



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Τομέας Χημικών Επιστημών

Εργαστήριο Οργανικής Χημείας



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

***ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑΤΟΣ ΦΛΟΥΔΑΣ ΠΟΡΤΟΚΑΛΙΟΥ ΩΣ ΑΝΑΣΤΟΛΕΑ ΤΗΣ
ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΧΑΛΥΒΑ 304***

Παλαντζίδης Χρήστος

Επιβλέπουσα:

Δρ Αναστασία Δέτση
Επίκουρος Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ 2015

Στη μητέρα μου,

Βασιλική

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Το πειραματικό μέρος της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Οργανικής Χημείας, στο Εργαστήριο Σχεδιασμού και Ανάλυσης Διεργασιών και στο Εργαστήριο Ηλεκτροχημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ. Θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου και τις ευχαριστίες μου στους κάτωθι:

- Στην επιβλέπουσα της εργασίας Επίκουρο Καθηγήτρια κ^α Δέτση Αναστασία, η οποία βρισκόταν δίπλα μου σε κάθε στάδιο. Η αστείρευτη γνώση της και η διάθεση της για καινοτομικές και φιλικές προς το περιβάλλον τεχνολογίες οδήγησαν στην εκπόνηση της παρούσας εργασίας. Η όρεξή της για δουλειά αποτελεί «οδηγό» αλλά και πρότυπο προς τους φοιτητές. Την ευχαριστώ θερμά γιατί προσαρμοσε την έρευνά της σε ένα θέμα διπλωματικής που με ενδιέφερε πολύ.
- Στην Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κ^α Κροκίδα Μαγδαληνή για την παραχώρηση των εργαστηριακών συσκευών κατά την εκτέλεση των πειραμάτων.
- Στην Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κ^α Παυλάτου Ευαγγελία για τις πολύτιμες συμβουλές της, τη διάθεσή της για συνεργασία και για τη συμμετοχή της στην τριμελή επιτροπή εξέτασης της παρούσας διπλωματικής εργασίας.
- Στον Επίκουρο Καθηγητή κ^ο Καραντώνη Αντώνιο για την έντονη και έμπρακτη διάθεση να με βοηθήσει όσον αφορά την πραγματοποίηση των ηλεκτροχημικών μετρήσεων του πειράματος καθώς και για τη συμμετοχή του στην τριμελή επιτροπή εξέτασης της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Οι συμβουλές του και οι παρεμβάσεις του ήταν καταλυτικές στην εκπόνησή της.
- Στις Υ.Δ: Κυριακοπούλου Κωνσταντίνα, Δρόσου Χριστίνα και Τζάνη Ανδρομάχη για την πολύτιμη βοήθεια τους και το άριστο κλίμα εργασίας κατά την εκτέλεση των πειραμάτων.
- Στους μεταπτυχιακούς φοιτητές, Γιαννόπουλο Φαίδωνα και Αντωνόπουλο Ιωάννη για την πολύτιμη βοήθειά τους στις ηλεκτροχημικές μετρήσεις.
- Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους συμφοιτητές μου αλλά και το προσωπικό του Εργαστηρίου Οργανικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ για την άψογη συνεργασία και περιβάλλον εργασίας κατά την πραγματοποίηση των πειραμάτων.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	8
ABSTRACT.....	9

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ
ΚΑΙ ΤΩΝ ΑΝΑΣΤΟΛΕΩΝ ΑΥΤΗΣ.....10**

1.1 Διάβρωση.....	10
1.2 Η διάβρωση σα χημική αντίδραση.....	12
1.2.1 Όξινη χημική διάβρωση.....	12
1.2.2 Η διάβρωση σε ουδέτερα και αλκαλικά διαλύματα.....	14
1.3 Η διάβρωση εν μέσω ηλεκτροχημικών αντιδράσεων.....	14
1.4 Οι πιο συνηθισμένες μορφές της διάβρωσης.....	18
1.5 Αναστολείς της διάβρωσης	22
1.5.1 Μια επιπλέον ταξινόμηση των αναστολέων.....	24
1.5.2 Ανοδικοί αναστολείς.....	25
1.5.3 Καθοδικοί αναστολείς.....	25
1.5.4 Οργανικοί αναστολείς.....	26
1.5.5 Αναστολείς καθίζησης.....	26
1.5.6 Πτητικοί αναστολείς της διάβρωσης.....	27
1.6 Μηχανισμός της διάβρωσης	27
1.6.1 Αναστολείς για όξινα διαλύματα.....	28
1.6.2 Οι αναστολείς σε σχεδόν ουδέτερα διαλύματα.....	32
1.6.3 Αναστολείς πετρελαϊκών και αέριων συστημάτων.....	37
1.6.4 Ατμοσφαιρική και αέρια διάβρωση.....	42
1.7 Επιλογή ενός συστήματος αναστολής.....	45

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΑΝΑΣΤΟΛΕΙΣ ΦΙΛΙΚΟΙ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ
ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ.....48**

2.1 Αναστολείς φιλικό στο περιβάλλον (EFCIs)	48
2.2 Τοξικότητα των αναστολέων της διάβρωσης.....	48
2.3 Φυσικά προϊόντα σαν φυσικοί αναστολείς της διάβρωσης (EFCIs)	49
2.4 Συνθετικά συστατικά σαν φιλικό αναστολείς της διάβρωσης	52
προς το περιβάλλον (EFCIs)	
2.5 Μηχανισμοί δράσης πράσινων αναστολέων κατά της διάβρωσης.....	55
2.6 Μερικοί τρόποι αντιμετώπισης διάβρωσης των μετάλλων.....	64
2.6.1 Ανοδίωση.....	64
2.6.2 Χρωμικοποίηση	67
2.6.3 Φωσφάτωση.....	69
2.6.4 Ηλεκτροφορητική βαφή.....	70
2.6.5 Ηλεκτροστατική βαφή.....	72
2.6.6 Επικαλύψεις πολυπυρρόλης	75
2.6.7 Επικαλύψεις sol-gel.....	76
2.7 Αντιοξειδωτικές ικανότητες.....	77

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΣΥΣΚΕΥΕΣ81

3.1 Εκχύλιση.....	81
3.1.1 Συσκευή εκχύλισης soxhlet.....	83
3.1.2 Συσκευή εκχύλισης με μικροκύματα.....	84
3.1.3 ΜΑΕ (εκχύλιση με μικροκύματα) σε σχέση με τη Soxhlet.....	90
3.2 Ξήρανση με κατάψυξη.....	91
3.3 Βασική θεωρία EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy).....	94

3.4 Ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης.....	97
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΣΚΟΠΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ.....	101
4.1 Σκοπός πειραματικής διαδικασίας	101
4.2 Αίτια επιλογής χάλυβα 304, εκχύλισης με μικροκύματα και πράσινης τεχνολογίας γενικότερα.....	101
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	105
5.1 Περιγραφή πειράματος απώλειας βάρους των δοκιμίων χάλυβα 304.....	105
5.2 Περιγραφή πειράματος μέτρησης αντιοξειδωτικής ικανότητας του εκχυλίσματος φλούδας πορτοκαλιού.....	111
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 : ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	114
6.1 Μαθηματική ανάλυση πειράματος απώλειας βάρους.....	114
6.2 Μαθηματική ανάλυση πειράματος αντιοξειδωτικών ιδιοτήτων.....	121
6.3 Ηλεκτροχημική διεργασία.....	122
6.3.1 Ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης	123
6.3.2 Ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης (EIS).....	124
6.4 Επίλογος	125
6.5 Συμπεράσματα-Πορίσματα.....	128
6.6 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	129

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματεύεται την προστασία των μεταλλικών επιφανειών από τη διάβρωση, με τη χρήση πράσινων αναστολέων και πιο συγκεκριμένα με υδατικά εκχυλίσματα από φλούδες πορτοκαλιού. Η μελέτη της διάβρωσης γίνεται με πειράματα απώλειας βάρους δοκιμίων από χάλυβα 304, με την φασματοσκοπία εμπέδησης (EIS) και τις ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης. Η εργασία ξεκινά με το απαραίτητο θεωρητικό υπόβαθρο της διάβρωσης και τις διάφορες μορφές της. Ακολουθεί αναφορά στους πράσινους αναστολείς της διάβρωσης και στις τεχνολογίες οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα μελέτης της απώλειας βάρους δοκιμίων από χάλυβα 304. Το κλείσιμο της εργασίας γίνεται με την παρουσίαση των αποτεσμάτων αλλά και των συμπερασμάτων του πειράματος που αφορά τη διάβρωση μεταλλικών δοκιμίων από χάλυβα 304 σε διάλυμα HCl 1M παρουσία και απουσία αναστολέων. Το κυριότερο αποτέλεσμα από την πειραματική διαδικασία είναι ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του πράσινου αναστολέα η διάβρωση μειώνεται αισθητά.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Διάβρωση, Πράσινοι Αναστολείς, χάλυβας 304, αντιοξειδωτικές ικανότητες, υδατικό εκχύλισμα φλούδων πορτοκαλιού

ABSTRACT

This thesis deals with the protection of metallic surfaces from corrosion, using green inhibitors and more particularly aqueous extracts from orange peels. The methods used to study corrosion were weight loss of steel 304 specimen, the impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization curves. The work begins with the necessary theoretical background of corrosion and its forms. A reference is made to green corrosion inhibitors and to technologies that have been used in the experiment that took place concerning weight loss of steel 304 specimen. The end of this work presents conclusions of the experiment concerning corrosion of metallic steel specimens at 304 solution of HCl 1M by presence and absence of green inhibitors. The main result of the experimental procedure is that increasing the concentration of green corrosion inhibitor corrosion is significantly reduced.

KEY WORDS: corrosion, green inhibitors, steel 304, antioxidant properties, aqueous extracts of orange peels

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΤΟΥΣ ΑΝΑΣΤΟΛΕΙΣ ΤΗΣ

1.1 Διάβρωση

Η διάβρωση με την ευρύτερη έννοια του όρου προκαλεί την αλλοίωση ενός μετάλλου μέσω της χημικής «επίθεσης» ή αντίδρασης με το περιβάλλον του. Πρόκειται για ένα πρόβλημα το οποίο πολλές φορές αντιμετωπίζεται δύσκολα οπότε η πρόληψη φαντάζει σαν την ιδανική λύση. Οι διεργασίες της διάβρωσης αναπτύσσονται πάρα πολύ γρήγορα αμέσως μετά από την διάσπαση της προστασίας του μετάλλου. Συνήθως η διάβρωση συνοδεύεται από έναν αριθμό αντιδράσεων οι οποίες αλλάζουν τη σύνθεση και τις ιδιότητες τόσο της μεταλλικής επιφάνειας όσο και του περιβάλλοντος χώρου. Για παράδειγμα μπορεί να γίνει λόγος για το σχηματισμό οξειδίων, για τη διάχυση μεταλλικών κατιόντων εντός της μήτρας επικάλυψης, αλλαγές του pH αλλά και του ηλεκτροχημικού δυναμικού στον περιβαλλόντα χώρο [1].

Η κινητήρια δύναμη η οποία προκαλεί τη διάβρωση των μετάλλων είναι η προσωρινή παραμονή στη μεταλλική μορφή τους. Προκειμένου να παραχθούν μέταλλα από φυσικά σιδηρομεταλλεύματα είναι απαραίτητο να καταναλωθεί ένα ποσό ενέργειας. Επομένως είναι η φυσιολογική εξέλιξη των μετάλλων να επιστρέφουν στην δομή στην οποία βρέθηκαν αρχικά, όταν εκτεθούν σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Ένας τέτοιος τυπικός κύκλος μπορεί να παρουσιασθεί με κύριο εκπρόσωπο των μετάλλων, τον σίδηρο. Το αρχικό προϊόν της διάβρωσης του σιδήρου είναι το υδροξείδιο του σιδήρου ($Fe(OH)_2$), αλλά η δράση της υγρασίας και του ατμοσφαιρικού αέρα μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή και άλλων προϊόντων :

- $Fe(OH)_3$ ή $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ δηλαδή το ένυδρο οξείδιο του σιδήρου, το οποίο είναι το βασικό συστατικό της κόκκινης-καφέ σκωρίας. Μπορεί να σχηματίσει ένα ορυκτό το οποίο καλείται αιματίτης και είναι το πιο συνηθισμένο σιδηρομετάλλευμα.
- $Fe_3O_4 \cdot H_2O$ δηλαδή τον ένυδρο μαγνητίτη ο οποίος έχει συνήθως πράσινο χρώμα ή και βαθύ μπλέ υπό την παρουσία οργανικών συμπλόκων.
- Fe_3O_4 δηλαδή ο μαγνητίτης ο οποίος έχει μαύρο χρώμα.

Η ενέργεια η οποία απαιτείται προκειμένου να μετατραπούν τα σιδηρομεταλλεύματα σε μεταλλικό σίδηρο απελευθερώνεται όταν ο σίδηρος διαβρώνεται και μετατρέπεται στην αρχική του μορφή. Οι πίνακες που ακολουθούν δείχνουν ακριβώς αυτό που προαναφέρθηκε. Πιο συγκεκριμένα στον πίνακα 1 από αριστερά προς δεξιά παρουσιάζονται, η περιγραφή του δείγματος, το χημικό ή μεταλλικό όνομα και ο χημικός τύπος. Παρατηρείται ότι τα μέταλλα επανέρχονται στη φυσική μεταλλική τους μορφή ύστερα από τη διάβρωση λόγω ατμοσφαιρικών συνθηκών. Τα συστατικά με πλάγια γράμματα δεν είναι προϊόντα διάβρωσης των αρχικών μετάλλων ή κράματα που εμπλέκονται στο σύστημα διάβρωσης.

Sample Description	Chemical or Mineral Name*	Chemical Formula*
Product formed on magnesium during 3-month Immersion in tap water	Nesquehonite <i>Calcium fluosilicate</i> <i>Beta silicon carbide</i> <i>Sodium sulfide</i> <i>Sodium fluoride</i> Magnesium carbonate Chloride hydroxide hydrate Magnesium pyrophosphate <i>Anorthoclase</i> <i>Alpha cristoballite</i> <i>Sodium hydroxide</i> <i>Calcium aluminum oxide sulfate</i>	MgCO ₃ ·3H ₂ O CaSiF ₆ β-SiC Na ₂ S NaF MgCl ₂ ·2MgCO ₃ Mg(OH) ₂ ·6H ₂ O Mg ₂ P ₂ O ₇ (Na,K)AlSi ₃ O ₈ SiO ₂ NaOH Ca ₄ Al ₆ O ₁₂ SO ₄
Substance found on heat exchanger	<i>Halite</i>	NaCl
Substance found beneath paint on metal surface	<i>Alpha quartz</i>	SiO ₂
Product formed on automobile bumper support during 3-year service	Lepidocrocite Goethite	γ-Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O Fe ₂ O ₃ ·2H ₂ O
Product from conversion unit in marine environment	Zinc ferrite Cobalt ferrite Cobaltous ferrite <i>Halite</i> Chromic oxide Nickel, zinc ferrosplinel <i>Sodium fluothorate</i> <i>Embolite</i> Magnesioferrite <i>Beryllium palladium</i> Magnetite <i>Nickel titanium</i>	ZnO·Fe ₂ O ₃ CoO·Fe ₂ O ₃ CoO·Fe ₂ O ₃ NaCl Cr ₂ O ₃ (Ni,Zn)O·Fe ₂ O ₃ Na ₂ Th ₂ F ₁₁ Ag(Cl,Br) MgFe ₂ O ₄ BePd Fe ₃ O ₄ NiTi
Product formed on copper during 3-month Immersion in tap water	Botallackite <i>lvalite</i>	CuCl ₂ ·3Cu(OH) ₂ ·3H ₂ O Ca(Fe,Mn,Mg) ₂ (Fe,Al) (SiO ₂) ₂ OH

TABLE 2.1 Results of X-Ray Diffraction of Products Found on Specimens Exposed to Real Environments [1]

Sample Description	Chemical or Mineral Name*	Chemical Formula*
Product from Al-Cu alloy exposed to deep-sea environment	Ammonium copper fluoride dihydrate <i>Potassium cyanide</i> <i>Chi alumina</i> Calcium aluminate <i>Alpha cadmium iodide</i>	(NH ₄) ₂ CuF ₄ ·2H ₂ O KCN Al ₂ O ₃ 3CaO·Al ₂ O ₃ CdI ₂
Product from Al-Zn-Mg-Cu alloy exposed to deep-sea environment	<i>Chi alumina</i> <i>Alpha cadmium iodide</i>	Al ₂ O ₃ CdI ₂
Product from Al-Mn alloy exposed to deep-sea environment	Ammonium copper fluoride dihydrate <i>Nobellite</i>	(NH ₄) ₂ CuF ₄ ·2H ₂ O CaB ₆ O ₁₀ ·4H ₂ O

* Substances shown in italics are not corrosion products of the primary metals or alloys involved in the system.

TABLE 2.1 Results of X-Ray Diffraction of Products Found on Specimens Exposed to Real Environments [1] (continued)

Πίνακας 1: Αποτελέσματα συσκευής XRD από δείγματα που εκτέθηκαν σε ατμοσφαιρικές συνθήκες [2]

Το ποσό της ενέργειας που αποθηκεύεται ή που απελευθερώνεται από ένα μέταλλο κατά τη διάβρωσή του ποικίλει από μέταλλο σε μέταλλο. Είναι σχετικά ψηλό για μέταλλα όπως το μαγνήσιο, αλουμίνιο, σίδηρο και σχετικά χαμηλό για μέταλλα όπως ο χαλκός, το ασήμι και ο χρυσός. Ο πίνακας δύο παρουσιάζει την ενέργεια (φθίνουσα σειρά) που απαιτείται σε ορισμένα μέταλλα προκειμένου αυτά να μετατραπούν από

τα οξειδιά τους σε μέταλλα. Η υψηλή ενέργεια που απαιτούν το μαγνήσιο και το αλουμίνιο αντικατοπτρίζουν την μεγάλη προσπάθεια που έγινε για να μετατραπούν σε μέταλλα από τα φυσικά σιδηρομεταλλεύματα.

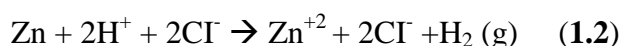
	Metal	Oxide	Energy (MJ kg ⁻¹)
Highest Energy	Li	Li ₂ O	40.94
	Al	Al ₂ O ₃	29.44
	Mg	MgO	23.52
	Ti	TiO ₂	18.66
	Cr	Cr ₂ O ₃	10.24
	Na	Na ₂ O	8.32
	Fe	Fe ₂ O ₃	6.71
	Zn	ZnO	4.93
	K	K ₂ O	4.17
	Ni	NiO	3.65
	Cu	Cu ₂ O	1.18
	Pb	PbO	0.92
	Pt	PtO ₂	0.44
	Ag	Ag ₂ O	0.06
Lowest Energy	Au	Au ₂ O ₃	-0.18

Πίνακας 2: Φθίνουσα σειρά της ενέργειας που απαιτείται για να μετατραπούν τα οξειδία σε μέταλλα.[2]

1.2 Η διάβρωση σαν χημική αντίδραση

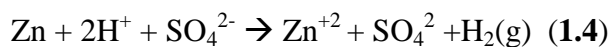
1.2.1 Όξινη χημική διάβρωση

Μία μορφή της χημικής διάβρωσης είναι η όξινη χημική διάβρωση. Πιο συγκεκριμένα ένας τρόπος παρασκευής αερίου υδρογόνου σε εργαστηριακή κλίμακα είναι μέσω της τοποθέτησης ψευδάργυρου σε όξινο διάλυμα όπως είναι το υδροχλωρικό ή το θειικό οξύ (aq). Όταν αυτό ολοκληρωθεί λαμβάνει χώρα μία ταχύτατη χημική αντίδραση όπου ο ψευδάργυρος διαλύεται και εκλύεται αέριο υδρογόνο. Αυτές οι αντιδράσεις παρουσιάζονται παρακάτω :

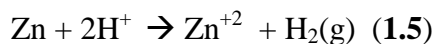


Οι εξισώσεις (1.1) και (1.2) αποτελούν ουσιαστικά μια διαφορετική έκφραση της ίδιας δράσης και αυτό επειδή η εξίσωση 1.2 εκφράζεται με τη μορφή διαλυτών αλάτων. Πρέπει ν'αναφερθεί ότι τα ιόντα χλωρίου δεν συμμετέχουν απευθείας σε αυτή την αντίδραση παρόλο που διαδραματίζουν ένα σημαντικό ρόλο σε πραγματικές

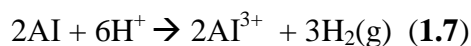
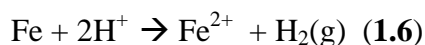
κατάστασεις διάβρωσης. Με παρόμοιο τρόπο αναλύονται και οι αντιδράσεις ψευδαργύρου με διάλυμα θειικού οξέος, δηλαδή :



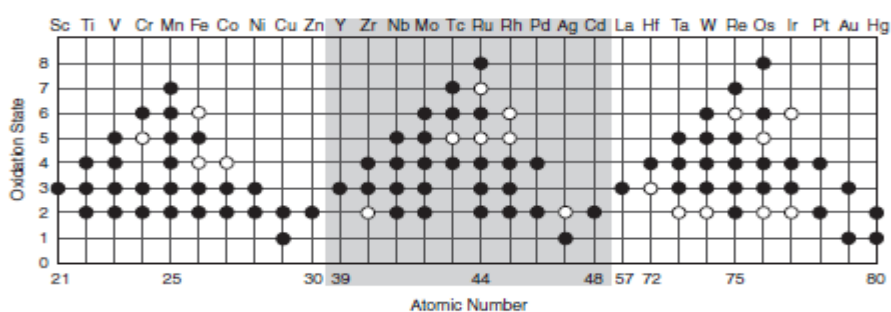
Με το ίδιο ακριβώς σκεπτικό όπως προηγουμένως, τα ιόντα θείου δεν συμμετέχουν άμεσα στην διάβρωση επομένως οι εξισώσεις (1.2) και (1.4) μπορούν να γραφτούν και ως εξής :



Πολλά άλλα μέταλλα επίσης διαβρώνονται από οξέα δίνοντας έτσι σαν προϊόντα διαλυτά άλατα ή και αέριο υδρογόνο, όπως φαίνεται στις παρακάτω εξισώσεις για το σίδηρο και το αλουμίνιο :



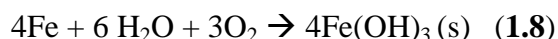
Παρατηρείται ότι ο ψευδάργυρος και ο σίδηρος αντιδρούν με δύο κατιόντα υδρογόνου ενώ το αλουμίνιο με τρία. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τόσο ο ψευδάργυρος όσο και ο σίδηρος, όταν διαβρώνονται, χάνουν δύο ηλεκτρόνια και φέρουν θετικό (+2) φορτίο στην ιοντική τους μορφή. Με λίγα λόγια έχουν αριθμό οξείδωσης +2 ενώ το αλουμίνιο χάνει τρία ηλεκτρόνια όταν απομακρύνεται από μία ανοδική επιφάνεια επομένως εμφανίζεται με θετικό (+3) φορτίο στην ιοντική του μορφή άρα έχει αριθμό οξείδωσης +3. Μερικές οξειδωτικές καταστάσεις σαν τις προαναφερθείσες (πιθανές των διαφόρων μετάλλων) παρουσιάζονται στον πίνακα 3 που ακολουθεί.



Πίνακας 3: Οξειδωτικές καταστάσεις στα μέταλλα μετάπτωσης. Οι μαύροι κύκλοι παρουσιάζουν συνηθισμένες οξειδωτικές καταστάσεις ενώ οι λευκοί τις λιγότερο συνηθισμένες [2].

1.2.2 Η διάβρωση σε ουδέτερα και αλκαλικά διαλύματα

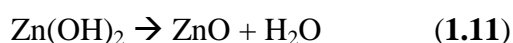
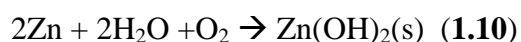
Η διάβρωση των μετάλλων μπορεί να λάβει χώρα σε νερό, σε θαλασσινό νερό, σε διαλύματα αλάτων αλλά και σε αλκαλικά μέσα. Σε όλα τα προαναφερθέντα η διάβρωση λαμβάνει χώρα αν είναι παρόν διαλυμένο οξυγόνο. Τα υδατικά διαλύματα διαλύουν γρήγορα το οξυγόνο από τον αέρα και αυτός ο αέρας είναι ο απαιτούμενος για την διαδικασία της διάβρωσης. Η πιο συνηθισμένη μορφή αυτού του είδους διάβρωσης είναι η σκωρία του σιδήρου όταν αυτός εκτίθεται σε περιβάλλον υγρασίας.



Στην εξίσωση (1.8) ο σίδηρος αντιδρά με το νερό και το οξυγόνο και δίνει ένα αδιάλυτο καφέ-κόκκινο προϊόν το οποίο κατακάθεται σαν ίζημα απο το διάλυμα. Κατά τη διάρκεια της έκθεσης του ιζήματος στην ατμόσφαιρα είναι δυνατή η ξήρανσή του οπότε ακολουθεί ο σχηματισμός του οξειδίου του σιδήρου, όπως φαίνεται στην εξίσωση (1.9).



Παρόμοιες δράσεις λαμβάνουν χώρα όταν ο ψευδάργυρος εκτίθεται στο νερό ή στον ατμοσφαιρικό αέρα με ποσοστό υγρασίας, ακολουθούμενη (η έκθεση στα προαναφερθέντα μέσα) από φυσική ξήρανση :

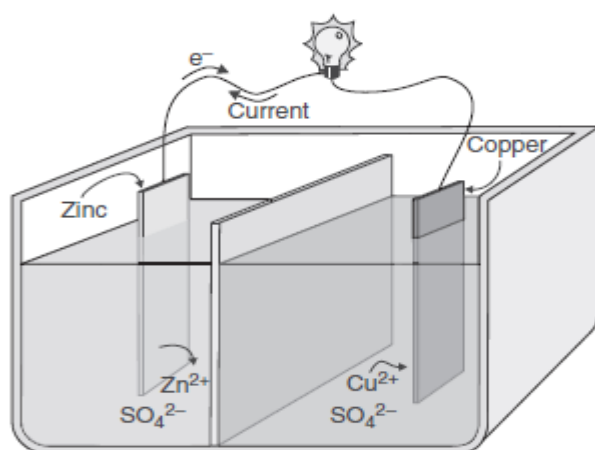
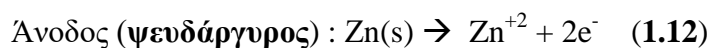


Χαρακτηριστικά παραδείγματα σχηματισμού οξειδίων του ψευδαργύρου στην καθημερινότητα αποτελούν τα λευκά σημάδια σε γαλβανισμένους κάδους, στις υδρορροές και στις μη σωστά χρωμιομένες βρύσες μπάνιου. Πρέπει να σημειωθεί ότι στις αντιδράσεις (1.9) και (1.11) δεν γίνεται καμία μεταφορά ηλεκτρονίων (οξειδοαναγωγική δράση δηλαδή).

1.3 Η διάβρωση εν μέσω ηλεκτροχημικών αντιδράσεων

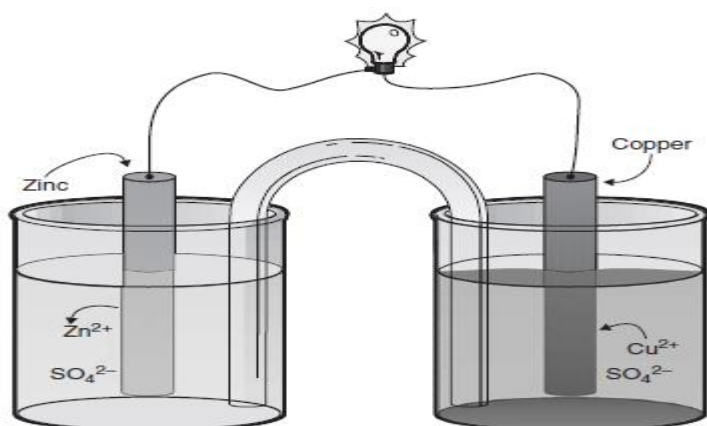
Ηλεκτροχημική αντίδραση καλείται μία χημική αντίδραση η οποία περιλαμβάνει τη μεταφορά ηλεκτρονίων. Περιλαμβάνει αντιδράσεις οξείδωσης αλλά και αναγωγής. Στην ιστορία της Ηλεκτροχημείας έχουν αναφερθεί σημαντικά επιτεύγματα όπως είναι για παράδειγμα η κατασκευή πηγών ενέργειας (μπαταρίες) αρχικά από τον Alessandro Volta. Το σχήμα 1 παριστά τη λειτουργία ενός κελιού Daniell στο οποίο μέταλλα χαλκού και ψευδάργυρου εμβαπτίζονται σε διάλυμα θεικών. Το κελί Daniell ήταν η πρώτη πηγή ενέργειας σε πολλά τεχνολογικά επιτεύγματα κατά τη διάρκεια του δέκατου ένατου αιώνα, όπως για παράδειγμα στο τηλέγραφο. Κατά τη διαδικασία της αντίδρασης ηλεκτρόνια μεταφέρονται από το διαβρόμενο

ψευδάργυρο στο χαλκό μέσω ενός ηλεκτρικά αγώγιμου «μονοπατιού» σαν ένα χρήσιμο αγώγιμο ρεύμα. Ο ψευδάργυρος χάνει πιο εύκολα ηλεκτρόνια σε σχέση με το χαλκό, επομένως όταν τοποθετηθούν σε διαλύματα των αλάτων τους προκαλείται μετακίνηση ηλεκτρονίων από ένα εξωτερικό κελί που οδηγεί από τον ψευδάργυρο στο χαλκό. Οι αντιδράσεις που γίνονται έχουν ως εξής :



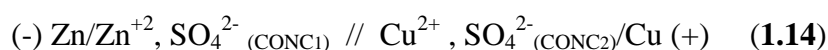
Σχήμα 1: Κελί Daniell [2]

Η διαφορά στην ευαισθησία των δύο μετάλλων να διαβρωθούν μπορεί να προκαλέσει μία κατάσταση η οποία καλείται συχνά σαν γαλβανική διάβρωση (από τον Luigi Galvani που ανακάλυψε το φαινόμενο). Ο σκοπός του διαχωριστή στο σχήμα 1 (η επιφάνεια που βρίσκεται στη μέση δηλαδή του κελιού) είναι να κρατήσει σε επαφή το κάθε μέταλλο με τα δικά του διαλυμένα θειικά, ένα σημείο το οποίο είναι πολύ κρίσιμο για να διατηρήσει την τάση του κελιού Daniell σχετικά σταθερή. Ο ίδιος στόχος μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας μία γέφυρα άλατος όπως φαίνεται στο σχήμα 2. Με τη βοήθεια της γέφυρας άλατος αυτό που ουσιαστικά επιτυγχάνεται είναι να κλείσει το κύκλωμα. Αυτή η κατάσταση είναι συχνά εμφανιζόμενη στα φυσικά κελιά διάβρωσης όπου το περιβάλλον παρέχει τον ηλεκτρολύτη που απαιτείται για να ολοκληρωθεί το εν λόγω κελί. Η αγωγιμότητα ενός υδατικού περιβάλλοντος όπως είναι το έδαφος, το τσιμέντο, ή των φυσικών νερών έχουν αρκετές φορές συσχετισθεί με την ικανότητά τους για διάβρωση.



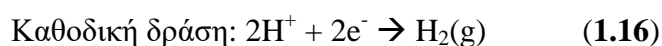
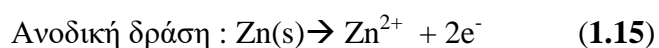
Σχήμα 2: Κελί Daniell με γέφυρα άλατος [2]

Μία σύντομη περιγραφή που αντικαθιστά την λεκτική περιγραφή των ανωτέρω κελιών (και για τα δύο σχήματα) είναι η κατωθι:



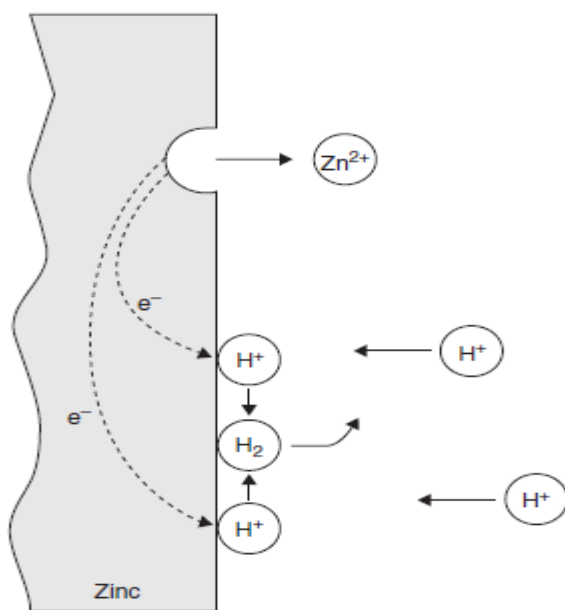
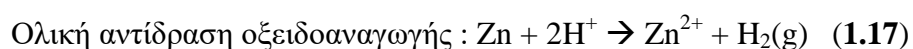
Οι συμβολισμοί *conc1* και *conc2* παριστάνουν τις συγκεντρώσεις του θειικού ψευδαργύρου και του θειικού χαλκού αντίστοιχα οι οποίες μπορεί να διαφέρουν στα δύο τμήματα του κελιού ενώ η ύπαρξη των δύο κάθετων (// δηλαδή) συμβολίζει την παρουσία του διαχωριστή που αναφέρθηκε προηγούμενα. Το ηλεκτρόδιο του ψευδάργυρου χαρακτηρίζεται σαν άνοδος η οποία είναι αρνητική σε περίπτωση της ταυτόχρονης δράσης (οξειδοαναγωγής) και ο χαλκός σαν κάθοδος η οποία είναι θετική.

Το γεγονός ότι η διάβρωση περιλαμβάνει τουλάχιστον μία αντίδραση οξείδωσης και μία αναγωγής δεν είναι πάντα τόσο προφανές όσο είναι στα ηλεκτροχημικά κελιά και στις μπαταρίες. Συχνά οι δύο αντιδράσεις συνδυάζονται σε ένα κομμάτι από μέταλλο όπως φαίνεται στο σχήμα 3. Πιο συγκεκριμένα όταν ένα κομμάτι ψευδάργυρου εμβαπτισθεί σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος υφίσταται διάβρωση. Σε κάποιο χρονικό διάστημα από την έναρξη της διάβρωσης ο ψευδάργυρος μετατρέπεται σε ιόντα αυτού, σύμφωνα με την εξίσωση (1.15). Με αυτή την αντίδραση παράγονται ηλεκτρόνια και διέρχονται από ένα στερεό αγωγίμο μέταλλο σε άλλα σημεία της μεταλλικής επιφάνειας όπου τα κατιόντα υδρογόνου μετατρέπονται σε αέριο υδρογόνο σύμφωνα με την εξίσωση (1.16).



Οι δύο προηγούμενες εξισώσεις παριστάνουν μια ηλεκτροχημική δράση τυπικά για τον ψευδάργυρο η οποία φαίνεται καθαρά στο σχήμα 3. Κατά τη διάρκεια μιας

τέτοιας δράσης ηλεκτρόνια μεταφέρονται ή από μια άλλη οπτική γωνία μια δράση οξείδωσης γίνεται ταυτόχρονα με μια δράση αναγωγής. Η ολική δράση οξειδοαναγωγής παρουσιάζεται στην εξίσωση (1.17)



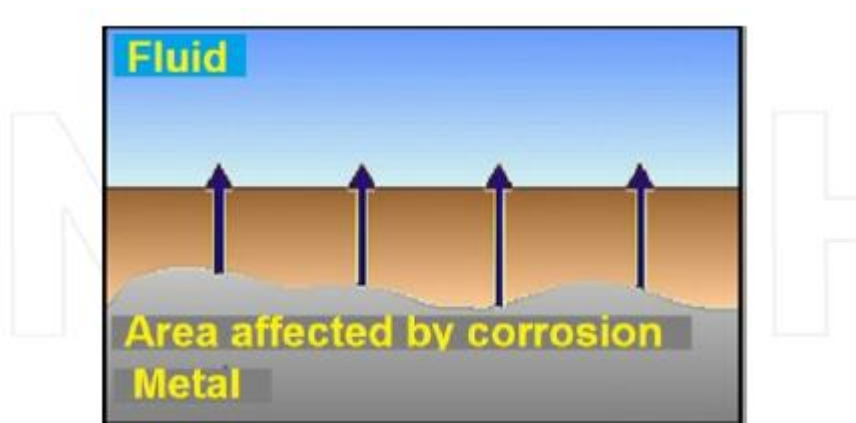
Σχήμα 3 : Ηλεκτροχημικές δράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια διάβρωσης σε ένα κομμάτι ψευδάργυρου σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος χωρίς παρουσία αέρα [2].

Συνοψίζοντας για την ηλεκτροχημική θεώρηση της διάβρωσης πρέπει να λάβει χώρα ο σχηματισμός ιόντων και η απελευθέρωση ηλεκτρονίων σε μια ανοδική επιφάνεια στην οποία συμβαίνει η δράση της οξείδωσης του μετάλλου. Ταυτόχρονα με την δράση της οξείδωσης πρέπει να συμβεί η δράση της αναγωγής ώστε να καταναλωθούν τα ηλεκτρόνια που παράχθηκαν στην δράση της οξείδωσης. Αυτά τα ηλεκτρόνια συνεισφέρουν ώστε να ουδετεροποιήσουν θετικά ιόντα όπως τα υδρογονοκατιόντα ή σχηματίζουν αρνητικά ιόντα. Οι αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα με ίσους ρυθμούς. Παρόλα ταύτα η δράση της οξείδωσης που γίνεται στην άνοδο είναι αυτή που ταυτοποιείται με την διάβρωση και όχι η συνολική οξειδοαναγωγική δράση [2].

1.4 Οι πιο συνηθισμένες μορφές της διάβρωσης

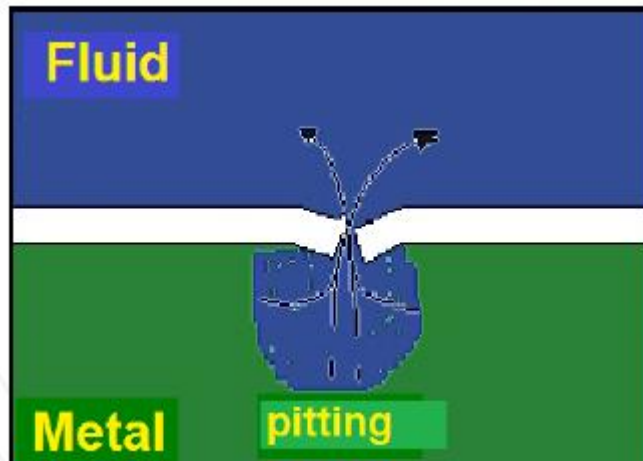
Ανάλογα με το περιβάλλον στο οποίο τα μέταλλα εκτίθενται υπάρχουν πολλές μορφές της διάβρωσης:ομοιόμορφη ή γενική, απότομη-τοπική-βελονισμοί (pitting), μηχανική διάβρωση (erosion), διάβρωση λόγω τάσεων, σπηλαιώση, γαλβανική και διάβρωση παρουσία φυσαλίδων υδρογόνου. Πιο αναλυτικά :

1. Η ομοιόμορφη (*uniform*) ή γενική διάβρωση είναι η πιο συνηθισμένη και χαρακτηρίζεται από το γεγονός ότι η διάβρωση συμβαίνει ομοιόμορφα πάνω στη μεταλλική επιφάνεια και έχει μεγάλο ρυθμό διάβρωσης. Η απώλεια της μεταλλικής επιφάνειας συμβαίνει δια μέσου ανοδικού τμήματος και η εμφάνιση της διάβρωσης είναι σχεδόν ομοιόμορφη αλλά εκδηλώνει τραχύτητα στην επιφάνεια του μετάλλου.



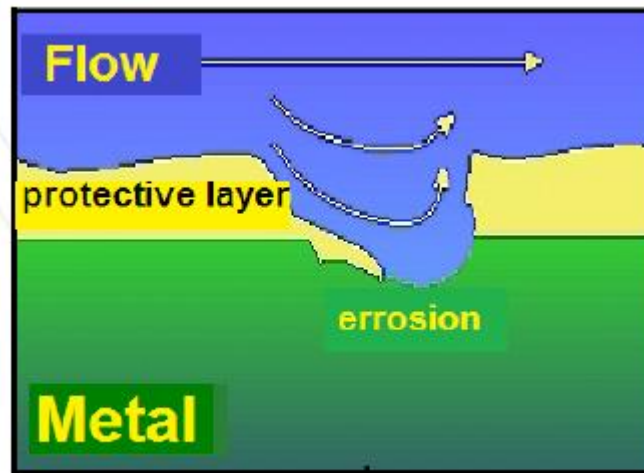
Σχήμα 4: Ομοιόμορφη (*uniform*) διάβρωση [5]

2. Η απότομη-τοπική (*pitting corrosion*), είναι μια διάβρωση που λαμβάνει χώρα σε συγκεκριμένη θέση στο μέταλλο (εξ'ού και το τοπική) όπου ορισμένα σημεία του μετάλλου δεν εμφανίζουν διάβρωση αλλά μικρά τοπικά σημεία του διαβρώνονται γρήγορα. Αυτό συμβαίνει όταν άλατα εξουδετέρωσης εντοπίζονται στη μεταλλική επιφάνεια προκαλώντας βαθιές τρύπες σε αυτή. Αυτές οι τρύπες είναι οι πιο πιθανές και δεκτικές στη διεργασία της διάβρωσης.



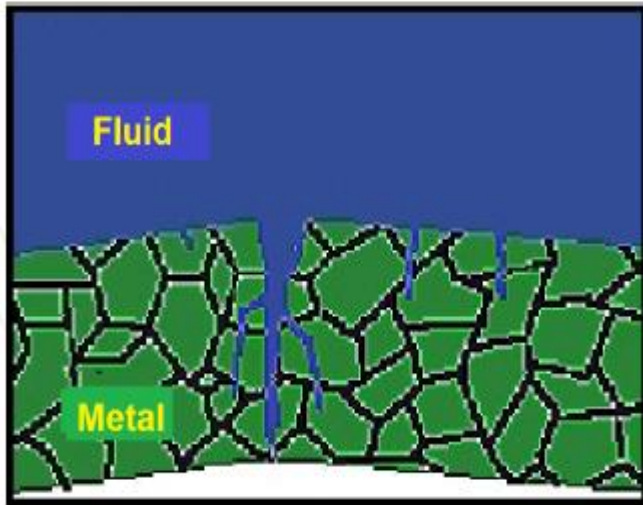
Σχήμα 5: Pitting corrosion [5]

3. *Μηχανική διάβρωση (corrosion by erosion)* : Αυτός ο τύπος διάβρωσης προκαλεί ομοιόμορφη λέπτυνση στη μεταλλική επιφάνεια, η οποία συνδέεται με την έκθεση σε ένα υψηλής ταχύτητας ρευστό, το οποίο προκαλεί στο προϊόν της διάβρωσης ν'απογυμνωθεί από τη μεταλλική επιφάνεια, με αποτέλεσμα ένα γυμνό μέταλλο, το οποίο μπορεί να διαβρωθεί ξανά με επιταχυνόμενη «επίθεση». Αυτός ο τύπος της διάβρωσης επιδεινώνεται όταν ρευστά περιέχουν στερεά σωματίδια σκληρότερα από τη μεταλλική επιφάνεια χτυπούν συνεχόμενα το μέταλλο.



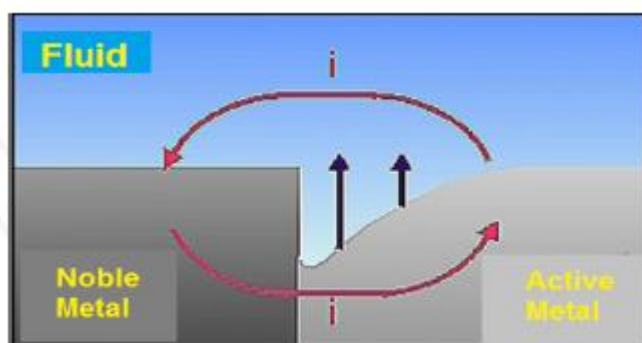
Σχήμα 6: Corrosion by erosion [5]

4. *Διάβρωση λόγω τάσεων (stress corrosion cracking)* : Αυτός ο τύπος της διάβρωσης προκαλεί τη δημιουργία θραύσεων στη μεταλλική επιφάνεια εξαιτίας μηχανικής τάσης και ενός επιθετικού χημικού μέσου.



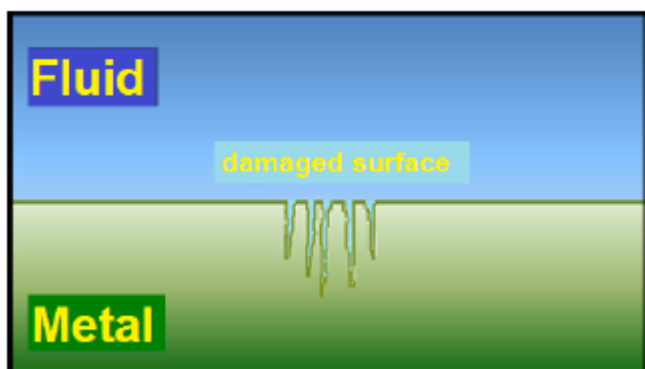
Σχήμα 7: Stress corrosion cracking [5]

5. Γαλβανική ή διμεταλλική διάβρωση συμβαίνει όταν υπάρχει διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόμοιων μετάλλων τα οποία εμβαπτίζονται σε ένα διαβρωτικό διάλυμα. Η διαφορά δυναμικού παράγει μία ροή ηλεκτρονίων μεταξύ των μετάλλων, όπου το λιγότερο ανθεκτικό μέταλλο είναι η άνοδος (**metal active**:δραστικό μέταλλο) και το πιο ανθεκτικό είναι η κάθοδος (**noble metal**:ευγενές μέταλλο). Αυτή η «επίθεση» μπορεί να είναι εξαιρετικά καταστροφική επιταχύνοντας δραματικά το ρυθμό της διάβρωσης στο πιο δραστικό μέταλλο αλλά ο βαθμός της αυστηρότητας της γαλβανικής διάβρωσης δεν εξαρτάται μόνο από τη διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο μετάλλων αλλά εμπλέκεται και η αναλογία των επιφανειών.



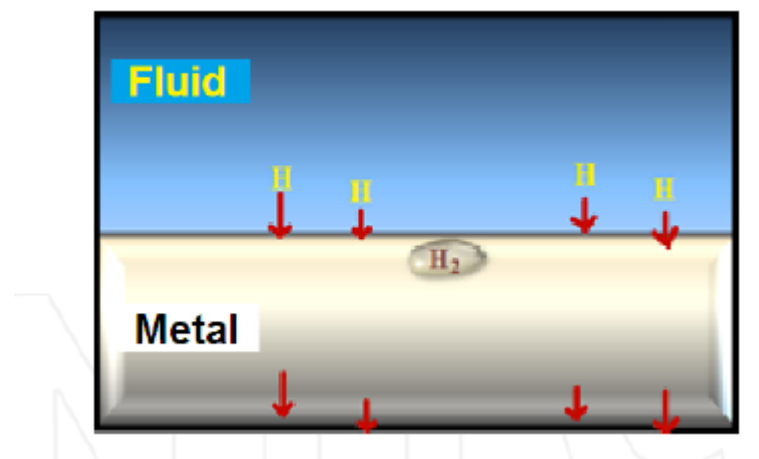
Σχήμα 8: Γαλβανική διάβρωση (galvanic corrosion) [5]

6. Διάβρωση λόγω σπηλαιώσης (*corrosion by cavitation*) είναι μία μορφή διάβρωσης η οποία προκαλείται από τη δημιουργία φυσαλίδων ατμού στο ρευστό δίπλα στη μεταλλική επιφάνεια, προκαλώντας συνεχόμενες τρύπες στη μορφή μικρών αλλά βαθιών ρωγμών.



Σχήμα 9: Διάβρωση λόγω σπηλαίωσης (corrosion by cavitation) [5]

7. Διάβρωση λόγω ευθραστότητας και από τις φυσαλίδες υδρογόνου (*corrosion by hydrogen damage: hydrogen embrittlement and blistering*), σχετίζεται με άτομα υδρογόνου τα οποία παράγονται στη μεταλλική επιφάνεια σε ένα υδατικό μέσο. Μία αντίδραση αναγωγής συμβαίνει όταν ατομικό υδρογόνο διεισδύει στο μέταλλο. Εξαιτίας της αλληλεπίδρασης μεταξύ των ατόμων υδρογόνου και του μετάλλου σχηματίζεται μοριακό υδρογόνο το οποίο παγιδεύεται στο μέταλλο παρέχοντας αρκετή πίεση ώστε να σχηματιστούν φυσαλίδες με αποτέλεσμα να υπάρχουν μικρορωγμές. Αυτού του τύπου η διάβρωση συμβαίνει κυρίως σε βασικά μέσα όπου υπάρχουν συστατικά όπως είναι τα σουλφίδια και τα κυανίδια. Αυτού του τύπου η διάβρωση εμφανίζεται επίσης και σε εργοστάσια με καταλυτικές διεργασίες δύλισης. Σε αυτού του τύπου τη διεργασία διάβρωσης μερικά άτομα υδρογόνου διαχέονται δια μέσου του χάλυβα και διατηρούνται όπου και συνδυάζονται μεταξύ τους δημιουργώντας μια πολύ δυνατή εσωτερική πίεση η οποία ξεπερνάει την αντοχή του χάλυβα σχηματίζοντας φυσαλίδες. Στα πιο πολλά εργοστάσια δύλισης πετρελαίου το αντιδρών μέταλλο είναι σίδηρος το οποίο είναι το κύριο συστατικό του χάλυβα που υπάρχει στις σωληνώσεις και στον εξοπλισμό. Ο ηλεκτρολύτης είναι το νερό και το πιο διαβρωτικό ή οξειδωτικό αντιδραστήριο σχηματίζεται από οξέα, άλατα, βάσεις, οξυγόνο κτλ. Μία από τις πιο κοινές μεθόδους που χρησιμοποιούνται για να ελαττωθεί η διάβρωση στις διεργασίες δύλισης πετρελαίου είναι η εφαρμογή αναστολέων όπως θ' αναφερθεί παρακάτω[5].



Σχήμα 10 : Διάβρωση λόγω ευθραστότητας και από τις φυσαλίδες υδρογόνου (corrosion by hydrogen damage: hydrogen embrittlement and blistering) [5]

1.5 Αναστολείς της διάβρωσης (εισαγωγικά)

Η διάβρωση των υλικών έχει μεγάλο ενδιαφέρον στον κόσμο της τεχνολογίας. Ειδικά στο πεδίο της αναστολής της διάβρωσης οι επιστήμονες αναζητούν συνεχώς τρόπους για να την καταπολεμήσουν. Η προσθήκη αναστολέων διάβρωσης στο διαβρωτικό περιβάλλον έχει εφαρμοστεί και έχει γίνει το επίκεντρο του ενδιαφέροντος εδώ και αιώνες. Η χρήση των αναστολέων διάβρωσης είναι μία από τις πιο πρακτικές μεθόδους για την προστασία διάβρωσης σε όξινα μέσα. Προκειμένου οι αναστολείς να είναι αποτελεσματικοί θα πρέπει να απομακρύνουν-μεταφέρουν το νερό από τη μεταλλική επιφάνεια, να αλληλεπιδρούν με την κάθοδο και την άνοδο ώστε να παρεμποδίζουν την αντίδραση οξειδοαναγωγής και να παρεμποδίζουν την μεταφορά νερού και άλλων διαβρωτικών ειδών στην μεταλλική επιφάνεια.

Οι επιφανειοδραστικοί αναστολείς μπορούν να χωριστούν σε τέσσερις τύπους: (α) ανόργανους, (β) οργανικούς, (γ) επιφανειοδραστικούς και (δ) σε μικτού τύπου (μικτών υλικών δηλαδή) αναστολείς. Οι επιφανειοδραστικές ουσίες αποτελούνται από μία πολική υδρόφιλη ομάδα, την κεφαλή, συνδεδεμένη με μία μη πολική υδρόφοβη ομάδα, την ουρά. Σε ένα υδατικό διάλυμα η ανασταλτική δράση των εν λόγω μορίων μπορεί να οφείλεται στη φυσική (ηλεκτροστατική) προσρόφιση πάνω στη μεταλλική επιφάνεια, εξαρτώμενη πάντα από τη φόρτιση της στερεάς επιφάνειας και από τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας που προκύπτει κατά τη μεταφορά μιας υδρογονανθρακικής αλυσίδας από το νερό στη στερεή επιφάνεια.

Η διάβρωση των υλικών, όπως έχει προαναφερθεί, γίνεται παρουσία οξυγόνου και υγρασίας και περιλαμβάνει δύο αντιδράσεις, την οξείδωση και την αναγωγή. Συνήθως η χρήση των αναστολέων είναι να προστατεύουν τα υλικά από την

επιδείνωση λόγω διάβρωσης. Οι οργανικοί αναστολείς είναι κυρίως όξινοι, χρησιμοποιούμενοι στη βιομηχανία. Έχουν πολλαπλούς δεσμούς στα μόριά τους που περιέχουν κυρίως άζωτο, θείο, άτομα οξυγόνου διαμέσου των οποίων απορροφώνται στη μεταλλική επιφάνεια. Η χρήση αιθυλοξυλιωμένων λιπαρών οξέων (η προσθήκη αιθυλενοξειδίου σε αλκοόλες ή φαινόλες για να μετατραπούν σε επιφανειοδραστικές ουσίες), αιθυλοξυλιωμένων αμινών και προπενοαιθυλοξυλιωμένων διολών έχει καθιερωθεί στην προστασία του χάλυβα και του αλουμινίου σε όξινα διαλύματα. Η επίδραση της θερμοκρασίας στη διαδικασία της αναστολής είναι ζωτικής σημασίας στη βιομηχανία. Ένας αποτελεσματικός αναστολέας της διάβρωσης αναμένεται να λειτουργεί σε ένα ευρύ φάσμα συνθηκών. Η αποτελεσματικότητα εξαρτάται επίσης από παραμέτρους του συστήματος δράσης (pH, θερμοκρασία, διάρκεια και σύνθεση μετάλλου) και από τη δομή του μορίου του αναστολέα [3].

Εξ ορισμού ο αναστολέας διάβρωσης είναι μία χημική ουσία η οποία προστιθέμενη σε μικρή συγκέντρωση σε ένα περιβάλλον μειώνει αποτελεσματικά το ρυθμό διάβρωσης. Η αποτελεσματικότητα ενός αναστολέα μπορεί να εκφραστεί με το βαθμό απόδοσης αυτού, δηλαδή :

$$\text{βαθμός απόδοσης \%} = \frac{100 \cdot (CR_{\text{uninhibited}} - CR_{\text{inhibited}})}{CR_{\text{uninhibited}}} \quad (1.18)$$

Όπου $CR_{\text{uninhibited}}$ = ρυθμός διάβρωσης του συστήματος χωρίς αναστολέα

$CR_{\text{inhibited}}$ = ρυθμός διάβρωσης του συστήματος με αναστολέα

Αυτό που ισχύει γενικά είναι ότι η αποτελεσματικότητα ενός αναστολέα αυξάνει με την αύξηση της συγκέντρωσης αυτού (για παράδειγμα ένας καλός αναστολέας θα δώσει 95% αναστολή για μια συγκέντρωση 0,008% και 90% για μια συγκέντρωση 0,004%). Η συνεργιστική δράση αναστολέων για τη προστασία ενός περιβάλλοντος χώρου είναι συχνό φαινόμενο ειδικά για εμπορικούς σκοπούς. Η τεχνολογική και επιστημονική βιβλιογραφία έχει συνταγές και λίστες από αρκετά χημικά συστατικά τα οποία έχουν ανασταλτικές ιδιότητες. Από αυτές μόνο ορισμένες χρησιμοποιούνται στην πράξη. Αυτό συμβαίνει γιατί οι επιθυμητές ιδιότητες ενός αναστολέα συνήθως εκτείνονται πέρα από την προστασία των μετάλλων. Στη χρήση ενός αναστολέα θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν το κόστος, η τοξικότητα, η διαθεσιμότητα και το πόσο φιλικός ή όχι είναι προς το περιβάλλον.

Ο πίνακας 4 παρουσιάζει μερικούς αναστολείς, οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν με επιτυχία σε τυπικά διαβρωτικά περιβάλλοντα, προκειμένου να προστατεύσουν μεταλλικά στοιχεία βιομηχανικών συστημάτων. Οι εμπορικοί αναστολείς είναι διαθέσιμοι με διάφορα ονόματα τα οποία όμως δεν δίνουν πληροφορίες για τη χημική τους σύσταση. Αρκετές φορές είναι δύσκολο να διακριθούν μεταξύ τους προϊόντα διαφορετικής προέλευσης γιατί μπορεί να περιέχουν το ίδιο αντιδιαβρωτικό αντιδραστήριο. Οι εμπορικοί αναστολείς περιέχουν ένα ή και περισσότερα

ανασταλτικά στοιχεία με κάποια πρόσθετα όπως είναι επιφανειοδραστικές ουσίες, ενισχυτικά των φίλμ, απο-γαλακτωματοποιητές και «απορροφητές» οξυγόνου

System	Inhibitor	Metals	Concentration
Acids			
HCl	Ethylaniline	Fe	0.5%
	MBT*	--	1%
	Pyridine + phenylhydrazine	--	0.5% + 0.5%
	Rosin amine + ethylene oxide	--	0.2%
H ₂ SO ₄	Phenylacridine	--	0.5%
H ₃ PO ₄	NaI	--	200 ppm
Others	Thiourea	--	1%
	Sulfonated castor oil	--	0.5–1.0%
	As ₂ O ₃	--	0.5%
	Na ₂ AsO ₄	--	0.5%
Water			
Potable	Ca(HCO ₃) ₂	Steel, cast iron	10 ppm
	Polyphosphate	Fe, Zn, Cu, Al	5–10 ppm
	Ca(OH) ₂	Fe, Zn, Cu	10 ppm
	Na ₂ SiO ₃	--	10–20 ppm
Cooling	Ca(HCO ₃) ₂	Steel, cast iron	10 ppm
	Na ₂ CrO ₄	Fe, Zn, Cu	0.1%
	NaNO ₂	Fe	0.05%
	NaH ₂ PO ₄	--	1%
	Morpholine	--	0.2%
Boilers	NaH ₂ PO ₄	Fe, Zn, Cu	10 ppm
	Polyphosphate	--	10 ppm
	Morpholine	Fe	Variable
	Hydrazine	--	O ₂ scavenger
	Ammonia	--	Neutralizer
	Octadecylamine	--	Variable
Engine coolants	Na ₂ CrO ₄	Fe, Pb, Cu, Zn	0.1–1%
	NaNO ₂	Fe	0.1–1%
	Borax	--	1%
Glycol/water	Borax + MBT*	All	1% + 0.1%
Oil field brines	Na ₂ SiO ₃	Fe	0.01%
	Quaternaries	--	10–25 ppm
	Imidazoline	--	10–25 ppm
Seawater	Na ₂ SiO ₃	Zn	10 ppm
	NaNO ₂	Fe	0.5%
	Ca(HCO ₃) ₂	All	pH dependent
	NaH ₂ PO ₄ + NaNO ₂	Fe	10 ppm + 0.5%

Πίνακας 4: Παραδείγματα δράσης αναστολέων σε διαβρωτικά περιβάλλοντα [4]

1.5.1 Μια επιπλέον ταξινόμηση των αναστολέων

Όπως έχει προαναφερθεί οι αναστολείς είναι χημικές ουσίες οι οποίες αντιδρούν με μια μεταλλική επιφάνεια ή με το περιβάλλον στην οποία εκτίθεται η μεταλλική επιφάνεια δίνοντας έτσι σε αυτήν ένα συγκεκριμένο επίπεδο προστασίας. Οι αναστολείς απορροφούνται πάνω στις μεταλλικές επιφάνειες προστατεύοντάς τες

μέσω σχηματισμού ενός λεπτού φιλμ πάνω σε αυτές. Οι αναστολές διανέμονται μέσω διαλύματος ή μιας διασποράς ενώ μερικοί από αυτούς εμπεριέχονται σε μία προστατευτική επικάλυψη (coating). Η αναστολή της διάβρωσης επιτυγχάνεται :

- Αυξάνοντας την ανοδική ή καθοδική πόλωση (κλίσεις Tafel)
- Μειώνοντας την κίνηση ή τη διάχυση των ιόντων στη μεταλλική επιφάνεια
- Αυξάνοντας την ηλεκτρική αντίσταση των μεταλλικών επιφανειών

1.5.2 Ανοδικοί αναστολές

Οι ανοδικοί αναστολές προκαλούν μια μεγάλη ανοδική αλλαγή στο διαβρωτικό δυναμικό φέροντας τη μεταλλική επιφάνεια σε ένα φάσμα παθητικοποίησης. Υπάρχουν δύο είδη τετοιων αναστολέων: τα *οξειδωτικά ανιόντα* όπως τα χρωμικά, νιτρικά και νιτρώδη τα οποία παθητικοποιούν τη μεταλλική επιφάνεια απουσία οξυγόνου και τα *μη οξειδωτικά ιόντα* όπως τα φωσφορικά τα βολφραμικά και τα μολυβδικά τα οποία απαιτούν την παρουσία οξυγόνου για να γίνει η παθητικοποίηση του χάλυβα.

Οι ανωτέρω αναστολές είναι οι πιο αποτελεσματικοί και πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι. Οι αναστολές με βάση τα χρωμικά είναι οι λιγότερο ακριβοί και χρησιμοποιούνταν μέχρι πρόσφατα σε μια ποικιλία εφαρμογών (για παράδειγμα σε μονάδες κατάψυξης και σε πύργους ψύξης). Το χρωμικό νάτριο σε συγκεντρώσεις από 0,04 έως 0,1% χρησιμοποιήθηκε γι'αυτές τις εφαρμογές. Σε υψηλές θερμοκρασίες ή σε φρέσκο νερό με συγκέντρωση χλωρικών (ανιόντα χλωρίου) πάνω από 10ppm απαιτούνται υψηλότερες συγκεντρώσεις αναστολέα. Εάν απαιτείται προστίθεται χλωρικό νάτριο για να ρυθμίσει το pH σε ένα εύρος από 7,5 έως 9,5 ενώ αν η συγκέντρωση των χρωμικών «πέσει» κάτω από 0,016% η διάβρωση θα επιταχυνθεί. Γενικά οι αναστολές αυτού του τύπου μπορούν να οδηγήσουν σε βελτισμούς και να επιταχύνουν τη διάβρωση αν οι συγκεντρώσεις τους «πέσουν» κάτω από ένα ελάχιστο όριο γι'αυτό και είναι βασικό να πραγματοποιείται έλεγχος της συγκέντρωσης του αναστολέα.

1.5.3 Καθοδικοί αναστολές

Οι καθοδικοί αναστολές είτε επιβραδύνουν την καθοδική αντίδραση οξείδωσης είτε καθιζάνουν σε καθοδικές επιφάνειες αυξάνοντας την αντίστασή τους. Επιπρόσθετα περιορίζουν τη διάχυση αναγωγικών ουσιών σε αυτές ενώ παρέχουν αναστολή με τρεις διαφορετικούς μηχανισμούς:

- Δηλητηριάζοντας την κάθοδο (cathodic poisons)
- Σαν καθοδικά ιζήματα
- Σαν απορροφητές οξυγόνου

Μερικοί καθοδικοί αναστολείς όπως είναι το αρσενικό και το αντιμόνιο δουλεύουν κάνοντας τον ανασυνδυασμό και την αποφόρτιση του υδρογόνου πιο δύσκολη. Άλλοι καθοδικοί αναστολείς όπως είναι τα ιόντα ασβεστίου και μαγνησίου καθιζάνουν σαν οξειδία για να σχηματίσουν μια προστατευτική επιφάνεια πάνω στα μέταλλα. Οι «απορροφητές» οξυγόνου βοηθούν στην αναστολή μέσω της προστασίας της απώλειας πόλωσης της καθόδου που προκαλείται από το οξυγόνο. Ο πιο συνηθισμένος «απορροφητής» οξυγόνου είναι το θειικό νάτριο.

1.5.4 Οργανικοί αναστολείς

Με την παρουσία οργανικών αναστολέων παρατηρούνται τόσο ανοδικά όσο και καθοδικά φαινόμενα αλλά σαν γενικός κανόνας οι οργανικοί αναστολείς επηρεάζουν ολόκληρη την διαβρούμενη επιφάνεια όταν βρίσκονται σε επαρκή ποσότητα. Οι οργανικοί αναστολείς, συχνά αποκαλούμενοι και σαν film-forming (σχηματίζουν φιλμ δηλαδή), προστατεύουν το μέταλλο σχηματίζοντας ένα υδρόφοβο φιλμ πάνω στη μεταλλική επιφάνεια. Η αποτελεσματικότητά τους εξαρτάται από τη χημική τους σύνθεση, τη μοριακή δομή τους και τη συγγένειά τους με τη μεταλλική επιφάνεια. Επειδή ο σχηματισμός του φιλμ είναι μια διεργασία προσρόφησης ουσιαστικά, η θερμοκρασία αλλά και η πίεση του συστήματος είναι καθοριστικοί παράγοντες.

Οι οργανικοί αναστολείς απορροφούνται σύμφωνα με την ιοντική φόρτιση του αναστολέα αλλά και της επιφάνειας. Κατιοντικοί αναστολείς όπως είναι οι αμίνες ή ανιοντικοί αναστολείς όπως είναι τα σουλφονικά απορροφούνται πιο άμεσα ανεξάρτητα από το αν το μέταλλο είναι φορτισμένο θετικά ή αρνητικά. Η ισχύς του δεσμού απορρόφησης είναι ο κυρίαρχος παράγοντας για διαλυτούς οργανικούς αναστολείς. Μέσω του σχηματισμού ενός προστατευτικού φιλμ στη μεταλλική επιφάνεια παρέχεται ένας φραγμός στη διάλυση του μετάλλου στον εκάστοτε ηλεκτρολύτη, καθιστώντας έτσι ιδιαίτερα κρίσιμη τη συγκέντρωση του αναστολέα στο μέσο. Για κάθε συγκεκριμένο μέσο υπάρχει δεδομένη άριστη συγκέντρωση αναστολέα. Για παράδειγμα για συγκέντρωση 0,05% σε βενζοϊκό νάτριο ή 0,2 σε κινναμικό νάτριο είναι αποτελεσματικά σε νερό με pH=7,5 περιέχοντας είτε 17ppm χλωριούχου νατρίου ή 0,5% w/w αιθυλικής οκτανόλης. Η διάβρωση που οφείλεται στην αιθυλενογλυκόλη, στα νερά συστημάτων ψύξης, μπορεί να ελεγχθεί με τη χρήση αιθανολαμίνης σαν αναστολέα.

1.5.5 Αναστολείς καθίζησης

Οι αναστολείς της καθίζησης σχηματίζουν φιλμ τα οποία έχουν μια γενική δράση πάνω στην μεταλλική επιφάνεια, παρεμποδίζοντας τις δράσεις στην άνοδο και στην κάθοδο μέσω ενός προστατευτικού φιλμ. Το σκληρό νερό το οποίο έχει μεγάλη ποσότητα ασβεστίου και μαγνησίου είναι λιγότερο διαβρωτικό από το λιγότερο

σκληρό γιατί η τάση των αλάτων στο σκληρό νερό να καθιζάνουν στην επιφάνεια του μετάλλου και να σχηματίζουν προστατευτικό φιλμ είναι μεγαλύτερη.

Οι πιο συνηθισμένοι αναστολείς αυτής της κατηγορίας είναι τα πυριτικά και τα φωσφορικά άλατα. Τα πυριτικά άλατα του νατρίου για παράδειγμα χρησιμοποιούνται σε συσκευές ελάττωσης σκληρότητας του νερού στα σπίτια για την αποφυγή δημιουργίας σκωρίας. Σε αεριζόμενα συστήματα ζεστού νερού, τα πυριτικά άλατα του νατρίου προστατεύουν το χάλυβα, το χαλκό και τον ορείχαλκο. Παρόλα ταύτα η προστασία δεν είναι πάντα αξιόπιστη και εξαρτάται σημαντικά από το pH και από το δείκτη κορεσμού ο οποίος είναι συνάρτηση της σύστασης του νερού και της θερμοκρασίας. Τα φωσφορικά άλατα επίσης απαιτούν οξυγόνο για αποτελεσματική αναστολή. Τα φωσφορικά και τα πυριτικά δεν έχουν μεγάλο βαθμό προστασίας σε σχέση με τα χρωμικά και τα νιτρικά, όμως είναι πολύ χρήσιμα σε περιπτώσεις όπου απαιτούνται μη τοξικά πρόσθετα.

1.5.6 Πτητικοί αναστολείς της διάβρωσης

Οι πτητικοί αναστολείς της διάβρωσης (VCIs) καλούνται επίσης και αμιζόντες αναστολείς (VPIs) και είναι συστατικά τα οποία μεταφέρονται σε ένα κοντινό περιβάλλον στο σημείο της διάβρωσης μέσω εξάτμισης από μία πηγή. Μέσα σε μπόιλερ βασικά πτητικά συστατικά όπως μορφολίνη ή υδραζίνη μεταφέρονται με ατμό για να παρεμποδίσουν τη διάβρωση σε σωλήνες συμπύκνωσης με εξουδετέρωση όξινου διοξειδίου του άνθρακα ή με αλλαγή του επιφανειακού pH σε λιγότερο όξινες και διαβρωτικές τιμές.

Σε κλειστούς χώρους δράσης ατμών όπως είναι για παράδειγμα τα κοντέινερ πλοίων πτητικά στερεά όπως είναι άλατα της δικυκλοεξυλαμίνης, κυκλοεξυλαμίνη και εξαμέθυλενο-αμίνη χρησιμοποιούνται. Στην επαφή με τη μεταλλική επιφάνεια οι ατμοί αυτών των αλάτων συμπυκνώνονται και υδρολύονται από την υγρασία ώστε ν'απελευθερωθούν τα προστατευτικά ιόντα. Το επιθυμητό για ένα VCI είναι να παρέχει αναστολή άμεσα και για μεγάλη χρονική διάρκεια. Μία γρήγορη δράση απαιτεί μεγάλη πτητικότητα ενώ μια δράση με διάρκεια απαιτεί μικρή πτητικότητα.

1.6 Μηχανισμός της διάβρωσης

Η πλειοψηφία των εφαρμογών αναστολής για υδατικά ή μερικώς υδατικά συστήματα λαμβάνονται υπόψιν με τέσσερις διαφορετικούς τύπους περιβάλλοντος:

- Υδατικά διαλύματα οξέων χρησιμοποιούνται σε διεργασίες καθαρισμού μετάλλων όπως η επάλειψη για την απομάκρυνση της σκουριάς κατά τη διάρκεια της παραγωγής και κατασκευής μετάλλων ή κατά διάρκεια καθαρισμού των μεταλλικών επιφανειών
- Φυσικά νερά και βιομηχανικά νερά ψύξης σε ένα περίπου ουδέτερο εύρος pH

- Η πρωταρχική και δευτερεύουσα παραγωγή του λαδιού και άλλων σχετικών διεργασιών διύλισης και μεταφορών
- Ατμοσφαιρική ή αέρια διάβρωση σε περιορισμένα περιβάλλοντα κατά τη διάρκεια της μεταφοράς, αποθήκευσης ή οποιασδήποτε άλλης λειτουργίας

1.6.1 Αναστολείς για όξινα διαλύματα

Η διάβρωση των μετάλλων σε όξινα διαλύματα μπορεί να ανασταλεί με ένα πλήθος ουσιών όπως είναι τα ιόντα αλογόνων, μονοξειδίου του άνθρακα και πολλά οργανικά συστατικά ειδικά αυτά που περιέχουν στοιχεία των ομάδων V και VI του περιοδικού πίνακα (πχ άζωτο, φώσφορο, αρσενικό, οξυγόνο, θείο και σελήνιο). Τα οργανικά συστατικά τα οποία περιέχουν πολλαπλούς δεσμούς ειδικά αυτά με τριπλούς δεσμούς είναι αποτελεσματικοί αναστολείς. Το βασικό στάδιο στη δράση των αναστολέων σε όξινα διαλύματα είναι γενικά αποδεκτό ότι είναι η απορρόφηση πάνω στη μεταλλική επιφάνεια η οποία είναι συνήθως απουσία οξειδίων. Οι απορροφημένοι αναστολείς στη συνέχεια δρουν καθυστερώντας τις ανοδικές ή καθοδικές ηλεκτροχημικές διεργασίες της διάβρωσης.

Οι αναστολείς της διάβρωσης σε όξινα διαλύματα αλληλεπιδρούν με μέταλλα και επηρεάζουν την αντίδραση της διάβρωσης με ποικίλους τρόπους ενώ σε αρκετές περιπτώσεις οι τρόποι αυτοί μπορεί να γίνονται ταυτόχρονα. Αρκετές φορές δεν είναι δυνατόν να γίνει αντιστοιχία ενός μηχανισμού δράσης σε ένα αναστολέα γιατί ο μηχανισμός αυτός ενδέχεται να υποστεί αλλαγές ανάλογα με τις πειραματικές συνθήκες. Επομένως ο κυρίαρχος μηχανισμός δράσης ενός αναστολέα μπορεί να ποικίλλει ανάλογα με ορισμένους παράγοντες όπως είναι η συγκέντρωσή του, το pH του οξέος, η φύση του ανιόντος του οξέος, η παρουσία άλλων ειδών στο διάλυμα, η έκταση της αντίδρασης προς σχηματισμό δευτερευόντων αναστολέων και η φύση του μετάλλου. Ο μηχανισμός της δράσης των αναστολέων με τις ίδιες λειτουργικές ομάδες μπορεί να ποικίλει ανάλογα με την επιρροή της μοριακής δομής πάνω στην πυκνότητα των ηλεκτρονίων των λειτουργικών ομάδων και το μέγεθος της αναλογίας των υδρογονανθράκων του μορίου.

Η αποτελεσματικότητα της αναστολής είναι ανάλογη με το κλάσμα της επιφάνειας θ , η οποία είναι καλυμμένη με τον απορροφημένο αναστολέα. Όμως σε χαμηλή επιφανειακή κάλυψη ($\theta < 0,1$) η αποτελεσματικότητα του απορροφημένου αναστολέα στην καθυστέρηση της αντίδρασης της διάβρωσης μπορεί να είναι μεγαλύτερη απ'ότι σε μια μεγάλη επιφανειακή κάλυψη. Σε άλλες περιπτώσεις η απορρόφηση των αναστολέων όπως είναι η θειοουρία και στις αμίνες από διαλύματα μπορεί να διεγείρουν την διάβρωση.

Η γνώση πάνω στην απορρόφηση του αναστολέα η οποία προέρχεται από άμεσες μετρήσεις και από μετρήσεις πάνω στον βαθμό της αναστολής, θεωρείται συνδυαστικά σαν γενική γνώση πάνω στην απορρόφηση από το διάλυμα και δείχνει ότι η απορρόφηση του αναστολέα πάνω στο μέταλλο καθορίζεται από τους κάτωθι παράγοντες,

- **Επιφανειακή φόρτιση του μετάλλου.** Η απορρόφηση μπορεί να οφείλεται σε ηλεκτροστατικές ελκτικές δυνάμεις μεταξύ ιόντων ή διπόλων στις προσροφούμενες ουσίες και στην ηλεκτροστατική φόρτιση στη διεπιφάνεια μεταξύ μετάλλου και μετάλλου-διαλύματος. Στο διάλυμα η φόρτιση πάνω στο μέταλλο μπορεί να εκφραστεί από το δυναμικό του σε σχέση με το δυναμικό μηδενικής φόρτισης. Αυτό το δυναμικό συνήθως αναφέρεται σαν **φ-δυναμικό** (φ-potential) και είναι πιο σημαντικό σε σχέση με το δυναμικό της κλίμακας υδρογόνου (pH). Πραγματικά οι ενδείξεις των δύο αυτών δυναμικών μπορεί να είναι διαφορετικές. Καθώς το φ-δυναμικό μιας μεταλλικής επιφάνειας γίνεται πιο θετικό η απορρόφηση ανιόντων ευνοείται και καθώς το φ-δυναμικό γίνεται πιο αρνητικό, η προσρόφηση κατιόντων ευνοείται.
- **Λειτουργικές ομάδες και δομή του αναστολέα.** Οι αναστολές μπορούν να κάνουν δεσμούς με τις μεταλλικές επιφάνειες μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίων στο μέταλλο ώστε να δημιουργηθεί ένα είδος «συνδέσμου» των δύο. Αυτή η διεργασία ευνοείται με την παρουσία στο μέταλλο κενών ηλεκτρονιακών τροχιακών χαμηλής ενέργειας το οποίο συμβαίνει κυρίως στα μέταλλα μετάπτωσης. Η μεταφορά ηλεκτρονίων από τα προσροφημένα είδη ευνοείται από σχετικά χαλαρά δεσμευμένα ηλεκτρόνια τα οποία εμφανίζονται κυρίως στα ανιόντα και σε ουδέτερα οργανικά μόρια τα οποία περιέχουν μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων ή π ηλεκτρονιακές καταστάσεις οι οποίες σε αυτήν την περίπτωση εμφανίζονται κυρίως σε τριπλούς δεσμούς και σε αρωματικούς δακτυλίους. Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα στις λειτουργικές ομάδες αυξάνεται καθώς η αποτελεσματικότητα της αναστολής αυξάνεται σε μια σειρά σχετικών ουσιών. Αυτό είναι σύμφωνο με την αυξανόμενη ισχύ πρόσδεσης εξαιτίας της ευκολότερης μεταφοράς ηλεκτρονίων και επομένως καλύτερη απορρόφηση.
- **Αλληλεπίδραση του αναστολέα με τα μόρια του νερού.** Η απορρόφηση των μορίων του αναστολέα είναι συνήθως μια αντίδραση αντικατάστασης η οποία έχει να κάνει με την απομάκρυνση των απορροφημένων μορίων νερού από την επιφάνεια. Κατά τη διάρκεια της απορρόφησης ενός μορίου η αλλαγή στην ενέργεια αλληλεπίδρασης με τα μόρια του νερού, στη μετάβαση από τη διαλυμένη στην απορροφημένη κατάσταση αποτελεί ένα σημαντικό μέρος της αλλαγής της ελεύθερης ενέργειας της απορρόφησης. Αυτό έχει αποδειχτεί ότι αυξάνεται με την ενέργεια ενυδάτωσης των απορροφημένων ουσιών, η οποία με τη σειρά της αυξάνεται με την αύξηση της υδρογονανθρακικής αναλογίας στο μόριο. Επομένως μεγάλη αναλογία οδηγεί σε μειωμένη ενυδάτωση και αυξημένη προσρόφηση. Αυτό σχετίζεται με τον αυξημένο βαθμό αναστολής ο οποίος παρατηρείται σε σταθερές συγκροτηώσεις αναστολέα με αυξανόμενο μοριακό βάρος σε μια σειρά σχετικών συστατικών.

- **Αλληλεπίδραση των προσροφημένων συστατικών του αναστολέα.** Οι πλευρικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των απορροφημένων ειδών μπορεί να γίνουν σημαντικές καθώς η κάλυψη της επιφάνειας και επομένως η εγγύτητα των προσροφημένων ειδών αυξάνεται. Αυτές οι πλευρικές αλληλεπιδράσεις μπορεί να είναι είτε ελκτικές είτε απωστικές. Οι ελκτικές αλληλεπιδράσεις λαμβάνουν χώρα μεταξύ μορίων που περιέχουν μεγάλα υδρογονανθρακικά συστατικά (πχ n-αλκυλ αλυσίδες). Καθώς το μήκος της αλυσίδας αυξάνεται οι αυξανόμενες ελκτικές δυνάμεις Van der Waals μεταξύ γειτονικών μορίων οδηγούν σε μεγαλύτερη προσρόφηση σε μεγάλη επιφάνεια. Οι απωστικές δυνάμεις εμφανίζονται μεταξύ ιόντων ή μορίων που περιέχουν δίπολα και οδηγούν σε ισχνότερη προσρόφηση σε μεγάλη επιφάνεια.

Στην περίπτωση των ιόντων οι απωστικές αλληλεπιδράσεις μπορούν να μετατραπούν σε ελκτικές εαν ένα ιόν αντίθετου φορτίου προσροφάται ταυτόχρονα. Σε ένα διάλυμα το οποίο περιέχει ανιόντα και κατιόντα του αναστολέα η προσρόφηση και των δύο ιόντων μπορεί να ενισχυθεί και με αυτό τον τρόπο η αποτελεσματικότητα της αναστολής αυξάνεται σε σχέση με διαλύματα που περιέχουν ένα είδος ιόντων (κατιόν ή ανιόν).

- **Αντίδραση των προσροφημένων αναστολέων.** Σε ορισμένες περιπτώσεις οι προσροφημένοι αναστολείς της διάβρωσης ενδέχεται ν'αντιδράσουν με ηλεκτροχημική αναγωγή σχηματίζοντας ένα προϊόν το οποίο μπορεί να είναι επίσης αναστολέας. Η αναστολή που οφείλεται στην προσθήκη της αρχικής ουσίας καλείται *πρωταρχική αναστολή* ενώ η αναστολή που οφείλεται στο προϊόν της αντίδρασης καλείται *δευτερεύουσα αναστολή*. Σε τέτοιες περιπτώσεις η αποτελεσματικότητα της αναστολής μπορεί ν'αυξηθεί ή και να μειωθεί με την πάροδο του χρόνου ανάλογα αν η δευτερεύουσα αναστολή είναι πιο αποτελεσματική σε σχέση με την αρχική. Τα οξειδία του θείου για παράδειγμα ανάγονται σε σουλφίδια τα οποία είναι πιο αποτελεσματικοί αναστολείς.
- **Επίδραση των αναστολέων στις διεργασίες διάβρωσης.** Σε όξινα διαλύματα η ανοδική δράση της διάβρωσης είναι το πέρασμα των μεταλλικών ιόντων από την ελεύθερη οξειδίων μεταλλική επιφάνεια στο διάλυμα ενώ η βασική καθοδική διεργασία είναι η παραγωγή αερίου υδρογόνου από ιόντα υδρογόνου (μέσω αποφόρτισης αυτών). Σε κορεσμένα από αέρα όξινα διαλύματα πραγματοποιείται η καθοδική αναγωγή διαλυμένου οξυγόνου αλλά για το μέταλλο ο ρυθμός δεν γίνεται σημαντικός συγκρινόμενος με το ρυθμό αποφόρτισης των ιόντων υδρογόνου μέχρι το pH να ξεπεράσει την τιμή τρία (3). Ένας αναστολέας μπορεί να μειώσει το ρυθμό της ανοδικής, καθοδικής ή και των δύο δράσεων. Η αλλαγή στο δυναμικό διάβρωσης με την προσθήκη ενός αναστολέα είναι συχνά μια χρήσιμη ένδειξη με την οποία καθυστερείται η διάβρωση. Η μετατόπιση του δυναμικού διάβρωσης προς θετικότερες τιμές δείχνει κυρίως αναστολή στην ανοδική δράση ενώ η

μετατόπιση σε αρνητικότερες τιμές δείχνει αναστολή στην καθοδική δράση. Μία μικρή αλλαγή στο δυναμικό διάβρωσης δείχνει πως τόσο η ανοδική όσο και η καθοδική δράση αναστέλλονται.

- **Σχηματισμός ενός φράγματος διάχυσης.** Ο προσροφημένος αναστολέας μπορεί να σχηματίσει ένα επιφανειακό φιλμ το οποίο συμπεριφέρεται σαν ένα φυσικό φράγμα το οποίο περιορίζει τη διάχυση των ιόντων ή μορίων από και προς τη μεταλλική επιφάνεια και έτσι καθυστερεί το ρυθμό της διάβρωσης. Αυτό το φαινόμενο συμβαίνει κυρίως όταν οι ουσίες αναστολής είναι μεγάλα μόρια (για παράδειγμα πρωτεΐνες, ζελατίνη ή άγαρ άγαρ, πολυσακχαρίτες, δεξτρίνη ή συστατικά που περιέχουν μεγάλες υδρογονανθρακικές αλυσίδες). Τα επιφανειακά φιλμ αυτών των τύπων αναστολέων αυξάνουν την αντίσταση πόλωσης επηρεάζοντας τόσο τις ανοδικές όσο και τις καθοδικές αντιδράσεις.
- **«Μπλοκάρισμα» των θέσεων αντίδρασης.** Ένα απλό μπλοκάρισμα των θέσεων αντίδρασης περιορίζει τον αριθμό των μεταλλικών ατόμων στα οποία οι δράσεις οξείδωσης και αναγωγής μπορεί να συμβούν. Οι μηχανισμοί των δράσεων δεν επηρεάζονται όπως επίσης και οι κλίσεις του γραφήματος Tafel. Πρέπει να παρατηρηθεί ότι οι ανοδικές και καθοδικές διεργασίες μπορούν να ανασταλούν σε διαφορετική έκταση. Η ανοδική δράση διάλυσης των μεταλλικών ιόντων θεωρείται ότι γίνεται σταδιακά ή σε αναδυόμενα τμήματα του μετάλλου όπου τα μεταλλικά άτομα συγκρατούνται πιο χαλαρά στα γειτονικά τους άτομα σε σχέση με μια επίπεδη μεταλλική επιφάνεια. Αυτές οι αναδυόμενες επιφάνειες καταλαμβάνουν μικρό ποσοστό της συνολικής μεταλλικής επιφάνειας. Η καθοδική δράση της δημιουργίας υδρογόνου θεωρείται ότι συμβαίνει σε επίπεδα κρυσταλλικά τμήματα τα οποία αποτελούν τη μεγαλύτερη αναλογία της μεταλλικής επιφάνειας. Η απορρόφηση των αναστολέων σε μικρή επιφανειακή κάλυψη τείνει να γίνεται σε ανοδικές θέσεις καθυστερώντας την ανοδική δράση. Σε υψηλότερα ποσοστά κάλυψης η προσρόφηση συμβαίνει τόσο στις ανοδικές όσο και στις καθοδικές θέσεις και έτσι αναστέλλονται και οι δύο δράσεις.
- **Η αλλαγή της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας.** Η προσρόφηση ιόντων ή ειδών τα οποία μπορούν να σχηματίσουν ιόντα σε μεταλλικές επιφάνειες αλλάζει την ηλεκτρική διπλοστοιβάδα στη διεπιφάνεια μετάλλου-διαλύματος και αυτό με τη σειρά του επηρεάζει το ρυθμό ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Η προσρόφηση κατιόντων όπως είναι τα τεταρτοταγή αμμωνιακά ιόντα και οι πρωτιομιένες αμίνες κάνουν το δυναμικό διάβρωσης πιο θετικό. Αυτή η μετατόπιση του δυναμικού προς τα θετικά καθυστερεί την αποφόρτιση των θετικά φορτισμένων ιόντων υδρογόνου. Αντίστροφα η προσρόφηση ανιόντων κάνει το δυναμικό πιο αρνητικό στη μεταλλική πλευρά της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας και αυτό επιταχύνει το ρυθμό αποφόρτισης των ιόντων

υδρογόνου. Αυτό το φαινόμενο έχει παρατηρηθεί για τα σουλφοσαλικυλικά και βενζοϊκά ιόντα.

- **Μέτρηση της αποτελεσματικότητας ενός όξινου αναστολέα.** Το ακόλουθο παράδειγμα παρουσιάζει πώς η αποτελεσματικότητα στη διάβρωση ενός αναστολέα μπορεί να εκτιμηθεί από ένα απλό τεστ διάβρωσης. Η αποτελεσματικότητα στην αναστολή της διάβρωσης της trans κινναμαλδεΰδης (TCA) εκτιμάται με μια ηλεκτροχημική τεχνική η οποία καλείται γραμμική αντίσταση πόλωσης (LPR ή linear polarization resistance). Η TCA χρησιμοποιείται επίσης για να μειώσει τη διάβρωση του χάλυβα κατά την προσβολή από αλάτι ή για προστασία από την οξίνιση στον όσον αφορά το πετρέλαιο. Πρίν από αρκετά χρόνια (50 περίπου) ο Hugel δοκίμασε μία ποικιλία αναστολέων στη διάβρωση του χάλυβα σε διάλυμα υδροχλωρίου 6M στους 60°C και βρήκε ότι οι αλκυλικές και αρωματικές αλδεΰδες ήταν πολύ αποτελεσματικές. Η κινναμαλδεΰδη ήταν η πιο αποτελεσματική δίνοντας σχεδόν 99% προστασία. Η LPR αντίσταση στην πόλωση τυπικά υπολογίζεται από την κλίση στην καμπύλη πόλωσης, δηλαδή, $R_p = \Delta E / \Delta I_{app}$ (1.19)

Όπου ΔE : Η μεταβολή στην τάση για ένα εφαρμοσμένο ρεύμα ΔI_{app} . Το R_p από μόνο του μπορεί να μετατραπεί σε ρεύμα διάβρωσης (I_{corr}) χρησιμοποιώντας την προσέγγιση Stern Geary, δηλαδή

$$I_{corr} = \frac{\beta_a * \beta_c}{2,3 * (\beta_a + \beta_c) * R_p} \quad (1.20)$$

Όπου β_a και β_c είναι οι ανοδικές και καθοδικές κλίσεις Tafel. Η αποτελεσματικότητα στη διάβρωση του αναστολέα υπολογίζεται από τη σχέση :

$$n\% = \frac{R_p - R_{po}}{R_{po}} * 100 \quad (1.21)$$

Όπου R_{po} και R_p η αντίσταση στο τυφλό διάλυμα χωρίς και με αναστολέα αντίστοιχα.

1.6.2 Οι αναστολείς σε σχεδόν ουδέτερα διαλύματα

Η διάβρωση των μετάλλων σε ουδέτερα διαλύματα διαφέρει σε σχέση με τα όξινα σε δύο βασικά σημεία. Σε κορεσμένα και ουδέτερα διαλύματα η κύρια καθοδική αντίδραση είναι η αναγωγή του διαλυμένου οξυγόνου ενώ στα όξινα διαλύματα είναι η δημιουργία αερίου υδρογόνου. Η διάβρωση μεταλλικών επιφανειών σε όξινα διαλύματα είναι ελεύθερη οξειδίων ενώ σε ουδέτερα διαλύματα οι μεταλλικές επιφάνειες καλύπτονται με φιλμ οξειδίων, υδροξειδίων ή αλάτων χάρη στη μειωμένη διαλυτότητα αυτών των ουσιών. Εξαιτίας αυτών των διαφορών οι ουσίες οι οποίες

αναστέλλουν τη διάβρωση σε όξινα διαλύματα μέσω προσρόφησης στις ελεύθερες οξειδίων μεταλλικές επιφάνειες γενικά δεν αναστέλλουν τη διάβρωση σε ουδέτερα διαλύματα.

Οι τυπικοί αναστολείς για ουδέτερα διαλύματα είναι ανιόντα ασθενών οξέων, όπως είναι τα χρωμικά, νιτρικά, βενζοϊκά, βορικά, φωσφορικά και τα πυριτικά. Παθητικοποιώντας τις μεταλλικές επιφάνειες με τα φιλμ οξειδίων συχνά προσφέρεται υψηλή αντίσταση στη διάχυση των μεταλλικών ιόντων και έτσι η ανοδική αντίδραση διάλυσης του μετάλλου αναστέλλεται. Αυτά τα ανιόντα συχνά καλούνται σαν ανοδικοί αναστολείς και χρησιμοποιούνται περισσότερο από τους καθοδικούς αναστολείς για να προστατεύσουν τη διάβρωση του σιδήρου, του ψευδάργυρου, του αλουμινίου, του χαλκού και των κραμάτων τους σε σχεδόν ουδέτερα διαλύματα. Η δράση των ανιόντων στα ουδέτερα διαλύματα περιλαμβάνει τις κάτωθι λειτουργίες :

1. Μείωση του ρυθμού διάλυσης της παθητικοποιημένης επιφάνειας του φιλμ οξειδίου.
2. Επιδιόρθωση του φιλμ οξειδίου μέσω της ανάδημιουργίας των οξειδίων.
3. Επιδιόρθωση του φιλμ οξειδίου μέσω της κάλυψης δημιουργούμενων πόρων με αδιάλυτα συστατικά.
4. Αποφυγή προσρόφησης «επιθετικών»-διαβρωτικών ιόντων .

Από τις ανωτέρω λειτουργίες η πιο σημαντική εμφανίζεται να είναι η σταθεροποίηση του παθητικοποιημένου φιλμ οξειδίου μέσω της μείωσης του ρυθμού διάλυσής του (λειτουργία 1). Τα ανασταλτικά ανιόντα πιθανόν σχηματίζουν ένα συγκρότημα επιφανειών με τα μεταλλικά ιόντα των οξειδίων (πχ Fe^{3+} , Zn^{2+} , Al^{3+}), έτσι ώστε η σταθερότητα αυτών των συγκροτημάτων είναι πιο μεγάλη σε σχέση με ανάλογα συγκροτήματα με νερό, υδροξυλικά ιόντα ή «επιθετικά» ανιόντα.

Η σταθεροποίηση των φιλμ οξειδίου μέσω της επαναπαθητικοποίησης είναι επίσης σημαντική (λειτουργία 2). Το γέμισμα των πόρων μέσω του σχηματισμού αδιάλυτων ουσιών (λειτουργία 3) δεν είναι μία τόσο βασική λειτουργία αλλά είναι σημαντική γιατί διευρύνει τους τρόπους αναστολής. Η αποφυγή της προσρόφησης των «επιθετικών» ιόντων (λειτουργία 4) μέσω της συμμετοχής σε μια αντιστρεπτή και ανταγωνιστική απορρόφηση ισορροπίας στην μεταλλική επιφάνεια φαίνεται να σχετίζεται στη γενική συμπεριφορά προσρόφησης των ανιόντων παρά σε μια συγκεκριμένη ιδιότητα των ανασταλτικών αυτών ανιόντων.

Η αναστολή σε ουδέτερα διαλύματα μπορεί να οφείλεται σε κατακρήμνιση κάποιων συστατικών πάνω στη μεταλλική επιφάνεια τα οποία μπορούν σχηματίσουν προστατευτικά φιλμ. Ο αναστολέας μπορεί να σχηματίσει ένα προστατευτικό φιλμ ενός αδιάλυτου άλατος μέσω κατακρήμνισης ή αντίδρασης. Οι αναστολείς που σχηματίζουν φιλμ αυτού του είδους περιλαμβάνουν

- Άλατα ή μέταλλα όπως είναι ο ψευδάργυρος, μαγνήσιο, μαγγάνιο και το νικέλιο τα οποία σχηματίζουν αδιάλυτα υδροξείδια, ειδικά σε καθοδικές

περιοχές, τα οποία είναι και πιο αλκαλικά εξαιτίας των ιόντων υδροξυλίου που παράγονται μέσω της αναγωγής του οξυγόνου.

- Διαλυτά άλατα ασβεστίου, τα οποία κατακρημνίζονται σαν ανθρακικό ασβέστιο στο νερό που περιέχει διοξείδιο του άνθρακα, στις καθοδικές περιοχές όπου το υψηλό pH επιτρέπει μια μεγάλη συγκέντρωση ανθρακικών ιόντων.
- Πολυφωσφορικά παρουσία ψευδάργυρου ή ασβεστίου, τα οποία παράγουν ένα λεπτό άμορφο φίλμ άλατος.

Αυτά τα φίλμ άλατος, τα οποία είναι συχνά αρκετά λεπτά και μπορεί να είναι ορατά, περιορίζουν τη διάχυση, και πιο συγκεκριμένα του διαλυμένου οξυγόνου στη μεταλλική επιφάνεια. Δεν είναι καλοί αγωγοί του ηλεκτρικού ρεύματος και έτσι η αναγωγή του οξυγόνου δεν λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του φίλμ. Αυτοί οι αναστολείς καλούνται καθοδικοί αναστολείς.

Τα κάτωθι παρουσιάζουν τους μηχανισμούς δράσης των ανασταλτικών ανιόντων πάνω στο σίδηρο, στον ψευδάργυρο, στο αλουμίνιο και στο χαλκό.

Σίδηρος. Η διάβρωση του σιδήρου (ή χάλυβα) μπορεί ν'ανασταλεί με ανιόντα των πιο ασθενών οξέων κάτω από κατάλληλες συνθήκες. Όμως, άλλα ανιόντα, ειδικά αυτά των ισχυρών οξέων, τείνουν να παρεμποδίσουν την δράση της αναστολής των ανιόντων και διεγείρουν την διάσπαση των προστατευτικών φίλμ οξειδίων. Παραδείγματα τέτοιων επιθετικών ανιόντων αποτελούν τα αλογόνα, τα θειικά και τα νιτρικά. Η ισορροπία μεταξύ των ανασταλτικών και των επιθετικών ιδιοτήτων ενός συγκεκριμένου ανιόντος εξαρτάται από τους παρακάτω κύριους παράγοντες οι οποίοι είναι μεταξύ τους αλληλοεξαρτώμενοι.

- *Συγκέντρωση.* Η αναστολή της διάβρωσης του σιδήρου σε απιονισμένο νερό γίνεται μόνο όταν η συγκέντρωση του ανιόντος ξεπεράσει μία κρίσιμη τιμή. Σε συγκεντρώσεις κάτω από το κρίσιμο σημείο τα ανιόντα μπορεί να συμπεριφέρονται «επιθετικά» και να διεγείρουν με αυτό τον τρόπο τη διάσπαση των φίλμ οξειδίου. Τα ανιόντα που παρέχουν αποτελεσματική αναστολή έχουν χαμηλή κρίσιμη συγκέντρωση για αναστολή. Ένας αριθμός ανιόντων κατηγοριοποιήθηκε με βάση την δυνατότητα αναστολής πάνω στο χάλυβα ανάλογα με την κρίσιμη συγκέντρωση αναστολής. Η σειρά με μειούμενη ικανότητα αναστολής είναι : αζίδια, φερρικουανίδια, νιτρικά, χρωμικά, βενζοϊκά, φέρροκυανίδια, φωσφορικά, τελλουρικά, υδροξειδικά, ανθρακικά, χλωρικά, ο-χλωροβενζοϊκά, δικαρβονικά φθορίου, νιτρικά και μυρμηκικά.
- *pH.* Τα ανιόντα που παρέχουν αναστολή είναι αποτελεσματικά στην προστασία του σιδήρου από τη διάβρωση μόνο σε τιμές pH πιο αλκαλικές από ένα κρίσιμο σημείο. Αυτό το κρίσιμο pH εξαρτάται από το ανιόν.
- *Συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου.* Η αναστολή της διάβρωσης του σιδήρου από ανιόντα απαιτεί μία ελάχιστη τιμή οξειδωτικής ισχύος στο

διάλυμα. Αυτή η ισχύς εξαρτάται από την παρουσία διαλυμένου οξυγόνου σε κορεσμένα διαλύματα.

- *Συγκέντρωση «επιθετικών» ιόντων.* Όταν επιθετικά ιόντα είναι παρόντα στο διάλυμα, η συγκέντρωση των ανασταλτικών ιόντων που απαιτείται για την προστασία του σιδήρου αυξάνεται. Έχει αποδειχθεί ότι η σχέση μεταξύ της μέγιστης συγκέντρωσης των επιθετικών ανιόντων C_{agg} , η οποία επιτρέπει πλήρη προστασία, με μια γνωστή συγκέντρωση ενός ανασταλτικού ιόντος είναι της μορφής :

$$\log C_{inh} = n \log C_{agg} + K \quad (1.22)$$

Όπου K είναι μία σταθερά η οποία εξαρτάται από τη φύση του αναστολέα και του επιθετικού ιόντος, και n είναι ένας εκθέτης ο οποίος είναι προσεγγιστικά η αναλογία του σθένους του ανασταλτικού ιόντος προς το σθένος του επιθετικού ιόντος.

- *Η φύση της μεταλλικής επιφάνειας.* Η κρίσιμη συγκέντρωση ενός ανιόντος που απαιτείται για να αναστείλει τη διάβρωση του σιδήρου μπορεί ν'αυξηθεί με την αύξηση της σκληρότητας της μεταλλικής επιφάνειας.
- *Θερμοκρασία.* Γενικά, η κρίσιμη συγκέντρωση των ανιόντων που απαιτείται για την προστασία του χάλυβα αυξάνεται καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται.

Ψευδάργυρος. Οι επιδράσεις των ανασταλτικών και επιθετικών ιόντων στη διάβρωση του ψευδάργυρου είναι πολύ κοντά σε σχέση με αυτές που παρατηρήθηκαν στο σίδηρο. Επομένως με αύξηση της συγκέντρωσης τα ανιόντα τείνουν να προωθούν τη διάβρωση αλλά μπορεί να δώσουν αναστολή πάνω από μία κρίσιμη συγκέντρωση. Η αναστολή της διάβρωσης του ψευδάργυρου είναι πιο δύσκολη σε σχέση με του σιδήρου (για παράδειγμα τα νιτρικά και βενζοϊκά ιόντα δεν είναι αποτελεσματικοί αναστολείς στον ψευδάργυρο). Όμως, η αναστολή της διάβρωσης του ψευδάργυρου παρατηρείται με την παρουσία ανιόντων όπως είναι τα χρωμικά, τα βορικά και νιτροκιναμμωνικά τα οποία είναι και καλοί αναστολείς για τη διάβρωση του σιδήρου. Ανιόντα όπως τα θειικά, χλωρικά και νιτρικά είναι επιθετικά για τον ψευδάργυρο και αποτρέπουν την προστασία από τα ανασταλτικά ανιόντα. Η παρουσία διαλυμένου οξυγόνου στο διάλυμα είναι βασικό για την προστασία από ανασταλτικά ανιόντα. Όπως στην περίπτωση του σιδήρου, οι πιέσεις του οξυγόνου μεγαλύτερες από την ατμοσφαιρική ή μια αύξηση στην παροχή οξυγόνου με γρήγορη ανάδευση μπορεί να οδηγήσει στην προστασία του ψευδάργυρου σε απιονισμένο νερό. Η αναστολή της διάβρωσης του ψευδάργυρου συμβαίνει συνήθως σε ένα εύρος pH από 9 έως 12 το οποίο αντιστοιχεί προσεγγιστικά στις τιμές ελάχιστης διαλυτότητας του υδροξειδίου του ψευδάργυρου.

Οι τρόποι με τους οποίους τα ανασταλτικά ανιόντα επηρεάζουν τη διάβρωση του ψευδάργυρου είναι κοντά σε αυτούς που περιγράφηκαν για το σίδηρο. Στην αναστολή με τα χρωμικά, εντοπισμένη πρόσληψη χρωμίου λαμβάνει χώρα σε μικρές συγκεντρώσεις χρωμικών και με την παρουσία χλωρικών ιόντων. Τα ανασταλτικά

ανιόντα προωθούν την παθητικοποίηση του ψευδάργυρου (για παράδειγμα η παθητικοποίηση είναι πιο εύκολη σε διαλύματα του ανασταλτικού ανιόντος, βορικού, παρά σε διαλύματα μη ανασταλτικού ανιόντος, ανθρακικού και δικαρβονικού δηλαδή). Μια κρίσιμη δυνατότητα αναστολής παρατηρείται παρόμοια με εκείνη του σιδήρου για τον ψευδάργυρο όσον αφορά βορικά διαλύματα. Επομένως τα ανασταλτικά ανιόντα προωθούν την επισκευή των φιλμ οξειδίου πάνω στον ψευδάργυρο μέσω της επαναπαθητικοποίησης με οξείδια του ψευδάργυρου.

Αλουμίνιο. Όταν το αλουμίνιο εμβαπτίζεται στο νερό, τα σχηματιζόμενα στον αέρα φιλμ οξειδίου από την άμορφη γ-αλούμινα αρχικά λεπταίνουν (με πιο γρήγορο ρυθμό απ'ότι στον αέρα) και μετά ένα εξωτερικό στρώμα από κρυσταλλική ένυδρη αλούμινα σχηματίζεται το οποίο τελικά οδηγεί σε καταστολή της αντίδρασης. Σε σχεδόν ουδέτερα – κορεσμένα διαλύματα η διάβρωση του αλουμινίου γενικά αναστέλλεται από ανιόντα τα οποία είναι ανασταλτικά για το σίδηρο (όπως είναι για παράδειγμα τα χρωμικά, τα βενζοϊκά, τα φωσφορικά και ακετικά). Η αναστολή επίσης γίνεται σε διαλύματα τα οποία περιέχουν θειικά ή νιτρικά ιόντα, τα οποία είναι επιθετικά για το σίδηρο. Τα επιθετικά ιόντα για το αλουμίνιο περιλαμβάνουν τα ιόντα αλογόνου, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻ τα οποία δημιουργούν βελονισμούς και ανιόντα τα οποία σχηματίζουν διαλυτά συγκροτήματα με το αλουμίνιο (για παράδειγμα κιτρικά και τρυγικά) τα οποία εν γένει είναι επιθετικά.

Σε ουδέτερα και απαερωμένα διαλύματα τα φιλμ οξειδίου σε ανοδιομένο αλουμίνιο είναι σταθερά και προστατευτικά σε διαλύματα απιονισμένου νερού και χλωρίου, όπως ακριβώς σε διαλύματα με ανασταλτικά ιόντα. Επομένως η αναστολή της διάβρωσης του αλουμινίου από ανιόντα διαφέρει σε σχέση με του σιδήρου και του ψευδάργυρου στο γεγονός ότι η παρουσία του διαλυμένου οξυγόνου στο διάλυμα δεν είναι απαραίτητη για να σταθεροποιήσει το φιλμ οξειδίου. Στην αναστολή της διάβρωσης με χρωμικά ιόντα, η αλληλεπίδρασή τους με τα φιλμ οξειδίου στο αλουμίνιο δείχνει τη δημιουργία ενός εξωτερικού στρώματος στο φιλμ το οποίο είναι πιο προστατευτικό χάρη στην υψηλή ηλεκτρονιακή αντίσταση και στο μικρό ρυθμό διάλυσης. Τα χρωμικά ιόντα επίσης παρεμποδίζουν την διείσδυση των χλωρικών ιόντων μέσα στο φιλμ οξειδίου του αλουμινίου.

Χαλκός. Μικρή έρευνα έχει γίνει πάνω στο μηχανισμό της αναστολής της διάβρωσης του χαλκού από ανιόντα σε ουδέτερα διαλύματα. Η αναστολή συμβαίνει σε διαλύματα τα οποία περιέχουν χρωμικά, βενζοϊκά ή νιτρικά ιόντα. Τα χλωρικά και θειικά ιόντα είναι επιθετικά και υπάρχουν αποδείξεις ότι τα χλωρικά ιόντα μπορεί να καταλαμβάνουν σε χάλκινα φιλμ οξειδίου ώστε ν'αντικαθιστούν τα ιόντα οξειδίων και να δημιουργούν κενά χάλκινων ιόντων που επιτρέπουν την ευκολότερη διάχυση των ιόντων χαλκού μέσα από το φιλμ, αυξάνοντας έτσι το ρυθμό διάβρωσης.

Η διάβρωση του χαλκού μπορεί ν'ανασταλεί σε ουδέτερα διαλύματα μέσω οργανικών συστατικών χαμηλού μοριακού βάρους όπως είναι η βενζοτριάζολη και η 2-μερκαπτοβενζοθειαζόλη. Η βενζοτριάζολη είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική στο να παρεμποδίζει την αμάρωση και τη διάλυση του χαλκού σε διαλύματα χλωρικών. Με

την παρουσία της βενζοτρίαζόλης η ανοδική διάλυση, η ανάπτυξη του φιλμ οξειδίου και οι αντιδράσεις αναγωγής του διαλυμένου οξυγόνου αναστέλλονται δείχνοντας ισχυρή απορρόφηση του ανατολέα στη χάλκινη επιφάνεια του οξειδίου.

1.6.3 Αναστολείς πετρελαϊκών και αέριων συστημάτων

Από πολύ παλιά οι παραγωγοί λαδιού χρησιμοποιούσαν πολλά χημικά συστατικά, μερικές φορές με επιτυχία, για να ελαχιστοποιήσουν την διάβρωση από τις ίδιες τις πετρελαιοπηγές και στον επιφανειακό εξοπλισμό χειρισμού-εξόρυξης. Από τη στιγμή που οι αμίνες και οι ιμιδαζόλες άρχισαν να χρησιμοποιούνται η αναστολή της διάβρωσης σε αυτές τις περιπτώσεις ήταν πολύ πιο αποτελεσματική. Σύγχρονοι αναστολείς χρησιμοποιούνται με συνεχή ή και διακοπτόμενη δράση σε συγκεντρώσεις από 15 έως και 50 ppm κατά κύριο λόγο σε υγρή σύσταση. Στις μέρες μας υπάρχει μεγαλύτερη ποικιλία στη χημεία των αναστολέων η οποία είναι διαθέσιμη για ν'αντιμετωπίσει τη διάβρωση απ'ότι μια δεκαετία πριν. Πιο συγκεκριμένα έχουν αναπτυχθεί οργανικά μόρια τα οποία περιέχουν θείο, φωσφόρο και άζωτο σε ποικίλους συνδυασμούς και τα οποία παρέχουν ικανοποιητική λειτουργία όσον αφορά την αναστολή της διάβρωσης. Αυτοί οι τύποι αναστολέων έχουν μεγάλο εύρος δράσης και πιο συγκεκριμένα προστατεύουν από την μόλυνση χάρη στο οξυγόνο και ελέγχουν τη διάβρωση που οφείλεται σε υψηλή περιεκτικότητα CO₂ και χαμηλή H₂S.

Οι πιο πολλοί αναστολείς που χρησιμοποιούνται σε πετρελαιοπηγές είναι οργανικής σύστασης με χρήση αζώτου. Οι βασικοί τύποι αναστολέων έχουν μακριές αλυσίδες υδρογονανθράκων (συνήθως C₁₈). Οι περισσότερο πετυχημένοι αναστολείς βασίζονται σε μακριά αλειφατική άλυσσο διαμινών ή σε μακριά ανθρακική άλυσσο ιμιδαζολινών. Έχουν γίνει πολλές τροποποιήσεις αυτών των δομών ώστε ν'αλλαχθούν οι φυσικές ιδιότητες των υλικών (για παράδειγμα το αιθυλενοξείδιο αντιδρά συνήθως με αυτά τα συστατικά σε ποικίλες μοριακές αναλογίες δίνοντας πολυοξυ-αιθυλενο παράγωγα τα οποία έχουν ποικίλους βαθμούς διασποράς). Πολλά καρβοξυλικά οξέα χρησιμοποιούνται για να κάνουν άλατα από αυτές τις αμίνες ή τις ιμιδαζόλες. Οι αναστολείς της διάβρωσης στη βιομηχανία πετρελαίου μπορούν να ταξινομηθούν ως εξής:

- Αμίνες/ιμιδαζολίνες
- Άλατα από αζωτούχα μόρια με καρβοξυλικά οξέα
- Τεταρτογενή άζωτα
- Πολυοξυαλκυλιωμένες αμίνες, αμίδια και ιμιδαζολίνες
- Ετεροκυκλικά άζωτα και συστατικά τα οποία περιέχουν P,S,O

Υπάρχουν αρκετές υποθέσεις και θεωρίες που αφορούν την ανασταλτική δράση των αζωτούχων συστατικών μακράς αλύσσου. Ένα από τα κλασικά σενάρια είναι η αποκαλούμενη θεωρία του «σάντουιτς» στην οποία το κάτω μέρος αυτού είναι ο

δεσμός μεταξύ του πολικού τέλους του μορίου και της μεταλλικής επιφάνειας. Η ισχύς της ανασταλτικής δράσης εξαρτάται από αυτό το δεσμό. Το κεντρικό τμήμα του «σάντουιτς» είναι το μη πολικό τέλος του μορίου και η συμβολή του στην προστασία εξαρτάται από το πόσο καλύπτει ή διαβρέχει την επιφάνεια. Το πάνω τμήμα του προστατευτικού «σάντουιτς» είναι το υδροφοβικό στρώμα λαδιού το οποίο έχει προσκολληθεί στην μακρά ανθρακική ουρά του αναστολέα. Αυτό το στρώμα λαδιού συμπεριφέρεται σαν εξωτερικό προστατευτικό φιλμ, καλύπτοντας το φιλμ του αναστολέα και δημιουργώντας ένα φραγμό τόσο στην εξωτερική διάχυση των φερρο-ιόντων ($A.O.=+2$) όσο και στην εσωτερική διάχυση των διαβρωτικών ειδών

Το νερό ή τα υδατικά διαλύματα των αλάτων δεν προκαλούν καταστροφική διάβρωση εκτός και αν περιέχουν συγκεκριμένα διαβρωτικά συστατικά όπως το CO_2 , H_2S και των προϊόντων τους εξαιτίας της διάλυσης. Οι πετρελαιοπηγές και οι πηγές αερίων είναι είτε γλυκές είτε ξινές (ανάλογα με την περιεκτικότητα του θείου, κάτω από 0,5% θεωρείται γλυκιά). Οι γλυκές πετρελαιοπηγές δεν περιέχουν υδρόθειο ενώ οι ξινές περιέχουν. Η πηγή του CO_2 μπορεί να προέρχεται από μεταλλική διάλυση ή από ένα παραπροϊόν της βιομηχανίας πετρελαίου. Η πηγή του H_2S μπορεί να είναι προϊόν της μεταλλικής απόθεσης στα πετρώματα ή ένα παραπροϊόν της βιομηχανίας πετρελαίου ή κάποια βακτηριακή δράση. Το οξυγόνο προέρχεται πάντα από τον αέρα και μπορεί να έρθει σε επαφή με το πετρέλαιο αμέσως μόλις αρχίσει η ανάκτηση αυτού. Δεν προϋπάρχει δηλαδή στην αδιατάρακτη κατάσταση των υδρογονανθράκων στα πετρώματα.

Τα προϊόντα διάλυσης του H_2S στα νερά των πετρελαϊκών εδαφών θα διαλυθούν σε υδρόθειο H_2S και δισουλφιδικά ιόντα HS^- και τα προϊόντα διάλυσης του CO_2 θα σχηματίσουν μέσω ενυδάτωσης το H_2CO_3 και δικαρβονικά ιόντα HCO_3^- . Το pH αυτών των νερών δεν είναι αρκετά βασικό για να δημιουργηθούν αξιοσημείωτα ποσά σουλφιδίων ή ανθρακικών ιόντων. Όμως η καταστροφική διάβρωση σε πετρελαϊκά εδάφη συνήθως παίρνει τη μορφή του βελονισμού. Σε αυτές τις περιπτώσεις υπάρχει διάτρηση του χάλυβα 10 με 100 φορές μεγαλύτερου ρυθμού σε σχέση με την ομοιόμορφη διάβρωση.

«Γλυκιά» διάβρωση. Η διάβρωση σε πηγές CO_2 μπορεί να χωριστεί σε τρία θερμοκρασιακά καθεστώτα. Κάτω από τους $60^\circ C$, η διάβρωση έχει υψηλούς ρυθμούς. Πάνω από τους $150^\circ C$ σχηματίζεται μαγνητίτης και οι πηγές δεν είναι διαβρωτικές εκτός και αν υπάρχουν υψηλά επίπεδα άλμης. Σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες όπου είναι και το πιο συνηθισμένο φαινόμενο στην περίπτωση των αέριων πηγών το στρώμα ανθρακικού σιδήρου λόγω διάβρωσης είναι προστατευτικό αλλά επηρεάζεται σημαντικά από χλωρίδια και την ταχύτητα του ρευστού-αερίου.

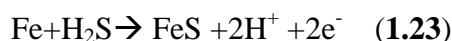
Μία από τις πιο σημαντικές φυσικές ιδιότητες των αναστολέων σε πετρελαϊκά εδάφη είναι η ευκολία και δυνατότητα διάχυσης στο πετρέλαιο καθώς και η άλμη η οποία σχηματίζεται. Ένας σωστά επιλεγμένος αναστολέας θα πρέπει να έχει πρόσβαση στο διαβρούμενο μέταλλο. Όταν αυτός ο αναστολέας καλείται να εξυγιάνει διαβρώσεις σε πετρελαϊκές και αέριες πηγές εμφανίζονται κάποιες

σημαντικές διαφορές. Η διάκριση μεταξύ πετρελαϊκής και αέριας πηγής δεν είναι ξεκάθαρη. Συχνά η διάκριση αυτή έχει οικονομική βάση. Το γεγονός ότι πολλές πετρελαιοπηγές παράγουν σημαντική ποσότητα αερίων και ότι πολλές πηγές αερίων παράγουν σημαντική ποσότητα υγρών καθώς και επειδή οι πηγές εναλλάσσουν την παραγωγή τους κατά τη διάρκεια των χρόνων κάνουν την διάκριση ακόμη πιο δύσκολη. Όμως υπάρχουν ακόμα πιο σημαντικές διαφορές. Οι κλασικές πηγές αερίων είναι πολύ πιο θερμές από τις πετρελαιοπηγές και οι υδρογονάνθρακες είναι πιο ελαφροί. Οι πηγές αερίων είναι συνήθως πιο βαθείς και παράγουν λιγότερο ολικά διαλυτά άλατα (TDS=total dissolved solids). Το οξυγόνο δεν είναι ένας παράγοντας που πρέπει να ληφθεί υπόψη στη διάβρωση των αέριων πηγών αλλά μπορεί να προκαλέσει τεράστια προβλήματα σε τεχνητή ανύψωση στις πηγές πετρελαίου

Εξαιτίας της μεγάλης θερμοκρασιακής βαθμίδας σε πολλές πηγές αερίων, οι μηχανισμοί της διάβρωσης μπορεί ν'αλλάξουν δίνοντας διαφορετικούς τύπους διάβρωσης στην ίδια πηγή ενώ οι πετρελαϊκές πηγές δεν παρουσιάζουν αυτή τη συμπεριφορά. Συνήθως οι πετρελαϊκές πηγές παράγουν περισσότερο υγρό σε σχέση με τις αέριες πηγές με αποτέλεσμα μικρότερη διάρκεια εξυγίανσης. Επειδή η διάβρωση σε πετρελαιοπηγές έχει ηλεκτροχημική φύση ένας ηλεκτρολύτης πρέπει να είναι παρών για να συμβεί η διάβρωση. Σε πετρελαιοπηγές η πηγή του νερού είναι σχεδόν πάντα δίπλα και το νερό αυτής μπορεί να περιέχει διαλυμένα άλατα σε συγκεντρώσεις που ποικίλουν από ίχνη έως τον κορεσμό. Με αυτόν τον τρόπο το νερό που σχετίζεται με τη διάβρωση μπορεί να εμφανίζεται με τη μορφή ενός λεπτού στρώματος, σε σταγόνες ή ακόμα και σε μεγαλύτερη φάση.

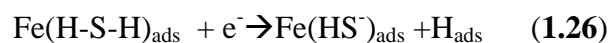
Τα αποτελέσματα της μελέτης της προστασίας της διάβρωσης από αναστολείς κοντά σε πετρελαιοπηγές σε εδάφη πλημμυρισμένα από CO₂ έδειξαν ότι οι ιμιδαζολίνες παρέχουν σημαντική προστασία από τα άλατα CO₂. Βρέθηκε ότι οι αναστολείς είχαν ενσωματωθεί στο ανθρακικό στρώμα προϊόν της διάβρωσης αλλά ήταν ακόμη πιο αποτελεσματικό στο επιφανειακό φιλμ το οποίο περιείχε θείο. Επίσης καλύτερα αποτελέσματα παρουσιάστηκαν με αναστολείς όπως τα νιτρικά και φωσφορικά συστατικά ή συστατικά με θείο σε οργανικά μόρια.

«Ξινή» διάβρωση. Σε ξινές πηγές τα υδρόθεια αποτελούν το κύριο διαβρωτικό αντδραστήριο, ενώ συχνά κάνει αισθητή την παρουσία του το διοξείδιο του άνθρακα. Έχει ανιχνευτεί η παρουσία ποικίλων σουλφιδίων του σιδήρου σε προϊόντα διάβρωσης σε διαφορετικές συγκεντρώσεις υδρόθειου. Βασιζόμενοι στα ανωτέρω η καθαρή αντίδραση διάβρωσης που οφείλεται στο υδρόθειο μπορεί να γραφτεί ως εξής:



Ο πιο κατάλληλος μηχανισμός για να ερμηνεύσει την επιταχυνόμενη επίδραση του υδρόθειου περιλαμβάνει το σχηματισμό συμπλόκων τα οποία οδηγούν στην παραγωγή ατόμων υδρογόνου σύμφωνα με τις εξισώσεις 1.23-1.25. Κάποια

ποσότητα από το υδρογόνο που παράγεται μπορεί να σχηματίσει αέριο υδρογόνο ενώ κάποιο μπορεί να διαχυθεί στο μέταλλο και τελικά να δημιουργήσει φουσκάλες.



Οι αναστολείς της διάβρωσης που χρησιμοποιούνταν παλιά για να αντιμετωπίσουν τη διάβρωση περιλάμβαναν τις αλδεΐδες, κυαναμίδια θειουρίας και παράγωγα ουρίας. Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι αναστολείς είναι οι οργανικές αμίνες. Παρόλο που οι οργανικές αμίνες είναι γνωστές σαν τους λιγότερο αποτελεσματικούς αναστολείς σε όξινα διαλύματα, η αναστολή αυτών υπό την παρουσία υδρόθειου είναι πολύ ανώτερη. Οι αναστολείς που δρουν σε πετρελαϊκά εδάφη ενσωματώνονται σε ένα λεπτό στρώμα, προϊόν της διάβρωσης, πάνω στη μεταλλική επιφάνεια. Αυτό το επιφανειακό φιλμ μπορεί να είναι ένα σουλφίδιο ή ένας υδρογονάνθρακας και μπορεί να είναι αναερόβια ή μερικώς οξειδωμένη. Μερικοί τύποι αναστολέων ενσωματώνονται καλύτερα σε ένα είδος φιλμ απ'ότι άλλοι. Για παράδειγμα, οι αμίνες δεν είναι αποτελεσματικές όταν είναι παρών το οξυγόνο. Τα μόρια των αναστολέων που περιέχουν άζωτο (πχ ιμιδαζολίνες) θα ενσωματωθούν σε φιλμ σουλφιδίων ή αναθρακικών φιλμ αλλά είναι πιο αποτελεσματικά όταν η ενσωμάτωση περιέχει θειούχα-σουλφίδια.

Οξίνιση. Μια σημαντική διεργασία για τη διέγερση της παραγωγής πετρελαίου αλλά και αερίων είναι η οξίνιση. Εξαιτίας της μικρής διαπερατότητας συγκεκριμένων ουσιών που περιέχουν υδρογονάνθρακες, δεν είναι ικανές να ρέουν μέσα στις πηγές. Διάφορες μορφές που σχηματίζονται από ασβεστόλιθο ή δολομίτη μπορούν ν'αντιμετωπιστούν με HCl ή αν το πέτρωμα είναι ο ψαμμίτης, ένα μίγμα που περιέχει HF. Στην αντιμετώπιση της οξίνισης, το οξύ (για παράδειγμα HCl με συγκέντρωση από 7-28%) τροφοδοτείται μέσω σωλήνων στην πηγή όπου εισέρχεται στις διατρημένες περιοχές και συναντά τις μορφές που προαναφέρθηκαν. Το οξύ χαράζει κανάλια τα οποία παρέχουν τη δυνατότητα στο πετρέλαιο ή στο αέριο να εισέλθει στην πηγή. Πολλοί αναστολείς χρησιμοποιούνται για διαδικασίες οξίνισης, κυρίως υψηλού μοριακού βάρους αζωτούχες ενώσεις. Πολλοί από αυτούς τους εμπορικούς αναστολείς περιέχουν αλκυλ- ή αλκυλαρο- αζωτούχα συστατικά και ακετυλενικές αλκοόλες όπως η 1-οκτινιο-3-όλη. Αυτά τα προϊόντα παρουσιάζουν σοβαρά προβλήματα χειρισμού γιατί είναι πολύ τοξικά. Αυτό μπορεί να καθορίσει ποιο προϊόν χρησιμοποιείται από ένα χειριστή. Επιπρόσθετα, η αποτελεσματικότητά τους περιορίζεται τόσο σε βαθμό απόδοσης όσο και χρονικά. Η ενυδάτωση του οξέος διαρκεί από 12 έως 24 ώρες και μετά από αυτό το χρονικό διάστημα η αποτελεσματικότητα του αναστολέα μειώνεται δραματικά.

Οι οξυγονούχοι αναστολείς που είναι αποτελεσματικοί σε σχέση με το πυκνό HCl περιλαμβάνουν κινναμαλδεΐδη και αλκυνόλες που περιέχουν ακόρεστες ομάδες συζευγμένες με οξυγόνο που καλούνται α-αλκενυφαινόλες. Παρέχουν, ειδικά όταν αναμιγνύονται με μικρές ποσότητες επιφανειοδραστικών ουσιών, προστασία παρόμοια με αυτή που παρέχεται με τις ακετυλενικές αλκοόλες.

Διάβρωση παρουσία οξυγόνου. Τα πετρελαϊκά παράγωγα αρχικά δεν περιέχουν οξυγόνο. Κατά τη διάρκεια της εξόρυξης του πετρελαίου στην επιφάνεια, οξυγόνο από την ατμόσφαιρα μπορεί να διαλυθεί μέσα σε αυτό. Αυτό έχει τρεις συνέπειες:

1. Το οξυγόνο είναι δέκτης ηλεκτρονίων (οξύ κατά Lewis) και έτσι αυξάνει το ρυθμό διάβρωσης.
2. Η φύση του μετάλλου από την επιφανειακή διάβρωση αλλάζει επομένως οι χημικές ιδιότητες των αναστολέων που απαιτούνται να ενσωματωθούν στα μέταλλα αλλάζουν.
3. Η οξείδωση συγκεκριμένων ιόντων στο διάλυμα οδηγεί σε αυξανόμενη κατακρήμνιση των στερεών φάσεων.

Ο αέρας μπορεί να βρεθεί στο δακτύλιο- πάνω μέρος των πηγών έχοντας μικρή πίεση αερίου σαν συνέπεια της τεχνητής ανύψωσης του πετρελαίου ή αερίου. Σε ορισμένες περιπτώσεις η επί τόπου διέγερση της καύσης μπορεί να εισάγει το οξυγόνο σε αυτοσχηματισμό. Στην επιφάνεια μικρά ποσά οξυγόνου μπορούν να εισαχθούν στα παραγόμενα ρευστά (πετρέλαιο ή αέρια) μέσω αντλιών εξόρυξης ή με απευθείας επαφή κατά την αποθήκευση.

Σε πλημμύρες νερού χρησιμοποιούνται οι ίδιοι τύποι αναστολέων με την κύρια παραγωγή με πιο αποτελεσματικά τα τεταρτοταγή ιόντα και τις ιμιδαζολίνες. Είναι επίσης καλά βακτηριοκτόνα και αντιδραστήρια διασποράς. Ο συνδυασμός των αμινομεθυλενο-φωσφονικών και αλάτων ψευδάργυρου χρησιμοποιήθηκαν επιτυχώς σε συστήματα κυκλοφορίας νερού και παρέχουν πιο αποτελεσματική προστασία από τα ανόργανα φωσφονικά-ψευδαργυρικά άλατα. Τα οργανικά σουλφονικά πρόσφατα έχουν αρχίσει να χρησιμοποιούνται και αυτά.

Το οξυγόνο πρακτικά είναι πάντα παρών σε γεωτρήσεις . Ο πιο αποτελεσματικός έλεγχος της οξειδωτικής διάβρωσης θα ήταν να παραμείνει το οξυγόνο εκτός συστήματος αλλά αυτό είναι δύσκολο καθώς τα ρευστά από τη γεώτρηση εκτίθενται στην ατμόσφαιρα. Η δράση του οξυγόνου σε γεωτρήσεις καθορίζεται από ένα σύνολο

αλληλεπιδράσεων διαφόρων παραγόντων. Για παράδειγμα συστατικά του φωσφόρου όπως είναι οι φωσφορικοί εστέρες οργανικών αλκοολών και οργανικά φωσφονικά μπορούν να δράσουν σαν ανοδικοί αναστολείς αλλά η πρόληψη απαιτείται για τη

χρήση τους γιατί έχουν μια τάση να τις μη διασκορπίζόμενες λάσπες των γεωτρήσεων. Οι τανίνες και η λιγνίνη είναι λεπτότερες για λάσπες με πολλά στερεά και έχουν μια συγκεκριμένη ανασταλτική επίδραση.

Μέθοδοι εφαρμογής. Η επιλογή ενός αναστολέα είναι μεγάλης σημασίας αλλά η ορθή εφαρμογή για τη δράση ενός αναστολέα είναι ακόμα πιο σημαντική. Εάν ένας αναστολέας δεν φτάνει τις διαβρωτικές περιοχές δεν μπορεί να είναι αποτελεσματικός. Η μέγιστη προστασία στη διάβρωση μπορεί να επιτευχθεί με συνεχή έγχυση του αναστολέα δια μέσου μιας διπλής κλειστής σωλήνωσης, ενός τριχοειδούς σωλήνα, μιας πλευρικής βαλβίδας ή ακόμα δια μέσου ενός διάτρητου σωλήνα. Κάθε μία από αυτές τις μεθόδους παρέχουν συνεχή τροφοδότηση αναστολέα ώστε να συνεχιστεί η προστασία από τη διάβρωση. Οι συγκεντρώσεις των αναστολέων καθορίζονται και από τον όγκο του ρευστού και μπορεί να ποικίλουν από 50 έως πάνω από 1000 ppm, ανάλογα με δριμύτητα των περιστάσεων.

Πολλές πηγές αερίων δεν είναι εξοπλισμένες με συσκευές για συνεχή εξυγίανση από τη διάβρωση και προστατεύονται με κάποιου είδους σταδιακής δράσης των αναστολέων. Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος είναι αυτή στην οποία ένα διάλυμα ενός αναστολέα (τυπικά από 2 έως 10%) εγχέεται σε μια πηγή και αφήνεται να πέσει στον πάτο της. Ο ρυθμός με τον οποίο πέφτει ο αναστολέας στον πάτο της πηγής είναι μια συνάρτηση του ιξώδους του διαλύματος. Η πιο συχνή αποτυχία αυτής της μεθόδου είναι να μην αφήνεται το διάλυμα για αρκετό χρόνο ώστε να φτάσει στον πάτο της πηγής. Μια εναλλακτική αυτής της μεθόδου είναι η τροφοδότηση του διαλύματος του αναστολέα δια μέσου ενός σωλήνα, το οποίο διάλυμα τροφοδοτείται στον πάτο της πηγής με συμπύκνωση. Αυτό εξασφαλίζει ότι ο αναστολέας θα φτάσει όντως αλλά είναι πιο κοστοβόρο σα διαδικασία.

1.6.4 Ατμοσφαιρική και αέρια διάβρωση

Τα VCI αντιπροσωπεύουν ένα πολύ οικονομικό και δυνατό εργαλείο στην αντιμετώπιση της ατμοσφαιρικής ή αέριας διάβρωσης χάρη σε μέταλλα και άλλα σχετικά. Η αναστολή στην πτητική διάβρωση (αέρια και ατμοσφαιρική ουσιαστικά) στηρίζεται στην κατάσταση του περιβάλλοντος με ίχνη από αναστολείς ώστε να επιτευχθεί η προστασία. Ένα συστατικό VCI εκτός του να είναι πτητικό απαιτείται να παρέχει ηλεκτροχημικές επιδράσεις όπως είναι το δυναμικό στη διάχυση μέρους του διπλού στρώματος το οποίο ελέγχει τη μετανάστευση συστατικών στις αντιδράσεις ηλεκτροδίων.

Η πρώτη συνθήκη για μια καλή αποτελεσματικότητα στη δράση ενός αέριου αναστολέα είναι η ικανότητά του να φτάνει εύκολα στην επιφάνεια που πρόκειται να προστατευτεί. Η δεύτερη συνθήκη είναι ο ρυθμός της μεταφοράς των μορίων δεν πρέπει να είναι αργός ώστε να μπορεί να αποτρέψει μια αρχική «επίθεση» στη μεταλλική επιφάνεια από το «επιθετικό» περιβάλλον πριν ο αναστολέας μπορεί να δράσει. Αυτές οι δύο συνθήκες σχετίζονται μερικώς με την τάση ατμών του

αναστολέα, με την απόσταση μεταξύ των πηγών του αναστολέα και της μεταλλικής επιφάνειας και με την προσβασιμότητα των επιφανειών.

Η τάση ατμών ενός χημικού συστατικού εξαρτάται από τη δομή του κρυσταλλικού πλέγματος και από το είδος των ατομικών δεσμών στο μόριο. Από αυτή την άποψη τα οργανικά συστατικά του μορίου γενικά θα εξασφαλίζουν την πτητικότητα του. Ένας βολικός πτητικός αναστολέας θα πρέπει να μην έχει μεγάλη τάση ατμών γιατί μπορεί να χαθεί σαν αποτέλεσμα του γεγονότος ότι τα περιβλήματα δεν είναι αεροστεγή και έτσι η προστασία χάνεται. Μια καλή μερική τάση ατμών για αποτελεσματικά συστατικά κυμαίνεται μεταξύ 10^{-5} και 10^{-1} mm.Hg.

Εξ' ορισμού τα συστατικά τα οποία έχουν μια αξιοσημείωτη τάση ατμών κάτω από ατμοσφαιρικές συνθήκες και μπορούν να δράσουν σαν ανασταλτικό στρώμα ηλεκτρολύτη μέσω της ηλεκτροχημικής αλλαγής της κινητικής των αντιδράσεων στα ηλεκτρόδια θα έπρεπε να χαρακτηρίζονται σαν VCI. Οι ουδέτερες αμίνες έχουν μια αξιοσημείωτη τάση ατμών και είναι αποτελεσματικοί για φερρομέταλλα αλλά ο μηχανισμός τους στηρίζεται στη ρύθμιση της τιμής του pH του ηλεκτρολύτη δημιουργώντας έτσι συνθήκες οι οποίες είναι αφιλόξενες για τη σκουριά. Επομένως μπορούν να χαρακτηρισθούν σαν πτητικοί αναστολείς διάβρωσης (Vocal Corrosion Inhibitors).

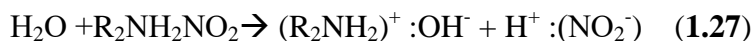
Τα πτητικά συστατικά φτάνουν την συγκέντρωση που απαιτείται γρήγορα αλλά στην περίπτωση που τα περιβλήματά τους δεν είναι αεροστεγή η κατανάλωση του αναστολέα είναι υπερβολική και η περίοδος προστασίας είναι μικρή χρονικά. Οι αναστολείς με χαμηλή τάση ατμών δεν εξαντλούνται ταχέως και με αυτό τον τρόπο εξασφαλίζουν μεγαλύτερη διάρκεια προστασίας. Όμως απαιτείται περισσότερος χρόνος για να επιτευχθεί η κατάλληλη συγκέντρωση για την προστασία. Επιπρόσθετα υπάρχει μια πιθανότητα διάβρωσης κατά τη διάρκεια της αρχικής περιόδου του κορεσμού, αν ο χώρος δεν είναι ερμητικά σφραγισμένος, η αποτελεσματική συγκέντρωση του αναστολέα δεν θα επιτευχθεί ποτέ. Το χημικό συστατικό το οποίο χρησιμοποιείται σαν πτητικός αναστολέας δεν πρέπει να έχει πολύ μικρή ή μεγάλη τάση ατμών αλλά την άριστη τάση ατμών.

Η σύγκριση μεταξύ της τάσης ατμών ενός συστατικού και της θερμότητάς εξάχνωσής του δείχνει μία αξιοσημείωτη μείωση στις τιμές της τάσης ατμών με τη αύξηση της θερμότητας εξάχνωσης. Μια λογική εξήγηση είναι ότι η μείωση στην τάση ατμών οφείλεται σε διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ λειτουργικών ομάδων και σε αύξηση του μοριακού βάρους του συστατικού όπως φαίνεται στο πίνακα 5.

Substance	Temperature, °C	Vapor pressure, mm·Hg	Melting point, °C
Morpholine	20	8.0	
Benzylamine	29	1.0	
Cyclohexylamine carbonate	25.3	0.397	
Diisopropylamine nitrite	21	4.84×10^{-3}	139
Morpholine nitrite	21	3×10^{-3}	
Dicyclohexylamine nitrite	21	1.3×10^{-4}	179
Cyclohexylamine benzoate	21	8×10^{-5}	
Dicyclohexylamine caprylate	21	5.5×10^{-4}	
Guanadine chromate	21	1×10^{-5}	
Hexamethyleneimine benzoate	41	8×10^{-4}	64
Hexamethyleneamine nitrobenzoate	41	1×10^{-6}	136
Dicyclohexylamine benzoate	41	1.2×10^{-6}	210

Πίνακας 5: Τάση ατμών κορεσμού για συνηθισμένα VCI[4].

Είναι σημαντικό ότι οι πιο αποτελεσματικοί πτητικοί αναστολείς της διάβρωσης είναι τα προϊόντα της αντίδρασης μιας ασθενούς πτητικής βάσης με ένα ασθενές πτητικό οξύ. Τέτοιες ουσίες, παρόλο που ιονίζονται σε υδατικά διαλύματα, υφίστανται σημαντική υδρόλυση η έκταση της οποίας είναι σχεδόν ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση. Στην περίπτωση των νιτρικών και καρβοξυλικών αμινών, το καθαρό αποτέλεσμα αυτών των αντιδράσεων μπορεί να εκφραστεί ως εξής:



Η φύση του προσροφημένου φιλμ που σχηματίζεται στην διεπιφάνεια μετάλλου-νερού είναι ένας σημαντικός παράγοντας που ελέγχει την αποτελεσματικότητα των VCI. Οι μεταλλικές επιφάνειες που εκτίθενται σε ατμούς από VCI σχηματίζουν ένα υδροφοβικό και επιφανειακό στρώμα. Η γωνία επαφής του αποσταγμένου νερού σε τέτοιες επιφάνειες αυξάνεται με το χρόνο έκθεσης. Πειραματικές μελέτες πάνω στην προσρόφηση πτητικών αναστολέων στην αέρια φάση επιβεβαιώνουν την υπόθεση ότι τα VCI αντιδρούν με την μεταλλική επιφάνεια, παρέχοντας έτσι προστασία στη διάβρωση. Όταν ένα ηλεκτρόδιο από χάλυβα εκτίθεται σε ατμούς από VCI το δυναμικό του ηλεκτροδίου εναλλάσσεται αισθητά προς τις θετικές τιμές. Όσο πιο μεγάλη τάση ατμών τόσο πιο μεγάλη εναλλαγή του δυναμικού του ηλεκτροδίου στις θετικές τιμές. Η προσρόφηση του αναστολέα δεν είναι ένα στιγμιαίο φαινόμενο και απαιτεί πολύ χρόνο για την ολοκλήρωσή της. Αυτό καταδεικνύει ότι η προσρόφηση είναι χημική και όχι φυσική, με αποτέλεσμα να υπάρχει ένα χημικά προσροφημένο στρώμα στην μεταλλική επιφάνεια. Σε κατάλληλες συνθήκες τα μόρια του αναστολέα θα έχουν διαχωριστεί ή και όχι από την αέρια φάση και θα διαλυθούν σε στρώμα νερού με συγκεκριμένες επιρροές όπως είναι πάνω στο pH, στη διαβροχή επιφανειών, και σε ηλεκτροχημικές δράσεις πάνω στη διεπιφάνεια μετάλλου-διαλύματος.

Είναι γνωστό, και φαίνεται σε διαγράμματα δυναμικού-pH, ότι η όσο πιο αλκαλικό είναι ένα διάλυμα-μέσο διάβρωσης τόσο πιο αποτελεσματική είναι η αντίσταση στη διάβρωση ορισμένων μετάλλων, ειδικά για σιδηρούχα-μέταλλα. Η κυκλοεξυλαμίνη και η δικυκλοεξυλαμίνη είναι ισχυρές βάσεις (pKa=10,66 και 11,25 αντίστοιχα). Το pH των διαλυμάτων αλάτων τους με ασθενή οξέα εξαρτώνται από το pKa του οξέος. Για παράδειγμα το ανθρακικό άλας κυκλοεξυλαμίνης θα έχει αλκαλικό pH (pKa για καρβονικό οξύ:6,37), ενώ το δικυκλοεξυλ –νιτρικό αμμώνιο θα έχει ένα ουδέτερο pH (pKa=3,37 για νιτρικό οξύ). Η γουανιδίνη είναι μία ισχυρή βάση (pKa=13,54) και χρησιμοποιείται κυρίως σαν πρόσθετο στο σχηματισμό των VCI ώστε να ρυθμίζεται η αλκαλικότητα. Ρυθμιστικά διαλύματα μπορεί να χρησιμοποιηθούν για να διατηρηθεί το pH ενός VCI σε ένα επιθυμητό επίπεδο.

Η αποτελεσματικότητα ενός πτητικού αναστολέα στις ηλεκτροχημικές διεργασίες στις μεταλλικές επιφάνειες φαίνεται αρχικά με την αλλαγή στο δυναμικό μόνιμης κατάστασης του ηλεκτροδίου όταν αυτό εκτίθεται σε ατμούς του πτητικού αναστολέα. Η αλλαγή αυτή προς θετικές τιμές παρατηρείται με τα περισσότερα VCI σε σιδηρούχα μέταλλα και είναι ενδεικτική μιας ανοδικής επιρροής των αναστολέων. Αυτή η ανοδική επιρροή μπορεί να σχετίζεται σε απλό «μπλοκάρισμα» των ανοδικών τμημάτων από τις αμίνες των αναστολέων ή σε συνεισφορά των ανιοντικών συστατικών (για παράδειγμα τα ασθενή οξέα).

Στην περίπτωση των νιτρο-βενζοϊκών, για παράδειγμα υποστηρίζεται ότι μια επιτάχυνση στις καθοδικές δράσεις μέσω της αναγωγής της νιτρο ομάδας μπορεί να οδηγήσει μαζί με την προσθήκη οξυγόνου στο στρώμα ηλεκτρολύτη, σε πλήρη παθητικοποίηση του σιδήρου ή του χάλυβα. Οι συνεισφορές από δύο τμήματα του διαχωρισμένου μορίου στο φαινόμενο της αναστολής είναι πολύ πιθανές και εξηγεί τη συνεργιστική δράση του αναστολέα στα ανοδικά και καθοδικά τμήματα. Για παράδειγμα τα προϊόντα διαχωρισμού-διάλυσης του ανθρακικού άλατος κυκλοεξυλαμίνης δρουν ξεχωριστά σε ανοδικές αλλά και καθοδικές θέσεις.

1.7 Επιλογή ενός συστήματος αναστολής

Η κατάλληλη επιλογή ενός αναστολέα πρέπει να γίνει με βάση το συνδυασμό της χημείας αυτού με τις συνθήκες διάβρωσης και με βάση την επιλογή κατάλληλων φυσικών συνθηκών της εφαρμογής του συστήματος αναστολής. Η μέθοδος της εφαρμογής και τα χαρακτηριστικά του συστήματος πρέπει να λαμβάνονται υπόψη όταν επιλέγονται οι φυσικές ιδιότητες ενός αναστολέα.

Η εκλογή του αναστολέα ξεκινάει με την επιλογή των φυσικών ιδιοτήτων. Πρέπει ο αναστολέας να είναι στερεός ή υγρός; Είναι τα σημεία βρασμού και πήξης σημαντικά ή όχι; Είναι η αποσύνθεση με την πάροδο του χρόνου και την αλλαγή της θερμοκρασίας σημαντική ή όχι; Απαιτούνται συγκεκριμένα χαρακτηριστικά διαλυτότητας; Αυτή η λίστα με τα ερωτήματα μπορεί να επεκταθεί αλλά είναι πολύ σημαντική γιατί καθορίζει τον γενικότερο χώρο δράσης των πιθανών αναστολέων.

Πρέπει να είναι το πρώτο βήμα για την εκτίμηση ενός αναστολέα για κάθε νέο σύστημα.

Κατά την επιλογή μεταξύ πιθανών αναστολέων, τα πιο απλα διαβρωτικά τέστ είναι αυτά που θα καταδείξουν τους μη κατάλληλους αναστολείς. Η γενική φιλοσοφία είναι ότι από τους υποψήφιους αναστολείς ο λιγότερο αποτελεσματικός αποκλείεται από τη διαδικασία τελικής επιλογής. Ένας αναστολέας ο οποίος δεν τα πάει καλά στα πρώιμα τέστ διαλογής υπάρχει πιθανότητα να τα πάει καλά στο πραγματικό σύστημα, αλλά ο χρήστης-πειραματιστής σπάνια έχει τη δυνατότητα να κάνει τέστ σε όλους τους πιθανούς αναστολείς. Ο πειραματιστής πρέπει να χρησιμοποιήσει διαδικασίες τέτοιες ώστε ν'αποκλείσουν αυστηρά τους χειρότερους αναστολείς ακόμα και αν αποκλεισθούν με τον τρόπο αυτό και καλοί αναστολείς.

Η πρόκληση στην εκτίμηση ενός αναστολέα είναι να σχεδιασθούν πειράματα τα οποία προσομοιώνουν τις αληθινές συνθήκες. Οι μεταβλητές οι οποίες πρέπει να ληφθούν υπόψιν περιλαμβάνουν την θερμοκρασία, την πίεση και την ταχύτητα καθώς επίσης και τις ιδιότητες του μετάλλου και τη χημεία του διαβρωτικού περιβάλλοντος. Οι αποτυχίες του συστήματος διάβρωσης εντοπίζονται και αποδίδονται σε μικρο-συνθήκες στο τμήμα της αποτυχίας. Τα επαρκή τέστ πρέπει να περιλαμβάνουν τις πιο σοβαρές καταστάσεις που μπορεί να βρεθεί το σύστημα και να μη περιορίζονται σε μακρο ή μέσες συνθήκες. Παραδείγμα τέτοιου μικρο-περιβάλλοντος είναι τα θερμά σημεία σε εναλλάκτες θερμότητας και η τυρβώδης ροή σε σημεία συγκόλλησης.

Η αναστολή της διάβρωσης απαιτεί ότι οι αναστολείς θα πρέπει να έχουν εύκολη πρόσβαση στη μεταλλική επιφάνεια. Ιδανικά, οι επιφάνειες θα πρέπει να είναι καθαρές, να μη μολύνονται από λάδι, γράσο, διαβρωτικά προϊόντα και να μην επηρεάζονται από τη σκληρότητα του νερού. Επιπρόσθετα φροντίδα θα πρέπει να λαμβάνεται για ν'αποφευχθεί η παρουσία εναποτιθέμενων στερεών σωματιδίων. Αυτές οι καταστάσεις είναι δύσκολο να επιτευχθούν και είναι πολλές φορές όπου δεν έχει γίνει επαρκής μέριμνα για την προετοιμασία των συστημάτων ώστε να δράσουν οι αναστολείς. Επίσης είναι απαραίτητο να διασφαλιστεί ότι ο αναστολέας μπορεί να φτάσει σε όλα τα σημεία της μεταλλικής επιφάνειας. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί σε πολλά συστήματα με ανακίνηση του ρευστού στο οποίο βρίσκεται ο αναστολέας αλλά σε στατικά συστήματα η τοποθέτηση της μεταλλικής επιφάνειας θα πρέπει να είναι τέτοια ώστε να προσεγγίζεται ολόκληρη και το ίδιο αποτελεσματικά από τους αναστολείς.

Οι αναστολείς θα πρέπει να επιλέγονται αφότου ληφθεί υπόψιν η φύση και οι συνδυασμοί των μετάλλων που είναι παρόντα, η φύση του διαβρωτικού περιβάλλοντος, οι συνθήκες χειρισμού, η θερμοκρασία και η μεταφορά θερμότητας. Η συγκέντρωση του αναστολέα θα πρέπει να ελέγχεται σε τακτικά χρονικά διαστήματα και σε τυχόν απώλειες θα πρέπει να συμπληρώνεται ποσότητα αναστολέα ή ν'αντικαθίσταται πλήρως όπως στα ψυκτικά των μηχανών για παράδειγμα. Όπου είναι δυνατό θα πρέπει να εφαρμοστεί ένα σύστημα ελέγχου και παρακολούθησης της διάβρωσης το οποίο και γίνεται πλέον ολο και περισσότερο διαδεδομένο[4].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΑΝΑΣΤΟΛΕΙΣ ΦΙΛΙΚΟΙ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ

2.1 Αναστολείς φιλικοί στο περιβάλλον (EFCIs)

Τα τελευταία χρόνια, εξαιτίας του ολοένα και μεγαλύτερου ενδιαφέροντος του κόσμου για την προστασία του περιβάλλοντος αλλά και των επικίνδυνων συνεπειών από τη χρήση χημικών στην οικολογική ισορροπία, η παραδοσιακή προσέγγιση πάνω στους αναστολείς της διάβρωσης άλλαξε. Όπως έχει ήδη αναφερθεί για να είναι ένας αναστολέας προστατευτικός απέναντι στη διάβρωση των μετάλλων, θα πρέπει να προσροφάται πάνω στη μεταλλική επιφάνεια μέσω διεργασιών προσρόφησης είτε χημικής είτε φυσικής. Αυτές οι διεργασίες εξαρτώνται αρχικά από τις φυσικοχημικές ιδιότητες των ανασταλτικών ομάδων όπως είναι οι λειτουργικές ομάδες, η ηλεκτρονιακή πυκνότητα του δότη, η μοριακή δομή κ.ο.κ. Για παράδειγμα οργανικά μόρια τα οποία έχουν ευρεία εφαρμογή σαν αναστολείς συχνά περιέχουν άζωτο, οξυγόνο και άτομα θείου καθώς και πολλαπλές ομάδες στα μοριά τους.

2.2 Τοξικότητα των αναστολέων της διάβρωσης

Αυτό που θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν στην ανάπτυξη των αναστολέων της διάβρωσης είναι η τοξικότητά τους και η επίδραση στην περιβαλλοντική μόλυνση τόσο των δραστικών όσο και άλλων συστατικών των αναστολέων. Η Ευρωπαϊκή οικονομική κοινότητα (European Economic Community) ανέθεσε στην επιτροπή του Παρισιού (Paris Commision-PARCOM) την εργασία παροχής καθοδήγησης πάνω στον έλεγχο της περιβαλλοντικής μόλυνσης, την προστασία των οικοσυστημάτων και την εκτίμηση της τοξικότητας πάνω στις πρώτες ύλες και στα βιομηχανικά απόβλητα. Η PARCOM δημιούργησε μια τυποποιημένη δοκιμή η οποία καλύπτει τις κάτωθι πλευρές :

Τοξικότητα , πρέπει να μετράται χρησιμοποιώντας είτε την Lethal Concentration (LC50) δηλαδή τη συγκέντρωση όπου το 50% των οργανισμών θανατώνονται είτε το EC50 δηλαδή τη συγκέντρωση που μπορεί να προκαλέσει ανεπιθύμητες παρενέργειες στον οργανισμό. Για παράδειγμα η συγκέντρωση η οποία μειώνει την ένταση εκπομπής της φωταύγειας των βακτηρίων κατά 50% ή η συγκέντρωση η οποία μειώνει την ανάπτυξη ή το μέσο βάρος συγκεκριμένων μικροοργανισμών κατά 50%. Ο βαθμός τοξικότητας μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σύμφωνα με τις τιμές των LC50 όπως φαίνεται στον πίνακα 6.

CATEGORY	LC ₅₀
Supertoxic	5 mg/kg of weight or less
Extremely toxic	5-50 mg/kg
Highly toxic	50-500 mg/kg
Moderately toxic	0.5-5 g/kg
Slightly toxic	5-15 g/kg
Practically non-toxic	More than 15 g/kg

Πίνακας 6: Κατηγοριοποίηση της τοξικότητας των συστατικών με βάση την LC₅₀ [5]

Βιοαποικοδόμηση, πρέπει να καθοριστεί για όλα συστατικά. Αυτή η δοκιμή μετράει την παραμονή στο περιβάλλον όλων των συστατικών. Η πιο συνηθισμένη δοκιμή είναι η θαλάσσια δοκιμή του οργανισμού OECD. Αυτός ο οργανισμός είναι ένας διεθνής οργανισμός με ηγετικό ρόλο στην προώθηση διεθνώς αποδεκτών δοκιμών πάνω σε χημικά όπως είναι τα βιομηχανικά χημικά, εντομοκτόνα, πρόσθετα τροφών αλλά και φαρμακευτικά. Το επιτρεπόμενο όριο γι' αυτή τη δοκιμή είναι πάνω από 60% μετά από 28 ημέρες.

Βιοσυσσωρευση, αυτή η δοκιμή δείχνει το επίπεδο της συγκέντρωσης του προϊόντος πάνω στο σώμα. Μετράται με ένα συντελεστή ο οποίος παρουσιάζεται στη σχέση (2.1)

$$P_{o/w} = \frac{\text{concentration in octanol}}{\text{concentration in water}} \quad (2.1)$$

Όσο μεγαλύτερος είναι αυτός ο συντελεστής τόσο είναι πιο πιθανό το συστατικό να περάσει από τη μεμβράνη του κυττάρου, με αποτέλεσμα να βιοσυσσωρευθεί. Οι φιλικό προς το περιβάλλον αναστολείς της διάβρωσης μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες : τους φυσικούς και τους χαμηλής τοξικότητας συνθετικούς γνωστούς σαν ιοντικά υγρά.

2.3 Φυσικά προϊόντα σαν φυσικοί αναστολείς της διάβρωσης (EFCIs)

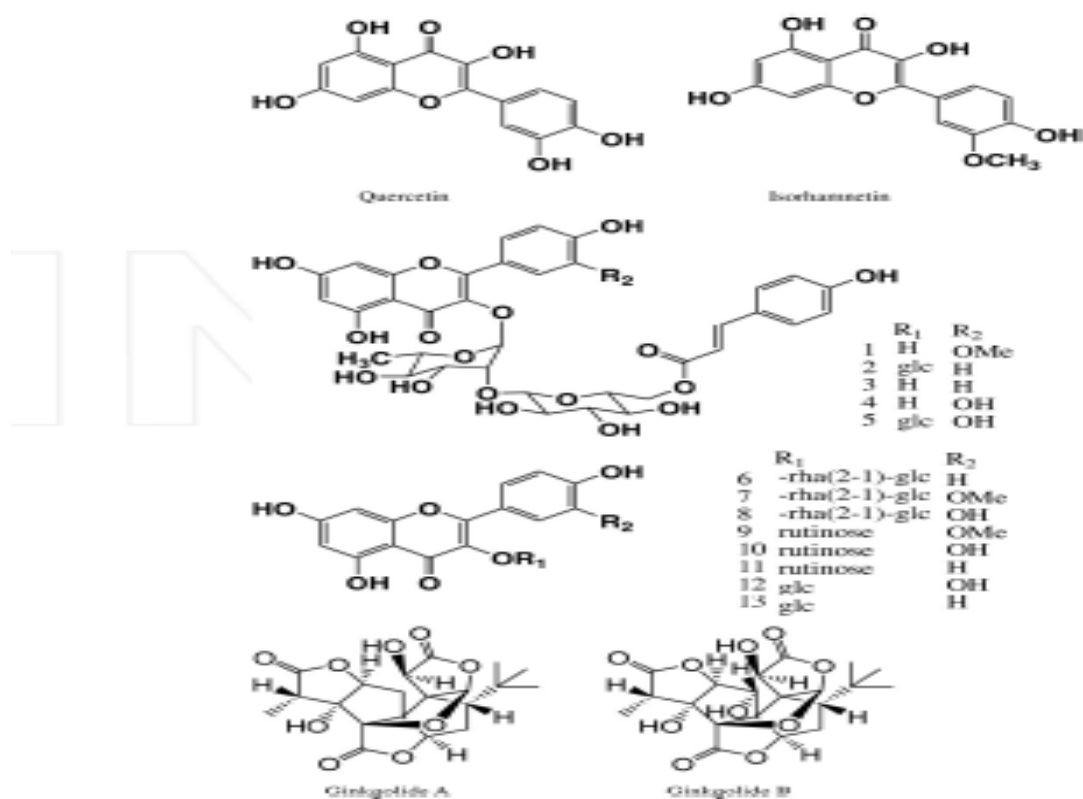
Τα φυσικά προϊόντα έχουν μελετηθεί εκτενώς σαν αναστολείς της διάβρωσης τόσο από εκχυλίσματα φυσικών πηγών όπως είναι τα φυτά όσο και από συστατικά τα οποία προέρχονται από ζώα ή φυτά (για παράδειγμα βιταμίνες και αμινοξέα).

Από οικονομικής αλλά και περιβαλλοντικής πλευράς τα εκχυλίσματα φυτών είναι μία εξαιρετική εναλλακτική επιλογή για χρήση σαν αναστολείς της διάβρωσης εξαιτίας της διαθεσιμότητάς αλλά και της βιοαποικοδομησιμότητάς τους. Αυτά τα εκχυλίσματα μπορούν ν' αποκτηθούν με ένα απλό τρόπο και δεν απαιτούνται

περαιτέρω μέθοδοι καθαρισμού. Προέρχονται κυρίως από φθηνούς διαλύτες που είναι ευρέως διαθέσιμοι σε χαμηλό κόστος και με χαμηλή τοξικότητα. Τα υδατικά εκχυλίσματα προτιμούνται αλλά λόγω της χαμηλής διαλυτότητας πολλών φυσικών προϊόντων στο νερό χρησιμοποιούνται εκχυλίσματα αιθανόλης.

Αυτά τα εκχυλίσματα περιέχουν μια ποικιλία από φυσικά προϊόντα όπως αιθέρια έλαια, τανίνες, χρωστικές, στεροειδή, τερπένια, φλαβόνες και φλαβονοειδή, μεταξύ άλλων γνωστών δραστικών ουσιών που χρησιμοποιούνται ως αναστολείς της διάβρωσης. Σε γενικές γραμμές, αυτές οι ενώσεις περιέχουν συζευγμένες αρωματικές δομές, μακρές αλειφατικές αλυσίδες όπως άζωτο, θείο και οξυγόνο ετεροάτομα με ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων που είναι διαθέσιμα για να σχηματίσουν δεσμούς με την μεταλλική επιφάνεια.

Στις περισσότερες περιπτώσεις, δρουν συνεργικά για να παρουσιάζουν καλή αποδοτικότητα όσον αφορά την προστασία από τη διάβρωση. Αυτό μπορεί να αποδειχθεί στην περίπτωση του *Ginkgo biloba* (βότανο) στα οποία έχουν ταυτοποιηθεί τα κύρια συστατικά (φλαβονοειδή και τερπενοειδή) (Σχήμα 11).



Σχήμα 11: Οι δομές των φλαβονοειδών και των τερπενοειδών που βρέθηκαν στο *Ginkgo biloba* [5]

Αυτό το εκχύλισμα έχει επιδείξει εξαιρετική απόδοση ως αναστολέας της διάβρωσης με πιθανές εφαρμογές στη βιομηχανία πετρελαίου, σχετικά με την αναστολή της διάβρωσης του χάλυβα Q235A. Η αντιβακτηριακή δραστηριότητα των

εκχυλισμάτων έναντι των μικροοργανισμών στον τομέα του πετρελαίου (SRB, IB και TGB) έχει επίσης αποδειχθεί.

Το κύριο μειονέκτημα της χρήσης φυτικών υλικών σαν αναστολείς της διάβρωσης είναι η συχνά χαμηλή τους σταθερότητα και ότι είναι άμεσα βιοαποικοδομήσιμα. Αυτό το μειονέκτημα μπορεί να ελαχιστοποιηθεί ή να αποφευχθεί με την προσθήκη βιοκτόνων όπως N-κετυλο-N, N, N-τριμεθυλο βρωμιούχο αμμωνίου. Στη βιβλιογραφία συναντούνται χρήσεις φυτικών προϊόντων για την αναστολή της διάβρωσης όπως είναι για παράδειγμα αιθανολικά εκχυλίσματα από φύλλα του *Chlomolaena Odorata* (θάμνος) ή και φλούδες πορτοκαλιού όπως θα παρουσιασθεί στο πειραματικό μέρος [5],[6]. Στην πρώτη περίπτωση η χρήση αιθανολικών εκχυλισμάτων του εν λόγω θάμνου έδειξε ότι η απόδοση της αναστολής αυξανόταν με αυξανόμενη συγκέντρωση του αναστολέα και μειωνόταν με την αύξηση της θερμοκρασίας. Πιο συγκεκριμένα σε συγκέντρωση της τάξης του 5% v/v του εκχυλίσματος η αποτελεσματικότητα της αναστολής έφτασε το 95% σε θερμοκρασία 303K και 89% σε θερμοκρασία 333K.

Ο Πίνακας 7 συνοψίζει τα παραδείγματα των φυσικών εκχυλισμάτων που έχουν χρησιμοποιηθεί ως αναστολείς της διάβρωσης. Στην κατηγορία των φυσικών προϊόντων τα αμινοξέα και τα παράγωγά τους είναι μερικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται σαν αναστολείς για χάλυβα (mild, carbon steel, stainless steel), σίδηρο, νικέλιο, χαλκό και αλουμίνιο σε διαφορετικούς επιθετικούς διαλύτες.

Natural product source	Metal or Alloy protected
Polysaccharide (galactomannan) extracted from the endosperms of some leguminosae plants as coffee beans and chickpeas.	Concrete Armor Protection
<i>Chenopodium ambrosioides</i> extract	Carbon steel
Ethanolic Extracts from Seeds of <i>Garcinia kofa</i>	Mild steel
<i>Musa acuminata</i> flower extract	Mild steel
<i>Cannabis</i> plant extract	Copper
Mexican <i>Argemone</i> plant extract	Mild steel
<i>Lavandula dentata</i> aqueous extract	Mild steel
<i>Aframomum melegueta</i> extracts	Mild steel
<i>Osmanthus fragran</i> leaves extract	Carbon steel
<i>Neolamarckia cadamba</i> extract (bark, leaves) and pure alkaloid (3 beta-isodihydrocadambine)	Mild steel
<i>Murraya koenigii</i> leaves extract	Mild steel
Berberine extracted from <i>Coptis chinensis</i>	Mild steel
<i>Hibiscus sabdariffa</i> extract	Mild steel
Artemisia oil	Steel
Ethanolic extract of <i>Musa</i> species	Mild steel
Aqueous extract of <i>Hibiscus rosa-sinensis</i> Linn	Carbon steel
<i>Opuntia-Ficus-Indica</i> (Nopal)	Aluminum and Steel
Tobacco extract	Steel and Aluminum
Aqueous extract of rhizome powder (<i>Curcuma longa</i> L)	Carbon steel
Onion juice	Zinc
<i>Vernonia amygdalina</i>	Aluminum
Mangrove tannin	Copper
<i>Punica granatum</i> extract	Brass
<i>Phoenix dactylifera</i> L. fruit juice	Aluminum
Rain water containing garlic extract	Aluminum
Polyphenols extracted from olive mill wastewater	Carbon steel
<i>Morinda tinctoria</i> leaves extract	Mild steel
Aqueous extract of Creosote Bush (<i>Larrea tridentata</i>) leaves	Carbon steel
<i>Prosopis Laevigata</i>	Aluminum
<i>Lavandula stoechas</i> leaves extract	Stainless steel

Πίνακας 7: Φυσικά εκχυλίσματα σαν αναστολείς της διάβρωσης [5]

Natural product	Metal or Alloy protected
caffeine	Carbon steel
caffeine	Copper
Purine and adenine	Copper
Vitamin B ₁	AISI 4130 steel alloy
Vitamin B ₃	Copper
Vitamin C	Steel
Pteroyl-L-glutamic acid (Vitamin M)	Scale inhibitor for oil wells of carbonate reservoir
Citric acid	Aluminum
Benzoic acid	Iron and aluminum
Vitamin B ₁ , B ₆ and C	Nickel
Peptin	Aluminum
lignin terpolymer	Aluminum
cassava starches	Aluminum
Carrageenan (polysaccharide polymer)	Aluminum
Chitosan	Steel

Πίνακας 8: Φυσικά προϊόντα συμπεριλαμβανομένων και φυσικών πολυμερών σαν αναστολείς της διάβρωσης [5]

2.4 Συνθετικά συστατικά σαν φιλικό αναστολείς της διάβρωσης προς το περιβάλλον (EFCIs)

Πολλά ανόργανα και οργανικά συστατικά έχουν αναφερθεί σαν αναστολείς της διάβρωσης για μέταλλα σε διαφορετικά μέσα αλλά η τοξική φύση πολλών από αυτών περιορίζει την εφαρμογή τους. Στις τελευταίες δεκαετίες έχουν γίνει προσπάθειες προκειμένου να σχεδιασθούν και ν'αναπτυχθούν μη τοξικοί αναστολείς της διάβρωσης ώστε ν'αντικαταστήσουν τους τοξικούς. Για παράδειγμα το 12-αμινοδωδεκανοϊκό οξύ έχει αναφερθεί σαν πράσινος αναστολέας για τον χάλυβα (carbon steel) ενώ τα παράγωγα ιμιδαζόλης και η γουανιδίνη έχουν αναφερθεί σαν μη τοξικοί αναστολείς για τον χαλκό σε όξινα μέσα.

Φάρμακα όπως είναι τα διουρητικά και τα βαρβιτουρικά παρουσιάζουν καλές επιδόσεις σαν αναστολείς της διάβρωσης των μετάλλων σε όξινα μέσα. Πιο συγκεκριμένα δύο γνωστά διουρητικά η φουροσεμίδη και η τορσεμίδη εμφανίζουν αναστολή στη διάβρωση του χάλυβα (mild steel) σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος. Από τους δύο αναστολείς η απόδοση της τορσεμίδης είναι μεγαλύτερη από αυτής της φουροσεμίδης εξαιτίας της μεγαλύτερης ηλεκτρονιακής της πυκνότητας το οποίο ευνοεί την απορρόφησή της πάνω στη μεταλλική επιφάνεια. Σημαντικό ρόλο πάνω στην απορρόφηση των αναστολέων αυτών σε χάλυβα έχει η ελεύθερη ενέργεια απορρόφησης και η επίδραση της θερμοκρασίας. Η απορρόφηση των συστατικών υπακούει την ισόθερμη Langmuir. Οι μηχανισμοί αναστολείς και ο σχηματισμός του συμπλόκου αναστολέα του σιδήρου επιβεβαιώνεται από FT-IR και UV-Vis

φασματική ανάλυση. Με τη βοήθεια του SEM (scanning electron microscopy) βρέθηκε ότι πάνω στην επιφάνεια του χάλυβα δημιουργήθηκε ένα προστατευτικό στρώμα. Κβαντομηχανικοί υπολογισμοί εφαρμόζονται για να συσχετίσουν την απόδοση της αναστολής των συστατικών με τις ηλεκτρονιακές δομές τους.

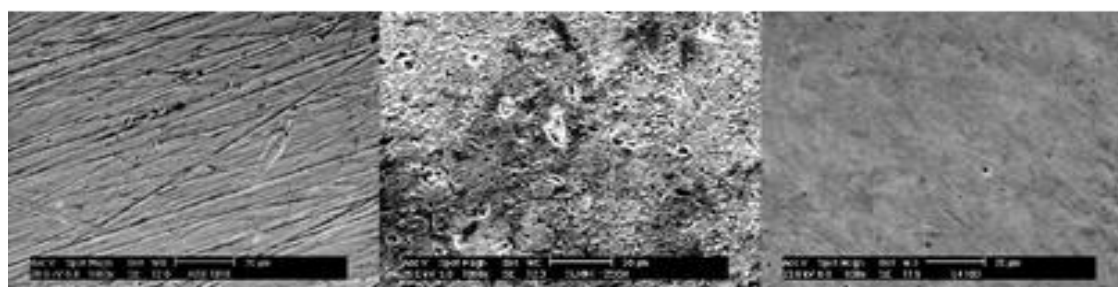
Το 2011 η χρήση φαρμάκων σαν υποσχόμενοι φιλικόι αναστολείς της διάβρωσης αναθεωρήθηκαν. Αρκετά συνθετικά πολυμερή έχουν επίσης σχεδιαστεί σαν αποτελεσματικοί EFCIs για τον χάλυβα (carbon steel) σε αλκαλικό διάλυμα και για το ανθρακικό ασβέστιο σε νερά ψύξης. Τα ιοντικά υγρά χρήζουν ιδιαίτερης προσοχής εξαιτίας της ταχείας ανάπτυξής τους σε εφαρμογές στη βιομηχανία πετρελαίου και ειδικά σαν φιλικόι προς το περιβάλλον αναστολείς έδειξαν μεγάλη αποτελεσματικότητα σαν αναστολείς της διάβρωσης για διάφορα μέταλλα και κράματα αυτών.

Τα ιοντικά υγρά είναι ιοντικά συστατικά που εμφανίζουν ανισότροπη μοριακή δομή. Η δομή τους περιέχει τόσο οργανικά όσο και ανόργανα συστατικά με ποικίλες λειτουργικές ομάδες. Παρέχουν νέες φυσικές και χημικές ιδιότητες όπως είναι χαμηλή τοξικότητα, υψηλή χημική σταθερότητα, χαμηλή τάση ατμών και υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα[5]. Τα ιοντικά υγρά αποτελούνται από ένα άλας όπου το ένα ή και τα δύο εμπλεκόμενα ιόντα είναι μεγάλα σε μέγεθος και το κατιόν παρουσιάζει ένα μικρό βαθμό συμμετρίας. Αυτοί οι παράγοντες τείνουν να μειώσουν την ενέργεια πλέγματος της κρυσταλλικής μορφής του άλατος με συνέπεια να χαμηλώνουν το σημείο τήξης[7]. Εναλλακτικά τα ιοντικά υγρά ορίζονται ως υλικά που συνθέτονται από ανιόντα και κατιόντα και έχουν σημείο τήξης 100°C και άνω, χωρίς αυτό να έχει ιδιαίτερη φυσική ή χημική σημασία. Για τη σύνθεση ιοντικών υγρών μπορούν να χρησιμοποιηθούν μονοσθενή ανιόντα και κατιόντα ενώ έχουν αναφερθεί ιοντικά υγρά με δισθενή ανιόντα και κατιόντα.

Προσεγγιστικά θεωρείται ότι τα κατιόντα ευθύνονται για τις φυσικές ιδιότητες των ιοντικών υγρών (πχ σημείο τήξης, ιξώδες, πυκνότητα) ενώ τα ανιόντα ρυθμίζουν τις χημικές ιδιότητες και την ενεργότητα. Όσον αφορά στο σημείο τήξης, ιοντικά υγρά με σημείο τήξης σημαντικά μεγαλύτερο των 100°C είναι δύσκολο να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές οργανικής χημείας. Ωστόσο η ευτηκτική σύσταση ανάμικτων συστημάτων τους επιτρέπει να τήκονται σε σημαντικά χαμηλότερες θερμοκρασίες από ότι κάθε συστατικό ατομικά. Η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία ένα τέτοιο σύστημα ιοντικών υγρών είναι σε υγρή κατάσταση, μπορεί να κατεβάσει το σημείο τήξης ακόμα περισσότερο. Αυξάνοντας το μέγεθος των κατιόντων, αντικαθιστώντας απλά ανόργανα κατιόντα με οργανικά, το σημείο τήξης ελαττώνεται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της θερμοκρασίας δωματίου. Ένας άλλος παράγοντας που επιδρά στο σημείο τήξης είναι ο βαθμός τυχόν ασυμμετρίας του κατιόντος. Τα ασύμμετρα κατιόντα επιδρούν σε μεγαλύτερο βαθμό στο σημείο τήξεως μειώνοντάς το, συγκριτικά με τα συμμετρικά κατιόντα. Επίσης η παρουσία ισχυρών δεσμών υδρογόνου στο πλέγμα αποτελεί ένα ακόμα παράγοντα επίδρασης στο σημείο τήξης [8].

Αρκετά ιοντικά υγρά συμπεριφέρονται όχι μόνο σαν πράσινοι διαλύτες αλλά και σαν κατάλληλοι και ισχυροί ηλεκτρολύτες με υψηλή σταθερότητα. Αυτές οι ενώσεις παρουσιάζουν ιδιότητες δομής κατάλληλης ν' απορροφηθούν πάνω σε μεταλλικές επιφάνειες και κάποια παράγωγα αυτών των υγρών έδειξαν ότι μπορούν να δράσουν σαν EFCIs σε όξινα αλλά και σε βασικά διαβρωτικά περιβάλλοντα. Για παράδειγμα πέντε ιοντικά υγρά ιμιδαζόλιου που περιέχουν N1-βινυλ και N3-αλκυλ κορεσμένες αλυσίδες σαν κατιόν και βρωμιούχα σαν ανιόν έχουν συντεθεί υπό ακτινοβολήση με μικροκύματα και χρησιμοποιούνται σαν αναστολείς της διάβρωσης για όξινα περιβάλλοντα. Η απώλεια βάρους καθώς και ηλεκτροχημικές τεχνικές πόλωσης χρησιμοποιήθηκαν για να μελετηθούν οι ιδιότητες αναστολής αυτών των συστατικών σε χάλυβα (AISI 1018 carbon steel) ο οποίος εμβαπτίστηκε σε διάλυμα θειικού οξέος 1M.

Όλα τα ιοντικά υγρά δείχνουν ιδιότητες αναστολής εξαρτώμενες από το μήκος της αλυσίδας που είναι συνδεδεμένο στη θέση N-3. Η υψηλότερη αποτελεσματικότητα επαληθεύεται με τη βοήθεια του SEM, το οποίο αποκαλύπτει ότι η επιφανειακή μορφολογία καταστρέφεται έντονα απουσία του αναστολέα ενώ με την παρουσία 100ppm αυτού η βλάβη είναι σημαντικά μειωμένη όπως φαίνεται στο σχήμα 12 [5].



(a)

(b)

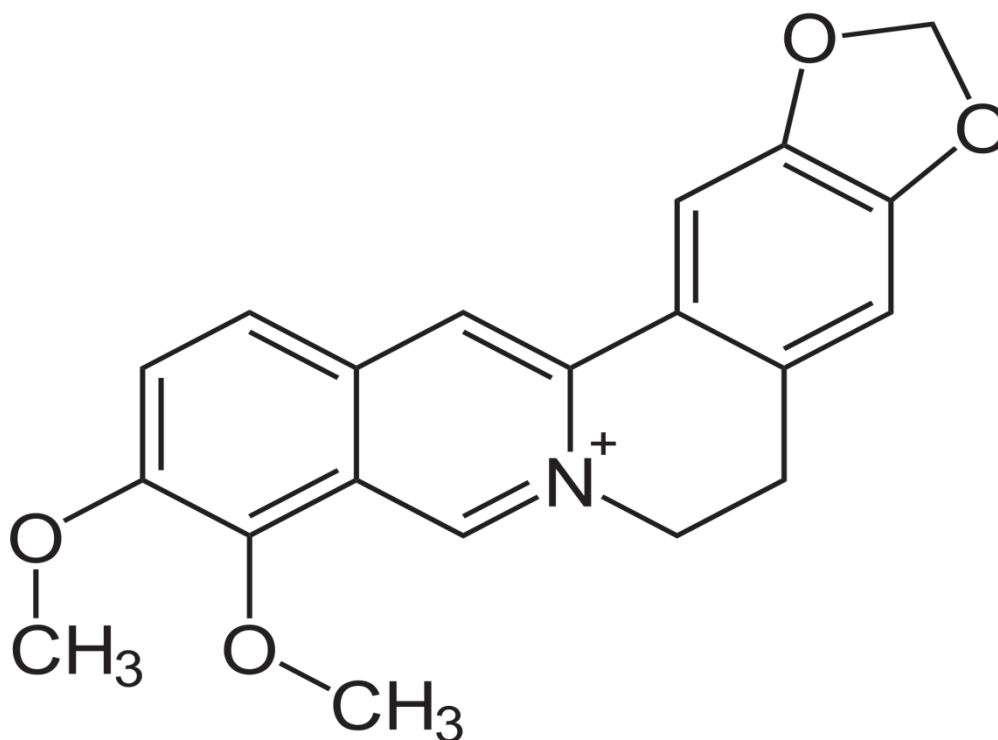
(c)

Σχήμα 12: Εικόνες από το SEM (1000X) μεταλλικών επιφανειών: (a) μετά από στίλβωμα, (b) μετά από 6 ώρες εμβάπτισης του μετάλλου στο διαβρωτικό μέσο χωρίς αναστολέα, (c) μετά από 6 ώρες εμβάπτισης στο διαβρωτικό με 100 ppm του 1-βινυλ-3-οκτα-δεκυλο-ιμιδαζολιο βρωμίδιου [5]

2.5 Μηχανισμοί δράσης πράσινων αναστολέων κατά της διάβρωσης

Με το πέρασμα των χρόνων πολλές θεωρίες έχουν αναπτυχθεί για να τεκμηριώσουν τον τρόπο με τον οποίο δρουν οι αναστολείς της διάβρωσης. Μία θεωρία (Mann) αναφέρει ότι οι οργανικές ουσίες σχηματίζουν ιόντα ωνίου (onium ions) σε όξινα διαλύματα -τα ιόντα αυτά είναι κατιόντα που σχηματίζονται από την πρωτονίωση των μονοπύρηνων (ένα μέταλλο δηλαδή) αρχικών υδριδίων στοιχείων των ομάδων 15, 16 και 17 του Π.Π με τα πιο γνωστά τα αμμωνιακά ιόντα NH_4^+ - προσροφούνται στα καθοδικά τμήματα της μεταλλικής επιφάνειας και εμπλέκονται με την καθοδική αντίδραση. Διάφοροι μηχανισμοί δράσης έχουν αναπτυχθεί για την αναστολή διάβρωσης από φυσικά προϊόντα:

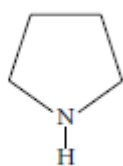
Argemone Mexicana, (ένα είδος κίτρινης παπαρούνας), περιέχει το αλκαλοειδές βερβερίνη (berberine-τεταρτοταγές αμμωνιακό άλας) η οποία έχει μια μακρά αλυσίδα από αρωματικούς δακτύλιους, ένα άτομο αζώτου στο δακτύλιο και σε διάφορες θέσεις τα υδρογόνα έχουν αντικατασταθεί με ομάδες $-\text{CH}$, $-\text{OCH}_3$ και $-\text{O}$. Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια των ατόμων οξυγόνου και αζώτου σχηματίζουν δεσμούς με τα ηλεκτρόνια στην μεταλλική επιφάνεια. Το άλας ιονίζεται σε νερό και απελευθερώνει ένα πρωτόνιο με αποτέλεσμα το αρνητικά φορτισμένο άτομο οξυγόνου βοηθά ν'απελευθερώσει ένα ηλεκτρόνιο στο άτομο αζώτου και σχηματίζει ένα ισχυρότερο δεσμό με τα μεταλλικά ηλεκτρόνια. Αυτές οι ιδιότητες παρέχουν καλή αποτελεσματικότητα στην αναστολή της διάβρωσης για το *Argemone Mexicana*.



Σχήμα 13: Βερβερίνη (berberine) [27]

Σκόρδο (*garlic*), περιέχει αλλυλ-προπυλ- δισουλφίδιο. Πιθανώς αυτά τα ακόρεστα θειούχα συστατικά επηρεάζουν το καθοδικό δυναμικό του χάλυβα.

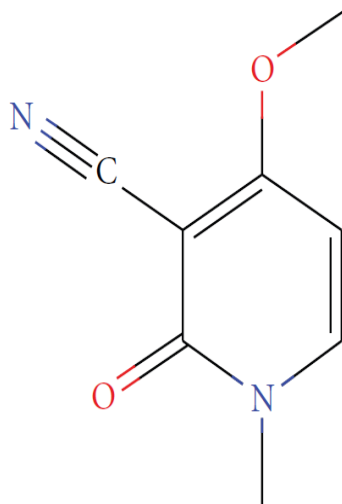
Καρότο (*carrot*), περιέχει πυρρολιδίνη και σε υδατικά μέσα ιονίζεται και το άτομο αζώτου αποκτά αρνητικό φορτίο με αποτέλεσμα τα ελεύθερα ηλεκτρόνια του αζώτου αποκτούν μεγαλύτερο φορτίο το οποίο οδηγεί σε ένα ισχυρότερο δεσμό στο άζωτο. Το καρότο δεν ιονίζεται σε όξινα μέσα με αποτέλεσμα να μη παρέχει προστασία παρουσία οξέων.



Pyrrolidine

Σχήμα 14: Πυρρολιδίνη [1]

Σπόροι καστόρ (προέλευση καστορέλαιου), περιέχουν το αλκαλοειδές ρικινίνη. Το άτομο αζώτου βρίσκεται προσκολλημένο στο δακτύλιο του $-OCH_3$. Στον πίνακα 9 παρουσιάζονται οι κυριότεροι πράσινοι αναστολείς της διάβρωσης του χάλυβα.



Σχήμα 15: Ρικινίνη [1]

A/A	ΕΙΔΟΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ	ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΑΝΑΣΤΟΛΕΑ	ΕΝΕΡΓΟ ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ
1	Steel	Tamarind	-
2	Steel	Tea leaves	-
3	Steel	Pomegranate juice and peels	-

4	Steel	Emblica officinalis	-
5	Steel	Terminalia bellerica	-
6	Steel	Eucalyptus oil	Monomtrene 1,8-cineole
7	C-steel,Ni,Zn	Lawsonia extract(Henna)	Lawsonone(2-hydroxy-1,4-naphtoquinone resin and tannin,coumarine,Gallic acid and sterols
8	Mild steel	Gum exudate	Hexuronic acid,neutral sugar residues,volatile monoterpenes,canaric and related triterpene acids, reducing and nonreducing sugars
9	Mild steel	Musa sapientum pells(Banana peels)	-
10	Carbon steel	Natural amino acids-alanine,glycine,and leucine	-
11	Steel	Natural amino acids	-
12	Mild steel	Garcinia kola seed	Primary and secondary amines, unsaturated fatty acids and biflavnone
13	Steel	Auforpio turkiale	Protein hydrolysis
14	Steel	Azydracta indica	Protein hydrolysis
15	Steel	Aloe leaves	-
16	Steel	Mango/orange peels	-
17	Steel	Hibiscus sabdariffa(Calyx extract) in 1M H ₂ SO ₄ solutions, stock 10-50%	Molecular protonated organic species in the extract.Ascorbic acid, amino acids, flavonoids,pigment and carotene

Πίνακας 9: Κυριότεροι πράσινοι αναστολείς της διάβρωσης του χάλυβα [1]

Μαύρο πιπέρι(black pepper), έχει μελετηθεί η αποτελεσματικότητά του σαν αναστολέας διάβρωσης σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος μέσω εκχύλισματος μαύρου πιπεριού. Το εκχύλισμα αυτό έδωσε μέγιστη απόδοση αναστολής 98% για συγκέντρωση αναστολέα ίση με 120ppm σε θερμοκρασία 35°C, σε χάλυβα

(mild steel). Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις αποκάλυψαν ότι η μεταφορά φορτίου ελέγχει τη διάβρωση ενώ η ιδιότητα της αναστολής αποδίδεται σε ένα αλκαλοειδές, την πιπερίνη.

Σπόροι μάραθου (*fennel seeds*), το αιθέριο έλαιο από μάραθο έχει ελεχθεί σαν αναστολέας της διάβρωσης του χάλυβα (carbon steel) σε διάλυμα υδροχλωρίου 1M με τις κλασικές μετρήσεις δηλαδή την φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS), μέθοδος πόλωσης Tafel, και μετρήσεις απώλειας βάρους. Η αύξηση της αντίστασης μεταφοράς φορτίου (R_{ct}) με τη συγκέντρωση του ελαίου ενισχύει την προσρόφηση των μορίων πάνω στη μεταλλική επιφάνεια. Τα διαγράμματα πόλωσης δείχνουν ότι η προσθήκη του ελαίου μεταφέρουν τα ανοδικά και καθοδικά τμήματα του γραφήματος σε χαμηλότερα ρεύματα, το οποίο καταδεικνύει έναν μικτού τύπου αναστολέα (δηλαδή μεταξύ ανταγωνιστικού και μη ανταγωνιστικού-τύπος ενζυματικού αναστολέα). Η ανάλυση του ελαίου χρησιμοποιώντας χρωματογραφία GC/MS έδειξε ότι τα κύρια συστατικά αναστολής ήταν το λιμονένιο (20,8%), το πινένιο (17,8%), μυρσένιο (15%) και η φενχόνη (12,5%). Η προσρόφηση αυτών των μορίων θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί μέσω της αλληλεπίδρασης των κενών d-τροχιακών των ατόμων σιδήρου (χημική ρόφηση). Στον πίνακα 10 παρουσιάζονται οι κυριότεροι πράσινοι αναστολείς του αλουμινίου, κραμάτων αλουμινίου και άλλων μετάλλων και κραμάτων αυτών.

A/A	ΕΙΔΟΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ	ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΑΝΑΣΤΟΛΕΑ	ΕΝΕΡΓΟ ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ
1	Al	CeCl ₃ and mercaptobenzothiazole (MBT)	
2	Al, steel	Aqueous extract of tobacco plant and its parts	Nicotine
3	Al	Vanilin	
4	Al-Mg alloy	Aquous extract of Rosmarinus officinalis-Neutral phenol subfraction of the aqueous extract	Catechin
5	Al	Sulphates/molybdates and dichromates as	

		passiovatros	
6	Al	Amino and polyamino acids-aspartic acid	
7	Al	Pyridine and its selected derivatives (symmetric collidine and 2,5-dibrompyridine)	
8	Al	Citric acid	
9	Fe,Al	Benzoic acid	
10	Al	Rutin and quercetin	
11	Al	Polybutadieonic acid	
12	Al and Zn	Saccharides-mannose and fructose	
13	Al,Al-6061 and Al-Cu	Neutral solutions using sulphates,molybdates and dichromates	
14	Al	Vernonia amygdalina (bitter leaf)	
15	Al	Prosopis-cineraria (khejari)	
16	Al	Tannin beetroot	
17	Al	Saponin	
18	Al	Acacia concianna	
19	Al and Zn	Saccharides	
20	Al	Opuntia(modified stems cladodes)	Polysaccharide(mucilage and pectin)
21	Al-Mg alloy	Rosmarinus officinalis	
22	Zn	Metal chelates of citric acid	
23	Zn	Onion juice	S-containing acids (glutamyl peptides) S-(1-propenyl) L-cysteine sulfoxide, and S-2-carboxypropyl glutathione

24	Sn	Natural honey (acacia chestnut)	
25	Sn	Blach radish	

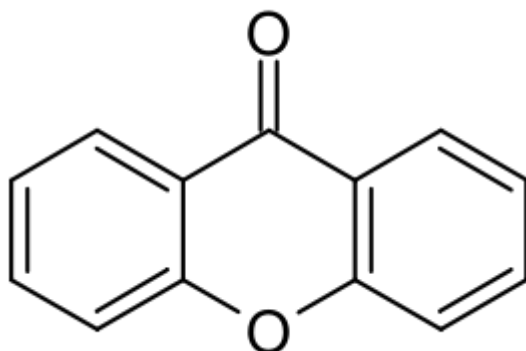
Πίνακας 10: Οι κυριότεροι πράσινοι αναστολείς του αλουμινίου, κραμάτων αλουμινίου και άλλων μετάλλων και κραμάτων αυτών [1].

Garcinia mangostana (καρπός δέντρου), προέρχεται από ένα τροπικό αειθαλές δέντρο του οποίου ο καρπός κατά την ωρίμανσή του μετατρέπεται από πράσινο σε μώβ χρώμα (σχήμα 16). Το όξινο εκχύλισμα του περικάρπιου παρέχει ανασταλτική λειτουργία στη διάβρωση του χάλυβα (mild steel) σε όξινο διάλυμα υδροχλωρικού οξέος.



Σχήμα 16: (a) φρούτο mangostana, (b) περικάρπιο mangostana [1]

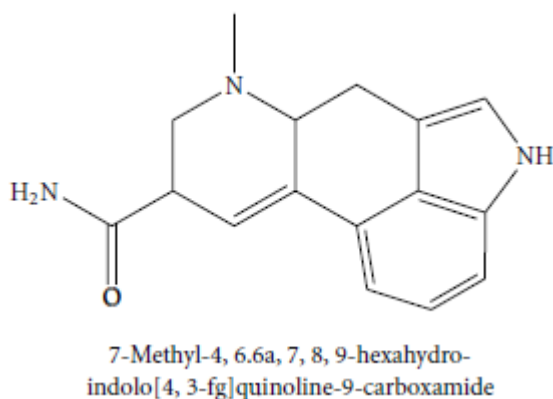
Το εκχύλισμα του περικάρπιου περιέχει οξυγονωμένες πρενυλιωμένες (προσθήκη υδρόφοβου μορίου σε χημικό συστατικό) ξανθόνες ($C_{13}H_8O_2$ -3 δακτύλιοι στη σειρά, σχήμα 17), 8-υδροξυ-κουδρα-ξανθόνη G (8-hydroxycudraxanthone G) και μαγγκοστιγκόνη [7-μεθοξυ-2-(3-μεθυλ-2-βουτενυλ)-8-(3-μεθυλ-2-οξο-3βουτενυλ)-



Σχήμα 17: Ξανθόνη [9]

1,3,6-τρι-υδροξυξανθόνη, καθώς και άλλες ξανθόνες. Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις των E_{corr} , β_a και β_c δείχνουν την μικτή δράση και αυτού του αναστολέα. Η ανάλυση IR καθώς και της ηλεκτρικής αντίστασης δείχνουν ότι η προσρόφηση στη μεταλλική επιφάνεια οφείλεται στα ετεροάτομα των οργανικών συστατικών του εν λόγω εκχυλίσματος.

Ipomoea involcrata, πρόκειται για ένα φυτό σε σχήμα καρδιάς, με φωτεινό λευκό ή και μώφ χρώμα με έντονη ιστορία κυρίως στο Νότιο Μεξικό. Το εκχύλισμα των φύλλων του χρησιμεύει στην προστασία από τη διάβρωση του αλουμίνιου και περιέχει αμίδιο του d-λυσσεργικού οξέος (LSA-σχήμα 18) καθώς και μικρές ποσότητες από άλλα αλκαλοειδή όπως χανοκλαβίνη (chanoclavine-προϊόν μύκητα), ελυμοκλαβίνη, εργομετρίνη καθώς και αμίδιο του d-ισολυσσεργικού οξέος.



Σχήμα 18: Δομή του λυσσεργικού οξέος-LSA [1]

Το LSA περιέχει άζωτο και οξυγόνο στη δομή του περιλαμβάνοντας π-ηλεκτρόνια τα οποία απαιτούνται για την ανασταλτική δράση. Πιθανώς η χανοκλαβίνη, η ελυμοκλαβίνη, η εργομετρίνη, το αμίδιο του d-ισολυσσεργικού οξέος και άλλα συστατικά του φυτικού εκχυλίσματος συνεργιστικά αυξάνουν την ισχύ του στρώματος που σχηματίζεται από το LSA. Επομένως ο σχηματισμός ενός φυσικά προσροφημένου στρώματος μεταξύ της μεταλλικής επιφάνειας και των συστατικών του εκχυλίσματος του φυτού αποτελεί την αιτία της αναστολής.

Καρποί σόγιας (soya bean), είναι πλούσιες σε πρωτεΐνες οι οποίες είναι συχνά καλοί αναστολείς σε όξινα μέσα. Τα πιο πολλά φυσικά εκχυλίσματα αποτελούνται από οξυγόνο και ουσίες που περιέχουν άζωτο. Οι περισσότερες οξυγονούχες ουσίες από τα εκχυλίσματα είναι ύδροξυ-αρωματικές. Για παράδειγμα τέτοιες είναι οι τανίνες, οι πηκτίνες, τα φλαβονοειδή, τα στεροειδή και οι γλυκοζίτες. Οι τανίνες πιστεύεται ότι είναι προστατευτικό στρώμα (παθητικοποίηση) πάνω στις μεταλλικές επιφάνειες. Είναι δεδομένο ότι ένας αριθμός ομάδων -OH παρασύρουν τα μόρια ώστε να σχηματίσουν ισχυρούς δεσμούς με το υδρογόνο και να κάνουν σύμπλοκα με

τα μέταλλα. Τα σύμπλοκα που σχηματίζονται προκαλούν τη φραγή των μικρο-ανόδων που σχηματίζονται όταν οι μεταλλικές επιφάνειες έρχονται σε επαφή με τους ηλεκτρολύτες και σαν συνέπεια επιβραδύνεται η διάλυση του μετάλλου.

Terminalia catappa (μεγάλο τροπικό δέντρο), παρουσιάζει ανασταλτικές ιδιότητες. Πιο συγκεκριμένα το αιθανολικό εκχύλισμα του εν λόγω δέντρου (των φύλλων αυτού) παρουσιάζει ανασταλτικές ιδιότητες στη διάβρωση του χάλυβα (mild steel) σε διάλυμα θεικού οξέος σαν μέσο διάβρωσης. Η ικανότητα αναστολής του εν λόγω εκχυλίσματος οφείλεται στην παρουσία σαπωνίνης, ταννίνης, ανθρακινόνης, γλυκοζιτών, φλαβονοειδών, τερπενίων και αλκαλοειδών. Η προσρόφηση των αναστολέων στην επιφάνεια του χάλυβα είναι αυθόρμητη και περιγράφεται πολύ καλά μέσω της εξίσωσης προσρόφησης του Langmuir. Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρονται και στο τροπικό Αφρικανικής προέλευσης είδος άμπελου, το *Gnetum Africana*.

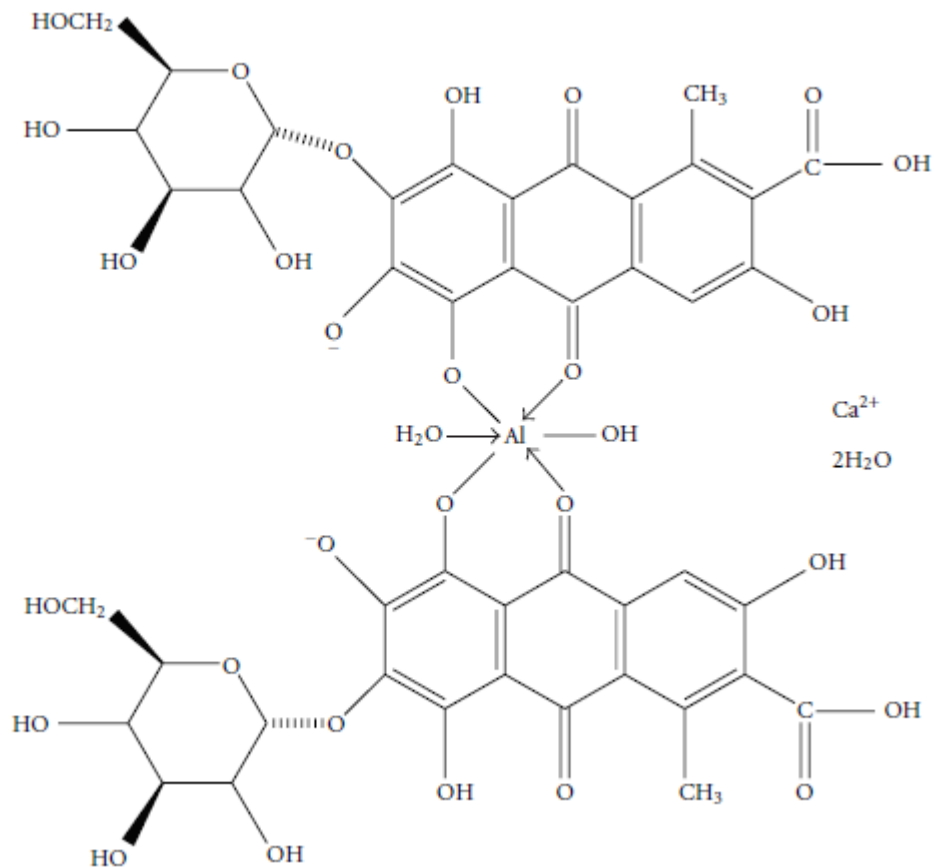
Καφεϊκό οξύ (caffeic acid), παρουσιάζει αναστολή στη διάβρωση του χάλυβα (mild steel). Όπως και ο προηγούμενος αναστολέας παρουσιάζει προστασία στη διάβρωση του χάλυβα σε διάβρωτικό μέσο θεικού οξέος (0,1M) και η αποτελεσματικότητα της αναστολής μετριέται με τους γνωστούς τρόπους (απώλεια βάρους, ηλεκτροχημική αντίσταση, δείκτες Tafel και φασματοσκοπία Raman). Το καφεϊκό οξύ δρά μέσω της ελάττωσης της περιοχής για καθοδική δράση και τροποποιώντας την ενέργεια ενεργοποίησης της ανοδικής αντίδρασης.

Gossypium hirsutum (βαμβάκι Μεξικού), βρέθηκε να έχει αναστολή στη διάβρωση του αλουμίνιου. Τα εκχυλίσματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τόσο από τα φύλλα όσο και από τους σπόρους του φυτού (GLE και GSE αντίστοιχα), σε διάλυμα 2M υδροξειδίου του νατρίου σαν διαβρωτικό μέσο. Η αποτελεσματικότητα της διάβρωσης αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης του αναστολέα. Το εκχύλισμα των φύλλων (GLE) είναι πιο αποτελεσματικό από αυτό των σπόρων (GSE) καθώς δίνει αποτελεσματικότητα 97% σε σχέση με το 94% του GSE.

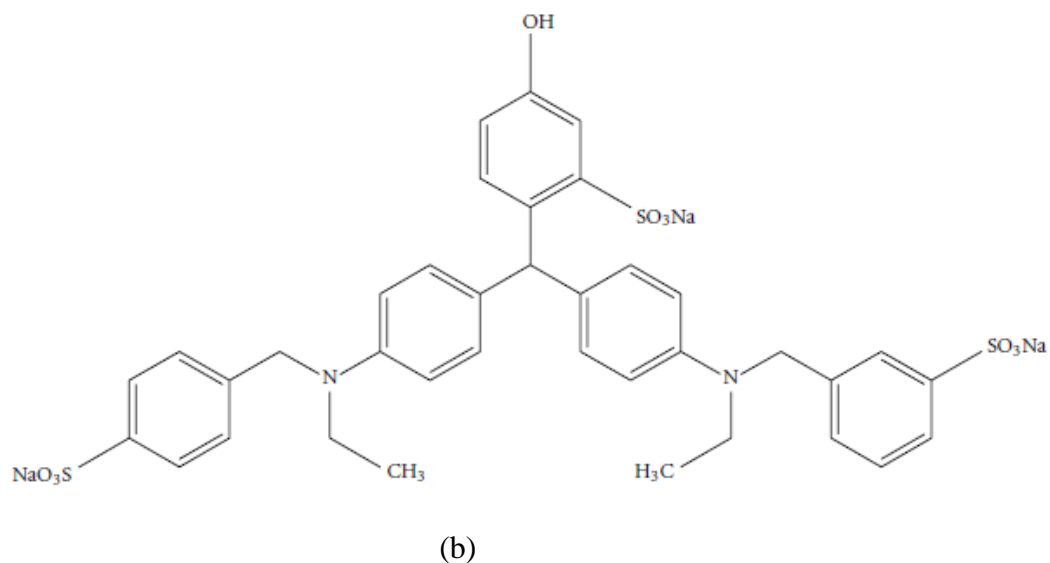
Banana peels (φλούδες μπανάνας), το αιθανολικό εκχύλισμα παρουσιάζει ανασταλτική δράση στη διάβρωση του χάλυβα (mild steel). Ο αναστολέας προσροφάται πάνω στη μεταλλική επιφάνεια σύμφωνα με τα μοντέλα του Langmuir και του Frumkin. Ο μηχανισμός ακολουθεί το μηχανισμό της φυσικής προσρόφησης. Η θερμοκρασία, το pH, ο χρόνος εμβάπτισης, το ηλεκτροδιακό δυναμικό και η συγκέντρωση του αναστολέα ελέγχουν τη δράση του αναστολέα.

Carmine and fast green dyes (πιγμέντα κόκκινου χρώματος και πράσινες βαφές-σχήμα 19), η χρήση βαφών με αζω συστατικά (της μορφής R-N=N-R') όπως τα methyl-red, methyl-yellow και methyl-orange προκαλεί αναστολή στη διάβρωση του χάλυβα (mild steel). Η αναστολή έχει μελετηθεί σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος σαν διαβρωτικό μέσο (0,5M) δια μέσου των ήδη αναφερθέντων μεθόδων. Η αποτελεσματικότητα του πιγμέντου έφτασε το 92% ενώ της βαφής το 98%. Οι αναστολείς δρουν σαν μικτοί αναστολείς (μεταξύ ανταγωνιστικών και μη

ανταγωνιστικών –ενζυματική μορφή). Ο μηχανισμός δράσης των μορίων της βαφής ερμηνεύεται με βάση την προσρόφηση πάνω στη μεταλλική επιφάνεια, εξαιτίας της αλληλεπίδρασης μεταξύ δότη-δέκτη, των π-ηλεκτρονίων του δότη O και N καθώς και των αρωματικών δακτυλίων του αναστολέα με τα κενά d-τροχιακά της μεταλλικής επιφάνειας του χάλυβα. Τα μόρια των πράσινων βαφών έχουν τα ηλεκτροαρνητικά άτομα του οξυγόνου, αζώτου και τους αρωματικούς δακτυλίους με αποτέλεσμα να ευνοείται η προσρόφηση ενώ τα μόρια του πιγμέντου έχουν άτομα οξυγόνου και αρωματικούς δακτυλίους. Επιπρόσθετα η μεγάλη και επίπεδη δομή των μορίων καταλαμβάνουν μια μεγάλη περιοχή του υποστρώματος και έτσι σχηματίζουν μία προστατευτική επικάλυψη. Η προσρόφηση των αναστολέων στη μεταλλική επιφάνεια ακολουθεί την ισόθερμη Temkin [1].



(a)



Σχήμα 19: (a) κόκκινο πιγμέντο , (b) πράσινη βαφή [1]

2.6 Μερικοί τρόποι αντιμετώπισης διάβρωσης των μετάλλων

Για την αντιμετώπιση της διαβρωσης των μετάλλων υπάρχουν διάφορες μέθοδοι άλλες παρωχημένες και άλλες πιο πρόσφατες. Ανάλογα με το είδος του μετάλλου συνήθως υπάρχει η κατάλληλη μέθοδος αντιμετώπισης του φαινομένου της διάβρωσης όπως αυτό εξηγείται κάτωθι.

2.6.1 Ανοδίωση

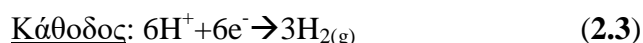
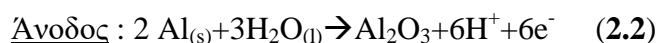
Με την ανοδίωση μετασχηματίζεται η επιφάνεια του αλουμινίου και δημιουργείται τεχνητά ένα στρώμα οξειδίου του αλουμινίου. Επειδή η διαδικασία γίνεται σε απόλυτα ελεγχόμενες συνθήκες το στρώμα αυτό γίνεται πολύ συνεκτικό και σκληρό ενώ όταν εκτίθεται στην ατμόσφαιρα δεν επιτρέπει τη διάβρωση του Al σε βάθος και έτσι το προστατεύει. Το ανοδικό επίστρωμα είναι διαφανές και η δομή του φέρει πόρους οι οποίοι επιτρέπουν την ενσωμάτωση χρωστικών υλών και έτσι χρωματίζουν την επιφάνειά του.

Μερικά από τα χαρακτηριστικά της ανοδίωσης είναι:

- Το στρώμα ανοδίωσης δημιουργείται από το ίδιο το μέταλλο και είναι πλήρως ενσωματωμένο σε αυτό ώστε να μην υπάρχουν προβλήματα πρόσφυσης.

- Η αντιδιαβρωτική συμπεριφορά της ανοδίωσης είναι πάρα πολύ καλή ειδικά αν τηρηθούν οι κανόνες παραγωγικής διαδικασίας, εφαρμογής και χρήσης.
- Τα ανοδιωμένα προϊόντα αλουμινίου έχουν μεταλλική εμφάνιση.
- Υπάρχει περιορισμός χρωμάτων

Πρόκειται για μια ηλεκτροχημική διεργασία η οποία στοχεύει στην κατασκευή τεχνητού στρώματος πυκνής δομής οξειδίου το οποίο είναι από 200 έως και 250 φορές πιο παχύ από το φυσικό οξείδιο. Το πάχος του εν λόγω οξειδίου κυμαίνεται από 20μm έως 25μm. Πραγματοποιείται θέτοντας το δοκίμιο του αλουμινίου ως άνοδο σε ηλεκτρολυτικό κελί με ηλεκτρολύτη θειικό οξύ 1,5M και κάθοδο από μολύβδο ή αλουμίνιο (αντίθετο ηλεκτρόδιο). Καθώς εφαρμόζεται σταθερή πυκνότητα ρεύματος στο κελί το κομμάτι του αλουμινίου υπόκειται σε οξείδωση, αντιδρά με το νερό και δημιουργείται οξείδιο του αλουμινίου ενώ στην κάθοδο παράγεται αέριο υδρογόνο.

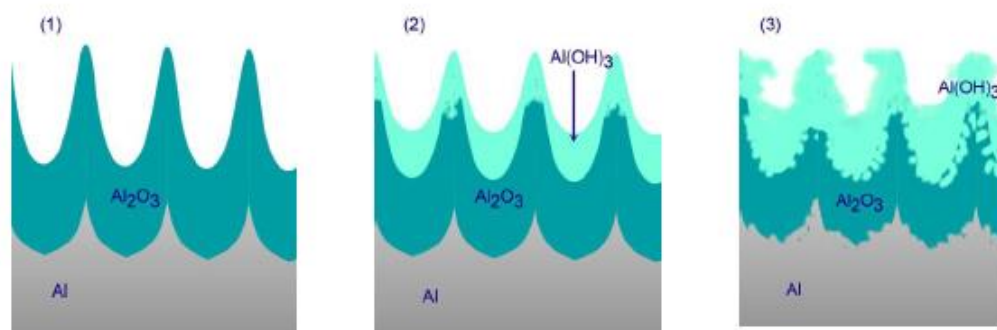


Αρχικά αναπτύσσεται ένα ανθεκτικό και πυκνό φίλμ οξειδίου το οποίο όμως είναι ιδιαίτερα πορώδες στην εξωτερική του πλευρά. Το πορώδες δημιουργείται εξαιτίας του ηλεκτρολύτη, ο οποίος έχει την τάση να επαναδιαλύει το οξείδιο του αλουμινίου. Το εξωτερικό αυτό οξείδιο είναι κατά 99% πορώδες ενώ η απόσταση των πόρων από την επιφάνεια του καθαρού ανοξειδωτού μετάλλου πλησιάζει τα 20nm. Το πορώδες αυτό οξείδιο «σφραγίζεται» (sealing) με εμβάπτιση σε θερμό νερό ή διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου. Η πιο ορθή δομή θεωρείται η βοηθητική μορφή (Al(OH)₃) αλλά κατά πολλούς είναι ορθότερη η δημιουργία μονοϋδρίτη οξειδίου του αλουμινίου γ-AlOOH. Το πάχος του οξειδίου εξαρτάται από την επιβαλλόμενη πυκνότητα ρεύματος, τη διαφορά δυναμικού στο κελί καθώς επίσης και από το χρόνο της ηλεκτροχημικής αυτής διεργασίας.

Οι ιδιότητες και η ποιότητα του προστατευτικού στρώματος εξαρτώνται από τη σύσταση και το είδος του ηλεκτρολύτη, από τις συνθήκες οξείδωσης καθώς και από τον τύπο του κράματος. Το ηλεκτροχημικά παραχθέν στρώμα οξειδίου παρέχει εξαιρετική αντιδιαβρωτική προστασία μειώνοντας κατά πολλές τάξεις μεγέθους την πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης i_{corr} .

Με την ανοδίωση μπορούν να παραχθούν διαφανείς, γκρί, καφεκίτρινες και μαύρες επιφάνειες ανάλογα με το είδος του αλουμινίου, τη σύσταση του ηλεκτρολύτη καθώς και τις συνθήκες ανοδίωσης. Τα δοκίμια που μόλις έχουν υποστεί ανοδίωση χωρίς σφράγισμα είναι ιδιαίτερα απορροφητικά εξαιτίας του μεγάλου πορώδους και ως εκ τούτου μπορούν εύκολα να χρωματισθούν ακόμα και να υποστούν ηλεκτροστατική

βαφή (powder coating). Από τη στιγμή όμως που το οξείδιο σφραγιστεί δεν είναι δυνατή καμία μετατροπή του χρώματός του καθώς επίσης καθίσταται ιδιαίτερα δύσκολη η δυνατότητα πρόσφυσης οργανικών επικαλύψεων.



Σχήμα 20: (1) Οξείδιο του αλουμινίου μετά την ανοδίωση, (2) Σχηματισμός $\text{Al}(\text{OH})_3$ με την εμβάπτιση σε θερμό νερό ή διάλυμα NaOH , (3) Σφράγιση των πόρων λόγω μεγαλύτερου μοριακού όγκου του $\text{Al}(\text{OH})_3$ [10]

Στη βιομηχανική πρακτική για τη διεργασία της ανοδίωσης του αλουμινίου αρχικά γίνεται μηχανική προεργασία της επιφάνειας με στόχο την βελτίωσή της με τη βοήθεια λειαντικών ταινιών, τροχών και αμμοβολής. Στη συνέχεια απομακρύνονται από την επιφάνεια λίπη και άλλες ακαθαρσίες σε όξινα ή και αλκαλικά λουτρά (χημική προεργασία). Ακολουθεί η στίλβωση της επιφάνειας με χημικό ή και ηλεκτροχημικό τρόπο. Με τη στίλβωση απομακρύνεται εκλεκτικά ένα μέρος του μετάλλου, μειώνοντας την τραχύτητα και αυξάνοντας την στιλπνότητα (ανακλαστικότητα). Η αναγκαιότητα της στίλβωσης προκύπτει από το γεγονός ότι η ανοδική οξείδωση οδηγεί σε μείωση στιλπνότητας. Γενικά απαιτείται να έχει γίνει καλή μηχανική λείανση και απολίπανση της επιφάνειας ενώ οι συνθήκες τόσο για την χημική όσο και για την ηλεκτροχημική στίλβωση εξαρτώνται από πολλούς παραμέτρους.

Η ανοδική οξείδωση αποτελεί το κυρίως στάδιο της όλης διεργασίας της ανοδίωσης και μπορεί να γίνει σε διάλυμα θεικού, χρωμικού, φωσφορικού ή οξαλικού οξέος. Οι συνθήκες ποικίλουν ανάλογα με τον τύπο του λουτρού και ανάλογα με τις επιδιωκόμενες ιδιότητες.

Για τη βαφή, η οποία πρέπει να γίνεται ευθύς αμέσως μετά την ανοδική οξείδωση (πριν από το σφράγιση), υπάρχουν αρκετές διαθέσιμες τεχνολογίες με πολλές παραλλαγές. Η απλή εμβάπτιση (dipping) σε διάλυμα χρωστικής αποτελεί την πιο απλή και λιγότερο απαιτητική σε μηχανολογικό εξοπλισμό, ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί και η ηλεκτροστατική βαφή. Η επιφάνεια του αλουμινίου μπορεί να χρωματισθεί και κατά τη διάρκεια της ανοδικής οξείδωσης, αν προστεθούν στο λουτρό κατάλληλα χρωμοφόρα αντιδραστήρια.

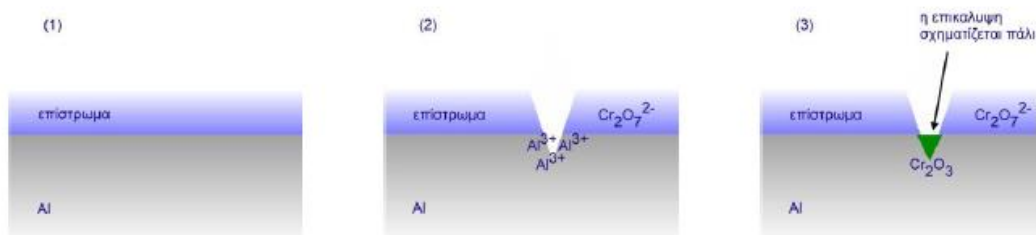
2.6.2 Χρωμικοποίηση

Με τον όρο χρωμικοποίηση (chromate conversion coating) χαρακτηρίζεται μια επίστρωση σε επιφάνεια μετάλλου η οποία αποτελείται κυρίως από ενώσεις χρωμίου (Cr). Η επίστρωση αυτή δημιουργείται μέσω χημικής επεξεργασίας με διαλύματα ενώσεων εξασθενούς χρωμίου (Cr^{+6})-κυρίως- και έχει σκοπό την προστασία από τη διάβρωση του μετάλλου το οποίο επικαλύπτει. Κατ'αυτό τον τρόπο η χρωμικοποίηση αποτελεί μία χημική μέθοδο παθητικής προστασίας. Τα πλεονεκτήματα της χρήσης χρωμίου για την αντιδιαβρωτική προστασία των κραμάτων αλουμινίου είναι πολλά γεγονός το οποίο έχει οδηγήσει στην ευρύτατη εφαρμογή της μεθόδου σε βιομηχανική κλίμακα, σε συνάρτηση με την απουσία μιας αξιόπιστης εναλλακτικής μεθόδου, που δεν χρησιμοποιεί χρώμιο.

Η χρωμικοποίηση γίνεται συνήθως με απλή εμβάπτιση του αντικειμένου στο λουτρό που περιέχει το διάλυμα του χρωμίου αν και υπάρχουν και άλλες μεθοδολογίες, όπως για παράδειγμα με ψεκασμό (spraying), βούρτσισμα (brushing), επάλειψη (swabbing) κ.τ.λ. Στο διάλυμα προστίθενται και άλλες ενώσεις (ενεργοποιητές-activators) με σκοπό την αρχική προσβολή του μετάλλου καθώς και τη ρύθμιση άλλων παραμέτρων της διεργασίας. Τέτοιες ενώσεις περιέχουν οξικά, μυρμηκικά, θειώδη, θειικά, χλωρικά, φθορικά, φωσφορικά, νιτρικά και κυανιούχα ιόντα. Η παρουσία τους είναι πολύ σημαντική και η επίδρασή τους στην τελική ποιότητα του παραγόμενου φιλμ ιδιαίτερα καθοριστική.

Σε βιομηχανική κλίμακα προηγούνται και άλλες διεργασίες πριν από το στάδιο της χρωμικοποίησης με στόχο την απομάκρυνση των οργανικών ακαθαρσιών και του οξειδίου που υπάρχουν στην επιφάνεια του αλουμινίου. Τα στάδια αυτά καλούνται χημική προεργασία (chemical pretreatment) και βοηθούν στην επίτευξη επιστρώματος με βάση το χρώμιο, το οποίο έχει πολύ καλή πρόσφυση με το υπόστρωμα του χρώματος που θα αποτεθεί ενώ παράλληλα προσφέρει και επαρκή αντιδιαβρωτική προστασία.

Γενικά υπάρχουν διάφοροι τύποι χρωμικοποιήσεων (κίτρινη, πράσινη, χρωμοφωσφάτωση, διαφανής, αλκαλική κτλ) ανάλογα με τη σύσταση του λουτρού και την ακολουθούμενη διαδικασία. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η κίτρινη χρωμικοποίηση η οποία είναι και η συνηθέστερη γίνεται σε λουτρό με pH από 1,5 έως 2,2 το οποίο περιέχει εξασθενές χρώμιο, φθοριούχα άλατα (πχ NaF) και κατάλληλο επιταχυντή (σιδηροκυανιούχα ανιόντα). Ο κάθε τύπος χρωμικοποίησης παρουσιάζει πλεονεκτήματα αλλά και μειονεκτήματα. Η κίτρινη χρωμικοποίηση δημιουργεί φιλμ τα οποία περιέχουν εξασθενές χρώμιο και παρουσιάζουν καλύτερη συμπεριφορά. Ως γνωστό η παρουσία εξασθενούς χρωμίου στο φιλμ εξασφαλίζει την διόρθωση τυχόν καταστροφών της χρωμικοποίησης κατά τη διάρκεια ζωής της (self healing effect –σχήμα 21). Αντίθετα το φιλμ της χρωμοφωσφάτωσης δεν περιέχει εξασθενές χρώμιο γεγονός το οποίο σημαίνει ότι περιορίζεται το φαινόμενο του self healing αλλά από την άλλη είναι κατάλληλο για περιπτώσεις κραμάτων αλουμινίου που προορίζονται για συσκευασίες τροφίμων.



Σχήμα 21: (2)καταστροφή του επιστρώματος εξασθενούς χρωμίου , (3) διόρθωση της καταστροφής με δημιουργία τρισθενούς χρωμίου [10].

Η χημική προεργασία της χρωμικοποίησης περιλαμβάνει συνοπτικά τα κάτωθι:

- *Απολίπανση*, περιλαμβάνει τον καθαρισμό της επιφάνειας από κάθε είδους λιπαντικής-οργανικής ουσίας. Οι οργανικές ουσίες χρησιμοποιούνται για τη λίπανση κατά τη διάρκεια των διάφορων μηχανικών κατεργασιών και αποτίθενται πάνω στην επιφάνεια του αλουμινίου χωρίς να επιτρέπουν την άμεση επαφή του διαλύματος της χρωμικοποίησης με το μέταλλο βάσης. Συνήθως γίνεται σε αλκαλικό περιβάλλον και καλείται αλκαλική απολίπανση.
- *Αλκαλική προσβολή*, απομακρύνεται το στρώμα οξειδίων του αλουμινίου ως αποτέλεσμα μιας έντονα εξώθερμης χημικής αντίδρασης.
- *Αποξείδωση*, οι ακαθαρσίες και τα οξείδια που δεν διαλύθηκαν από τα προηγούμενα στάδια απομακρύνονται στο στάδιο της αποξείδωσης. Σε ένα έντονα όξινο περιβάλλον (pH=1,5) επιτυγχάνεται η απομάκρυνση όλων εκείνων των παραγόντων που για διάφορους λόγους έχουν μείνει ακόμα στην επιφάνεια του αλουμινίου.
- *Τελική έκπλυση με νερό*, μετά από κάθε στάδιο της χημικής προεργασίας γίνονται πλύσεις και ξεπλύματα (rinsing) του προς χρωμικοποίηση αντικειμένου με στόχο την απομάκρυνση των υπολειμμάτων του διαλύματος του σταδίου που προηγήθηκε. Τα υπολείμματα αυτά πρέπει ν' αφαιρούνται διότι αφενός είναι επιβλαβή για το στάδιο που ακολουθεί κάθε φορά (μολύνσεις) και αφετέρου η παραμονή τους στην επιφάνεια ενδεχομένως να καθίσταται επιβλαβής για την επιφάνεια του αλουμινίου. Έτσι αυξάνεται ο χρόνος ζωής των λουτρών της προεργασίας αφού τα διαλύματα δεν μολύνονται από ξένες ουσίες και επίσης η επιφάνεια του αλουμινίου καθίσταται περισσότερο καθαρή.

2.6.3 Φωσφάτωση

Η φωσφάτωση (phosphating) ήταν από τις πρώτες μεθόδους που δεν χρησιμοποιούσαν χρώμιο και αναπτύχθηκε αρχικά για κράματα χάλυβα και ψευδάργυρου. Ίσως αποτελεί την ευρύτερα χρησιμοποιούμενη μέθοδο προστασίας κραμάτων αλουμινίου χωρίς τη χρήση χρωμίου. Τα επιστρώματα που αναπτύσσονται δεν παρουσιάζουν τοξικότητα και επιτυγχάνουν ικανοποιητική προστασία από τη διάβρωση. Το pH στα λουτρά μέσα στα οποία γίνεται η φωσφάτωση είναι μεταξύ 2 και 4, ενώ περιέχουν φωσφορικό οξύ, φθόριο και έναν επιταχυντή (συνήθως νιτρώδη άλατα).

Τα φωσφορικά άλατα δημιουργούν το προστατευτικό στρώμα πάνω στην καθαρή επιφάνεια του αλουμινίου το οποίο με αυτήν την διαδικασία χάνει τη μεταλλική του όψη. Το φιλμ αυτό μπορεί ν'αναπτυχθεί μόνο αν ιόντα αλουμινίου (Al^{3+}) που δημιουργούνται με χάραξη με το οξύ σχηματίσουν σύμπλοκο με τα ανιόντα φθορίου (AlF_6^{3-}) τα οποία είναι απαραίτητα να είναι παρόντα στο λουτρό.

Ο μηχανισμός της δημιουργίας επικάλυψης στη φωσφάτωση δεν έχει αποσαφηνιστεί. Σε κάθε περίπτωση το φωσφορικό οξύ στο υδατικό διάλυμα δίσταται σύμφωνα με την εξίσωση :



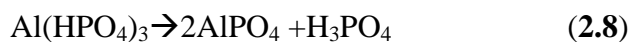
Την ίδια στιγμή στις καθοδικές περιοχές της επιφάνειας του κράματος το pH αυξάνεται εξαιτίας της κατανάλωσης των H^+ και σχηματισμού αέριου υδρογόνου σύμφωνα με την εξίσωση :



Με την αύξηση του pH τα ιόντα PO_4^{3-} αντιδρούν με το αλουμίνιο και τα άλλα μεταλλικά ιόντα που είναι παρόντα και καθιζάνουν (precipitate) στην επιφάνεια δημιουργώντας έτσι την επικάλυψη μετατροπής. Σύμφωνα με άλλον μηχανισμό το αλουμίνιο του κράματος διαλύεται στις ανοδικές περιοχές σύμφωνα με την εξίσωση:



Παράλληλα λαμβάνουν χώρα και δευτερεύουσες αντιδράσεις όπως :



Με τον τρόπο αυτό αναπτύσσονται τα φωσφορικά άλατα που παθητικοποιούν την επιφάνεια. Η παρουσία συστατικών στο λουτρό τα οποία επηρεάζουν την δημιουργία του στρώματος (κατιόντα όπως Mn^{2+} ή Ni^{2+} , H^+ και οξειδωτικοί καταλύτες) πρέπει να ελέγχονται και να ρυθμίζονται επακριβώς έτσι ώστε να εξασφαλίζεται η επιδιωκόμενη ποιότητα. Ακριβώς αυτή η απαίτηση αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά μειονεκτήματα, το οποίο μαζί με την χαμηλή αντιδιαβρωτική προστασία σε σχέση με την χρωμικοποίηση καθώς και με το σχετικά υψηλό κόστος έχουν περιορίσει την χρήση της μεθόδου σε βιομηχανική κλίμακα. Στον πίνακα 11 παρουσιάζονται συνοπτικά τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της μεθόδου.

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
<ul style="list-style-type: none"> → Πολύ καλή πρόσφυση → Ρυθμός δημιουργίας του επιστρώματος παρόμοιος με της χρωμικοποίησης → Η διαδικασία είναι η ίδια για τα κράματα αλουμινίου, ψευδαργύρου και για τους χάλυβες 	<ul style="list-style-type: none"> → Μικρότερη αντιδιαβρωτική ικανότητα σε σχέση με την χρωμικοποίηση → Στην περίπτωση των κραμάτων αλουμινίου η επικάλυψη είναι άχρωμη και αόρατη με το μάτι

Πίνακας 11: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της φωσφάτωσης [10].

Εμπειρία στην φωσφάτωση υπάρχει έντονη στις αυτοκινητοβιομηχανίες όπου και πραγματοποιείται η μέθοδος για την αντιδιαβρωτική προστασία κραμάτων αλουμινίου. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι η διεργασία της φωσφάτωσης για τα κράματα του αλουμινίου είναι παρόμοια και για κράματα ψευδάργυρου καθώς επίσης και για τους χάλυβες. Το πλεονέκτημα αυτό είναι προφανές και συνίσταται στην ευχέρεια επεξεργασίας διαφόρων κραμάτων (Al,Fe,Zn) σε μια γραμμή παραγωγής. Αυτό είναι σημαντικό για τα μικτά αυτοκίνητα χάλυβα-αλουμινίου τα οποία παράγονται σχεδόν από όλους τους κατασκευαστές αυτοκινήτων. Σε αυτό το πλαίσιο η επίστρωση του φωσφορικού άλατος είναι απαραίτητη για να εξασφαλιστεί μια ομαλή εμφάνιση χρωμάτων και στα δύο μέταλλα. Το αυτοκίνητο κατασκευασμένο εξ'ολοκλήρου από αλουμίνιο είναι μια επιλογή αλλά παραμένει αρκετά ακριβό.

2.6.4 Ηλεκτροφορητική βαφή

Η ηλεκτροφορητική βαφή (electrophoretic painting, electrocoating) εφαρμόζεται με μεγάλη επιτυχία ήδη από τη δεκαετία του '60 στην αυτοκινητοβιομηχανία και αποτελεί μια από τις περισσότερο φιλικές προς το περιβάλλον τεχνικές επικάλυψης μεταλλικών επιφανειών. Τα αξιοσημείωτα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η χρήση υδατικών διαλυμάτων και όχι των εύφλεκτων οργανικών διασπορών, η δυνατότητα

πλήρους αυτοματοποίησης και αξιόπιστης ρύθμισης, η ομοιομορφία της βαφής ακόμα και σε σημεία που δεν μπορούν να βαφτούν με άλλες τεχνικές (γωνίες, κοιλότητες), η ελαχιστοποίηση των απωλειών χρώματος κατά τη βαφή καθώς επίσης και η έλλειψη ελαττωμάτων όπως σταγόνες, τρεξίματα κτλ. Τα επιστρώματα που αποτίθενται με αυτήν την τεχνολογία παρουσιάζουν υψηλή συνεκτικότητα και πολύ καλή πρόσφυση με το υπόστρωμα. Αδιαμφισβήτητο μειονέκτημα είναι το υψηλό κόστος, εξαιτίας των ειδικών χρωμάτων, της πολυπλοκότητας του απαιτούμενου μηχανολογικού εξοπλισμού και την απαίτηση για απιονισμένο νερό για τη διάλυση των χρωμάτων. Συνήθως πριν από την ηλεκτροφορητική βαφή προηγούνται άλλες διεργασίες προστασίας (προκατεργασία) ανάλογα με την εφαρμογή (φωσφάτωση, χρωμικοποίηση κτλ).

Η αρχή της μεθόδου στηρίζεται στη διασπορά και διάσταση μέσα σε νερό των συστατικών του χρώματος. Δημιουργούνται σωματίδια τα οποία έχουν ένα πυρήνα από πιγμέντο καλυμμένο από στρώμα ρητίνης. Με την διάσταση τα τεμάχια αυτά φορτίζονται και κατόπιν υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου οδεύουν προς το δοκίμιο, που πρόκειται να επικαλύψουν. Αν τα τεμάχια φορτίζονται αρνητικά τότε με την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου οδεύουν προς το θετικό πόλο και η ηλεκτροφορητική βαφή καλείται αναφόρηση (anaphoretic paint) ενώ αν φορτίζονται θετικά οδεύουν προς τον αρνητικό πόλο και τότε καλείται καταφόρηση (cataphoretic paint). Η αναφόρηση δεν χρησιμοποιείται εξαιτίας της έκλυσης οξυγόνου πάνω στο προς βαφή αντικείμενο οδηγώντας έτσι στον σχηματισμό οξειδίων και κατά συνέπεια σε μειωμένη αντιδιαβρωτική ικανότητα.

Στην περίπτωση της καταφόρησης το συνδετικό μέσο πρέπει να φορτιστεί θετικά κατά τη διασπορά γεγονός το οποίο επιτυγχάνεται με την παρουσία στο μόριο χαρακτηριστικών ομάδων αμίνης. Η διαλυτότητα στο νερό εξασφαλίζεται με την χρήση οργανικών οξέων τα οποία φορτίζουν την ομάδα της αμίνης. Το διάλυμα αυτό τοποθετείται σε λουτρό και το προς επικάλυψη αντικείμενο συνδέεται αγώγιμα με τον αρνητικό πόλο μιας πηγής ρεύματος ενώ ως άνοδος χρησιμοποιείται συνήθως πλάκα ανοξειδωτού χάλυβα. Το θετικό ηλεκτρόδιο βρίσκεται μέσα στον ανοδικό χώρο ο οποίος επικοινωνεί με τον καθοδικό χώρο με ιοντοεναλλακτική μεμβράνη. Η διάταξη αυτή είναι χαρακτηριστικό γνώρισμα της καταφόρησης. Κατά την καταφόρηση το προς επικάλυψη αντικείμενο προστατεύεται καθοδικά ενώ είναι απαραίτητη και η χρήση απιονισμένου νερού διότι τα διάφορα είδη ιόντων επηρεάζουν την ισορροπία διάστασης των ιόντων του συνδετικού μέσου του χρώματος (ρητίνη).

Το πάχος της επικάλυψης εξαρτάται από τον χρόνο της διεργασίας αλλά όταν το πάχος αυξηθεί τόσο ώστε να μην επιτρέπει την αγωγή ρεύματος τότε δεν λαμβάνει χώρα περαιτέρω απόθεση ρητίνης. Ακολουθεί θερμική ξήρανση του χρώματος με την οποία απομακρύνεται η ποσότητα νερού από την επικάλυψη και έτσι λαμβάνεται συμπαγές ομοιόμορφο στρώμα.

2.6.5 Ηλεκτροστατική βαφή

Ηλεκτροστατική βαφή (powder coating) είναι η επικάλυψη του αλουμινίου με ειδικές ρητίνες, με σκοπό αφ' ενός την προστασία από τη διάβρωση και αφετέρου την επίτευξη του επιθυμητού χρωματισμού και εμφάνισης. Οι πούδρες που χρησιμοποιούνται χαρακτηρίζονται από την μεγάλη αντοχή στις εξωτερικές συνθήκες. Η αρχή λειτουργίας της ηλεκτροστατικής βαφής στηρίζεται στην φόρτιση της χρωστικής ύλης η οποία είναι σε μορφή πούδρας με ηλεκτροστατικό φορτίο (70-100kV). Η φορτισμένη πούδρα εκτοξεύεται με πεπιεσμένο αέρα από τα πιστόλια βαφής πάνω στα κομμάτια μετάλλου (αλουμίνιο συνήθως) τα οποία είναι γειωμένα και με τον τρόπο αυτό επικαλύπτει την επιφάνειά τους. Τα σωματίδια υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου και με την βοήθεια του πνευματικού συστήματος μεταφοράς οδηγούνται στο προς βαφή αντικείμενο.

Η διαφορά ηλεκτροστατικού δυναμικού έχει σαν αποτέλεσμα τη συγκράτηση των κόκκων της χρωστικής ύλης πάνω στην επιφάνεια του αλουμινίου. Η οριστική πρόσφυση της χρωστικής ουσίας επιτυγχάνεται σε επόμενο στάδιο κατά το οποίο το υλικό της πούδρας υπόκειται σε σκλήρυνση σε κατάλληλους φούρνους. Στους φούρνους γίνεται πολυμερισμός της ρητίνης σε θερμοκρασίες 180-200C° (ανάλογα με τη ρητίνη) αναπτύσσονται διασταυρώσεις πλέγματος (σταυροδεσμοί) και επομένως δημιουργείται ένα σταθερό προστατευτικό επιστρώμα βαφής.

Η πούδρα αποτελείται κυρίως από την ρητίνη (resin), η εκλογή της οποίας αποτελεί βασικό παράγοντα της τελικής ποιότητας του επιστρώματος. Το είδος του πολυμερούς είναι αυτό το οποίο χαρακτηρίζει τελικά και την πούδρα σαν προϊόν (πολυεστερική, ακρυλική, εποξειδική κτλ-πίνακας 12). Επιπλέον στην πούδρα υπάρχει και το μέσο σκλήρυνσης-σκληρυντής (curing agent-hardener) το οποίο αναπτύσσει σταυροδεσμούς (διασταυρώσεις πλέγματος) στην ρητίνη σε συγκεκριμένη θερμοκρασία αυξάνοντας έτσι τη μηχανική και ανατιδιαβρωτική αντοχή της. Μικρή ποσότητα σκληρυντή μειώνει τις αντοχές της τελικής βαφής ενώ αντιστρόφως μεγάλη ποσότητα τις βελτιώνει. Η τιμή του σκληρυντή είναι 4-5 φορές μεγαλύτερη από την τιμή της ρητίνης γιαυτό και θα πρέπει η ποσότητα της να είναι η ελάχιστη δυνατή αλλά και τόση ώστε να επιτευχθεί πλήρης σκλήρυνση χωρίς προβλήματα. Το μέσο σκλήρυνσης πρέπει να είναι αδρανές στην θερμοκρασία περιβάλλοντος και να αντιδρά πλήρως σε θερμοκρασίες μεταξύ 100-180 °C.

Η αντίδραση σκλήρυνσης πρέπει να είναι τόσο γρήγορη ώστε ν' αποτρέπεται η ροή της ρητίνης στις υψηλές θερμοκρασίες της έψησης. Ως μέσα σκλήρυνσης χρησιμοποιούνται συνήθως διάφορες αμίνες, ανυδρίτες κτλ. Επιπρόσθετα μπορεί να χρησιμοποιηθεί και επιταχυντής έτσι ώστε να επιταχυνθεί η διαδικασία σκλήρυνσης.

Ιδιότητα	Εποξεικές	Ακρυλικές	Πολυεστερικ ές	Υβριδικές	Πολυουρεθάνης
Αντίσταση στις εναλλασσόμενες καιρικές συνθήκες	Χαμηλή	Εξαιρετική	Εξαιρετική	Μέτρια - Χαμηλή	Καλή
Αντίσταση στην διάβρωση	Εξαιρετική	Καλή	Πολύ καλή	Εξαιρετική - Πολύ καλή	Πολύ καλή
Αντίσταση σε χημική προσβολή	Εξαιρετική	Πολύ καλή	Πολύ καλή Καλή	Πολύ καλή	Πολύ καλή
Αντίσταση στην θερμότητα	Πολύ καλή	Καλή	Καλή	Πολύ καλή Καλή	Πολύ καλή
Αντίσταση σε κρουστικά φορτία	Εξαιρετική - Πολύ καλή	Καλή - Μέτρια	Καλή	Πολύ καλή	Πολύ καλή
Σκληρότητα	HB – 5H	HB – 4H	HB – 4H	HB – 2H	HB – 3H
Ευκαμψία	Εξαιρετική - Πολύ καλή	Καλή - Μέτρια	Πολύ καλή	Πολύ καλή	Πολύ καλή
Πρόσφυση	Εξαιρετική	Καλή - Μέτρια	Εξαιρετική	Εξαιρετική	Πολύ καλή

Πίνακας 12: Ιδιότητες επιστρωμάτων διαφόρων κόνεων πολυμερών [10]

Στην πούδρα προστίθενται επίσης και πιγμέντα (pigments). Η παρουσία τους έχει στόχο την επίτευξη επιμέρους ποιοτικών χαρακτηριστικών (χρώμα, υφή). Για παράδειγμα το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) χρησιμοποιείται για λευκές, παστέλ και γενικότερα ανοικτές αποχρώσεις, το carbon black για μαύρες και γκρί, η φθαλοκυκανίνη για μπλέ και πράσινες ενώ η παρουσία σκόνης αλουμινίου χρησιμοποιείται στα μεταλλικά χρώματα. Τα οργανικά πιγμέντα πρέπει να χρησιμοποιούνται με προσοχή διότι ενδέχεται να αντιδρούν κατά την έψηση και να μεταβάλλουν κάποια ποιοτικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας.

Τα διάφορα πληρωτικά συστατικά (extenders) τα οποία πρέπει να είναι χημικά αδρανή και θερμικά ανθεκτικά χρησιμοποιούνται για την μείωση κόστους της πούδρας. Πρόκειται περί συγκεκριμένων ανόργανων ενώσεων τα οποία πρέπει βεβαίως να έχουν υψηλό ειδικό βάρος και χαμηλό κόστος ούτως ώστε να μειώνεται το κόστος της πούδρας (θειούχος ψευδάργυρος, θειικό βάριο, ανθρακικό ασβέστιο κτλ). Η ποσότητα και ποιότητα των πληρωτικών μέσων πρέπει να είναι τέτοια ώστε να μειώνουν κατά το δυνατόν λιγότερο την ποιότητα βαφής.

Στην πούδρα προστίθενται διάφορα συστατικά (additives) για να ρυθμίσουν ακριβώς κάποιες παραμέτρους της όπως πχ θιζοτροπικά υλικά για έλεγχο της ροής κατά την έψηση κατά συνέπεια για την επιπεδότητα της επικάλυψης μετά την έψηση, σταθεροποιητές UV για τη βελτίωση της ανθεκτικότητας της βαφής που θα εκτίθεται στον ήλιο. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθούν πρόσθετα τα οποία μειώνουν την

απαιτούμενη θερμοκρασία έψησης πρόσθετα για την βελτίωση των ηλεκτρικών παραμέτρων της πούδρας (αγωγιμότητα, βελτίωση ηλεκτροστατικής-electrostatic attraction) για την αύξηση της επιφανειακής σκληρότητας, την βελτίωση της τραχύτητας κτλ.

Πολύ κρίσιμο ποιοτικό χαρακτηριστικό της πούδρας αποτελεί το σχήμα και η κατανομή της διαμέτρου των κόκκων της (κοκκομετρία). Οι περισσότερες εμπορικές πούδρες έχουν μέγεθος κόκκων μεταξύ 10-100μm. Το μέγεθος της κοκκομετρίας είναι ιδιαίτερα σημαντικό όχι μόνο για την ποιότητα της βαφής αλλά επίσης και για την απόδοση της διεργασίας (ποσοστό ανακυκλώσεως) τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας στην μονάδα ηλεκτροστατικής βαφής, τη διαδικασία της φόρτισης κτλ.

Για την επίτευξη μιας λείας χωρίς πόρους επικάλυψης θα πρέπει η πούδρα κατά την ηλεκτροστατική απόθεση να δημιουργήσει ένα όσο το δυνατόν πιο πυκνά στοιβαγμένο (densely pack) φίλμ. Αυτό είναι από τα βασικά στοιχεία το οποίο θα αποτρέψει ή τουλάχιστον θα περιορίσει την δημιουργία πτυχώσεων/συρρικνώσεων (shrinkage), κενών (voids), στιγμάτων (pinholes) και όψης φλοιού πορτοκαλιού (orange peel).

Πιο συγκεκριμένα για το αλουμίνιο το είδος αυτής της βαφής έχει επικρατήσει για τους κάτωθι λόγους:

- Φιλικότητα προς το περιβάλλον, δε χρησιμοποιούνται οργανικοί διαλύτες ή άλλα πηκτικά συστατικά και επικίνδυνα χημικά
- Δυνατότητα επίτευξης όλου του φάσματος των αποχρώσεων ακόμα και απομίμησης άλλων κατασκευαστικών υλικών όπως το ξύλο.
- Πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες όπως για παράδειγμα επιφανειακή σκληρότητα, αντίσταση στη φθορά, ελαστικότητα, αντοχή σε κρουστικά φορτία κτλ.
- Δυνατότητα επίτευξης διαφορετικών μορφών (στιλπνή,ματ, μεταλλική κτλ)
- Οικονομική μέθοδος
- Δυνατότητα πλήρους αυτοματοποίησης ενώ οι ανάγκες για προσωπικό είναι πολύ χαμηλές
- Τα επιστρώματα εμφανίζουν καλή αντίσταση στις καιρικές συνθήκες
- Δεν παράγονται υγρά ή και στερεά απόβλητα
- Μικρή φύρα και τα προϊόντα μπορούν να χρησιμοποιηθούν αμέσως μετά τη βαφή και την έψηση.

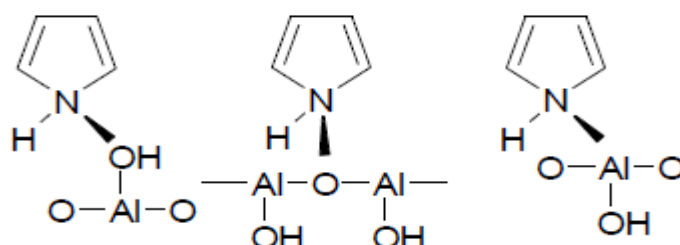
2.6.6 Επικαλύψεις πολυπυρρόλης

Η έρευνα για τη χρήση αγώγιμων πολυμερών με στόχο την αντιδιαβρωτική προστασία μετάλλων με ιδιαίτερο τεχνολογικό ενδιαφέρον όπως ο χάλυβας το αλουμίνιο το μαγνήσιο κτλ ξεκίνησε από την παθητικοποίηση της επιφάνειας του χάλυβα από ένα στρώμα πολυανιλίνης (αγώγιμο πολυμερές). Τα τελευταία χρόνια πάρα πολλές ευρευνητικές ομάδες μελετούν εκτενώς την αντιδιαβρωτική ικανότητα των ενδογενώς ηλεκτρικά αγώγιμων πολυμερών και κυρίως της πολυανιλίνης και της πολυπυρρόλης.

Γενικά η αντιδιαβρωτική ικανότητα ενός οργανικού πολυμερούς εξαρτάται κυρίως από την πρόσφυσή του με την επιφάνεια του μετάλλου. Το ιδανικό αντιδιαβρωτικό πολυμερικό επίστρωμα πρέπει να μην έχει ελεύθερα ιόντα, νερό ή οξυγόνο στην μάζα του. Επιπλέον η ευκινησία και ο συντελεστής διάχυσης των ιόντων οξυγόνου και νερού πρέπει να είναι σχεδόν μηδενική. Όταν πληρούνται αυτές οι προϋποθέσεις τότε το οργανικό επίστρωμα αποτελεί φιλμ φραγής των διαβρωτικών παραγόντων προσφέροντας αυξημένη αντιδιαβρωτική ικανότητα.

Ο ρόλος όμως των επιστρωμάτων με βάση τα αγώγιμα πολυμερή και ειδικότερα την πυρρόλη δεν περιορίζεται στην δημιουργία ενός φράγματος στα διαβρωτικά στοιχεία. Τα πολυμερή αυτά αναπτύσσουν χημικούς δεσμούς με το υπόστρωμα του μετάλλου γεγονός το οποίο αποδεικνύεται και από μετρήσεις XPS (x-ray photoelectron spectroscopy). Αναπτύσσονται αλληλεπιδράσεις μεταξύ του ασύζευκτου ζεύγους ηλεκτρονίων (lone pair) του αζώτου και του οξειδίου του αλουμινίου. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές μπορεί να είναι (σχήμα 22):

- Μεταξύ του ζεύγους ηλεκτρονίων του αζώτου και του υδροξυλίου του ενυδατωμένου αξειδίου του αλουμινίου, μέσω δεσμού υδρογόνου.
- Απευθείας μεταξύ του ζεύγους ηλεκτρονίων του αζώτου και του οξυγόνου
- Απευθείας μεταξύ του ζεύγους ηλεκτρονίων του αζώτου και του μετάλλου.



Σχήμα 22 : Πιθανοί δεσμοί μεταξύ του ζεύγους ηλεκτρονίων του αζώτου της πυρρόλης και του οξειδίου του αλουμινίου [10].

Επικαλύψεις μετατροπής με βάση την πυρρόλη μπορούν να σχηματισθούν είτε με χημικό είτε με ηλεκτροχημικό τρόπο. Σε κάθε περίπτωση βασικό στοιχείο για την

επίτευξη ισχυρής πρόσφυσης μεταξύ του πολυμερούς και του υποστρώματος είναι το οξείδιο του αλουμινίου. Στην περίπτωση κατά την οποία το μέταλλο θα διαλύεται κατά την διεργασία της απόθεσης της PPy, τότε η προσρόφηση του τελικού επιστρώματος δεν είναι επαρκής και η αντιδιαβρωτική προστασία θα είναι χαμηλή. Για τον λόγο αυτό θα πρέπει να παθητικοποιείται η επιφάνεια του αλουμινίου έτσι ώστε να μη συμβαίνουν μεταβολές στο επιφανειακό στρώμα του μετάλλου, να διευκολύνεται η προσρόφηση της πυρρόλης και κατά συνέπεια να βελτιώνεται η τελική πρόσφυση του επιστρώματος.

Από πρόσφατες μελέτες έχει βρεθεί ότι επικαλύψεις μετατροπής με βάση αγώγιμα πολυμερή μπορεί να έχουν πολύ μικρή έως και εξαιρετική αντιδιαβρωτική ικανότητα για τα κοινά κατασκευαστικά μέταλλα όπως ο σίδηρος και το αλουμίνιο. Επομένως η περιοχή των αντιδιαβρωτικών οργανικών επικαλύψεων λόγω και των τεράστιων όγκων παραγωγής προσφέρεται για την ανάπτυξη αγώγιμων πολυμερών.

2.6.7 Επικαλύψεις sol-gel

Η διαδικασία sol-gel όπως υπονοεί και το όνομα περιλαμβάνει το σχηματισμό ηχητής κολλοειδούς διασποράς και τελικά τη διαμόρφωση ενός υγρού επιστρώματος. Οι αρχικές ουσίες για τη σύνθεση αυτών των υδατολυμάτων αποτελούνται από ένα μέταλλο ή μεταλλοειδές που περιβάλλεται από διάφορους υποκαταστάτες. Οι πιο δημοφιλείς είναι τα αλκοξείδια των μετάλλων επειδή αντιδρούν εύκολα με το νερό. Αλκοξείδια των μετάλλων που χρησιμοποιούνται ευρύτατα είναι τα αλκοξυ-σιλάνια (alkoxysilanes) όπως το τετραμεθοξυ-σιλάνιο (tetramethoxysilane TMOS) και το τετραεθοξυ-σιλάνιο (tetraethoxysilane TEOS). Συνήθως στη sol-gel διαδικασία χρησιμοποιούνται αναμεμιγμένα με TEOS αλκοξείδια και άλλων μετάλλων όπως αλουμινίου, τιτανίου, ζirkονίου και βορίου[10].

Τα τελευταία χρόνια οι επικαλύψεις sol-gel αναμεμιγμένες με αναστολείς της διάβρωσης χρησιμοποιούνται για ν'αντικαταστήσουν τις επικαλύψεις μετατροπής των χρωμικών. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η αντίσταση στη διάβρωση των επικαλύψεων sol-gel που περιέχουν $CeCl_3$ είναι αποτελεσματικότερη αυτών που δεν περιέχουν καθόλου $CeCl_3$ και από αυτών που έχουν προστεθεί MBT (2-Mercaptobenzothiazole) μέσω ηλεκτροχημικών διεργασιών. Όμως σε αντίθεση με το χρώμιο οι επικαλύψεις sol-gel με σιλάνιο λειτουργούν σαν φυσικός φραγμός και όχι σα χημικός δεσμός με το υπόστρωμα του μετάλλου. Οι αναστολείς είναι απαραίτητο ν'απελευθερωθούν στο φιλμ επικάλυψης ώστε να καθυστερήσουν τη διεργασία της διάβρωσης μέσω του φαινομένου της αυτο-ίασης (self healing effect).

Μεταξύ των αναστολέων τα στοιχεία των σπάνιων γαιών του Π.Π θεωρούνται ότι είναι αποτελεσματικά και μη τοξικά σε επικαλύψεις sol-gel. Επιπρόσθετα μερικοί οργανικοί αναστολείς, ειδικά ετεροκυκλικά συστατικά, είναι αποτελεσματικά σαν αργά απελευθερούμενοι αναστολείς στην επικάλυψη sol-gel. Μία πρόταση αποτελεί η δημιουργία sel-healing επικαλύψεων βασιζόμενων στο pH. Η προσέγγιση αυτή για

την πρόληψη της διάβρωσης επιτυγχάνοντας αυτο-ίαση βασίζεται στη καταστολή των συνοδευτικών φυσικοχημικών αντιδράσεων. Η διεργασία της διάβρωσης συνοδεύεται από αλλαγές στο pH στην διαβρούμενη περιοχή και αποσύνθεση του μετάλλου. Η αυτοίαση της περιοχής που πλήττεται από τη διάβρωση μπορεί να γίνει με τρεις τρόπους :

- Εξουδετέρωση του pH
- Παθητικοποίηση της επιφάνειας του διαβρωμένου μετάλλου με αναστολείς τοποθετημένους μεταξύ των στρωμάτων του πολυ-ηλεκτρολύτη
- Επιδιόρθωση της επικάλυψης

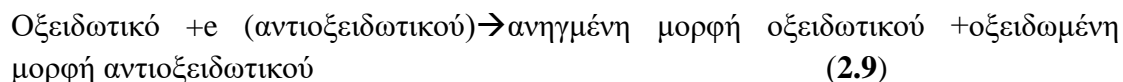
Ο αναστολέας της διάβρωσης ενσωματώνεται σαν ένα συστατικό του φιλμ επικάλυψης (στρώμα με στρώμα) και είναι υπεύθυνος για την αναστολή του μηχανισμού της διάβρωσης. Οι κινιλόνες είναι φιλικές προς το περιβάλλον και είναι πολύ πιο ελκυστικές γι'αυτό το λόγο εν αντιθέσει με τα επικίνδυνα χρωμικά. Η πρόσφατη επίγνωση των ανασταλτικών ικανοτήτων των ταννινών, αλκαλοειδών, οργανικών αμινοξέων σαν οργανικές χρωστικές ουσίες είχαν σαν αποτέλεσμα να στραφεί το ενδιαφέρον σε ανασταλτικές ιδιότητες της διάβρωσης φυτικής προέλευσης. Μια τέτοια έρευνα είναι οικολογικά αποδεκτή και περιβαλλοντικά φιλική καθώς τα φυτικά προϊόντα είναι φθηνά και σε μεγάλη αφθονία. Παρόλο που έχουν γίνει πολλές έρευνες και μελέτες πάνω στο θέμα, οι μελέτες φαίνεται να είναι ακόμα ελλειπείς όσον αφορά τον ακριβή μηχανισμό της αναστολής. Το κύριο μειονέκτημά τους είναι ότι δεν έχει ταυτοποιηθεί επακριβώς το ενεργό συστατικό που προκαλεί την αναστολή στη διαβρωση. Τα τελευταία χρόνια οι επικαλύψεις sol-gel με πράσινους αναστολείς της διάβρωσης αποτελούν μια ελπίδα για το μέλλον όσον αφορά την προστασία των μετάλλων και πολλών κραμάτων τους [1].

2.7 Αντιοξειδωτικές ικανότητες

Η αντιοξειδωτική ενεργότητα έχει επικρατήσει να ποσοτικοποιείται με βάση την τιμή του IC50 η οποία εκφράζει τη συγκέντρωση του αντιοξειδωτικού ή του μίγματος αντιοξειδωτικών που πετυχαίνει την μείωση του αρχικού σήματος απορρόφησης, φωταύγειας ή φθορισμού κατά 50% (half inhibitory concentration). Η τιμή αυτή χρησιμοποιείται γιατί οδηγεί σε αποτελέσματα ανεξάρτητα από το αρχικό σήμα. Οι μέθοδοι γενικά διαφέρουν στα χρησιμοποιούμενα συστήματα, στις συνθήκες αντίδρασης, στην τεχνική ανίχνευσης και στις μεθόδους ποσοτικοποίησης. Γενικά διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

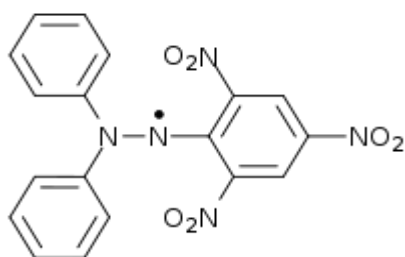
1. Στις μεθόδους που βασίζονται σε αντιδράσεις μεταφοράς ατόμου υδρογόνου (hydrogen atom transfer reaction based assays, HAT)
2. Στις μεθόδους που βασίζονται σε αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίου (single electron transfer reaction based assays, ET).

Οι ET μέθοδοι είναι οι πιο διαδεδομένες και συχνά χρησιμοποιούμενες για την εκτίμηση της ολικής αντιοξειδωτικής ενεργότητας (total antioxidant capacity, TAC). Περιλαμβάνουν δύο συστατικά στο μίγμα της αντίδρασης το οξειδωτικό και το αντιοξειδωτικό. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η εξής:



Το οξειδωτικό προσλαμβάνει ένα ηλεκτρόνιο από το αντιοξειδωτικό οδηγώντας σε αλλαγή του χρώματος του πρώτου. Ο βαθμός αλλαγής του χρώματος είναι ανάλογος με τη συγκέντρωση του αντιοξειδωτικού. Το τελικό σημείο της αντίδρασης που προσδιορίζεται φωτομετρικά είναι το σημείο όπου το χρώμα παύει να αλλάζει.

Το DPPH (2,2-δι(4-tert-οκτυλφαινυλο)-1-πυκρλυδραζιλιο) αποτελεί μια από τις λίγες σταθερές και εμπορικά διαθέσιμες οργανικές ρίζες αζώτου. Η κατανάλωσή του από τα αντιοξειδωτικά έχει ως αποτέλεσμα την εξασθένηση του πορφυρού χρώματος του διαλύματός του, η οποία παρακολουθείται στα 515nm, όπου παρατηρείται το μέγιστο του φάσματος του μορίου της ρίζας.



Σχήμα 23: Το DPPH [14]

Η διαδικασία που ακολουθείται έχει γενικά ως εξής: το διάλυμα DPPH σε μεθανόλη (3,9ml, 25mg L⁻¹) αναμιγνύεται με το διάλυμα του δείγματος (0,1mL) σε κυψελίδα και παρακολουθείται η απορρόφηση της αντίδρασης στα 515nm για 30 min ή μέχρι να λάβει σταθερή τιμή. Το ποσοστό % του DPPH που παραμένει (%DPPH_{rem}) σε σχέση με το αρχικό DPPH_{T=0} εκφράζεται σύμφωνα με τη σχέση (2.10), όπου το %DPPH_{rem} είναι αντιστρόφως ανάλογο της συγκέντρωσης των αντιοξειδωτικών.

$$\text{DPPH}_{\text{rem}}\% = \frac{[\text{DPPH}]_{\text{rem}}}{[\text{DPPH}]_{T=0}} \times 100 \quad (2.10)$$

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται με την τιμή IC₅₀ του αντιοξειδωτικού διότι έτσι είναι ανεξάρτητα από την αρχική απορρόφηση του διαλύματος της ρίζας DPPH, δηλαδή το αρχικό σήμα. Ο χρόνος που απαιτείται για την ολοκλήρωση της αντίδρασης υπολογίζεται από την κινητική καμπύλη του DPPH με το αντιοξειδωτικό και είναι γνωστός σαν T_{IC50}.

Η κινητική συμπεριφορά των αντιοξειδωτικών κατηγοριοποιείται σύμφωνα με το χρόνο που απαιτείται για την εμφάνιση ενός πλατώ δηλαδή για να φτάσει η απορρόφηση του μίγματος της αντίδρασης σε σταθερή τιμή,

- Γρήγορα αντιοξειδωτικά, <5min
- Ενδιάμεσα αντιοξειδωτικά, 5-30 min
- Αργά αντιοξειδωτικά, > 30min

Η μέθοδος DPPH είναι τεχνικά απλή αλλά παρουσιάζει μερικά μειονεκτήματα που περιορίζουν τη χρήση της. Το DPPH αποτελεί μία πολύ σταθερή ρίζα αζώτου που δεν δείχνει όμως ομοιότητα με τις πολύ ενεργές υπεροξυ-ρίζες που παίρνουν μέρος στη λιπιδική υπεροξειδωση. Πολλά αντιοξειδωτικά που θα αντιδρούσαν γρήγορα με υπεροξυ-ρίζες, αντιδρούν αργά ή καθόλου με το DPPH. Αυτό εκφράζεται με τις τιμές του T_{IC50} που κυμαίνονται μεταξύ 1,15min για το ασκορβικό οξύ και 103 min για τη ρουτίνη (rutin). Συνεπώς η αντιοξειδωτική ενεργότητα ενός μίγματος αντιοξειδωτικών δεν μπορεί να ρυθμιστεί ή να προβλεφθεί.

Επιπρόσθετα η κινητική μεταξύ του DPPH και των αντιοξειδωτικών δεν είναι γραμμική σε σχέση με τις συγκεντρώσεις του DPPH. Για το λόγο αυτό είναι προτιμότερο να εκφράζεται η αντιοξειδωτική ενεργότητα με χρήση της IC_{50} [11],[12],[13].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΣΥΣΚΕΥΕΣ

3.1 Εκχύλιση

Η εκχύλιση είναι μία από τις παλαιότερες «χημικές» διεργασίες. Τα εισαγωγικά έχουν να κάνουν με το γεγονός ότι αποτελεί μια φυσική και όχι χημική μέθοδο διαχωρισμού. Η παρασκευή ενός αφεψήματος (καφές,τσάι), η παραλαβή ενός αρώματος, μιας χρωστικής ή μιας φαρμακευτικής ουσίας από μια φυτική ύλη είναι κατά βάση αρχέγονες διαδικασίες εκχύλισης όπου το επιθυμητό συστατικό με τη χρήση θερμού νερού μεταφέρεται από τη φυτική πρώτη ύλη στην υδατική φάση.

Πρόκειται για μια διαδικασία με την οποία μεταφέρεται μια ουσία από μια φάση στην οποία βρίσκεται είτε με μορφή διαλύματος είτε διασποράς σε μια υγρή φάση. Με την τεχνική της εκχύλισης η απομόνωση μιας ουσίας από ένα μίγμα γίνεται με τη στενή επαφή του με το διαλυτικό μέσο το οποίο τη διαλύει εκλεκτικά. Το αρχικό μίγμα μπορεί να είναι στερεό (εκχύλιση στερεού-υγρού) ή υγρό (εκχύλιση υγρού-υγρού) φυσικό υλικό ή ένα ακατέργαστο μίγμα μιας αντίδρασης. Ανάλογα με την περίπτωση εφαρμόζεται διαφορετική τεχνική κάθε φορά [15].

Στην *εκχύλιση υγρού-υγρού* (συχνά αποκαλούμενη απλά εκχύλιση), μια υγρή τροφοδοσία από δύο η περισσότερα συστατικά έρχεται σε επαφή με μια δεύτερη υγρή φάση που καλείται διαλύτης, η οποία είναι μη αναμίξιμη ή μερικώς αναμίξιμη με ένα ή περισσότερα από τα υγρά της τροφοδοσίας. Επομένως ο διαλύτης διαλύει μερικώς συγκεκριμένα συστατικά της υγρής τροφοδοσίας επιτυγχάνοντας τουλάχιστον μερικό διαχωρισμό των συστατικών της τροφοδοσίας [16].

Ο καθοριστικός παράγοντας στη διαδικασία της εκχύλισης είναι ο χρησιμοποιούμενος διαλύτης. Ένας κατάλληλος διαλύτης θα πρέπει να διαλύει αν είναι δυνατόν εκλεκτικά την οργανική ουσία που πρόκειται να εκχυλιστεί, να μην αντιδρά με αυτή, να απομακρύνεται εύκολα και να μην είναι εύφλεκτος ή τοξικός. Τα δύο τελευταία κριτήρια παρόλο που είναι επιθυμητά δεν είναι πάντα εύκολο να ικανοποιηθούν και οι εργασίες της εκχύλισης θα πρέπει να γίνονται με την μεγαλύτερη δυνατή προσοχή. Ανάλογα με το είδος και τη φυσικοχημική κατάσταση του ακατέργαστου υλικού από όπου θα γίνει η εκχύλιση διακρίνονται δύο κύριες κατηγορίες διαλυτών οι υδατικοί και οι οργανικοί:

- **Υδατικοί διαλύτες**, χρησιμοποιούνται για την παραλαβή από μια οργανική μη αναμειγνυόμενη με το νερό κατάσταση πολικών ενώσεων όπως οξέων και βάσεων με ιονική μορφή αλλά και άλλων ιονικών ή ιδιαίτερα πολικών ενώσεων.
- **Οργανικοί διαλύτες**, είναι οι κοινοί μη αναμειγνυόμενοι με το νερό οργανικοί διαλύτες (αιθέρας, χλωροφόρμιο, διχλωρομεθάνιο κτλ) οι οποίοι χρησιμοποιούνται για την παραλαβή ουδέτερων οργανικών ουσιών από υδατικά διαλύματα ή αιωρήματα. Είναι οι κατ'εξοχήν οργανικοί διαλύτες

εκχύλισης, δεδομένου ότι και οι παραπάνω αναφερόμενοι υδατικοί διαλύτες είναι κατά βάση βοηθητικοί διαλύτες με την έννοια ότι χρησιμοποιούνται στους διαχωρισμούς μέσω της εκχύλισης των όξινων και των βασικών από τα ουδέτερα συστατικά των μιγμάτων. Και σε αυτές τις περιπτώσεις η τελική πράξη της εκχύλισης αφορά παραλαβή οργανικών συστατικών που γίνεται με κατάλληλο οργανικό διαλύτη [15].

Ο διαλύτης μπορεί να είναι ένα απλό συστατικό ή ένα μίγμα συστατικών. Εάν η τροφοδοσία είναι ένα υδατικό διάλυμα τότε χρησιμοποιείται οργανικός διαλύτης. Εάν η τροφοδοσία είναι οργανική τότε ο διαλύτης είναι συχνά νερό. Σημαντικές εξαιρέσεις υπάρχουν στη μεταλλουργία για το διαχωρισμό των μετάλλων και στους βιοδιαχωρισμούς για την εκχύλιση πρωτεϊνών από υδατικά διαλύματα οι οποίες υποβαθμίζονται από οργανικούς διαλύτες. Στον πίνακα 13 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικές βιομηχανικές εκχυλίσεις υγρού-υγρού [16].

Solute	Carrier	Solvent
Acetic acid	Water	Ethyl acetate
Acetic acid	Water	Isopropyl acetate
Aconitic acid	Molasses	Methyl ethyl ketone
Ammonia	Butenes	Water
Aromatics	Paraffins	Diethylene glycol
Aromatics	Paraffins	Furfural
Aromatics	Kerosene	Sulfur dioxide
Aromatics	Paraffins	Sulfur dioxide
Asphaltenes	Hydrocarbon oil	Furfural
Benzoic acid	Water	Benzene
Butadiene	1-Butene	aq. Cuprammonium acetate
Ethylene cyanohydrin	Methyl ethyl ketone	Brine liquor
Fatty acids	Oil	Propane
Formaldehyde	Water	Isopropyl ether
Formic acid	Water	Tetrahydrofuran
Glycerol	Water	High alcohols
Hydrogen peroxide	Anthrahydroquinone	Water
Methyl ethyl ketone	Water	Trichloroethane
Methyl borate	Methanol	Hydrocarbons
Naphthenes	Distillate oil	Nitrobenzene
Naphthenes/ aromatics	Distillate oil	Phenol
Phenol	Water	Benzene
Phenol	Water	Chlorobenzene
Penicillin	Broth	Butyl acetate
Sodium chloride	aq. Sodium hydroxide	Ammonia
Vanilla	Oxidized liquors	Toluene
Vitamin A	Fish-liver oil	Propane
Vitamin E	Vegetable oil	Propane
Water	Methyl ethyl ketone	aq. Calcium chloride

Πίνακας 13: Αντιπροσωπευτικές βιομηχανικές εκχυλίσεις υγρού-υγρού [16]

Στην εκχύλιση στερεού-υγρού (ή υγρού-στερεού), γίνεται η απομάκρυνση κλάσματος ενός στερεού συστατικού από ένα υγρό διαλύτη. Η διαλυμένη ουσία (του

στερεού) διαχέεται από το εσωτερικό του στερεού στο περιβάλλοντα διαλύτη. Είτε το εκχυλισμένο κλάσμα του στερεού είτε το αδιάλυτο στερεό ή και τα δύο μπορεί να αποτελέσουν χρήσιμα προϊόντα. Η εκχύλιση στερεού-υγρού (leaching) εφαρμόζεται ευρέως στη μεταλλουργία και στη βιομηχανία τροφίμων. Εξοπλισμός υπάρχει άφθονος ώστε η εν λόγω εκχύλιση να γίνει είτε σε διαλείποντος έργου είτε σε ημιδιαλείποντος ή και σε συνεχές έργου διεργασίες (batch-semibatch-continuous operating conditions). Μερικές βιομηχανικές εφαρμογές αυτής της εκχύλισης είναι :

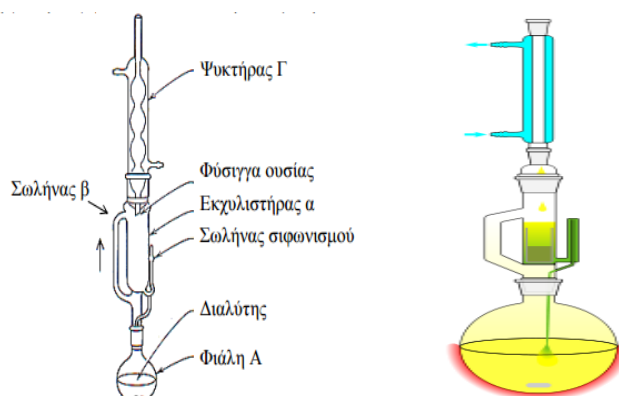
- Απομάκρυνση του χαλκού από μεταλλεύματα χρησιμοποιώντας θειικό οξύ
- Ανάκτηση χρυσού από μεταλλεύματα χρησιμοποιώντας διάλυμα κυανιούχου νατρίου
- Εκχύλιση ζάχαρης από ζαχαρότευτλα χρησιμοποιώντας ζεστό νερό
- Εκχύλιση ταννινών από φλοιούς δέντρων χρησιμοποιώντας νερό
- Απομάκρυνση καφεΐνης από πράσινους καρπούς καφέ χρησιμοποιώντας υπερκρίσιμο CO₂
- Ανάκτηση πρωτεϊνών και άλλων φυσικών προϊόντων από βακτηριακά κύτταρα [16]

3.1.1 Συσκευή εκχύλισης soxhlet

Η συσκευή εκχύλισης soxhlet είναι μια εργαστηριακή συσκευή η οποία εφευρέθηκε το 1879 από τον Franz von Soxhlet εξ' ου και το όνομα της συσκευής. Αρχικά σχεδιάστηκε για την εκχύλιση ενός λιπιδίου από ένα στερεό υλικό. Όμως η συσκευή εκχύλισης Soxhlet δεν περιορίζεται στην εκχύλιση των λιπιδίων. Τυπικά μια συσκευή εκχύλισης Soxhlet απαιτείται μόνο όταν το επιθυμητό συστατικό έχει περιορισμένη διαλυτότητα σε ένα διαλύτη και τα υπολείμματα (ακαθαρσίες-στερεό) είναι αδιάλυτα σε αυτό το διαλύτη. Εάν το επιθυμητό συστατικό έχει μια καλή διαλυτότητα σε ένα διαλύτη τότε ένα απλό φίλτράρισμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να διαχωρισθεί το συστατικό από την αδιάλυτη ουσία.

Συνήθως ένα στερεό υλικό το οποίο περιέχει μερικά από τα επιθυμητά συστατικά τοποθετείται μέσα σε μια δακτυλήθρα (θήκη) φτιαγμένη από λεπτό χαρτί διήθησης το οποίο τοποθετείται μέσα στο κύριο θάλαμο της συσκευής εκχύλισης Soxhlet. Στη συνέχεια η συσκευή (ο θάλαμος δηλαδή) τοποθετείται μέσα σε μια σφαιρική φιάλη που περιέχει τον διαλύτη. Ο διαλύτης θερμαίνεται συνεχώς προκειμένου να υπάρχει αναρροή [17]. Σύμφωνα με το σχήμα 24 η ουσία που θέλουμε να εκχυλίσουμε μπαίνει στον εκχυλιστήρα στο προαναφερθέν διηθητικό χαρτί ενώ ο διαλύτης στη φιάλη Α. Η φιάλη Α θερμαίνεται και οι ατμοί του διαλύτη περνώντας μέσα από το σωλήνα β φτάνουν στον ψυκτήρα Γ όπου και υγροποιούνται. Οι σταγόνες του υγρού διαλύτη πέφτουν μέσα στον εκχυλιστήρα α και διαλύουν μία ποσότητα της ουσίας που εκχυλίζεται. Όταν ο διαλύτης που υγροποιείται φτάσει στο ανώτερο σημείο του εκχυλιστήρα α, με σιφονισμό ρέει πίσω στη φιάλη Α φέρνοντας μαζί του τη διαλυμένη ουσία. Στην συνέχεια ο διαλύτης στη φιάλη Α ξαναεξατμίζεται και ακολουθεί την παραπάνω πορεία ενώ η εκχυλισθείσα ουσία παραμένει στη φιάλη Α.

Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η ανακύκλωση του διαλύτη μέχρι να συγκεντρωθεί ποσοτικά η ζητούμενη ουσία στη φιάλη Α [18].

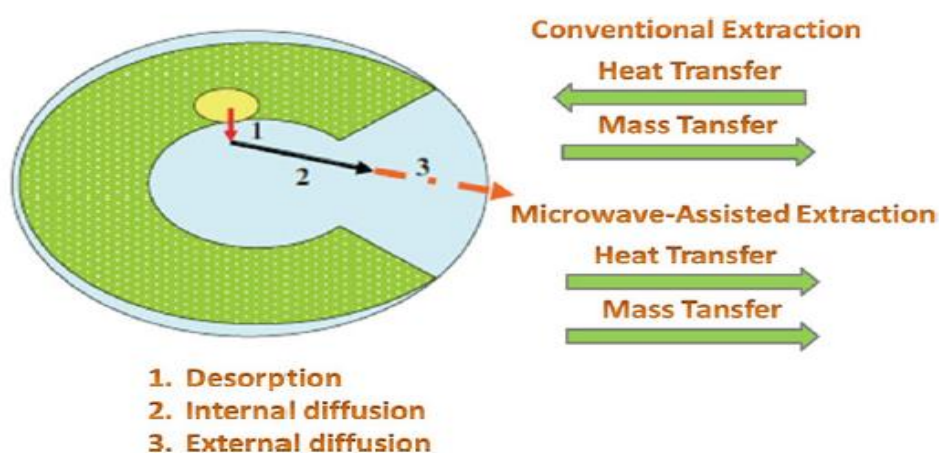


Σχήμα 24: Συσσκευή Soxhlet [18],[19]

3.1.2 Συσσκευή εκχύλισης με μικροκύματα

Οι βασικές αρχές της εκχύλισης με μικροκύματα (microwave extraction-MAE) είναι διαφορετικές από αυτές της κλασικής εκχύλισης γιατί η εκχύλιση συμβαίνει σαν αποτέλεσμα αλλαγών στη δομή του κυττάρου, η οποία προκαλείται από ηλεκτρομαγνητικά κύματα.

Στην MAE η επιτάχυνση αλλά και ο υψηλός βαθμός απόδοσης της διεργασίας μπορεί να οφείλεται σε συνεργιστική δράση δύο φαινομένων μεταφοράς: βαθμίδες θερμότητας και μάζας οι οποίες δρουν στην ίδια κατεύθυνση. Από την άλλη πλευρά στις κλασικές εκχυλίσεις η μεταφορά μάζας γίνεται από μέσα προς τα έξω παρόλο που η μεταφορά θερμότητας συμβαίνει από έξω προς τα μέσα από το υπόστρωμα (σχήμα 25). Επιπρόσθετα παρόλο που στην συμβατική εκχύλιση η θερμότητα μεταφέρεται από το μέσο θέρμανσης στο εσωτερικό του δείγματος στην MAE η θερμότητα διαχέεται σε όλο τον όγκο μέσα στο ακτινοβολημένο μέσο.



Σχήμα 25: Βασικοί μηχανισμοί μεταφοράς μάζας σε εκχύλιση με μικροκύματα και συμβατική εκχύλιση φυσικών προϊόντων [20]

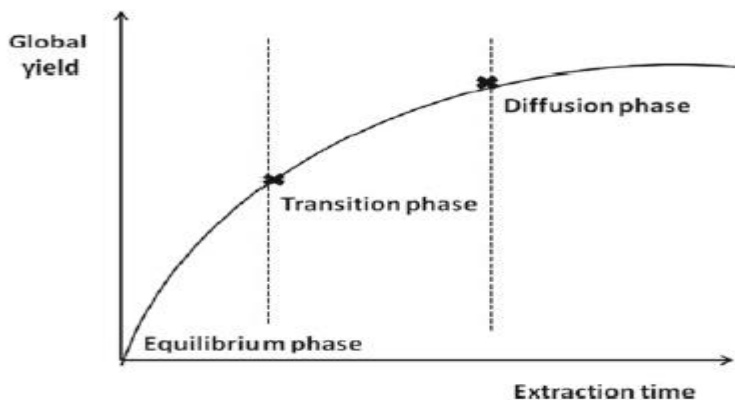
Κατά τη διεργασία της εκχύλισης ο ρυθμός ανάκτησης του εκχυλίσματος δεν είναι γραμμική συνάρτηση του χρόνου. Η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας μέσα στο στερεό ποικίλει, οδηγώντας σε μια μη μόνιμη κατάσταση. Μια σειρά από αρκετά φαινόμενα συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της αλληλεπίδρασης μεταξύ του στερεού και του διαλύτη :

- Διείσδυση του διαλύτη στο στερεό
- Διαλυτοποίηση των συστατικών του στερεού
- Μεταφορά της διαλυμένης ουσίας έξω από το στερεό
- Μετανάστευση της εκχυλισμένης διαλυμένης ουσίας από την εξωτερική επιφάνεια του στερεού στο κύριο όγκο του διαλύματος
- Κίνηση του εκχυλίσματος σε σχέση με το στερεό
- Διαχωρισμός και απαλλαγή του εκχυλίσματος από το στερεό.

Ο διαλύτης διεισδύει μέσα στο στερεό με διάχυση και η διαλυμένη ουσία (από το στερεό δηλαδή) διαλύεται μέχρι να φτάσει σε ένα όριο συγκέντρωσης ανάλογα με το είδος του στερεού. Το διάλυμα με την διαλυμένη ουσία διαχέεται στην επιφάνεια με διάχυση. Τελικά με φυσική ή εξαναγκασμένη συναγωγή το διάλυμα μεταφέρεται από την επιφάνεια στον κύριο όγκο του διαλύματος . Η διεργασία της εκχύλισης λαμβάνει χώρα σε τρία διαφορετικά στάδια (σχήμα 26):

- Μια φάση ισορροπίας όπου τα φαινόμενα διαλυτοποίησης και διαχωρισμού παρεμβαίνουν στην οποία το υπόστρωμα απομακρύνεται από την εξωτερική επιφάνεια του σωματιδίου με μια προσεγγιστικά σταθερή ταχύτητα.
- Η ενδιάμεση μεταβατική φάση, όπου η αντίσταση στη μεταφορά μάζας αρχίζει να εμφανίζεται στη διεπιφάνεια στερεού-υγρού. Σε αυτή τη περίοδο η μεταφορά μάζας με συναγωγή και διάχυση υπερισχύει.
- Στην τελευταία φάση η διαλυμένη ουσία πρέπει να ξεπεράσει τις αλληλεπιδράσεις που τη δεσμεύουν στη μήτρα του στερεού και να διαχυθεί στον διαλύτη της εκχύλισης. Ο ρυθμός της εκχύλισης σε αυτή τη περίοδο είναι χαμηλός και χαρακτηρίζεται από την απομάκρυνση του εκχυλίσματος μέσω μηχανισμού διάχυσης. Αυτό το σημείο είναι αναντίστροφο στάδιο της διεργασίας εκχύλισης. Θεωρείται συχνά σαν το περιοριστικό-αργό στάδιο της διεργασίας.

Πολλές δυνάμεις όπως οι φυσικοχημικές αλληλεπιδράσεις εμφανίζονται κατά τη διάρκεια της εκχύλισης και η αντοχή των δυνάμεων αυτών εξαρτάται από τις ιδιότητες του διαλύτη (πολικότητα, καθαρότητα, διαλυτότητα, διαλυτότητα στο νερό κτλ).



Σχήμα 26: Απεικόνιση βαθμού απόδοσης συναρτήσει χρόνου εκχύλισης [20]

Στη διεργασία θέρμανσης με μικροκύματα η μεταφορά ενέργειας συμβαίνει με δύο μηχανισμούς,

- Περιστροφή διπόλων μορίων και συναγωγή ιόντων δια μέσου αντιστροφών των διπόλων μορίων
- Μετατόπιση φορτισμένων ιόντων στη διαλυμένη ουσία και στο διαλύτη

Σε πολλές εφαρμογές αυτοί οι δύο μηχανισμοί συμβαίνουν ταυτόχρονα. Η ιονική συναγωγή είναι η ηλεκτροφορητική μετανάστευση των ιόντων όταν εφαρμόζεται ηλεκτρομαγνητικό πεδίο και η αντίσταση του διαλύματος σε αυτή τη ροή των ιόντων οδηγεί σε τριβή η οποία ζεσταίνει το διάλυμα. Η διπολική αντιστροφή σημαίνει αναδιάταξη των διπόλων με την εφαρμογή του πεδίου. Η μεταφορά ενέργειας είναι το κύριο χαρακτηριστικό στη θέρμανση με μικροκύματα. Παραδοσιακά στη κλασική μεταφορά θερμότητας η ενέργεια μεταφέρεται στο υλικό με συναγωγή, αγωγή και ακτινοβολία από την εξωτερική επιφάνεια του υλικού παρουσία θερμικών βαθμίδων. Αντίθετα στη ΜΑΕ η ενέργεια των μικροκυμάτων διανέμεται απευθείας στα υλικά δια μέσου μοριακών αλληλεπιδράσεων με το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο, με την μετατροπή της ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας σε θερμική.

Όσον αφορά τη διεργασία της εκχύλισης τα μικροκύματα γενικά χρησιμοποιούνται σε δύο περιπτώσεις:

- ΜΑΕ η οποία είναι ουσιαστικά μια εκχύλιση στερεού-υγρού
- ΜΑΕ χωρίς διαλύτη (solvent free MAE –SFMAE), το οποίο συμπεριφέρεται σαν διεργασία δύο σταδίων όπου στο πρώτο στάδιο η θερμοκρασία του συστήματος σε κάθε σημείο είναι μικρότερη από τη θερμοκρασία εξάτμισης του νερού και στο δεύτερο στάδιο η θερμοκρασία σε κάθε σημείο είναι ίση με το σημείο βρασμού. Επομένως η ηλεκτρομαγνητική ενέργεια χρησιμοποιείται εξ'ολοκλήρου για να εξατμίσει το νερό.

Η αριστοποίηση των συνθηκών της ΜΑΕ έχει μελετηθεί σε διάφορες εφαρμογές. Η αποτελεσματικότητα της διεργασίας εξαρτάται άμεσα από τις συνθήκες λειτουργίας

που έχουν επιλεγεί. Ειδική προσοχή πρέπει να δοθεί σε συνήθεις παραμέτρους που μπορεί να επηρεάζουν τη λειτουργία της MAE και οι οποίες συνοπτικά είναι οι κάτωθι:

- *Επίδραση του διαλύτη και της αναλογίας διαλύτη- τροφοδοσίας (S/F solvent to feed ratio).* Ο πιο σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τη MAE είναι η επιλογή του κατάλληλου διαλύτη. Αυτή εξαρτάται από τη διαλυτότητα των συστατικών που ενδιαφέρουν, τη διείσδυση του διαλύτη και την αλληλεπίδρασή του με τη μήτρα του δείγματος. Ο διαλύτης θα πρέπει να έχει υψηλή εκλεκτικότητα πάνω στη διαλυμένη ουσία και αυτή η επιλογή δεν έχει καμία σχέση με τη συμβατική εκχύλιση. Εξαρτάται από τη χωρητικότητα του διαλύτη ν' απορροφήσει την ενέργεια των μικροκυμάτων και επομένως να ζεσταθεί. Γενικά η χωρητικότητα είναι υψηλή όταν ο διαλύτης έχει υψηλή διηλεκτρική σταθερά. Τόσο πολικοί αλλά και μη πολικοί διαλύτες χρησιμοποιούνται και διαλύτες όπως η μεθανόλη, αιθανόλη και νερό είναι επαρκώς πολικοί ώστε να θερμανθούν από την ενέργεια των μικροκυμάτων. Η αναλογία S/F είναι ένας σημαντικός παράγοντας για αριστοποίηση. Ο όγκος του διαλύτη θα πρέπει να είναι επαρκής ώστε ολόκληρο το δείγμα να εμβαπτιστεί στο διαλύτη ειδικά όταν χρησιμοποιείται στερεό που ενδέχεται να διογκωθεί κατά την εκχύλιση. Σε συμβατικές εκχυλίσσεις η χρήση μεγάλου όγκου διαλύτη αυξάνει την ανάκτηση της εκχύλισης. Μελέτες έδειξαν ότι το διάλυμα της εκχύλισης δεν πρέπει να υπερβαίνει το 30-34% w/v. Σε πολλές εφαρμογές χρησιμοποιείται αναλογία 10:1 μέχρι 20:1 (ml/mg). Επιπρόσθετα ο όγκος του διαλύτη είναι ένας σημαντικός παράγοντας να ληφθεί υπόψιν γιατί μεγάλη ποσότητα διαλύτη σημαίνει περισσότερη ενέργεια και χρόνο για να συμπυκνωθεί το διάλυμα της εκχύλισης στο τελικό στάδιο. Από την άλλη πλευρά η MAE μπορεί να δίνει χαμηλότερες ανακτήσεις εξαιτίας της ανομοιόμορφης κατανομής και έκθεσης στα μικροκύματα. Σε μερικές περιπτώσεις μικρά ποσά διαλύτη είναι επαρκή για να εκχυλίσουν τα συστατικά που ενδιαφέρουν. Για παράδειγμα η εκχύλιση φαινολών και μεθυλφαινολών που εκχυλίστηκαν από λάδια είχαν άριστες συνθήκες όταν το S/F=2. Στην περίπτωση των *Ganoderma atrum* ο βαθμός απόδοσης της εκχύλισης των τριτερπενοειδών σαπώνων αυξήθηκε με την αύξηση της ποσότητας του διαλύτη μέχρι το S/F=25.
- *Επίδραση του χρόνου εκχύλισης.* Οι χρόνοι εκχύλισης στη MAE είναι πολύ μικρότεροι σε σχέση με τις συμβατικές τεχνικές και συνήθως ποικίλουν από μερικά λεπτά μέχρι μισή ώρα αποφεύγοντας πιθανή θερμική αποικοδόμηση και οξείδωση η οποία είναι πολύ σημαντική σε συγκεκριμένα συστατικά που είναι ευαίσθητα στην υπερθέρμανση του συστήματος διαλύτη-διαλυμένης ουσίας (στερεού). Η υπερθέρμανση συμβαίνει γιατί οι ψηλές διηλεκτρικές ιδιότητες του διαλύτη, ειδικά της αιθανόλης και της μεθανόλης, και η παραπέρα διάλυση με νερό αυξάνει τη θερμοχωρητικότητα του διαλύτη. Μεγαλύτερος χρόνος εκχύλισης συνήθως αυξάνει το βαθμό απόδοσης. Όμως

αυτή η αύξηση βρέθηκε να είναι πολύ μικρή σε σχέση με μεγάλους χρόνους. Ο χρόνος ακτινοβόλησης επηρεάζεται από τις διηλεκτρικές ιδιότητες του διαλύτη. Διαλύτες όπως το νερό, η αιθανόλη και η μεθανόλη μπορούν να θερμανθούν πάρα πολύ σε μεγάλη έκθεση ρισκάροντας έτσι το μέλλον των θερμοευαίσθητων συστατικών. Περιστασιακά όταν απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος εκχύλισης τα δείγματα εκχυλίζονται σε πολλά στάδια χρησιμοποιώντας διαδοχικούς κύκλους εκχύλισης, το οποίο είναι επίσης ένα παράδειγμα χρήσης μεγαλύτερης ποσότητας διαλύτη μεγαλύτερης χρονικά εφαρμογής μικροκυμάτων. Σε αυτή τη περίπτωση ο νέος διαλύτης τροφοδοτείται στο υπόλειμμα και η διεργασία συνεχίζεται μέχρι να εξαντληθεί τελείως η μήτρα του στερεού. Με αυτό τον τρόπο ο βαθμός απόδοσης βελτιώνεται αποφεύγοντας τη μεγάλη θέρμανση. Οι αριθμοί των διαδοχικών εκχυλίσεων ποικίλουν και εξαρτώνται από τη στερεή μήτρα και το είδος των συστατικών που εκχυλίζονται.

- *Επίδραση της ισχύος των μικροκυμάτων και της θερμοκρασίας εκχύλισης.* Η ισχύς και η θερμοκρασία είναι αλληλένδετα γιατί η υψηλή ισχύς των μικροκυμάτων μπορεί ν'ανεβάσει την θερμοκρασία του συστήματος και έχει συνέπειες στο βαθμό απόδοσης της εκχύλισης μέχρι να ελαττωθεί. Είναι γνωστό ότι η θερμοκρασία ελέγχεται από την προσπίπτουσα ενέργεια των μικροκυμάτων η οποία ελέγχει το ποσό της ενέργειας που μεταβιβάζεται στη μήτρα (στερεού) η οποία μετατρέπεται σε ενέργεια θερμότητας στο διηλεκτρικό υλικό. Σε υψηλές θερμοκρασίες η ισχύς του διαλύτη αυξάνεται γιατί υπάρχει πτώση στο ιξώδες και στην επιφανειακή τάση, διευκολύνοντας το διαλύτη να διαλυτοποιήσει το στερεό και βελτιώνοντας τη διαβροχή του. Επιπρόσθετα όταν η MAE πραγματοποιείται σε κλειστά δοχεία η θερμοκρασία μπορεί να φτάσει πολύ πιο ψηλά από το σημείο βρασμού του διαλύτη, οδηγώντας έτσι σε καλύτερη αποτελεσματικότητα εκχύλισης με την εκρόφιση των διαλυμένων ουσιών από ενεργές θέσεις της μήτρας. Όμως η αποτελεσματικότητα αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι μία άριστη θερμοκρασία και μετά αρχίζει να μειώνεται με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό συμβαίνει γιατί η επιλογή της ιδανικής θερμοκρασίας εκχύλισης συνδέεται με τη σταθερότητα και επομένως με την απόδοση των συστατικών που εκχυλίζονται. Η ισχύς των μικροκυμάτων συνδέεται με την ποσότητα του δείγματος και το χρόνο εκχύλισης. Όμως η ισχύς παρέχει τοπική θέρμανση στο δείγμα η οποία δρά σαν κινητήρια δύναμη για τη MAE προκειμένου να καταστραφεί η μήτρα του στερεού έτσι ώστε οι ουσίες να διαχυθούν και να διαλυθούν στο διαλύτη. Επιπλέον αυξάνοντας την ισχύ γενικά οδηγεί σε μεγαλύτερη απόδοση εκχύλισης και σε μικρότερο χρόνο εκχύλισης. Από την άλλη πλευρά μεγάλη ισχύς των μικροκυμάτων μπορεί να οδηγήσει σε μικρό βαθμό απόδοσης εκχύλισης γιατί μπορεί να λάβει χώρα θερμική αποικοδόμηση των ευαίσθητων συστατικών. Επίσης πραγματοποιείται ένα γρήγορο σπάσιμο στο κυτταρικό τοίχωμα σε υψηλή θερμοκρασία λόγω μεγάλης ισχύος των μικροκυμάτων και αυτό οδηγεί στην

εκχύλιση και άλλων προσμίξεων στο διαλύτη μαζί με τα επιθυμητά συστατικά. Η επιλογή της ισχύος της MAE είναι σημαντική για να ελαχιστοποιηθεί ο χρόνος που απαιτείται να φτάσει στην απαιτούμενη θερμοκρασία ώστε να αποφευχθούν φαινόμενα πρόσκρουσης θερμοκρασίας (bumping phenomenon-ταχύς βρασμός) κατά την εκχύλιση. Η υπερβολική έκθεση στην ακτινοβολία των μικροκυμάτων ακόμα και σε μικρή θερμοκρασία (ή και ισχύ) μειώνει το βαθμό απόδοσης της εκχύλισης εξαιτίας της απώλειας της χημικής δομής των ενεργών συστατικών. Γνωρίζοντας ότι η ισχύς από μόνη της δεν δίνει επαρκείς πληροφορίες για την ενέργεια μικροκυμάτων που απορροφήθηκε στο σύστημα εκχύλισης, δημιουργήθηκε (Alfaro et al) ένας όρος ο οποίος μελετά την επίδραση της ισχύος των μικροκυμάτων στη MAE: η ενεργειακή πυκνότητα η οποία ορίζεται σαν η ενέργεια ακτινοβολίας μικροκυμάτων ανά μονάδα όγκου διαλύτη για δεδομένη μονάδα χρόνου (W/ml). Για παράδειγμα όσον αφορά τα φλαβονοειδή έχει αναφερθεί (Raner et al) ότι η μεταβολή της ισχύος από 500 σε 1000 W δεν επιδρά στο βαθμό απόδοσής τους. Η μείωση του βαθμού απόδοσης βρέθηκε σε θερμοκρασίες πάνω από 110°C εξαιτίας της αστάθειας των φλαβονοειδών και την επακόλουθη θερμική αποικοδόμησή τους.

- *Επίδραση της επιφάνειας επαφής και του περιεχομένου του νερού.* Είναι γνωστό ότι σε μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής ο βαθμός εκχύλισης αυξάνεται. Επίσης τα μικρότερα σωματίδια επιτρέπουν βαθύτερη διείσδυση από τα μικροκύματα. Από την άλλη πλευρά πολύ μικρά σωματίδια μπορεί να οδηγήσουν σε μερικά τεχνικά προβλήματα. Συνεπώς η φυγοκέντρωση ή το φιλτράρισμα εφαρμόζονται για να προετοιμαστεί η μήτρα του στερεού. Στο στάδιο της προετοιμασίας το δείγμα αλέθεται και ομογενοποιείται ώστε ν' αυξηθεί η επιφάνεια επαφής μεταξύ της μήτρας και του διαλύτη. Το μέγεθος των σωματιδίων ποικίλουν συνήθως από 100μm μέχρι 2mm. Σε ορισμένες περιπτώσεις το μούλιασμα του αποξηραμένου φυτού-στερεού στο διαλύτη εκχύλισης οδήγησε σε αυξημένο βαθμό απόδοσης. Σε πολλές περιπτώσεις η ανάκτηση της εκχύλισης βελτιώνεται από την υγρασία του στερεού η οποία δρά σαν διαλύτης. Η υγρασία στη μήτρα θερμαίνεται, εξατμίζεται και δημιουργεί εσωτερική πίεση στο κύτταρο η οποία οδηγεί σε θραύση απελευθερώνοντας την επιθυμητή ουσία αυξάνοντας το βαθμό απόδοσης της εκχύλισης. Όταν αυξάνεται η πολικότητα του διαλύτη η προσθήκη του νερού έχει θετική επίδραση στην απορρόφηση των μικροκυμάτων και επομένως διευκολύνει τη διαδικασία θέρμανσης. Επιπρόσθετα το επιπλέον νερό προωθεί την υδρόλυση μειώνοντας τον κίνδυνο της οξείδωσης των συστατικών. Στην εκχύλιση των αστραγαλοσίδων (astragalosides) από το Radix astragali ο βαθμός απόδοσης της εκχύλισης βελτιώθηκε με προσθήκη νερού. Η πιθανή αιτία για την αύξηση αυτή είναι η αύξηση της διόγκωσης του στερεού από το νερό η οποία βελτιώνει την επαφή της επιφάνειας μεταξύ στερεού και διαλύτη.
- *Επίδραση της ανάδευσης.* Σχετίζεται άμεσα με τη διεργασία μεταφοράς μάζας στη φάση του διαλύτη, επάγοντας τη συναγωγή (για τη μεταφορά μάζας) στο

χώρο του διαλύτη. Επιπρόσθετα η ισορροπία μεταξύ της υδατικής και της φάσης των ατμών μπορεί να επιτευχθεί πιο γρήγορα. Η χρήση αναδευτήρα στη MAE επιταχύνει την εκχύλιση βελτιώνοντας την εκρόφιση και τη διάλυση των ενεργών συστατικών από τη μήτρα. Μέσω της ανάδευσης τα μειονεκτήματα από τη χρήση χαμηλής αναλογίας διαλύτη-στερεού (S/F) μπορούν να ελαχιστοποιηθούν μαζί με την ελαχιστοποίηση του φράγματος μεταφοράς μάζας που δημιουργείται από τη συμπυκνωμένη διαλυμένη ουσία σε ένα συγκεκριμένο σημείο εξαιτίας ανεπαρκούς διαλύτη. Σε ορισμένες περιπτώσεις έχει παρατηρηθεί ότι με τη χρήση μαγνητικού αναδευτήρα η θερμοκρασία έφτασε στη μέγιστη τιμή σε μικρότερο χρόνο και οι διαφορές θερμοκρασίας μέσα στο δοχείο (φιάλη) δεν ήταν σημαντικές.

3.1.3 MAE σε σχέση με τη Soxhlet

Η Soxhlet είναι μια κλασική τεχνική και το κύριο μέτρο σύγκρισης για την αξιολόγηση άλλων μεθόδων εκχύλισης στερεού-υγρού καθώς για χρόνια αποτελούσε την πιο χρησιμοποιούμενη μέθοδο εκχύλισης στερεού-υγρού. Στην εκχύλιση Soxhlet το στερεό που περιέχει τις ουσίες προς εκχύλιση τοποθετείται μέσα σε ένα διηθητικό φίλτρο το οποίο συνδέεται με μια φιάλη που περιέχει το διαλύτη εκχύλισης και οδηγείται σε αναρροή όπως έχει ήδη αναφερθεί σε προηγούμενη ενότητα. Μετά την διεργασία αυτή το εκχύλισμα συλλέγεται με εξάτμιση του διαλύτη. Αυτή η μέθοδος έχει μεγάλη εξάρτηση από τα χαρακτηριστικά του φυτού (στερεού) και από το μέγεθος των στερεών σωματιδίων καθώς η εσωτερική διάχυση μπορεί να είναι το περιοριστικό στάδιο της εκχύλισης και η θερμοκρασία εκχύλισης και εξάτμισης επηρεάζουν την ποιότητα του τελικού προϊόντος.

Είναι μια γενική και καλά ορισμένη τεχνική η οποία ξεπερνά σε απόδοση άλλες συμβατικές τεχνικές εκχύλισης εκτός από ορισμένες εφαρμογές σε συγκεκριμένα πεδία όπως την εκχύλιση θερμοευαίσθητων συστατικών. Επιπρόσθετα παρουσιάζει άλλα μειονεκτήματα όπως χαμηλή απόδοση στην εκχύλιση λιπιδίων, μεγάλο χρόνο χειρισμού, μεγάλη κατανάλωση διαλύτη και χειρισμό στη θερμοκρασία βρασμού του διαλύτη (ενεργειακή κατανάλωση). Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου περιλαμβάνουν τη μη εφαρμογή σταδίου φιλτραρίσματος μετά την εκχύλιση και την μετατόπιση της μεταφοράς μάζας σε ισορροπία μετά την είσοδο νέου διαλύτη εάν χρειαστεί σε επαφή με τη στερεή μήτρα.

Μελέτες έχουν δείξει ότι η MAE επιτρέπει τη μείωση του χρόνου και της κατανάλωσης διαλύτη καθώς και αύξηση του βαθμού απόδοσης. Για παράδειγμα οι Kaufmann et al εκχυλίζοντας γουιτανολίδες (whitanolides) από το *Lochroma gesneroides* βρήκαν μια δραστική μείωση στη χρήση διαλύτη (5 vs 100 ml) και στο χρόνο εκχύλισης (40s vs 6h). Μια άλλη μελέτη συμπέρανε ότι η ίδια ποσότητα και ποιότητα από τανσιόνες (tanshiones) από το *Salvia miltiorrhiza* Bunge ανακτήθηκε από 2 λεπτά εκχύλισης σε MAE και από 90 λεπτά στη Soxhlet. Μεγαλύτερος βαθμός απόδοσης υπήρξε όταν εκχυλίστηκαν αρτεμισίνες (artemisin) από το *Artemisia*

annua με MAE. Σε 12 λεπτά έφτασε το 92,1% ενώ με αρκετές ώρες με τη Soxhlet έφτασε μόλις το 60% [20].

3.2 Ξήρανση με κατάψυξη

Η ξήρανση υπό κατάψυξη αποτελεί μια από τις διεργασίες η οποία έχει εφαρμοστεί σε διάφορα προϊόντα τις τελευταίες δεκαετίες. Αρχικά εφαρμόστηκε μόνο σε βιολογικά προϊόντα όπως σε πλάσμα αίματος, πενικιλίνη ενώ σήμερα έχει επεκταθεί στη βιομηχανία τροφίμων και φυτών.

Η ξήρανση υπό κατάψυξη πραγματοποιείται με εξάχνωση του πάγου από την υπό κατάψυξη φάση του υλικού και βασίζεται στη δημιουργία διαφοράς τάσης ατμών μεταξύ του πάγου στο εσωτερικό του υλικού και του ξηρού περιβάλλοντος. Ο ατμός που προκύπτει από την εξάχνωση απομακρύνεται από την επιφάνεια του υλικού χωρίς ο πάγος στο εσωτερικό να λιώνει. Οι επιφανειακές δυνάμεις που αναπτύσσονται δεν προκαλούν συρρίκνωση καθώς η ξήρανση εξελίσσεται. Όταν το υλικό καταψύχεται το νερό που βρίσκεται στο εσωτερικό του ελεύθερο ή σε μορφή κολλοειδούς διαλύματος μετατρέπεται αρχικά σε πάγο και κατόπιν όταν η θερμοκρασία είναι πολύ χαμηλή (μικρότερη από το σημείο υαλώδους μετάπτωσης) γίνεται κρυστάλλωση των πυκνών ευτηκτικών διαλυμάτων. Κατά την ξήρανση αρχικά εξαχνώνονται από την επιφάνεια του υλικού οι κρύσταλλοι πάγου και μετά οι κρύσταλλοι των ευτηκτικών διαλυμάτων γιατί έχουν μικρότερη πίεση ατμών από αυτή του πάγου.

Η εξάχνωση του νερού αφήνει μια πορώδη δομή ενώ το φαινόμενο της συρρίκνωσης είναι αμελητέο. Για την ξήρανση υπό κατάψυξη απαιτείται υψηλό κενό μεταξύ 0,1 και 2 mmHg με αποτέλεσμα να εξασφαλίζεται χαμηλή θερμοκρασία στο χώρο του υψηλού κενού. Η θερμοκρασία στην διεπιφάνεια εξάχνωσης πρέπει να είναι μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία του πάγου ώστε να παρέχεται η θερμότητα εξάχνωσης αλλά όχι αρκετά υψηλή ώστε να προκαλείται τήξη σε κάποιο σημείο του υλικού. Η πίεση στη διεπιφάνεια εξάχνωσης πρέπει να είναι υψηλότερη από την πίεση στον υπόλοιπο χώρο ώστε να προάγεται η ροή ατμών από το εσωτερικό στην επιφάνεια του υλικού και από εκεί στην αντλία κενού.

Ο μηχανισμός της διεργασίας περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

- Μεταφορά του ατμού από τον κόρο του πάγου στην επιφάνεια του υλικού μέσω των πόρων του υλικού
- Μεταφορά του ατμού από την επιφάνεια του υλικού στην αντλία
- Παροχή του απαιτούμενου ποσού θερμότητας στη ζώνη εξάχνωσης [21]

Άρα για την πραγματοποίηση της ξήρανσης με κατάψυξη απαιτούνται τα ακόλουθα:

- Τα προϊόντα να είναι αρχικά κατεψυγμένα κατά προτίμηση σε θερμοκρασία < - 40°C για επίτευξη καλής ποιότητας αποξηραμένων προϊόντων

- Να υπάρχει υψηλό κενό δηλαδή χαμηλότερη πίεση τουλάχιστον από την πίεση του τριπλού σημείου (4,58mmHg) και συνήθως <0,2-0,5 mmHg, με αντλία κενού.
- Να παρέχεται στο προϊόν μεγάλο ποσό ενέργειας για την πραγματοποίηση της εξάχνωσης. Η ενέργεια αυτή είναι εύκολο να παρασχεθεί ακόμη και από το περιβάλλον γιατί υπάρχει μεγάλη διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ περιβάλλοντος (π.χ 20°C) και προϊόντος στον ξηραντήρα (-40°C). Η θέρμανση γίνεται με αγωγή μέσω θερμαινόμενων πλακών (με ηλεκτρισμό ή με κυκλοφορία εντός καυτού ελαίου 100°C). Μπορεί να γίνει επίσης με ακτινοβολία ή με μικροκύματα. Θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί και αέριο πολύ χαμηλής υγρασίας. Δεν μπορεί να γίνει με συναγωγή δηλαδή με ρεύματα λόγω του επικρατούντος κενού και της απουσίας αέρα που θα μετέφερε την θερμότητα.
- Λόγω της εξάχνωσης του πάγου δημιουργούνται πολύ μεγάλες ποσότητες υδρατμών που πρέπει να αφαιρεθούν πριν εισέλθουν στην αντλία κενού. Η αφαίρεση γίνεται με δύο βασικούς τρόπους. Ο συνηθέστερος, ευκολότερος και φθηνότερος είναι με επανακατάψυξη των υδρατμών σε άλλο σημείο της συσκευής πριν εισέλθουν στην αντλία κενού. Με την κατάψυξη οι υδρατμοί μεταβαίνουν κατ'ευθείαν στην στερεά φάση οπότε δημιουργείται πάχος πάνω σε πλάκες ή σωληνώσεις μέσα στις οποίες κυκλοφορεί ψυκτικό ρευστό (πχ φρέον). Οι πλάκες ή σωληνώσεις πάνω στις οποίες συμπυκνώθηκαν οι υδρατμοί και έγιναν πάχος πρέπει να καθαρίζονται τακτικά (πχ κάθε 6 ώρες) για να είναι αποτελεσματική η συμπύκνωση και να διατηρείται το κενό μέσα στη συσκευή. Ο δεύτερος τρόπος αφαίρεσης των υδρατμών είναι μέσω της χρήσης μοριακών κόσκινων ή άλλων αφυγραντικών υλικών. Τα τελευταία είναι πολύ αποτελεσματικά όμως πρέπει σε τακτά χρονικά διαστήματα να αναγεννώνται μέσω ξήρανσης των σε ρεύμα αέρα.
- Για την καλύτερη μεταφορά θερμότητας στο παγωμένο προς ξήρανση προϊόν θα πρέπει το αυτό να είναι αρκετά λεπτό ή σε μεγάλη διασπορά ή να έχει μικρό πάχος γεγονός που κάνει τη μέθοδο αυτή ξήρανσης αρκετά αποτελεσματική για ξήρανση μεγάλων ποσοτήτων.

Τα λυοφιλιώμενα προϊόντα διατηρούν τον αρχικό τους όγκο κατά την ξήρανση δηλαδή δεν υπάρχει συρρίκνωση κατά τη διαδικασία αφαίρεσης νερού (παγου =) του στερεού σε αντίθεση με τη πολύ μεγάλη συρρίκνωση που υφίστανται τα προϊόντα κατά την ξήρανση σε θερμοκρασία >0 °C. Η συρρίκνωση των προϊόντων που περιέχουν μεγάλη ποσότητα νερού κατά την ξήρανση με παραδοσιακούς τρόπους (αέρα, ηλιακή ξήρανση κτλ) είναι δεδομένη (πχ συρρίκνωση σταφυλιών κατά την ξήρανση για παραλαβή σταφίδας). Οφείλεται στο γεγονός της ύπαρξης σημαντικών τριχοειδών ελκτικών δυνάμεων (capillary forces) στα τριχοειδή του προϊόντος. Καθώς το περιεχόμενο νερό εξατμίζεται προς το περιβάλλον στον κενό χώρο του τριχοειδούς αναπτύσσονται πολύ ισχυρές ελκτικές δυνάμεις που εξαναγκάζουν τα

τοιχώματά του να υποχωρήσουν και να καταρρεύσουν με αποτέλεσμα την σταδιακή κατάρρευση όλου του προϊόντος (structure collapse).

Αντίθετα με το ανωτέρω μοντέλο κατάρρευσης κατά την ξήρανση σε ρεύμα αέρα σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία τα προϊόντα που ξηραίνονται υπό κατάψυξη δεν συρρικνώνονται. Η δράση των τριχοειδών, ηλεκτρικών δυνάμεων συνεχίζει να υπάρχει και στην ξήρανση με κατάψυξη. Καθώς ο πάγος εξαχνώνεται στο κενό χώρο που δημιουργείται η δράση των ελκτικών δυνάμεων τείνει να συρρικνώσει το τριχοειδές και κατά συνέπεια όλο το προϊόν. Όμως οι αλυσίδες και τα στερεά υλικά του προϊόντος έχουν πολύ υψηλό φαινόμενο ιξώδες λόγω της πολύ χαμηλής θερμοκρασίας τους. Αν η θερμοκρασία των αλυσίδων είναι κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης το φαινόμενο ιξώδες είναι πάρα πολύ μεγάλο της τάξης του 10^{14} cP. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ποικίλλει αλλά σε αρκετά τρόφιμα με μεγάλη περιεκτικότητα σακχάρων είναι στα επίπεδα του -40°C . Ακόμη και σε θερμοκρασίες λίγο πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (αλλά κάτω από το μηδέν) το φαινόμενο ιξώδες είναι σχετικά μεγάλο αρα δεν υπάρχει σημαντική συρρίκνωση κατά την ξήρανση με κατάψυξη.

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι συνοπτικά τα κάτωθι:

- Διατήρηση της βιολογικής αξίας των προϊόντων
- Διατήρηση των βιταμινών των τροφίμων
- Διατήρηση του χρώματος των αρχικών προϊόντων
- Διατήρηση της γεύσης και του αρώματος των τροφίμων
- Δυνατότητα παραγωγής νέων δομών και προϊόντων, πχ μικροεγκλεισμού (microencapsulation) βιολογικών μορίων
- Διατήρηση του αρχικού όγκου των προϊόντων
- Δημιουργία μεγάλου πορώδους
- Ταχεία διεξαγωγή χημικών και άλλων αντιδράσεων (λόγω μεγάλου πορώδους και ειδικής επιφάνειας) στα αποξηραμένα προϊόντα
- Ταχεία επανενυδάτωση των αποξηραμένων προϊόντων (λόγω μεγάλου πορώδους)

Η μέθοδος έχει μερικά μειονεκτήματα :

- Τα προϊόντα όταν επανυδατώνονται είναι υδαρή, δεν αποκτούν την αρχική υφή/μηχανικές ιδιότητες του νωπού προϊόντος
- Πολύ μεγάλο κόστος και σημαντικές επενδύσεις σε εξοπλισμό
- Πολύ μεγάλο κόστος σε ενέργεια (κατάψυξη προϊόντων, κενό, κατάψυξη για την εξάχνωση, θέρμανση) [22].

3.3 Βασική θεωρία EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy)

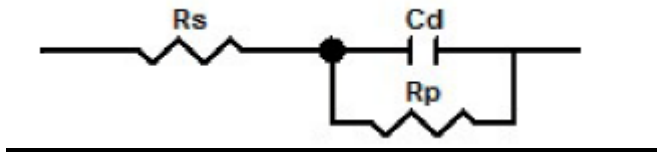
Η EIS είναι μια ισχυρή, γρήγορη, ικανή και μη καταστροφική τεχνική για τη μελέτη της διάβρωσης για μια ποικιλία υλικών σε διαφορετικά διαβρωτικά μέσα. Οι ιδιότητες των επιφανειών, η κινητική των ηλεκτροδίων και μηχανιστικές πληροφορίες μπορούν ν'αποκτηθούν από τα φάσματα. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων EIS, εναλλάσσοντας κάποιες ηλεκτροχημικές διαταραχές (για παράδειγμα το δυναμικό εναλλασόμενου ρεύματος-ac potential) μελετάται το σύστημα. Η διαταραχή χαρακτηρίζεται ως το δυναμικό ή το ρεύμα στο ημιτονοειδές κύμα σε μια ορισμένη συχνότητα ή η ύπαρξη μερικών διαφορετικών συχνοτήτων ημιτονοειδών κυμάτων. Η συνάρτηση της αντίστασης (μικροϊκό μέγεθος) μέσα από την εναλλασόμενη τάση (V) και ρεύμα (I) ορίζεται ως εξής:

$$Z = \frac{V}{I} \quad (3.1)$$

Σε γενικές γραμμές η αντίσταση περιέχει ένα πραγματικό μέρος (αντιστατικό) και ένα φανταστικό (αγωγιμο). Για μια ηλεκτροχημική διεπιφάνεια ενός διαβρωτικού συστήματος (για παράδειγμα ένα μέταλλο σε ένα ηλεκτρολύτη) το πραγματικό μέρος της αντίστασης συνήθως σχετίζεται με την ηλεκτρική αντίσταση του ηλεκτρολύτη, την αντίσταση στη μεταφορά φορτίου των διαβρωτικών αντιδράσεων και την ωμική αντίσταση του επιφανειακού φιλμ ενώ το φανταστικό μέρος σχετίζεται με την αγωγιμότητα-χωρητικότητα της ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας στη διεπιφάνεια και την ρόφηση/εκρόφηση στην μεταλλική επιφάνεια η οποία επηρεάζεται επίσης από το επιφανειακό φιλμ.

Στην επιστήμη της διάβρωσης των υλικών μια παράμετρος που χαρακτηρίζεται σαν αντίσταση πόλωσης χρησιμοποιείται για την μέτρηση της αντίστασης στη διάβρωση. Πρόκειται για την αντίσταση απέναντι στις αντιδράσεις διάβρωσης σε συνθήκες ανοικτού δυναμικού (open circuit) και εξαρτάται από την αντίσταση στη μεταφορά φορτίου, την ωμική αντίσταση του ηλεκτρολύτη και του επιφανειακού φιλμ καθώς και από τη αντίσταση στη διάχυση στην περίπτωση της μεταφοράς μάζας. Στην πραγματικότητα αρκετοί από αυτούς τους παράγοντες επικρατούν στην αντίσταση πόλωσης.

Διαφορετικά διαβρωτικά συστήματα μπορεί να δείξουν διαφορετικά χαρακτηριστικά στα φάσματα EIS. Από την ανάλυση των δεδομένων EIS (διαγράμματα Nyquist και Bode) ο μηχανισμός της διάβρωσης του συστήματος μπορεί να ταυτοποιηθεί. Στην πράξη τα δεδομένα EIS ερμηνεύονται σε όρους ηλεκτρικών ισοδύναμων κυκλωμάτων τα οποία μπορεί να χρησιμοποιηθούν για να περιγράψουν τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των ηλεκτροχημικών διεπιφανειών. Ένα απλό διαβρωτικό σύστημα κάτω από τον έλεγχο μεταφοράς φορτίου, αγνοώντας τη συγκέντρωση πόλωσης, μπορεί να περιγραφεί με το απλό ισοδύναμο κύκλωμα του σχήματος 27.



Σχήμα 27: Ισοδύναμο κύκλωμα για διαβρωτικό σύστημα κάτω από έλεγχο μεταφοράς φορτίου. R_s : Η αντίσταση του διαλύματος μεταξύ του ηλεκτροδίου αναφοράς και του ηλεκτροδίου εργασίας. R_p : αντίσταση πόλωσης. C_d : χωρητικότητα διπλοστοιβάδας[23].

Το μέτρο της αντίστασης Z , για το ισοδύναμο κύκλωμα στο σχήμα 27 εκφράζεται ως εξής:

$$Z = R_s + \frac{1}{\frac{1}{R_p} + j\omega C_d} \quad (3.2) \quad , \text{ μετά από αναδιαταξη των όρων αυτών}$$

$$Z = \left(R_s + \frac{R_p}{1+a^2} \right) - j \frac{aR_p}{1+a^2} \quad \text{με } a = \omega C_d R_p \quad (3.3)$$

Χρησιμοποιώντας τα x, y όπως φαίνεται παρακάτω προκύπτει,

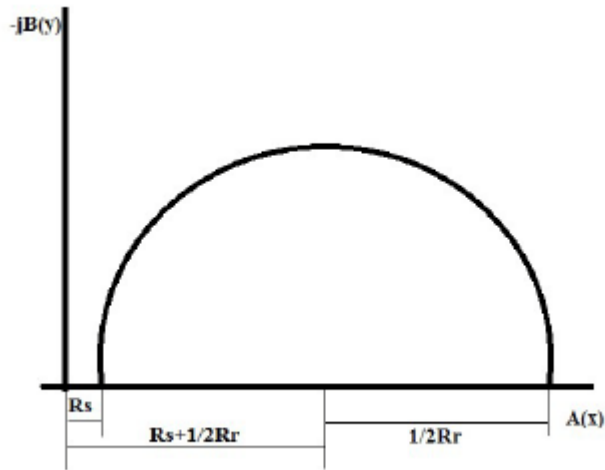
$$X = \left(R_s + \frac{R_p}{1+a^2} \right) \quad (3.4)$$

$$Y = \frac{aR_p}{1+a^2}$$

Εξαλείφοντας την παράμετρο a :

$$\left(x - R_s - \frac{1}{2} R_p \right)^2 + y^2 = \left(\frac{1}{2} R_p \right)^2 \quad (3.5)$$

Η τελευταία σχέση είναι μία καμπύλη που παριστά κύκλο με ακτίνα $\frac{1}{2} R_p$ και το κέντρο του κύκλου είναι το σημείο $(x=R_s + \frac{1}{2} R_p, y=0)$. Επομένως το διάγραμμα Nyquist γι' αυτό το κύκλωμα φαίνεται στο σχήμα 28.



Σχήμα 28: Διάγραμμα Nyquist για ένα απλό διαβρωτικό σύστημα κάτω από τον έλεγχο της μεταφοράς φορτίου [23].

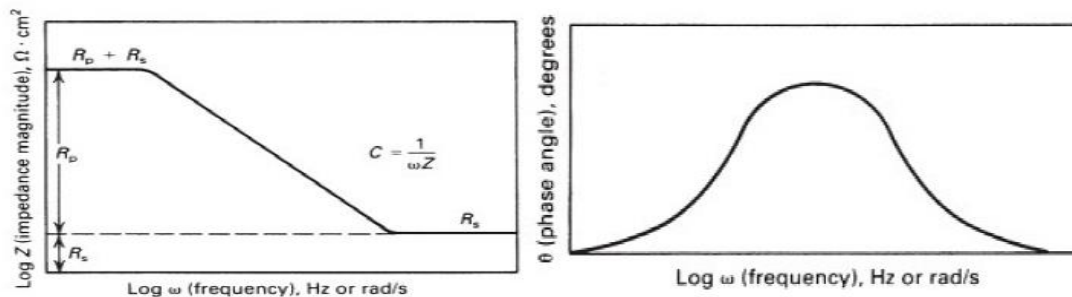
Όταν $\omega \rightarrow \infty, \alpha \rightarrow \infty$, από την εξίσωση (3.5) έχουμε ότι $x = R_s, y = 0$

Όταν $\omega \rightarrow 0, \alpha \rightarrow 0$, από την εξίσωση (3.5) έχουμε ότι $x = R_s + R_p, y = 0$

Όταν το φανταστικό μέρος φτάσει στη μέγιστη τιμή του (μέγιστη γωνία φάσης), η συχνότητα εκφράζεται σαν ω_m και από τις εξισώσεις (3.4),(3.5) έχουμε ότι:

$$\omega_m = \frac{1}{C_d R_p} \quad (3.6)$$

Επομένως τα R_s, R_p και C_d μπορούν ν'ανακτηθούν από την ανάλυση στα διαγράμματα Nyquist. Το διάγραμμα Bode μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για να καθιερώσει τις παραμέτρους του ισοδύναμου δυναμικού όπως φαίνεται στο σχήμα 29. Οι αριθμοί των κορυφών αναπαριστούν τον αριθμό των σταθερών χρόνου. Εάν υπάρχει μόνο μία κορυφή στο διάγραμμα γωνιακής φάσης Bode το σύστημα έχει μόνο μια σταθερά χρόνου. Δύο κορυφές συνεπάγεται ότι το σύστημα έχει δύο σταθερές χρόνου.



Σχήμα 29: Διάγραμμα Bode για απλή διάβρωση για σύστημα κάτω από έλεγχο μεταφοράς φορτίου [23].

$$R_S = \lim_{\omega \rightarrow \infty} |Z| \quad (3.7)$$

$$R_p + R_S = \lim_{\omega \rightarrow 0} |Z| \quad (3.8)$$

Στην πράξη ο βαθμός αναστολής συχνά καθορίζεται ως εξής :

$$IE_R \% = \frac{R_p - R_o}{R_p} \times 100 \quad (3.9)$$

Όπου R_p (ή και $R_{ct=charge\ transfer}$) και R_o είναι οι αντιστάσεις πόλωσης που υπάρχουν παρουσία και απουσία αναστολέα αντίστοιχα [23].

3.4 Ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης

Στην περίπτωση που οι συγκεντρώσεις στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ταυτίζονται με τις συγκεντρώσεις στον κύριο όγκο του διαλύματος (πχ για μικρό ρεύμα ή ανάδευση) τότε υπάρχει μία γενική σχέση μεταξύ του ρεύματος και του δυναμικού πόλωσης η οποία καλείται Butler-Volmer:

$$i = i_o \left[\exp \frac{2,303\eta}{\beta_a} - \exp \frac{-2,303\eta}{\beta_c} \right] \quad (3.10)$$

όπου:

i το μετρούμενο ρεύμα,

η η υπέρταση δηλαδή $\eta = E - E_{eq}$. Αφορά την έκφραση του ολικού ρεύματος ως προς τη διαφορά του δυναμικού του ηλεκτροδίου και του δυναμικού ισορροπίας,

i_o (η και i_{corr} -**βλέπετε διευκρίνιση παρακάτω**) η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής. Παριστά την ταχύτητα (ρυθμό) με τον οποίο γίνεται η ανοδική (οξειδωση) και καθοδική (αναγωγή) δράση όταν το δυναμικό είναι ίσο με E_{eq} και το ολικό ρεύμα είναι μηδέν δηλαδή όταν η ανοδική και καθοδική δράση γίνονται με την ίδια ταχύτητα. Μεγάλο i_o σημαίνει γρήγορη ταχύτητα μεταφοράς φορτίου ενώ μικρό i_o αργή ταχύτητα μεταφοράς φορτίου. Προφανώς οι έννοιες αργή και γρήγορη έχουν σχετική έννοια ως προς ένα άλλο στάδιο ή αντίδραση που λαμβάνουν χώρα στο ηλεκτροχημικό σύστημα,

β_a και β_c , οι ανοδικοί και καθοδικοί συντελεστές Tafel

Όταν η υπέρταση (θετική ή αρνητική) είναι μεγάλη τότε :

$$\text{Ανοδική πόλωση (μεγάλες θετικές τιμές)} \quad i = i_o \left[\exp \frac{2,303\eta}{\beta_a} \right] = i_a \quad (3.11)$$

$$\text{Καθοδική πόλωση (μεγάλες αρνητικές τιμές)} \quad i = i_o \left[\exp \frac{-2,303\eta}{\beta_c} \right] = i_c$$

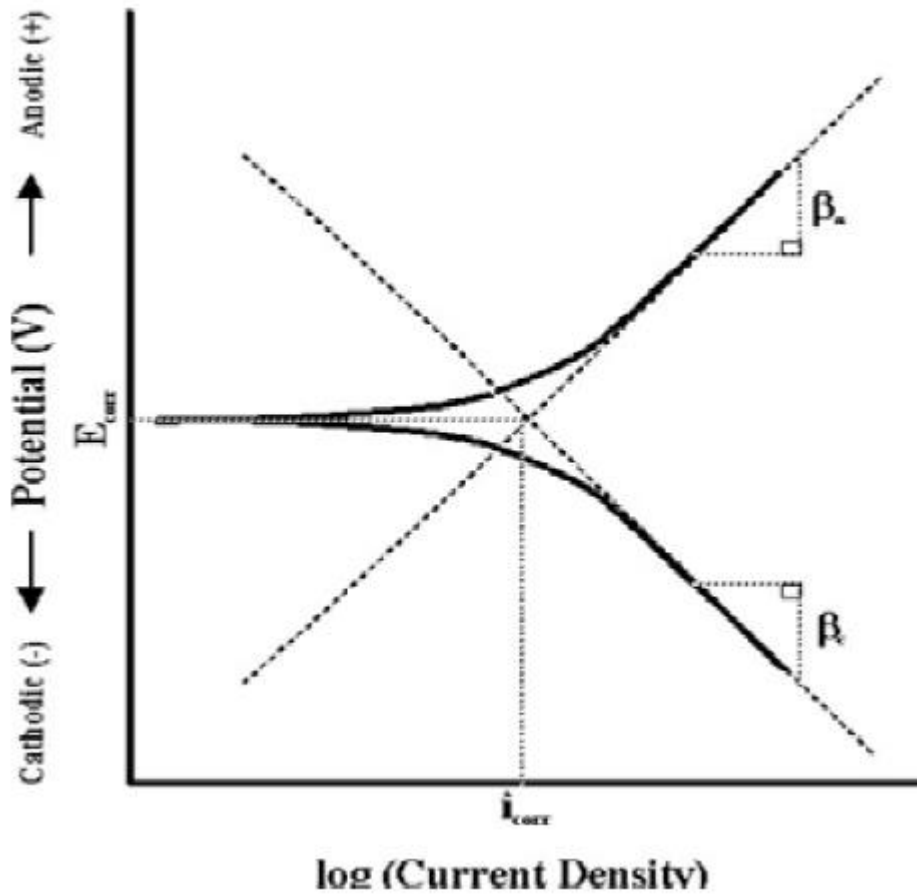
Αυτό σημαίνει ότι για μεγάλες υπερτάσεις, η καμπύλη πόλωσης του διαβρούμενου μεταλλικού ηλεκτροδίου σχεδόν ταυτίζεται με το ανοδικό ή καθοδικό τμήμα της καμπύλης πόλωσης. Οι σχέσεις (3.11) μπορούν να εκφραστούν με τη μορφή λογαρίθμων :

$$\eta_a = -\beta_a \log i_{\text{corr}} + \beta_a \log i_a \quad (3.12)$$

$$\eta_c = \beta_c \log i_{\text{corr}} - \beta_c \log i_c$$

Συνεπώς για υψηλές υπερτάσεις η υπέρταση εξαρτάται γραμμικά από το λογάριθμο του ολικού ρεύματος. Εξίσωση Tafel μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον πειραματικό προσδιορισμό της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής καθώς η εξάρτηση της υπέρτασης από το λογάριθμο του ρεύματος (για μεγάλες υπερτάσεις) είναι μια γραμμική σχέση. Όπως φαίνεται στο σχήμα 30 το i_{corr} μπορεί ν' ανακτηθεί από την τομή των κλίσεων της καθοδικής και ανοδικής καμπύλης πόλωσης.

Πρέπει να τονισθεί η διαφορά μεταξύ του i_{corr} και του i_o στις ανωτέρω εξισώσεις γιατί συχνά προκαλείται σύγχυση. Η χρήση των δύο φορμαλιστικά αποτελεί, δύο διαφορετικές εκφράσεις κοινής μεταβλητής σε μία εξίσωση και αυτό χάρη στη διαφορετική φυσική σημασία τους. Η χρήση του i_o γίνεται σε ένα σύστημα που βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία όπου οι τιμές του ανοδικού και καθοδικού ρεύματος είναι κατ' απόλυτη τιμή ίσες και το δυναμικό είναι αυτό της ισορροπίας (αμφίδρομη δράση στο μέταλλο). Η χρήση του i_{corr} γίνεται πάντα για σύστημα εκτός ισορροπίας όπου στο σύστημα έχει εφαρμοστεί το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος και είναι ουσιαστικά μονόδρομη. Η διάβρωση μπορεί να συνοδεύεται από αντιδράσεις οξειδωσης αλλά και αναγωγής όπου η αναγωγή γίνεται στο μέταλλο και η οξειδωση στο διάλυμα. Η διάβρωση συνεχίζεται μέχρις ότου το μέταλλο διαλυθεί τελείως ή μέχρι να μην υπάρχει πλέον στο διάλυμα προκειμένου να οξειδωθεί. Στη διάβρωση ισχύει ότι το ολικό ρεύμα είναι μηδέν αλλά ακολουθείται ρυθμός διάβρωσης ανάλογος του i_{corr} . Τέλος στην περίπτωση της διάβρωσης ο όρος της υπέρτασης αντί για E_{eq} έχει το E_{corr} .



Σχήμα 30: Υποθετικές καθοδικές και ανοδικές καμπύλες πόλωσης [23]

Βασιζόμενοι στην πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής (διάβρωσης) η αποτελεσματικότητα της αναστολής βρίσκεται από τη σχέση:

$$IE\% = \frac{i_{\text{corr}} - i_{\text{inh}}}{i_{\text{corr}}} \times 100 \quad (3.13)$$

Όπου i_{corr} και i_{inh} είναι η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής (διάβρωσης) χωρίς και με αναστολέα αντίστοιχα

Η τεχνική αυτή για την εύρεση της αποτελεσματικότητας είναι από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες για τη μέτρηση του ρυθμού διάβρωσης των μετάλλων. Όμως η μέτρηση τροποποιεί τις επιφανειακές συνθήκες του διαβρωτικού συστήματος. Επομένως αυτή η τεχνική πραγματοποιείται μόνο κατά τον τερματισμό της έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον [23],[24].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΣΚΟΠΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

4.1 Σκοπός της πειραματικής διαδικασίας

Σκοπός του πειράματος είναι να μελετηθεί η ικανότητα αναστολής της διάβρωσης των μετάλλων, και πιο συγκεκριμένα δοκιμίων χάλυβα 304 (6cm x 2cm x1mm) με τυπική σύσταση (max w/w%):

- Άνθρακας 0,08%
- Μαγνήσιο 2%
- Φώσφορος 0,045%
- Θείο 0,030%
- Πυρίτιο 1%
- Χρόμιο 20%
- Νικέλιο 12%
- Άζωτο 0,1%
- Σίδηρος 64,7% (το υπόλοιπο δηλαδή) [25]

Η αναστολή της διάβρωσης αποδίδεται σε «πράσινους» αναστολείς και πιο συγκεκριμένα σε υδατικό εκχύλισμα από αποξηραμένες και κονιοποιημένες φλούδες πορτοκαλιού [6]. Επιπρόσθετα των προηγούμενων μελετάται και η αντιοξειδωτική ικανότητα των εν λόγω αναστολέων.

4.2 Αίτια επιλογής χάλυβα 304, εκχύλισης με μικροκύματα και πράσινης τεχνολογίας γενικότερα

Η επιλογή των δοκιμίων του χάλυβα 304 για την διεξαγωγή των πειραμάτων μέτρησης απώλειας βάρους έγινε λόγω των πολλών εφαρμογών του ανοξείδωτου χάλυβα ακόμα και στην καθημερινότητα του ανθρώπου. Πιο συγκεκριμένα οι πιο συνήθεις εφαρμογές του ανοξείδωτου χάλυβα είναι :

- Σε μαχαιροπήρουνα και μαγειρικά σκεύη.
- Σε χημικές βιομηχανίες και διυλιστήρια. Πιο συγκεκριμένα τεράστιες δεξαμενές, σωλήνες, αντλίες αλλά και βαλβίδες κατασκευάζονται από ανοξείδωτο χάλυβα.
- Σε βιομηχανίες παραγωγής ρεύματος, για αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και οξειδωτικές δράσεις. Το ίδιο ισχύει και για βιομηχανίες παραγωγής πυρηνικής ενέργειας (πχ σε ανεμιστήρες συστημάτων εξαερισμού).
- Στην παραγωγή και αποθήκευση τροφίμων κυρίως χάρη στη δυνατότητα αποτελεσματικού και γρήγορου καθαρισμού των χρησιμοποιούμενων συσκευών.

- Στις κατασκευές (πχ οπλισμός σκυροδέματος) και στην Αρχιτεκτονική. Με τη χρήση τους σε αυτό τον τομέα επιτυγχάνεται προστασία από έντονα διαβρωτικά περιβάλλοντα, στήριξη και ενίσχυση μνημείων και αγαλμάτων, μεγάλη διάρκεια κατασκευής, προστασία γεφυρών και αυτοκινητοδρόμων, σε κατασκευές σε υγρό περιβάλλον (πχ σύραγγες μετρό ή τρένων, υπόγειες διαβάσεις, οχετοί, οπλισμός θεμελίων σε υπόγεια νερά).
- Ιατρικές εφαρμογές, όπως είναι τα ορθοπεδικά κρεβάτια, ιατρικές συσκευές, ιατρικά εμφυτεύματα και τεχνητά ισχία.
- Στην αυτοκίνηση. Πιο συγκεκριμένα σε συστήματα της εξάτμισης, συστήματα καταλυτών, αντλίες, σφιχτήρες, φλάντζες, δεξαμενές καυσίμων, σασί αυτοκινήτων [28],[29],[30],[31].

Η πληθώρα των εφαρμογών του ανοξειδωτού χάλυβα είναι προφανής. Μία μορφή του είναι και ο χάλυβας 304 οπότε η επιλογή του έγινε σκόπιμα για την διεξαγωγή των πειραμάτων.

Είναι αντιληπτό ότι η μέθοδος προστασίας του χάλυβα 304 από τη διάβρωση με τη χρήση υδατικών εκχυλισμάτων φλούδων πορτοκαλιού είναι φιλική προς το περιβάλλον, κοινώς πρόκειται για μία πράσινη τεχνολογία. Τα πλεονεκτήματα της χρήσης της τεχνολογίας αυτής είναι:

- Οικονομικά οφέλη, καθώς από ένα απόρριμα (φλούδες πορτοκαλιού) παραλαμβάνονται αναστολείς της διάβρωσης με χρήση σε ποικίλες εφαρμογές,
- Μείωση ρύπανσης με την εκμετάλλευση υπολειμάτων τροφών. Είναι φιλική προς το περιβάλλον έχοντας μηδενικά κατάλοιπα.
- Δυνατότητα δημιουργίας νέων θέσεων εργασίας με την εδραίωση της νέας αυτής τεχνολογίας,
- Δεν εξαντλούνται ποτέ οι πράσινοι αναστολείς καθώς πέραν της φλούδας πορτοκαλιού υπάρχουν πάρα πολλοί όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο,
- Υπάρχει δυνατότητα επιδότησης από την κυβέρνηση σε περίπτωση βιομηχανικής εφαρμογής της πειραματικής διαδικασίας,
- Ο απαιτούμενος εξοπλισμός για την παραλαβή των πράσινων είναι απλός και ευρεία χρησιμοποιούμενος. Ενδέχεται να είναι και κοστοβόρος (freeze drying) όπως έχει προαναφερθεί.

Από την αναφορά στην πράσινη τεχνολογία δεν μπορεί να αγνοηθεί η χρήση της εκχύλισης με μικροκύματα σαν τελική εκχύλιση με τον πιο ποικίλο από τους χρησιμοποιούμενους στην πειραματική διαδικασία, δηλαδή το νερό. Πρόκειται για μια πράσινη τεχνολογία με την οποία επιτυγχάνεται μικρός χρόνος εκχύλισης σε σχέση με τις συμβατικές τεχνικές και συνήθως ποικίλουν από μερικά λεπτά μέχρι μισή ώρα αποφεύγοντας πιθανή θερμική αποικοδόμηση και οξείδωση η οποία είναι πολύ σημαντική σε συγκεκριμένα συστατικά που είναι ευαίσθητα στην υπερθέρμανση του συστήματος διαλύτη-διαλυμένης ουσίας (στερεού). Η δυνατότητα

επιλογής θερμοκρασίας αλλά και ισχύος έχει σαν αποτέλεσμα την εύκολη εύρεση της άριστης θερμοκρασίας εκχύλισης με λίγες μόνο δοκιμές. Η επίδραση της ανάδευσης είναι σημαντική επίσης για την επίτευξη της μέγιστης δυνατής απόδοσης στην εκχύλιση. Σε σχέση με τις συμβατικές τεχνικές εκχύλισης, πέραν του μικρότερου χρόνου εκχύλισης στη ΜΑΕ, απαιτείται λιγότερη ποσότητα διαλύτη (και μικρότερο κόστος κατά συνέπεια) για την επίτευξη μεγάλου βαθμού απόδοσης. Τέλος με τη ΜΑΕ υπάρχει μεγάλη επαναληψιμότητα όσον αφορά στους βαθμούς απόδοσης των εκχυλίσεων [32].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1 Περιγραφή πειράματος απώλειας βάρους των δοκιμών χάλυβα 304

Τα πορτοκάλια πλύθηκαν με τη βοήθεια νερού βρύσης και ξεφλουδίστηκαν. Οι φλούδες ξεράθηκαν σε συνθήκες περιβάλλοντος όπου και παρέμειναν για πέντε ημέρες. Στη συνέχεια οι ξηραμένες πλέον φλούδες αλέστηκαν με τη βοήθεια ενός μίξερ ώστε να γίνουν σκόνη (όσο πιο λεπτόκοκκες οι ξηραμένες φλούδες τόσο πιο εύκολη η μεταφορά μάζας στην εκχύλιση Soxhlet που ακολούθησε της διαδικασίας).

Δύο δείγματα, των δέκα γραμμαρίων έκαστο, από την παραχθείσα σκόνη τοποθετήθηκαν σε δύο συσκευές εκχύλισης Soxhlet προκειμένου ν' απομακρυνθούν οι ουσίες που δεν είναι επιθυμητές (οι λιγότερο πολικές δηλαδή-εικόνα 1). Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν με αυξανόμενη σειρά πολικότητας :α)Εξάνιο, β)οξικός αιθυλεστέρας και γ) η αιθανόλη μέχρι αποχρωματισμού.



Εικόνα 1: Εκχύλιση αλεσμένων φλούδων πορτοκαλιού με διαλύτη Εξάνιο.

Οι θερμοκρασίες που χρησιμοποιήθηκαν στην εκχύλιση ήταν οι θερμοκρασίες βρασμού των διαλυτών. Η χρήση της εκχύλισης Soxhlet έγινε προκειμένου ν' απομακρυνθούν οι μη πολικές ουσίες. Πιο συγκεκριμένα με την πρώτη εκχύλιση απομακρύνονται τα έλαια, τα γράσα, οι χρωστικές ουσίες και οι στερόλες διευκολύνοντας την επακόλουθη εκχύλιση των φλαβονοειδών. Η δεύτερη εκχύλιση πραγματοποιήθηκε με ένα ελαφρώς πιο πολικό διαλύτη ώστε ν' ανακτηθούν τα ελεύθερα φλαβονοειδή (φλαβόνες, φλαβανόνες, ισοφλαβόνες) και άλλες ουσίες με μεγάλο βαθμό μεθυλίωσης. Στην τρίτη εκχύλιση ανακτήθηκαν οι πιο πολικές φλαβονόλες όπως οι ωρόνες και οι χαλκόνες. Το τελικό εκχύλισμα ανακτήθηκε με τη χρήση του πιο πολικού διαλύτη, δηλαδή του νερού. Το νερό εκχυλίζει τους πιο

πολικούς γλυκοζίτες όπως είναι οι πολυγλυκοζίτες, οι φλαβονοδιόλες, οι κατεχίνες, οι προκυανιδίνες και τα ζάχαρα. Στα ενδιάμεσα στάδια των εκχυλίσεων πραγματοποιήθηκε ξήρανση του στερεού με φυσικό αερισμό για 24 ώρες, ξήρανση με φυγοκέντρηση (εικόνα 2) και ζύγιση του εκχυλίσματος στη φιάλη για την εύρεση του βαθμού απόδοσης της εκχύλισης.



Εικόνα 2: Ξήρανση με φυγοκέντρηση του εκχυλίσματος

Το χρησιμοποιούμενο νερό (αποσταγμένο) θερμάνθηκε μέχρι βρασμού (προκειμένου να μειωθεί η διαλυτότητα των αερίων μέσα σε αυτό) και αφέθηκε για 30 λεπτά (σκεπασμένο) μέχρι την τελική εκχύλιση σε συσκευή εκχύλισης με μικροκύματα (εικόνες 3,4,5).



Εικόνα 3: Βρασμός αποσταγμένου νερού για τη μείωση διαλυτότητας των αερίων σε αυτό.



Εικόνα 4: Εργαστηριακή συσκευή εκχύλισης με μικροκύματα και υπερηχητική ακτινοβολία



Εικόνα 5: Εκχύλιση σκόνης από τις φλούδες πορτοκαλιού με νερό σε συσκευή εκχύλισης με μικροκύματα

Αρχικά το ένα δείγμα εκχυλίστηκε για πέντε λεπτά ενώ το άλλο δείγμα για είκοσι προκειμένου (πρώτη εκτέλεση του πειράματος) να μελετηθούν οι διαφορές και

ν'αποτελέσει τον οδηγό για νέα πειράματα. Τα τελικά μετρούμενα όμως (δεύτερη εκτέλεση του πειράματος) παρέμειναν στη συσκευή εκχύλισης με μικροκύματα για μία ώρα. Μετά την εκχύλιση τα δύο δείγματα διηθήθηκαν υπό κενό και το τελικό εκχύλισμα φυλάχθηκε στην κατάψυξη (για δύο μέρες-εικόνα 6).



Εικόνα 6: Διήθηση με κενό υδατικού εκχυλίσματος πορτοκαλιού (προερχόμενο από εκχύλιση με νερό σε μικροκύματα)

Ακολούθησε η διαδικασία της ξήρανσης με τη μέθοδο της ξήρανσης με κατάψυξη προκειμένου να παραληφθούν οι στερεές ουσίες των οποίων η ικανότητα αναστολής μελετήθηκε (εικόνα 7).



Εικόνα 7: Ξήρανση με κατάψυξη-freeze drying

Μετά την παραλαβή και ζύγιση των στερεών ουσιών (εικόνα 8) ετοιμάστηκαν διαλύματα HCl 1M και από τα δύο δείγματα που είχαν τοποθετηθεί στη Soxhlet, διαφορετικών συγκεντρώσεων (blank, 200, 400 και 600 mg/Lt) και τοποθετήθηκαν σε δώδεκα δοχεία ζέσης (τρεις επαναλήψεις του πειράματος) μέχρι τελικού όγκου 150 ml έκαστο .



Εικόνα 8: Στερεό προϊόν από την ξήρανση με κατάψυξη

Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν για ανάδευση για περίπου 24 ώρες σε 210 rpm και για τα δύο δείγματα, μέχρι τελικής διάλυσης του στερεού εκχυλίσματος στο διάλυμα (εικόνα 9). Προζυγισμένα μεταλλικά δοκίμια από χάλυβα 304 (τυπικής σύστασης)

χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη απώλειας βάρους σαν αποτέλεσμα της διάβρωσης (εικόνα 10) [6]. Η απώλεια βάρους μετρήθηκε στη 1, 4 και 24 ώρες από την τοποθέτηση των δοκιμίων στο διάλυμα.



Εικόνα 9 : Εκχύλιση με ανάδευση των αναστολέων στο διάλυμα HCl 1M.

Να σημειωθεί ότι το πείραμα έγινε δύο φορές όπως προαναφέρθηκε. Τα αποτελέσματα της πρώτης πειραματικής διαδικασίας αποτέλεσαν τον οδηγό για τη δεύτερη εκτέλεση του πειράματος (τρεις επαναλήψεις η δεύτερη εκτέλεση) και απλά θα παρατεθούν τ'αποτελέσματα χωρίς ανάλυση. Η μόνη διαφορά έγκειται στο χρόνο εκχύλισης στη συσκευή εκχύλισης με μικροκύματα όπου υπήρχαν δείγματα με παραμονή στην εκχύλιση για 5 και 20 λεπτά ενώ στην δεύτερη εκτέλεση όλα παρέμειναν για μία ώρα (και τα δύο δείγματα από τις δύο Soxhlet). Τέλος τα πειράματα απώλειας βάρους των δοκιμίων έγιναν σύμφωνα με το πρότυπο **ASTM G31-72**.

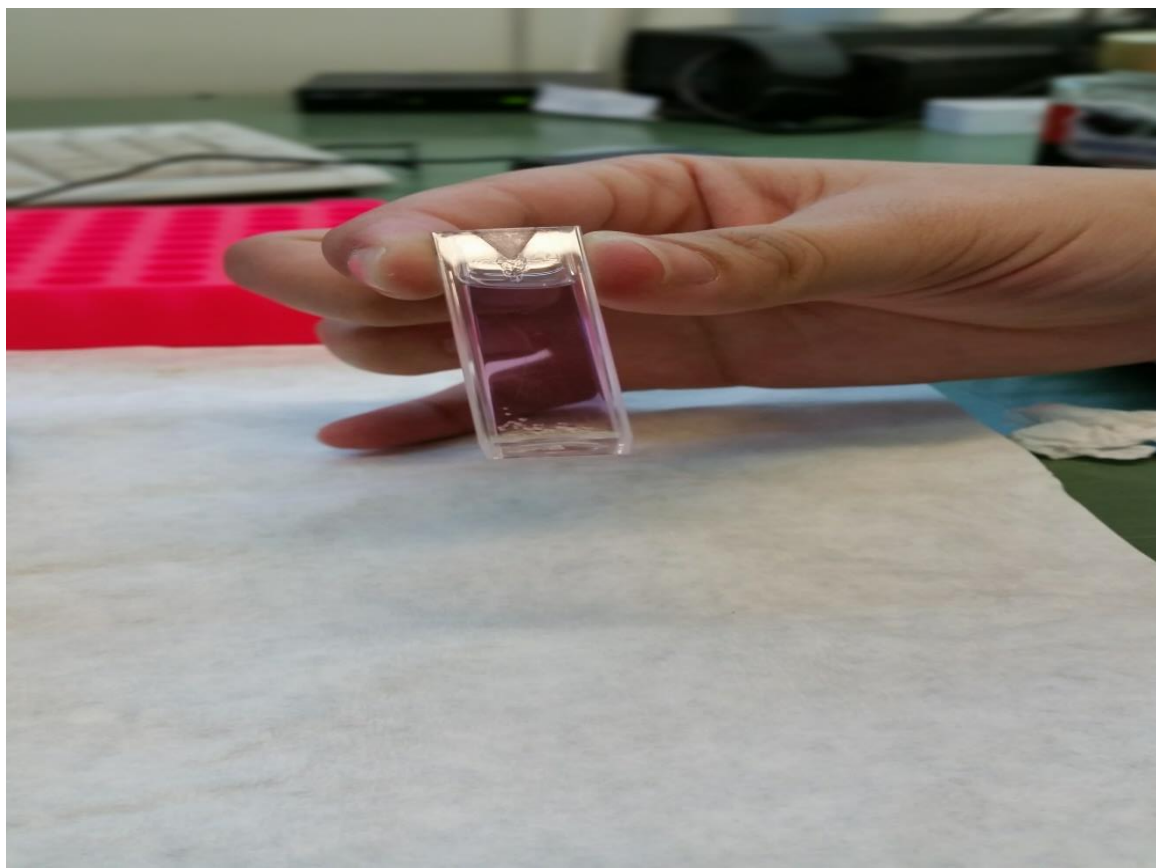


Εικόνα 10: Εκτέλεση του πειράματος απώλειας βάρους των δοκιμίων χάλυβα 304 σε διαβρωτικό διάλυμα HCl 1M.

5.2 Περιγραφή πειράματος μέτρησης αντιοξειδωτικής ικανότητας του εκχυλίσματος φλούδας πορτοκαλιού

Αρχικά 10,1 mg από την αντιοξειδωτική ουσία (στερεό υδατικό εκχύλισμα) προστίθενται με 1mL απιονισμένου νερού σε σωληνάριο Eppendorf. Ακολουθούν πέντε αραιώσεις η κάθε μία στο μισό της προηγούμενης, ώστε τελικά οι συγκεντρώσεις του αναστολέα να είναι 10, 5, 2.5, 1.25, 0.675, 0.3125 mg/ml σε κάθε σωληνάριο. Το διάλυμα του DPPH παρασκευάζεται προσθέτοντας 2,7mg DPPH και 100ml μεθανόλη σε ανάδευση για 20 λεπτά περίπου .

Η διαδικασία που ακολουθείται έχει γενικά ως εξής: το διάλυμα DPPH σε μεθανόλη (3,9ml, 25mg L⁻¹) αναμιγνύεται με το διάλυμα του δείγματος (0,1mL) σε κάθε κυψελίδα και παρακολουθείται η απορρόφηση της αντίδρασης στα 515nm για 30 min ή μέχρι να λάβει σταθερή τιμή. Το ίδιο γίνεται και για το διάλυμα μόνο του DPPH χωρίς την αντιοξειδωτική ουσία (εικόνες 11,12). Τα αποτελέσματα καταγράφονται και αναλύονται όπως παρουσιάζεται σε παρακάτω ενότητα.



Εικόνα 11: Προσθήκη αντιοξειδωτικού (0,1 ml) σε 3,9 ml διαλύματος DPPH-μεθανόλης



Εικόνα 12: Καταμέτρηση της απορρόφησης σε συσκευή UV-Vis

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 : ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

6.1 Μαθηματική ανάλυση πειράματος απώλειας βάρους

Η πρώτη εκχύλιση στη Soxhlet πραγματοποιείται με διαλύτη εξάνιο στη θερμοκρασία βρασμού του (68,5C°). Για τον πλήρη αποχρωματισμό της στερεής ποσότητας σε κάθε μια από τις δύο συσκευές Soxhlet που χρησιμοποιήθηκαν απαιτήθηκαν 26 σιφωνισμοί με χρονικό μέσο όρο σιφωνισμού τα τρία λεπτά. Ο βαθμός απόδοσης της εκχύλισης μετράται με προζύγιση της κενής και ξηρής σφαιρικής φιάλης και τη ζύγιση της ίδιας φιάλης με το ξηραμένο εκχύλισμα (ξήρανση στη φυγόκεντρο). Αναλυτικά για την πρώτη εκχύλιση υπήρχαν τα δεδομένα:

$$m_{\text{στερεού1}} = 10,0577\text{gr}$$

$$m_{\text{στερεού2}} = 10,0603\text{ gr}$$

$$m_{\text{φιάλης1}} = 73,8537\text{ gr}$$

$$m_{\text{φιάλης2}} = 70,5407\text{ gr}$$

$$m_{\text{φιάλης1 μετά ξήρανσης}} = 73,9689\text{ gr}$$

$$m_{\text{φιάλης2 μετά ξήρανσης}} = 70,6583\text{ gr}$$

Ο βαθμός απόδοσης γενικά ορίζεται ως : $\frac{m_{\text{τελική}} - m_{\text{αρχική}}}{m_{\text{αρχική}}} \times 100$ (6.1)

Άρα με βάση την (6.1) η απόδοση της πρώτης εκχύλισης της φιάλης 1 θα είναι :

$$\frac{73,9689 - 73,8537}{73,8537} \times 100 = \mathbf{0,156\%}$$

Όμοια η απόδοση της πρώτης εκχύλισης της φιάλης 2 θα είναι:

$$\frac{70,6583 - 70,5407}{70,5407} \times 100 = \mathbf{0,167\%}$$

Η δεύτερη εκχύλιση στη Soxhlet πραγματοποιείται με διαλύτη οξικό αιθυλεστέρα (ethyl acetate) στη θερμοκρασία βρασμού του (77,1C°). Για τον πλήρη αποχρωματισμό της στερεής ποσότητας σε κάθε μια από τις δύο συσκευές Soxhlet που χρησιμοποιήθηκαν απαιτήθηκαν 30 σιφωνισμοί με χρονικό μέσο όρο σιφωνισμού τα πέντε λεπτά. Αναλυτικά για τη δεύτερη εκχύλιση υπήρχαν τα δεδομένα:

$$m_{\text{φιάλης1 μετά ξήρανσης}} = 74,7080 \text{ gr}$$

$$m_{\text{φιάλης2 μετά ξήρανσης}} = 71,3669 \text{ gr}$$

Άρα με βάση την (6.1) η απόδοση της δεύτερης εκχύλισης της φιάλης 1 θα είναι :

$$\frac{74,7080 - 73,8537}{73,8537} \times 100 = 1,156\%$$

Όμοια η απόδοση της δεύτερης εκχύλισης της φιάλης 2 θα είναι:

$$\frac{71,3669 - 70,5407}{70,5407} \times 100 = 1,17\%$$

Η τρίτη εκχύλιση στη Soxhlet πραγματοποιείται με διαλύτη αιθανόλη (ethanol) στη θερμοκρασία βρασμού του (78,37C°). Για τον πλήρη αποχρωματισμό της στερεής ποσότητας σε κάθε μια από τις δύο συσκευές Soxhlet που χρησιμοποιήθηκαν απαιτήθηκαν 30 σιφωνισμοί με χρονικό μέσο όρο σιφωνισμού τα οκτώ λεπτά. Αναλυτικά για τη τρίτη εκχύλιση υπήρχαν τα δεδομένα:

$$m_{\text{φιάλης1 μετά ξήρανσης}} = 77,6144 \text{ gr}$$

$$m_{\text{φιάλης2 μετά ξήρανσης}} = 74,4808 \text{ gr}$$

Άρα με βάση την (6.1) η απόδοση της τρίτης εκχύλισης της φιάλης 1 θα είναι :

$$\frac{77,6144 - 73,8537}{73,8537} \times 100 = 5,1\%$$

Όμοια η απόδοση της τρίτης εκχύλισης της φιάλης 2 θα είναι:

$$\frac{74,4808 - 70,5407}{70,5407} \times 100 = 5,58\%$$

Να σημειωθεί ότι μεταξύ των εκχυλίσεων οι σφαιρικές φιάλες καθαρίζονταν άρα τα εκχυλίσματα είναι καθαρά των εκάστοτε διαλυτών. Ακολουθεί η εκχύλιση σε μικροκύματα όπου τοποθετείται κάθε εναπομείναν δείγμα στερεού με βρασμένο απιονισμένο νερό για εκχύλιση στη μία ώρα. Οι ποσότητες των στερεών που παρέμειναν μετά την εκχύλιση με τους τρεις διαλύτες στη Soxhlet είναι :

$$m_{\text{εναπομείναντος στερεού1}} = 5,98\text{gr}$$

$$m_{\text{εναπομείναντος στερεού2}} = 6,076\text{gr}$$

Η εκχύλιση στη συσκευή με μικροκύματα έγινε για μία ώρα, στους 50C°, με ισχύ 300W και ταχύτητα ανάδευσης 208rpm. Ο όγκος του νερού που χρησιμοποιήθηκε ήταν 120ml, δηλαδή αναλογία 0,05gr_{στερεού}/ml διαλύτη προσεγγιστικά και για τις δύο περιπτώσεις. Μετά την εκχύλιση ακολούθησε η διήθηση υπό κενό και η παραλαβή του υδατικού εκχυλίσματος της φλούδας των πορτοκαλιών. Οδηγήθηκαν σε κατάψυξη και σε ξήρανση με κατάψυξη όπως έχει ήδη αναφερθεί σε προηγούμενη ενότητα. Οι τελικές μάζες των στερεών αναστολέων που προέκυψαν από τις δύο ποσότητες (των αρχικών 10 gr) είναι:

$$m_{\text{στερεού αναστολέα1}} = 0,4795 \text{ gr}$$

$$m_{\text{στερεού αναστολέα2}} = 0,4303 \text{ gr}$$

Στη συνέχεια γίνεται η εμφάνιση των δοκιμών μέσα στο διάλυμα του HCl 1M με συγκεντρώσεις αναστολέα blank, 200, 400 και 600ppm και μετράται η απώλεια

βάρους (μεταβολή σε σχέση με την αρχική των δοκιμίων) για 1, 4 και 24 ώρες. Το πείραμα έγινε τρεις φορές και τα αποτελέσματα είχαν ως εξής:

ΠΕΙΡΑΜΑ Α				
Δm (mg)	200 ppm	400 ppm	600 ppm	blank
Δm _{1h}	1,8	1,5	1,4	2,4
Δm _{4h}	4,7	4,2	3,6	8,1
Δm _{24h}	12,7	11	9,1	36

ΠΕΙΡΑΜΑ Β				
Δm (mg)	200 ppm	400 ppm	600 ppm	blank
Δm _{1h}	1,4	1,7	0,1	2,9
Δm _{4h}	6,3	5,9	3,5	10,2
Δm _{24h}	14,6	12,9	11,3	35,2

ΠΕΙΡΑΜΑ Γ				
Δm (mg)	200 ppm	400 ppm	600 ppm	blank
Δm _{1h}	2,5	2,4	2,6	3,8
Δm _{4h}	5,7	5	4,5	8,1
Δm _{24h}	13	11,6	10,6	33,2

Πίνακας 14: Μετρήσεις πειράματος απώλειας βάρους

Με κόκκινο σημειώνονται οι «μη αναμενόμενες» τιμές και θα δικαιολογηθούν παρακάτω στα πορίσματα της ανάλυσης. Ακολουθεί η εύρεση του βαθμού απόδοσης-αποτελεσματικότητας (για τις 24 ώρες) των αναστολέων για τα τρία πειράματα με βάση το γενικό τύπο:

$$\eta\% = \frac{\text{Απώλεια βάρους τυφλού τελικό} - \text{Απ.βάρους τελικό με αναστολέα}}{\text{Απ.βάρους τυφλού τελικό}} \times 100 \quad (6.2)$$

Άρα με βάση την (6.2) και για **το πρώτο πείραμα** έχουμε ότι :

$$n_{1.200\text{ppm}} = \frac{36 - 12,7}{36} \times 100 = 64,72\%$$

$$n_{1.400\text{ppm}} = \frac{36 - 11}{36} \times 100 = 69,4\%$$

$$n_{1.600\text{ppm}} = \frac{36 - 9,1}{36} \times 100 = \mathbf{74,72\%}$$

Άρα με βάση την (6.2) και για **το δεύτερο πείραμα** έχουμε ότι :

$$n_{2.200\text{ppm}} = \frac{35,2 - 14,6}{35,2} \times 100 = \mathbf{58,52\%}$$

$$n_{2.400\text{ppm}} = \frac{35,2 - 12,9}{35,2} \times 100 = \mathbf{63,35\%}$$

$$n_{2.600\text{ppm}} = \frac{35,2 - 11,3}{35,2} \times 100 = \mathbf{67,9\%}$$

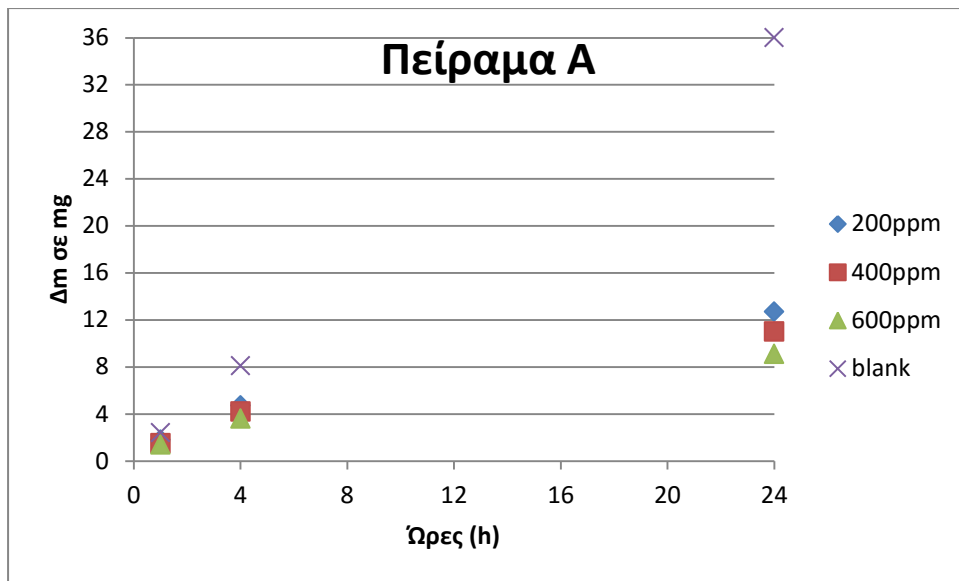
Άρα με βάση την (6.2) και για **το τρίτο πείραμα** έχουμε ότι:

$$n_{3.200\text{ppm}} = \frac{33,2 - 13}{33,2} \times 100 = \mathbf{60,84\%}$$

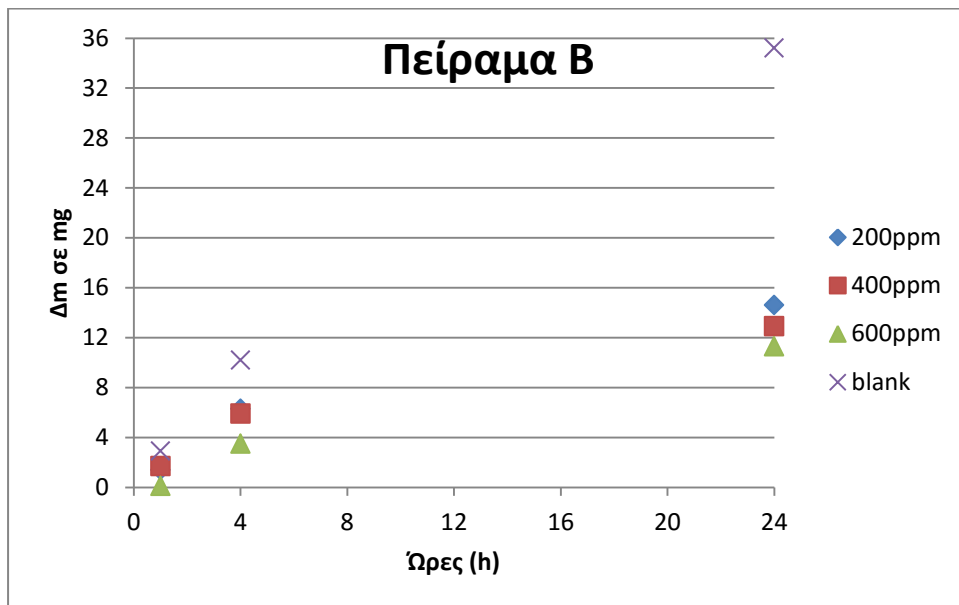
$$n_{3.400\text{ppm}} = \frac{33,2 - 11,6}{33,2} \times 100 = \mathbf{65,06\%}$$

$$n_{3.600\text{ppm}} = \frac{33,2 - 10,6}{33,2} \times 100 = \mathbf{68,07\%}$$

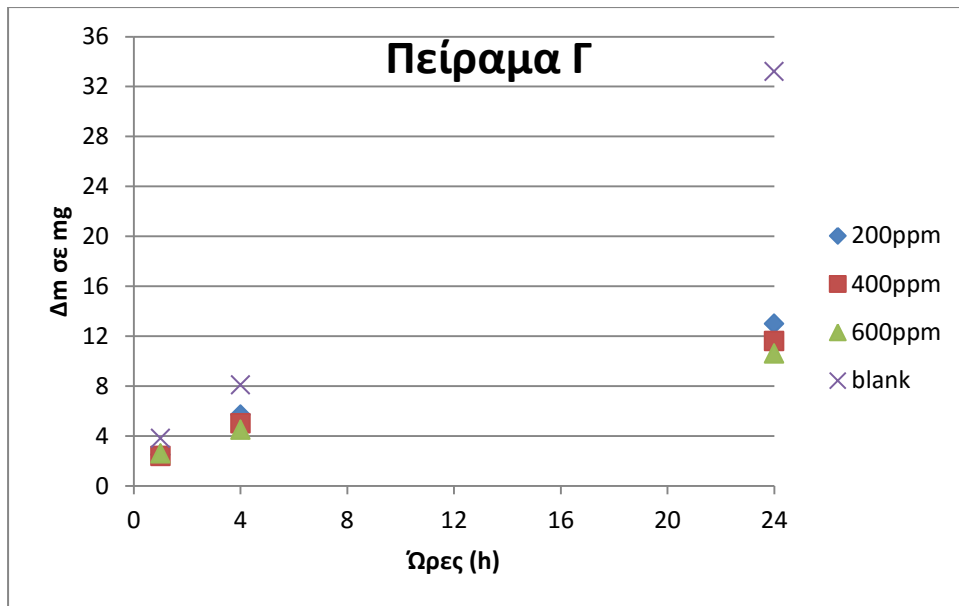
Τα παραπάνω αποτελέσματα αναπαρίστανται και στα κάτωθι τρία γραφήματα:



Γράφημα 1: Μεταβολές μάζας πειράματος A



Γράφημα 2: Μεταβολές μάζας πειράματος B



Γράφημα 3: Μεταβολές μάζας πειράματος Γ

Ενδεικτικά αναφέρονται και τα αποτελέσματα του πειράματος «οδηγού» το οποίο έγινε με παρόμοια διαδικασία με την περιγραφείσα σε προηγούμενο κεφάλαιο για τα τρία πειράματα, χωρίς καμία άλλη ανάλυση:

ΠΕΙΡΑΜΑ ΟΔΗΓΟΣ-5λεπτα στα μικροκύματα				
Δm (mg)	200 ppm	400 ppm	600 ppm	blank
Δm _{1h}	1,3	0,9	1	1,2
Δm _{4h}	3,9	3,5	3,7	6,3
Δm _{24h}	13,1	12	11,5	24,6

Πίνακας 15: Πίνακας πειράματος «οδηγού» 5 λεπτών

Ο μέσος βαθμός απόδοσης-αποτελεσματικότητας και για τις τρεις συγκεντρώσεις κυμαίνεται στο 50%.

ΠΕΙΡΑΜΑ ΟΔΗΓΟΣ-20λεπτα στα μικροκύματα				
Δm (mg)	200 ppm	400 ppm	600 ppm	blank
Δm _{1h}	1,5	1,3	1,6	2
Δm _{4h}	4,4	4	3,7	8,5
Δm _{24h}	15	18,2	12,4	37,4

Πίνακας 16: Πίνακας πειράματος «οδηγού» 20 λεπτών

Ο μέσος βαθμός απόδοσης-αποτελεσματικότητας και για τις τρεις συγκεντρώσεις κυμαίνεται στο 59%.

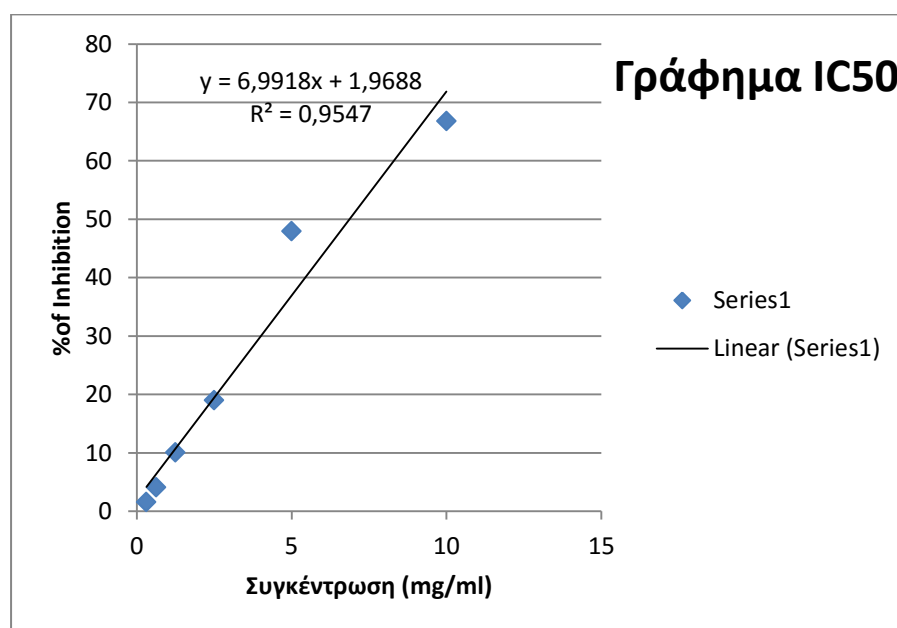
6.2 Μαθηματική ανάλυση πειράματος αντιοξειδωτικών ιδιοτήτων

Τα αποτελέσματα της απορρόφησης στο UV-Vis έχουν ως εξής:

Συγκέντρωση (mg/ml)	A _{DPPH}	A _{10min}	A _{20min}	A _{60min}	A _{min}	% of inhibition (6.3)
10	0,752	0,3788	0,326	0,2497	0,2497	66,79
5	0,754	0,4716	0,4533	0,3926	0,3926	47,93
2,5	0,755	0,633	0,6286	0,6114	0,6114	19,01
1,25	0,757	0,6809	0,684	0,6985	0,6809	10,05
0,625	0,804	0,771	0,771	0,8037	0,771	4,10
0,3125	0,756	0,7442	0,7572	0,7753	0,7442	1,56

Πίνακας 17: Μετρήσεις Uv-Vis

$$\text{Με : \%of inhibition} = \frac{A_{\text{DPPH}} - A_{\text{min}}}{A_{\text{DPPH}}} \times 100 \quad (6.3)$$



Γράφημα 4: Γράφημα εύρεσης IC50

Αν στην προσαρμοσμένη ευθεία παλινδρόμησης θέσουμε όπου $y=50$ βρίσκουμε το ζητούμενο, δηλαδή το IC50, οπότε προκύπτει ότι:

$$IC_{50} = 6,87 \frac{mg}{ml}$$

6.3 Ηλεκτροχημική διεργασία

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας ένα συμβατικό επίπεδο κελί της PAR, όπως φαίνεται στην εικόνα 13 (flat cell Model K0235-Princeton Applied Research) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (28 C°).



Εικόνα 13: flat cell model K0235 [26]

Σαν ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρόδιο αργύρου-χλωριούχου αργύρου (Ag/AgCl) ενώ σαν βοηθητικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε ένα πλέγμα από πλατίνα. Πριν από κάθε ηλεκτροχημική μέτρηση το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος (E_{OCP}) καταγράφηκε σαν συνάρτηση του χρόνου για περίπου 10 λεπτά. Μετά από αυτό το χρονικό διάστημα ανακτήθηκε το OCP μόνιμης κατάστασης το οποίο αντιστοιχεί στο E_{corr} του ηλεκτροδίου εργασίας. Οι μετρήσεις ηλεκτροχημικής εμπέδησης πραγματοποιήθηκαν με χρήση εναλασσόμενων σημάτων με ένα πλάτος κορυφή από κορυφή (peak to peak) 10mV σε ένα εύρος συχνοτήτων από 10kHz σε 10mHz. Τα γραφήματα της αντίστασης αναπαρίστανται με τα διαγράμματα Nyquist. Μετά από τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις εμπέδησης ανακτήθηκαν οι ανοδικές και καθοδικές καμπύλες πόλωσης χωριστά σε ένα ρυθμό σκαναρίσματος της τάξης του $0,333mV s^{-1}$ προς την καθοδική αλλά και την ανοδική κατεύθυνση αντίστοιχα ($E=E_{corr} \pm 300mV$). Οι παραπάνω διεργασίες επαναλαμβάνονται για κάθε συγκέντρωση του αναστολέα. Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις εμπέδησης πραγματοποιούνται με τη συσκευή Solartron 1250 Fra ενώ οι καμπύλες πόλωσης με τη συσκευή PAR potentiostat/Galvanostat Model 263A.

Ο βαθμός αποτελεσματικότητας ($\eta\%$) υπολογίζονται τόσο από ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης όσο και από τα διαγράμματα ηλεκτροχημικής εμπέδησης όπως περιγράφεται από τις σχέσεις (6.4) και (6.5) αντίστοιχα.

$$n_{\%} = \frac{j_{\text{corr}0} - j_{\text{corr}}}{j_{\text{corr}0}} \times 100 \quad (6.4)$$

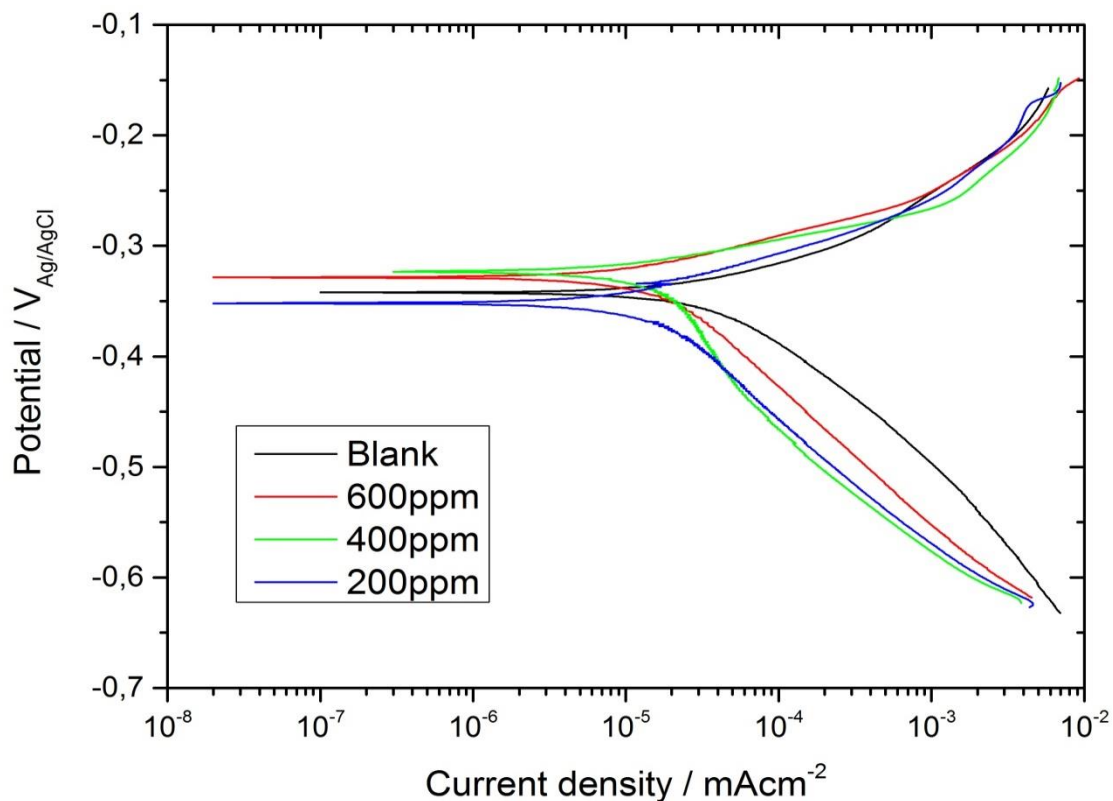
Όπου $j_{\text{corr}0}$ είναι η πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης απουσία αναστολέα (blank-τυφλό) και j_{corr} είναι η πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης παρουσία αναστολέα που ανακτάται από τα γραφήματα Tafel.

$$n_{\%} = \frac{R_{\text{ct}} - R_{\text{ct}0}}{R_{\text{ct}}} \times 100 \quad (6.5)$$

Όπου $R_{\text{ct}0}$ R_{ct} είναι οι αντιστάσεις μεταφοράς φορτίου απουσία (blank) και παρουσία αναστολέα αντίστοιχα.

6.3.1 Ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης

Το γράφημα 5 (χρήση προγράμματος origin) παρουσιάζει τις ανοδικές και καθοδικές καμπύλες πόλωσης του χάλυβα 304 σε διάλυμα HCl 1M απουσία και παρουσία των εκχυλισμάτων από τις φλούδες πορτοκαλιού.



Γράφημα 5: Καμπύλες πόλωσης χάλυβα 304 σε διάλυμα HCl 1M.

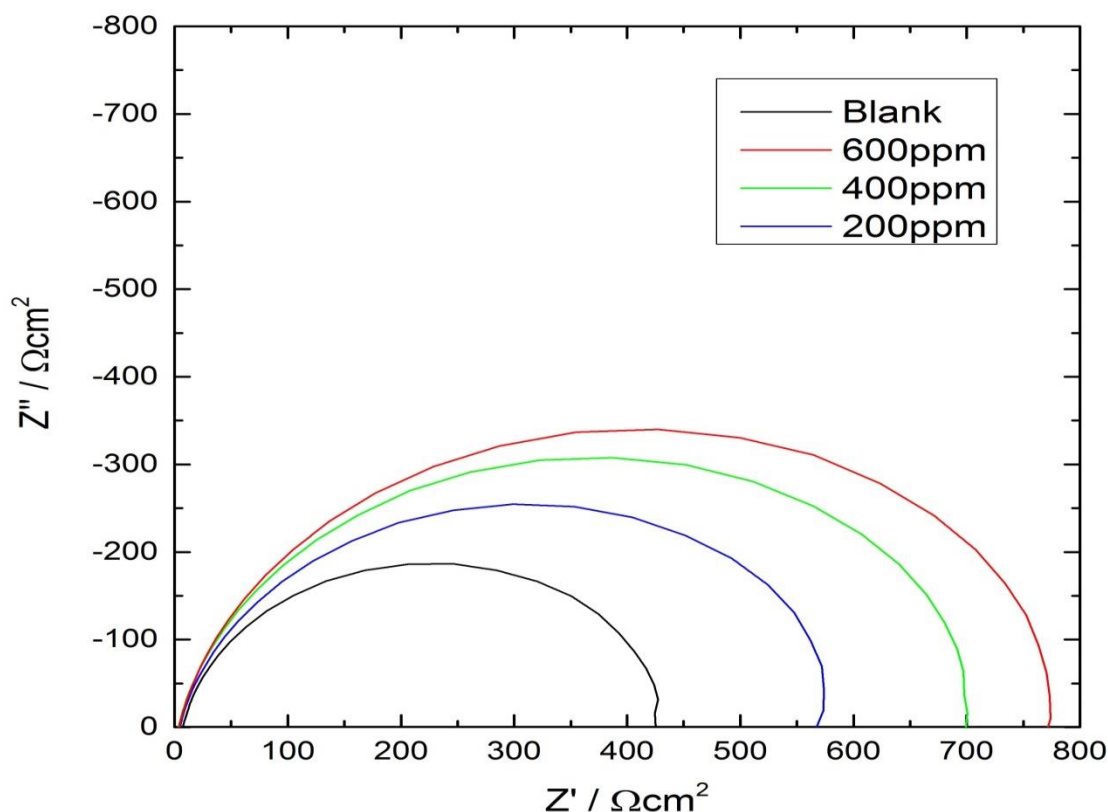
Οι ηλεκτροχημικοί παράμετροι όπως για παράδειγμα το E_{corr} , j_{corr} ($j=i/A$) και οι σταθερές Tafel β_a και β_c , οι οποίοι αναπαρίστανται στον πίνακα 18 ανακτήθηκαν από τα γραφήματα Tafel.

Concentration(mg/ml)	E_{corr} (mV)	J_{corr} (μAcm^{-2})	β_a (mV)	β_c (mV)	$\eta\%$
Blank	-343	39,49	55,033	104,867	
200	-347	13,61	45,7	124,483	65,53
400	-321	12,98	28,687	162,63	67,13
600	-324	15,15	38,706	125,484	61,63

Πίνακας 18: Κινητικοί παράμετροι που ανακτήθηκαν από τα γραφήματα Tafel για το χάλυβα 304 σε διάλυμα HCl 1M.

6.3.2 Ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης (EIS)

Το διάγραμμα ηλεκτροχημικής εμπέδησης για τον χάλυβα 304 σε διάλυμα HCl 1M παρουσία και απουσία του αναστολέα, υδατικού εκχυλίσματος από φλούδες πορτοκαλιού παρουσιάζεται στο γράφημα 6 (χρήση προγράμματος origin). Ο πίνακας 19 συνοψίζει τα δεδομένα εμπέδησης.



Γράφημα 6: Γράφημα εμπέδησης που ανακτήθηκε στο δυναμικό διάβρωσης για χάλυβα 304 σε διάλυμα HCl 1M.

Concentration(mg/ml)	E _{OCP} (mV)	R _{ct} (Ωcm ²)	f _{max} (Hz)	C _{dI} (μFcm ⁻²)	η%
Blank	-0,338	425,28	3,16	118,37	
200	-0,328	566,64	5,01	56,07	24,94
400	-0,322	698,78	3,98	57,22	39,14
600	-0,32	768,74	2,51	82,46	44,67

Πίνακας 19: Δεδομένα εμπέδησης για χάλυβα 304 σε διάλυμα HCl 1M απουσία και παρουσία αναστολέα.

Όπου C_{dI} χωρητικότητα διπλοστοιβάδας (capacitance of double layer):

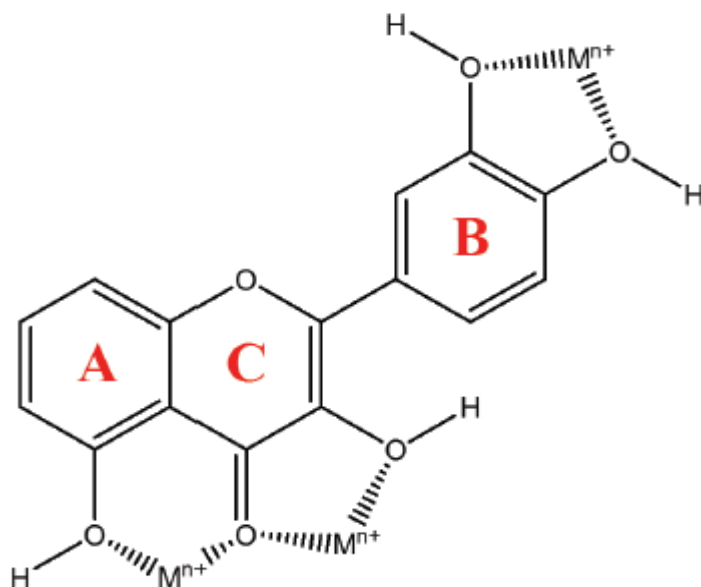
$$C_{dI} = \frac{1}{2\pi f_{max} R_{ct}} \quad (6.6)$$

f_{max}, η συχνότητα στην οποία το φανταστικό μέρος της εμπέδησης γίνεται μέγιστο

6.4 Επίλογος

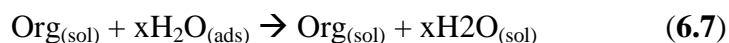
Όπως έχει προαναφερθεί σε προηγούμενη ενότητα για το *μηχανισμό της αναστολής*, η απορρόφηση των μορίων αναστολέα πάνω στη μεταλλική επιφάνεια μπορεί να είναι είτε φυσική είτε χημική. Για τη φυσική απορρόφηση του αναστολέα πάνω στη μεταλλική επιφάνεια πρέπει να υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ της μεταλλικής επιφάνειας και των μορίων δια μέσου ασθενών αλληλεπιδράσεων όπως για παράδειγμα διπόλου-διπόλου. Στη χημική απορρόφηση υπάρχει κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων μεταξύ των μορίων του αναστολέα και του μετάλλου ή μεταφορά ηλεκτρονίων από τα μόρια αναστολέα στη μεταλλική επιφάνεια.

Η πολύπλοκη χημική σύσταση του εκχυλίσματος από φλούδες πορτοκαλιού κάνουν δύσκολη τη συνεισφορά στη δράση της αναστολής ενός συστατικού ή ομάδας συστατικών. Οι φλούδες πορτοκαλιού είναι πλούσιες πηγές αντιοξειδωτικών συστατικών όπως πολυφαινόλες, καροτενοειδή και βιταμίνες C και E. Τα φαινολικά συστατικά ειδικά τα φλαβονοειδή έχουν την καλύτερη αντιοξειδωτική δράση η οποία στηρίζεται κυρίως στα χαρακτηριστικά δομής (αριθμός και θέση φαινολικών υδροξυλίων, άλλες ομάδες, συζυγία). Οι φλούδες πορτοκαλιού είναι επίσης πλούσια πηγή πηκτίνης η οποία είναι ένας δομικός πολυσακχαρίτης. Τα φλαβονοειδή δρούν σα χημικά αντιδραστήρια με το δέσιμο αυτών πάνω στο μεταλλικό ιόν σε δύο θέσεις στο μόριο: στην όρθο-διφαινολική ομάδα των δακτυλίων B και C όπως φαίνεται στο σχήμα 31.



Σχήμα 31: Θέσεις πρόσδεσης ιόντων μετάλλων μετάπτωσης σε φλαβονοειδή [6]

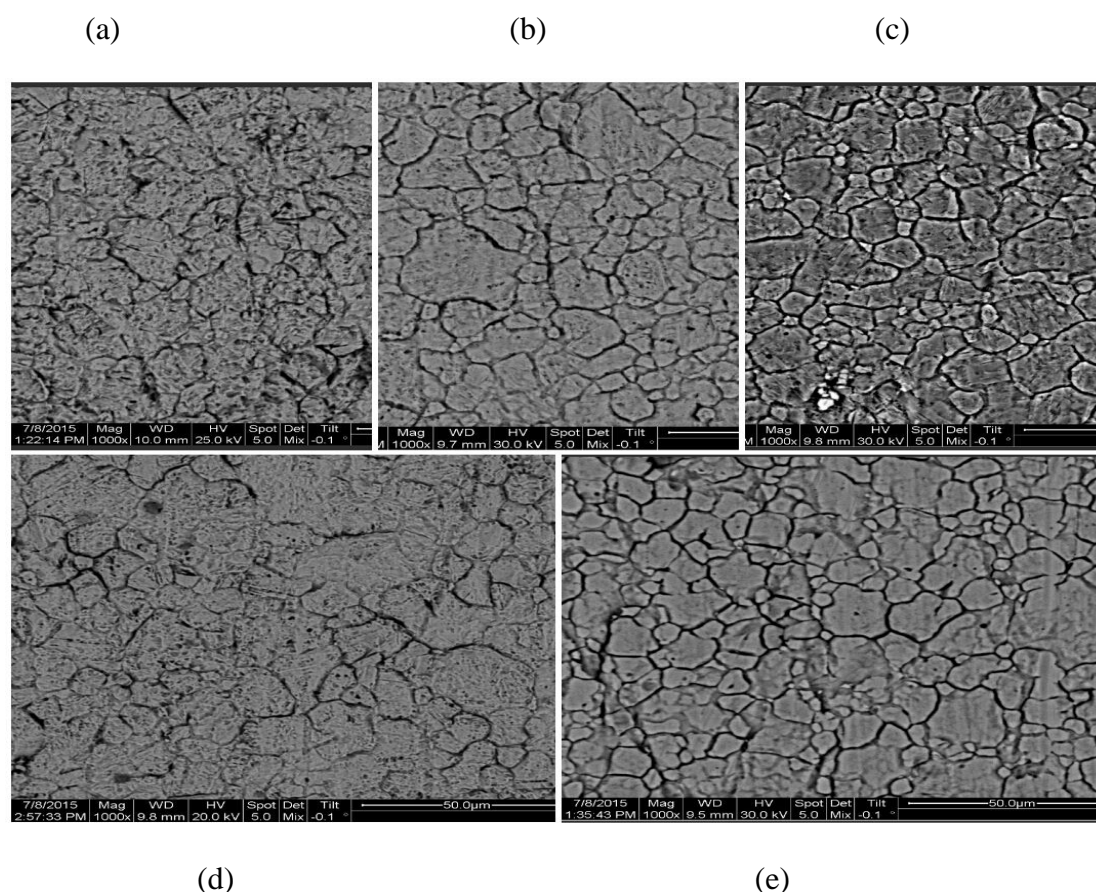
Σε αυτή την περίπτωση τα μόρια του αναστολέα ενδέχεται να επηρεάσουν την αντίδραση διάλυσης. Τα πιο πολικά ετεροάτομα είναι πιθανώς υπεύθυνα για την αναστολή της διάβρωσης. Αυτές οι ουσίες περιέχουν υδροξυλομάδες οι οποίες επίσης μπορούν ν' απορροφηθούν πάνω στις μεταλλικές επιφάνειες με δεσμούς υδρογόνου το οποίο περιλαμβάνει την αντικατάσταση των μορίων νερού από τη μεταλλική επιφάνεια :



Όπου χ ο αριθμός των μορίων νερού που αντικαθίστανται από ένα οργανικό αναστολέα. Πρέπει να σημειωθεί ότι η μελέτη της ισόθερμης προσρόφησης εκχυλισμάτων φυσικών προϊόντων σε θερμοδυναμικούς όρους, όπως για παράδειγμα η $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ είναι αδύνατη γιατί η μοριακή μάζα των συστατικών αναστολής είναι άγνωστη [6].

Όσον αφορά την ηλεκτροχημική μελέτη και πιο συγκεκριμένα τις ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης η παρουσία του αναστολέα προκαλεί μία μείωση στην πυκνότητα ρεύματος (πίνακας 18). Αυτά τα αποτελέσματα οφείλονται στην προσρόφηση των οργανικών συστατικών πάνω στις ενεργές θέσεις των ηλεκτροδίων η οποία καθυστερεί τη μεταλλική διάλυση και τη δημιουργία φυσαλίδων υδρογόνου το οποίο καθυστερεί τη διάβρωση. Όπως αναφέρθηκε από τον πίνακα 18 διαπιστώνεται ότι η πυκνότητα ρεύματος μειώνεται με την παρουσία και τη συγκέντρωση του αναστολέα, εκτός από την τελική μέτρηση (με ελαφρύ πράσινο χρώμα) το οποίο θα σχολιαστεί παρακάτω. Οι συντελεστές Tafel β_c και β_a δεν άλλαξαν δραματικά με την προσθήκη αναστολέα (εκτός από τη μέτρηση στα 400rpm) το οποίο δείχνει ότι η μείωση της δημιουργίας υδρογόνου γίνεται χάρη στο μπλοκάρωμα των επιφανειών αντίδρασης, από αυτούς.

Για την ηλεκτροχημική φασματομετρία εμπέδησης (πίνακας 19) παρατηρείται ότι με την αύξηση της αντίστασης μεταφοράς φορτίου το f_{\max} μειώνεται αυξανομένης της συγκέντρωσης του αναστολέα. Προκαλείται μια αύξηση στη χωρητικότητα η οποία μπορεί να οφείλεται στην αύξηση της διηλεκτρικής σταθεράς ή σε μείωση του πάχους της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας ($C=\epsilon/d$). Αυτό δείχνει ότι η παρουσία του εκχυλίσματος τροποποιεί τη δομή της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας, το οποίο σημαίνει ότι τα μόρια αναστολέα δρουν με απορρόφηση πάνω στη διεπιφάνεια μετάλλου-διαλύματος. Οι αποκλίσεις από ένα τέλεια κυκλικό σχήμα δείχνουν διασπορά των συχνοτήτων της διεπιφανειακής εμπέδησης. Στη βιβλιογραφία αυτό το ανώμαλο φαινόμενο οφείλεται στην ετερογένεια της ηλεκτροδιακής επιφάνειας. Από τον πίνακα 19 παρατηρείται επίσης ότι οι τιμές R_{ct} αυξάνονται με αύξηση της συγκέντρωσης του αναστολέα προκαλώντας μεγαλύτερη αντίσταση στη μεταφορά ηλεκτρικού φορτίου για την πρόκληση της διάβρωσης. Επίσης παρατηρείται μια ωμική αντίσταση R_s του διαλύματος της τάξης του $1,5 \Omega \text{ cm}^2$ (γράφημα 6-σχήμα 28) η οποία είναι η ίδια απουσία και παρουσία των εκχυλισμάτων πορτοκαλιού.



Εικόνα 14: Εικόνες δοκιμίων χάλυβα 304 σε διάλυμα HCl 1M από SEM, μεγέθυνσης 1000X: (a) blank , (b) 600ppm, (c) 400 ppm , (d) 200ppm, (e) χωρίς καθόλου διάβρωση

6.5 Συμπεράσματα-Πορίσματα

Από την εκτέλεση του πειράματος εξάγονται τα κάτωθι πορίσματα:

- Αυξανομένης της συγκέντρωσης του αναστολέα η αποτελεσματικότητα αναστολής αυξάνεται και φτάνει μέχρι και 75%. Στον πίνακα 14 οι κόκκινες τιμές αποτελούν μη αναμενόμενες τιμές καθόσον αυξανομένης της συγκέντρωσης αναστολέα η απώλεια βάρους του δοκιμίου πρέπει να μειώνεται. Η εξήγηση αυτού του παράδοξου γεγονότος οφείλεται στο σφάλμα επαναληψιμότητας. Και στις δύο περιπτώσεις το σφάλμα είναι στη μία ώρα από την έναρξη του πειράματος και καθώς περνά ο χρόνος οι αναμενόμενες τιμές επανέρχονται. Πιο συγκεκριμένα για τη μία ώρα και 400ppm αναστολέα η τυπική απόκλιση είναι $s_{400ppm}=0,47$ ενώ για τη μία ώρα και 600ppm αναστολέα η τυπική απόκλιση είναι $s_{600ppm}=1,25$ επαληθεύοντας ότι πρόκειται για σφάλμα επαναληψιμότητας.
- Παρατηρώντας την εικόνα 14 (εικόνα 1000x από SEM) φαίνεται ότι η εικόνα με τα 600ppm αναστολέα μοιάζει αρκετά στην εικόνα που δεν υπάρχει καθόλου διάβρωση επαληθεύοντας την ανασταλτική δράση των εκχυλισμάτων. Η πιο διαβρωμένη επιφάνεια είναι αυτή με το δοκίμιο στο τυφλό διάλυμα χωρίς αναστολέα.
- Με τη βοήθεια του SEM παρατηρήθηκε ότι τα χρησιμοποιούμενα δοκίμια είχαν δύο επιφάνειες διαφορετικές. Η μια πιο γυαλιστερή και λεία και μία πιο ματ. Η διάβρωση είναι ανάλογη της επιφάνειας πάνω στην οποία γίνεται η δράση οξειδοαναγωγής. Επειδή η μια επιφάνεια ήταν πιο λεία το οποίο συνεπάγεται μικρότερο πορώδες φυσιολογικά και επομένως μικρότερη επιφάνεια για δράση οξειδοαναγωγής ενδέχεται να υπάρχει περιθώριο βελτίωσης της αποτελεσματικότητας με την ίδια ποσότητα αναστολέα εκμεταλλευόμενοι τη δυνατότητα μορφοποίησης των δοκιμίων.
- Στον πίνακα 18 εμφανίζεται με πράσινη ένδειξη ακόμη μια μη αναμενόμενη τιμή η οποία μπορεί να δικαιολογηθεί ποικιλοτρόπως. Η πιο απλή εξήγηση είναι ότι οφείλεται σε σφάλμα του πειραματιστή καθόσον έγινε μόνο μια φορά ενώ η ανωτέρω παρατήρηση για τη διαφορετική μορφή των δυο επιφανειών των δοκιμίων ενδέχεται να επηρέασε τη μέτρηση.
- Με βάση τα πειράματα οδηγούς και τα τελικά πειράματα η μόνη πιθανότητα αριστοποίησης της αποτελεσματικότητας μπορεί να υπάρξει στο χρόνο εκχύλισης με μικροκύματα αλλά και στο λόγο S/F. Σε καμία περίπτωση όμως δεν πρέπει να ξεπερνάει τη μία ώρα γιατί όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενα κεφάλαια υπάρχουν θερμοευαίσθητες ουσίες στο εκχύλισμα πορτοκαλιού που προκαλεί την αναστολή. Ο λόγος S/F μπορεί να τροποποιηθεί στο εύρος που έχει αναφερθεί ήδη στο θεωρητικό κομμάτι της εργασίας (συνήθως 10:1 έως 20:1).

- Επειδή ο χρόνος για να φτάσει σε σταθερή τιμή η απορρόφηση του μίγματος κατά τη μέτρηση UV-Vis είναι μικρότερος από 5 λεπτά, ο αναστολέας της διάβρωσης είναι ένα γρήγορο αντιοξειδωτικό.
- Σύμφωνα με τους ορισμούς της παραγράφου 1.4, η διάβρωση των δοκιμίων αποτελεί συνδυασμό της διάβρωσης με έκλυση υδρογόνου (παρατηρήθηκαν φυσαλίδες πάνω στο μέταλλο κατά την εκτέλεση του πειράματος) και διάβρωσης με τάσεις χάρη στο έντονα επιθετικό μέσο, δηλαδή του HCl.
- Η μεγάλη μείωση του j_{corr} σε συνδυασμό με την αυξανόμενη συγκέντρωση του αναστολέα της διάβρωσης (200ppm, 400ppm, 600ppm) αλλά και της μεγάλης συγκέντρωσης του HCl 1M (σε σχέση με αυτή των αναστολέων) μαρτυρούν ότι πέραν της οξειδοαναγωγικής δράσης υπάρχει και μπλοκάρισμα των ενεργών κέντρων της αντίδρασης από τους αναστολείς.

6.6 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Ενδιαφέρον θα παρουσίαζε η μελέτη αλλά και πειραματική εφαρμογή για την παρασκευή μιας «πράσινης» επικάλυψης με τη μορφή ηλεκτροστατικής βαφής για την προστασία των μεταλλικών επιφανειών. Ένας ανασταλτικός παράγοντας (οικονομικός κυρίως πέραν την εφικτοτητας ή όχι σαν τεχνολογία) είναι η παραλαβή μικρής ποσότητας πολικών στερεών ουσιών από μεγάλη μάζα φλούδων πορτοκαλιού ($0,45\text{g}_{\text{αναστολέα}}/10\text{g}_{\text{φλούδας}}$). Θα πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη σημασία στη βιοαποικοδομησιμότητα των οργανικών αναστολέων καθώς αποτελεί έναν άλλον ανασταλτικό παράγοντα για τη χρήση οργανικών επικαλύψεων για την προστασία των μετάλλων από τη διάβρωση. Η μη τοξικότητα και το γεγονός ότι είναι φιλικό προς το περιβάλλον καθιστούν επιτακτική την ανάγκη για εδραιωμένη χρήση τους.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]B. E. Amitha Rani and Bharathi Bai J. Basu. Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview, *International Journal of Corrosion*, **2012**, 2011, pp 1-9
- [2]Pierre R. Roberge, *Corrosion Engineering Principle and Practice*. McGraw Hill, 2008, pp 19-22 & 31-33
- [3] Maqsood Ahmad Malik, Mohd Ali Hashim, Firdosa Nabi, Shaeel Ahmed AL-Thabaiti. Anti-corrosion Ability of Surfactants: A Review, *International Journal of Electrochemical Science*,**6**, 2011, pp 1928-1929
- [4]Pierre R. Roberge, *Handbook of Corrosion Engineering*. McGraw Hill, 2000, pp 834-861
- [5]Rafael Martinez Palou, Octavio Olivares-Xomelt and Natalya V. Linkhanova. *Environmentally Friendly Corrosion Inhibitors*, Mexico 2014, pp 436-440 & 444-452
- [6]Janaina Cardozo da Rocha, Jose Antonio da Cunha Ponciano Gomes, Eliane D'Elia. Aqueous Extracts of Mango and Orange Peel as Green Inhibitors for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution. *Materials Research*, **17**(6), 2014, pp 1581-1587
- [7]Martyn J. Earle, Kenneth R. Seddon. Ionic liquids. Green solvents for the future. *Pure and Applied Chemistry*, vol **72**(7), 2002, pp 1391-1398
- [8]K.R Seddon. Room Temperature ionic liquids-neoteric solvents for clean catalysis. *Kinetics and catalysis*,vol **37**, 1996, pp 693-697
- [9]<https://en.wikipedia.org/wiki/Xanthone#/media/File:Xanthone.svg>
(ημερομηνία πρόσβασης 12-8-2015)
- [10]Δεπούνητης Σπυρίδων. *Ανάπτυξη και Εφαρμογή Μεθόδων Αντιδιαβρωτικής Προστασίας Κραμάτων Αλουμινίου Φιλικών προς το Περιβάλλον*. Διδακτορική διατριβή, Αθήνα 2012, σελ 51-71
- [11]A.Jimenez-Escring, I.Jimenez-Jimenez, C.Sachez-Moreno and F. Saura Caixto. Evaluation of free radical scavenging of dietary carotenoids by the stable radical DPPH. *Journal of science of Food and Agriculture*, **80**, 2000, p.1686
- [12]M.C.Foti,C.Daquino. and C.Gerasi. Electron-Transfer Reaction of Cinnamic Acids and Their Methyl Esters with the DPPH Radical in Alcoholic Solutions. *Journal of Organic Chemistry*, **69**, 2004, pp 2309-2314

[13] I.F.F.Benzie and J.J Strain. *Ferric reducing/antioxidant power assay: direct measure of total antioxidant activity of biological fluids and modified version for simultaneous measurement of total antioxidant power and ascorbic acid concentration*, Methods in Enzymology, vol. **299**, pp. 15–27, 1999.Methods of Enzymology,vol **299**, pp15, 1999

[14]<https://en.wikipedia.org/wiki/DPPH#/media/File:DPPH.svg>

(Ημερομηνία πρόσβασης:17-8-2015)

[15]Α.Κουμπής, Ι.Λυκάκης, Δ. Ρήγας . *Εργαστηριακές Ασκήσεις Οργανικής Χημείας Ι*. Τμήμα Χημείας ΑΠΘ 2012, σελ 50-54

[16]J.D Seader, Ernest J.Henley, D.Keith Roper. *Seperation Process Principles 3rd Edition*, Wiley, 2011, pp.299-301

[17]<http://www.researchgate.net/publictopics.PublicPostFileLoader.html?id=53ba1f04d2fd646e1f8b45c3&key=046e4709-8a3f-46f6-93e4-bae82c5fc1b2>

(ημερομηνία πρόσβασης 18-8-2015)

[18]Βαμβακάκη Μαρία. *Εργαστήρια Γενικής Χημείας*. Πανεπιστήμιο Κρήτης Σχολή Θετικών Επιστημών Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, 2003, σελ 14.

[19]https://en.wikipedia.org/wiki/File:Soxhlet_extractor.svg

(ημερομηνία πρόσβασης 18-8-2015)

[20]Farid Chemat, Giancarlo Cravotto. Microwave-assisted Extraction for Bioactive Compound. Springer, 2013.**In**:Priscilla C.Veggi, Julian Martinez, and M.Angela A.Meireles(eds). *Fundamentals of Microwave Extraction*, 2013, pp 15-44

[21]Μάγδα Κροκίδα. *Επίδραση της Μεθόδου Ξήρανσης στις Ιδιότητες των Αφυδατωμένων Προϊόντων*. Διδακτορική διατριβή, Αθήνα 1999, σελ 21

[22]Βαΐος Καραθάνος. *Σημειώσεις Φυσικοχημείας Τροφίμων*. Τμήμα Επιστήμης και Διαιτολογίας Διατροφής. Αθήνα 2005

[23]Hansheng Wang. *Electrochemical investigation of green film-forming corrosion inhibitors*. Master Thesis, KTH , Sweden 2011, pp 3-7

[24]Αντώνης Καραντώνης. *Βασικές Αρχές Ηλεκτροχημείας, Ιοντικά Διαλύματα και Ηλεκτροχημική Κινητική*, Αθήνα 2014, σελ 129-130

[25]<http://www.espimetals.com/index.php/technical-data/200-stainless-steel-304-alloy-composition>

(ημερομηνία πρόσβασης 24-8-2015)

[26] www.princetonappliedresearch.com

(Ημερομηνία πρόσβασης 30-8-2015)

[27]<https://en.wikipedia.org/wiki/Berberine>

(Ημερομηνία πρόσβασης 10-9-2015)

[28]https://en.wikipedia.org/wiki/Stainless_steel

(Ημερομηνία πρόσβασης 11-9-2015)

[29]Δέδε Μαρίνα, Δημόγλου Ευαγγελία.Ανοξείδωτος χάλυβας οπλισμού σκυροδέματος. *13^ο Φοιτητικό συνέδριο: Επισκευές Κατασκευών*, Πάτρα, 2007, σελ 1-3

[30]Paul Snelgrove. *Stainless steel automotive and transport developments*, International Stainless Steel Forum (n.d), pp 1-5

[31]<http://www.stainless-steel-world.net/basicfacts>

(Ημερομηνία πρόσβασης 11-9-2015)

[32]Afoakwah A.N, Owusu J, Adomako C, Teye E. Microwave assisted extraction of antioxidant constituents in plant metaterials Review Article, *Global Journal of Bio-Science and Biotechnology*, **1** (2), 2012, pp 132-140