



# ANTI-KORRÓZIÓS ÉS ANTIADHÉZIÓS HATÁSÚ, ÖNGYÓGYÍTÓ ÉS LASSÚ KIOLDÓDÁSÚ MIKRO- ÉS NANORÉSZECSKÉK ÉS RÉTEGEK

**Telegdi Judit<sup>1,2</sup>**

**Szabó Tamás<sup>2</sup>, Nyikos Lajos<sup>2</sup>**

1. Óbudai Egyetem, Terméktervező Intézet

2. MTA Természettudományi Kutatóközpont  
Anyagtudományi és Környezetkémiai Intézet

# Az előadás rövid vázlatja

- Korrózió és mikrobiológiai korrózió
- A korrózió és mikrobiológiai korrózió gátlása:  
molekuláris rétegekkel (Langmuir-Blodgett filmek,  
önszerveződött rétegek)
- Öngyógyító és lassú kioldódású, antikorróziós és  
antiadhéziós mikrokapszulák.
- Ezüst tartalmú nanorészecskék és  
mikrokapszulák a mikrobák adhéziója ellen.

# Az előadás rövid vázlat

- **Korrózió és mikrobiológiai korrózió**
- A korrózió és mikrobiológiai korrózió gátlása:  
molekuláris rétegekkel (Langmuir-Blodgett filmek,  
önszerveződött rétegek)
- Öngyógyító és lassú kioldódású, antikorróziós és  
antiadhéziós mikrokapszulák.
- Ezüst tartalmú nanorészecskék és  
mikrokapszulák a mikrobák adhéziója és a  
biolerakódás ellen.

# KORRÓZIÓ : semmiképpen sem kívánatos jelenség

## Gazdasági jelentőség

energiaveszteség

hatékonyságcsökkenés

a szerkezeti anyag tönkremegy

Anódos fémoldódás, katódos redukció

Nemkívánatos lerakódással: vízkőképződés

biofilm képződés

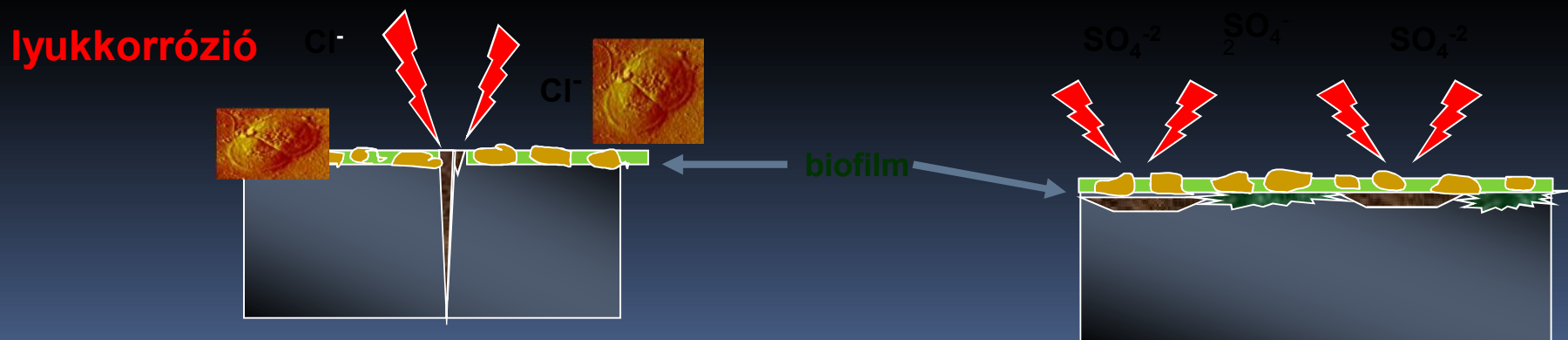
Egyenletes korrózió

Helyi korrózió

# Mikrobiológiai korrózió

**A mikrobiológiai korrózió:** A szerkezeti anyagoknak a korróziós folyamatok során bekövetkező átalakulása, amely a mikroorganizmusok jelenlétének, anyagcsere tevékenységének közvetlen vagy közvetett eredménye.

- ♣ széles körben elterjedt probléma
- ♣ gazdasági jelentőség: energia és hatékonyságvesztés
- ♣ nem kívánt lerakódások
- ♣ szervesetlen részek és mikroorganizmusok megtapadása
- ♣ mikro/makrofouling
- ♣ lokális korrózió jelenik meg



# Mikroorganizmusok a MIC-ben

- Baktériumok (prokarioták; eukariotak)
- Gombák (szerves savat termelnek)
- Algák

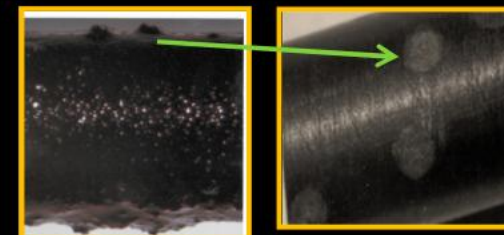
## A mikrobiológiai korrózió szempontjából fontos baktériumok

- Szulfátredukálók
- Fémredukálók
- Fémozidálók
- Nyálkaképzők (10ng/cm<sup>2</sup>-nél már megindul a MIC, oxidoreduktáz enzimek segítik)
- Savtermelő baktériumok

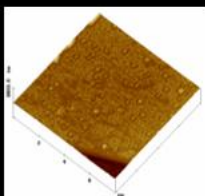
## Mire van szüksége a mikroorganizmusnak?

- tápanyag
- energiaforrás: fény, kémiai
- oxigénforrás
- elektronakceptor: NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>2</sub>

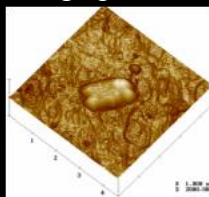
# A mikrobiológiai korrózió kezdete, a biofilm-képződés fázisai



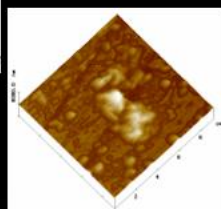
kondicionáló film



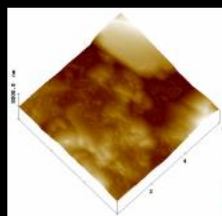
baktériumok megtapadása



film-növekedés

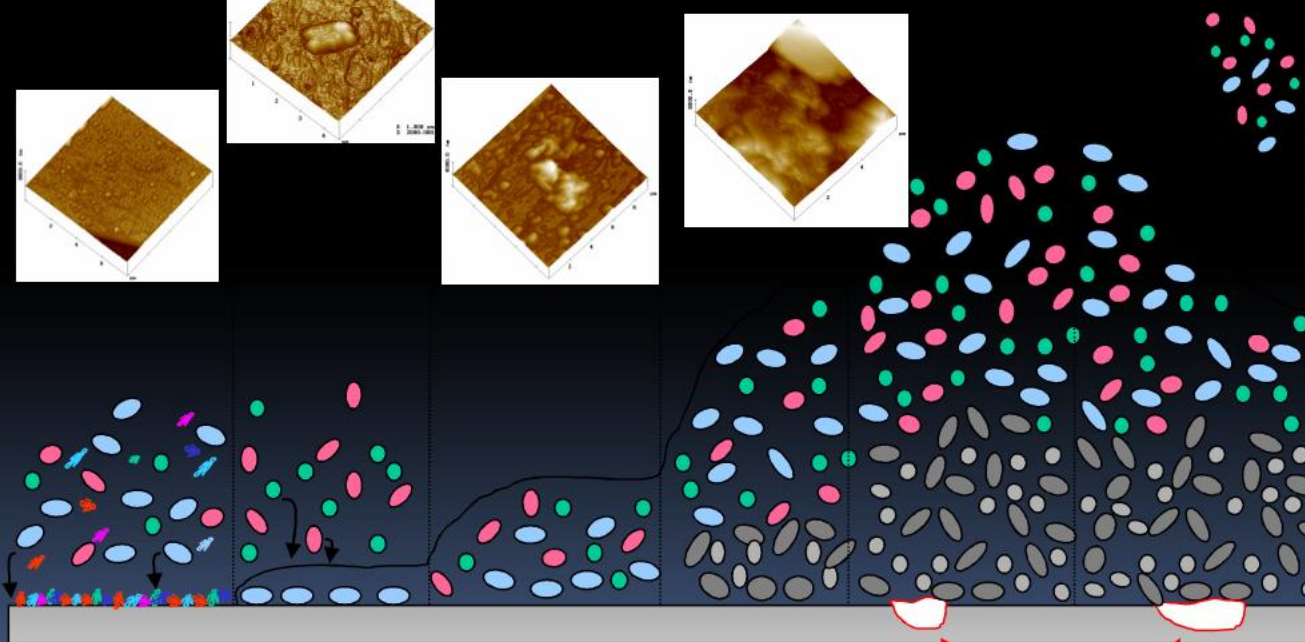
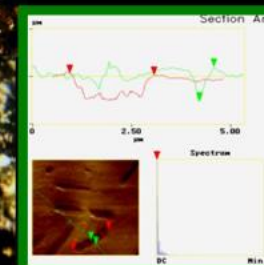
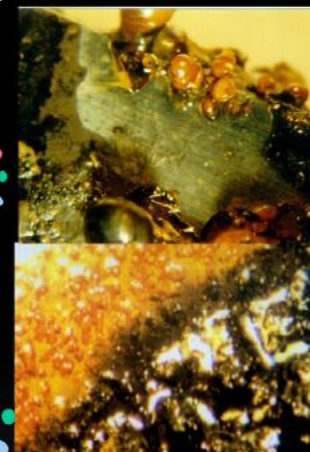


Anaerob körülmények kialakulása



MIC kialakulása

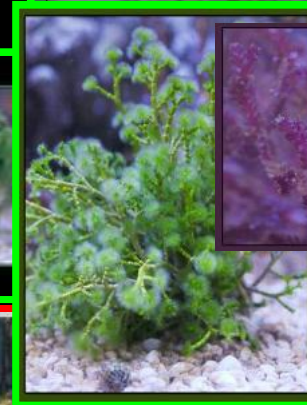
Felső réteg leválása



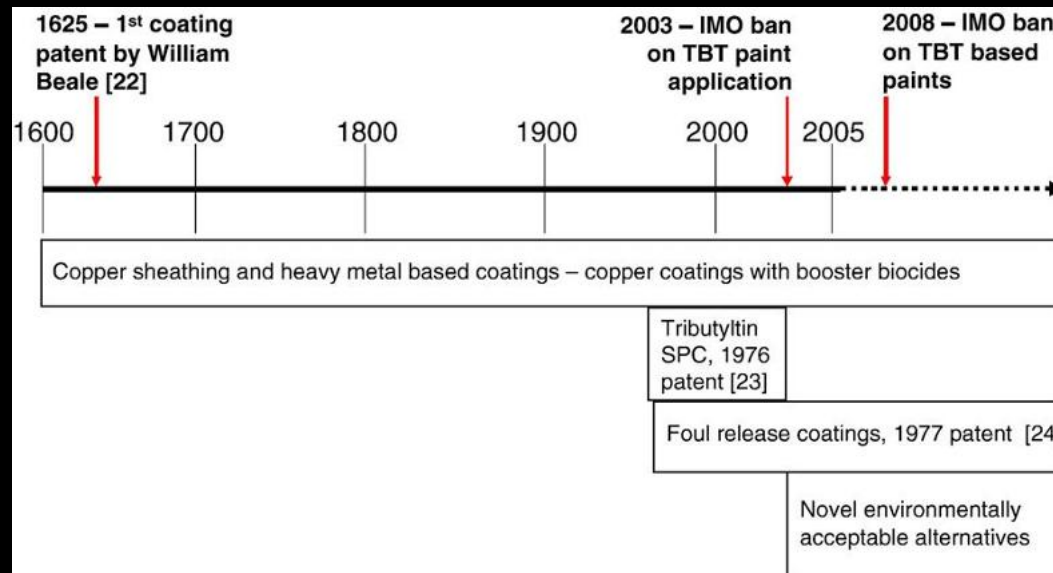
**korrózió**

# Biofilm, biolerakódás

- **Biolerakódás mindenhol megtalálható**  
hajók, vízbe merülő tárgyak, vízpumpák,  
hőcserélők, vízűtő rendszerek csövei,  
erőművek, parti építmények



# A biolerakódás gátló bevonatok története



A hatékonysági sorrend:

Ag>Hg>Cu>Cd>Cr>Pb>Co>Au>Zn>Fe>Mn>Mo

**TBT:** betiltva, helyette rézalapú festékek.

**Réz:** használata 2018-tól be lesz tiltva a természetes vizekben való felhalmozódása és káros hatása miatt.

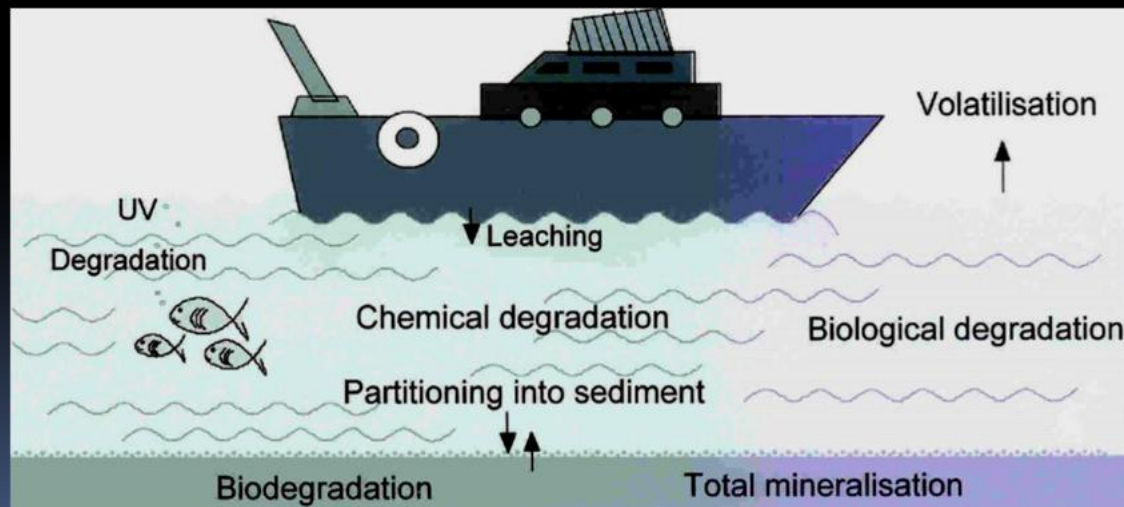
L.D. Chambers, et al., ICMES Proceedings, The Institute of Marine Engineering, Science and Technology, 2006.

# A biofouling csökkentése

## Új alternatívák:

- mikroba-repellens bevonatok (nem biocid)
- felületmódosítás: a mikroorganizmusok megtelepedésére nem kedvező
- mikrogömbök, mikrokapszulák lassú kioldódású hatóanyaggal

## A lerakódásgátló festékek hatóanyagának sorsa a tengervízben

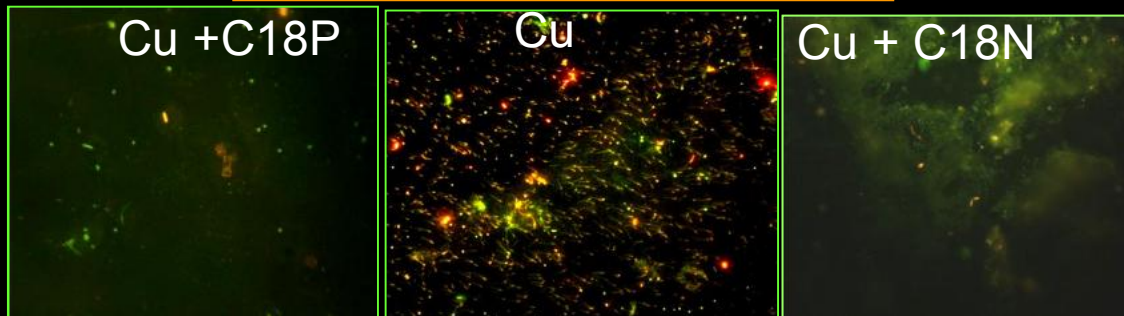


Progress in Organic Coatings 59 (2007) 2–20

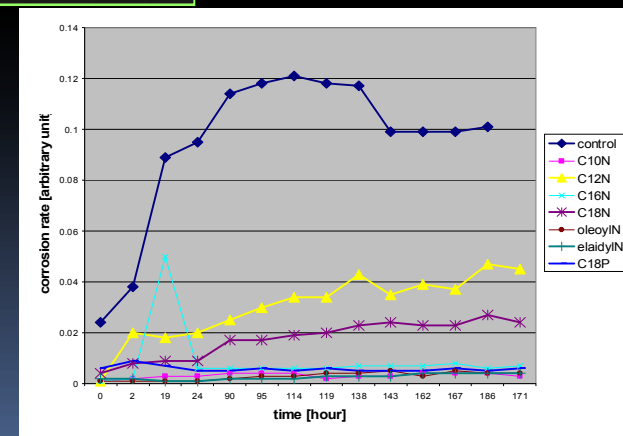
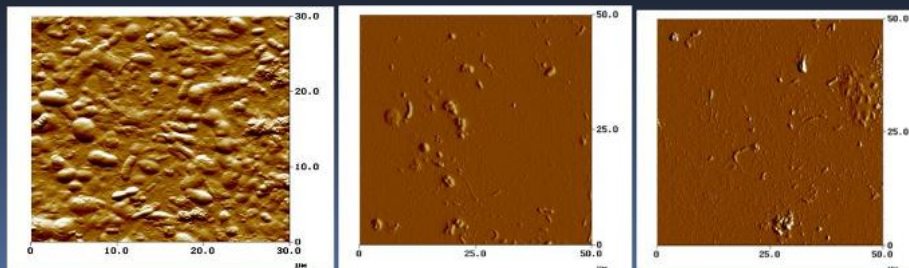
# Az előadás rövid vázlatja

- Korrózió és mikrobiológiai korrózió
- A korrózió és mikrobiológiai korrózió gátlása:
  - molekuláris rétegekkel (Langmuir-Blodgett filmek, önszerveződött rétegek).
- Öngyógyító és lassú kioldódású, antikorróziós és antiadhéziós mikrokapszulák és mikrogömbök.
- Ezüst tartalmú nanorészecskék és mikrokapszulák a mikrobák adhéziója és a biolerakódás ellen.

# Mikrobiológiai korróziós gátlása nanorétegekkel

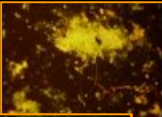

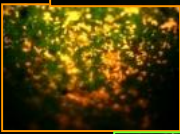
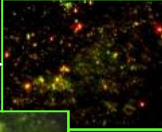



LB monorétegek hatása a korrózióra és baktériumok megkötődésére (hűtővíz, 5 nap)



Biofilm (a): réteg nélkül; (b) egyik (c) másikkamfil nanorétegek jelenlétében

# Összefüggés a felületi energia és a megtapadt mikroorganizmusok száma között

	felületi energia [ergscm <sup>-2</sup> ]	mikroorganizmusok a biofilmben [cellcm <sup>-2</sup> ]
vas	62,99	5,2x10 <sup>5</sup> → 
+C18N LB egyréteg	25,06	3,6x10 <sup>3</sup> → 
+C18P LB egyréteg	42,39	1,6x10 <sup>5</sup> → 
<b>réz</b>	<b>56,67</b>	<b>1,2x10<sup>5</sup></b> → 
+C18N LB egyréteg	25,66	6,8x10 <sup>2</sup> → 
+C18N LB többréteg	21,28	1,7x10 <sup>2</sup>

# Az előadás rövid vázlatja

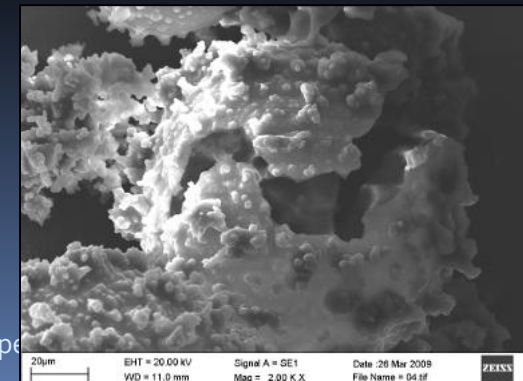
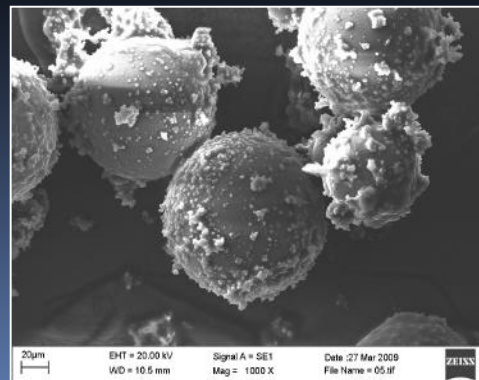
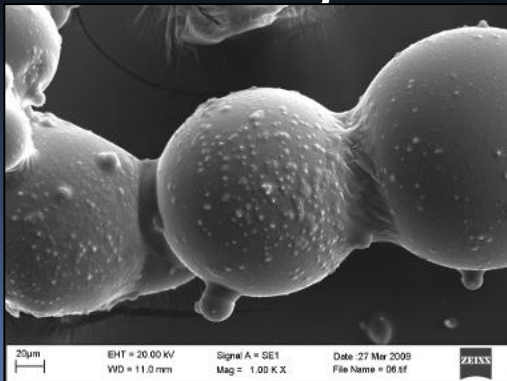
- Korrózió és mikrobiológiai korrózió
- A korrózió és mikrobiológiai korrózió gátlása:
  - molekuláris rétegekkel (Langmuir-Blodgett filmek, önszerveződött rétegek).
- Öngyógyító és lassú kioldódású, antikorróziós és antiadhéziós mikrokapszulák.
- Ezüst tartalmú nanorészecskék és mikrokapszulák a mikrobák adhéziója és a biolerakódás ellen.

# Mik a mikrokapszulák?

- **Mikrogömbök**
  - **Mag-héj szerkezet:**
    - A héj megvédi a mag anyagát, amely csak külső behatásra válik szabaddá.
  - **Tömör mátrix szerkezet:**
    - a hatóanyag lassan oldódik ki.
    - a felszín porózus

# Mikrokapszulázás

- **Fontos kritérium:** könnyű elkészíthetőség, hosszútávú stabilitás
  - a mikrokapszulák morfológiája főként a maganyagtól és a héjszerkezet kialakításától függ
  - a mikrokapszulák mérete az ipari felhasználáshoz igazodik
- **A mikrokapszulázás előnyei:**
  - könnyebb kezelhetőség (oldékonyság ill. diszpergálás-javulás)
  - kontrolált, hosszantartó kioldódás
  - mechanikai behatás illetve környezeti változás hatására öngyógyítás
  - érzékeny, nem stabil maganyagoknak a környezettől való védelme, széleskörű alkalmazási lehetőség



# Mag-héj szerkezet

- **A héjanyag legtöbbször:**
  - poliuretán, poliészter, poliamid, melamin gyanta, polikarbamid, polisziloxán, poliakrilát és ezek kopolimerjei (Podszun *et al.*, 2002),
  - hidrolizált polivinil acetát, fenol gyanta, karbamid-formaldehid (Reybuck *et al.*, 2008),
  - melamin-karbamid-formaldehid gyanta (Tong *et al.*, 2010), szilika gél, stb.

# Mag-héj szerkezet

- **A maganyag legtöbbször:**
  - Korábban:hidrofób tributilón-klorid/fluorid (Miale *et al.*, 1981)
  - olajok (Guarda *et al.*, 2011),
  - tiazolon származékok:4,5-diklor-2-n-oktil-3(H)-izotiazolon (Hart *et al.*, 2009), 2-n-3(2H)-izotiazolon, benzizotiazolon,
  - egyebek:trifenil-bórpíridin, Diclofuanide, Chlorothalonil, Irgarol, Folpet, Diuron (Reybuck *et al.*, 2008; Podszun *et al.*, 2002; Hart *et al.*, 2009)

**Tributilón származékokat toxicitásuk miatt betiltották 2008-ban.**

# Antikorróziós öngyógyító rétegek

- **Az öngyógyítás:**
  - a korróziós inhibitor a kapszulából külső hatásra (főként mechanikai vagy pH változásra) szabadabbá válva állítja helyre a bevonatot, védi meg a fémfelszínt (Shchukin *et al.*, 2007; Motornov *et al.*, 2010).
- **Különböző összetevőket tartalmazó öngyógyító kapszulák:**
  - **cérium(III) zeolit** mikrorészecskében (Dias *et al.*, 2012),
  - **merkaptobenzotiazol cérium molibdát** tartalmú nanogömbben (Montemor *et al.*, 2012),
  - **cérium nitrát zirkondioxid** nanorészecskében (Zheludkevich *et al.*, 2005),
  - **trietanolamin metakrilát-sztirol** nanorészecskében (Choi *et al.*, 2012)
  - **benzotriazol mezopórusos szilika** nanorészecskében (Borisova *et al.*, 2011; Zheludkevich *et al.*, 2007).

# Nano- mikrokapszulázási technikák

## ■ Eljárások:

- **kémiai**: polikondenzáció, mikroemulziós polimerizáció, fázisközi polimerizáció, előnye az előre meghatározható szerkezet (Nesterova *et al.*, 2011).
- **Fizikai, fizikokémiai**: fázis szeparálás (Grigoriev *et al.*, 2012), szol-gél és rétegenkénti (layer-by-layer) leválasztás (Sonawane *et al.*, 2012), oldószer elpárologtatásos technika (Nordstierna *et al.*, 2010; Mok, 2010) ; gyorsabb, egyszerűbb), mint a kémiai.

Egyfalú, kétfalú, többfalú kapszulák

# A mikrokapszulák jellemzése

## Technikák:

- Pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM)
- Atomi erőmikroszkóppal (AFM)
- Differenciál pásztázó kalorimetria (DSC)
- FT-IR

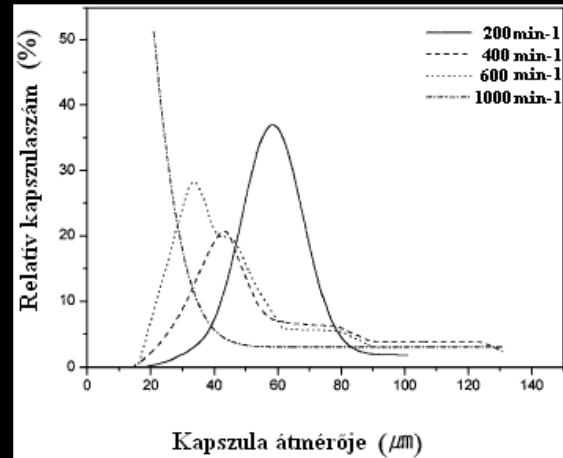
## Összeférhetőség a festékekkel

## Hatóanyag kibocsátás:

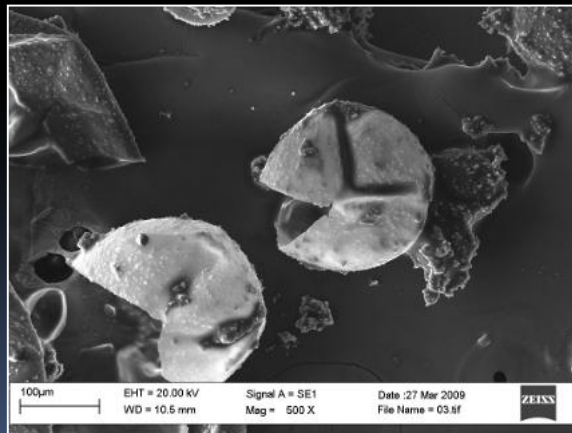
a mikrokapszulából

a mikrokapszulát tartalmazó festékből

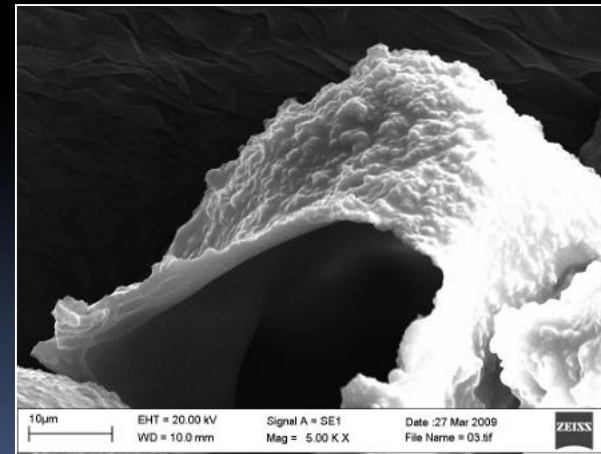
# A mikrokapszulák fontos jellemzői



A keverés sebességétől függő részecskeméret és eloszlás

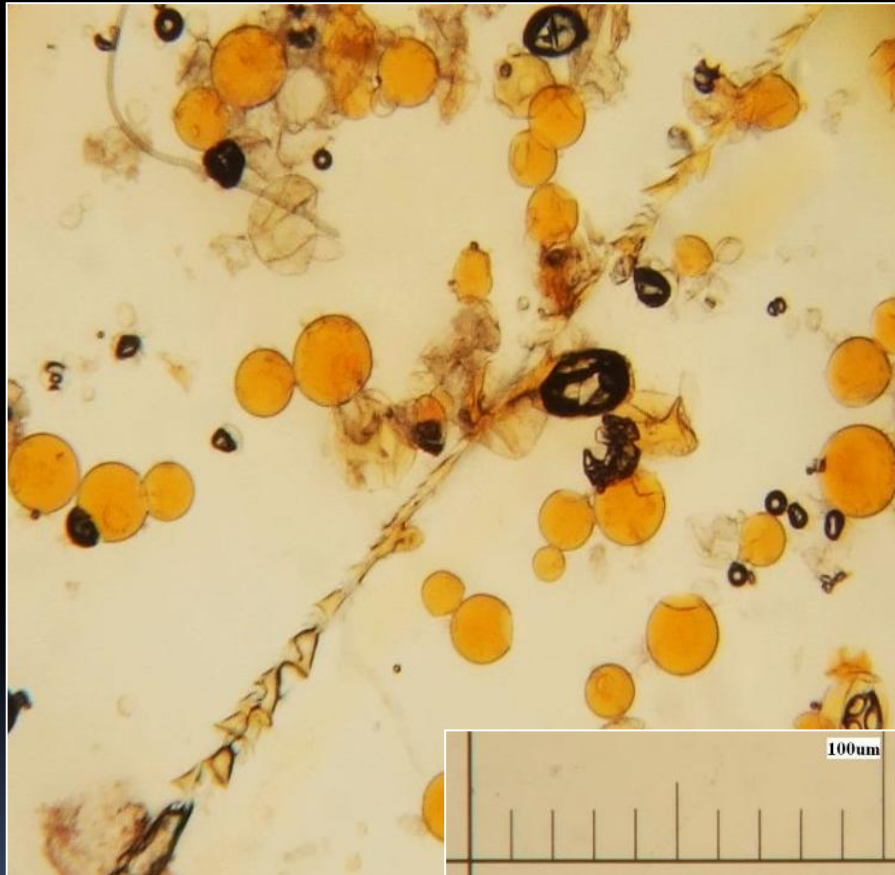


egyfalú kapszulák



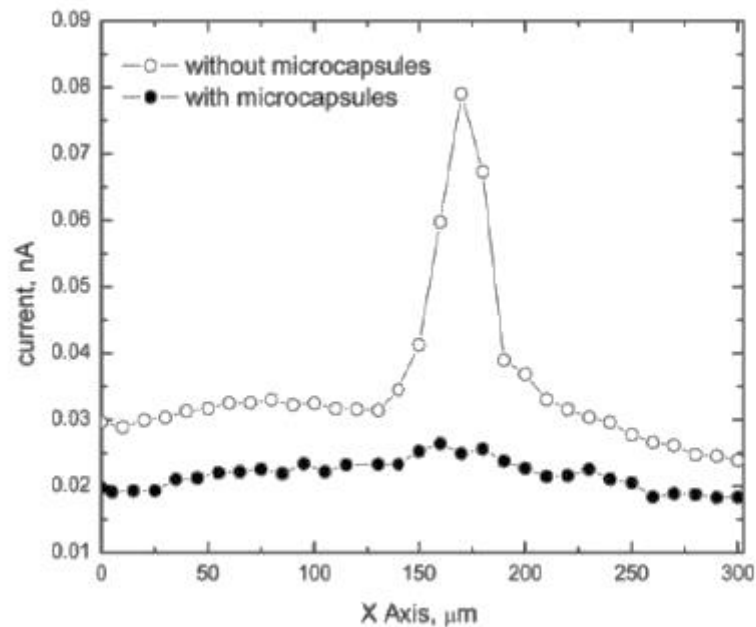
Kettős héjréteg

# Az előállított kapszulák működése



**Karcolás hatására az olaj szétterül a sérülés helyén**

# Az antikorróziós hatás vizsgálata pásztázó elektrokémiai mikroszkóppal



A karcolás mentén a korróziós áram lényegesen  
lecsökken, ha mikrokapszula van a bevonatban.

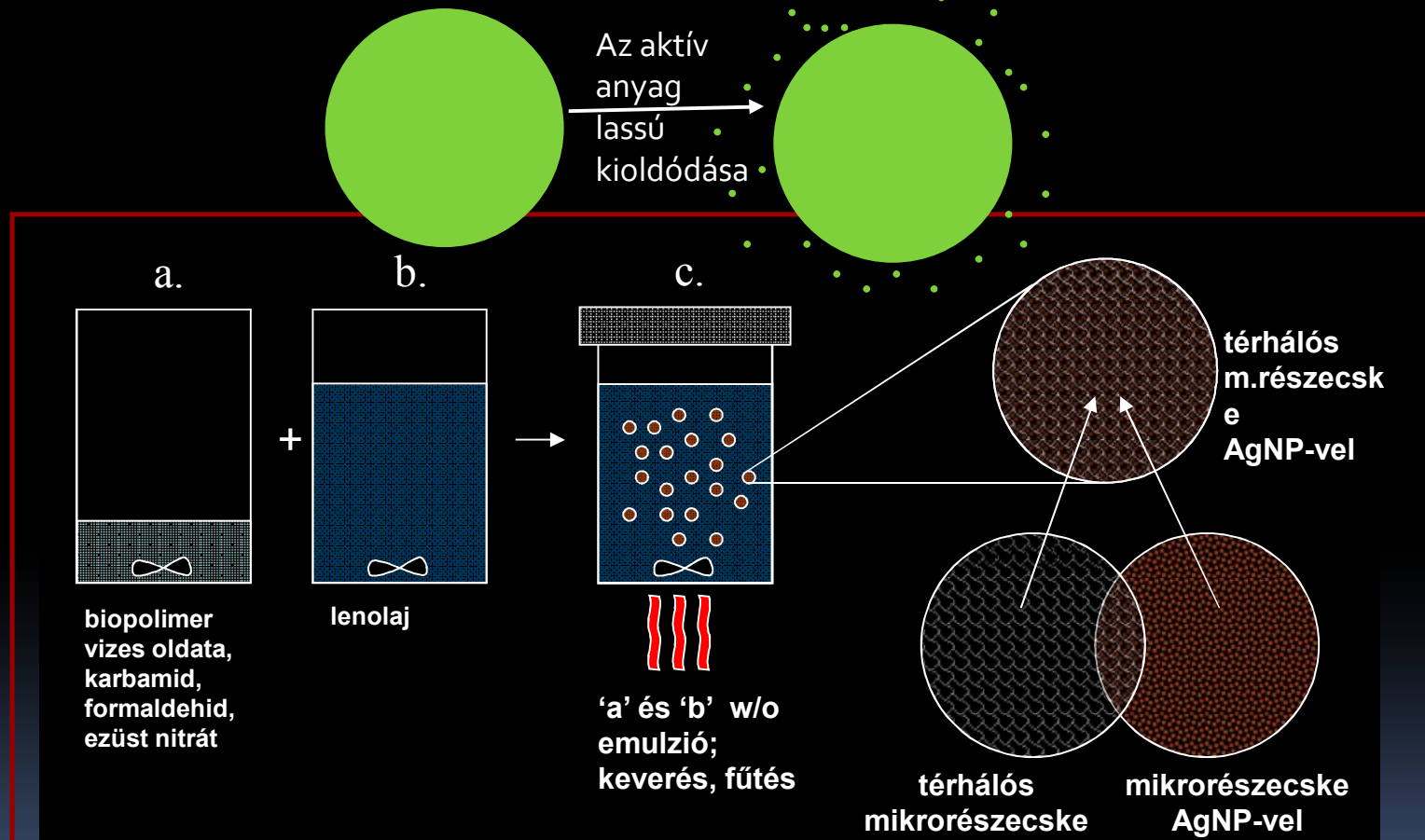
# Az előadás rövid vázlatja

- Korrózió és mikrobiológiai korrózió (inhibitorok, biocidok)
- A korrózió és mikrobiológiai korrózió gátlása:
  - molekuláris rétegekkel (Langmuir-Blodgett filmek, önszerveződött rétegek); készítés, jellemzés.
  - hatékonyság, alkalmazás.
- Öngyógyító és lassú kioldódású, antikorróziós és antiadhéziós mikrokapszulák.
- Ezüst tartalmú nanorészecskék és mikrokapszulák a mikrobák adhéziója, a biolerakódás ellen.

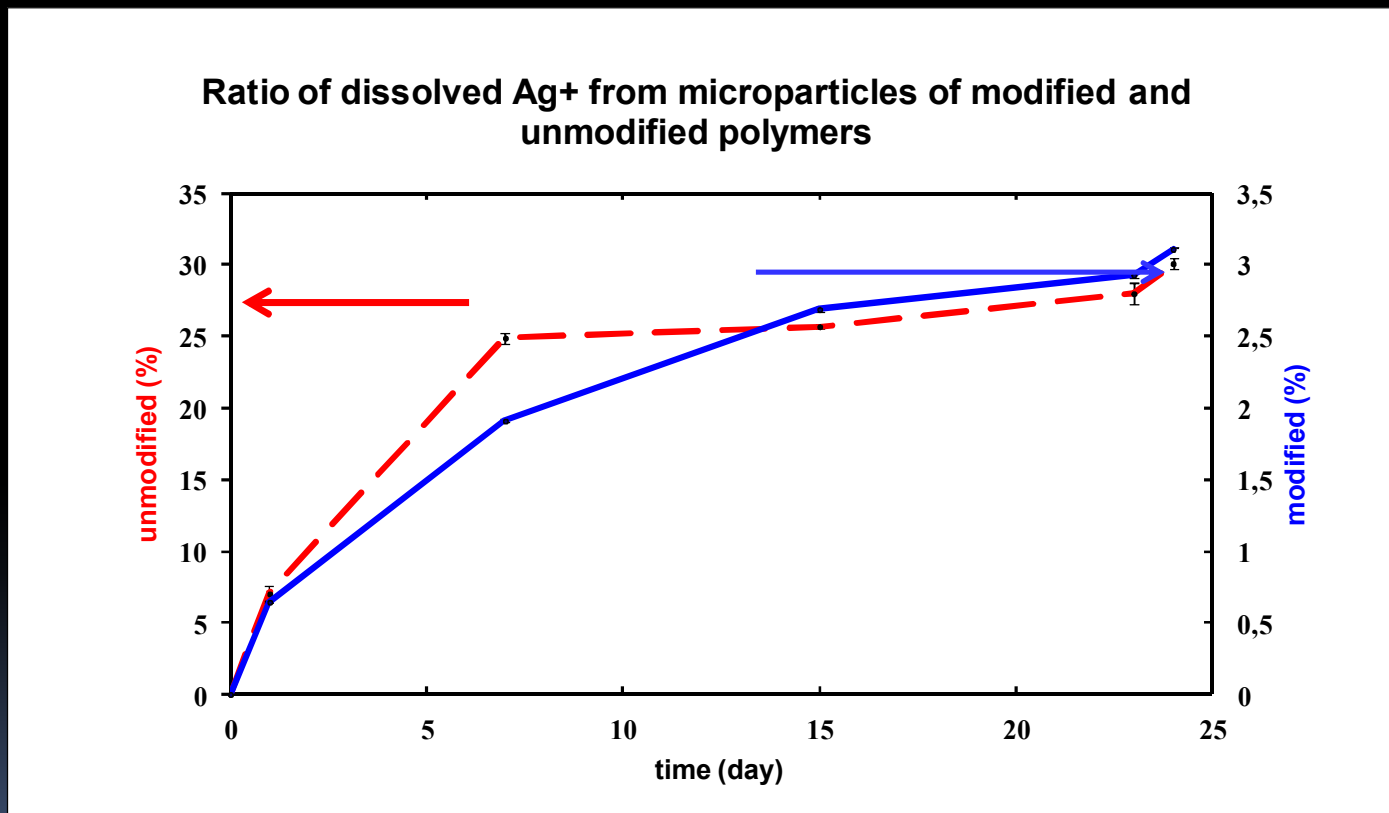
# Lassú kioldódású tömör mátrix részecskék

- **Különböző biocidok tömör mátrixokban:**
  - cink-pyrithion 2-10 nm-szilika részecskékben (Wallström *et al.*, 2011),
  - 3-jódprop-2-inil N-butylkarbamáz porózus szilika mikrorészecskékben (Sørensen *et al.*, 2010),
  - Ezüst nanorészecskék biopolimer mátrixban (Szabó *et al.*, 2011),
  - medetomidin poli(metil metakrilát) mikrogömbökben (Nordstierna *et al.*, 2010),
  - Irgarol, tolilfluánid poli(metil metakrilátban) (Mok, 2010) és hidroxisztírol homo és kopolimer mikrorészecskékben (Ghosh, *et al.*, 2003),
  - 3-izotiazolin származékok akril mikrogélben (Gold *et al.*, 2003), akrilátban, gumi arábikumban, formaldehid-melamin gyanta mikrorészecskékben (Baum *et al.*, 2008) vagy szilika- és zeolit mikrorészecskék felszínéhez adszorbeálódva (Dai *et al.*, 2004; Aldcroft *et al.*, 2005).

# Ezüst tartalmú biopolimer mikrogömbök szintézise



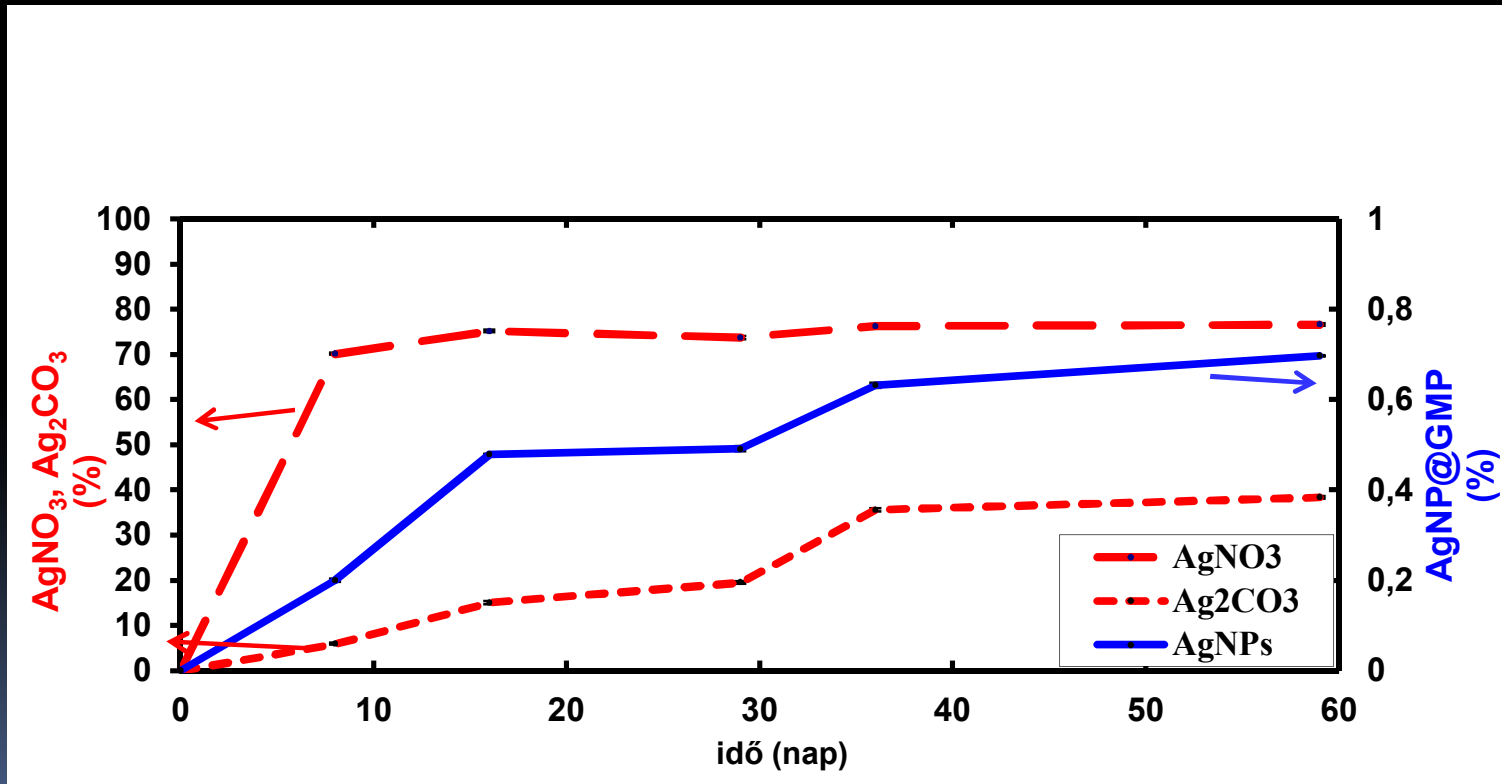
# Az ezüst kioldódása a mikrogömbből: a keresztkötés hatása



A keresztkötés hatására az ezüstkioldódás nagymértékben lecsökkent

# Ezüst ( $\text{Ag}^+$ $\text{AgNO}_3$ , $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , $\text{AgNP@GMP}$ ) kioldódása bevonatból

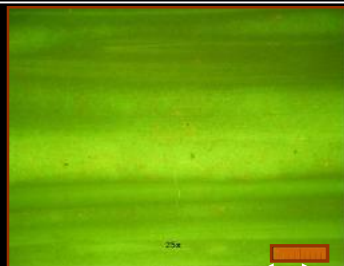
Két nagyságrenddel lassabb kioldódás az ezüst  
nanorészecskéket tartalmazó bevonatokból



# A bevonatban különböző formában alkalmazott ezüst antilerakódásos hatékonysága

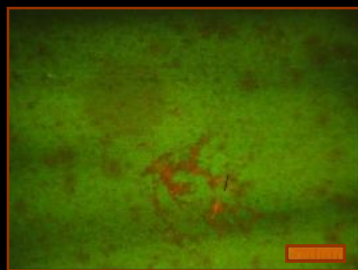
1 hét után

Bevonat adalék nélkül

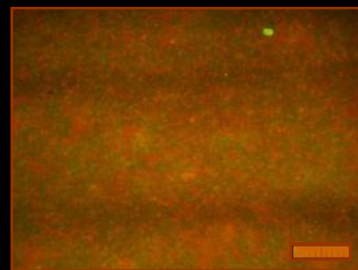


1mm

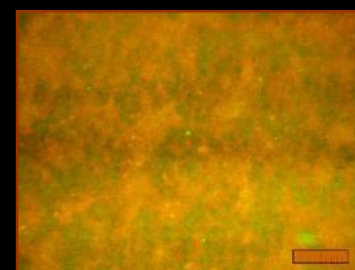
5 hét után



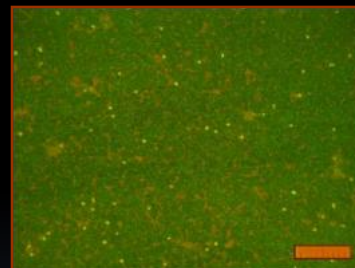
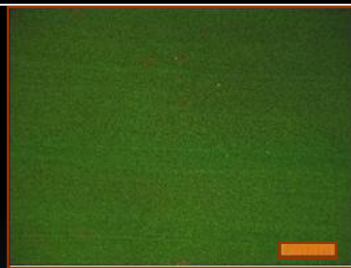
13 hét után



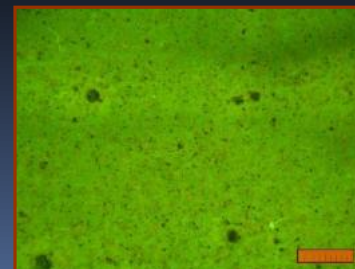
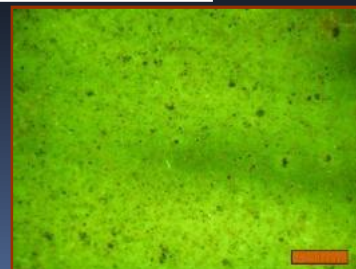
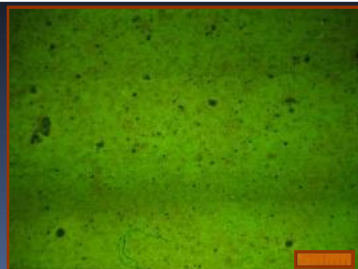
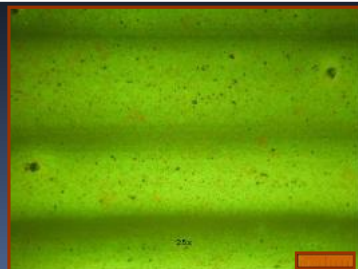
27 hét után



Bevonat a festékbe kevert  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  -tal



Bevonat a festékbe kevert AgNP@GMP mikrokapszulákkal



# AgNPs/SiO<sub>2</sub> mikrorészecskék szintézise

## Az előállítás körülményei:

vizes oldat,

Ag forrás: AgNO<sub>3</sub>

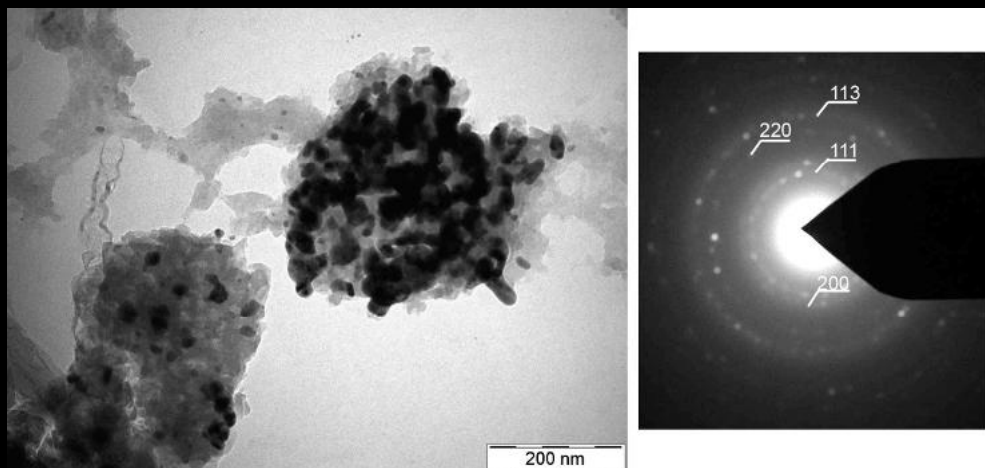
védő anyagok: PVP, PVA

redukáló szerek: glukoz, nátrium citrát,  
aszorbinsav

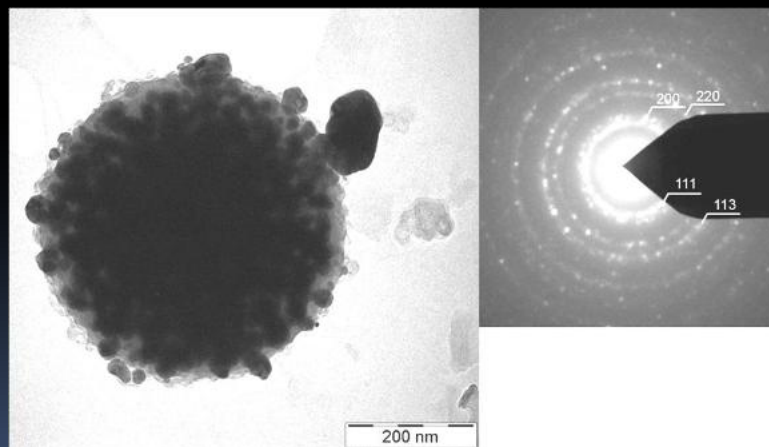
SiO<sub>2</sub> prekursorok: TEOS

aminopropil trietoxiszilán,  
glicidoxipropil trietoxiszilán  
szilárd SiO<sub>2</sub>

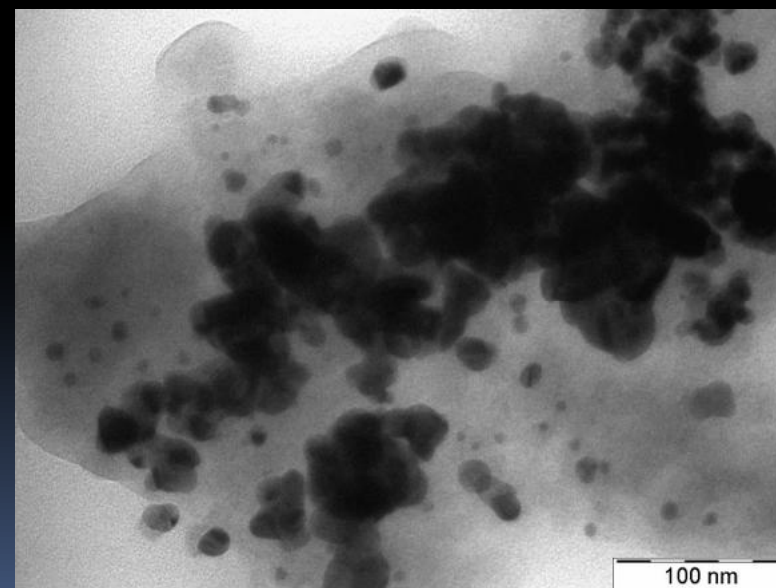
# A prekurzorok hatása(TEM)



AgSi<sub>13</sub> TEOS



AgSi<sub>22</sub> APTEOS



# A SiO<sub>2</sub> hatása az ezüst kioldódására a mikrorészecskéből

Napok száma	Ag	AgSi41		AgSi51	
	[Ag] mg/L	[Ag] mg/L		[Ag] mg/L	
	Kioldódási folyamat I	Kioldódási folyamat I	Kioldódási folyamat II	Kioldódási folyamat I	Kioldódási folyamat II
1	5.12	3.61	3.68	0.201	0.461
3	0.828	3.30	0.679	0.252	0.436
6	0.0266	6.64	0.760	0.228	0.166
8	0.0072	4.25	0.671	0.231	0.0233
10	0.0049	3.88	0.420	0.242	0.0089
14	0.0027	3.35	0.253	0.253	0.0049

# Tó vízből származó alga növekedése AgNP-k jelenlétében

	1 hét	1 hónap	2 hónap	6 hónap	12 hónap
<b>control</b>	<b>2</b>	<b>5</b>	<b>7</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
AgNP	∅	4	6	8	10
<b>AgSi41</b> (SiO <sub>2</sub> +Ag <sup>0</sup> )	∅	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>5</b>	<b>8</b>
<b>AgSi13</b> (TEOS)	∅	∅	<b>1</b>	<b>4</b>	<b>6</b>
<b>AgSi22</b> (APTEOS)	∅	∅	∅	<b>1</b>	<b>2</b>
<b>AgSi31</b> (GOPTEOS)	∅	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>4</b>

## Alga növekedési skála

∅: nincs növekedés

1-10: alga-növekedési ütem

# Összefoglalás

- Mikrokapszulákkal az öngyógyítás folyamatát bemutattuk, igazoltuk a bevonatokon keletkezett sérülések helyén létrejövő „hegedést”, ami a korrózió létrejöttét nagyban késlelteti;
- A polimermátrixú, nanoméretű ezüst hatóanyagot tartalmazó mikrogömbök antiadhéziós tulajdonságát korreláltuk a lassan kioldódott ezüst mennyiségével. Az alga növekedését SiO<sub>2</sub>-re leválasztott nanoezüst lassú kioldódásával szabályoztuk.

# Köszönetnyilvánítás

- Az alábbi kollégák munkája járult az előadás anyagának létrejöttéhez:
  - SEM, TEM: Drotár Eszter, Németh Péter
  - ICP: Sándor Zoltán
  - Alga teszt: Beczner Judit
  - Technikai segítség: Tímár Kati

**Köszönöm figyelmüket!**

# A korrózió fogalma

- **Általános értelmezés:** rozsdásodás (vas, acél)
- **A korrózió** valamely anyagnak a környezet hatására, a felületről kiinduló elváltozása, amely kémiai, fizikai-kémiai folyamatok eredménye. (Corrosus: kiharapott, darabonként megevett)
- A korrózió egy anyag, rendszerint egy fém tönkremenetele a környezetével való reakció miatt.
- **A korrózió tágabb értelmezése:** nemcsak fémek, hanem más szerkezeti anyagok (pl. műanyag, beton) környezeti hatásokra történő tönkremenetele.

# Korrózió létrejötte

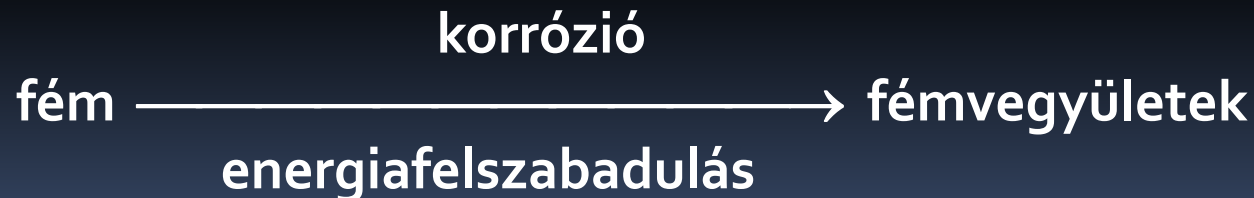
## Miért jön létre a korrózió?

A fémek nincsenek termodinamikai egyensúlyban a környezetükkel



## A természet törekvése:

megszabadulni a nagyobb energiatartalomtól,  
stabilabb állapotba kerülni

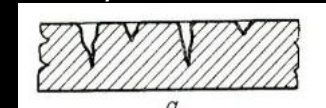


# Hol várható mikrobiológiai korrózió?

- **Szerves anyag tartalmú közegben** (talaj, folyók, tavak, ipari környezet)
- **Kőolajiparban** (olajszállító vezetékek, tárolótartályok, olajkutak béléscsöve, gáztartályok vízzárral, gázvezetékek vízgyűjtő szifonja, hűtővízrendszerek, stb.)
- **Szennyvíztisztító, biogáztároló**
- **Talajba süllyesztett tárgyak**
- **Vízbe merülő szerkezeti anyagok** (pl. hajótestek, hidak)
- **Hőcserélők**
- **Vízvezeték rendszerek**
- **Protézisek**

# A korrózió megjelenési formái

- **Egyenletes korrózió:** a felület egyforma mértékben károsodik, egyöntetű elvékonyodás
- **Helyi korrózió:**
  - **lyukkorrózió** (a teljes felületen, egyenletes eloszlásban kialakult lyukak, kis átmérő, nagy mélység)
  - **rés korrózió** (lokális bemarkódás),
  - **kristályközi korrózió** (fémkristályok mentén),
  - **szelektív korrózió** (egyres ötvöző elemek gyorsabb oldódása),
  - **feszültségkorrózió** (húzó + mechanikai behatás),
  - **korróziós kifáradás** (periodikus mechanikai hatás),
  - **eróziós korrózió** (mechanikai koptató hatás),
  - **kavitációs korrózió** (forgó lapátkerekek mentén)



# A mikrobiológiai korrózió (MIC)

## A kutatás története

1910.: *Gaines*, vas/acél korrózió esetében felveti a MIC lehetőségét

1927.: Először észlelik a MIC-et

1934., 1938.: *von Wolzoger-Kühr* és *van der Vlucht* az anaerob MIC elméletét kialakítja

## A mikroorganizmusok átalakító tevékenységét meghatározó tényezők

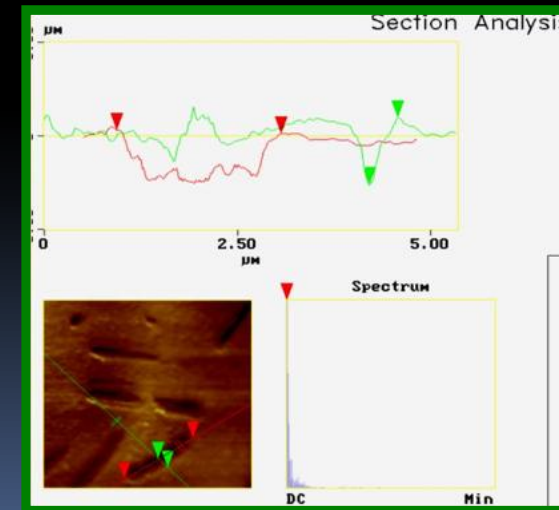
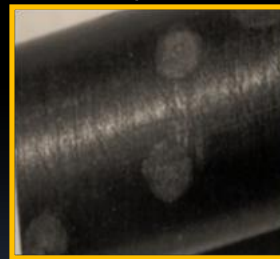
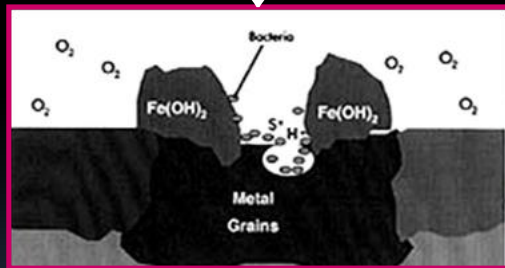
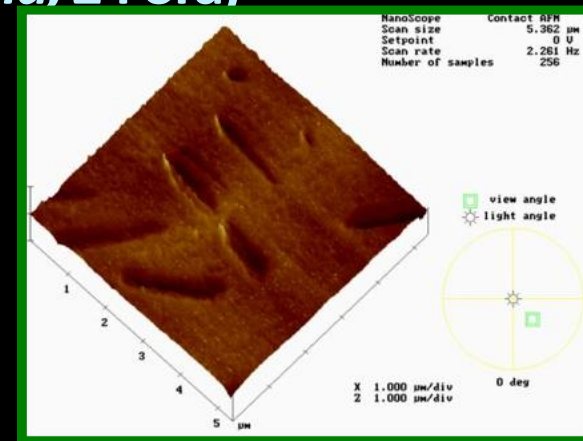
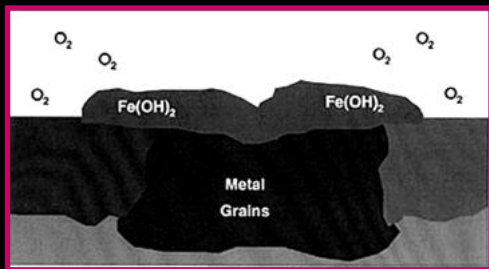
Éghajlat, környezet, közeg, fizikai állapot, kémiai összetétel, pH, hőmérséklet, nyomás, szerves és szervetlen anyagtartalom

## Mikroorganizmusok extra körülmények között

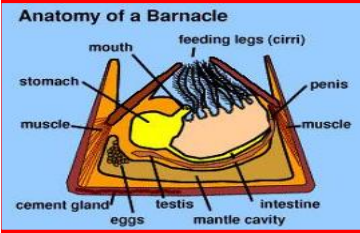
**Sótartalom:** ultra tiszta víz, telített sóoldat; **besugárzás:** UV, atomerőmű; **tápanyag:** már 10µg/l is elég; **nyomás:** 1-10000 bar; **redoxpotenciál:** teljes tartomány; **pH** (teljes tartomány: 0:*Acidothibacillusok*, 13: nátron tavakban); **hőmérséklet:** -5°C (nagy sótartalomnál), 120°C (óceánok alján hőforrás)

# Mikrobák hatása szénacélra

(SRB, *Thiomonas intermedia*, 24 óra)



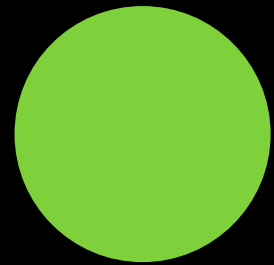
# A biolerakódás legfontosabb élőlényei



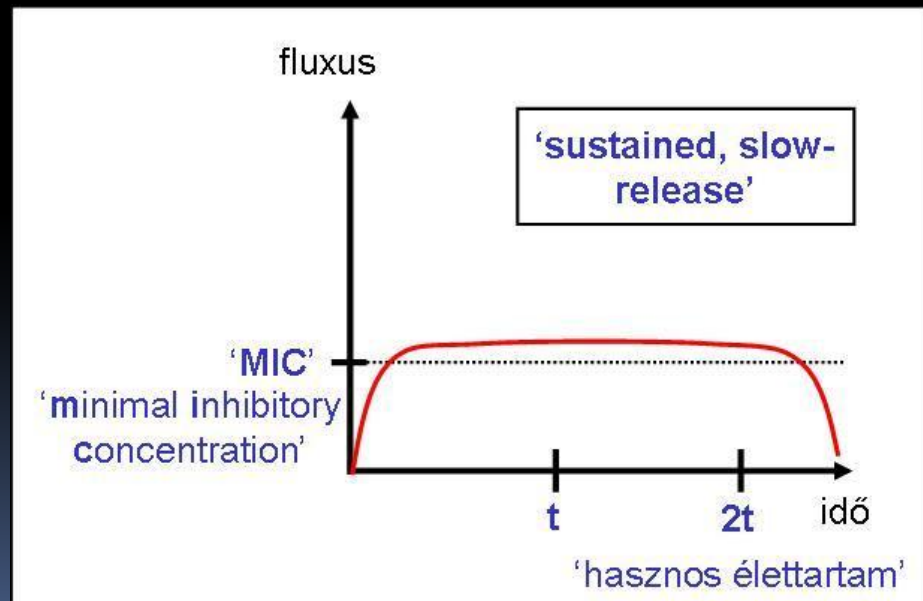
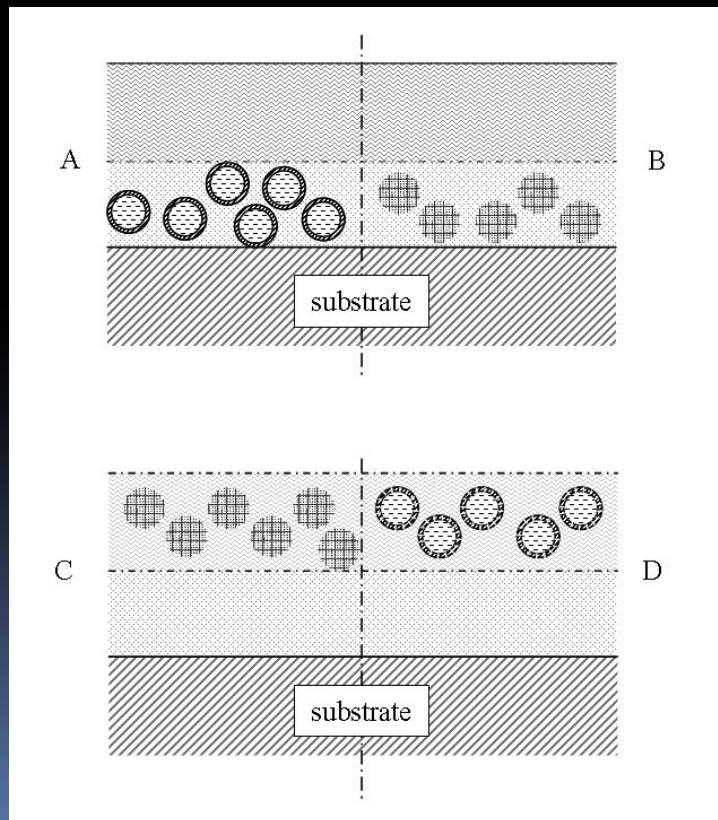
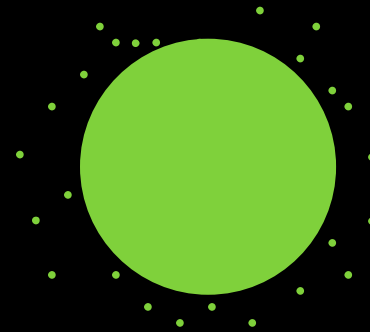
# Antikorróziós bevonatok maghéjkapszulákkal

- Dciklopentadién és Grubbs katalizátor (White *et al.*, 2001),
- Epoxi gyanta (Zhao *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2012),
- diglicidil éter bis-fenol-A based epoxy resin (Rong *et al.*, 2007),
- merkaptán vegyületek és kaionos iniciátor  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (Yuan *et al.*, 2008),
- vinil funkcionizált poli(dimetilsziloxán) gyanta és platina katalizátor (Keller *et al.*, 2007),
- sztirol (Wang *et al.*, 2008, Wang *et al.*, 2009),
- reaktív aminok (McIlroy *et al.*, 2010),
- diizocianát gyanta (Yang *et al.*, 2008),
- metil(metakrilát) (He *et al.*, 2009).
- Levegőn száradó olajok: lenolaj (Selvakumar *et al.*, 2012, Szabó *et al.*, 2011, Boura *et al.*, 2012, Nesterova *et al.*, 2012;),
- Vízzel reagáló szilil észter (García *et al.*, 2011).

# Biopolimer mátrix ezüst nanorészecskékkel



Az aktív  
anyag  
lassú  
kioldódása



# A mikroorganizmusok a korróziót befolyásolják:

- **oxigén-felhasználással** (lehetővé téve az anaerobok szaporodását)
- **hidrogén-felhasználással**
- **korrozív metabolitok termelésével**  
(szerves/szervetlen savak, kénhidrogén stb)
- **koncentrációs cellák létrehozásával**
- **fémionok eltávolításával** (EPS fémion kelátjai)
- **inhibitorok, védőbevonatok eltávolításával**