



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00130

(22) Data de depozit: 17/03/2022

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

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
ELECTROCHIMIE ȘI MATERIE
CONDENSATĂ - INCEMC TIMIȘOARA,
STR.DR.AUREL PĂUNESCU PODEANU
NR.144, TIMIȘOARA, TM, RO;
• INSTITUTUL DE CHIMIE "CORIOLAN
DRAGULESCU" AL ACADEMIEI ROMÂNE-
ICT, STR.MIHAI VITEAZUL, NR.24,
TIMIȘOARA, TM, RO

(72) Inventatori:

• BIRDEANU MIHAELA IONELA,
STR.CARPAȚI, NR.30, AP.5,
COMUNA GIROC, TM, RO;
• EPURAN CAMELIA MARIA, NR.25,
SAT BÎLVĂNEȘTII DE JOS, COMUNA
BÎLVĂNEȘTI, MH, RO;
• FRATILESCU ION, STR.GĂRII, NR.18,
TISMANA, GJ, RO;
• FAGADAR- COSMA EUGENIA-LENUȚA,
STR. DROPIEI NR. 1, AP. 8, TIMIȘOARA,
TM, RO

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE DE INHIBITORI DE COROZIUNE
ORGANIZAȚI ÎN STRATURI SUBȚIRI ALTERNATIVE
DE PORFIRINE SUBSTITUITE CU GRUPĂRI CARBOXIL
ȘI OXID PSEUDO-BINAR DE TIP $MnTa_2O_6$ REALIZATE
PRIN TEHNICA PLD**

(57) Rezumat:

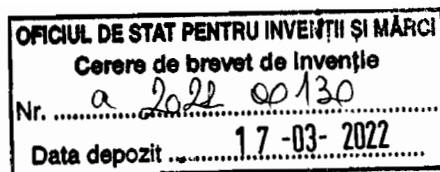
Invenția se referă la un procedeu de inhibare a coroziei echipamentelor din oțel carbon expuse în timpul funcționării la medii agresive acide din domeniul medical și tehnic. Procedeeul, conform invenției, constă în etapele: depunere prin tehnici laser PLD a unui film de oxid pseudo-binar $MnTa_2O_6$, obținut prin metoda din stare solidă sau hidrotermală, depunere pe suprafața oxidului a porfirinelor grefate cu grupări COOH, de tip 5,

10-(4-carboxifenil)-15, 20-(fenoxi-fenil)-porfirina sau 5-(4-carboxi-fenil)-10, 15, 20-trifenil-porfirina, rezultând un film aderent având o grosime de 60...80 μm , uniform, aderent și rezistent la stres mecanic, cu o eficiență de inhibare a coroziei în medii acide de 60...97% față de oțelul carbon neprotejat.

Revendicări: 1

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).





51

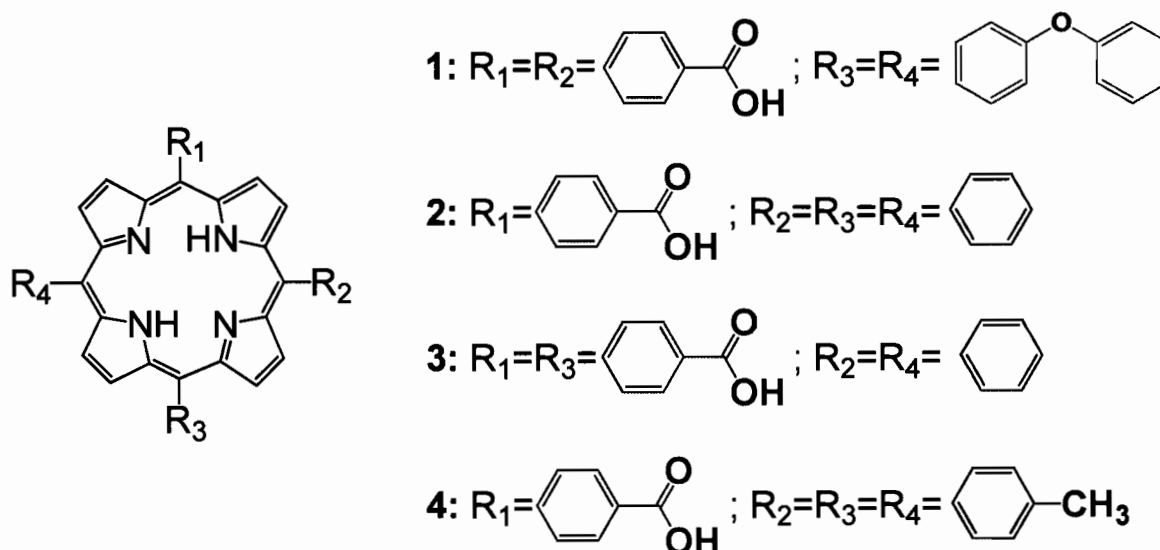
**Procedeu de obținere de inhibitori de coroziune organizați în straturi subțiri
alternative de porfirine substituite cu grupări carboxil și oxid pseudo-binar de tip
MnTa₂O₆, realizate prin tehnica PLD**

Invenția se referă la un procedeu de inhibare a coroziunii oțelurilor carbon (Fe = 85 - 99 %) de tipul: AISI 1144; X10CrMoVNb9 1; 1.4034 / AISI 420 / X46Cr13; 316L; N80; J55; ASTM A606-4; S01r prin aplicarea pe suprafața acestora de straturi subțiri formate din porfirine substituite cu grupări carboxil și MnTa₂O₆ și obținute prin diferite tehnici de depunere nedestructive.

În general, inhibarea coroziunii este dată atât de acțiunea sinergică dintre oxidul pseudo-binar și porfirine cât și de modul de realizare a filmelor subțiri prin selectarea tehnicilor de depunere și își găsește aplicabilitate în diferite domenii de activitate, cum ar fi: domeniul medical pentru instrumente chirurgicale mici (pensete, foarfece); mecanica fină (scule de tăiere, discuri de frână, componente pompe, turbine, rulmenți, plăci de presare, patine).

Derivații porfirinici reprezintă o clasă de compusi tetrapirolici naturali sau de sinteză, renumiți pentru proprietățile lor optoelectronice și versatilitatea lor chimică, care le promovează pentru aplicații în senzorială [E. Fagadar-Cosma, D. Vlascici, M. Birdeanu, G. Fagadar-Cosma, Novel fluorescent pH sensor based on 5-(4-carboxy-phenyl)-10,15,20-tris(phenyl)-porphyrin, *Arabian Journal of Chemistry*, 12, (7), 2019, 1587-1594, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.10.011>] [R. Paolesse, S. Nardis, D. Monti, M. Stefanelli, C. Di Natale, Porphyrinoids for Chemical Sensor Applications, *Chem. Rev.* 117, 2017, 2517-2583, DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00361] cataliza [C. A. Mak, M. A. Pericasa, E. Fagadar-Cosmac, Functionalization of A₃B-type porphyrin with Fe₃O₄ MNPs. Supramolecular assemblies, gas sensor and catalytic applications, *Catalysis Today*, 306, 2018, 268-275, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.01.014>] [X. Yu, H. Su, X. Zheng, W. Liu, Y. He, N. Fei, R. Qiao, Y. Ren, C. Niu, A new A₃B zinc(II)-porphyrin ligand and its ruthenium(II) complex: Synthesis, photophysical properties and photocatalytic applications, *Journal of Molecular Structure*, 1237, 2021, 130358, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130358>] și medicina [M. S. Hasanin, M. Abdelraof,

M. Fikry, Y.M. Shaker, A.M.K. Sweed, M.O. Senge, Development of Antimicrobial Laser-Induced Photodynamic Therapy Based on Ethylcellulose/Chitosan Nanocomposite with 5,10,15,20-Tetrakis(*m*-Hydroxyphenyl)porphyrin. *Molecules* 26, 2021, 3551. <https://doi.org/10.3390/molecules26123551>] [M. O. Senge , N. N. Sergeeva, K. J. Hale, Classic highlights in porphyrin and porphyrinoid total synthesis and biosynthesis, *Chem. Soc. Rev.*, 50, 2021, 4730-4789, DOI: 10.1039/c7cs00719a], dar care s-au dovedit a fi totodata si exceptionali inhibitori de coroziune [M. Birdeanu, C. Epuran, I. Fratilescu, E. Fagadar-Cosma, Structured Thin Films Based on Synergistic Effects of MnTa2O6 Oxide and bis-Carboxy-phenyl-substituted Porphyrins, Capable to Inhibit Steel Corrosion. *Processes* 9, 2021, 1890. <https://doi.org/10.3390/pr9111890>] [O.Y. Grafov, L. P. Kazansky, REVIEW ON PORPHYRINS, PHTHALOCYANINES AND THEIR DERIVATIVES AS CORROSION INHIBITORS, *INTERNATIONAL JOURNAL OF CORROSION AND SCALE INHIBITION*, 9, (3), 2020, 812-829, DOI:10.17675/2305-6894-2020-9-3-2]. **Grupa functionala COOH** este strategic aleasa pentru a asigura o usoara **crestere a hidrofilitatii**, pentru a asigura **realizarea de legaturi de hydrogen** intre moleculele de porfirina si a crea astfel agregate moleculare extinse, dar si pentru a crea **legaturi cu metalele constituyente ale otelurile acoperite**. Au fost utilizate porfirine mixte de tip A₃B, A₂B₂ si A₄ cu o grupare COOH, doua grupari COOH si patru grupari COOH, dupa cum urmeaza: 5,10-(4-carboxi-fenil)-15,20-(fenoxi-fenil)-porfirina; 5-(4-carboxi-fenil)-10,15,20-trifenil-porfirina; *trans* 5,15-(4-carboxi-fenil)-10,20-di-fenil-porfirina; 5-(4-carboxi-fenil)-10,15,20-tris-(4-metil-fenil)-porfirina.



Schema 1

Strura generala a porfirinelor carboxi substituie utilizate in studiile de coroziune este prezentata in Schema 1

Este de asemenea de mare importanta tehnica studiul proprietatilor de auto-asamblare si auto-organizare a moleculelor de porfirina, in contextul efectelor induse de diferentele de substituie a moleculelor. Arhitecturile supramoleculare care se creaza prin interactiuni van Der Waals, de hidrogen sau hidrofobice intre moleculele porfirinice au ca principale caracteristici uniformitatea morfologica si topografica a stratului subtire, aderenta lui la substrat si rezistenta fizica si chimica la agentii de coroziune, aspecte ce determina nivelul performantelor de inhibare a coroziunii [A. Nyga, D. Czerwinska-Głowka, M. Krzywiecki, W. Przystas, E. Zabłocka-Godlewska, S. Student, M. Kwoka, P. Data, A. Blacha-Grzechnik, Covalent Immobilization of Organic Photosensitizers on the Glass Surface: Toward the Formation of the Light-Activated Antimicrobial Nanocoating, *Materials*, 14, 2021, 3093. <https://doi.org/10.3390/ma14113093>].

Pe de alta parte, inhibitorii biomimetici de coroziune agreati de chimia sustenabila, categorie din care fac parte si porfirinele, sunt preferati datorita principiilor lumii moderne care limiteaza utilizarea inhibitorilor toxici sau bazati pe metale rare sau nobile [Manssouri, M., Znini, M., Lakbaibi, Z. et al. Experimental and computational studies of perillaldehyde isolated from *Ammodaucus leucotrichus* essential oil as a green corrosion inhibitor for mild

steel in 1.0 M HCl. Chem. Pap. 75, 2021, 1103–1114 <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01353-5>] [J. Aslam, R. Aslam, S. H. Alrefaee, M. Mobin, A. Aslam, M. Parveen, C. M. Hussain, Gravimetric, electrochemical, and morphological studies of an isoxazole derivative as corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl, Arabian Journal of Chemistry, 13, 11, 2020, 7744-7758, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.09.008>].

Oxizii pseudo-binari reprezintă o clasa de materiale des întâlnita pentru protecția oțelurilor împotriva coroziunii [M. Birdeanu, M. Vaida, E. Fagadar-Cosma, Hydrothermal synthesis of ZnTa₂O₆, ZnNb₂O₆, MgTa₂O₆ and MgNb₂O₆ pseudo-binary oxide nanomaterials with anticorrosive properties, Manufacturing Rev. 7, 2020, 39, <https://doi.org/10.1051/mfreview/2020037>]. Nanomaterialele de tipul oxizilor pseudo-binari MnTa₂O₆ care au fost utilizate pentru studiile privind proprietățile lor de inhibare a coroziunii, au fost obținute utilizând metode de sinteza alternative, și anume: metoda de sinteza din stare solida, precum și metoda de sinteza hidrotermala, fiecare aducând modificări specifice de organizare cristalină.

Dezideratul major al cercetării actuale este de a realiza materiale noi, necostisitoare, prietene cu mediul, cu eficiența de inhibare a coroziunii prin:

1. propunerea ca substituent al porfirinelor a grupărilor funcționale COOH pentru a asigura realizarea de legături de hidrogen între moleculele de porfirina, dar și pentru a crea legături cu metalele prezente în oțelurile acoperite simultan cu alegerea numărului de grupări COOH grefate pe aceeași structură

2. selecția oxidului pseudo-binar în funcție de metoda de obținere (din stare solida sau hidrotermala)

3. alegerea tipului de depunere laser, PLD, care este nedestructiv și asigură depuneri mono și multistrat uniforme

Ca materiale cu funcție de inhibitori de coroziune propuse mai recent pe plan mondial, amintim 5,10,15,20-tetra(4-piridil)-21H,23H-porfirina depusă pe oțel N80 prin metoda drop-casting, testată în mediu salin 3.5% NaCl, având un grad de inhibare a coroziunii (IE %) de 91% [J. Wang, Y. Lin, A. Singh, W. Liu, Investigation of some Porphyrin Derivatives as Inhibitors for Corrosion of N80 Steel at High Temperature and High Pressure in 3.5% NaCl

solution containing carbon dioxide, Int. J. Electrochem. Sci., 13, 2018, 11961 – 11973, doi: 10.20964/2018.12.52] dar si un material compozit polianilină/Zn-porfirină depusa pe otel 303SS prin tehnica „spray gun”, testat in mediu acid 1.0 M H₂SO₄, avand un grad de inhibare a coroziunii de 99, 41% [M. A. Deyab, G. Mele, Stainless steel bipolar plate coated with polyaniline/Zn-porphyrin composites coatings for proton exchange membrane fuel cell, Sci Rep. 10, 2020, 3277, <https://doi.org/10.1038/s41598-020-60288-9>]. Mecanismul de inhibare a coroziunii se realizeaza prin acoperirea suprafetelor cu straturi subtiri de porfirine obtinandu-se straturi netede, cu porozitate mica, extrem de aderente la suprafata metalelor / otelurilor care creaza o bariera mecanica protectoare la interfata cu agentii corozivi.

Datorita prezentei gruparilor COOH in pozitia *trans*, 5,15-(4-carboxi-fenil)-10,20-(fenil)-porfirina, au fost create conditiile de agregare supramoleculara continua si extinsa, si a fost protejata mai bine suprafata otelului [M. Birdeanu, C. Epuran, I. Fratilesco, E. Fagadar-Cosma, Structured Thin Films Based on Synergistic Effects of MnTa₂O₆ Oxide and bis-Carboxy-phenyl-substituted Porphyrins, Capable to Inhibit Steel Corrosion. Processes, 9, 2021, 1890. <https://doi.org/10.3390/pr9111890>] decat de catre porfirina cu gruparile COOH in pozitia *cis*, care este organizata in pelicule poroase, demonstrandu-se astfel importanta efectului pozitiei si al numarului de grupari COOH, dar si de conformatia lor spatiaa diferita. Mecanismul de inhibare a coroziunii otelului carbon s-a datorat protectiei fizice cauzata de straturile compacte si aderente realizate de catre cele doua porfirine bi-substituite. Acest efect de bariera mecanica se datoreaza formatiunilor triunghiulare, respectiv inelare formate in procesele de agregare de tip J si H mult mai uniform depuse, sub forma de acoperis de sindrila in cazul *trans*-porfirinei decat in cazul *cis*-porfirinei, care agregata sub forma elicoidala, iar inelele mici generate se unesc, lasand spatiu pentru pori, care pot forma locuri de contact intre acid si suprafata otelului carbon, fiind puncte de initiere a coroziunii in puncte (pitting). Arhitecturile supramoleculare sunt rezistente chimic la mediul acid, bocand contactul direct dintre otel si mediul coroziv [Singh, A.; Lin, Y.; Quraishi, M.A.; Olasunkanmi, L.O.; Fayemi, O.E.; Sasikumar, Y.; Ramaganthan, B.; Bahadur, I.; Obot, I.B.; Adekunle, A.S.; et al. Porphyrins as Corrosion Inhibitors for N80 Steel in 3.5% NaCl Solution: Electrochemical, Quantum Chemical, QSAR and Monte Carlo Simulations Studies. Molecules 20, 2015, 15122–15146, <https://doi.org/10.3390/molecules200815122>]. [Zhang, Y.; Yang, C.; Zhao, L.; Zhang, J. Study on the Electrochemical Corrosion Behavior of 304 Stainless Steel in Chloride Ion Solutions. Int. J. Electrochem. Sci. 16, 2021, 210251].

Ținând cont de numărul de grupări funcționale COOH ale porfirinei, s-a evidențiat faptul că se realizează o mai bună acoperire a suprafeței de oțel carbon dacă se folosesc porfirine substituie cu o singură grupare COOH, caracterizată printr-o aderență mai bună și nu contează ordinea de depunere oxid/porfirina în cazul depunerilor multistrat [M. Birdeanu, A.-V. Birdeanu, I. Fratilescu, E. Fagadar-Cosma, Diminishing of steel corrosion in acid environment using thin bi-layer surfaces of mono-carboxyl-substituted A₃B porphyrin and MnTa₂O₆. NANOCON 2021, Conference Proceedings, 13th International Conference of Nanomaterials – Research & Application, 2021, Brno, Czech Republic, EU.-lucare acceptata]. Dacă se compara doar straturile individuale depuse cu cele două porfirine, există o mare diferență de protecție realizată, și anume 5-(4-carboxi-fenil)-10,15,20-tris-fenil-porfirina are o eficiență de inhibiție de 83,7%, semnificativ mai mare decât cea de 76,2% realizată de porfirina substituie cu patru grupe funcționale COOH, tetrakis-(4-carboxi-fenil) porfirina. Prezența a patru grupări COOH modifică echilibrul hidrofil și s-ar putea exfolia de pe suprafața oțelului carbon sau poate crea un strat convex, permițând mediilor agresive să intre în contact cu oțelul carbon.

Pe plan național grupul nostru de cercetare este singurul din țară care se ocupă cu perechi de materiale hibride (porfirine / oxizi pseudo-binari) cu proprietăți de inhibare a coroziunii. Cercetările efectuate până în prezent sunt focalizate pe obținerea de structuri biomimetice de porfirine și de oxid și pe obținerea de straturi mixte de tip sandwich, depuse pe oteluri carbon prin metodele consacrate: drop-casting cu un domeniu al inhibării coroziunii (IE %) de 60.40 – 91.76 % [M. Birdeanu, C. Epuran, I. Fratilescu, E. Fagadar-Cosma. Structured Thin Films Based on Synergistic Effects of MnTa₂O₆ Oxide and bis-Carboxy-phenyl-substituted Porphyrins, Capable to Inhibit Steel Corrosion. Processes 9 (11), 2021, 1890. <https://doi.org/10.3390/pr9111890>], precum și metode performante PLD, MAPLE și PLD combinat cu MAPLE (MAPLE / PLD sau PLD / MAPLE) cu domeniul de inhibare a coroziunii cuprins între 59.25 – 83.74% [M. Birdeanu, I. Fratilescu, C. Epuran, A. C. Murariu, G. Socol, E. Fagadar-Cosma, Efficient decrease of corrosion of steel in 0.1M HCl medium realized by its covering with thin layers of MnTa₂O₆ and porphyrins using suitable laser type approaches, Nanomaterials – trimisa spre publicare]. Limitarea pierderilor de oțel datorate coroziunii este de mare importanță atât din punct de vedere economic cât și pentru protecția mediului. Introducerea unui compus porfirinic cu grupări COOH, deasupra filmului de oxid pseudo-binar influențează porozitatea și organizarea uniformă a acestuia pe suprafața oțelului

și poate ajuta la creșterea gradului de inhibare a coroziunii. De asemenea, tehnica de obtinere a acestor filme subțiri are relevanța pentru morfologia filmelor realizate.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este de a reduce, cu peste 60% și până la 97 %, viteza de coroziune a oțelurilor carbon în medii agresive acide de 0.1M HCl, prin selecția celor mai adecvate tehnici de depunere a straturilor dublu protectoare și utilizând materiale compozite formate din porfirine substituie cu grupări COOH și oxid pseudo-binar obținut, la rândul lui, prin diferite metode de sinteză.

Prezenta invenție folosește **pentru prima dată** în mod sistematic porfirine substituie cu una până la patru grupări funcționale COOH și $MnTa_2O_6$, depuse prin realizarea tuturor combinațiilor posibile prin tehnici nedestructive.

Invenția poate fi exploatată industrial pentru a inhiba coroziunea echipamentelor expuse în timpul funcționării la mediu acid, la temperatura camerei, pentru un timp îndelungat, fără a necesita protecție suplimentară, prin utilizarea de materiale compozite organice/anorganice (porfirine cu grupări COOH și oxidul pseudo-binar $MnTa_2O_6$, obținut prin două metode diferite) cât și prin modul de realizare a acestor filme subțiri prin tehnici PLD.

Soluția propusă în această invenție, și anume filme subțiri utilizate pentru instrumente chirurgicale mici (pensete, foarfece), și mecanica fină (scule de tăiere, discuri de frână, componentele pompelor, turbine, rulmenți, plăci de presare, patine) are utilitate în domeniul medical și tehnic .

Utilizarea filmelor protectoare de tip sandwich formate din oxid pseudo-binar / porfirina grefată cu grupării COOH ca material de acoperire, sau invers, pentru protecția anticorozivă a oțelurilor carbon are o serie de avantaje cum ar fi:

- realizarea în condiții controlate, cu mare precizie a grosimii filmelor (circa 60-80 μm);
- preț de cost scăzut: atât porfirinele cât și oxizii pseudo-binari se folosesc în cantități foarte mici, 1g/m² suprafața oțel;
- calitatea uniformă, continuă și aderența multistratului realizat;
- stabilitatea fizico-chimică și la stress mecanic a straturilor protectoare.
- realizarea unei eficiențe de inhibare a coroziunii de peste 60% și până la 97%, față de oțelul neprotejat

Se dau în continuare câteva exemple de realizare a unor straturi mixte de oxid pseudo-binar $MnTa_2O_6$ / porfirine substituie cu grupări COOH pentru inhibarea coroziunii oțelurilor carbon care sunt expuse mediilor corozive acide.

Experimentele electrochimice au fost realizate cu ajutorul unui potențostat VoltaLab 80 (Model PGZ-402) echipat cu softul VoltaMaster 4 v.7.09, care permite prelucrarea curbelor Tafel și determinarea potențialului de coroziune, a intensității curentului de coroziune și a vitezei de coroziune (Tabelul 1 și 2). Sunt prezentate: potențialul electrodului în circuit deschis (Figurile 1 și 3), curbe de polarizare și reprezentarea Tafel (Figurile 2 și 4).

Exemplul 1.

Un strat dublu protector a fost realizat prin depunerea, în prima etapă, a filmului de oxid pseudo-binar $MnTa_2O_6$ obținut prin metoda din stare solidă (5-6 mg de oxid pseudo-binar pentru o suprafață de 35 cm^2 oțel carbon (X10CrMoVNb91)), prin tehnica PLD, folosind un dispozitiv laser cu corp solid combinat cu o cameră de vid (presiunea de lucru din cameră a fost de $1.6 - 1.2 \times 10^{-6}$ mbar). Parametrii caracteristici de depunere au fost: timpul de depunere pentru un strat de 30-60 s, pulsurile de energie de $E_p = 30-10$ mJ, durata pulsurilor de 130-150 ps la frecvența de 15-10 Hz. Distanța de la lentile la suprafața probei este de 168 - 171 mm.

În etapa a doua se depune peste stratul de oxid, 5,10-(4-carboxifenil)-15,20-(fenoxi-fenil)-porfirina, folosind aceleași condiții, dar utilizând numai 3-5 mg de porfirina.

Rezistența la coroziune a oțelului protejat cu dublul strat a fost îmbunătățită prin adsorbția materialului organic, 5,10-(4-carboxifenil)-15,20-(fenoxi-fenil)-porfirina, pe suprafața oxidului pseudo-binar. Din înregistrarea profilelor OCP s-a remarcat stabilizarea acestora pentru electrodul modificat după un timp de aproximativ 100 s precum și deplasarea potențialelor acestora spre valori mai pozitive comparativ cu profilul OCP al OL (Figura 2). În aceste condiții, viteza de coroziune a oțelului este de 0.182 mm/an pentru $MnTa_2O_6$ (obținut prin metoda din stare solidă) / (5,10-(4-carboxifenil)-15,20-fenoxifenil-porfirina), ceea ce înseamnă o eficiență de inhibare a coroziunii de 97.53 % prin comparație cu oțelul carbon neprotejat.

Exemplul 2.

Folosind aceleasi conditii de realizare descrise in exemplul 1, dar depunerea primului strat s-a realizat folosind oxidul pseudo-binar $MnTa_2O_6$ obtinut prin metoda hidrotermala iar cel de-al doilea strat a fost obtinut folosind 5-(4-carboxi-fenil)-10,15,20-trifenil-porfirina. Din inregistrarea profilelor OCP s-a remarcat stabilizarea acestora pentru electrodul modificat dupa un timp de aproximativ 250 s precum si deplasarea potentialelor acestora spre valori mai pozitive comparativ cu profilul OCP al OL (Figura 4). În aceste condiții viteza de coroziune a oțelului este de 0.197 mm/an, pentru $MnTa_2O_6$ (obtinut prin metoda hidrotermala) / 5-(4-carboxi-fenil)-10,15,20-trifenil-porfirina, rezultand o eficienta de inhibare a coroziunii de 95.42 % .

42

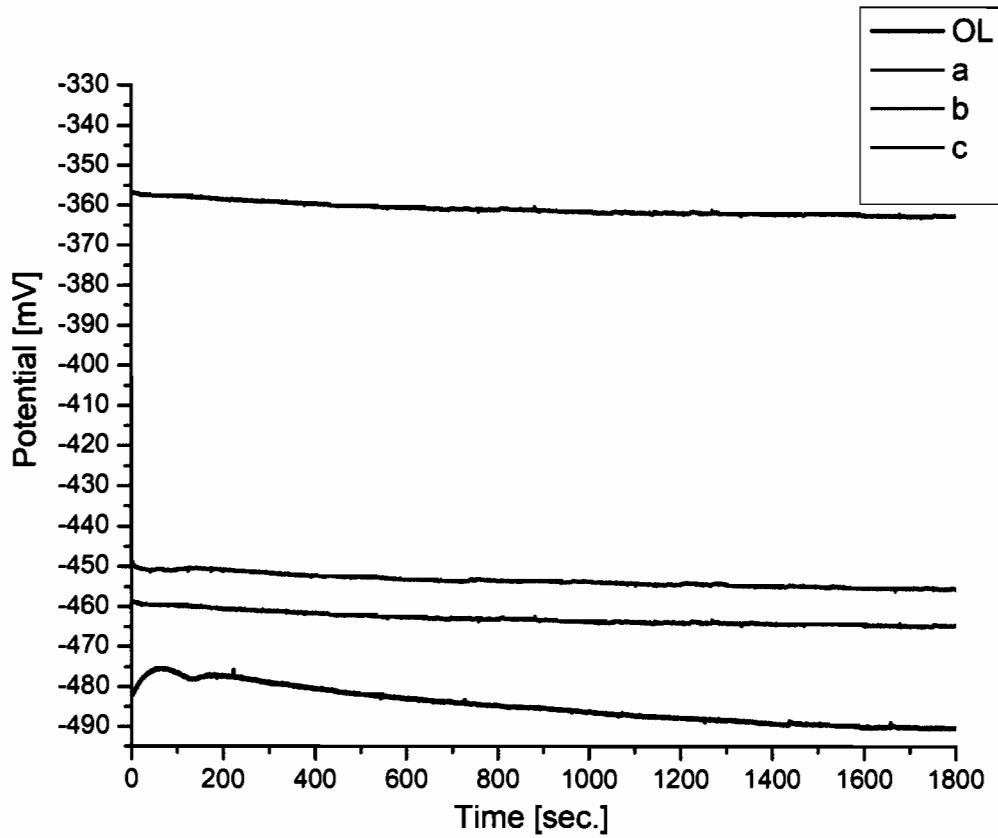


Figura 1. Stabilizarea potențialului electrodului in circuit deschis pentru : electrodul de oțel OL; a) MnTa_2O_6 obtinut prin metoda din stare solida; b) 5,10-(4-carboxifenil)-15,20-(fenoxifenil)-porfirina; c) MnTa_2O_6 / 5,10-(4-carboxifenil)-15,20-(fenoxifenil)-porfirina

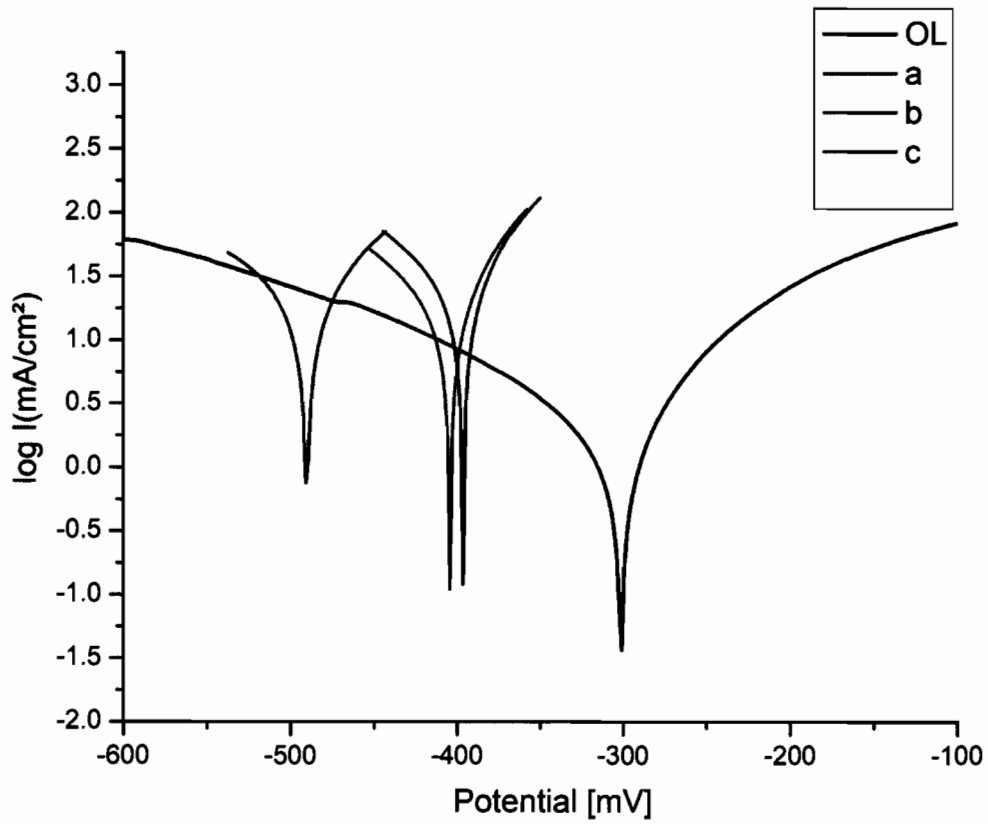


Figura 2. Reprezentarea Tafel a curbelor de polarizare pentru: electrodul de oțel OL; a) MnTa_2O_6 obținut prin metoda din stare solidă; b) 5,10-(4-carboxifenil)-15,20-(fenoxi-fenil)-porfirina; c) MnTa_2O_6 / 5,10-(4-carboxifenil)-15,20-(fenoxi-fenil)-porfirina

Tabel 1 Parametrii electrochimici ai procesului de inhibare a coroziunii in mediu acid, 0.1 M HCl, de catre electrozii de otel modificati prin depunere PLD de straturi de $MnTa_2O_6$ obtinut prin metoda din stare solida si 5,10-(4-carboxifenil)-15,20-(fenoxi-fenil)-porfirina

Electrode	E (I = 0) (mV)	R_p ($\Omega \times cm^2$)	i_{corr} (mA/cm ²)	β_a (mV)	β_c (mV)	v_{corr} (mm/an)	IE (%)
OL	-410.5	194.55	0.6348	254.5	-387.4	7.424	-
$MnTa_2O_6(s)$	-399.7	77.88	0.1474	52.1	-87.7	1.724	76.78
5,10-(4-carboxifenil)-15,20-fenoxifenil-porfirina	-396.6	57.13	0.2011	56.1	-87.3	2.351	68.32
$MnTa_2O_6(s)$ / 5,10-(4-carboxifenil)-15,20-fenoxifenil-porfirina	-490.4	813.72	0.0156	71.2	-93.3	0.182	97.53

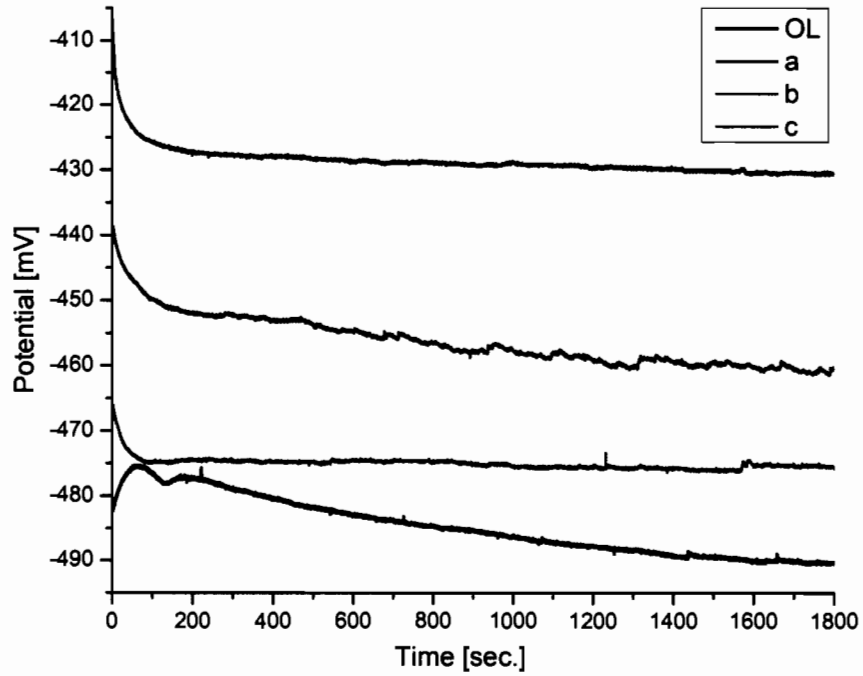


Figura 3. Stabilizarea potențialului electrodului in circuit deschis pentru : electrodul de otel OL; a) MnTa_2O_6 obtinut prin metoda hidrotermala; b) 5-(4-carboxi-fenil)-10,15,20-trifenil-porfirina; c) MnTa_2O_6 / 5-(4-carboxi-fenil)-10,15,20-trifenil-porfirina

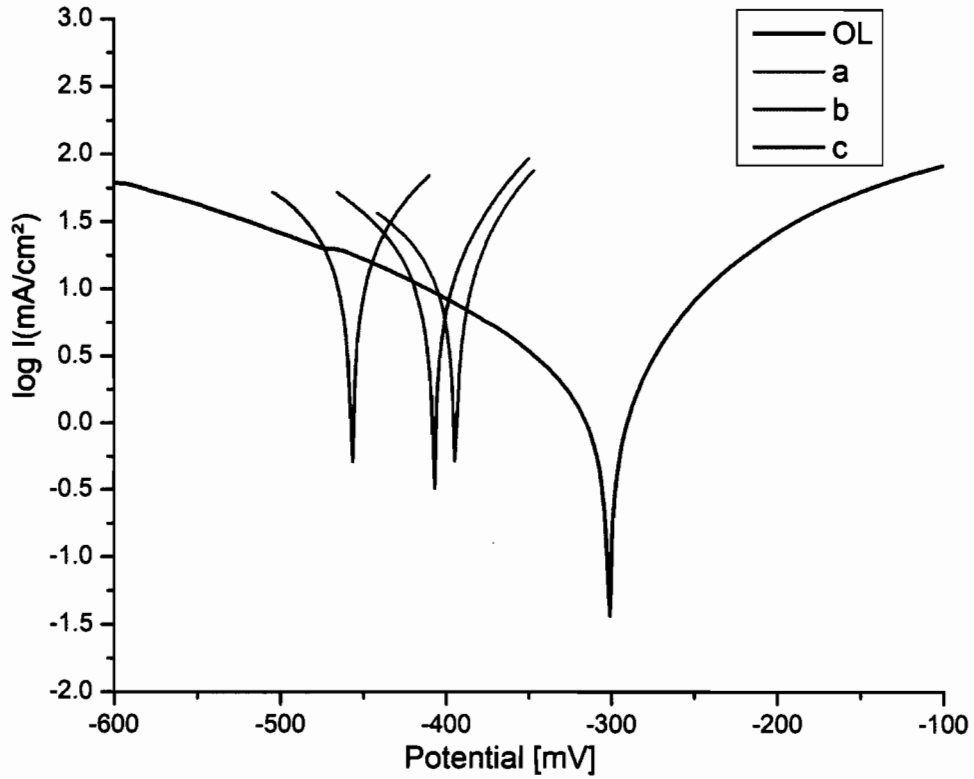


Figura 4. Reprezentarea Tafel a curbelor de polarizare pentru: electrodul de otel OL; a) MnTa_2O_6 obtinut prin metoda hidrotermala; b) 5-(4-carboxi-fenil)-10,15,20-trifenil-porfirina; c) MnTa_2O_6 / 5-(4-carboxi-fenil)-10,15,20-trifenil-porfirina

Tabel 2 Parametrii electrochimici a procesului de inhibare a coroziunii in mediu acid, 0.1 M HCl, de catre electrozii de otel modificati prin depunere PLD de straturi de $MnTa_2O_6$, obtinut prin metoda hidrotermala si 5-(4-carboxi-fenil)-10,15,20-trifenil-porfirina

Electrode	E (I = 0) (mV)	R_p ($\Omega \times cm^2$)	i_{corr} (mA/cm ²)	β_a (mV)	β_c (mV)	v_{corr} (mm/an)	IE (%)
OL	-410.5	194.55	0.6348	254.5	-387.4	7.424	-
$MnTa_2O_6(h)$	-394.4	65.95	0.1939	58.6	-98.6	2.268	69.45
5-(4-carboxifenil)-10,15,20-trifenil-porfirina	-407.4	110	0.1406	69.3	-102.8	1.645	77.84
$MnTa_2O_6(h)$ / 5-(4-carboxifenil)-10,15,20- trifenil-porfirina	-480.9	488.42	0.0290	88.4	-130.7	0.197	95.42

REVENDICĂRI

1. Serie de materiale compozite, pe bază de oxid pseudo-binar $MnTa_2O_6$, obținut prin metoda hidrotermala și una dintre porfirinele substituie cu grupari functionale COOH: 5,10-(4-carboxi-fenil)-15,20-(fenoxi-fenil)-porfirina, 5-(4-carboxi-fenil)-10,15,20-trifenil-porfirina, *trans* 5,15-(4-carboxi-fenil)-10,20-di-fenil-porfirina sau 5-(4-carboxi-fenil)-10,15,20-tris-(4-metil-fenil)-porfirina, depuse în straturi mixte pe oteluri carbon, cu capacitate mare de de protecție a coroziunii în medii acide și eficiența de inhibare a coroziunii cuprinsă între 60-97 %, **caracterizată prin aceea că** sunt realizate acoperiri uniforme (60-80 μm), aderente și rezistente la stress mecanic, prin tehnica laser PLD.