a fost prelevat la intervale de timp prestabilite, iar după efectuarea măsurătorii absorbantei, cantitatea prelevată a fost reintrodusă în vasul de dializă. Lungimea de undă (λ) la care au fost efectuate măsurătorile de eliberare prin intermediul spectrometriei UV-VIS a 1-H Benzotriazol (BTA) a fost de 260 nm, iar pentru 2-Mercaptobenzimidazol (MBT) a fost de 300 nm. Măsurătorile de **adsorbție-desorbție de N_2** au fost efectuate cu ajutorul unui analizor de adsorbție volumetrică Quantachrome Nova 2200e, la temperatura azotului lichid (-196 $^\circ\text{C}$). Probele calcinate au fost degazate anterior la 130 $^\circ\text{C}$ sub vid timp de 4 ore înaintea analizei. Partea liniară a ecuației BET (presiunea relativă între 0,05 și 0,22) a fost folosită pentru determinarea suprafeței specifice. Distribuția dimensiunii porilor a fost calculată din diagramele de desorbție ale izotermelor și din formula Barret–Joyner–Halenda (BJH). Măsurătorile **dimensiunilor particulelor și ale potențialului zeta** au fost efectuate folosind un instrument Zetasizer Nano ZS 3600 (Malvern Instruments Ltd., Malvern, U.K). Rezultatele au fost exprimate ca o medie a 6 măsurători succesive.

Procedeele de obținere al acoperirilor anticorozive, destinate protecției suprafețelor metalice, implică următoarele **etape experimentale**:

a) prepararea particulelor de silice mezoporoasă încărcate cu diferite combinații de inhibitori de coroziune. Din compoziția acestora fac parte co-precursorii de silice (TEOS, PTES, OTES și SPTE), surfactantul (Igepal); solventul (etanol); hidroxid de amoniu (NH_4OH 25%), inhibitorii de coroziune organici (BTA și MBT), dodecilamina (inhibitor de coroziune organic și moleculă sensibilă la pH) și solventul corespunzător inhibitorilor de coroziune organici și anume dimetilsulfoxidul (DMSO).

b) curățarea cu apă și detergent, apoi cu etanol a suprafețelor metalice care urmau să fie acoperite cu filmul de protecție anticorozivă (aluminiu, cupru). Nu a fost necesară o pretratare chimică specială a suprafețelor care au fost acoperite.

c) suprafețele curățate au fost acoperite prin pensulare cu filmul anticoroziv. Din compoziția acestui strat fac parte: co-precursorii de silice filmogeni (metacriloxipropil-trimetoxisilan (MPTMS) și metil-trimetoxisilan (MeTMS)), containerele de silice încărcate cu inhibitori organici, aflate la concentrații optimizate, solventul (etanol), o cantitate de soluție apoasă de acid clorhidric 0,1M, tetraizopropoxid de titan (TIP) pentru o mai bună reticulare, o cantitate de anhidridă maleică (AM) pentru a reduce reactivitatea extrem de mare a TIP și un fotoinițiator lichid (2-hidroxi-2-metilpropiofenonă) necesar reticularii sub acțiunea UV a dublelor legături de la grupările acrilice;

d) după aplicarea filmului anticoroziv, acesta a fost lăsat la temperatura camerei timp de 24 h pentru a permite formarea rețelei de silice ca urmare a continuării reacțiilor sol-gel și pentru a avea loc evaporarea substanțelor volatile (etanol și apă);

e) a doua zi, filmele uscate în aer au fost introduse într-o etuvă și menținute la 70-80 °C timp de 3-4 h.

7) după uscarea în etuvă, filmul a fost reticulat prin expunerea la UV, la lungimea de undă de 254 nm, timp de 30 de minute. S-a realizat astfel reticularea fotoinițiată a dublelor legături de la gruparea metacriloxi-, provenită de la MPTS.

Invenția prezintă următoarele **avantaje**:

Utilizarea nano/micro rezervoarelor de silice încărcate cu cele două combinații de inhibitori de coroziune organici sunt capabile să prevină orice efecte negative ale inhibitorilor de coroziune asupra stabilității acoperirii. De asemenea, permit eliberarea lentă și stimulată de pH-ul mediului extern a inhibitorilor de coroziune.

În cazul în care nanocontainerele încărcate doar cu BTA au fost expuse unor medii mai agresive (acid – pH = 2 sau bazic – pH = 11), timpul de eliberare a inhibitorului a fost mai mare decât în cazul expunerii unui mediu cu pH 7,4. Totuși, în cazul în care BTA a fost încapsulat în prezența DDA, molecula pH-senzitivă a determinat o creștere a vitezei de eliberare a inhibitorului în mediu acid, determinând, în același timp o reducere a vitezei de eliberare (creșterea timpului de eliberare) a BTA în mediul bazic sau neutru.

Atât la pH acid, cât și la pH bazic, viteza de eliberare a inhibitorului de coroziune MBT a fost mai mare în comparație cu cea înregistrată la pH = 7,4. Se poate considera că cea mai mare parte a inhibitorului a fost eliberată în primele 10 h, iar întreaga cantitate de inhibitor încărcată în nanoparticule a fost complet eliberată după primele 30 de h de eliberare, când a fost atins palierul. Prezența moleculelor de DDA în porii particulelor alături de inhibitorul de coroziune MBT a determinat o creștere a timpului de eliberare a MBI în pH bazic, fără însă a se observa acest efect și în cazul eliberării într-un mediu acid sau neutru.

Ca urmare, pentru acoperirile care vor asigura protecție anticorozivă a suprafețelor metalice expuse pe termen lung la un atac acid, se recomandă utilizarea de nanocontainere de silice încărcate doar cu BTA, iar pentru suprafețele metalice expuse pe termen lung unui mediu coroziv bazic, sunt recomandate nanocontainerele de silice încărcate cu BTA/DDA sau MBT/DDA.

În continuare sunt prezentate două exemple de realizare a invenției:

Exemplul 1 (prepararea containerelor de silice mezoporoasă încărcate cu inhibitori de coroziune):

Într-un balon cu fundul rotund, s-a încărcat **Amestecul I**, care conține 200 mL etanol, 50 mL NH₄OH și 4 mL Igepal. Peste acest amestec, s-a adăugat apoi în picătură, cu ajutorul pâlniei de alimentare, **Amestecul II**, format din 10 g TEOS solubilizat în 10 mL etanol. După ce amestecul a început să se tulbure (apariția nucleerii), s-a alimentat în picătură și **Amestecul III**, care conține: 0,5 g de inhibitor organic de coroziune (BTA sau MBT) solubilizat în 5 mL DMSO; 0,25 g dodecilamină (mojarată); 5 mL etanol și câte 2 g din cei trei co-precursori de silice (SPTe, OTES și PTES). Reacția a avut loc în atmosferă inertă (sub barbotare de N₂), la temperatura camerei, iar după terminarea alimentării Amestecului III, a mai continuat timp de încă 4h, cu păstrarea condițiilor de sinteză. După finalizarea sintezei, probele au fost lăsate în balon timp de 24 de ore pentru maturarea reacției, iar apoi au fost transvazate în tăvițe de polietilenă și lăsate să se usuce lent, în aer, la temperatura camerei, timp de 5 zile. Fiecare dintre cele două tipuri de pulberi obținute, constând în particulele de silice mezoporoasă

încărcate cu BTA/DDA și respectiv cu MBT/DDA, au fost ulterior adăugate în sistemul sol-gel din care au fost obținute acoperirile anticorozive corespunzătoare.

Exemplul 2 (prepararea acoperirilor anticorozive):

Într-o sticlă de plastic (50 mL), s-au introdus 4,8 g metacriloxipropil trimetoxisilan (MPTS), 4,4 g metil trietoxisilan (MTMS), 0,7 g acid clorhidric (HCl 0,1 N) și 6 mL etanol (EtOH). Amestecul obținut a fost agitat timp de 1 h cu ajutorul unui agitator magnetic, la temperatura camerei. Apoi a fost adăugată o cantitate de 0,18 g anhidridă maleică (AM), după care s-au adăugat 0,96 mL tetraizopropoxid de titan (TIP) și 1,2 mL acid clorhidric (HCl 0,1 N). După 30 de minute de agitare s-au adăugat 0,04 g fotoinițator (2 hidroxi 2 metil propiofenonă DAROCUR 1173). După alte 30 de minute de agitare s-au adăugat **0.14 g de particule de silice încărcate cu inhibitori de coroziune (BTA+DDA sau MBT +DDA)**. După încă 30 de minute de agitare cu ajutorul unui agitator magnetic, amestecul rezultat a fost depus prin pensulare pe suporturile metalice pregătite. După acoperire, suporturile au fost ținute la etuvă 3-4 h, la 70-80 °C. Filmele rezultate, depuse pe diferite suporturi, au fost iradiate UV a doua zi, la $\lambda = 254$ nm, timp de 30 de minute. Au fost astfel preparate acoperiri de tip sol-gel destinate protecției la coroziune a suprafețelor metalice.

Această lucrare a fost realizată cu sprijinul Ministerul Cercetării, Inovării și Digitalizării din România, CNCS/CCCDI – UEFISCDI, în cadrul programului PNCDI III, prin proiectul cu nr. PN-III-P1-1.1-TE-2019-2053, contract nr. TE 85/2020 (Noi acoperiri inteligente pentru protejarea activă a suprafețelor metalice la coroziune, îmbunătățite cu nanocontainere de silice mezoporoasă cu răspuns la stimuli, încărcate cu inhibitori organici « CorrAPEL »).

Acoperiri anticorozive pe bază de containere de silice mezoporoasă încărcate cu 1-H Benzotriazol (BTA) / Dodecilamină (DDA) și respectiv cu 2-Mercaptobenzimidazol (MBT) / Dodecilamină (DDA) și procedeu de obținere a acestora

REVENDICĂRI

1. Acoperiri anticorozive pe bază de containere de silice mezoporoasă, **caracterizate prin aceea că** sunt încărcate cu 1-H Benzotriazol (BTA) / Dodecilamină (DDA) și respectiv cu 2-Mercaptobenzimidazol (MBT) / Dodecilamină (DDA) și procedeu de obținere a acestora.
2. Procedeu de obținere al unei acoperiri anticorozive care conține rezervoare de silice mezoporoasă, încărcate cu o combinație de inhibitori organici de coroziune (BTA/DDA sau respectiv MBT/DDA), **caracterizat prin aceea că** implică următoarele etape:
 1. prepararea particulelor de silice mezoporoasă încărcate cu diferite combinații de inhibitori de coroziune. Din compoziția acestora fac parte co-precursorii de silice (TEOS, PTES, OTES și SPTE), surfactantul (Igepal); solventul (etanol); hidroxid de amoniu (NH₄OH 25%), inhibitorii de coroziune organici (BTA și MBT), dodecilamina (inhibitor de coroziune organic și moleculă sensibilă la pH) și solventul corespunzător inhibitorilor de coroziune organici și anume dimetilsulfoxidul (DMSO),
 2. curățarea cu apă și detergent, apoi cu etanol a suprafețelor metalice care urmau să fie acoperite cu filmul de protecție anticorozivă (aluminiu, cupru),
 3. suprafețele curățate au fost acoperite prin pensulare cu filmul anticoroziv. Din compoziția acestui strat fac parte: co-precursorii de silice filmogeni (metacriloxipropil-trimetoxisilan (MPTMS) și metil-trimetoxisilan (MeTMS)), containerele de silice încărcate cu inhibitori organici, aflate la concentrații optimizate, solventul (etanol), o cantitate de soluție apoasă de acid clorhidric 0,1M, tetraizopropoxid de titan (TIP) pentru o mai bună reticulare, o cantitate de anhidridă maleică (AM) pentru a reduce reactivitatea extrem de mare a TIP și un fotoinițiator lichid (2-hidroxi-2-metilpropiofenonă) necesar reticularii sub acțiunea UV a dublelor legături de la grupările acrilice;
 4. după aplicarea filmului anticoroziv, acesta a fost lăsat la temperatura camerei timp de 24 h pentru a permite formarea rețelei de silice ca urmare a continuării reacțiilor sol-gel și pentru a avea loc evaporarea substanțelor volatile (etanol și apă);
 5. a doua zi, filmele uscate în aer au fost introduse într-o etuvă și menținute la 70-80 °C timp de 3-4 h,
 6. după uscarea în etuvă, filmul a fost reticulat prin expunerea la UV, la lungimea de undă de 254 nm, timp de 30 de minute. S-a realizat astfel reticularea fotoinițiată a dublelor legături de la gruparea metacriloxi-, provenită de la MPTS.

3. Procedeu de obținere al unor containere de silice mezoporoasă cu formulare originală, încărcate cu combinații originale de inhibitori organici de coroziune, **caracterizat prin aceea că implică următoarele etape:**

1. Într-un balon cu fundul rotund, s-a încărcat **Amestecul I**, format din etanol, NH_4OH 25%, și Igepal,

2. peste amestecul I, s-a adăugat apoi în picătură, cu ajutorul pâlniei de alimentare, **Amestecul II**, care conține TEOS solubilizat în etanol. S-a urmărit apariția nucleerii, amestecul de reacție devenind tulbure după ~4-5 minute,

3. s-a alimentat apoi în picătură și **Amestecul III** care a fost preparat astfel: (1) inhibitorul organic (1-H Benzotriazol (BTA) sau 2- Mercaptobenzimidazol (MBT)) a fost solubilizat complet în dimetilsulfoxid (DMSO). (2) Peste soluția de BTA sau MBT în DMSO a fost adăugată apoi dodecilamina (DDA –inhibitor de coroziune organic, dar și molecula sensibilă la pH)) mojarată anterior și cântărită. (3) După dizolvarea completă a DDA a fost adăugat etanol și (4) în cele din urmă au fost adăugați cei trei co-precursori de silice (SPTE, OTES și PTES). Cantitățile de inhibitori (BTA sau MBT) au fost de 0,18 % gravim. din cantitatea inițială de amestec sol-gel, iar raportul dintre DDA și BTA sau DDA și MBT a fost de $\frac{1}{2}$ gravim,

4. reacția a avut loc în atmosferă inertă (sub barbotare de N_2), la temperatura camerei, iar după terminarea alimentării amestecului III, a mai continuat timp de încă 4h, cu păstrarea condițiilor de sinteză.

5. după finalizarea sintezei, probele au fost lăsate în balon timp de 24 de ore pentru maturarea reacției. S-a observat separarea a două faze: o fază transparentă deasupra, constând în principal din Etanol și o fază alb-opacă în partea de jos a balonului, constând din particulele de silice formate, încărcate cu inhibitorii de coroziune. Faza transparentă a fost îndepărtată, iar faza alb-opacă a fost apoi turnată într-o tăviță de polietilenă și uscată în aer, la temperatura camerei, timp de 5 zile, s-a obținut o pulbere albă, utilizată ulterior la prepararea acoperirii anticorozive.

4. **Procedeu de obținere** al unor containere de silice mezoporoasă încărcate cu combinații originale de inhibitori organici de coroziune conform **revendicării 2**, **caracterizat prin aceea că** formularea este bazată pe utilizarea unor combinații originale de inhibitori organici de coroziune și anume: BTA/DDA la un raport gravimetric de 2/1 și respectiv MBT/DDA la un raport gravimetric de 2/1.