

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNIČKI FAKULTET U BORU

Ana T. Simonović

**ELEKTROHEMIJSKO PONAŠANJE
BAKRA U KISELOM RASTVORU
NATRIJUM-SULFATA U PRISUSTVU
ORGANSKIH INHIBITORA**

doktorska disertacija

Bor, 2013

UNIVERSITY OF BELGRADE
TECHNICAL FACULTY IN BOR

Ana T. Simonović

**ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF
COPPER IN ACIDIC SODIUM SULPHATE
SOLUTION IN THE PRESENCE OF ORGANIC
INHIBITORS**

Doctoral Dissertation

Bor, 2013

Komisija za pregled i odbranu:

Mentor: dr Milan Antonijević, redovni profesor

Tehnički fakultet u Boru

Članovi komisije: dr Snežana Milić, vanredni profesor

Tehnički fakultet u Boru

Dr Miomir Pavlović, naučni savetnik

Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju u Beogradu

Datum odbrane:

Zahvalnost

Veliku zahvalnost na pruženoj pomoći, podršci i vođenju kroz izradu ove doktorske disertacije, a takođe i na korisnim savetima koji su učinili ovaj rad kvalitetnijim, dugujem svom mentoru dr Milanu Antonijeviću i članovima komisije dr Snežani Milić i dr Miomiru Pavloviću. Takođe zahvaljujem se i kolegama sa Tehničkog fakulteta u Boru, gde su izvedeni svi eksperimenti u okviru istraživanja, na dragocenoj pomoći.

Zahvalnost dugujem i svojim bližnjima, prijateljima i porodici, suprugu Saši Simonoviću i ćerki Lenki Simonović na razumevanju i podršci tokom izrade ove disertacije.

Elektrohemijsko ponašanje bakra u kiselom rastvoru natrijum-sulfata u prisustvu organskih inhibitora

Rezime:

Elektrohemijsko ponašanje bakra u ovom radu ispitivano je u kiseloj sulfatnoj sredini u prisustvu organskih jedinjenja: purina, cisteina, 4(5)-metilimidazola i 2-merkaptot-1-metilimidazola.

Na osnovu rezultata dobijenih ispitivanjem ovih jedinjenja može se konstatovati da njihovo prisustvo uzrokuje smanjenje gustine struje, odnosno da se pomenuta jedinjenja ponašaju kao inhibitori korozije bakra u kiseloj sulfatnoj sredini. Najveća vrednost efikasnosti inhibicije prilikom istraživanja dobijena je kada je elektroda bila izložena najvećoj koncentraciji inhibitora.

Vrednost potencijala otvorenog kola i korozioni potencijal, u zavisnosti od inhibitora, pomeraju se i ka negativnijim i ka pozitivnijim vrednostima, ali kako ovo pomeranje nije značajno, može se reći da su inhibitori mešovitega tipa.

Inhibitorski efekat organskih jedinjenja javlja se kao posledica interakcije njihovih molekula i površine bakra tj., građenja kompleksa sa bakrom ili adsorpcija molekula inhibitora na površini bakra. Svi korišćeni inhibitori pokoravaju se Lengmirovoj adsorpcionoj izotermi. Dobijene vrednosti Gibsove slobodne energije adsorpcije čija je maksimalna vrednost dobijena za cistein $-47,055 \text{ kJ mol}^{-1}$, a minimalna vrednost za 4(5)-metilimidazol $-29,220 \text{ kJ mol}^{-1}$, ukazuju na spontanu adsorpciju koja se može okarakterisati uglavnom kao fizička adsorpcija sa učešćem hmijske, osim u slučaju cisteina gde se može reći da je adsorpcija molekula po karkteru hemijska adsorpcija.

Ključne reči: bakra, korozija, sulfatna sredina, polarizacija, inhibitori, purin, cistein, 4(5)-metilimidazol, 2-merkaptot-1-metilimidazol

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Hemija, hemijska tehnologija i hemijsko inženjerstvo

UDK broj: 620.193.4:669.3(043.3)

Electrochemical behaviour of copper in acidic sodium sulphate solution in the presence of organic inhibitors

Abstract:

Electrochemical behaviour of copper was investigated in acidic sulphate media in presence of organic compounds: purine, cysteine, 4(5)-methylimidazole and 2-mercapto-1-methylimidazole was studied.

From the obtained results gathered by examination of these compounds it could be concluded that their presence causes decrease of current density. Mentioned compounds act as copper corrosion inhibitors in acidic sulphate media. The biggest value of inhibition efficiency obtained during researching was when electrode were exposed to highest concentration of inhibitor.

Value of open circuit potential and corrosion potential depends of inhibitor and shifted toward more negative or toward more positive values, but this shift is not so significant it can be said that those inhibitors act as a mixed type.

The inhibitory effect of organic compounds occurs as consequence of interaction of their molecules and copper surface, that is formation of complex with copper or adsorption of inhibitor molecules on copper surface. All used inhibitors obey Langmuir adsorption isotherm. Obtained values Gibbs free energy of adsorption with maximum value for cysteine $-47,055 \text{ kJ mol}^{-1}$ and minimum value for 4(5)-methylimidazole $-29,220 \text{ kJ mol}^{-1}$, point to spontaneous adsorption. It can be characterized as a strong physical adsorption with slight chemisorption. But the exception is observed when cysteine was used as inhibitor when adsorption of inhibitor molecules can be characterized as a chemisorption.

Key words: copper, corrosion, sulphate media, polarisation, inhibitors, purine, cysteine, 4(5)-methylimidazole, 2-mercapto-1-methylimidazole

Scientific discipline: Technological engineering

Scientific subdiscipline: Chemistry, chemical technology and chemical engineering

UDK: 620.193.4:669.3(043.3)

Sadržaj:

| | |
|---|----|
| 1. Pregled literature iz oblasti inhibicije korozije bakra u kiseloj sredini | 1 |
| 1.1.Uvod | 1 |
| 1.2.Amino kiseline kao inhibitori korozije bakra | 4 |
| 1.3.Jedinjenja iz grupe azola kao inhibitori korozije bakra | 9 |
| 1.4.Purin i adenin | 26 |
| 1.5.Druga organska jedinjenja kao inhibitori korozije bakra | 27 |
| 1.6.Rezime | 31 |
| 1.7.Literatura | 32 |
| 2. Cilj rada | 44 |
| 3. Uticaj purina na elektrohemijsko ponašanje bakra u kiselom sulfatnom rastvoru | 45 |
| 3.1.Uvod | 45 |
| 3.2.Eksperimentalni rad | 46 |
| 3.2.1. Priprema elektrode | 46 |
| 3.2.2. Reagensi | 47 |
| 3.2.3. Procedura | 47 |
| 3.3. Rezultati i diskusija | 48 |
| 3.3.1. Potenciodinamička polarizacija | 48 |
| 3.3.2. Hronoamperometrija | 53 |
| 3.3.3. Mehanizam adsorpcije | 56 |
| 3.4.Zaključak | 58 |
| 3.5.Literatura | 59 |
| 4. Inhibicija korozije bakra u kiselom sulfatnom rastvoru primenom amino kiseline kao zelenog inhibitora | 63 |
| 4.1.Uvod | 64 |
| 4.2.Eksperimentalni podaci | 64 |
| 4.2.1. Materijali | 65 |
| 4.2.2. Metode | 65 |
| 4.3.Rezulati i diskusija | 65 |
| 4.3.1. Potencijal otvorenog kola | 65 |
| 4.3.2. Potenciodinamička polarizacija | 67 |
| 4.3.3. Hronoamperometrija | 70 |
| 4.3.4. Mehanizam adsorpcije | 74 |
| 4.4.Zaključak | 76 |
| 4.5.Literatura | 76 |
| 5. Ponašanje bakra u kiselom rastvoru natrijum-sulfata u prisustvu 4(5)-metilimidazola | 81 |
| 5.1.Uvod | 81 |
| 5.2.Eksperimentalni podaci | 82 |
| 5.2.1. Materijali | 82 |
| 5.2.2 Metode | 82 |
| 5.3.Rezultati | 83 |

| | |
|--|------------|
| 5.3.1. Potencijal otvorenog kola | 83 |
| 5.3.2. Potenciodinamička polarizacija | 84 |
| 5.3.3. Hronoamperometrija | 86 |
| 5.3.4. Mehanizam adsorpcije | 88 |
| 5.4. Zaključak | 90 |
| 5.5. Literatura | 90 |
| 6. 2-merkpto-1-metilimidazol kao inhibitor korozije bakra u kiselom rastvoru natrijum-sulfata | 93 |
| 6.1. Uvod | 93 |
| 6.2. Eksperimentalni podaci | 94 |
| 6.2.1. Priprema elektrode | 94 |
| 6.2.2. Reagensi | 95 |
| 6.2.3. Metode | 95 |
| 6.3. Rezultati | 95 |
| 6.3.1. Potencijal otvorenog kola | 95 |
| 6.3.2. Potenciodinamička polarizacija | 96 |
| 6.3.3. Hronoamperometrija | 99 |
| 6.3.4. Mehanizam adsorpcije | 101 |
| 6.4. Zaključak | 103 |
| 6.5. Literatura | 103 |
| 7. Zaključak | 107 |
| 8. Biografija | 109 |
| 9. Spisak naučnih radova proisteklih iz doktorske disertacije | 110 |

1. Pregled literature iz oblasti inhibicije korozije bakra u kiseloj sredini

1.1. Uvod

Bakar je jedan od najvažnijih materijala koji se koriste u industriji zahvaljujući svojim osobinama, najpre dobroj električnoj i termičkoj provodljivosti, a zatim i svojoj dobroj mehaničkoj obradi i delimično plemenitim osobinama. Našao je široku primenu u elektronskoj industriji, u proizvodnji žica, limova, cevima za kućnu upotrebu, u kompjuterskoj i mikroelektronskoj industriji, kao i u proizvodnji velikog broja legura [Milić i Antonijević, 2009]. Zato je korozija bakra i njena inhibicija u različitim sredinama, naročito u rastvorima koji sadrže hloridne jone, zaokupila pažnju mnogih istraživača [Villamil i dr., 2002; Kabasakaloğlu i dr., 2002; Mamaš i dr., 2005; Lei i dr., 2001, Zhou i dr., 1997]. Prihvaćeno je mišljenje da je anodno rastvaranje bakra u prisustvu hloridnih jona uslovljeno koncentracijom hlorida. Brusic [Brusic i dr., 1991] je pokazao da stabilni oksidi bakra mogu biti reverzibilno formirani u pH opsegu 8-12. Na vrednostima pH manjim od 7, rastvaranje bakra postaje značajno, naročito na pH vrednostima manjim od 5, gde formiranje stabilnih oksida na površini nije moguće.

Opšte je prihvaćeno da se proces korozije bakra odvija putem sledećih reakcija:



Od posebnog značaja je ispitivanje ponašanja bakra u izuzetno korozivnoj kiseloj sulfatnoj sredini. Naročito je bitno ponašanje bakra u ovakvoj sredini u industrijskim uslovima pri elektrorafinaciji bakra. Međutim, ipak najveći broj istraživanja vezan je za anodno rastvaranje i Tafelove nagibe, gde anodno ponašanje bakra nije kontrolisano formiranjem filma [Tromans i Silva, 1997]. Naime, na osnovu poređenja ponašanja bakra u kiselom rastvoru Na_2SO_4 (pH 2) sa E-pH dijagramom pokazalo se da je anodno ponašanje

bakra dosledno formiranju Cu^{2+} jona u anodnom delu gde dolazi do rastvaranja bakra, a da u delu gde se javljaju granične struje dolazi do formiranja $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Dakle u agresivnim kiselim sulfatnim sredinama kada ne dolazi do stvaranja zaštitnog pasivnog filma potrebna je primena odgovarajućih inhibitora korozije bakra. Zato se javila potreba za iznalaženjem jedinjenja koja će imati ulogu u prevenciji korozije bakra u određenim sredinama. Ispitivana su neorganska jedinjenja kao inhibitori korozije bakra [Muñoz i dr., 2004; El- Kot i Al-Suhybani, 1987], ali najispitivanija jedinjenja kao inhibitori korozije bakra su svakako organska jedinjenja i njihovi derivati. Do sada je sprovedeno mnogo istraživanja u cilju iznalaženja inhibitora korozije bakra u određenim sredinama [Antonijević i dr., 2009a; Antonijević i dr., 2009b; Antonijević i dr., 2009c; Antonijević i dr., 2009c], a veliku pažnju istraživača privukao je problem vezan za mehanizam dejstva i formiranje filmova u određenim uslovima [Antonijević i dr., 2009d]. Na osnovu dosadašnjih istraživanja pokazalo se da prisustvo heteroatoma (azot, sumpor, fosfor) u molekulu organskog jedinjenja utiče na poboljšanje njihovih inhibitorskih osobina. Ovakvo ponašanje objašnjeno je prisustvom nepopunjene d orbitale u atomu bakra što omogućava stvaranje koordinativne veze sa atomima koji mogu da daju elektrone. Tokom dosadašnjih istraživanja dokazano je da azoli imaju snažan uticaj na prevenciju korozije bakra u različitim sredinama. Najčešće korišćeno organsko jedinjenje ispitivano kao inhibitor korozije bakra je benzotriazol (BTA) [Matos, i dr., 2001; Abdullah, i dr., 2006; Tremont, i dr., 2000]. Ovaj inhibitor korozije bakra se pokazao kao vrlo efikasan u zaštiti bakra od korozije. Ali pored ovog organskog jedinjenja korišćeni su i derivati BTA, koji su takođe pokazali dobre inhibicione osobine. Organska jedinjenja sadrže polarne grupe uključujući i azot, sumpor i kiseonik i heterociklična jedinjenja sa polarnim funkcionalnim grupama i konjugovanim dvostrukim vezama. Često su ispitivana i merkaptoidna jedinjenja koja sadrže S atome [Zhang, i dr., 2005, Zhang i dr., 2004, Mihit i dr., 2006], pošto se S atom jako adsorbuje za površinu bakara putem hemisorpcije. Polarne funkcionalne grupe se smatraju reakcionim centrom koji stabilizuje proces adsorpcije. Mnoga N-heterociklična jedinjenja sa polarnom grupom i/ili π -elektronima su efikasni inhibitori korozije u kiseloj sredini. Ova vrsta organskih molekula može biti adsorbovana na površini metala u kiseloj sredini jer je moguća veza između N-elektronskog para i/ili π -elektrona i, kao rezultat, smanjuje se korozija u kiseloj sredini [Moretti i Guidi,

2002]. Među ovim jedinjenjima su i imidazoli koji su pokazali dobre inhibicione karakteristike kao inhibitori korozije bakra u kiselim sredinama.

Iz ove grupe organskih jedinjenja biće ispitivani kao inhibitori korozije bakra u kiseloj sulfatnoj sredini 4(5)-metilimidazol i 2-merkpto-1-metilimidazol. Ova jedinjenja izabrana su za istraživanje kao potencijalni inhibitori korozije bakra zbog svoje molekulske strukture i hemijskog sastava.

Jedinjenja kojima će biti posvećena pažnja tokom ovih istraživanja su i purin i cistein. I purin i cistein sadrže heteroatome, koji imaju veliki afinitet prema bakru i omogućuju građenje zaštitnih filmova na površini bakra. Ova jedinjenja odabrana su takođe zbog parametara koji su navedeni, ali i zbog činjenice da su lako dostupna jedinjenja, biorazgradiva i netoksična pa ne predstavljaju pretnju po okolinu [Aksut i Bilgic, 1992; Badawey i dr., 2006; Badaway i dr., 2005; Scendo, 2007a; Scendo, 2007b, Scendo, 2008a; Scendo, 2008b].

Svrha ovog rada je ispitivanje mogućnosti primene pomenutih jedinjenja kao inhibitora korozije bakra u kiselom rastvoru natrijum-sulfata. Da bi se ukazalo na potrebu iznalaženja inhibitora korozije bakra u pomenutoj sredini treba nešto reći i o mehanizmu delovanja sulfatnih jona.

Elektrorastvaranje bakra u sulfatnoj sredini ispitivano je različitim elektrohemijskim metodama. Na osnovu literaturnih podataka može se zaključiti da na elektrodnoj površini postoje dve adsorbovane vrstena površini bakarne elektrode [Cordeiro i dr., 1993]. Predloženi mehanizam rastvaranja bakra može da se odvija kroz dva intermedijera, $\text{Cu(I)}_{\text{ads}}$ i $\text{Cu(II)}_{\text{ads}}$ [Matosi dr., 2004].



Na osnovu ovog mehanizma u blizini korozionog potencijala samo $\text{Cu(I)}_{\text{ads}}$ je prisutan. Na pozitivnijm vrednostima potencijala drugi mehanizam rastvaranja postaje bitan

i $\text{Cu(II)}_{\text{ads}}$ postaje dominantna vrsta na površini bakra. Na osnovu prethodnog razmatranja se smatra da se inhibicija korozije bakra u kiselim sulfatnim rastvorima, najverovatnije, odvija zahvaljujući $\text{Cu(I)}_{\text{ads}}$, jer je ovaj intermedijer odgovoran za formiranje filma $\text{Cu(I)}_{\text{inh}}$, na površini bakarne elektrode.

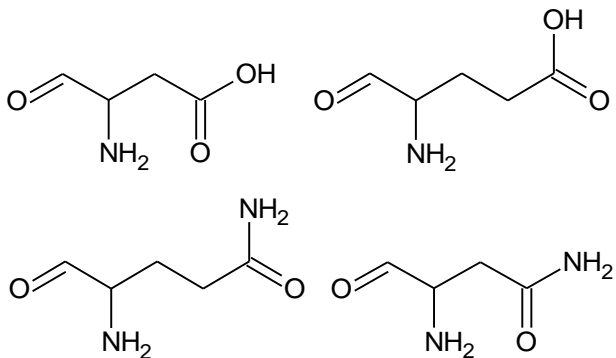
Slično ponašanje bakarne elektrode u kiselom sulfatnom rastvoru potvrdio je i Frignani sa saradnicima [1999]. Potvrđeno je da je reakcija oksidacije bakra gotovo kompletno blokirana do određene vrednosti potencijala, nakon čega dolazi do povećanja vrednosti gustine struje.

1.2. Amino kiseline kao inhibitori korozije bakra

Na nesreću, mnogi inhibitori koji se često koriste su veoma toksični i opasni po zdravlje, kao na primer aromatična heterociklična jedinjenja. Zato je poželjno zameniti ih inhibitorima koji ne štete okolini. Amino kiseline su netoksične, biorazgradive, relativno jeftine i potpuno rastvorljive u vodenoj sredini. Broj objavljenih radova koji se bave ispitivanjem inhibicije korozije metala uz pomoć amino kiselina raste. Inhibicija korozije bakra amino kiselinama u kiseloj sredini, takođe, zavređuje pažnju. Amino kiseline imaju dve funkcionalne grupe, karboksilnu i amino grupu, vezane za isti ugljenikov atom. Ovo je značajno za njihovu molekularnu modifikaciju i strukturni sastav [Zhang i dr., 2008a].

Zhang, D-Q. [Zhang i dr., 2008b] je ispitivao aspartansku (Asp) i glutaminsku kiselinu (Glu) i asparagin (Asn) i glutamin (Gln), prikazane na slici 1, kao inhibitore korozije bakra u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ hlorovodoničnoj kiselini uz pomoć potenciometrijske polarizacije. Takođe je ispitan i sinergetski efekat I^- jona na efikasnost inhibicije. Aspartanska i glutaminska kiselina su zanimljive za ispitivanje zbog činjenice da imaju dve karboksilne grupe u svojim molekulima. Sve amino kiseline pokazuju relativno isto ponašanje u odnosu na polarizaciju. Ovi inhibitori ne menjaju profil anodnih i katodnih krivih, što ukazuje da inhibitori samo blokiraju reakciona mesta na površini bakra bez uticaja na anodni i katodni mehanizam reakcije. Sa povećanjem koncentracije inhibitora korozije, nije opažen trend pomeranja vrednosti E_{korozije} što ukazuje na to da se ova jedinjenja ponašaju kao mešoviti inhibitori. Uopšte je prihvaćeno da prisustvo jona halogenih elemenata u kiseloj sredini sinergetski

povećava efikasnost inhibicije korozije metala nekih organskih jedinjenja. Joni halogenih elemenata mogu da poboljšaju adsorpciju organskih katjona formiranjem intermedijarnih mostova između pozitivno naelektrisane površine metala i pozitivno naelektrisanog organskog inhibitora. Sinergetski efekat je primećen između glutamina i KI. Primećeno je i da dodatak KI povećava značajno efikasnost zaštite. Efikasnost inhibicije korozije amino kiseline zavisi od hemijske strukture i povećava se sledećim redom Gln>Asn>Glu>Asp.



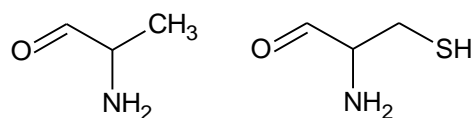
Slika 1. Struktura a) aspartanske kiseline, b) glutaminske kiseline, c) asparagina i d) glutamina

Uticaj tri amino kiseline (serin, treonin, glutaminska kiselina) na inhibiciju korozije bakra ispitivao je Zhang [2008a] elektrohemijском metodom u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvoru HCl. Ove amino kiseline imaju tri grupe u svojim molekulima. Ispitivanjem različitog uticaja ovih grupa na koroziju bakra može da dovede do kvantitativnog znanja o filmovima formiranim na površini adsorpcijom amino kiselina. Merenja su vršena posle 1h stajanja u rastvoru sa i bez amino kiselina. Ove amino kiseline smanjuju katodnu gustinu struje i pomeraju korozioni potencijal prema negativnijim vrednostima. Rezultati su potvrdili da inhibitori ne menjaju mehanizam korozije bakra u rastvoru HCl [Sherif i Park, 2005], već da do inhibicije dolazi uglavnom zbog njihove adsorpcije na površini metala.

Efikasnost DL-alanina i DL-cisteina (slika 2) kao inhibitora korozije bakra u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ aerisanoj HCl je ispitivana metodama gubitka mase i potenciometrijskim merenjima [Zhang i dr., 2005]. Dobijeni rezultati su upoređivani sa, već konvencionalnim inhibitorom korozije bakra, BTA. DL-cistein, koji sadrži merkapto grupu u svojoj molekularnoj strukturi,

se pokazao kao najefikasniji inhibitor među ispitivanim, a i alanin je pokazao bolju zaštitu od BTA, pokazala je metoda gubitka mase. Efikasnost inhibicije za cistein, alanin i BTA (pri koncentraciji ovih inhibitora od $1 \cdot 10^{-5}$ mol dm⁻³), bila je 58,7 %, 42,7 % i 36,2 %, respektivno. Potenciometrijske polarizacione krive otkrivaju da i DL-alanin i DL-cistein imaju ulogu anodnog inhibitora i pomeraju korozioni potencijal ka pozitivnijim vrednostima. Tri regiona koji se jasno uočavaju kod bakra u prisustvu cisteina su rastvaranje, prelazni deo i deo granične struje. Aktivni region jasno pokazuje Tafelov nagib od 60 mV. Veliki pad anodne gustine struje u poređenju sa rastvorom bez prisustva inhibitora je zapažen, što ukazuje da cistein interaguje sa površinom bakra i inhibira formiranje bakarnih kompleksa [Yan i dr., 2000]. Pošto je dobro poznato da S atom ima veliki afinitet prema bakru [Tremont i dr., 2000]. Adsorpcija merkaptogrupe na površini bakra pripisuje se 3d orbitali S atoma. 3d orbitala S atoma je udaljena od jezgra, pa elektroni u 3d orbitali lako mogu da se odvoje jer je sila kojom ih jezgro privlači mala [Zhang, i dr., 1998]. Takođe je potvrđeno da što se lakše otpuštaju elektroni inhibitora u nepopunjenu d orbitalu bakra bolja je efikasnost inhibicije [Wang i dr., 1999]. Ismail, [2007] je došao do rezultata da maksimum efikasnosti inhibicije cisteina može da dostigne oko 84 %, a u prisustvu Cu²⁺ jona efikasnost raste do 90 % za bakar u neutralnim i kiselim hloridnim rastvorima. Slične vrednosti efikasnosti inhibicije su pronađene i u neutralnim i alkalnim sredinama [Radovanović i dr., 2012, Petrović dr., 2012]. Korišćena je metoda potenciometrijske polarizacije za proučavanje efekta cisteina na inhibiciju korozije bakra. Ova metoda je pokazala da prisustvo cisteina u kiseljoj i neutralnoj sredini ima uglavnom uticaj na katodni proces i smanjuje struju korozije u velikoj meri i pomera korozioni potencijal ka negativnijim vrednostima. Takođe, ispitivanja su pokazala da adsorpcija cisteina na površini bakra u neutralnim i kiselim rastvorima, se odvija prema Lengmirovoj adsorpcionoj izotermi. Slobodna energija adsorpcije cisteina na bakru (~ -25 kJmol⁻¹) pokazuje da je u pitanju fizička adsorpcija inhibitora na površini metala. Efekat cisteina na inhibiciju korozije bakra ispitivao je i Matos sa saradnicima [2004] tj. uticaj cisteina (cys) na anodno rastvaranje bakra u kiseljoj sredini (0-5 pH) u prisustvu sumporne kiseline na sobnoj temperaturi, koristeći elektrohemijske metode. Anodne polarizacione krive su pokazale dve različite oblasti: u oblasti nižeg potencijala potvrđeno je dejstvo cisteina kao inhibitora pri anodnom rastvaranju, a u oblastima višeg potencijala ova

amino kiselina ne utiče na anodno rastvaranje bakra. Opaženo je ograničenje struje pri koncentracijama cisteina većim od $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, koje je pripisano formiranju filma na površini bakra. Takođe, dobijeni podaci ukazuju da transport mase kroz ovaj film kontroliše brzinu oksidacije bakra u ovoj sredini. Prema mehanizmu elektrorastvorljivosti bakra predložene za sulfatnu sredinu, u odsustvu cys, vrsta koja je prisutna na površini bakra pri niskim anodnim polarizacionim potencijalima je intermedijer $\text{Cu(I)}_{\text{ads}}$. Ovo pokazuje da film formiran pri većim koncentracijama cys ($1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ i $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) je Cu(I)-cys kompleks. Pokazalo se i da uticaj cisteina na većim potencijalima, gde dolazi do formiranja $\text{Cu(II)}_{\text{ads}}$, kao glavne vrste, nije značajan.



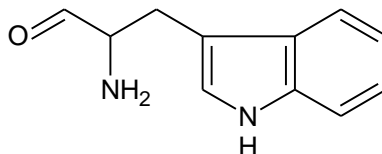
Slika 2. Struktura alanina i cisteina

Inhibicioni efekat pet amino kiselina na inhibiciju korozije bakra u 1 mol dm^{-3} nitritnom rastvoru ispitivao je Barouni [2008]. Ispitivane kiseline su Valin (Val), Glicin (Gyl), Agrinin (Arg), Lizin (Lyz) i Cistein (Cys). Uticaj inhibitora pri koncentraciji od $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ na koroziju bakra u pomenutom rastvoru proučavan je metodom gubitka mase i polarizacionim merenjima. Rezultati dobijeni ovim metodama pokazuju da se Val i Gyl ponašaju kao aktivatori korozionog procesa, dok su ostale tri amino kiseline pokazale inhibitorska svojstva. Najbolja inhibitorska svojstva pokazao je cistein (tabela 1). Ovakvo ponašanje objašnjeno je prisustvom $-\text{SH}$ grupe u molekularnoj strukturi cisteina, jer ova grupa je donor elektrona i može biti centar adsorpcije pored atoma azota [Hammouti i dr., 1995]. Sve amino kiseline imaju katalitički efekat u anodnom delu. U kiseljoj sredini, NH_2 grupa amino kiselina je u protonisanoj formi NH_3^+ .

Tabela 1. Vrednsoti efikasnosti inhibicije korozije bakra u 1 mol dm^{-3} nitritnom rastvoru u prisustvu amino kiselina

| Rastvor | EI % (potencimetrija) | EI % (gubitak mase) |
|----------------|-----------------------|---------------------|
| bez inhibitora | - | - |
| Val | -20 | -15 |
| Gly | -01 | -4 |
| Arg | 46 | 38 |
| Lys | 56 | 54 |
| Cys | 58 | 61 |

Moretti G. i Guidi F. [2002] ispitivali su inhibiciju korozije bakra u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ aerisanoj sumpornoj kiselini koristeći triptofan (Trp) (slika 3) kao inhibitor. Triptofan je netoksična relativno jeftina amino kiselina. Ispitivanja su vršena na temperaturi od $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ do $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Efektivnost ovog inhibitora je procenjena na osnovu potencimetrijskih, spektrofotometrijskih i gravimetrijskih testova.



Slika 3. Struktura triptofana

Rezultati ispitivanja otkrivaju da je triptofan pokazao dobre osobine kao inhibitor korozije bakra u testovima sa većim koncentracijama i sa kraćim vremenom stajanja. Maksimum inhibicije koji je postignut je 93 % pri koncentraciji Trp od $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, na temperaturi od $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sa vremenom stajanja od 1 h. Primećeno je i da se sa povećanjem koncentracije inhibitora smanjuje brzina korozije na svim temperaturama i da se E_{kor} pomera više ka katodnim vrednostima u prisustvu triptofana. Pomeranje E_{kor} sa povećanjem temperature se možda odvija zbog činjenice da inhibitor ima jači uticaj na redukciju kiseonika nego na rastvaranje bakra.

Uticao na inhibiciju korozije bakra u prisustvu amino kiselina ispitivao je Gomma i Wahdan [1994], pri promeni temperature od 25 do 55 °C. Ispitivanje je vršeno u 1 mol dm⁻³ rastvoru HCl. Ispitivane kiseline bile su α -alanin, aspartanska kiselina, L-glutamin, L-lizin. Različite koncentracije amino kiselina (1·10⁻³, 1·10⁻⁴, 1·10⁻⁵ mol dm⁻³) u 1 mol dm⁻³ HCl pomeraju korozioni potencijal uglavnom u anodnom smeru na nižim vrednostima gustine struje, a primećena je i linearnost jednog dela katodne Tafelove prave. Pomeranje elektrodnog potencijala i linearni deo Tafelovog nagiba objašnjeni su reakcijom stvaranja vodonika. Na osnovu prelaznog koeficijenta α , koji je izračunat iz Tafelovog nagiba, može se reći da adsorpcija amino kiselina u dvostrukom sloju ne menja mehanizam reakcije nastanka vodonika. Korozioni potencijal bakarne elektrode u rastvoru HCl bez prisustva amino kiselina pomerao se ka negativnijim vrednostima kako je rasla temperatura od 25 do 55 °C. Sa povećanjem koncentracije amino kiselina (α -alanin, aspartanska kiselina i L-lizin) korozioni potencijal se pomera ka manje negativnim vrednostima. Efikasnost zaštite raste na svim ispitivanim temperaturama sa porastom koncentracije amino kiselina, osim za L-lizin, koja ubrzava brzinu korozije pri koncentracijama većim od 1·10⁻⁵ mol dm⁻³. Najveća efikasnost zaštite amino kiselina postignuta je na 25 °C. Nađeno je i da stepen pokrivenosti θ raste sa porastom koncentracije amino kiselina, osim u slučaju L-lizina, ali opada sa porastom temperature od 25 do 55 °C. Brzina korozije bakra u rastvoru HCl se povećava sa porastom temperature i prati Arenijusovu jednačinu.

1.3. Jedinjenja iz grupe azola kao inhibitori korozije bakra

Svi azoli sadrže azotove i/ili sumporove atome koji mogu da koordiniraju sa bakrom preko usamljenog para elektrona i formiraju kompleks. Opšte je prihvaćeno da su ovi kompleksi polimeri i da formiraju zaštitni film na površini bakra koji se ponaša kao prepreka formiranju oksidnog filma. Takođe, inhibitorsko dejstvo azola može biti zbog fizičke ili hemijske adsorpcije na površini bakra [Subramanian i Lakshaminarayanan, 2002]. Ispitivanja su vršena i u kiseloj i u baznoj sredini.

Benzotriazol čija je formula C₆H₅N₃ (slika 4) je najčešće proučavan inhibitor korozije bakra i bakarnih legura. Benzotriazol (BTA) je jedan od najefektivnijih inhibitora korozije

bakra i njegovih legura iz grupe azola. Kako je pokazano u literaturi, u prisustvu BTA površina bakra se prevlači filmom, koji inhibira proces elektrorastvaranja. Ovaj film je polimeran [Cu(I)BTA] kompleks [Matos i dr., 2001]. Inhibicioni efekat BTA u pasivnom delu je pripisan formaciji pomenutog Cu(I)BTA kompleksa preko adsorpcionog mehanizma:

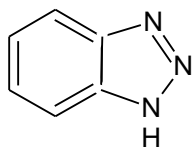


Gde se $\text{Cu:BTA}_{(ads)}$ odnosi na BTA adsorbovan na površini bakra. Pri oksidacionim uslovima, ove adsorbovane vrste mogu biti oksidovane tako da daju zaštitni kompleks tj.



Povećanje koncentracije BTA pomera ove reakcije prema formiranju veće količine kompleksa Cu(I)BTA [Abdullah i dr., 2006]. Chen [1998] je, takođe, našao da rast filma zavisi od koncentracije BTA.

CuBTA kompleks formira na površini hemisorbovan sloj pri manjoj pokrivenosti, dok pri većoj debljini filma to je višeslojna polimerizovana struktura [Brusic i dr., 1991].



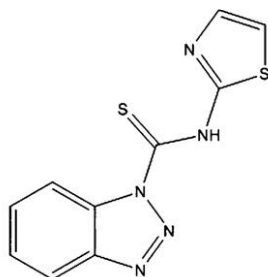
Slika 4. Struktura benzotriazola (BTA)

Metikoš-Huković [2000] ispitivao je koroziju bakra u 1 mol dm^{-3} natrijumacetatu pri različitim pH vrednostima rastvora u prisustvu BTA (koncentracija je bila od $0,01$ do 5 mol dm^{-3}) i čistom rastvoru. Ispitivanje je vršeno pri pH vrednostima od 4 do 10. Adsorpcija BTA na površini elektrode prati Flory-Huggins-ovu adsorpcionu izotermu. Dodatak BTA smanjuje anodnu gustinu struje i menja film na površini bakra. U slabo alkalnoj sredini, preuređenje filma je bilo gotovo trenutno, zbog gotovo kompletne disocijacije BTA, što je dovelo do pomeranja katodnog pika prema negativnijim potencijalima. U neutralnoj i slabo kiselj sredini, preuređenje filma je zavisilo od vremena. Takođe, istraživanja su pokazala veliku efikasnost inhibicije BTA čak i pri niskim koncentracijama.

Adsorpciju i efikasnost inhibicije benzotriazola na Cu (100) elektrodama (monokristal) u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvoru HCl ispitivao je Vogt [1998]. Pokazano je da u rastvoru HCl direktna

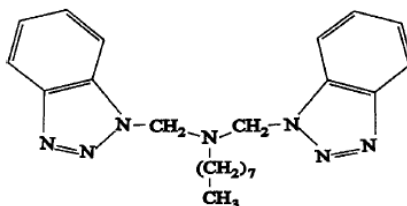
konverzija hemisorbovanog BTA sloja u polimerizovani Cu(I)BTA kompleks nije moguća zbog formiranja Cl^- sloja. Na formiranom Cl^- sloju na površini bakra rastvaranje može da se nastavi kao i u rastvoru HCl bez prisustva BTA. Ovi podaci sugerišu da u početku procesa rastvaranja BTA ili Cu(I)BTA nije prisutan na površini i da se rastvaranje odvija po istom mehanizmu, tj. formiranjem CuCl_2^- iz CuCl_{ads} . Proces rastvaranja se postepeno inhibira formiranjem Cu(I)BTA filma. Tromans i San [1991] predlažu da u 1 mol dm^{-3} ili $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl rastvoru koji sadrži 1 gL^{-1} BTA formiranje Cu(I)BTA filma prati sledeći redosled reakcija: najpre se BTA hemisorbuje na Cu površinu bez prisustva oksida, zatim, Cu(I)BTA u difuzionom sloju, koji je rezultat reakcije CuCl_2^- i BTA, i prvobitno hemisorbovan BTA formira polimerizovani sloj koji sprečava rastvaranje sloja koji je prethodno formiran. Sličan mehanizam je predložio i Modestov sa saradnicima [1994].

Efikasnost inhibicije derivata BTA, N-(2-tiazolil)-1H-benzotriazol-1-karbotioamida (TBC) kao netoksičnog inhibitora korozije bakra u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl ispitivan je uz pomoć metode gubitka mase i elektrohemijskim metodama [Khaled, 2009]. Elektrohemijska merenja su pokazala da je ovaj inhibitor mešovito tipa i da je mehanizam inhibicije zasnovan na adsorpciji na površini bakra koja je potpomognuta H-vezom. Potvrđeno je i da se TBC adsorbuje na površini bakra čvrsto preko tiazolil i karbotioamidne grupe (slika 5). Fizička adsorpcija TBC može se javiti kroz reakcije sa intermedijerima CuCl_{ads} , CuO, CuO_2 . Adsorpcija u ovom slučaju je potpomognuta vodoničnom vezom TBC i intermedijera. Hemisorpcija TBC preko atoma sumpora na površini bakra je pripisana 3d orbitali S atoma. Ovi elektroni mogu lako biti otpušteni jer je sila privlačenja mala, zbog udaljenosti od jezgra. 3d orbitala S atoma može da učestvuje u formiranju π konjugovanog sistema [Zhang i dr., 2004]. Drugim rečima atom sumpora u TBC je reaktivniji za elektrofilni napad od atoma azota i u TBC i u BTA. Ovi rezultati upućuju da S atom TBC-a je hemijski reaktivniji sa površinom bakra od atoma azota [Geerlings i dr., 2002]. Dakle, TBC bolje interaguje sa bakrom i zato ima veću efikasnost inhibicije korozije bakra u kiselom hloridnom rastvoru u odnosu na BTA [Khaled, 2009].



Slika 5. Struktura N-(2-tiazolil)-1H-benzotriazol-1-karbotioamida (TBC)

Metikoš-Huković i dr. su [1999] ispitivali površinsku strukturu i inhibitora svojstva benzotriazola i derivata dibenzotriazol-1-il-metiloktilamina (DBTO) (slika 6), na površini bakra u 1 mol dm⁻³ natrijum-acetatu čija je pH vrednost bila 5,8, elektrohemijским metodama.



Slika 6. Molekulska struktura dibenzotriazol-1-il-metiloktilamin(DBTO)

Rezultati ispitivanja su pokazali da efikasnost inhibicije DBTO je veoma velika i iznosi približno 99 %, pri koncentraciji inhibitora iznad 1 mmol dm⁻³. Takođe, nakon dužeg stajanja efikasnost inhibicije DBTO značajno raste (preko 90 %) čak i pri nižim koncentracijama inhibitora. Step en pokrivenost θ na koncentracijama DBTO manjim od 1 mmol dm⁻³ i pri stajanju elektrode prati Frumkin-ovu adsorpcionu izotermu. Ovaj tim je na osnovu dobijenih podataka došao do zaključka da se DBTO molekuli transformišu i formiraju fišeslojni omotač na površini bakra sličan onom koji formiraju BTA molekuli.

Nađeno je da efikasnost BTA može biti poboljšana uvođenjem odgovarajućih supstituenata, dobri rezultati su takođe dobijeni kada je vodonikov atom na poziciji 5 aromatičnog prstena supstituisan metil grupom [Frignani i dr., 1999] ili kratkim alkil lancem [Tommesani i dr., 1997].

Jedan od derivata BTA tj. karboksibenzotriazol (CBT), koji obično predstavlja smešu 4- i 5- supstituisanih izomera, korišćen je kao inhibitor korozije bakra [Otieno-Alego i dr., 1999]. Ispitivanja su vršena u aerisanom 0,1 mol dm⁻³ Na₂SO₄ rastvoru (pH 0 i 4) i u vodenim sulfidnim rastvorima. Dobijeni podaci pokazali su da efikasnost inhibicije svakog izomera zavisi od pH, koncentracije i vremena. Na nižim pH vrednostima 5-izomer je dosta bolji inhibitor, što je pokazano i na višoj pH gde je pokazano da 4-CBT ubrzava koroziju. Efikasnost inhibicije 5-CBT značajno raste sa vremenom izloženosti, što je pripisano povećanju debljine oksidnog sloja.

Uticaj benzotriazola (BTA), 2-merkpto benzoksazola (MBO) i 2-merkpto benzimidazola (MBI) u 0,5 mol dm⁻³ HCl ispitivan je merenjem gubitka mase kao i elektrohemijskim merenjima [Zhang i dr., 2004]. Ispitivanja su pokazala da se od ispitivanih inhibitora najbolje pokazao MBI (tabela 2), a da se sva tri jedinjenja ponašaju kao anodni inhibitori.

Tabela 2. Vrednost efikasnosti inhibicije korozije bakra u rastvoru HCl u prisustvu inhibitora iz grupe azola

| Inhibitor (m moldm ⁻³) | Gubitak mase (g) | EI (%) |
|------------------------------------|------------------|--------|
| Rastvor bez inhibiora | 1,415 | - |
| 1m moldm ⁻³ BTA | 1,044 | 26,2 |
| 1 m moldm ⁻³ MBO | 0,833 | 35,0 |
| 1 m moldm ⁻³ BI | 0,119 | 91,6 |

Jedinjenja koja sadrže merkpto grupu MBI i MBO pokazala su veću efikasnost inhibicije od BTA.

Vršeno je ispitivanje BTA i njegovih derivata 5-hloro i 5-metil benzotriazola kao inhibitora korozije bakra u 0,1 mol dm⁻³ hlorovodoničnoj kiselini [Arancibia i dr., 2006]. Ispitivanja su vršena u prisustvu različitih koncentracija inhibitora. I pokazalo se, da sa povećanjem koncentracije inhibitora značajno raste efikasnost inhibicije. Benzotriazol i 5-metil-benzotriazol su prema dobijenim podacima katodni inhibitori za koncentracije veće od

$1 \cdot 10^{-4}$ mol dm⁻³. Dok je 5-hloro-benzotriazol mešoviti inhibitor do koncentracije $1 \cdot 10^{-3}$ mol dm⁻³, a pri većim koncentracijama ponaša se kao anodni inhibitor. Inhibitori su fizički adsorbovani na površini bakra prema Lengmirovoj izotermi. Promena u inhibicionom mehanizmu opažena kod 5-hloro-benzotriazola na koncentracijama većim od $1 \cdot 10^{-3}$ mol dm⁻³ povezana je sa elektronskim karakteristikama hlora, koji povećava kiselost benzotriazola omogućujući formiranje CuBTA.

Koroziju bakra u aerisanoj 0,5 mol dm⁻³ hlorovodoničnoj kiselini i inhibiciju korozije bakra uz pomoć 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiol (ATT) elektrohemijским metodama i merenjem gubitka mase ispitivao je Sherif [2007a]. Elektrohemijska merenja pokazala su, da nakon različitog vremena izloženosti bakarne elektrode u testiranom elektrolitu od 0, 24 i 48 h, prisustvo i povećanje koncentracije ATT značajno smanjuje katodnu i anodnu korozionu struju i brzinu korozije, takođe i stepen pokrivenosti (θ) i efikasnost inhibicije (IE%) u velikoj meri rastu. Opadanje vrednosti pomenutih veličina tj. povećanje efikasnosti i stepena pokrivenosti može se pripisati smanjenju napada hloridnih jona na površinu bakra sa povećanjem sadržaja ATT zahvaljujući adsorpciji, a zatim i polimerizaciji ATT molekula. Vrednosti stepena pokrivenosti i efikasnosti inhibicije mogu se videti u tabeli 3. Merenjem gubitka mase došlo se do zaključka da se sa porastom koncentracije ATT značajno smanjuje gubitak mase.

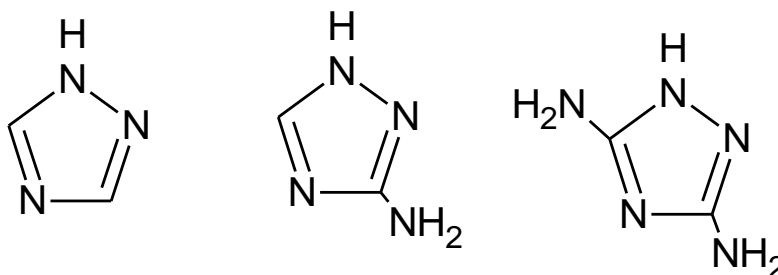
Tabela 3. Vrednosti efikasnosti inhibicije korozije bakra i stepena pokrivenosti bakarne elektrode u prisustvu ATT u rasvoru HCl

| c (mol dm ⁻³) | Vreme izloženosti (h) | θ (stepen pokrivenosti) | IE (%) efikasnost inhibicije |
|--|-----------------------------|------------------------------------|---------------------------------|
| 0,5 (mol dm ⁻³) HCl bez ATT | 0 | - | - |
| 0,5 (mol dm ⁻³) ATT dodato | 0 | 0,67 | 66,7 |
| 1,0 (mol dm ⁻³) ATT dodato | 0 | 0,80 | 80 |
| 5,0 (mol dm ⁻³) | 0 | 0,85 | 84,8 |

| | | | |
|---|----|------|------|
| ATT dodato | | | |
| 0,5 (m moldm ⁻³) HCl bez ATT | 24 | - | - |
| 0,5 (m moldm ⁻³) ATT dodato | 24 | 0,55 | 55 |
| 1,0m (m moldm ⁻³) ATT dodato | 24 | 0,69 | 68,8 |
| 5,0 (m moldm ⁻³) ATT dodato | 24 | 0,79 | 48,8 |
| 0,5 (m moldm ⁻³) HCl bez ATT | 48 | - | - |
| 0,5 (m moldm ⁻³) ATT dodato | 48 | 0,54 | 54,4 |
| 1,0 (m moldm ⁻³) ATT dodato | 48 | 0,61 | 61,4 |
| 5,0 (m moldm ⁻³) ATT dodato | 48 | 0,75 | 75,4 |

5-(fenil)-4H-1,2,4,-triazol-3-tiol (PTAT) je ispitivan kao inhibitor korozije bakra u 3,5 % rastvoru NaCl [Sherif i dr., 2007b]. Dobijeni podaci ukazuju da PTAT smanjuje katodnu i anodnu struju, brzinu korozije, što se naročito opaža kada se merenja izvode posle 100 h stajanja bakarne elektrode u ispitivanom rastvoru. Značajno smanjenje gustine struje u prisustvu PTAT molekula uslovljeno je jakom adsorpcijom inhibitora na površini bakra. Na osnovu merenja gubitka mase pokazano je da je efikasnost PTAT pri koncentraciji od 1500 ppm oko 90 %. Na osnovu sprovedenih ispitivanja pokazano je da je PTAT dobar mešoviti inhibitor korozije bakra u 3,5 % rastvoru NaCl.

Issami i njegovi saradnici [2007] ispitivali su uticaj smeše triazola pri koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2}$ mol dm⁻³, na vrednosti inhibicije korozije bakra u 0,5 mol dm⁻³ HCl pri različitim temperaturama. Tri triazola su izabrana kao najbolji inhibitori među testiranim TA (1,2,4-triazol), ATA (3-amino-1,2,4-triazol), DTA (3,5-diamino-1,2,4-triazol), što su pokazala gravimetrijska i elektrohemijaska merenja (slika 7).



Slika 7. Struktura a) 1,2,4-triazola, b) 3-amino-1,2,4-triazola i c) 3,5-diamino-1,2,4-triazola

Efikasnost triazola je sledeća $TA < ATA < DTA$, tj. DTA i ATA su efikasni inhibitori. Vrednosti EI dobijene trima metodama: E_I (sračunata preko vrednosti gustine struje), E_R (sračunata preko polarizacionog otpora) i E_w (sračunata uz pomoć metode gubitka mase) pokazale su da su vrednosti dobijene različitim metoda približno jednake (vrednosti su prikazane u tabeli 4). Pokazano je da ATA i DTA adsorbovani na površini bakarne elektrode prate Lengmirovu izotermu.

Tabela 4. Vrednosti efikasnosti inhibicije korozije bakra u prisustvu TA, ATA i DTA

| Inhibitor | E_w % | E_I % | E_R % |
|-----------|---------|---------|---------|
| TA | 14 | 24 | 9 |
| ATA | 80 | 89 | 91 |
| DTA | 85 | 98 | 98 |

Ispitivanja su vršena i sa 1-fenil-5-merkpto-1,2,3,4-tetrazolom (PMT) u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ HNO_3 kao inhibitorom korozije bakra, a dobijeni rezultati su upoređivani sa drugim organskim jedinjenjima iz ove grupe jedinjenja kao što su 1,2,3,4-tetrazol (TTZ), 5-amino-1,2,3,4-tetrazol (AT) i 1-fenil-1,2,3,4-tetrazol (PT) [Mihit i dr., 2006]. Ispitivanja su vršena na različitim temperaturama, a korišćene su elektrohemijske i gravimetrijske metode. Koncentracija korišćenih inhibitora je bila $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Nađeno je da brzina korozije zavisi od prirode supstituenata. Takođe, ispitivanja su pokazala da brzina korozije zavisi od koncentracije inhibitora. Dodatak ispitivanih inhibitora smanjuje gustine struje i u katodnom i anodnom delu, što ukazuje da su testirana jedinjenja mešoviti inhibitori. Dodatak TTZ i PMT u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ vodi ka smanjenju gustine struje korozije, naročito

u slučaju kada je korišćen PMT. Efikasnost inhibicije korišćenih organskih jedinjenja prati sledeći redosled TTZ<AT<PT<PMT (tabela 5). Ovakvo ponašanje može biti objašnjeno postojanjem elektronskih donorskih grupa (N, S, aromatičnog prstena) u molekularnoj strukturi. Prisustvo tri elektronska para atoma sumpora i azota i π elektrona na aromatičnom jezgru dovodi do bolje adsorpcije PMT. Adsorpcija PMT na površini bakra prati Lengmirovu izotermu, što ukazuje da dolazi do hemisorpcija PMT molekula [Ali et al. 2005]. Dokazano je i da sa porastom temperature od 25 do 50 °C, efikasnost inhibitora opada, a EI zavisi i od vremena izlaganja.

Tabela 5. Efikasnost inhibicije korozije bakra pri koncentraciji tetrazola od $1 \cdot 10^{-3}$ mol dm⁻³

| Rastvor | Brzina korozije ($\mu\text{g h}^{-1} \text{cm}^{-2}$) | metoda | |
|----------------|--|--|--------------|
| | | Gubitak mase (sa stajanjem u HNO ₃ od 72 h) | Polarizacija |
| | | EI (%) | EI (%) |
| Bez inhibitora | 3,65 | - | - |
| TTZ | 2,50 | 31,5 | 29,8 |
| AT | 1,51 | 56,4 | 59,6 |
| PT | 0,20 | 94,5 | 93,7 |
| PMT | 0,09 | 97,5 | 95,4 |

5-(3-Aminofenil)-tetrazol (APT) je ispitivan kao inhibitor korozije bakra u kiselom 0,5 mol dm⁻³ rastvoru HCl elektrohemijским metodama i merenjem gubitka mase [Issami i dr., 2007]. Merenjem gubitka mase pokazano je da brzina korozije opada, a inhibicija korozije se povećava u prisustvu APT-a i sa porastom koncentracije inhibitora, čak i posle stajanja uzoraka bakra u rastvoru 72 h. Maksimalni inhibicioni efekat dobijen je metodom gubitka mase i pri koncentraciji od 1,0 m mol dm⁻³ APT iznosi oko 72 %, a pri koncentracijama od 3,0 i 5,0 mol dm⁻³ APT efikasnost raste na ~81 % i ~90 %, respektivno.

Efikasnost inhibitora 5-merkapto-1-fenil-tetrazola (PMT) u rastvoru 1 mmol dm⁻³ H₂SO₄ ispitivao je Szócs [2005]. Molekuli ovog jedinjenja se verovatno adsorbuju preko S atoma ili koordinacijom sa azotom iz prstena tetrazola [Vastag, 2001]. U kiseloj sredini

najverovatnije dolazi do protonacije molekula PMT. Gravimetrijska ispitivanja su pokazala da sa dodatkom inhibitora smanjenje mase prestaje, što znači da se formirao zaštitni film na površini bakra. Efikasnost inhibitora je bila 99 %. Ovi rezultati su slični rezultatima dobijenim u $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ (pH 3) [Szócs i dr., 1999].

Ispitivanje koje je sproveo Ye, [1998] je pokazalo da 1-fenil-5-merkaptotetrazol (PMT) formira film na površini bakra koji je mnogo efikasniji u inhibiciji korozije bakra u odnosu na zaštitu koju pružaju: tetrazol, benzotriazol, hidroksibenzotriazol, 2-merkaptobenzotriazol, 2-merkaptobenzoimidazol, 2-aminopirimidin, imidazol i hromati. Nađeno je da je film na površini inertan, nerastvorljiv i trajan polimerni kompleks Cu(I). Ovi filmovi verovatno nastaju preko Cu_2O sloja reakcijom PMT sa Cu(I) jonima. Bakarna površina tretirana može se reći da ima sledeću strukturu PMT/ Cu_2O /Cu. Svaki PMT molekul vezuje dva ili više Cu(I) jona preko veze sa N i S.

Inhibicione sposobnosti nekih derivata tetrazola na koroziju bakra u hloridnom rastvoru je ispitivao Zucchi [1996]. Ispitivanja su vršena u $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ ratvoru sa sledećim derivatima tetrazola, čija je koncentracija $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$: tetrazol (T), 5-merkaptio-1-metil-tetrazol (5Mc-1-Me-T), 5-merkaptio(Na so)-1-metil-tetrazol (5NaMc-1Me-T), 5-merkaptio-1-acetatna kiselina(Na so)-tetrazol (5Mc-1Ac-T), 5-merkaptio-1-fenil-tetrazol (PMT), 5-fenil-tetrazol (5-Ph-T) i 5-amino-tetrazol (5NH₂-T). Ispitivanja su vršena u opsegu pH vrednosti 4-8 i na temperaturama 40 i 80 °C. Svi inhibitori, osim 5Mc-1Ac-T koji ubrzava koroziju, pokazali su efikasnost inhibicije od 50 do 99 %. I u svakom od ispitivanih slučajeva efikasnost inhibicije raste sa porastom pH.

1,2,3-benzotriazol i neki od njegovih 5-alkil derivata (metil, butil, heksil, oktil, dodecil) su ispitivani kao inhibitori korozije bakra, kao i uticaj dužine alifatičnog lanca na inhibiciju korozije u kiselom sulfatnom rastvoru i rastvoru soli, čija je pH vrednost 2,5 [Frignani i dr., 1999]. Merenja su vršena nakon 3 h stajanja u kiselom $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvoru Na_2SO_4 koji sadrži BTA derivate. Proces korozije bakra podleže inhibiciji ako je koncentracija inhibitora veća od $1 \mu\text{mol dm}^{-3}$. Na višim koncentracijama ($>10 \mu\text{mol dm}^{-3}$ za C6-BTA i C4-BTA; $>100 \mu\text{mol dm}^{-3}$ za C1-BTA i BTA), primećena je inhibicija u anodnom delu, te se može pretpostaviti da je cela površina pokrivena zaštitnim filmom. Veoma agresivni anjoni kao što su hloridi, kako su rezultati pokazali, primetno umanjuju uticaj manje efikasnih molekula

(BTA, C1-BTA), ali ne i uticaj najefikasnijih (C4-BTA, C6-BTA), što se i vidi iz podataka prikazanih u tabeli 6.

Tabela 6. Vrednosti efikasnosti inhibicije korozije bakra u zavisnosti od koncentracije i vrste inhibitora

| Koncentracija (mol dm ⁻³) | Inhibitor, efikasnost inhibicije (%) | | | | |
|--|--------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| | BTA | C1-BTA | C4-BTA | C6-BTA | C8-BTA |
| 5·10 ⁻⁶ | - | 76,6 | 86,7 | 90 | - |
| 1·10 ⁻⁵ | 83,3 | 83,3 | 97,3 | 99,3 | 99* |
| 1·10 ⁻⁴ | 92 | 93,3 | 99,5 | 99,8 | |
| 1·10 ⁻³ | 98 | 98,7 | 99,8 | - | |
| 1·10 ⁻² | 99 | 99,7 | - | - | |

* zasićen rastvor

Uticaj derivata 1,2,4-triazola, 3-amino-1,2,4-triazola (ATA), 3-amino-5-merkaptio-1,2,4-triazol (AMT) i 3-amino-5-metiltio-1,2,4-triazola (AMTT) i površinski aktivnih supstanci cetil-trimetil-amonijum-bromida (CTAB) i natrijum dodecil sulfata (SDS) na kontrolu korozije bakra u kiseloj sredini (pH 2) je ispitivan. Korišćene su gravimetrijske i elektrohemijske metode. Efekat kombiovanog efekta triazola i površinski aktivnih supstanci je, takođe, ispitivan. Rezultati pokazuju da najbolji efekat inhibicije pokazuje AMTT (tabela 7), a bolji efekat daje anjonska površinski aktivna supstanca SDS u odnosu na katjonsku tj. CTAB. Rezultati dobijeni polarizacionim merenjima pokazuju da se svi ispitivani inhibitori ponašaju kao mešoviti inhibitori. A adsorpcija na površini bakra prati Lengmirovu adsorpcionu izotermu, što ukazuje da se molekuli inhibitora vezuju hemisorpcijom [Lalitha i dr., 2005].

Tabela 7. Vrednosti efikasnosti inhibicije korozije bakra u prisustvu inhibitora iz grupe azola: ATA; AMT, AMTT, CTAB i SDS

| Inhibitor | Koncentracija inhibitora | Metoda | |
|-----------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | EI (%) (gubitak mase) | EI (%) (polarizacija) |
| ATA | 100 ppm | 62,50 | 63,08 |
| ATA+CTAB | 100+10 ppm | 89,71 | 90,00 |
| ATA+SDS | 100+2500 ppm | 92,36 | 93,08 |
| AMT | 100 ppm | 78,40 | 79,23 |
| AMT+CTAB | 100+10 ppm | 91,17 | 92,31 |
| AMT+SDS | 100+2500 ppm | 92,48 | 94,31 |
| AMTT | 100 ppm | 78,40 | 79,23 |
| AMTT+CTAB | 100+10 ppm | 91,50 | 94,62 |
| AMTT+SDS | 100+2500 ppm | 93,32 | 96,15 |
| CTAB | 10 ppm | 61,22 | 61,54 |
| SDS | 2500 ppm | 66,35 | 67,69 |

Uticaj 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiola na inhibiciju korozije bakra ispitivao je i Sherif sa saradnicima [2007a] u kiseloj sredini u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl rastvoru. Brzina korozije je bila merena kako u rastvoru bez prisustva inhibitora tako i uz prisustvo ATT u koncentracijama od $5 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$ i $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. U hloridnom rastvoru dolazi do linearnog povećanja gubitka mase sa vremenom zbog kontinualnog rastvaranja bakarnih jona. Dodavanjem $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ATT se u velikoj meri smanjuje gubitak mase bakra i ovaj efekat se povećava sa povećanjem koncentracije ATT. Ovakav uticaj objašnjen je adsorpcijom molekula ATT na površini bakra, što dovodi do smanjenja rastvaranja Cu. Odnosno, kako su polarizaciona merenja pokazala, prisustvo ATT molekula u rastvoru HCl smanjuje katodnu, korozionu i anodnu struju i brzinu korozije, ali zato dolazi do povećanja stepena pokrivenosti i efikasnosti inhibicije, ovaj efekat se značajno povećao sa stajanjem Cu-elektrode pre merenja (tabela 8).

Tabela 8. Vrednosti efikasnosti inhibicije korozije bakra u prisustvu ATT u rastvoru HCl

| Vreme | θ (gubitak mase) | Rastvor | | |
|-------|---------------------------------|--|--|--|
| | | $5 \cdot 10^{-4}$ (mol dm ⁻³) ATT+HCl | $1 \cdot 10^{-3}$ (mol dm ⁻³) ATT+HCl | $5 \cdot 10^{-3}$ (mol dm ⁻³) ATT+HCl |
| 6 h | θ | 0,57 | 0,62 | 0,65 |
| 12 h | θ | 0,57 | 0,62 | 0,65 |
| 18 h | θ | 0,57 | 0,63 | 0,66 |
| 24 h | θ | 0,58 | 0,64 | 0,67 |
| 30 h | θ | 0,59 | 0,65 | 0,68 |
| 36 h | θ | 0,60 | 0,66 | 0,68 |
| 42 h | θ | 0,60 | 0,66 | 0,70 |
| 48 h | θ | 0,60 | 0,67 | 0,71 |
| Vreme | θ (potenciometrijski) | Rastvor | | |
| | | $5 \cdot 10^{-4}$ (mol dm ⁻³) ATT+HCl | $1 \cdot 10^{-3}$ (mol dm ⁻³) ATT+HCl | $5 \cdot 10^{-3}$ (mol dm ⁻³) ATT+HCl |
| 0 h | θ | 0,60 | 0,87 | 0,94 |
| 24 h | θ | 0,44 | 0,59 | 0,69 |
| 48 h | θ | 0,42 | 0,51 | 0,61 |
| Vreme | EI (potenciometrijski) | Rastvor | | |
| | | $5 \cdot 10^{-4}$ (mol dm ⁻³) ATT+HCl | $1 \cdot 10^{-3}$ (mol dm ⁻³) ATT+HCl | $5 \cdot 10^{-3}$ (mol dm ⁻³) ATT+HCl |
| 0 h | EI | 60,0 | 87,1 | 93,8 |
| 24 h | EI | 43,8 | 58,8 | 68,8 |
| 48 h | EI | 42,1 | 50,9 | 61,4 |

Derivate tiazola, 5-benziliden-2,4-dioksotetrahydro-1,3-tiazol (BDT); 5-(4'-izopropilbenziliden)-2,4-dioksotetrahydro-1,3-tiazol (IPBDT); 5-(3'-teniliden)-2,4-dioksotetrahydro-1,3-tiazol (TDT) i 5-(3',4'-dimetoksibenziliden)-2,4-dioksotetrahydro-1,3-tiazol (MBDT) ispitivali su [Vastag i dr., 2001], kao inhibitore korozije bakra. Ispitivanja su vršena u 0,1 mol dm⁻³ Na₂SO₄ pri vrednosti pH od 2,94. Polarizaciona merenja su pokazala da inhibitor IPBDT ima najveći polarizacioni otpor, što znači da ima najbolji efekat

inhibicije. Efikasnost inhibicije ispitivanih jedinjenja sledi redosled IPBDT > BDT > TDT > MBDT (tabela 9). Ovo se može objasniti prisustvom N i S atoma u strukturi molekula, kao i dužinom lanca koji štiti površinu bakarne elektrode. Ispitivanja su potvrdila i da IPBDT stvara najravniju (najgladju) površinu i prema tome je najefikasniji od testiranih derivata tiazola.

Tabela 9. Vrednosti efikasnosti inhibicije korozije bakra u rastvoru $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ u prisustvu IPBDT, BDT, TDT, MBDT

| Inhibitor | IPBDT | BDT | TDT | MBDT |
|---------------------------------|-------|-----|-----|------|
| Elektrohemijska merenja, IE (%) | 93 | 86 | 80 | 71 |
| Gubitak mase, IE (%) | 89 | 86 | 65 | 73 |

Imidazoli su netoksična organska jedinjenja. Potvrđeno je da su derivati imidazola dobro poznati kao dobri inhibitori korozije metala i legura [Sherif i dr., 2007b; Stupnišek-Lisac i dr., 2000; Raicheva i dr., 1993; Siratori i dr., 1997]. U svom heterocikličnom prstenu ova organska jedinjenja imaju dva azotova atoma. Molekuli imidazola imaju dve pozicije pogodne za vezivanje sa površinom: azotov atom sa usamljenim sp^2 elektronskim parom i aromatični prsten [Holze, 1993]. Imidazol je poznat po jakoj adsorpciji na zlatu, srebru i bakru [Stupnišek-Lisac i dr., 2002].

Stupnišek-Lisac i saradnici, [2002] su ispitivali uticaj strukture i sastava homologog niza derivata imidazola (1-(p-tolil)-4-metilimidazol, 1-fenil-4metilimidazol, 4-metil-5-hidroksimetilimidazol) na efikasnost inhibicije korozije bakra u sumpornoj kiselini, elektrohemijskim i gravimetrijskim metodama. Zavisnost efikasnosti inhibicije od koncentracije derivata imidazola data je u tabeli 10.

Tabela 10. Zavisnost vrednosti efikasnosti inhibicije korozije bakra u prisustvu derivata imidazola od njihove koncentracije

| c (mol dm ⁻³) | EI (%) | c (mol dm ⁻³) | EI (%) | c (mol dm ⁻³) | EI (%) |
|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| | 1-(p-tolil)-4-metilimidazol | | 1-fenil-4metilimidazol | | 4-metil-5hidroksimetilimidazol |
| 0,01 | 2 | 0,01 | 6,8 | 0,01 | 1,8 |
| 0,03 | 78 | 0,05 | 80,5 | 0,10 | 23,4 |
| 0,05 | 86 | 0,10 | 88,1 | 0,30 | 65,4 |
| 0,07 | 84 | 0,20 | 87,7 | 0,50 | 58,3 |
| 0,1 | 78 | 0,35 | 92,6 | / | / |
| / | / | 0,50 | 94,3 | / | / |

Svi ispitivani imidazoli su pokazali inhibitoriska svojstva u sumpornoj kiselini. Struktura i sastav derivata imidazola utiče na njihovu efikasnost. Imidazol pokazuje najmanju efikasnost inhibicije (55 %), supstitucija vodonikovih atoma imidazola metil grupom i hidrokisimetil grupom povećava inhibicionu efikasnost imidazola (65 %). Supstitucija vodonikovog atoma fenil prstenom u molekul 4-metilimidazola povećava zaštitne karakteristike derivata imidazola značajno (93 %). Dok uvođenje tolil prstena u molekul 4-metilimidazola ne povećava, dalje, efikasnost inhibicije korozije.

Zaštitne osobine pomenutih jedinjenja ispitivana su i u rastvoru HCl [Otmacic Curkovic i dr., 2010], pri različitim vrednostima pH. Ispitivanja su pokazala da sa porastom pH vrednosti raste i efikasnost inhibicije korozije bakra u prisustvu 4-metil-1-fenil imidazola i 4-metil-1-(p-tolil)imidazola raste, što je pripisano jačoj adsorpciji neutralnog molekula imidazola, u odnosu na protonisani katjon imidazola u kiseloj sredini. Takođe, nađeno je da se oba inhibitora adsorbuju u malim količinama u kiselim rastvorima, a da koncentracija inhibitora na površini raste sa porastom pH vrednosti. Zavisnost adsorpcije od pH može biti objašnjeno znajući da su imidazoli slabe baze. Ispitivani inhibitori u kiseloj sredini se ponašaju kao katodni inhibitori korozije, dok u blizu neutralnim rastvorima pokazuju jači uticaj na anodnu reakciju.

Larabi je sa saradnicima [2006] ispitivao uticaj 2-merkpto-1-metilimidazola (MMI) na koroziju bakra u 1 mol dm⁻³ hlorovodoničnoj kiselini. Pri ispitivanju korišćene su elektrohemijske metode i gravimetrijske metode (gubitak mase). Prema dobijenim podacima u prisustvu ispitivanog inhibitora opaženo je smanjenje brzine korozije bakra. Takođe je nađeno da brzina korozije zavisi od koncentracije inhibitora. Polarizaciona merenja, koja su izvođena u 1 mol dm⁻³ HCl bez i uz dodatak MMI na 30 °C, su pokazala da MMI utiče i na anodni i katodni deo polarizacionih krivih. Pa je ovaj inhibitor okarakterisan kao mešovit. Malo pomeranje korozionog potencijala u pozitivnom smeru, u poređenju sa rastvorom bez inhibitora, pokazalo je da uticaj na anodni deo izraženiji u odnosu na katodni. Najveća efikasnost inhibicije od 70,5 % zabeležena je pri najvećoj koncentraciji inhibitora od 1·10⁻³ mol dm⁻³. Adsorpcija inhibitora, prema dobijenim podacima, prati Lengmirovu izotermu. Velika negativna vrednost ΔG_{ads} ukazuje da se MMI jako adsorbuje na površini bakra, što ukazuje da u 1 mol dm⁻³ HCl dolazi do hemisorpcije, mada ne treba zanemariti fizičku adsorpciju jer je dokazano da imidazol i njegovi derivati se fizički adsorbuju na površinu bakra u 0,5 mol dm⁻³ HCl rastvoru [Gašparac i dr., 2000]. Adsorpcija MMI se može odvijati preko interakcije π elektrona imidazolnog prstena i površine metala i preko interakcije između pozitivno naelektrisanog dela molekula i negativno naelektrisane površine metala. Zahvaljujući adsorpciji, molekuli inhibitora blokiraju reakciona mesta i smanjuju brzinu korozije. Takođe je ustanovljeno da S atom u strukturi MMI, koji ima snažan nukleofilni karakter, učestvuje u hemijskoj reakciji molekula inhibitora i površine metala, dok, čini se, N atomi ne učestvuju u reakciji u kiselim hloridnim rastvorima [Cruz i dr., 2004]. MMI je pokazao dobra inhibitorska svojstva i u rastvoru sumporne kiseline [Benali et al., 2010]. Pri čemu je optimalna koncentracija MMI u zaštiti bakra od korozije u pomenutom medijumu 1·10⁻⁴ mol dm⁻³. Pokazalo se i da pomenuti inhibitor ima jači uticaj na redukciju kiseonika nego na rastvaranje bakra te stoga pomera korozioni potencijal prema negativnijim vrednostima potencijala. Dokazano je i da u prisustvu MMI bakar u pomenutoj sredini gradi slabo rastvoran kompleks $[\text{Cu}(\text{MMI})_n]^+_{\text{ads}}$ kao glavni elektrooksidacioni produkt. Prema vrednosti $-\Delta G_{\text{ads}}$ može se zaključiti da se MMI jako adsorbuje na površinu bakra što je tipično za hemisorpciju.

Ispitivanja sprovedena sa 2-merkaptobenzimidazolom (2-MBI), 2-merkaptobenzoaksazolom (2-MBO) i 2-merkaptobenzotiazolom (2-MBT) kao inhibitorima korozije bakra u rastvoru $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ sumporne kiseline su pokazala da su ovo inhibitori mešovitog tipa [Shahrabi i dr., 2007]. Deluju blokirajući aktivna mesta na površini metala. Inhibiciona efikasnost raste sa porastom koncentracije inhibitora i dostiže najveće vrednosti efikasnosti inhibicije pri sledećim koncentracijama: 2-MBI $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ (82,2 %), 2-MBO $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ (88 %) i 2-MBT (85,5 %) $4 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Adsorpcija inhibitora na površini bakra u rastvoru $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ prati Lengmirovu adsorpcionu izotermu. Adsorpcija inhibitora je fizička – verovatno elektrostatička, kovalentna veza između molekula inhibitora i površine metala nije potvrđena.

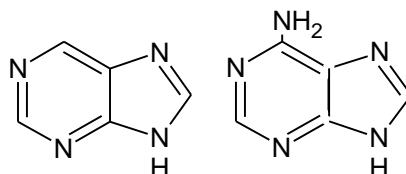
Zhang [2008c] je sa svojim saradnicima ispitivao inhibiciju korozije bakra u prisustvu imidazola (IM) i 1-n-andecil-imidazola (UDIM) u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvoru HCl. Korišćene su elektrohemijske i gravimetrijske metode. Prema dobijenim rezultatima UDIM je pokazao bolja inhibitorska svojstva u poređenju sa IM. Substituent u IM prstenu rezultira povećanjem efikasnosti inhibicije, što se vidi iz rezultata prikazanih u tabeli 11. Potenciometrijska merenja su pokazala da su IM i UDIM anodni inhibitori korozije.

Tabela 11. Vrednosti gubitaka mase i efikasnosti inhibicije korozije bakra u rastvoru HCl u prisustvu IM i UDIM

| Inhibitor (m mol dm^{-3}) IM | Gubitak mase (g) | IE (%) (gubitak mase) | Inhibitor (m mol dm^{-3}) UDIM | Gubitak mase (g) | IE (%) (gubitak mase) |
|---|---------------------|-----------------------------|---|---------------------|-----------------------------|
| Čist ratsvor | 0,83 | / | Čist ratsvor | 0,83 | / |
| 0,01 (m mol dm^{-3}) | 0,65 | 21,5 | 0,01 (m mol dm^{-3}) | 0,74 | 11,0 |
| 0,05 (m mol dm^{-3}) | 0,64 | 23,0 | 0,05 (m mol dm^{-3}) | 0,72 | 13,1 |
| 0,1 (m mol dm^{-3}) | 0,65 | 21,5 | 0,1 (m mol dm^{-3}) | 0,31 | 62,5 |
| 0,5 (m mol dm^{-3}) | 0,65 | 21,5 | 0,5 (m mol dm^{-3}) | 0,28 | 66,3 |
| 1 (m mol dm^{-3}) | 0,59 | 28,8 | 1 (m mol dm^{-3}) | 0,25 | 70,1 |
| 1,5 (m mol dm^{-3}) | 0,56 | 32,6 | 1,5 (m mol dm^{-3}) | 0,23 | 72,4 |
| 2 (m mol dm^{-3}) | 0,52 | 37,2 | 2 (m mol dm^{-3}) | 0,23 | 72,4 |

1.4. Purin i adenin

Purin je relativno jeftin i lako se dobija čistoće veće od 99 %. Purin je netoksičan i biorazgradiv što je veoma značajno. Šematski prikaz adenina i purina prikazan je sledećom slikom:



Slika 8. Struktura purina i adenina

U zavisnosti od pH vrednosti, purin se može naći u vodenom rastvoru kao protonisani katjon PUH^+ , neutralni molekul PU , ili kao anjonska vrsta PU^- .

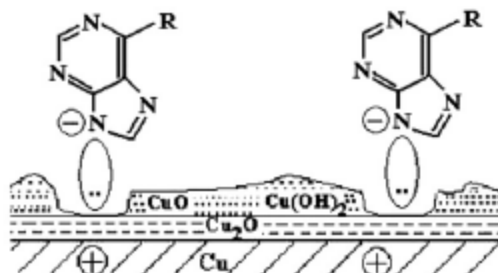


A na osnovu dijagrama distribucije pokazalo se da je kao inhibitor u kiseljoj sredini prisutan protonisani katjon PUH^+ , dok je u pH opsegu od 5-9 u obliku neutralnog molekula [Scendo, 2007a].

Purin se kao inhibitor korozije bakra i njegovih legura našao kao tema radova istraživača u neutralnoj i alkalnoj sredini [Petrović i dr., 2012; Radovanović i dr., 2012]. Ovo organsko jedinjenje pokazalo je dobre inhibitorske osobine u obe sredine, ali je ipak veći uticaj na inhibiciju korozije u pomenutim sulfatnim rastvorima pokazao u neutralnim rastvorima kada je bila primenjena bakarna elektroda. Ali je veće vrednosti efikasnosti inhibicije, kada je bila primenjena elektroda od mesinga, purin pokazao u alkalnoj sredini.

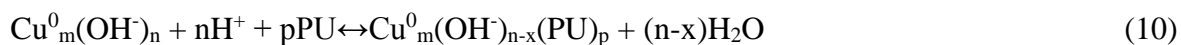
Uticaj koncentracije purina na koroziju bakra u $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl rastvoru pri vrednosti pH od 6,8 ispitivao je Scendo [2007a], uticaj adenina na inhibiciju korozije bakra u $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl pri pH vrednosti od 6,8 [2008a], kao i uticaj koncentracije adenina (AD) i purina na koroziju bakra u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvoru Na_2SO_4 gde je pH vrednost takođe bila 6,8 [Scendo, 2007a; Scendo, 2007b]. U svakom od ovih slučajeva rezultati su pokazali da sa porastom koncentracije inhibitora efikasnost inhibicije raste. Adsorpcija inhibitora prati Lengmirovu adsorpcionu izotermu. Vrednosti standardne slobodne energije adsorpcije

ukazuju da dolazi do hemisorpcije AD i PU na površini bakra. Šema formiranja zaštitnog sloja formiranog na površini bakarne elektrode prikazana je na slici 9.



Slika 9. Šema zaštitnog sloja purina ili adenina na površini Cu, [Scendo, 2008b]

Prema podacima dobijenim eksperimentima može se pretpostaviti da se purin adsorbuje vertikalno na površini bakra. Možda se PU molekuli hemisorbuju na površini bakra zahvaljujući zajedničkom elektronskom paru, čiji je donor N atom, sa d orbitalom bakra. Inhibitorski efekat PU može biti predstavljen sledećim mehanizmom:



Scendo, [2008b] je ispitivao uticaj purina i adenina na koroziju bakra i u 0,5 mol dm⁻³ NaNO₃ rastvoru pri pH 3. Takođe se pokazalo da se efikasnost inhibicije povećava sa povećanjem koncentracije i adenina i purina. Adsorpcija inhibitora na površini Cu prati Lengmirovu izotermu. Kao i u prethodnim ispitivanjima vrednosti slobodne energije adsorpcije ukazuju na hemijsku adsorpciju AD i PU na površini.

1.5. Druga organska jedinjenja kao inhibitori korozije bakra

Jedinjenja koja su ispitivana kao inhibitori korozije bakra su i Šifove baze. Šifove baze predstavljaju kondenzacione produkte amina i ketona ili aldehida, sa R₂C=NR' kao opštom formulom ovih jedinjenja, imaju kombinovani oblik u svojim strukturama, koji može uticati na inhibicioni efekat ovog jedinjenja. Prisustvo nepopunjene π-orbitale u molekulu Šifove

baze, koja omogućuje vezu sa d-orbitalom metala, uzrokuje da Šifove baze imaju značajnu inhibicionu efikasnost [Hosseini i dr., 2003a; Hosseini i dr., 2003b]. Dokazano je da su neke Šifove baze efikasni inhibitori korozije bakra, čelika, aluminijuma i cinka u kiseloj sredini, a i dobri inhibitori korozije bakra u prisustvu halogena [Hosseini i dr, 2003a; Hashiomar, 1998; Li i dr., 1999; Shorky i dr., 1998; Quan i dr., 2001; Emergul i dr., 2003; Yurt i dr., 2004; Ashassi-Sorkhabi i dr., 2005].

Novu seriju Šifovih baza, N, N'-etilen-bis(salicildenimin) (S1), N, N'-izopropilen-bis(salicildenimin) (S2) i N, N'-orto-fenilen acetil aceton imin, (2-hidroksi benzofenon imin) (S3) ispitivao je Ehteshamzadeh i dr. [2006], kao inhibitore korozije bakra. Ispitivanja su vršena u 1 mol dm⁻³ HCl rastvoru. Takođe ispitivan je i uticaj temperature i koncentracije Šifovih baza na efikasnost inhibicije. Korišćene su metode gubitka mase i elektrohemijske metode. Dobijeni podaci pokazuju da su Šifove baze uglavnom katodni inhibitori.

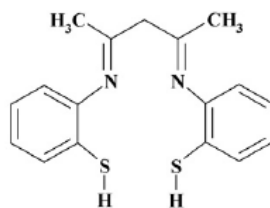
Tabela 12. Zavisnost vrednosti efikasnosti inhibicije korozije bakra od koncentracije inhibitora u prisustvu S1, S2, S3 u rastvoru HCl

| Koncentracija inhibitora (ppm) | EI (%) (gubitak mase) | EI (%) (elektrohemijski) | θ |
|--------------------------------|-----------------------|--------------------------|----------|
| S1 | | | |
| 50 | 52 | 57,2 | 0,572 |
| 100 | 74 | 65,1 | 0,651 |
| 200 | 86 | 76,8 | 0,768 |
| 300 | 89 | 88,3 | 0,883 |
| 400 | 90 | 89,4 | 0,894 |
| S2 | | | |
| 50 | 55 | 66,4 | 0,664 |
| 100 | 69 | 80,1 | 0,801 |
| 200 | 79 | 85,2 | 0,852 |
| 300 | 90 | 89,0 | 0,89 |
| 400 | 95 | 91,5 | 0,915 |
| S3 | | | |
| 50 | 54 | 76,6 | 0,766 |
| 100 | 59 | 85,8 | 0,858 |

| | | | |
|-----|----|------|-------|
| 200 | 69 | 89,5 | 0,895 |
| 300 | 77 | 90,7 | 0,907 |
| 400 | 86 | 90,8 | 0,908 |

Ispitivane Šifove baze S1, S2 i S3 su se pokazale kao dobri inhibitori u kiselj sredini s obzirom na vrednosti efikasnosti inhibicije prikazane u tabeli 12. Razlike u efikasnosti inhibicije među ispitivanim Šifovim bazama su povezane sa njihovom hemijskom strukturom. S2 ima koplanaranu konformaciju, što može omogućiti optimalnu interakciju aromatičnih π -elektrona sa površinom metala. Nađeno je i da ovi inhibitori prate Lengmirovu adsorpcionu izotermu. Ehteshamzadeh [2006] je sa saradnicima ispitivao i inhibicioni uticaj samouređenih sastavljenih ili samouređenih proveri filmova dobijenih iz dva liganda Šifovih baza, uključujući N, N'-etilen-bis (salicildenimin) (SES) i N, N'-orto-fenil-bis (salicildenimin) (S-o-ph-S) na površini bakra u hloridnim (neutralnom NaCl rastvoru) i kiselim (H₂SO₄) rastvorima. Nađeno je da kada raste koncentracija raste i inhibicioni efekat takođe. Mada elektrohemijaska merenja pokazuju da je efikasnost inhibicije S-o-ph-S veći od SES. Obe Šifove baze prate Lengmirovu adsorpcionu izotermu. Termodinamički proračun je pokazao da S-o-ph-S ima veću adsorpcionu konstantu i negativniju vrednost slobodne energije od SES.

Inhibicioni efekat dve nove Šifove baze, koje su prikazane na slici 10, SB₁: 2-((-1-metil-3-[(2-sulfanifenil)imino]butildin)amino)-1-benzentiol i SB₂: 2-((-1,2-difenil-2-[(2-sulfanifenil)imino]etildin)amino)-1-benzeniol na koroziju bakra u 15 % hlorovodoničnoj kiselini ispitivao je Behpour [2008]. Rezultati ispitivanja su pokazali da su oba jedinjenja dobri inhibitori korozije bakra. Polarizaciona merenja su pokazala da su obe Šifove baze mešoviti tip inhibitora tj. katodni i anodni. Najveća efikasnost inhibicije koju je pokazala SB₁ iznosi 95, 94 % (za najveću koncentraciju 500 ppm), dok najveću efikasnost inhibicije koja je postignuta u prisustvu SB₂ dobijena je takođe pri najvećoj koncentraciji (500 ppm) i iznosila je 96,75 %. Razlike koje postoje u efikasnosti inhibicije ova dva jedinjenja povezana su sa njihovom hemijskom strukturom.



Slika 10. Strukturne formule SB₁ i SB₂

Ali i saradnici [2007], su takođe ispitivali uticaj Šifovih baza na inhibiciju korozije bakra i aluminijuma u 1 mol dm⁻³ HCl, tj. isptivanja sa vršena u prisustvu N, N'bis(salicildin)-o-tolidin, primenom metode gubitka mase. Najbolju efikasnost inhibicije korozije bakra ovo jedinjenje pokazalo je pri najvećoj koncentraciji (1·10⁻³ mol dm⁻³) i EI% je iznosila 87 %. Primećeno je i da sa porastom koncentracije raste i efikasnost inhibicije.

Amini su interesantna grupa organskih jedinjenja, koja sadrže atome azota, koji deluju kao inhibitori rastvaranja metala u agresivnim sredinama, tako što se adsorbuju na površini metala. Istaroživanja koja su vršena sa sekundarnim i tercijarnim aromatičnim aminima kao inhibitorima korozije u hlorovodoničnoj i sumpornoj kiselini su pokazala da sekundarni amini obezbeđuju bolju inhibiciju od tercijarnih. Stupnišek-Lisac i dr., [2000] ispitivali su inhibitorski efekat sekundarnih amina na koroziju bakra u hlorovodoničnoj i sumpornoj kiselini. Rezultati elektrohemijskih i gravimetrijskih merenja su pokazali da sekundarni amini bez substituenata (N-(2-furfuril)-ptoluidin) imaju najslabiji inhibitorski efekat, dok uvođenje supstituenata umesto vodonika (-Cl, -Br, -NO₂, -CH₃) na poziciju 5 (N-(2-furfuril)-ptoluidin)-a povećava stepen zaštite bakra u kiseloj sredini. Dobijeni podaci pokazali su da svi supstituisani sekundarni amini u hlorovodoničnoj kiselini imaju dobre inhibicione osobine, dok u sumpornoj kiselini samo sekundarni amini sa supstituisanim halogenim atomima (-Cl, -Br) su pokazali izvanrednu inhibicionu efikasnost, što ukazuje na aktivnost anjona elektrolita.

Brânzoi i dr., [2004] su pokazali da se anodno rastvaranje bakra značajno smanjuje jakom adsorpcijom *o*-fenilendiamina na bakarnoj elektrodi formirajući polimer, kompaktni sloj na površini.

N-fenil-1,4-fenilendiamin (NPPD) je ispitivan u neaerisanom, aerisanom i kiseonikom obogaćenom rastvoru $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl [Sherif i Park, 2006]. Dobijeni podaci pokazuju da NPPD smanjuje koroziju bakra adsorpcijom na površini bakra kao Cu(I)-NPPD kompleks. Ali opažena efikasnost inhibicije nije tako velika kao u 3 % rastvoru NaCl [Sherif i dr., 2005], možda zbog veće agresivnosti HCl prema oksidima bakra i možda zbog slabije adsorpcije protonisanih NPPD molekula u kiselom rastvoru.

Khaled [2008] ispitivao je inhibicione osobine derivata guanidina, N-(5,6-difenil-4,5 dihidro-[1,2,4]triazin-il) guanidin (NTG), na koroziju bakra u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvoru sumporne kiseline. Vrednosti efikasnosti inhibicije date su u tabeli 13. Istraživanje je pokazalo da je NTG dobar katodni inhibitor korozije bakra u rastvoru $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ H₂SO₄. Molekularna struktura NTG-a pokazuje da se najverovatnije adsorbuje na površini bakra preko zajedničkih elektrona azotovog atoma, fenil prstenova, triazina i bakra.

Tabela 13. Vrednosti efikasnosti inhibicije korozije bakra u rastvoru $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ H₂SO₄ u prisustvu NTG

| c, (mol dm ⁻³) NTG | EI (%) | |
|--------------------------------------|-----------------|--------------|
| | metod | |
| | Elektrohemijski | Gubitak mase |
| 0 | - | - |
| $1 \cdot 10^{-4}$ | 37,96 | 45,02 |
| $5 \cdot 10^{-4}$ | 45,48 | 53,02 |
| $1 \cdot 10^{-3}$ | 68,98 | 78 |
| $5 \cdot 10^{-3}$ | 81,02 | 87 |
| $1 \cdot 10^{-2}$ | 92,95 | 97 |

1.6. Rezime

Zahvljujući brojnim ispitivanjima koja su sprovedena može se reći da postoji zaista veliki broj jedinjenja koja se mogu primeniti za inhibiciju korozije bakra u kiseloj sredini. Na osnovu dobijenih podataka vidi se da veliki uticaj na efikasnost inhibitora ima sredina.

Odnosno može se reći da je jedan od najznačajnijih faktora koji utiču na efikasnost inhibitora pH vrednost. Takođe, jedan od značajnijih faktora je i prisustvo agresivnih jona.

Organska jedinjenja kao inhibitori korozije bakra uglavnom zaštitu obezbeđuju zahvaljujući hemisorpciji i fizičkoj adsorpciji na površini metala formirajući komplekse. Ispitivanja su pokazala da se adsorpcija na površini metala odvija zahvaljujući prisustvu heteroatoma tj. N i S atoma, koji imaju slobodne elektronske parove, aromatičnih prstenova sa delokalizovanim π -orbitalama, kao i alkil lanaca. Veliki broj autora našao je da se zamenom H atoma ili uvođenjem supstitucionih grupa povećava efikasnost inhibicije.

Kao dobri inhibitori korozije u kiseloj sredini pokazali su se amini, kao i imidazoli i tetrazoli. Može se zapaziti i da 4(5)-metilimidazol kao inhibitor korozije bakra u kiseloj sredini gotovo nije ispitivan, a 2-merkaptio-1-metilimidazol je u ovakvim uslovima nedovoljno ispitivan. I ostala ispitivana organska jedinjenja su pokazala dobra inhibiciona svojstva u kiseloj sredini. Purin i adenin su pokazali dobra inhibiciona svojstva u neutralnoj sredini, ali bi, možda, trebalo više ispitati ponašanje ovih inhibitora i u kiseloj sredini. Takođe, može se primetiti i da amino kiseline nisu dovoljno ispitane u pomenutim uslovima. Najbolji inhibitor korozije bakara u kiseloj sredini među amino kiselinama je cistein zahvaljujući prisustvu merkaptio grupe, pa se na osnovu ovih podataka mogu očekivati zaista dobri rezultati istraživanja.

1.7. Literatura

Abdullah, A. M., Al-Kharafi, F. M., Ateya, B. G. Intergranular corrosion of copper in the presence of benzotriazole, *Scripta Materialia* 54(9) (2006) 1673-1677. doi:10.1016/j.scriptamat.2006.01.014

Agrawal, Y. K., Talati, J. D., Shah, M. D., Desai, M. N., Shah, N. K. Schiff bases of ethylenediamine as corrosion inhibitors of zinc in sulphuric acid, *Corrosion Science* 46(3) (2004) 633-651. doi:org/10.1016/S0010-938X(03)00174-4

Aksut, A. A. and Bilgic, S. The effect of amino acids on the corrosion of nickel in H₂SO₄, *Corrosion Science* 33(3) (1992) 379-387. doi:org/10.1016/0010-938X(92)90067-D

Ali, A. M., Ahmed, A. H., Mohamed, T. A., Mohamed, B. H. Chelates and corrosion inhibition of newly synthesized Schiff bases derived from *o*-tolidine, *Transition Metal Chemistry* 32(4) (2007) 461-467. doi:10.1007/s11243-007-0184-8

Ali, S. A., El-Shareef, A. M., Al-Ghamdi, R. F., Saeed, M. T. The isoxazolidines: the effects of steric factor and hydrophobic chain length on the corrosion inhibition of mild steel in acidic medium, *Corrosion Science* 47(11) (2005) 2659-2678. doi:10.1016/j.corsci.2004.11.007

Antonijevic, M. M., Bogdanovic, G. D., Radovanovic, M. B., Petrovic, M. B., Stamenkovic, A T. Influence of pH and chloride ions on electrochemical behavior of brass in alkaline solution, *International Journal of Electrochemical Science* 4(5) (2009) 654-661.

Antonijevic, M. M., Milic, S. M., Alagic, S.C., Petrovic, M. B., Radovanovic, M. B., Stamenkovic, A T. The influence of pH on electrochemical behavior of copper in presence of chloride ions, *International Journal of Electrochemical Science* 4(4) (2009b) 516-524.

Antonijevic, M. M., Milic, S. M., Dimitrijevic, M. D., Petrovic, M. B., Radovanovic, M. B., Stamenkovic, A T. The influence of pH and chlorides on electrochemical behavior of copper in the presence of benzotriazole, *International Journal of Electrochemical Science* 4(7) (2009c) 962-979.

Antonijevic, M. M., Milic, S. M., Petrovic, M. B. Films formed on copper surface in chloride media in the presence of azoles, *Corrosion Science* 51(6) (2009d) 1228-1237.

Antonijevic, M. M., Milic, S. M., Radovanovic, M. B., Petrovic, M. B., Stamenkovic, A T. Influence of pH and chlorides on electrochemical behavior of brass in presence of benzotriazole, *International Journal of Electrochemical Science* 4(12) (2009a) 1719-1734.

Arancibia, A., Henriquez-Roman, J., Páez, M. A., Padilla-Campos, L. Influence of 5-chloro and 5-methylbenzotriazole on the corrosion of copper in acid solution: An experimental and a theoretical approach, *Jurnal of Solid State Electrochem.* 10(11) (2006) 894-904. doi: 10.1007/s10008-005-0014-x

Ashassi-Sorkhabi, H., Shaabani, B., Seifzadeh, D. Corrosion inhibition of mild steel by some schiff base compounds in hydrochloric acid, *Applied Surface Science* 239(2) (2005) 154-164. doi:org/10.1016/j.apsusc.2004.05.143

Badawey, W. A. Ismail, K. M. Fathi, A.M. Environmentally safe corrosion inhibition of the Cu-Ni alloys acidic sulfate solutions, *Journal of Applied Electrochemistry* 35(9) (2005) 879-888. doi:10.1007/s10800-005-4741-6

Badawey, W. A. Ismail, K. M. Fathi, A. M. Corrosion control of Cu-Ni alloys in neutral chloride solutions by amino acids, *Electrochimica Acta* 51(20) (2006) 4182-4189. doi:10.1016/j.electacta.2005.11.037

Barouni, K., Bazzi, L., Salghi, R., Mihit, M., Hammouti, B., Aloburine, A., El Issami, S. Some amino acids as corrosion inhibitors for copper in nitric acid solution, *Materials Letters* 62(19) (2008) 3325-3327. doi:10.1016/j.matlet.2008.02.068

Behpour, M., Ghoreishi, S. M. Salavati-Niasari, M., Ebrahimi, B. Evaluating two new synthesized S-N Schiff bases on the corrosion of copper in 15% hydrochloric acid, *Materials Chemistry and Physics* 107(1) (2008) 153-157. doi:org/10.1016/j.matchemphys.2007.06.068

Benali, O., Larabi, L., Harek, Y. Inhibiting effects of 2-mercapto-1-methylimidazole on copper corrosion in 0.5 M sulfuric acid, *Journal of Saudi Chemical Society* 14(2) (2010) 231-235. doi:org/10.1016/j.jscs.2010.02.020

Brânzoi, V., Pilan, L., Brânzoi, F. Electropolymerization mechanism and electrochemical behaviour of poly(o-phenylenediamine) film synthesized in the presence and absence of some surfactants, *Molecular Crystals & Liquid Crystals* 416 (2004) 61-72. doi:10.1080/15421400490482899

Brusic, V., Frisch, M. A., Eldridge, B. N., Novak, F. P., Kaufman, F. B., Rush, B. M. and Frankel, G. S. Copper corrosion with and without inhibitors, *Journal of the Electrochemical Society* 138(8) (1991) 2253. doi:10.1149/1.2085957

Chen, J.-H., Lin, Z.-C., Chen, S., Nie, L.-H., Yao, S.-Z. An XPS and BAW sensor study of the structure and real-time growth behaviour of a complex surface film on copper in sodium chloride solutions ($pH = 9$), containing a low concentration of benzotriazole, *Electrochimica Acta* 43(3-4) (1998) 265-274. doi:org/10.1016/S0013-4686(97)00090-X

Cruz, J., Martínez, R., Genesca, J., García-Ochoa, E. Experimental and theoretical study of 1-(2-ethylamino)-2-methylimidazoline as an inhibitor of carbon steel corrosion in acid media, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 566(1) (2004) 111-121. doi:org/10.1016/j.jelechem.2003.11.018

Ehteshamzadeh, M., Shahrabi, T., Hosseini, M. Inhibition of copper corrosion by self-assembled films of new Schiff bases and their modification with alkanethiols in aqueous medium, *Applied Surface Science* 252(8) (2006) 2949-2959. doi:org/10.1016/j.apsusc.2005.05.003

Ehteshamzadeh, M., Shahrabi, T., Hosseini, M. Innovation in acid pickling treatments of copper by characterizations of a new series of Schiff bases as corrosion inhibitors, *Anti-Corrosion Methods and Materials* 53(5) (2006) 296-302. doi:10.1108/00035590610692572

El-Kot, A. M. and Al-Suhybani, A. A. Organic and inorganic corrosion inhibitors for copper in HNO₃ studied by two methods, *British Corrosion Journal* 22(1) (1987) 29-31. doi:org/10.1179/000705987798271848

Emergul, K.C. and Atakol, O. Corrosion inhibition of mild steel with Schiff base compounds in 1 M HCl, *Materials Chemistry and Physics* 82(1) (2003)188-193. doi:org/10.1016/S0254-0584(03)00204-9

Frignani, A., Tommesani, L., Brunoro, G., Monticelli, C., Fogagnolo, M., Influence of the alkyl chain on the protective effects of 1,2,3-benzotriazole towards copper corrosion. Part I: inhibition of the anodic and cathodic reactions. *Corrosion Science* 41(6) (1999) 1205-1215. doi:org/10.1016/S0010-938X(98)00191-7

Frignani, A., Tommesini, L., Brunoro, G., Monticelli, C., Fogagnolo, M. Influence of the alkyl chain on the protective effects of 1,2,3-benzotriazole towards copper corrosion.: Part I: inhibition of the anodic and cathodic reactions, *Corrosion Science* 41(6) (1999) 1205-1215. doi:org/10.1016/S0010-938X(98)00191-7

Gašparac, R., Martin, C.R., Stupnišek-Lisac, E. In situ studies of imidazole and its derivatives as copper corrosion inhibitors I. Activation energies and thermodynamics of adsorption, *Journal of the Electrochemical Society* 147(2) (2000) 548-551. doi:10.1149/1.1393230

Geerlings, P., and De Proft, F. Chemical Reactivity as Described by Quantum Chemical Methods, *International Journal of Molecular Science* 3(4) (2002) 276-309. doi:10.3390/i3040276

Gomma, G. K. and Wahdan, M. H. Effect of temperature on the acidic dissolution of copper in the presence of amino acids, *Materials Chemistry and Physics* 39(2) (1994) 142-148. doi:org/10.1016/0254-0584(94)90191-0

Hammouti, B., Aouinti, A., Taled, M., Brighli, M., Kertit, S. Methionine methyl ester hydrochloride as a corrosion inhibitor of iron in acid chloride solution, *Corrosion* 51(6) (1995) 411-416. doi:10.5006/1.3293606

Hashiomar, I. Schiff bases as corrosion inhibitors of copper and its alloys in acid media, *Surface Coatings and Technology* 29(2) (1998) 141-151. doi:org/10.1016/0257-8972(86)90025-3

Holze, R. The electrosorption of imidazole on a gold electrode as studied with spectroelectrochemical methods, *Electrochimica Acta* 38(7) (1993) 947-956.

Hosseini, M. G., Mertens, S. F. L., Arshadi, M. R. Synergism and antagonism in mild steel corrosion inhibition by sodium dodecylbenzenesulphonate and hexamethylenetetramine, *Corrosion Science* 45(7) (2003) 1473-1489. doi:org/10.1016/S0010-938X(02)00246-9

Hosseini, M. G., Mertens, S.F.L., Ghorbani, M., Arshadi, M.R. Asymmetrical Schiff bases as inhibitors of mild steel corrosion in sulphuric acid media, *Materials Chemistry and Physics* 78(3) (2003) 800-808. doi:org/10.1016/S0254-0584(02)00390-5

Ismail, K.M. Evaluation of cysteine as environmentally friendly corrosion inhibitor for copper in neutral and acidic chloride solutions, *Electrochimica Acta* 52(28) (2007) 7811-7819. doi:10.1016/j.electacta.2007.02.053

Issami, S. E., Bazzi, L., Mihit, M., Hammouti, B., Kerit, S., Addi, E. A. Salghi, R. Triazolic compounds as corrosion inhibitors for copper in hydrochloric acid, *Pigment and Resin Technology* 36(3) (2007) 161-168. doi: 10.1108/03699420710749027

Kabasakaloğlu, M., Kiyak, T., Şendil, O., Asan, A. Electrochemical behavior of brass in M NaCl, *Applied Surface Science* 193(1-4) (2002) 167-174. doi:org/10.1016/S0169-4332(02)00258-1

Khaled, K. F. Adsorption and inhibitive properties of a new synthesized guanidine derivative on corrosion of copper in 0.5 M H₂SO₄, *Applied Surface Science* 255(5) (2008) 1811-1818. doi:10.1016/j.apsusc.2008.06.030 2008.

Khaled, K. F. Experimental and atomistic simulation studies of corrosion inhibition of copper by a new benzotriazole derivative in acid medium, *Electrochimica Acta* 54(18) (2009) 4345-4352. doi:10.1016/j.electacta.2009.03.002

Lalitha, A., Ramesh, S., Rajeswari, S. Surface protection of copper in acid medium by azoles and surfactants, *Electrochimica Acta* 51(1) (2005) 47-55. doi:10.1016/j.electacta.2005.04.003

Larabi, L., Benali, O., Mekelleche, S. M., Harek, Y. 2-Mercapto-1-methylimidazole as corrosion inhibitor for copper in hydrochloric acid, *Applied Surface Science* 253(3) (2006) 1371-1378. doi:10.1016/j.apsusc.2006.02.013

Lei, J. L., Li, Lj., Zhang, S.T., Cai, S.M., Li, D., Yang, M.Z. *Acta Chimica Sinica* 59(8) (2001) 1216.

Li, S. L., Wang, Y. G., Chen, S. H., Lei, S. B., Yu, R., Ma, H. Y., Liu, D.X. Some aspects of quantum chemical calculations for the study of Schiff base corrosion inhibitors on copper in NaCl solutions, *Corrosion Science* 41(9) (1999) 1769-1782. doi:org/10.1016/S0010-938X(99)00014-1

Mamaş, S., Kıyak, T., Kabasakaloğlu, M., Koç, A. The effect of benzotriazole on brass corrosion, *Material Chemistry and Physics* 93(1) (2005) 41-47. doi:10.1016/j.matchemphys.2005.02.012

Matos, J. B., D'Elia, E., Barcia, O. E., Mattos, O. R., Pébère, N., Tribollet, B. Rotating disc and hemispherical electrodes for copper dissolution study in hydrochloric solution in the presence of benzotriazole, *Electrochimica Acta* 46(9) (2001) 1377-1383. doi:org/10.1016/S0013-4686(00)00719-2

Matos, J. B., Pereira L. P., Agostinho, S. M. L., Barcia, O.E., Cordeiro, G. G. O., D'Elia, E. Effect of cysteine on the anodic dissolution of copper in sulfuric acid medium. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 570(1) (2004) 91-94. doi:org/10.1016/j.jelechem.2004.03.020

Matos, J.B., Pereira, L.P., Agostinho, S.M.L., Barcia, O.E., Cordeiro, G.G.O., D'Elia, E. Effect of cysteine on the anodic dissolution of copper in sulfuric acid medium, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 570(1) (2004) 91-94. doi:10.1016/j.jelechem.2004.03.020

Metikoš-Huković, M., Babić, R., Papić, I. Copper corrosion at various pH values with and without the inhibitor, *Journal of Applied Electrochemistry* 30(5) (2000) 617-624.

Metikoš-Huković, M., Furić, K., Babić, R., Marinović, A. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) of benzotriazole derivative corrosion inhibitor prepared in aqueous media, *Surface and Interface Analysis* 27(11) (1999) 1016-1025. doi: 10.1002/(SICI)1096-9918(199911)

Mihit, M. Salghi, R., El Issami, S., Bazzi, L., Hammouti, B., El.Ait Addi, Kertit S. A study of tetrazoles derivatives as corrosion inhibitors of copper in nitric acid, *Pigment and Resin Technology* 35(3) (2006) 151-157. doi:10.1108/03699420610665184

Milić, S. M. And Antonijević, M. M. Some aspects of copper corrosion in presence of benzotriazole and chloride ions, *Corrosion Science* 51 (2009) 28-34. doi:10.1016/j.corsci.2008.10.007

Modestov, A. D., Zhou, G. D., Wu, Y. P., Notoya, T., Schweinsberg, D.P., A study of the electrochemical formation of Cu(I)-BTA films on copper electrodes and the mechanism of copper corrosion inhibition in aqueous chloride/benzotriazole solutions, *Corrosion Science* 36(11) (1994) 1931-1946. doi:org/10.1016/0010-938X(94)90028

Moretti G. and Guidi, F. Tryptophan as copper corrosion inhibitor in 0.5 M aerated sulfuric acid, *Corrosion Science* 44(9) (2002) 1995-2011. doi:org/10.1016/S0010-938X(02)00020-3

Muñoz, A. I., Antón, J. G., Guniñón, J. L., Herranz, V. P. Comparison of inorganic inhibitors of copper, nickel and copper–nickels in aqueous lithium bromide solution, *Electrochimica Acta* 50(4), (2004) 957-966. doi:org/10.1016/j.electacta.2004.07.048

Otieno-Alego, V., Huynh, N., Notoya, T., Bottle, S.B., Schweinsberg, D.P. Inhibitive effect of 4- and 5-carboxybenzotriazole on copper corrosion in acidic sulphate and hydrogen sulphide solutions, *Corrosion Science* 41(4) (1999) 685-697. doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00138-3

Otmacic Curkovic, H., Stupnisek-Lisac, E., Takenouti, H. The influence of pH value on the efficiency of imidazole based corrosion inhibitors. *Corrosion Science* 52(2) (2010) 398-405. doi:org/10.1016/j.corsci.2009.09.026

Petrović, B. M., Radovanović, B. M., Simonović, T. A., Milić, M. S., Antonijević, M. M. The effect of cysteine on the behaviour of copper in neutral and alkaline sulphate solutions, *International Journal of Electrochemical Science* 7(10) (2012) 9043-9057.

Petrović, B. M., Simonović, T. A., Radovanović, B. M., Milić, M. S., Antonijević, M. M. Influence of purine on copper behaviour in neutral and alkaline solutions, *Chemical Papers* 66 (7) (2012) 664-676. doi: 10.2478/s11696-012-0174-y

Quan, Z., Chen, S., Li, S. Protection of copper corrosion by modification of self-assembled films of Schiff bases with alkanethiol, *Corrosion Science* 43(6) (2001) 1071-1080. doi:org/10.1016/S0010-938X(00)00131-1

Radovanović, B. M., Petrović, B. M., Simonović, T. A., Milić, M. S., Antonijević, M. M., Cysteine as a green corrosion inhibitor for Cu37Zn brass in neutral and weakly alkaline sulphate solutions. *Environmental Science and Pollution Research* 20 (2013) 4370-4381. doi:10.1007/s11356-012-1088-5

Radovanović, B. M., Simonović, T. A., Petrović, B. M., Milić, M. S., Antonijević, M. M. Influence of purine on brass behaviour in neutral and alkaline sulphate solutions, *International Journal of Electrochemical Science*, 7(12) (2012) 11796-11810.

Raicheva, S. N., Aleksiev, B. V., Sokolova, E. I. The effect of the chemical structure of some nitrogen- and sulphur-containing organic compounds on their corrosion inhibiting action, *Corrosion Science* 34(2) (1993) 343-350. doi:org/10.1016/0010-938X(93)90011-5

Scendo, M. Corrosion inhibition of copper by purine or adenine in sulphate solutions, *Corrosion Science* 49(10) (2007b) 3953-3968. doi:org/10.1016/j.corsci.2007.03.037

Scendo, M. Inhibition of copper corrosion in sodium nitrate solutions with nontoxic inhibitors, *Corrosion Science* 50(6) (2008b) 1584-1592. doi:10.1016/j.corsci.2008.02.015

Scendo, M. The effect of purine on the corrosion of copper in chloride solutions, *Corrosion Science* 49(2) (2007a) 373-390. doi:10.1016/j.corsci.2006.06.022

Scendo, M. The influence of adenine on corrosion of copper in chloride solutions, *Corrosion Science* 50 (7) (2008a) 2070-2077. doi:10.1016/j.corsci.2008.04.007

Shahrabi, T., Tavakholi, H., Hosseini, M. G. Corrosion inhibition of copper in sulphuric acid by some nitrogen heterocyclic compounds, *Anti-Corrosion Methods and Materials* 54/5 (2007) 308-313. doi:10.1108/00035590710822161

Sherif, E.M. and Park, S-M. Inhibition of copper corrosion in 0.3% NaCl solution by N-phenyl-1,4-phenylenediamine, *Journal of the Electrochemical Society* 152(10) (2005) B428-B433. doi: 10.1149/1.2018254

Sherif, E.M. and Park, S-M. Inhibition of copper corrosion in acidic pickling solutions by *N*-phenyl-1,4-phenylenediamine, *Electrochimica Acta* 51(22) (2006) 4665-4673. doi:org/10.1016/j.electacta.2006.01.007

Sherif, E-S. M., El Shamy, A. M., Ramla, M. M., El Nazhawy, A. O. H. 5-(Phenyl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol as a corrosion inhibitor for copper in 3.5% NaCl solutions, *Materials Chemistry and Physics* 102(2-3) (2007b) 231–239. doi:10.1016/j.matchemphys.2006.12.009

Sherif, E-S. M., Erasmus, R. M., Comins, J. D. Corrosion of copper in aerated acidic pickling solutions and its inhibition by 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol, *Journal of Colloid and Interface Science* 306(1) (2007a) 96-104. doi:org/10.1016/j.jcis.2006.10.029

Sherif, E-S.M., Erasmus, R.M., Comins, J.D. Inhibition of copper corrosion in acidic chloride pickling solutions by 5-(3-aminophenyl)-tetrazole as a corrosion inhibitor, *Corrosion Science* 50(12) (2008) 3439-3445. doi:10.1016/j.corsci.2008.10.002

Shorky, H., Yuasa, M. Sekine, I., Issa, R. M., El-Baradie, H. Y., Gomma, G. K. Corrosion inhibition of mild steel by schiff base compounds in various aqueous solutions: part 1, *Corrosion Science* 40(12) (1998) 2173-2186. doi:org/10.1016/S0010-938X(98)00102-4

Siratori, V., Lombardi, L., Redaelli, G. Chemical composition and thermal stability of 2 butyl, 5 chloro, benzimidazole film, *Journal of Electronic Materials* 26(5) (1997) 459-462.

Stupnišek-Lisac, E., Galić, N., Gašparac, R. Corrosion Inhibition of Copper in Hydrochloric Acid Under Flow Conditions, *Corrosion* 56(11) (2000) 1105-1111. doi:org/10.5006/1.3294395

Stupnišek-Lisac, E., Gazivoda, A., Madžarac, M. Evaluation of non-toxic corrosion inhibitors for copper in sulphuric acid, *Electrochimica Acta* 47(26) (2002) 4189-4194. doi:org/10.1016/S0013-4686(02)00436-X

Stupnišek-Lisec, E., Brnada, A., Mance, A. D. Secondary amines as copper corrosion inhibitors in acid media, *Corrossion Science* 42(2) (2000) 243-257. doi:org/10.1016/S0010-938X(99)00065-7

Subramanian, R. and Lakshaminarayanan, V. Effect of adsorption of some azoles on copper passivation in alkaline medium, *Corrosion Science* 44(3) (2002) 535-554. doi:org/10.1016/S0010-938X(01)00085-3

Szöcs, E., Vastag, Gy., Shaban, A., Kálmán, E. Electrochemical behaviour of an inhibitor film formed on copper surface, *Corrosion Science* 47(4) (2005) 893-908. doi:10.1016/j.corsci.2004.06.029

Szöcs, E., Vastag, Gy., Shaban, A., Kálmán, E. Investigation of copper corrosion inhibition by STM and EQCM techniques, *Journal of Applied Electrochemistry* 29 (1999) 1339-1345. doi: 10.1023/A:1003869715760

Tommeseani, L., Brunoro, G., Frignani, A., Monticelli, C., Dal Colle, M. On the protective action of 1,2,3-benzotriazole derivative films against copper corrosion, *Corrosion Science* 39(7) (1997) 1221-1227. doi:org/10.1016/S0010-938X(97)00022-X

Tremont, R., De Jesus-Cardona, H., Garcia-Orozco, J., Castro, R.J., Cabrera, C.R. 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane as a Cu corrosion inhibitor in KCl solution, *Journal of Applied Electrochemistry* 30(6) (2000) 737-743.

Tromans, D. and Sun, R. Anodic polarization behavior of copper in aqueous chloride/benzotriazole solutions, *Journal of the Electrochemical Society* 138(11) (1991) 3235-3244. doi:10.1149/1.2085397

Vastag, Gy., Szöcs, E., Shaban, A., Kálmán, E. New inhibitors for copper corrosion, *Pure and Applied Chemistry* 73(12) (2001) 1861-1869. doi.org/10.1351/pac200173121861

Villamil, R. F. V., Corio, P., Rubim, J. C., Agostinho, S. M. L. Sodium dodecylsulfate-benzotriazole synergistic effect as an inhibitor of processes on copper chloridic acid intergaces, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 535(1-2) (2002) 75-83. doi:org/10.1016/S0022-0728(02)01153-1

Vogt, M. R., Nichols, R. J., Magnussen, O. M., Behm, R. J., Benzotriazole adsorption and inhibition of Cu(100) corrosion in HCl: A combined in situ STM and in situ FTIR spectroscopy study, *Journal of Physical Chemistry B* 102(30) (1998) 5859-5865. doi: 10.1021/jp981216e

Wahdan, M.H. and Gomma, G.K. Effect of copper cation on electrochemical behaviour of steel in presence of imidazole in acid medium, *Materials Chemistry and Physics* 47(2-3) (1997) 176-183.

Wang, D., Li, S., Ying, Y., Wang, M. Theoretical and experimental studies of structure and inhibition efficiency of imidazoline derivatives, *Corrosion Science* 41(10) (1999) 1911-1919. doi:org/10.1016/S0010-938X(99)00027-X

Yan, C.W., Lin, H.C., Cao, C.N. Investigation of inhibition of 2-mercaptobenzoxazole for copper corrosion, *Electrochimica Acta* 45(17) (2000) 2815-2821. doi:org/10.1016/S0013-4686(00)00385-6

Ye, X. R., Xin, X. Q., Zhu, J. J., Xye, Z. L. Coordination compound films of 1-phenyl-5-mercaptotetrazole on copper surface, *Applied Surface Science* 135(1-4) (1998) 307-317. doi:org/10.1016/S0169-4332(98)00301-8

Yurt, A., Balaban, A., Kandemir, S.U., Bereket, G., Erk, B. Investigation on some Schiff bases as HCl corrosion inhibitors for carbon steel, *Materials Chemistry and Physics* 85(2-3) (2004) 420-426. doi:org/10.1016/j.matchemphys.2004.01.033

Zhang, D., Gao, L., Zhou, G. Inhibition of copper corrosion in aerated hydrochloric acid solution by heterocyclic compounds containing a mercapto group, *Corrosion Science* 46(12) (2004) 3031-3040. doi:10.1016/j.corsci.2004.04.012

Zhang, D-Q., Cai, Q-R., He, X-M., Gao, L-X., Zhao, G-D. Inhibition effect of some amino acids on copper corrosion in HCl solution, *Material Chemistry and Physics* 112(2) (2008) 353-358. doi:10.1016/j.matchemphys.2008.05.060

Zhang, D-Q., Gao, L-X, Zhou, G-D. Inhibition of copper corrosion in aerated hydrochloric acid solution by heterocyclic compounds containig a mercapto group, *Corrosion Science* 46(12) (2004) 3031-3040. doi:10.1016/j.corsci.2004.04.012

Zhang, D-Q., Yu, L., Lu, Z., Chin. J. *Journal of Chinese Society of Corrosion and Protection* 18 (1998) 307.

Zhang, D-Q., Cai, Q-R., Gao, L-X., Lee, K.Y., Effect of serine, threonine and glutamic acid on the corrosion of copper in aerated hydrochloric acid solution, *Corrosion Science* 50(12) (2008) 3615-3621. doi:10.1016/j.corsci.2008.09.007

Zhang, D-Q., Gao, L-X., Zhou, G-D. Inhibition of copper corrosion in aerated hydrohloric acid solution by amino-acid, *Journal of Applied Electrochemistry* 35(11) (2005) 1081-1085. doi:10.1007/s10800-005-9009-7

Zhang, D-Q., Gao, L-X., Zhou, G-D. Inhibition of copper corrosion in aerated hydrochloric acid solution by amino-acid, *Journal of Applied Electrochemistry* 35(11) (2005) 1081-1085. doi:10.1007/s10800-005-9009-7

Zhang, D-Q., Gao, L-X., Zhou, G-D. Undecyl substitution in imidazole and its action on corrosion inhibition of copper in aerated acidic chloride media, *Journal of Applied Electrochemistry* 38(1) (2008) 71-76. doi:10.1007/s10800-007-9401-6

Zhou, G. D., Shao, H., Loo, B.H. A study of the copper electrode behaviour in borax buffer solutions containing chloride ions and benzotriazole-type inhibitors by voltametry and the photocurrent response method, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 421(1-2) (1997) 129-135. doi.org/10.1016/S0022-0728(96)04838-3

Zucchi, F., Trabanelli, G., Fonsati, M. Tetrazole derivatives as corrosion inhibitors for copper in chloride solutions, *Corrosion Science* 38(11) (1996) 2019-2029. doi.org/10.1016/S0010-938X(96)00094-7

2. Cilj rada

Radi upoznavanja sa do sada postignutim rezultatima koji su vezani za prevenciju korozije bakra u kiselim sredinama izvršen je pregled literature, koji je omogućio uvid u dostupne organske inhibitore i pronalaženje novih u cilju sprečavanja elektrohemijaskog rastvaranja bakra. Dostupni rezultati ukazuju na mali broj istraživanja vezanih za ponašanje bakra u kiseloj sulfatnoj sredini. Takođe, potvrđeno je i da je mali broj inhibitora ispitivan u ovoj agresivnoj sredini.

U cilju istraživanja ponašanja bakra u kiseloj sulfatnoj sredini biće korišćene sledeće elektrohemijske metode: određivanje potencijala otvorenog kola, potenciodinamička polarizacija i hronoamperometrijska merenja. Praćenje ponašanja bakarne elektrode u nekim slučajevima biće izvršeno i optičkim metodom.

Kao potencijalni inhibitori korozije bakra biće ispitivani predstavnici više grupa organskih jedinjenja: purin, cistein, 4(5)-metilimidazol i 2-merkpto-1-metilimidazol. Ova organska jedinjenja su izabrana zbog svoje molekulske strukture i hemijskog sastava. Naime, svako od ovih organskih jedinjenja sadrži heteroatome, kao što su azot i sumpor, a dokazano je da imaju veliki afinitet prema bakru što olakšava adsorpciju i građenje filma na površini bakra. U procesu odabira organskih jedinjenja, veliku pomoć predstavljali su literaturni podaci koji su pružili uvid u to da se ova jedinjenja u određenim slučajevima mogu upotrebiti kao inhibitori korozije metala.

Cilj elektrohemijskih merenja biće da se pronađe mehanizam interakcije pomenutih inhibitora sa površinom bakra. Kao rezultat interakcije može doći do adsorpcije molekula inhibitora na površini bakra, ali može se formirati i zaštitini kompleks koji će predstavljati zaštitni sloj, koji će štititi površinu bakra od agresivnih jona iz rastvora. Eksperimenti će biti rađeni u širokom opsegu koncentracija pomenutih organskih jedinjenja radi ispitivanja uticaja koncentracije na efikasnost inhibicije korozije bakra u kiselom sulfatnom rastvoru. Svi dobijeni podaci biće iskorišćeni da se odredi mehanizam adsorpcije, tj. da se iznađe odgovarajuća adsorpciona izoterma, koja će omogućiti određivanje slobodne energije adsorpcije.

3. Uticaj purina na elektrohemijsko ponašanje bakra u kiselom sulfatnom rastvoru

3.1. Uvod

Bakar je metal koji je široko rasprostranjen u industriji zbog svoje dobre električne i termičke provodljivosti kao i plemenitih osobina. Ali u agresivnim sredinama bakar i njegove legure postaju manje otporni. U suštini, kada je o bakru reč mnogo je češća opšta korozija nego piting korozija. Opšta korozija bakra je široko rasprostranjena u rastvorima koji sadrže amonijak, kiseonik i u rastvorima u kojima je prisutan sumpor [Scendo, 2007a]. Značajniji uzročnici korozije bakra, kao što su rastvorene soli u rastvoru hlorida, sulfata i bikarbonata. Mnogi istraživači ispitivali su ponašanje bakra u sulfatnim rastvorima [Scendo, 2007a; Scendo, 2007b; Vastag i dr., 2001].

U literaturi je opšte prihvaćeno da se rastvaranje bakra odvija kroz dva koraka:



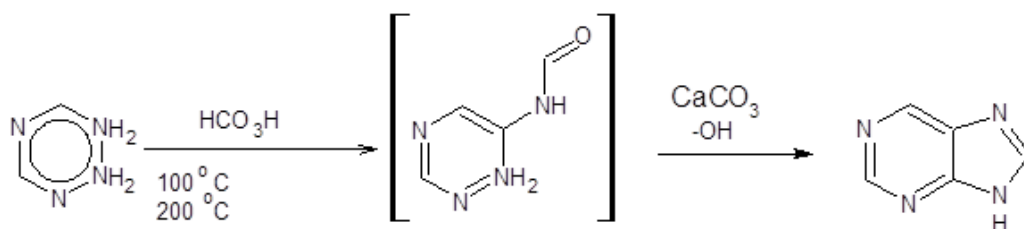
Nađeno je da je prva reakcija brža od druge u sulfatnim rastvorima [Khaled, 2009].

Korozija metala može biti kontrolisana podešavanjem pH vrednosti i primenom inhibitora. Organski molekuli su pokazali dobre inhibitorske osobine za zaštitu bakra od korozije. Naročito dobre rezultate u inhibiciji korozije pokazala su organska jedinjenja koja sadrže funkcionalnu grupu i hetero atome kao triazoli [Sherif i dr., 2007], ili tetrazoli [Issami i dr., 2007; Szócs u dr., 2005]. Takođe, heterociklična jedinjenja koja sadrže merkaptu grupu su se pokazala kao dobri inhibitori korozije bakra [Ye i dr., 1998; Zucchi i dr., 1996].

Jedan od najispitivanijih inhibitora korozije bakra i njegovih legura je benzotriazol. Ovo organsko jedinjenje kao i njegovi derivati su pokazali odlična zaštitna svojstva [Antonijević, i dr., 2005; Milić i Antonijević, 2009a; Antonijević i dr., 2009b; Milić i dr., 2008; Metikoš-huković i dr., 2000; Vogt, i dr., 1998].

Većina organskih jedinjenja koja deluju kao inhibitori korozije bakra su veoma toksična i štetna po zdravlje. Zato je poželjno naći nove inhibitore koji su ekološki kao što su amino kiseline [Zhang i dr., 2008; Zhang i dr., 2005; Isamil, 2007; Matos i dr., 2004; Barouni i dr., 2008; Morreti i Guidi, 2002; Gomma i Wahdan, 1994], purin i adenin [Scendo, 2007a; Scendo 2007b].

Purin je relativno jeftin i biorazgradiv, i lako ga je proizvesti velike čistoće više od 99 %. Zbog svojih kvaliteta kao netoksičan, purin je okvalifikovan kao “zeleni” ili ekološki inhibitor. Šema sinteze purina je prikazana na sledećoj slici [Scendo, 2007c]:



Slika 1. Šema sinteze purina

U zavisnosti od pH vrednosti rastvora, purin može da se nađe u vodenom rastvoru ili u obliku protonisanog katjona (PUH^+), neutralnog molekula (PU), ili kao anjonska vrsta (PU^-):



Do sada purin je ispitivan kao inhibitor korozije bakra u nitratnom [Scendo, 2008a25], hloridnom [Scendo, 2007c; Scendo 2008a; Scendo 2008b24-26] i sulfatnom neutralnom i kiselom rastvoru [Scendo, 2007a; Scendo 2007b]. U ovom radu ispitivana je, korozija bakra u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvoru Na_2SO_4 pH vrednosti 2 sa i bez dodatka različite količine purina.

3.2. Eksperimentalni rad

3.2.1 Priprema elektrode

Radna elektroda je napravljena od bakarne žice dobijene livenjem na gore. Napravljena je na sledeći način. Žica je isečena i zalivena hladnim materijalom za livenje koji je baziran na metal-metilakrilatu. Radna površina elektrode je $0,49 \text{ cm}^2$. Pre svakog merenja bakarna elektroda je polirana upotrebom Al_2O_3 (glinica) krupnoće $0,3 \text{ }\mu\text{m}$, ispirana destilovanom vodom i sušena. Kao referentna elektroda korišćena je zasićena kalomelova elektroda, dok je kao pomoćna elektroda korišćena platinska elektroda.

3.2.2 Reagensi

Rastvori su pravljani od purina p.a. čistoće (Sigma-Aldrich) i natrijum-sulfata (Zorka Šabac). Osnovni rastvor je bio $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ vodeni rastvor Na_2SO_4 . Purin je rastvoren u rastvoru natrijum-sulfata i dobijena je koncentracija od $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$. Ovaj rastvor je razblažen i dobijena je serija rastvora u koncentracijskom opsegu od $1 \cdot 10^{-3}$ do $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$. pH vrednost rastvora (pH 2) podešena je dodatkom H_2SO_4 (Zorka Šabac).

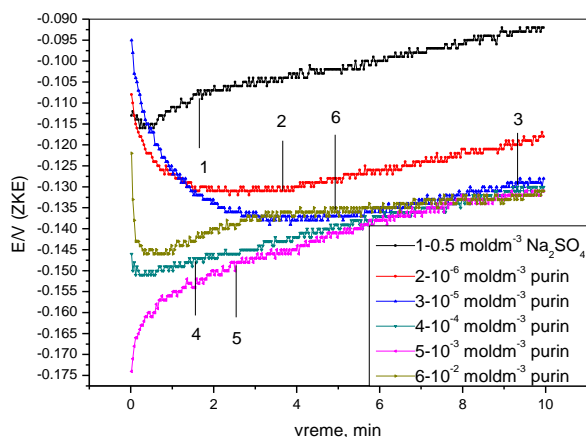
3.2.3 Procedura

Aparatura korišćena za ispitivanje elektrohemijuskog ponašanja bakarne elektrode je potencijostat koji je direktno vezan za kompjuter preko AD kartice. Korišćene elektrohemijske metode bile su: merenje potencijala otvorenog kola, potenciodinamička polarizacija i hronoamperometrija. Potencijal otvorenog kola je sniman tokom 10 minuta. Linarna voltometrija je sprovedena od vrednosti korozionog potencijala do $-0,500 \text{ V}$ (ZKE) u katodnom i $0,500 \text{ V}$ (ZKE) u anodnom smeru.. Merenja sprovedena su pri brzini promene potencijala od 1 mVs^{-1} na sobnoj temperaturi u prirodno aerisanim rastvorima. Hronoamperometrijska istraživanja su izvođena u trajanju od 5 minuta na potencijalima od $0,000$, $0,100$ i $0,200 \text{ V}$ (ZKE) tokom 5 minuta Vrednosti potencijala izražene su u odnosu na zasićenu kalomelovu elektrodu (ZKE). pH vrednosti ratvora određivane su pH-metrom MA 5740 Iskra-Slovenia. Površina bakarne elektrode ispitivana je upotrebom metalografskog mikroskopa Carl Zeiss Jena 413609 Epytip 2.

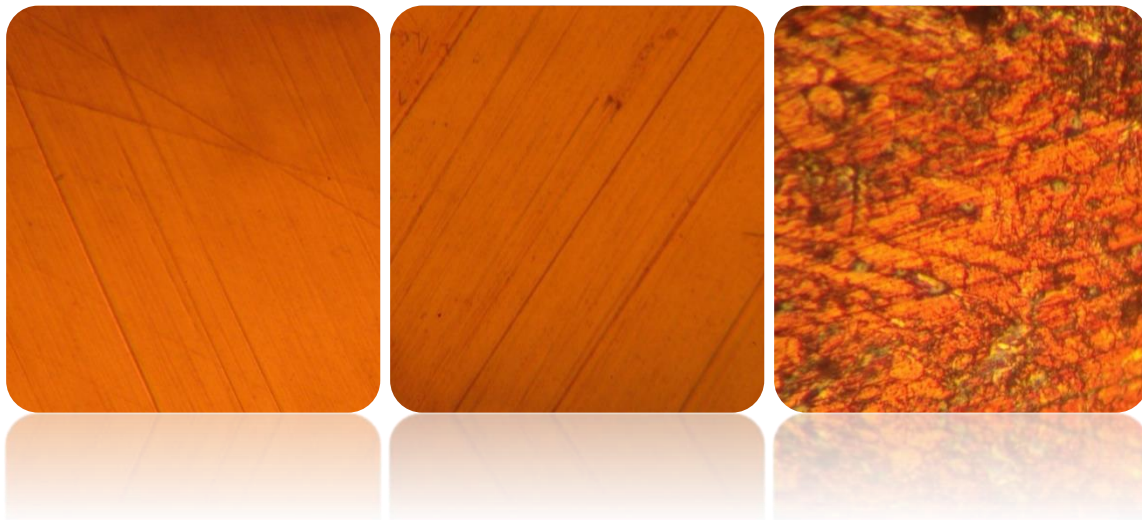
3.3 Rezultati i diskusija

3.3.1 Potenciodinamička polarizacija

Potencijal otvorenog kola je meren tokom 10 minuta u kiselom rastvoru Na_2SO_4 sa i bez dodatka različite koncentracije purina. Rezultati su predstavljeni na slici 2 i vrednosti potencijala bile su u opsegu od -0,092 do -0,126 V (ZKE). Vrednosti potencijala otvorenog kola dobijene su kao srednja vrednost tri merenja. Kao što se može videti, promene vrednosti potencijala su uočljive sa dodatkom različite koncentracije purina. Uopšte, povećanje koncentracije inhibitora pomera vrednosti potencijala otvorenog kola prema negativnijim vrednostima. Ovo pomeranje potencijala može biti objašnjeno adsorpcijom inhibitora na aktivnim mestima površine elektrode. Slične rezultate našao je Ismail [2007] tokom ispitivanja cisteina kao inhibitora korozije bakra. Na osnovu fotografija (Slika 3) površine bakra odmah nakon poliranja i posle merenja potencijala otvorenog kola u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ Na_2SO_4 kiselom rastvoru i rastvoru koji sadrži purin, može se videti promena boje elektrode, ali je površina ostala glatka i sjajna. Ovo potvrđuje formiranje tankog zaštitnog filma na površini elektrode u prisustvu purina u kiselom rastvoru natrijum-sulfata.



Slika 2. Potencijal otvorenog kola Cu elektrode u kiselom rastvoru natrijum-sulfata sa i bez dodatka inhibitora



a)

b)

c)

Slika 3. Površina bakarne elektrode ispitivane mikroskopom sa uvećanjem 400x nakon a) poliranja; b) merenja potencijala otvorenog kola tokom 10 minuta u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ (pH 2); c) merenja potencijala otvorenog kola tokom 10 minuta u $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ purinu

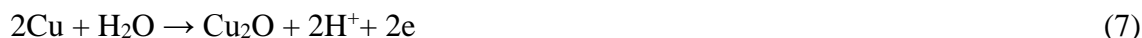
Tokom anodne polarizacije u rastvoru natrijum-sulfata, bakar podleže koroziji i anodne krive odgovaraju rastvaranju bakra kroz porozni sloj oksida bakra i povećanje koncentracije sulfatnih jona povećava rastvaranje bakra [Betrand i dr., 2000]. Međutim, u alkalnim rastvorima koji sadrže sulfatne jone, tokom anodne polarizacije, Cu_2O i CuO se formiraju na površini metala što dovodi do pasivacije [Fonseca i Correira, 1995]. Dok u neutralnim $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvorima Na_2SO_4 na površini bakra trobazični ili dvobazični bakar-sulfat, $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ili $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$, se mogu, takođe, da formiraju [Ismail i dr., 2001]. Uzimajući u obzir mehanizam rastvaranja može se reći da se anodnom polarizacijom bakar rastvara u obliku Cu^+ jona [Ismail i dr., 2004] i da se aktivno rastvaranje metala u neutralnim sulfatnim rastvorima odvija verovatno preko formiranja adsorbovanih vrsta na površini elektrode kao što su $\text{Cu}(\text{SO}_4)_{\text{ads}}^{2-}$ i/ili $\text{Cu}(\text{OH})_{\text{ads}}^-$.



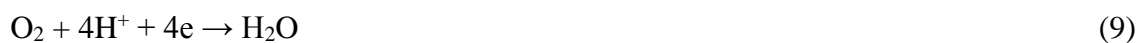
Takođe, intermedijeri $\text{Cu}(\text{SO}_4)_{\text{ads}}^{2-}$ se adsorbuju na površini metala, pa povećanje anodne struje može biti pripisano rastvaranju adsorbovanog sloja i formiranju $\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_{(\text{aq})}$.



Pored agresivnih jona prisutnih u rastvoru, pH vrednost rastvora ima značajnu ulogu na elektrohemijsko ponašanje metala. Anodno rastvaranje bakra u kiselom rastvoru odvija se kroz sledeće reakcije [Khaled, 2009]:



Rezultati polarizacionih merenja, zabeleženih tokom katodne i anodne polarizacije bakarne elektrode u kiselom $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvoru Na_2SO_4 , prikazani su slici 4. Sva merenja izvođena su u sulfatnom rastvoru sa i bez dodatka purina. Katodna reakcija predstavlja redukciju kiseonika prema sledećoj jednačini [K.F.Khaled, 2008]:



Sa polarizacionih krivih može se zaključiti da dodatak purina ima efekta na katodnu reakciju, ali je izraženij uticaj na anodnu reakciju.

Anodno rastvaranje bakra u kiselom sulfatnom rastvoru može biti opisano sledećim mehanizmom [Matos i dr., 2004]:



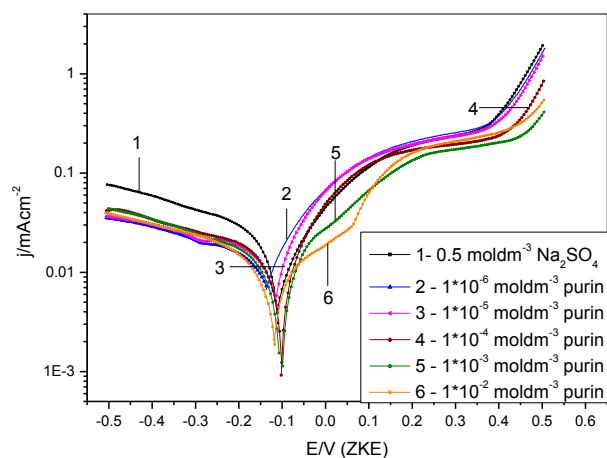
Niske koncentracije purina, do $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, imaju efekta na rastvaranje bakra u kiselom rastvoru natrijum-sulfata, ali nedovoljno da obezbede odgovarajuću zaštitu površine elektrode. Dok povećanje koncentracije inhibitora u ispitivanim rastvorima daje izraženiji efekat. Takođe, može se zapaziti da se na vrednostima potencijala u blizini korozionog potencijala, vrednosti gustine struje povećavaju sporo sa povećanjem vrednosti potencijala. Dok na pozitivnijim vrednostima potencijala, gustina struje se povećava znatno brže. Može

se reći da purin smanjuje koroziju bakra, ali samo na vrednostima potencijala koje su bliske vrednosti korozionog potencijala. Tako [Cordeiro i dr., 1993] u blizini korozionog potencijala koncentracija $\text{Cu(I)}_{\text{ads}}$ je beznačajna na površini bakra. Otieno-Alego je saradnicima [1999] takođe našao da u kiselim sulfatnim rastvorima koji sadrže kiseonik efikasnost inhibicije zavisi od debljine oksidnog filma (Cu_2O) formiranog na površini elektrode i ovaj film postaje tanji sa vremenom. Može se, dakle, zaključiti da u kiselim sulfatnim rastvorima pasivni film se ne formira ili je veoma tanak.

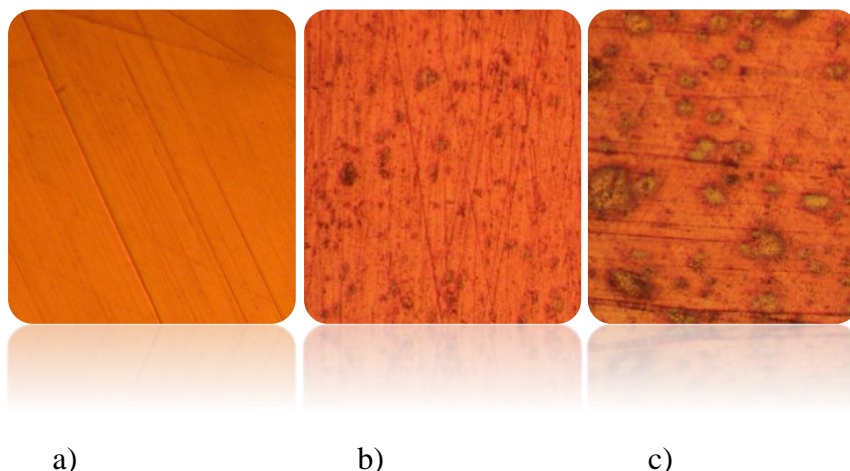
U veoma kiselim rastvorima u prisustvu purina ne formira se pasivni film na površini bakra, već se najverovatnije adsorpcija purina vrši direktno na površinu bakra:



Ovaj inhibirajući film formiran u prisustvu purina, u kiselom rastvoru natrijum-sulfata ne obezbeđuje kompaktnu pokrivenost elektrode. Zato površina bakra nije dovoljno zaštićena. Kroz pore i ostale nesavršenosti, kiseonik, voda i agresivni joni probijaju ovaj inhibirajući film. Kao posledica dolazi do dalje korozije bakra [Scendo, 2007a].



Slika 4. Potenciodinamička polarizacija u kiselom rastvoru Na_2SO_4 sa i bez dodatka purina



Slika 5. Površina bakarne elektrode ispitivana mikroskopom sa uvećanjem 400x posle a) poliranja; b) polarizacije do 0,200 V (ZKE) u $1 \cdot 10^{-2}$ mol dm⁻³ rastvora purina; c) polarizacije do 0,500 V (ZKE) u $1 \cdot 10^{-2}$ mol dm⁻³ rastvora purina

Rezultati dobijeni potenciodinamičkim merenjima potvrđeni su fotografijama površine elektrode snimljenim uz pomoć mikroskopa i uvećanja od 400 puta. Ove fotografije predstavljene su na slici 5. Nakon polarizacije bakarne elektrode do 0,200 V i 0,500 V (ZKE) snimljene su fotografije. Promena boje bakarne elektrode je očigledna što je takođe u saglasnosti sa rezultatima dobijenim potenciodinamičkim merenjima. Polarizacione krive su potvrdile da na pozitivnijim potencijalima od 0,200 V (ZKE) vrednost gustine struje raste što vodi do lokalizovane korozije bakra. Na slici snimljenoj na negativnijim vrednostima potencijala evidentno je da je korozija bakra smanjena, a i vrednosti gustine struje su smanjene. Ali je lokalizovana korozija i dalje evidentna. Lokalizovana korozija može biti prisutna umesto opšte korozije kada je primenjena velika koncentracija inhibitora [Assouli, 2001]. U prisustvu nižih koncentracija inhibitora ne uočava se prisustvo lokalizovane korozije. Podaci dobijeni polarizacionim merenjima su pokazali da purin obezbeđuje određenu zaštitu bakra od korozije u kiselom rastvoru natrijum-sulfata.

Takođe, u literaturnim podacima može se naći da purin formira adherentni sloj na površini bakra, koji štiti površinu bakra u agresivnim rastvorima i u prisustvu kiseonika [Scendo, 2007a].

Da bi se utvrdio uticaj inhibitora na koroziju metala, kao parametar može se koristiti efikasnost inhibicije (EI), koja može biti sračunata na osnovu sledeće jednačine:

$$EI = \frac{j_{kor} - j_{PU}}{j_{kor}} \cdot [100] \quad (\%) \quad (15)$$

Gde je i_{kor} koroziona gustina struje bez prisustva inhibitora, a j_{PU} je koroziona gustina struje u prisustvu inhibitora. Izračunate vrednosti efikasnosti inhibicije purina u kiselom rastvoru natrijum-sulfata, katodni i anodni Tafelovi nagibi, korozioni potencijal i vrednosti korozione gustine struje predstavljene su u tabeli 1. Iz podataka predstavljenih u tabeli može se videti da povećanje koncentracije purina obezbeđuje bolju zaštitu površine elektrode.

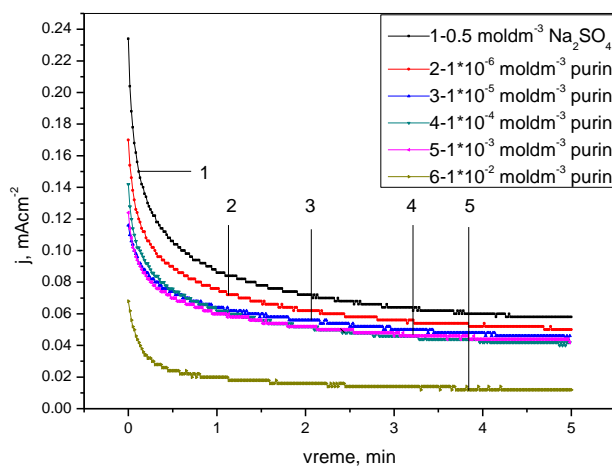
Tabela 1. Vrednosti korozionih parametara: korozionog potencijala (E_{kor}), efikasnost inhibicije, korozione gustine struje (j_{kor}), katodnog (b_c) i anodnog (b_a) Tafelovog nagiba u prisustvu određene koncentracije purina u rastvoru natrijum sulfata pH 2

| C_{PU} (mol dm ⁻³) | E_{kor} (V/ZKE) | $-b_c/V$ | b_a/V | j_{kor} ($\mu A\ cm^{-2}$) | IE (%) |
|-------------------------------------|----------------------|----------|---------|-----------------------------------|-----------|
| / | -0,111 | 0,348 | 0,246 | 0,016 | / |
| $1 \cdot 10^{-6}$ | -0,136 | 0,125 | 0,284 | 0,012 | 25,00 |
| $1 \cdot 10^{-5}$ | -0,115 | 0,343 | 0,127 | 0,011 | 31,25 |
| $1 \cdot 10^{-4}$ | -0,099 | 0,246 | 0,121 | 0,008 | 48,40 |
| $1 \cdot 10^{-3}$ | -0,102 | 0,293 | 0,174 | 0,007 | 56,25 |
| $1 \cdot 10^{-2}$ | -0,118 | 0,232 | 0,192 | 0,006 | 62,50 |

3.3.2 Hronoamperometrija

Hronoamperometrijske krive potvrdile su rezultate dobijene potenciodinamičkom polarizacijom. Merenja su vršena na potencijalima od 0,000; 0,050; 0,100; 0,200 V (ZKE) tokom pet minuta. Najniža gustina struje je zabeležena na potencijalu od 0,000 V (ZKE) (slika 6). Rezultati, takođe ukazuju da dodatak inhibitora vodi ka nižoj vrednosti gustine struje u kiselom 0,5 mol dm⁻³ rastvoru Na₂SO₄. Fotografije snimljene na 0,000 V (ZKE) u

kiselom rastvoru Na_2SO_4 , kao i u prisustvu inhibitora koncentracije $1 \cdot 10^{-6}$ i $1 \cdot 10^{-4}$ mol dm^{-3} predstavljene su na slici 7. Ove fotografije potvrđuju da se zaštitni film formira na površini elektrode u prisustvu inhibitora. Zapravo, sa ovih fotografija, tanak i gladak film je evidentan na površini bakra. Čak i na pozitivnijim potencijalima gustina struje se smanjuje sa porastom koncentracije inhibitora. I dokazano je da gustina struje raste sa porastom potencijala (slika 8). Takođe, fotografije površine bakarne elektrode napravljene nakon hronoamperometrijskog merenja u rastvoru natrijum-sulfata bez prisustva inhibitora na različitim potencijalima, predstavljene na slici 9, u saglasnosti su sa prethodnim zapažanjima da promena boje može biti pripisana formiranju tankog zaštitnog filma. Hronoamperometrijska merenja u kiselom $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvoru Na_2SO_4 na potencijalu $0,100 \text{ V}$ (ZKE) prikazana su na slici 10. U početku vrednost gustine struje opada, nakon čega dostiže konstantnu vrednost koju zadržava do kraja eksperimenta. Primećeno je da dodatak purina vodi ka smanjenju vrednosti gustine struje, pri čemu je najznačajnije smanjenje gustine struje zabeležen pri primeni najveće koncentracije purina u kiselom rastvoru natrijum-sulfata. Dakle, može se reći da se zaštitni film formira na površini elektrode bakra u prisustvu inhibitora [Elbakari i dr., 2008; Perrin i dr., 1997].



Slika 6. Hronoamperometrijske krive snimljene u kiselom $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvoru natrijum-sulfata bez i u prisustvu inhibitora na potencijalu $0,000 \text{ V}$ (ZKE)

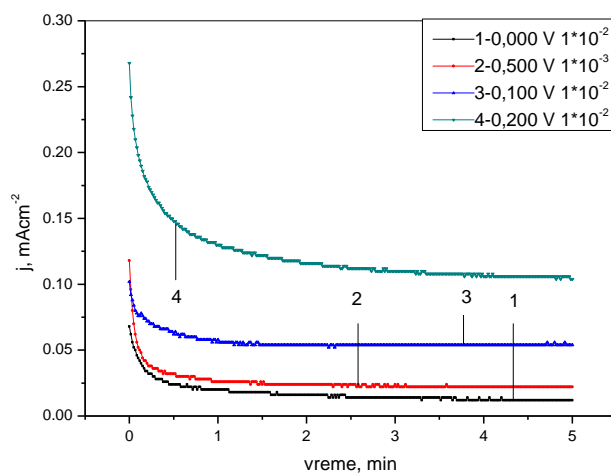


a)

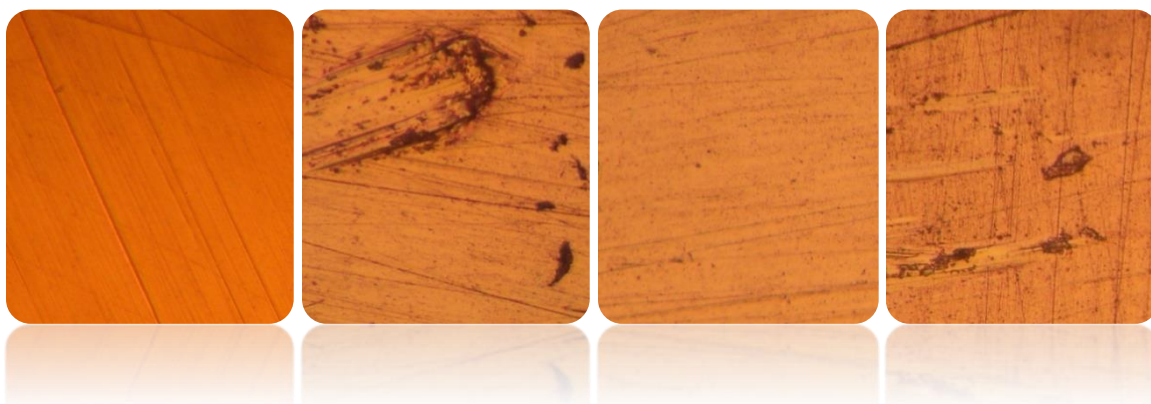
b)

c)

Slika 7. Površina bakarne elektrode ispitivana mikroskopom pri uvećanju 400x nakon a) poliranja, b) 5 minuta hronoamperometrijskog merenja na potencijalu 0,000 V (ZKE) u rastvoru 0,5 mol dm⁻³ sa prisustvom cisteina u koncentraciji od 1·10⁻⁶ mol dm⁻³ c) 5 minuta hronoamperometrijskog merenja na potencijalu 0,000 V (ZKE) u rastvoru 0,5 mol dm⁻³ sa prisustvom cisteina u koncentraciji od 1·10⁻⁴ mol dm⁻³



Slika 8. Hronoamperometrijska merenja u kiselom rastvoru 1·10⁻² mol dm⁻³ purina na različitim vrednostima potencijala



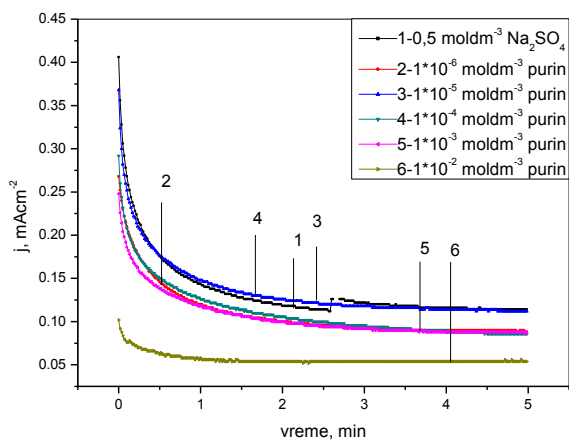
a)

b)

c)

d)

Slika 9. Površina bakarne elektrode pod mikroskopom sa uvećanjem 400x nakon a) poliranja; 5 minuta hronoamperometrijskog merenja u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ na potencijalu b) $0,000 \text{ V (ZKE)}$; c) $0,100 \text{ V (ZKE)}$; d) $0,200 \text{ V (ZKE)}$



Slika 10. Hronoamperometrijska merenja izvršena u kiselom $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvoru natrijum-sulfata sa i bez inhibitora na potencijalu od $0,100 \text{ V (ZKE)}$

3.3.3 Mehanizam adsorpcije

Potenciodinamička polarizacija i hronoamperometrijska merenja su obezbedila rezultate koji se mogu objasniti adsorpcijom purina na površini elektrode. Da bi se bliže ispitao mehanizam adsorpcije, određivana je adsorpciona izoterma koja najbolje odgovara

dobijenim podacima. Rezultati istraživanja su pokazali da se adsorpcija purina na površinu bakra najbolje može opisati Lengmirovom adsorpcionom izotermom. Lengmirova adsorpciona izoterma formirana je uz pomoć sledećih relacija:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = AC \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = KC \quad (16)$$

Gde je K-konstanta adsorpcije i ΔG -je adsorpciona energija, C-koncentracija purina (mol dm^{-3}) i θ -stepen pokrivenosti površine elektrode. Ova jednačina može da bude predstavljena na sledeći način:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (17)$$

Konstanta adsorpcije K može biti izražena na sledeći način:

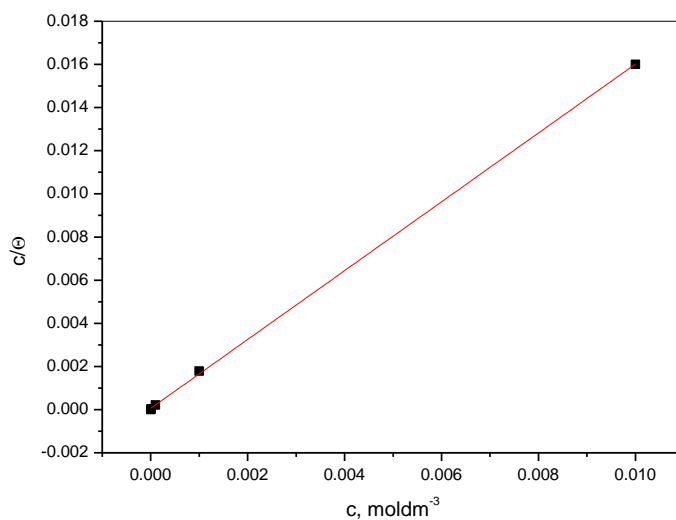
$$K = \frac{1}{55,55} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}}{RT}\right) \quad (18)$$

$$\ln K - \ln \frac{1}{55,55} = -\frac{\Delta G}{RT} \quad (19)$$

$$\Delta G = \left(\ln K - \ln \frac{1}{55,55}\right) RT \quad (20)$$

Gde je R univerzalna gasna konstanta, a T termodinamička temperatura (293K).

Slika 11 pokazuje odnos C/θ i koncentracije purina u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvoru natrijum-sulfata čija je pH vrednost 2. Može se videti da je zavisnost linearna što ukazuje na to da adsorpcija purina prati Lengmirovu adsorpcionu izotermu. Što vodi do zaključka da je jedan molekul vode zamenjen jednim molekulom purina.



Slika 11. Lengmirova adsorpciona izoterma za purin u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ Na_2SO_4 pH

Izračunata vrednost Gibsove slobodne energije adsorpcije purina u kiselom rastvoru natrijum-sulfata je $\Delta G = -33,45 \text{ kJ mol}^{-1}$. Dobijena vrednost adsorpcione energije ΔG ukazuje na spontanu adsorpciju purina na površini bakarne elektrode i takođe ukazuje na jaku fizičku adsorpciju i sa određenim udelom hemisorpcije. Adsorpcija purina obezbeđuje zaštitu površine elektrode od agresivnih jona [Scendo, 2007b]. Adsorpcija purina na površinu elektrode se možda odvija usled deljenja elektronskog para azota i d orbitale bakra ili interakcije π -elektrona aromatičnog prstena i bakarnog supstrata [Scendo, 2007a]. Takođe, može se reći da je inhibicioni efekat posledica formiranja zaštitnog $[\text{Cu-Inh}]_{\text{ads}}$ filma na površini elektrode. Ovaj film fizički blokira napad agresivnih sulfatnih jona.

3.4. Zaključak

Na osnovu eksperimentalnih podataka može se reći da prisustvo purina u kiselom rastvoru $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ pomera vrednost potencijala otvorenog kola ka negativnijim vrednostima. Polarizaciona merenja su pokazala da purin deluje kao inhibitor korozije u kiselom rastvoru natrijum-sulfata čija je pH vrednost 2. Primećeno je da veća koncentracija inhibitora vodi ka boljoj efikasnosti inhibicije. Ovi rezultati potvrđeni su optičkom metodom.

Zaštitne karakteristike ispitivanog inhibitora potvrđene su primenom hronoamperometrijskim merenjem. Rezultati su pokazali da se gustina struje smanjuje kada se povećava koncentracija purina. Zapaženo je da na višim potencijalima i vrednost gustine struje se takođe povećava.

Slobodna energija adsorpcije, ukazuje na jaku fizičku adsorpciju sa određenim udelom hemijske adsorpcije purina na površinu bakarne elektrode. Adsorpcija purina na površinu elektrode prati Lengmirovu adsorpcionu izotermu.

Purin deluje kao inhibitor korozije bakra u kiselom rastvoru natrijum-sulfata, ali samo u blizini korozijskog potencijala, na višim vrednostima potencijala u aerisanom sulfatnom rastvoru ovaj inhibitor nije pokazao značajne inhibitorne karakteristike.

3.5. Literatura:

Antonišević, M. M., Milic, S. M., Dimitrijević, M. D., Petrović, M. B., Radovanović, M. B., Stamenković, A. T. The influence of pH and chlorides on electrochemical behavior of copper in the presence of benzotriazole, *International Journal of Electrochemical Science* 4 (7) (2009) 962-979.

Antonišević, M. M., Milić, S. M., Šerbula, S. M., Bogdanović, G. D. The influence of chloride ions and benzotriazole on the corrosion behavior of Cu37Zn brass in alkaline medium; *Electrochimica Acta* 50(18) (2005) 3693-3701. doi:org/10.1016/j.electacta.2005.01.023

Antonišević, M. M., Milic, S. M., Radovanović, M. B., Petrović, M. B., Stamenković, A. T. Influence of pH and chlorides on electrochemical behavior of brass in presence of benzotriazole, *International Journal of Electrochemical Science* 4 (12) (2009) 1719-1734.

Assouli, B., Chikh, Z. A. A., Idrissi, H., Srhiri, A. Electrosynthesis of adherent poly(2-mercaptobenzimidazol) films on brass prepared in nonaqueous solvents, *Polymer* 42(6) (2001) 2449-2545. doi:org/10.1016/S0032-3861(00)00578-4

Barouni, K., Bazzi, L., Salghi, R., Mihit, M., Hammouti, B., Aloburine, A., El Issami, S. Some amino acids as corrosion inhibitors for copper in nitric acid solution, *Materials Letters* 62(19) (2008) 3325-3327. doi:org/10.1016/j.matlet.2008.02.068

Betrand, G., Rocca, E., Savall, C., Rapin, C. Labrune, J. -C., Steinmetz, P. In-situ electrochemical atomic force microscopy studies of aqueous corrosion and inhibition of copper, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 489(1-2) (2000) 38-45. doi:org/10.1016/S0022-0728(00)00163-7

Cordeiro, G., Barcia, O., Mattos, O. Copper electrodisolution mechanism in a 1M sulphate medium, *Electrochimica Acta* 38 (2-3) (1993) 319-324. doi:org/10.1016/0013-4686(93)85146-P

Elbakari, M., Tourir, R., Ebn Touhami, M., Srhiri, A., Benmessaoud, M. Electrosynthesis of adherent poly(3-amino-1,2,4-triazole) films on brass prepared in nonaqueous solvents, *Corrosion Science* 50(6) (2008) 1538-1545. doi:org/10.1016/j.corsci.2008.02.014

Fonseca, I. T. E. and Correia de Sa, A. I. Breakdown of the passivity of copper in neutral sulphate solutions: voltammetric and potentiostatic studies, *Materials Science Forum* 192-194 (pt 1) (1995) 511-524. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.192-194.511

Gomma G. K. and Wahdan, M. H. Effect of temperature on the acidic dissolution of copper in the presence of amino acids, *Materials Chemistry and Physics*, 39(2) (1994) 142-148. doi:org/10.1016/0254-0584(94)90191-0

Ismail, K. M. Evaluation of cysteine as environmentally friendly corrosion inhibitor for copper in neutral and acidic chloride solutions, *Electrochimica Acta* 52(28) (2007) 7811-7819. doi:org/10.1016/j.electacta.2007.02.053

Ismail, K. M., El-Egamy, S. S., Abdelfatah, M. Effects of Zn and Pb as alloying elements on the electrochemical behaviour of brass in borate solutions, *Journal of Applied Electrochemistry* 31(6) (2001) 663-670.

Ismail, K. M., Fathi, A. M., Badaway, W. A. Effect of nickel content on the corrosion and passivation of copper-nickel alloys in sodium sulfate solutions, *Corrosion* 60(9) (2004) 795-803. doi: org/10.5006/1.3287859

Issami, S. E., Bazzi, L., Mihit, M., Hammouti, B., Kerit, S., Addi, E. A., Salghi, R. Triazolic compounds as corrosion inhibitors for copper in hydrochloric acid, *Pigment and Resin Technology* 36(3) (2007) 161-168. doi:10.1108/03699420710749027

Khaled, K. F. Adsorption and inhibitive properties of a new synthesized guanidine derivative on corrosion of copper in 0.5 M H₂SO₄, *Applied Surface Science* 255(5) (2008) 1811-1818. doi:10.1016/j.apsusc.2008.06.030 2008

Khaled, K. F. Experimental and atomistic simulation studies of corrosion inhibition of copper by a new benzotriazole derivative in acid medium, *Electrochimica Acta* 54(18) (2009) 4345-4352. doi:org/10.1016/j.electacta.2009.03.002

Matos, J. B., Pereira, L. P., Agostinho, S. M. L., Barcia, O. E., Cordeiro, G.G., D'Elia, E. Effect of cysteine on the anodic dissolution of copper in sulfuric acid medium, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 570(1) (2004) 91-94. doi:org/10.1016/j.jelechem.2004.03.020

Metikoš-Huković, M., Babić, R., Papić, I. Copper corrosion at various pH values with and without the inhibitor, *Journal of Applied Electrochemistry* 30(5) (2000) 617-624.

Milić, S. M., Antonijević, M. M., Šerbula, S. M., Bogdanović, G. D. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 43(1) (2008) 30-37. doi:10.1179/174327808X286329

Milić, S. M., Antonijević, M. M. Some aspects of copper corrosion in presence of benzotriazole and chloride ions, *Corrosion Science* 51(1) (2009) 28-34. doi:org/10.1016/j.corsci.2008.10.007

Moretti, G. and Guidi, F. Tryptophan as copper corrosion inhibitor in 0.5 M aerated sulfuric acid, *Corrosion Science* 44(9) (2002) 1995-2011. doi:org/10.1016/S0010-938X(02)00020-3

Otieno-Alego, V., Huynh, N., Notoya, T., Bottle, S.B., Schweinsberg, D.P. Inhibitive effect of 4- and 5-carboxybenzotriazole on copper corrosion in acidic sulphate and hydrogen sulphide solutions, *Corrosion Science* 41(4) (1999) 685-697. doi:org/10.1016/S0010-938X(98)00138-3

Perrin, F. X., Wery, M., Pagetti, J. Electropolymerization of 2-hydroxybenzothiazole (2-OHBT) in water-methanol media: electrochemical behavior in NaCl (3%) solution, *Journal of Applied Electrochemistry* 27(7) (1997) 821-830.

Scendo, M. Inhibitive action of the purine and adenine for copper corrosion in sulphate solutions, *Corrosion Science* 49(7) (2007b) 2985-3000. doi:org/10.1016/j.corsci.2007.01.002

Scendo, M. Corrosion inhibition of copper by purine or adenine in sulphate solutions, *Corrosion Science* 49(10) (2007a) 3953-3968. doi:org/10.1016/j.corsci.2007.03.037

Scendo, M. Inhibition of copper corrosion in sodium nitrate solutions with nontoxic inhibitors, *Corrosion Science* 50(6) (2008b) 1584-1592. doi:10.1016/j.corsci.2008.02.015

Scendo, M. The effect of purine on the corrosion of copper in chloride solutions, *Corrosion Science* 49(2) (2007a) 373-390. doi:10.1016/j.corsci.2006.06.022

Scendo, M. The influence of adenine on corrosion of copper in chloride solutions, *Corrosion Science* 50 (7) (2008a) 2070-2077. doi:10.1016/j.corsci.2008.04.007

Sherif, E-S. M., Erasmus, R. M., Comins, J. D. Corrosion of copper in aerated acidic pickling solutions and its inhibition by 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol, *Journal of Colloid and Interface Science* 306(1) (2007) 96-104. doi:org/10.1016/j.jcis.2006.10.029

Sidot, E., Souissi, N., Bousselemi, L., Triki, E., Robbiola, L. Study of the behavior of Cu-10Sn bronze in aerated Na₂SO₄ aqueous solution, *Corrosion Science* 48(8) (2006) 2241-2257. doi.org/10.1016/j.corsci.2005.08.020

Szöcs, E., Vastag, Gy., Shaban, A., Kálmán, E. Electrochemical behaviour of an inhibitor film formed on copper surface, *Corrosion Science* 47(4) (2005) 893-908. doi:org/10.1016/j.corsci.2004.06.029

Vastag, Gy., Szöcs, E., Shaban, A., Kálmán, E. New inhibitors for copper corrosion, *Pure and Applied Chemistry* 73(12) (2001) 1861-1869. doi:org/10.1351/pac200173121861

Vogt, M. R., Nichols, R. J., Magnussen, O. M., Behm, R.J. Benzotriazole adsorption and inhibition of Cu(100) corrosion in HCl: combined in situ STM and in situ FTIR spectroscopy study, *Journal of Physical Chemistry, B*. 102 (30) (1998) 5859-5865. doi: 10.1021/jp981216e

Ye, X. R., Xin, X.Q., Zhu, J. J., Xye, Z. L. Coordination compound films of 1-phenyl-5-mercaptotetrazole on copper surface, *Applied Surface Science* 135(1-4) (1998) 307-317. doi:org/10.1016/S0169-4332(98)00301-8

Zhang, D-Q., Cai, Q-R., Gao, L-X., Lee, K. Y. Effect of serine, threonine and glutamic acid on the corrosion of copper in aerated hydrochloric acid solution, *Corrosion Science* 50(12) (2008) 3615-3621. doi:org/10.1016/j.corsci.2008.09.007

Zhang, D-Q., Gao, L-X., Zhou, G-D. Inhibition of copper corrosion in aerated hydrochloric acid solution by amino-acid compounds, *Journal of Applied Electrochemistry* 35(11) (2005) 1081-1085. doi:10.1007/s10800-005-9009-7

Zucchi, F., Trabanelli, G., Fonsati, M. Tetrazole derivatives as corrosion inhibitors for copper in chloride solutions, *Corrosion Science* 38(11) (1996) 2019-2029. doi:org/10.1016/S0010-938X(96)00094-7

4. Inhibicija korozije bakra u kiselom sulfatnom rastvoru primenom amino kiseline kao zelenog inhibitora

4.1. Uvod

Bakar je metal koji je se koristi u mnogim granama industrije i u svakodnevnom životu zbog svojih dobrih karakteristika. Iako je bakar u značajnoj meri otporan na različite hemijske reagense ipak dolazi do njegove korozije u određenim sredinama. Da bi se umanjilo rastvaranje metala u upotrebi je veliki broj inhibitora korozije. Prethodna istraživanja bakra su pokazala da u alkalnim rastvorima dolazi do pasivacije površine metala koja je uzrokovana formiranjem oksida bakra [Milošev i dr., 2006].

Velika pažnja posvećena je ispitivanju hloridnih jona kao uzročnika korozije bakra i njegovih legura [Antonijević i dr., 2005; Milić i Antonijević, 2009; Antonijević i dr., 2009]. Da bi se sprečila korozija i izbeglo oštećenje metala mnogi potencijalni inhibitori korozije su ispitivani. Dobre osobine kao inhibitori korozije bakra pokazala su organska jedinjenja. Izvanredni rezultati su postignuti upotrebom benzotriazola kao inhibitora korozije bakra i njegovih legura [Frignani i dr, 1999a; Frignani i dr., 1999b; Antonijević i dr., 2005; Antonijević i dr 2009a, Antonijević i dr., 2009b]. Osim ovih organskih jedinjenja, dobre inhibirajuće osobine pokazali su i drugi organski molekuli kao što su triazoli [Sherif i dr., 2007], tetrazoli [Issami i dr., 2007; Szöcs, i dr., 2005] kao i organska heterociklična jedinjenja koja sadrže merkaptu grupu [Ye i dr., 1998; Zucchi i dr., 1996].

Nađeno je i da su sulfatni joni, koji dovode do korozije, agresivniji od hloridnih. [Duthil i dr., 1996; Souissi i Triki, 2008]. Jedan od inhibitora koji je korišćen za prevenciju rastvaranja bakra u 0,5 mol dm⁻³ rastvoru Na₂SO₄ je bis-[4H-5 hidroksi-1,2,4-triazol-3-il]metan (BHTAM) [Naggar, 2000]. Istraživanja su pokazala da su i druga organska jedinjenja pokazala dobre inhibicione karakteristike u kiselom rastvoru natrijum-sulfata [Benali i dr., 2010, Gomma, 1998]. Ali ove supstance su toksične i spadaju u zagađivače okoline. Danas, naučnici pokušavaju da pronađu netoksične i za životnu sredinu pogodne inhibitore korozije. Kao netoksični i “prijateljski” naklonjeni prirodni inhibitori korozije bakra

ispitivani su purin [Petrovic et al., 2012; Scendo, 2007a, Scendo, 2007b], adenine [Scendo, 2008], imidazol i njegovi derivati [Stupnišek-Lisac i Madžarac, 2002] i neke amino kiseline [Gomma i Wahdan, 1994; Zhang i dr., 2008]. Cistein je amino kiselina koje može biti velike čistoće i čija proizvodnja nije skupa. Ova amino kiselina je ispitivana kao inhibitor korozije nekih metala [M. Morad, i dr. 2002; El-Shafei, i dr. 1997; Radovanović i dr., 2012; Petrović i dr., 2012]. Ona je veoma interesantna jer sadrži pored amino grupe i –SH grupu. Pomenuta grupa ima jak afinitet prema bakru.

Ova amino kiselina je veoma interesantna zbog svojih specifičnih karakteristika, cistein, naime, sadrži tri disociabilna protona. Jonizacija cisteina u vodenom rastvoru zavisi od pH rastvora.

Ovaj rad predstavlja rezultate proučavanja cisteina kao inhibitor korozije bakra u aerisanom kiselom $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvoru Na_2SO_4 . Efikasnost cisteina kao netoksičnog inhibitora je procenjivana primenom različitih elektrohemijskih metoda.

4.2. Eksperimentalni podaci

4.2.1. Materijali

Svi korišćeni rastvori su p.a. čistoće. Cistein (Sigma Aldrich) je dodat u osnovni rastvor natijum-sulfata (Zorka, Sabac) čija je koncentracija $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, pa je dobijena serija rastvora čija je koncentracija od $1 \cdot 10^{-2}$ do $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$. Korišćeni rastvori su prirodno aerisani. pH vrednost rastvora je ostvarena dodatkom H_2SO_4 (Zorka, Sabac). Radna elektroda je napravljena od bakarne žice koja je dobijena livenjem. Ova elektroda je pripremljena na sledeći način. Žica je isečena i zalivena hladnim materijalom za livenje koji je baziran na metal-metilkrilatu. Radna površina elektrode je $0,49 \text{ cm}^2$. Pre svakog merenja Cu elektroda je polirana primenom $0,3 \text{ }\mu\text{m}$ aluminijumske paste (Buehler USA), ipoirana je vodom i onda sušena. Kao referentna elektroda korišćena je zasićena kalomelova elektroda, dok je kao pomoćna bila platinska elektroda.

4.2.2. Metode

Za ispitivanje elektrohemijskog ponašanja bakarne elektrode korišćen je potenciostat koji je direktno povezan sa kompjuterom preko AD kartice (Polarographic Analyzer PA2, Laboratori Přístroje Prague, Czechoslovakia). Korišćene su sledeće elektrohemijske metode: merenje potencijala otvorenog kola (POK), potenciodinamička polarizacija, hronoamperometrija i optička mikroskopija. Potencijal otvorenog kola snimljen je tokom 10 minuta. Potenciodinamička polarizacija vršena je od potencijala otvorenog kola do -0,500 V (ZKE) u katodnom i do 0,500 V u anodnom smeru u kiselom rastvoru sulfata. Merenja izvođena su pri brzini promene potencijala od 1 m Vs^{-1} . Hronoamperometrijska merenja zabeležena su tokom 5 minuta na vrednostima potencijala 0,000; 0,050; 0,100 i 0,200 V (ZKE). Sva merenja su rađena na sobnoj temperaturi. Vrednosti potencijala prikazane su u odnosu na zasićenu kalomelovu elektrodu (ZKE). Sve vrednosti pH merene su korišćenjem pH–metra CyberScan pH 510 Eutech.

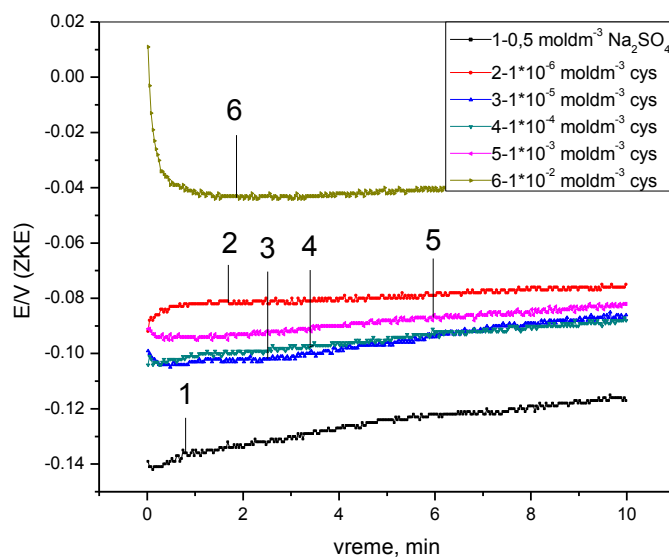
4.3. Rezultati i diskusija

4.3.1. Potencijal otvorenog kola

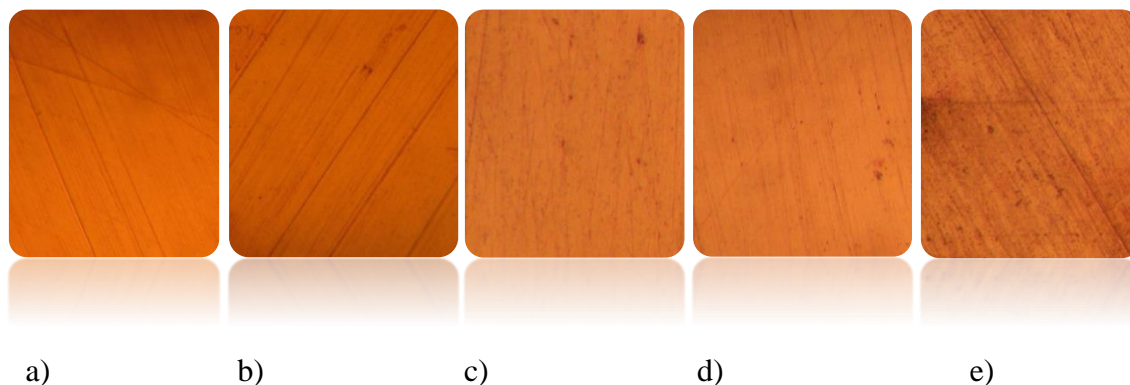
Potencijal otvorenog kola bakarne elektrode je zabeležen u sulfatnom rastvoru L-cisteina tokom 10 minuta merenja. Vrednost potencijala otvorenog kola dobijena je kao srednja vrednost tri merenja. Rezultati sugerišu da dodatak cisteina utiče na promenu potencijala. Sa dodatkom inhibitora vrednost potencijala generalno postaje pozitivnija u odnosu na potencijal koji je meren u sulfatnom rastvoru (Slika 1). Dobijeni podaci ukazuju da cistein smanjuje anodno rastvaranje bakra. Takodje, zapaža se da potencijal postaje pozitivniji sa vremenom pri svim ispitivanim koncentracijama, izuzev početnog perioda pri koncentraciji $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$. Početni porast potencijala sa vremenom ukazuje na usporenje katodnog procesa, najverovatnije izazvanog inhibitorским efektom molekula amino kiseline prisutnih u rastvoru i depozicijom produkata korozije [Saifi i dr., 2010]. S druge strane,

pomeranje vrednosti potencijala ka negativnijim vrednostima sa vremenom, što je primećeno kada je koncentracija cisteina u rastvoru bila $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ukazuje na usporenje anodnog procesa zbog formiranja adsorbovanog sloja na površini elektrode. Slično zapažanje primetio je i Saifi sa saradnicima [2010]. Dakle, može biti zaključeno da cistein ima uticaja i na anodni i na katodni proces i da deluje kao inhibitor mešovitog tipa.

Dalje, fotografije površine elektrode načinjenje uz pomoć mikroskopa, prikazane na slici 2, jasno pokazuju promenu boje površine elektrode u prisustvu cisteina što upućuje na formiranje filma na površini bakra. Promena je izraženija pri većim koncentracijama inhibitora. Tako, pomeranje vrednosti potencijala otvorenog kola može biti pripisano adsorpciji molekula cisteina [Badawy i dr., 2006] ili formiranju kompleksa koji sadrži bakar i cistein [Matos i dr., 2004].



Slika 1. Vrednosti potencijala otvorenog kola Cu elektrode u kiselom rastvoru Na_2SO_4 sa i bez dodatka cisteina



Slika 2. Površina elektrode nakon a) poliranja, merenja potencijala otvorenog kola tokom 10 min u b) $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ pH 2 i sa dodatkom c) $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ d) $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ i e) $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ cisteina (uvećanje 400x)

4.3.2. Potenciodinamička polarizacija

Da bi se istražilo ponašanje bakra u kiselom sulfatnom rastvoru sprovedena je potenciodinamička polarizacija u prisustvu inhibitora kao i u čistom rastvoru sulfata.

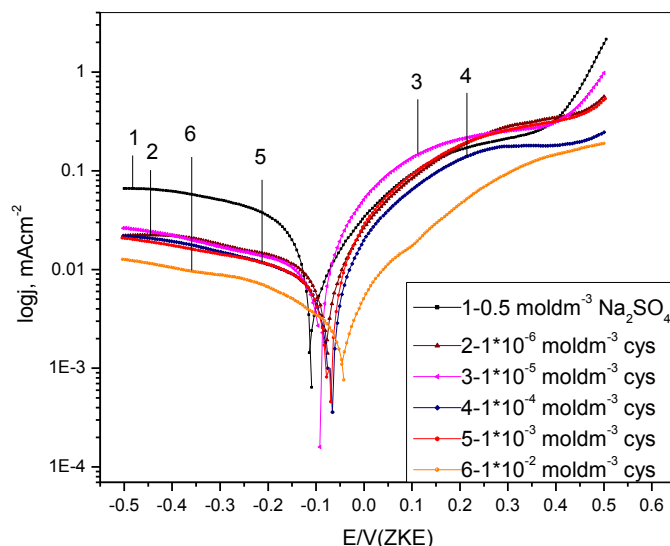
Tokom anodne polarizacije u rastvoru bez inhibitora bakar podleže oksidaciji prema sledećoj reakciji [Morreti i Guidi 2002; Hamed 2010]:



Katodna reakcija predstavlja redukciju rastvorenog kiseonika prema sledećoj reakciji [Khaled, 2008]:



Ponašanje bakarne elektrode, takođe zavisi od pH vrednosti rastvora, a takođe i sredina ima veliki uticaj. Podaci dobijeni anodnom i katodnom polarizacijom u aerisanom kiselom (pH 2) $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvoru Na_2SO_4 prikazani su na slici 3. Sva merenja izvođena su u natrijum-sulfatu sa i bez dodatka određene koncentracije cisteina kao inhibitora korozije bakra.



Slika 3. Polarizacione krive bakra u kiseloma $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvoru Na_2SO_4 u prisustvu različitih koncentracija cisteina

Kao što se može videti sa slike 3, prisustvo cisteina ima uticaja na ponašanje bakarne elektrode. Prisustvo cisteina u kiselom sulfatnom rastvoru obezbeđuje određenu zaštitu bakarne elektrode od korozije, naročito u prisustvu većih koncentracija inhibitora u rastvoru. Tokom anodne reakcije, gustina struje ima manje vrednosti u prisustvu cisteina u kiselom sulfatnom rastvoru na nižim vrednostima potencijala. Polarizacione krive ne pokazuju pad gustine struje sa daljim povećanjem vrednosti potencijala. Takođe, može se videti da sve koncentracije cisteina koje su korišćene u eksperimentima imaju uticaj na ponašanje bakra, naročito u blizini korozionog potencijala, zbog adsorpcije na površini elektrode. Ali tokom katodne reakcije gustina struje je niža na svim vrednostima potencijala u rastvoru sa cisteinom. Međutim, na pozitivnijim potencijalima od korozionog inhibitorni efekat cisteina u sulfatnom rastvoru postaje manje značajan. Predloženi mehanizam [Matos i dr., 2004] za elektrohemijsko rastvaranje bakra u sulfatnim rastvorima, bez prisustva inhibitora, predpostavlja da je glavna vrsta koja se javlja na nižim vrednostima potencijala tokom anodne polarizacije intermedijer $\text{Cu(I)}_{\text{ads}}$. Ovo dokazuje da cistein deluje kao inhibitor korozije bakra preko intermedijera i sugerise da je formirani tanak film u prisustvu viših

koncentracija cisteina Cu(I)-cys kompleks. Formiranje ovog filma je rezultat sledeće reakcije:



Dakle, ovaj kompleks štiti površinu bakarne elektrode od rastvaranja, tj. obezbeđuje inhibiciju korozije bakra. Scendo [2007c], je takođe našao da se u kiselim rastvorima na površini bakra ne formira pasivni film. Što vodi do zaključka da se molekuli inhibitora adsoruju direktno na površinu elektrode. Slične rezultate objavio je i Benli sa saradnicima [2010], navodeći da se u sulfatnom kiselom rastvoru ne formira pasivni film na površini elektrode već Cu(I)-inh kompleks.

Ali na višim potencijalima, gde je glavna prisutna vrsta na površini bakarne elektrode Cu(II)_{ads}, efekat cisteina nije tako značajan [Matos i dr., 2004].

Da bi se procenila efikasnost inhibitora korozije uglavnom se koristi veličina efikasnost inhibicije (EI), koja se računa na sledeći način:

$$EI = \frac{j_{kor} - j_{cys}}{j_{kor}} \cdot 100 (\%) \quad (5)$$

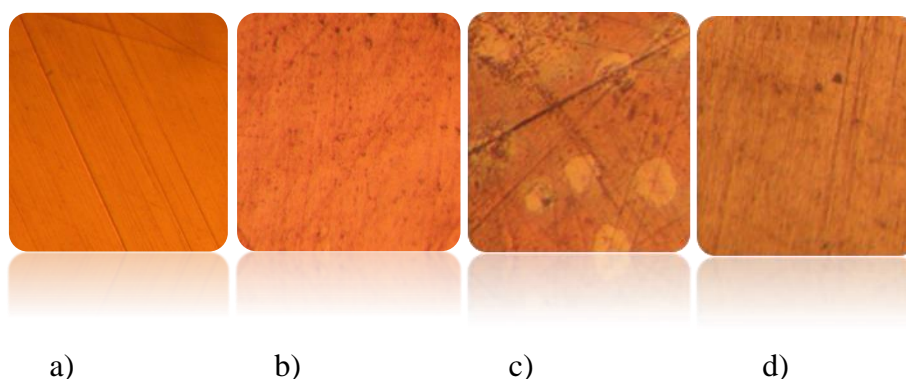
Gde je j_{kor} koroziona gustina struje bez prisustva inhibitora, a j_{cys} je koroziona gustina struje u prisustvu inhibitora. Rezultati dobijeni primenom ove jednačine predstavljeni su u tabeli 1. i iz dobijenih rezultata može se zaključiti da povećanje koncentracije cisteina povećava efikasnost inhibicije.

Table 1. Korozioni paramtri dobijeni na osnovu polarizacionih krivih prikazanih na slici 3

| c_{cys} (mol dm ⁻³) | E_{kor} (V/ZKE) | $-b_c/V$ | b_a/V | j_{kor} (mA cm ⁻²) | IE (%) |
|--------------------------------------|----------------------|----------|---------|-------------------------------------|-----------|
| / | -0,111 | 0,147 | 0,209 | 0,011 | / |
| 1·10 ⁻⁶ | -0,078 | 0,023 | 0,126 | 0,0064 | 41,82 |
| 1·10 ⁻⁵ | -0,089 | 0,072 | 0,072 | 0,0049 | 55,45 |
| 1·10 ⁻⁴ | -0,066 | 0,246 | 0,089 | 0,0044 | 60,00 |

| | | | | | |
|-------------------|--------|-------|-------|--------|-------|
| $1 \cdot 10^{-3}$ | -0,069 | 0,120 | 0,045 | 0,0027 | 75,45 |
| $1 \cdot 10^{-2}$ | -0,045 | 0,132 | 0,106 | 0,0019 | 82,73 |

Vrednosti efikasnosti inhibicije, koje su sračunate na osnovu podataka dobijenih polarizacionim merenjima, ukazuju da se cistein ponaša kao inhibitor korozije bakra u datoj sredini.



Slika 4. Površina elektrode posle a) poliranja b) anodne polarizacije do 0,500 V (ZKE) u $1 \cdot 10^{-6}$ mol dm^{-3} rastvoru cisteina c) $1 \cdot 10^{-4}$ mol dm^{-3} cisteina d) $1 \cdot 10^{-2}$ mol dm^{-3} cisteina (400x uvećanje)

Fotografije površine bakarne elektrode prikazane na slici 4 napravljene su nakon polarizacije u kiselom $0,5$ mol dm^{-3} rastvoru Na_2SO_4 . I kao što se može videti, promena boje je evidentna i može se objasniti formiranjem zaštitnog filma na površini bakra, koji je izraženiji sa porastom koncentracije inhibitora. Ovi rezultati su u saglasnosti sa rezultatima dobijenim polarizacionim merenjima, koja pokazuju da sa porastom koncentracije inhibitora vrednost gustine struje opada.

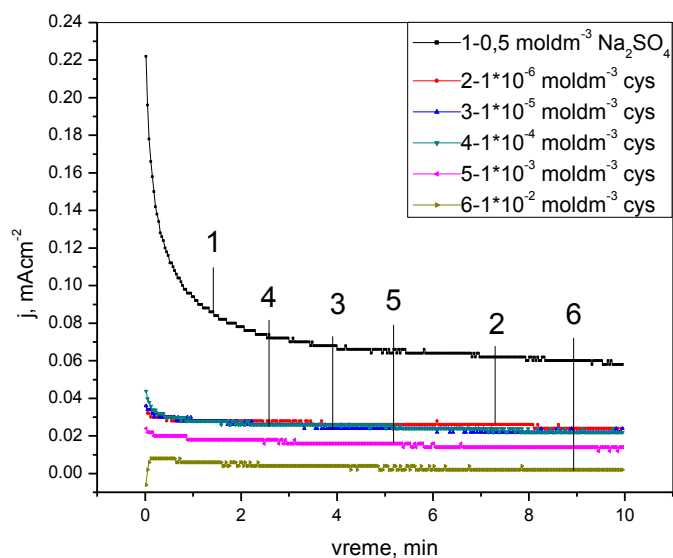
4.3.3. Hronoamperometrija

Da bi se objasnilo ponašanje bakarne elektrode korišćena su i hronoamperometrijska merenja. Ove krive snimane su tokom 5 minuta. Elektroda je bila izložena konstantnoj

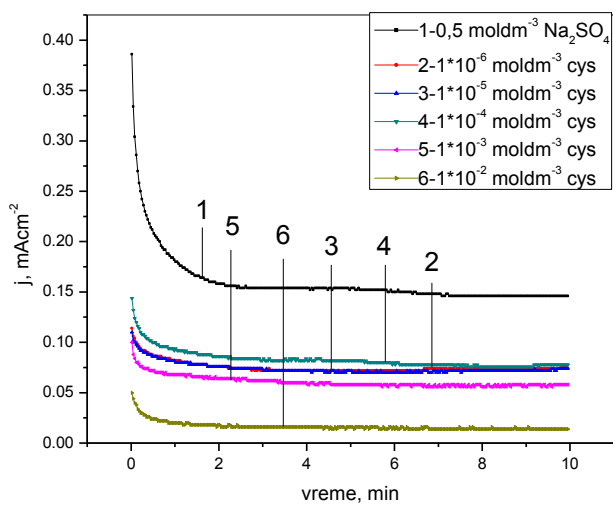
vrednosti potencijala u kiselom sulfatnom rastvoru u prisustvu različitih koncentracija cisteina. Merenja su sprovedena na sledećim vrednostima potencijala: 0,000; 0,050; 0,100; 0,200 V (ZKE). Rezultati pokazuju da se na pozitivnijim vrednostima potencijala povećavaju vrednosti gustine struje što se može videti na slikama 5, 6 i 7.

Ali takođe, eksperimenti su dokazali da cistein u kiselom $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvoru natrijum sulfata smanjuju gustinu struje i na višim vrednostima potencijala (slike 5, 6). U početku vrednost gustine struje pada nakon čega dostiže konstantnu vrednost. Ovo može biti dokaz formiranja zaštitnog filma na površini bakra [Mabille i dr., 2003]. Na višim vrednostima potencijala 0,050; 0,100 i 0,200 V (ZKE) gustina struje ima više početne vrednosti, a onda njena vrednost opada kao rezultat formiranja tankog filma. Gustina struje nakon izvesnog vremena dostiže konstantnu vrednost i zadržava je do kraja eksperimenta

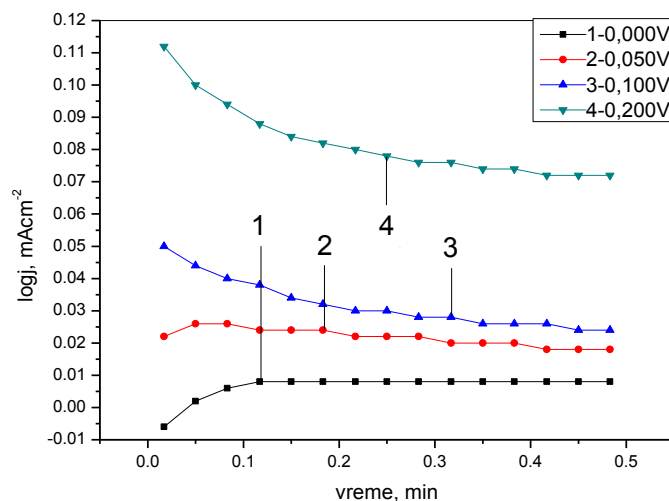
Sa slika 5 i 6 gde su predstavljene hronoamperometrijske krive, snimljene u kiselom rastvoru natrijum sulfata sa dodatkom različitih koncentracija cisteina na vrednostima potencijala od 0,000 i 0,100 V (ZKE) evidentan pad vrednosti gustine struje može biti pripisan adsorpciji molekula inhibitora [Scendo, 2007a], i formiranju zaštitnog sloja na površini elektrode [Elbakri i dr., 2008]. Takođe, iz rezultata dobijenih sa slike 7, može se reći da čak i kada je prisutna velika koncentracija inhibitora u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ kiselom rastvoru Na_2SO_4 , na pozitivnijem vrednostima potencijala vrednosti gustina struje značajno se povećavaju, što je pripisano adsorpciji $\text{Cu(II)}_{\text{ads}}$ [Matos i dr., 2004] i adsorpcija cisteina na površini elektrode nije tako značajna.



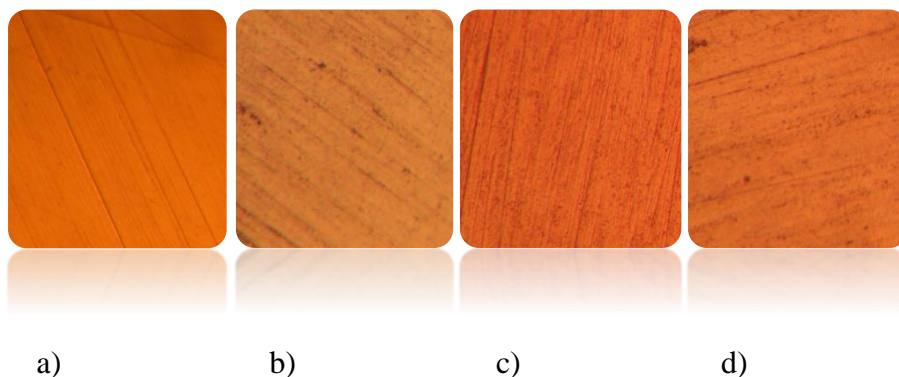
Slika 5. Hronoamperometrijske krive zabeležene u kiselom $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvoru Na_2SO_4 sa različitim sadržajem cisteina na potencijalu $0,000 \text{ V}$ (ZKE)



Slika 6. Hronoamperometrijske krive zabeležene u kiselom $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvoru Na_2SO_4 sa različitim sadržajem cisteina na potencijalu $0,100 \text{ V}$ (ZKE)



Slika 7. Hronoamperometrijska merenja sprovedena u kiselom $1 \cdot 10^{-2}$ mol dm^{-3} rastvoru cisteina na različitim vrednostima potencijala



Slika 8. Površina elektrode nakon a) poliranja, i hronoamperometrijskih merenja nakon 5 min u $0,5$ mol dm^{-3} rastvoru Na_2SO_4 sa dodatkom od $1 \cdot 10^{-6}$ mol dm^{-3} cisteina na vrednostima potencijala b) $0,000$ V (ZKE), c) $0,100$ V (ZKE) i d) $0,200$ V (ZKE) (uvećanje $400\times$)

Tokom hronoamperometrijskih merenja sprovedenih u rastvoru cisteina koncentracije $1 \cdot 10^{-6}$ mol dm^{-3} napravljene su fotografije uz pomoć metalografskog mikroskopa (slika 8). Ove fotografije pokazuju da se formirao zaštitni film na površini elektrode. Tokom polarizacije na $0,100$ V (ZKE), pri čemu je ova vrednost najbliža vrednosti potencijala otvorenog kola, može se videti da početna vrednost gustine struje ima veću

vrednost koja se brzo smanjuje zbog formiranja zaštitnog filma koji sprečava dalje rastvaranje metala. Fotografije, dakle prate rezultate dobijene hronoamperometrijskom metodom, tj. da se na vrednostima potencijala od 0,100 i 0,200 V (ZKE) formira film na površini elektrode.

4.3.4 Mehanizam adsorpcije

Da bi se razumeo mehanizam inhibicije korozije, adsorpcioni mehanizam organskog jedinjenja na površinu elektrode mora biti poznat. Da bi se procenilo koji adsorpcioni mehanizam najbolje odgovara dobijenim podacima korišćena je Lengmirova adsorpciona izoterma, Lengmirova adsorpciona izoterma je dobijena na bazi sledeće relacije:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = AC \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = KC \quad (6)$$

Gde je K-konstanta adsorpcionog procesa i ΔG -je adsorpciona energija, C-je koncentracija cisteina (mol dm^{-3}) i θ -je stepen pokrivenosti površine. Ova jednačina može se predstaviti i na sledeći način:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (7)$$

Konstanta adsorpcije ovog procesa- K može se izraziti prema sledećoj jednačini:

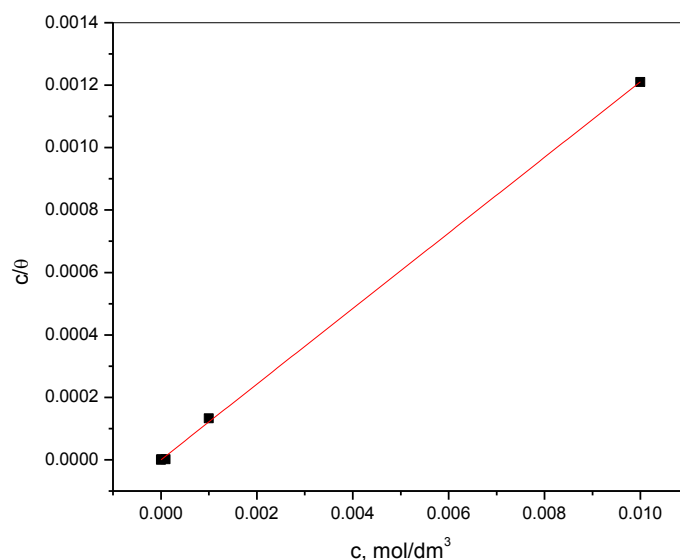
$$K = \frac{1}{55,55} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}}{RT}\right) \quad (8)$$

$$\ln K - \ln \frac{1}{55,55} = -\frac{\Delta G}{RT} \quad (9)$$

$$\Delta G = \left(\ln K - \ln \frac{1}{55,55}\right) RT \quad (10)$$

Gde je R univerzalna gasna konstanta $8,314 \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$ a T je termodinamička temperature (293 K).

Odnos između C/θ i koncentracije cisteina u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvoru natrijum sulfata čija je vrednost pH 2 predstavljen je na slici 9.



Slika 9. Lengmirova adsorpciona izoterma za bakar u kiselom $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvoru Na_2SO_4 koji sadrži određene koncentracije cisteina

Ova slika pokazuje linearnu zavisnost (korelacioni koeficijent R^2 jednaka je 0,9997), i prava ima nagib od 0,121, koji pokazuje da adsorpcija cisteina na površinu bakra prati Lengmirovu izotermu. Ovi rezultati sugerišu da svaki molekul cisteina zamenjuje jedan molekul vode na površini elektrode. Konstanta ravnoteže adsorpcije dobijena, takođe sa slike 9 ima vrednost $2,268 \cdot 10^{-7}$. Izračunata vrednost Gibsove slobodne energije je $-47,05 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Tabela 2). Velika negativna vrednost ΔG_{ads} ukazuje na jaku adsorpciju cisteina na površinu bakra i indicira hemisorpciju inhibitora na površinu bakarne elektrode. Granična vrednost između fizičke i hemijske adsorpcije je obično -40 kJ mol^{-1} [Larabi i dr., 2006]. Odstupanje nagiba od jedinice se često objašnjava kao pokazatelj da adsorbujuća vrsta zauzima manje ili više tipična adsorpciona mesta na metal/rastvor graničnoj površini [Villamil i dr., 1999].

Tabela 2. Vrednost Gibsove slobodne adsorpcione energije i R^2 cisteina na bakru u rastvoru natrijum-sulfatu

| Kiseli rastvor | |
|---|--------|
| $\Delta G \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$ | -47,05 |
| R^2 | 0,9997 |

4.4. Zaključak

Sprovedena istraživanja potvrdila su da dodatak ove amino kiseline u početni 0,5 mol dm⁻³ rastvor Na₂SO₄ izaziva smanjenje gustine struje. Vrednosti potencijala otvorenog kola su uglavnom pozitivnije sa dodatkom cisteina.

Anodna i katodna potenciodinamička polarizaciona merenja su pokazala da cistein na nižim vrednostima potencijala pokazuje dobre inhibicione osobine. Istraživanja su pokazala i da povećanje koncentracije inhibitora vodi ka boljoj zaštiti bakra od korozije, tj. povećanje koncentracije cisteina smanjuje vrednost gustine struje. Ovo može biti pripisano formiranju Cu(I)cys filma na površini metala.

Rezultati dobijeni hronoamperometrijom sugerišu da povećanje vrednosti potencijala vodi ka povećanju vrednosti gustine struje. Ali dodatak cisteina smanjuje vrednosti gustine struje na svim vrednostima potencijala. Dobijeni podaci potvrđuju rezultate potenciodinamičke polarizacije.

Adsorpcija cisteina na površinu bakra u kiselom 0,5 mol dm⁻³ rastvoru natrijum-sulfata prati Lengmirovu adsorpcionu izotermu. Vrednost Gibsove slobodne energije ukazuje na hemisorpciju cisteina na površini elektrode.

4.5. Literatura

Antonijevic, M. M., Bogdanovic, G. D., Radovanovic, M. B., Petrovic, M. B., Stamenkovic, A. T. Influence of pH and Chloride Ions on Electrochemical Behaviour of Brass in Alkaline Solution, *Internatioanl Journal of Electrochemical Science*, 4(5) (2009a) 654-661.

Antonijevic, M. M., Milic, S. M., Dimitrijevic, M. D., Petrovic, M. B., Radovanovic, M. B., Stamenkovic, A.T. The influence of pH and chlorides on electrochemical behavior of copper in the presence of benzotriazole, *International Journal of Electrochemical Science*, 4(7) (2009b) 962-979.

Antonijevic, M. M., Milic, S. M., Radovanovic, M. B., Petrovic, M. B., Stamenkovic, A. T. Influence of pH and Chlorides on Electrochemical Behaviour of Brass in Presence of Benzotriazole, *International Journal of Electrochemical Science*, 4(12) (2009c) 1719-1734.

Antonijević, M. M., Milić, S. M., Šerbula, S. M., Bogdanović, G. D. The influence of chloride ions and benzotriazole on the corrosion behavior of Cu₃Zn brass in alkaline medium, *Electrochimica Acta*, 50(18) (2005) 3693-3701. doi:10.1016/j.electacta.2005.01.023.

Badawy, W. A., Ismail, K. M., Fathi, A. M. Corrosion control of Cu–Ni alloys in neutralchloride solutions by amino acids, *Electrochimica Acta*, 51(20) (2006) 4182–4189. doi:10.1016/j.electacta.2005.11.037.

Benali, O., Larabi, L., Harek, Y. Inhibiting effects of 2-mercapto-1-methylimidazole on copper corrosion in 0.5 M sulphuric acid, *Journal of Saudi Chemical Society*, 14 (2) (2010) 231-235. doi:10.1016/j.jscs.2010.02.020.

Duthil, J. P., Mankowski, G., Giusti, A. The synergetic effect of chloride and sulphate on pitting corrosion of copper, *Corrosion Science*, 38(10) (1996) 1839-1849.

Elbakri, M., Touir, R., Ebn Touhami, M., Srhiri, A., Benmessaoud, M. Electrosynthesis of adherent poly(3-amino-1,2,4-triazole) films on brass prepared in nonaqueous solvents. *Corrosion Science*, 50(6) (2008) 1538–1545. doi:10.1016/j.corsci.2008.02.014.

El-Naggar, M. M. Bis-triazole as a new corrosion inhibitor for copper in sulfate solution. A model for synergistic inhibition action. *Journal of Materials Science*, 35(24) (2000) 6189-6195.

El-Shafei, A. A., Moussa, M. N. H., El-Far, A. A. Inhibitory effect of amino acids on Al pitting corrosion in 0.1 M NaCl. *Journal of Applied Electrochemistry*, 27(9) (1997) 1075-1078.

Frignani, A., Tommesani, L., Brunoro, G., Monticelli, C., Fogagnolo, M. Influence of the alkyl chain on the protective effects of 1,2,3-benzotriazole towards copper corrosion. Part I: inhibition of the anodic and cathodic reactions. *Corrosion Science*, 41(6) (1999a) 1205-1215.

Frignani, A., Fonsati, M., Monticelli, C., Brunoro, G. Influence of the alkyl chain on the protective effects of 1,2,3-benzotriazole towards copper corrosion. Part II: formation and characterization of the protective films. *Corrosion Science*, 41(6) (1999b) 1217-1227.

Gomma, G. K. and Wahdan, M. H. Effect of temperature on the acidic dissolution of copper in the presence of amino acids. *Materials Chemistry and Physics*, 39 (2) (1994) 142-148.

Gomma, G. K., Effect of azole compounds on corrosion of copper in acid medium. *Materials Chemistry and Physics*, 56 (1) (1998) 27-34.

Hamed, E. Studies of the corrosion inhibition of copper in Na₂SO₄ solution using polarized and electrochemical impedance spectroscopy. *Materials Chemistry and Physics*, 121(1-2) (2010) 70-76. doi:10.1016/j.matchemphys.2009.12.044.

Issami, S. E., Bazzi, L., Mihit, M., Hammouti, B., Kerit, S., Addi, E.A., Salghi, R. Triazolic compounds as corrosion inhibitors for copper in hydrochloric acid. *Pigment and Resin Technology*, 36(3) (2007) 161-168. doi: 10.1108/03699420710749027

Khaled, K. F. Adsorption and inhibitive properties of a new synthesized guanidine derivative on corrosion of copper in 0.5 M H₂SO₄. *Applied Surface Science*, 255(5) (2008) 1811-1818. doi:10.1016/j.apsusc.2008.06.030

Larabi, L., Benali, O., Mekelleche, S. M., Harek, Y. 2-mercapto-1-methylimidazole as copper corrosion inhibitor for copper in hydrochloric acid. *Applied Surface Science*, 253(3) (2006) 1371-1378. DOI:10.1016/j.apsusc.2006.02.013

Mabille, I., Bertrand, A., Sutter, E. M. M., Fiaud, C. Mechanism of dissolution of a Cu-13Sn alloy in low aggressive conditions. *Corrosion Science*, 45(5) (2003) 855-866.

Matos, J. B., Pereira, L. P., Agostinho, S. M. L., Barcia, O. E., Cordeiro, G. G. O., D'Elia, E. Effect of cysteine on the anodic dissolution of copper in sulfuric acid medium. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 570(1) (2004) 91-94. doi:10.1016/j.jelechem.2004.03.020.

Milić, S. M. and Antonijević, M. M. Some aspects of copper corrosion in presence of benzotriazole and chloride ions. *Corrosion Science*, 51(1) (2009) 28-34. doi:10.1016/j.corsci.2008.10.007.

Milošev, I., Mikić, T. K., Gaberšček, M. The effect of Cu-rich sub-layer on the increased corrosion resistance of Cu–xZn alloys in chloride containing borate buffer. *Electrochimica Acta*, 52(2) (2006) 415–426. doi:10.1016/j.electacta.2006.05.024.

Morad, M., Hermas, A., Aal, M. Effect of amino acids containing sulfur on the corrosion of mild steel in phosphoric acid solutions polluted with Cl⁻, F⁻ and Fe³⁺ ions behavior near and at the corrosion potential. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77(4) (2002) 486-494. doi: 10.1002/jctb.588.

Moretti, G. and Guidi, F. Tryptophan as copper corrosion inhibitor in 0.5 M aerated sulfuric acid. *Corrosion Science*, 44(9) (2002) 1995-2011.

Petrović, M. B., Simonović, A. T., Radovanović, M. B., Milić, S. M., Antonijević, M. M. Influence of purine on copper behavior in neutral and alkaline sulfate solutions. *Chemical Papers*, 66(7) (2012) 664-676. doi: 10.2478/s11696-012-0174-y.

Petrović, M. B., Simonović, A. T., Radovanović, M. B., Milić, S. M., Antonijević, M. M. The Effect of Cysteine on the Behaviour of Copper in Neutral and Alkaline Sulphate Solutions. *International Journal of Electrochemical Science*, 7(10) (2012) 9043 – 9057.

Radovanović, M. B., Petrović, M. B., Simonović, A. T., Milić, S. M., Antonijević, M. M. Cysteine as a green corrosion inhibitor for Cu37Zn brass in neutral and weakly alkaline sulphate solutions. *Environmental Science and Pollution Research* (2012). doi: 10.1007/s11356-012-1088-5.

Saifi, H., Bernard, M.C., Joiret, S., Rahmouni, K., Takenouti, H., Talhi, B. Corrosion inhibitive action of cysteine on Cu–30Ni alloy in aerated 0.5M H₂SO₄. *Materials Chemistry and Physics*, 120(2-3) (2010) 661-669. doi:org/10.1016/j.matchemphys.2009.12.011.

Scendo, M. Inhibitive action of the purine and adenine for copper corrosion in sulphate solutions. *Corrosion Science*, 49(7) (2007a) 2985–3000. doi:10.1016/j.corsci.2007.01.002.

Scendo, M. The effect of purine on the corrosion of copper in chloride solutions. *Corrosion Science*, 49(2) (2007b) 373-390. doi:10.1016/j.corsci.2006.06.022.

Scendo, M. Corrosion inhibition of copper by purine or adenine in sulphate solutions. *Corrosion Science*, 49(10) (2007c) 3953-3968. doi:10.1016/j.corsci.2007.03.037.

Scendo, M. Inhibition of copper corrosion in sodium nitrate solutions with nontoxic inhibitors. *Corrosion Science*, 50(6) (2008) 1584-1592. doi:10.1016/j.corsci.2008.02.015.

Sherif, E-S. M., Erasmus, R. M., Comins, J. D. Corrosion of copper in aerated acidic pickling solutions and its inhibition by 3-amino-1, 2, 4-triazole-5-thiol. *Journal of Colloid and Interface Science*, 306(1) (2007) 96-104. doi:10.1016/j.jcis.2006.10.029.

Souissi, N. and Triki, E. Modelling of phosphate inhibition of copper corrosion in aqueous chloride and sulphate media. *Corrosion Science*, 50(1) (2008) 231-241. doi:10.1016/j.corsci.2007.06.022.

Stupnišek-Lisac, E. and Madžarac, G. M. Evolution of non-toxic corrosion inhibitors for copper in sulphuric acid. *Electrochimica Acta*, 47(26) (2002) 4189-4194.

Szócs, E., Vastag, G., Shaban, A., Kálmán, E. Electrochemical behaviour of an inhibitor film formed on copper surface. *Corrosion Science*, 47(4) (2005) 893-908. doi:10.1016/j.corsci.2004.06.029.

Villamil, R. F. V., Corio, P., Rubim, J. C., Agostinho, S. M. L. Effect of sodium dodecylsulfate on copper corrosion in sulfuric acid media in the absence and presence of benzotiazole. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 472(2) (1999) 112-119.

Zhang, D. Q., Cai, Q. R., Gao, L. X., Lee, K. Y. Effect of serine, threonine and glutamic acid on the corrosion of copper in aerated hydrochloric acid solution. *Corrosion Science*, 50(12) (2008) 3615-3621. doi:10.1016/j.corsci.2008.09.007.

5. Ponašanje bakra u kiselom rastvoru natrijum-sulfata u prisustvu 4(5)-metilimidazola

5.1. Uvod

Zahvaljujući svojim dobrim osobinama kao električni i toplotni provodnik bakar je našao široku primenu kako u industriji tako i u domaćinstvima. Takođe, bakar se odlikuje delimično plemenitim osobinama te je otporan na uticaj mnogih hemikalija, a i na atmosferalije. Ali se ipak u nekim agresivnim sredinama javlja rastvranje bakra tj. korozija. Zahvaljujući dosadašnjim ispitivanjima došlo se do velikog broja inhibitora korozije bakra i njegovih legura rastvorima različite pH vrednosti, kao i uprisurvu različitih agresivnih jona. Najviše ispitivana jedinjenja u čijem prisustvu se smanjuje korozija bakra jesu različita organska jedinjenja, koja su ujedno dala i najbolje rezultate u inhibiciji korozije. Posebna pažnja posvećena je pronalaženju jedinjenja koja su netoksična, biorazgradiva tj. takozvani “zeleni inhibitori”. U ovu grupu inhibitora ubrajaju se amino kiseline [Badaway i dr., 2005; Barouni i dr., 2008; Toufari i dr., 2008; Petrović i dr., 2012; Radovanović i dr., 2012], purin [Petrović i dr., 2012; Radovanović i dr., 2012], adenin, a takođe organska jedinjenja koja zavređuju pažnju kao inhibitori korozije metala i legura u različitim sredinama jesu imidazoli.

Imidazoli su jedinjenja koja su zaokupila pažnju svojim dobrim inhibitorским svojstvima. U molekulu imidazola postoje dve pozicije pogodne za vezivanje sa površinom metala, azotov atom sa usamljenim sp^2 elektronskim parom i aromatični prsten. Imidazol je poznat po jakoj adsorpciji na zlatu, srebru i bakru [Stupnišek-Lisac i dr., 2002]. Derivati imidazola su pokazali bolje inhibitorске karakteristika u odnosu na sam imidazol [Gomma, 1998; Ghanbari i dr., 2010; Ouici i dr., 2012; Otmacic Curkovic i dr., 2010; Patel, 2010; Stupnišek-Lisac i dr., 2002].

U ovom radu vršena su ispitivanja u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvoru natrijum-sulfata pH vrednosti 3 u prisustvu različite koncentracije 4(5)-metilimidazola. S obzirom da ovo jedinjenje predstavlja derivate imidazola može se očekivati da i ovo jedinjenje pokaže dobre rezultate u datoj sredini.

5.2. Eksperimentalni podaci

5.2.1 Materijali

Svi korišćeni rastvori su p.a. čistoće. Kao osnovni rastvor korišćen je $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ natrijum sulfata (Zorka, Šabac). Jedinjenje čije je inhibitrosko dejstvo ispitivano, 4(5)-metilimidazol (Sigma Aldrich) je dodat u osnovni rastvor natrijum-sulfata, pa je dobijena serija rastvora čija je koncentracija od $1 \cdot 10^{-2}$ do $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. Korišćeni rastvori su prirodno aerisani. pH vrednost rastvora je ostvarena dodatkom H_2SO_4 (Zorka Farmacy Sabac). Radna elektroda je napravljena od bakarne žice koja je dobijena livenjem. ova elektroda je pripremljena na sledeći način. Žica je isečena i zalivena hladnim materijalom za livenje koji je baziran na metal-metilkrilatu. Radna površina elektrode je $0,49 \text{ cm}^2$. Pre svakog merenja Cu elektroda je polirana primenom $0,3 \text{ }\mu\text{m}$ aluminijumske paste (Buehler USA), ipoirana je vodom i onda sušena. Kao referentna elektroda korišćena je zasićena kalomelova elektroda, dok je kao pomoćna bila platinska elektroda.

5.2.2 Metode

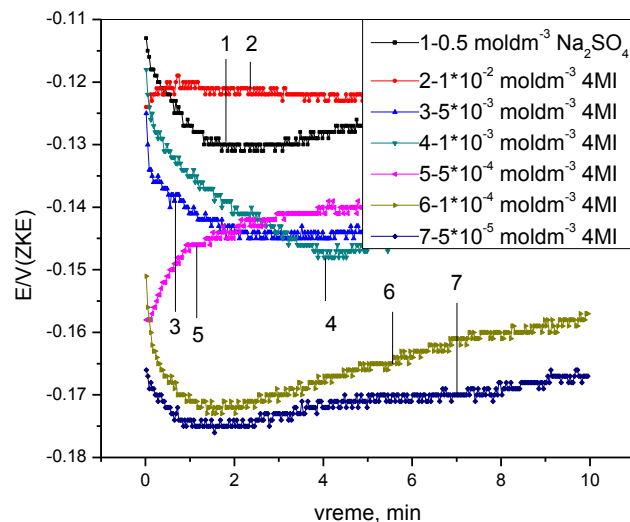
Za ispitivanje elektrohemijuskog ponašanja bakarne elektrode korišćen je potenciostat koji je direktno povezan sa kompjuterom preko AD kartice (Polarographic Analyzer PA2, Laboratori Pístroje Prague, Czechoslovakia). Korišćene su sledeće elektrohemijske metode: merenje potencijala otvorenog kola (POK), potenciodinamička polarizacija, hronoamperometrija i optička mikroskopija. Potencijal otvorenog kola snimljen je tokom 10 minuta. Potenciodinamička polarizacija vršena je od potencijala otvorenog kola do $\pm 0,500 \text{ V}$ (ZKE) u katodnom i anodnom smeru u kiselom rastvoru sulfata. Merenja su izvođena pri brzini promene potencijala od 1 m Vs^{-1} . Hronoamperometrijska merenja zabeležena su tokom 5 minuta na vrednostima potencijala $0,000$; $0,050$; $0,100$ i $0,200 \text{ V}$ (ZKE). Sva merenja su izvršena na sobnoj temperaturi. Vrednosti potencijala prikazane su u odnosu na zasićenu kalomelovu elektrodu (ZKE). Sve vrednosti pH merene su korišćenjem pH–metra CyberScan pH 510 Eutech.

5.3. Rezultati

5.3.1 Potencijal otvorenog kola

Potencijal otvorenog kola, bakarne elektrode, koji je snimljen tokom 10 minuta u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvoru natrijum-sulfata prikazan je na slici 1. S obzirom da ove vrednosti mogu da variraju prikazani rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja.

Dobijene vrednosti potencijala otvorenog kola u sulfatnim rastvoru sa i bez prisustva 4(5)-metilimidazola mogu da obezbede neke zaključke o ponašanju bakarne elektrode i uticaju inhibitora. Prisustvo 4(5)-metilimidazola pomera potencijal otvorenog kola ka negativnijim vrednostima nego u osnovnom rastvoru. Mada, ovo pomeranje vrednosti potencijala nije značajno izraženo. Tokom desetominutnog merenja potencijala otvorenog kola pokazalo se da se vrednost potencijala prvo pomera ka negativnijim vrednostima, a zatim se ustali. Ovakvo ponašanje pripisuje se formiranju adsorbovanog sloja na površini bakarne elektrode [Oguzie i dr., 2007], jer nema zaštitnog filma da spreči rastvaranje metala u trenutku uranjanja elektrode u ispitivani rastvor, dok se ne formira film na površini elektrode što vodi ka pasivaciji površine. U ovakvim slučajevima smatra se i da katodni procesi dominiraju nad anodnim [Abd El Haleem i dr., 2005]. S obzirom na neznatno pomeranje vrednosti potencijala otvorenog kola može se reći da ispitivani inhibitor u kiselom sulfatnom rastvoru deluje i kao anodni i kao katodni inhibitor korozije bakra, jer je za preciznu kategorizaciju inhibitora kao anodni ili katodni inhibitor potrebna promena vrednosti potencijala od 85 mV, u odnosu na osnovni rastvor.



Slika 1. Vrednosti potencijala otvorenog kola u rastvoru $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ natrijum-sulfata u prisustvu određene koncentracije inhibitora

5.3.2 Potenciodinamička polarizacija

Rezultati potenciodinamičke polarizacije bakra u kiselom rastvoru natrijum-sulfata prikazani su na Slici 2. Poznato je da tokom katodne polarizacije bakra u kiseloj sredini dolazi do sledeće reakcije:



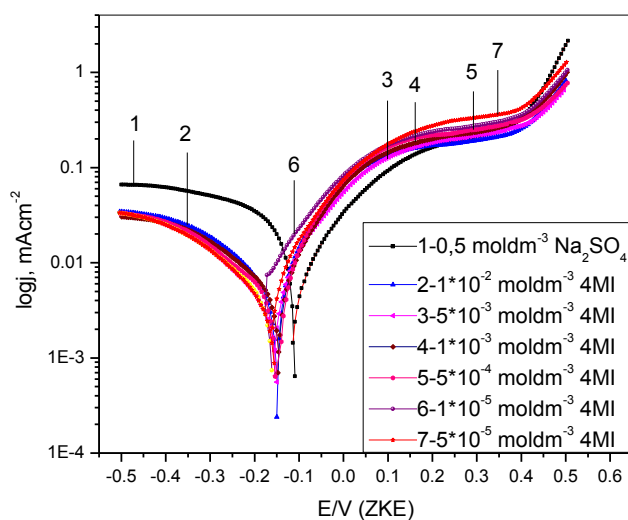
Ukoliko se posmatraju katodne krivena slici 2, koje su dobijene potenciodinamičkom polarizacijom može se uočiti da su vrednosti gusrine struje značajno manja kada je u osnovnom rastvoru prisutan i inhibitor. Veće količine 4(5)-metilimidazola u kiselom rastvoru $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ obezbeđuju bolju zaštitu bakarne elektrode. Oblik kivih se ne menja sa dodatkom veće količine inhibitora što vodi do zaključka da 4(5)-metilimidazol ne utiče na mehanizam rastvaranja bakra. Odnosno može se zaključiti da se formira neki zaštitni sfilm na površini elektrode.

Uobičajena reakcija tokom anodne polarizacije bakarne elektrode je oksidacija bakra koja se može predstaviti sledećim reakcijam:





Na osnovu podataka dostupnih sa E-pH dijagrama [Tromans i Silva, 1997] može se reći da su u ispitivanoj sredini stabilni joni bakra i $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Naime, na vrednostima potencijala koje su približne vrednosti korozionog potencijala stabilne su vrste Cu^+ i Cu^{2+} . Cu^{2+} je stabilniji na pozitivnijim vrednostima potencijala. Dalje tokom anodne polarizacije formira se $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Ovi rezultati su u saglasnosti sa rezultatima drugih autora koji takođe potvrđuju da se zaštita bakarne elektrode u kiselom sulfatnom rastvoru (pH 3) zasniva na reakciji, tj formiranju kompleksa između Cu^+ jona i inhibitora.



Slika 2. Krive potenciodinamičke polarizacije bakra u kiselom $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ sulfatnom rastvoru sa različitim koncentracijom 4MI

Sa slike 2, može se uočiti da 4MI pomera vrednost korozionog potencijala ka negativnijim vrednostima, što vodi do zaključka da se pomenuti inhibitor ponaša kao katodni inhibitor, što potvrđuje rezultate dobijene merenjem potencijala otvorenog kola.

Efektivnost nekog organskog inhibitora ogleda se u tome koliko se adsorbuje i pokriva površinu metala. Adsorpcija inhibitora zavisi od strukture molekula inhibitora, od naelektrisanja površine metala i naravno od sredine u kojoj se nalaze.

$$\text{EI} = \frac{j_{kor} - j_{4MI}}{j_{kor}} \times 100, (\%) \quad (4)$$

Gde su j_{kor} i j_{4MI} gustine struje u rastvoru natrijum-sulfata i u prisustvu različitih koncentracija inhibitora, respektivno.

Iz tabele 1 se može videti da se korozioni potencijal pomera prema katodnim vrednostima u prisustvu 4(5)-metilimidazola. Takođe, prikazani rezultati ukazuju da povećanjem koncentracije inhibitora u osnovnom rastvoru povećava efikasnost inhibicije korozije bakra.

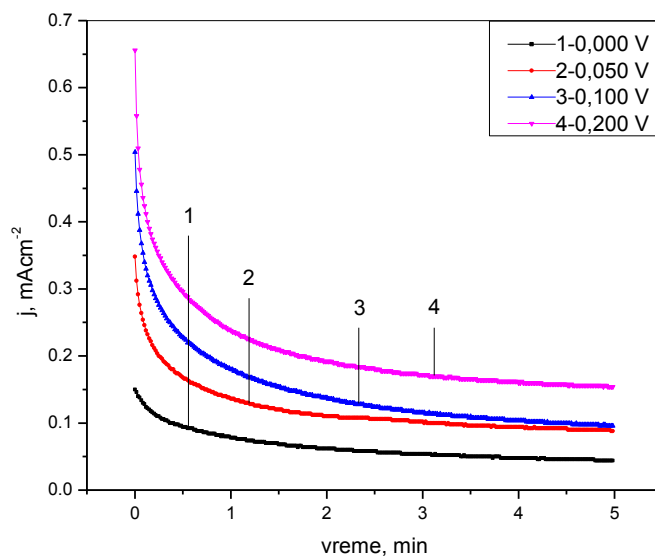
Tabela 1. Vrednosti korozionih parametara: korozionog potencijala (E_{kor}), efikasnost inhibicije, korozione gustine struje (j_{kor}), katodnog i anodnog Tafelovog nagiba u prisustvu određene koncentracije 4MI u rastvoru natrijum sulfata pH 3

| C_{4MI} (mol dm ⁻³) | E_{kor} (V/ZKE) | $-b_c/V$ | b_a/V | j_{kor} (mA cm ⁻²) | IE (%) |
|--------------------------------------|----------------------|----------|---------|-------------------------------------|-----------|
| / | -0,111 | 0,147 | 0,209 | 0,014 | / |
| $5 \cdot 10^{-5}$ | -0,163 | 0,193 | 0,100 | 0,0094 | 32,86 |
| $1 \cdot 10^{-4}$ | -0,174 | 0,312 | 0,110 | 0,0085 | 39,29 |
| $5 \cdot 10^{-4}$ | -0,149 | 0,363 | 0,124 | 0,0077 | 45,00 |
| $1 \cdot 10^{-3}$ | -0,144 | 0,437 | 0,148 | 0,0064 | 54,29 |
| $5 \cdot 10^{-3}$ | -0,154 | 0,519 | 0,212 | 0,0044 | 68,57 |
| $1 \cdot 10^{-2}$ | -0,149 | 0,609 | 0,209 | 0,0039 | 72,14 |

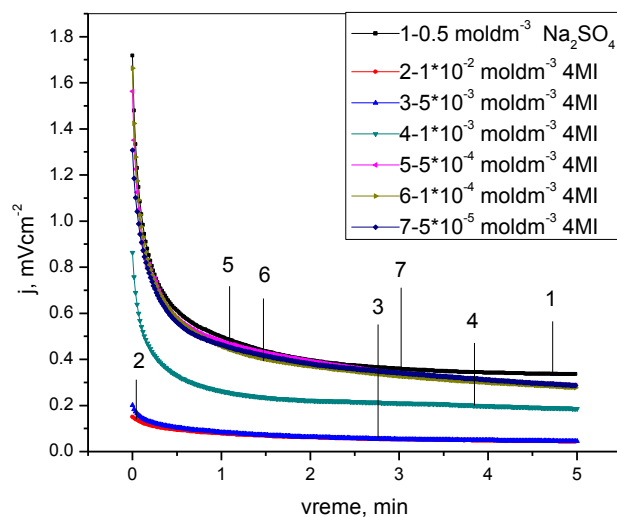
Prikazane vrednosti inhibicije pokazuju da porast koncentracije 4(5)-metilimidazola dovodi do povećanja efikasnosti inhibicije.

5.3.3. Hronoamperometrija

Jedna od korišćenih elektrohemijskih metoda za proučavanje ponašanja bakra u kiselom 0,5 mol dm⁻³ rastvoru natrijum-sulfata sa i bez prisustva 4(5)-metilimidazola u koncentraciji od $1 \cdot 10^{-2}$ mol dm⁻³ do $5 \cdot 10^{-5}$ mol dm⁻³, je hronoamperometrija. Merenja su sprovedena na vrednostima potencijala od: 0,000; 0,050; 0,100 i 0,200 V (ZKE) tokom 5 minuta.



Slika 3. Hronoamperometrijske krive zabeležene u kiselom sulfatnom rastvoru koji sadrži $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol m}^{-3}$ 4(5)-metilimidazol na potencijalima 0,000; 0,050; 0,100 i 0,200 V (ZKE)



Slika 4. Hronoamperometrijske krive zabeležene u kiselim sulfatnim rastvorima koji sadrže različite koncentracije 4(5)-metilimidazola na potencijalu 0,100 V (ZKE), tokom 5 min

Dobijeni rezultati hronoamperometrijskih merenja prikazani su na slikama 3 i 4. Odakle se može zaključiti da sa porastom vrednosti potencijala dolazi i do porasta vrednosti gustine struje. I ovakvo ponašanje se ponovilo tokom merenja vršenih na svim vrednostima potencijala. Može se uočiti, da manje koncentracije 4(5)-metilimidazola tj. $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ i $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ nisu dovoljne da spreče rastvaranje bakra, a samim tim i na smanjenje vrednosti gustine struje. U prisustvu većih koncentracija 4(5)-metilimidazola primećeno je znatno smanjenje gustine struje što je u skladu sa rezultatima koji su dobijeni potenciodinamičkom polarizacijom. A ujedno predstavlja potvrdu da se primenjeni inhibitor adsorbuje na površini bakarne elektrode formirajući zaštitni film. Do sličnih rezultata došli su i drugi autori [Perrin i dr., 1997; Sherif, 2010].

5.3.4. Mehanizam adsorpcije

Rezultati dobijeni elektrohemijским metodama mogu biti objašnjeni adsorpcijom 4-metilimidazola na površini bakra. Naime kako je i opisano u literaturi, u kiselim sulfatnim rastvorima ne dolazi do formiranja oksida bakra na površini bakarne elektrode već dolazi do adsorpcije inhibitora direktno na površinu bakarne elektrode [Betrand i dr., 2000]. Zato je ispitivan mehanizam adsorpcije koji je u saglasnosti sa dobijenim podacima. Ispitivan je mehanizam adsorpcije inhibitora primenom Lengmirove adsorpcione izoterme.

Jednačina koja opisuje Lengmirovu adsorpcionu izotermu je:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = ACe^{\frac{-\Delta G}{RT}} = KC \quad (5)$$

Gde je K-konstanta adsorpcije, ΔG -energija adsorpcije, C-koncentracija 4(5)-metilimidazola (mol dm^{-3}), a θ -stepen pokrivenosti površine. Ova jednačina se može napisati i kao:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (6)$$

Odnos između konstante adsorpcije i energije adsorpcije je :

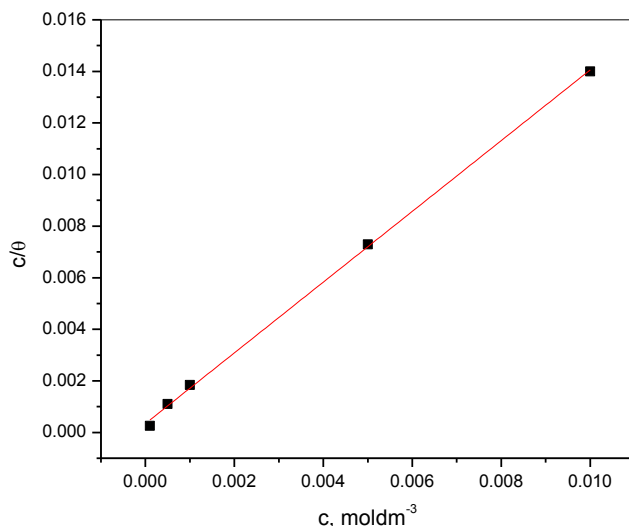
$$K = \frac{1}{55,55} e^{\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}} \quad (7)$$

Što se dalje može predstaviti na sledeći način:

$$-\Delta G = (\ln K - \ln \frac{1}{55,55})RT \quad (8)$$

gde je R -univerzalna gasna konstanta, a T termodinamička temperatura (293 K).

Prikupljeni podaci elektrohemijским merenjima su obrađeni i prikazani na slici 5 gde je primećena linearna zavisnost između koncentracije 4(5)-metilimidazola koja je rastvorena u kiselom 0,5 mol dm⁻³ rastvor natrijum-sulfata i odnosa koncentracije 4(5)-metilimidazola i stepena pokrivenosti površine (θ). Linearna zavisnost se ojašanjava zamenom jednog molekula vode jednim molekulom 4-metilimidazola. Nagib Lengmirove adsorpcione izoterme malo odstupa od 1, što je i idealan slučaj.



Slika 5. Lengmirova adsorpciona izoterma dobijena na osnovu podataka o ponašanju bakra u kiselom 0,5 mol dm⁻³ sulfatnim rastvorima u prisustvu različitih koncentracija 4(5)-metilimidazola

Zahvaljujući predloženom mehanizmu adsorpcije i dobijenim podacima moguće je izračunati Gibsovu slobodnu energiju adsorpcije. Podaci su prikazani u tabeli 2.

Tabela 2. Vrednost slobodne Gibsove energije adsorpcije i R^2 4(5)-metilimidazola na bakru u kiselom rastvoru Na₂SO₄

| | Kiselu rastvor |
|------------------------------------|----------------|
| ΔG (kJ mol ⁻¹) | -29,22 |
| R^2 | 0.9991 |

Vrednost slobodne Gibsove energije adsorpcije koja je manja od -40 kJ mol^{-1} ukazuje na fizičku adsorpciju molekula 4MI na površini bakarne elektrode. Slične rezultate u rastvoru sumporne kiseline predstavili su i Stupnišek-Lisac i dr., 2002. Naime, veći molekuli derivata imidazola pokazuju i bolju efikasnost u inhibiciji korozije, a i vrednost slobodne Gibsove energije ukazuje na hemisorpciju. Ova grupa autora potvrdila je i da supstitucija vodonikovog atoma u molekulu imidazola metil grupom na poziciji 4 povećava efikasnost inhibicije imidazola do 65 %.

5.4. Zaključak

Na osnovu sprovedenog istraživanja i prikupljenih podataka može se reći da ispitivani 4(5)-metilimidazol deluje kao inhibitor korozije bakra u kiselom $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvoru natrijum-sulfata.

Na osnovu potencijala-otvorenog kola i korozionog potencijal može se reći da je 4(5)-metilimidazol katodni inhibitor. U prisustvu inhibitora u ispitivanom rastvoru dolazi do smanjenja vrednosti gustine struje tokom potenciodinamičke polarizacije. Dok se sa porastom koncentracije povećava i efikasnost inhibicije.

Svoja inhibitorska svojstva 4(5)-metilimidazol potiče od adsorpcije na površini ispitivane elektrode, koja prati Lengmirovu adsorpcionu izotermu.

5.5. Literatura

Abd El Haleem, S. M., Abd El Aal, E. E., and Atia, A. M. Behaviour of the Copper Electrode in Alkaline-Sulfide Solutions under Natural Corrosion Conditions, *Corrosion*, 61(9) (2005) 838. Doi: 10.5006/1.3280653

Badaway, W.A., Ismail, K.M., Fathi, A. M., Environmentally safe corrosion inhibition of the Cu-Ni alloys in acidic sulfate solutions, *Journal of Applied Electrochemistry* 35 (2005) 879-888.

Barouni, K., Bazzi L., Salghi, R., Mihit, M., Hammouti B., Albourine, A., El Issami, S., Some amino acids as corrosion inhibitors for copper in nitric acid solution, *Materials Letters* 62 (2008) 3325-3327.

Betrand, G., Rocca, E., Savall, C., Rapin, C. Labrune, J. –C., Steinmetz, P. In-situ electrochemical atomic force microscopy studies of aqueous corrosion and inhibition of copper, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 489(1-2) (2000) 38-45. doi:org/10.1016/S0022-0728(00)00163-7

Ghanbari, A., Attar, M.M., Mahdavian, M., Corrosion inhibition performance of three imidazole derivatives on mild steel in 1 M phosphoric acid, *Materials Chemistry and Physics* 124 (2010) 1205-1209.

Gomma, G. K., Effect ofazole compounds on corrosion of copper in acidic medium, *Materials Chemistry and Physics* 56 (1998) 27-34.

Oguzie, E.E., Li, Y., Wang, F.H., Effect of 2-amino-3-mercaptopropanoic acid (cysteine) on the corrosion behavior of low carbon steel in sulphuric acid, *Electrochimica Acta* 53 (2007) 909-914.

Otmacic Curkovic, H., Stupnisek-Lisac E., Takenouti, H., The influence of pH value of imidazole based corrosion inhibitors of copper, *Corrosion Science* 52 (2010) 398-405.

Ouici, H.B., Benali, O., Harek, Y., Al-Deyab, S.S., Larabi, L., Hammouti, B., Influenceof the 2-Mercapto-1-Methyl Imidazole (MMI) on the Corrosion Inhibition of Mild Steel in 5% HCl, *International Journal of Electrochemical Science*,7 (2012) 2304-2319.

Patel, N.S., Jauhari, S., Mehta, G.N., The Inhibition of Mild Steel Corrosion in 1N HCl Imidazole Derivatives, *Acta Chimica Slovenica* 57 (2010) 297-304.

Perrin, F.X., Wery, M., Paggeti, J., Electropolymerization of 2-hidroxybenzothiazole (2-OHBT) in water-methanol media: electrochemical behavior in NaCl (3%) solution, *Journal of Applied Electrochemistry*, 27(7) (1997) 821-830.

Petrović, M.B., Simonović, A.T., Radovanović, M.B., Milić, S.M., Antonijević, M.M., The Effect of Cysteine on the Behaviour of Copper in Neutral and Alkaline Sulphate Solutions, *International Journal of Electrochemical Science* 7 (2012) 9043 – 9057.

Radovanović, M.B., Petrović, M.B., Simonović, A.T., Milić, S.M., Antonijević, M.M., Cysteine as a green corrosion inhibitor for Cu37Zn brass in neutral and weakly

alkaline sulphate solutions, (2012) Environmental Science and Pollution Research DOI: 10.1007/s11356-012-1088-5.

Sherif, E.-S. M., Corrosion mitigation of copper in acidic chloride pickling solutions by 2-amino-5-ethyl-1,3,4-thiadiazole, Journal of materials Engineering and Performanc, 19(6) (2010) 873-879.

Stupnišek-Lisac, E., Gazivoda, A., Madžarac, M., Evolution of non-toxic corrosion inhibitors for copper in sulphuric acid, Electrochimica Acta 47 (2002) 4189-4194.

Toufari, L., Kadri A., Khelifa, A., Aimeur, N., Benbrahim N., The inhibition and adsorption of L-cysteine against the corrosion of XC 18 carbon steel in H₂SO₄, Journal of Engineering and Applied Sciences 3 (9) (2008) 688-696.

Tromans, D. and Silva, J.C., Behavior of Copper in Acidic Sulfate Solution: Comparasion with Acidic Chloride, Corrosion 53(3) (1997) 171-178.

6. 2-merkapto-1-metilimidazol kao inhibitor korozije bakra u kiselom rastvoru natrijum-sulfata

6.1. Uvod

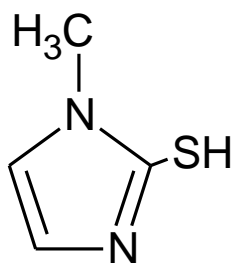
Imajući u vidu kako fizičke, tako i hemijske karakteristike bakra, ovaj metal je našao široku primenu u mnogim oblastima industrije. Otporan je na uticaj atmosfere, ali i na uticaj mnogih hemikalija. Mada, u određenim agresivnim sredinama dolazi do korozije bakra. Da bi se sprečilo njegovo rastvaranje koriste se inhibitori iz različitih grupa jedinjenja. Kao najbolji inhibitori pokazali su se molekuli iz organskih grupa jedinjenja. Ali se isto tako pokazalo da su ova jedinjenja toksična. Zato se pokušava sa iznalaženjem inhibitora korozije koji su netoksični, biorazgradivi tj. "zeleni inhibitori". Najbolje zaštitne osobine pokazala su jedinjenja koja u svojoj strukturi sadrže heteroatome kao što su azot i sumpor. Jedinjenja koja su se pokazala kao dobri inhibitori i u sredinama koje sadrže i sulafne i hloridne jone su ona koja sadrže i azot i sumpor.

Jedan od bitnih faktora koji značajno utiču na koroziju metala je pH vrednost medija. Dobra inhibitorska svojstva u kiseloj sredini pokazala su mnoga jedinjenja od amino kiselina do azola [Matos i dr., 2004; Scendo, 2007; Stupnišek-Lisac i dr. 2002; Altaf i dr., 2011; Lalitha i dr., 2005]. Takođe i sulfatan kisela sredina spade u u veoma agresivne medije te veoma zanimljive za proučavanje [Frignani i dr., 1999a, Frignani i dr., 1999b]

U grupu organskih jedinjenja koja su pokazala dobre inhibitorske sposobnosti u kiselim sredinama spadaju i jedinjenja iz grupe imidazola. Imidazoli su netoksična organska jedinjenja. Molekuli imidazola su se pokazali kao dobri inhibitori korozije zbog toga što poseduju dve pozicije pogodne za vezivanje sa površinom metala: azotov atom sa usamljenim sp^2 elektronskim parom i aromatični prsten [Holze, 1993]. Derivati imidazola su se potvrdili kao dobri inhibitori korozije metala i legura [Sherif, i dr., 2007; Stupnišek-Lisac, i dr., 2000; Raicheva i dr., 1993; Patel i dr., 1997; Sinatori i dr., 1997]. Jedan od derivata imidazola koji je pokazao dobra inhibirajuća svojstva prema metalima i legurama metala je 2-merkapto-1-metilimidazol [Benali, i dr., 2007; Larabi, i dr., 2006; Benali, i dr., 2010;

Benali i Mokhtar, 2011; Ouici, i dr., 2012]. Nađeno je u literaturi [Larabi i dr., 2006] da je prisustvo S atoma odgovorno za hemisorpciju MMI na površinu bakra. Ali takođe i da S atom gradi sa površinom metala nerastvoran zaštitni kompleks. Utvrđeno je i da uvođenje merkapto grupe u heterociklično jedinjenje može da poboljša inhibitorski efekat na koroziju bakra u rastvoru HCl [Zhang, i dr., 2004].

U ovom radu vršeno je ispitivanje 2-merkapto-1-metilimidazola u kiselom rastvoru (pH 3) $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ natrijum-sulfata kao inhibitora korozije bakra.



Slika 1. Molekulska struktura 2-merkapto-1-metilimidazola (MMI)

Kao što se sa slike 1 može videti molekul ovog jedinjenja sadrži i merkapto i amino grupu. Kako je već poznato, prisustvo atoma sumpora i atoma azota mogu biti mesta vezivanja površine bakra i molekula 2-merkapto-1-metilimidazola.

6.2. Eksperimentalni podaci

6.2.1 Priprema elektrode

Radna elektroda je napravljena od bakarne žice dobijene livenjem na gore. Napravljena je na sledeći način. Žica je isečena i zalivena hladnim materijalom za livenje koji je baziran na metal-metilkrilatu. Radna površina elektrode je $0,49 \text{ cm}^2$. Pre svakog merenja bakrana elektroda je polirana upotrebom Al_2O_3 (glinica) krupnoće $0,3 \text{ }\mu\text{m}$, ispirana destilovanom vodom i sušena. Kao referentna elektroda korišćena je zasićena kalomelova elektroda, dok je kao pomoćna elektroda korišćena platinska elektroda.

6.2.2 Reagensi

Rrastvori su pravljjeni od 2-merkpto-1-metilimidazola p.a. čistoće (Sigma-Aldrich) i natrijum-sulfata (Zorka, Šabac). Osnovni rastvor je bio $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ vodeni rastvor Na_2SO_4 . MMI je rastvoren u rastvoru natrijum-sulfata i dobijena je koncentracija od $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$. Ovaj rastvor je razblažen i dobijena je serija rastvora u koncentracijskom opsegu od $1 \cdot 10^{-3}$ do $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. pH vrednost rastvora (pH 3) podešena je dodatkom H_2SO_4 (Zorka Farmacy Šabac).

6.2.3 Metode

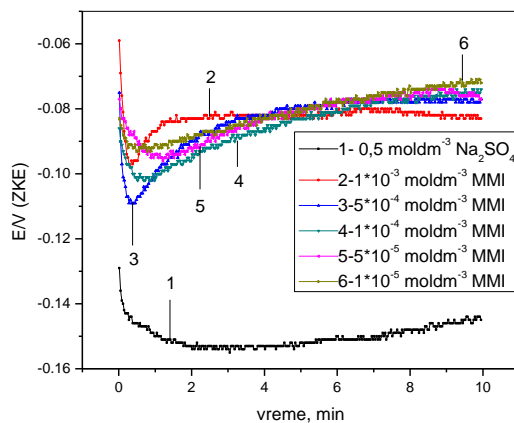
Za ispitivanje elektrohemijuskog ponašanja bakarne elektrode korišćen je potenciostat koji je direktno povezan sa kompjuterom preko AD kartice (Polarographic Analyzer PA2, Laboratorni Pribroje Prague, Čehoslovačka). Korišćene su sledeće elektrohemijske metode: merenje potencijala otvorenog kola (POK), potenciodinamička polarizacija, hronoamperometrija. Vrednosti potencijala otvorenog kola zabeležene su tokom 10 minuta. Potenciodinamička polarizacija vršena je od potencijala otvorenog kola do $\pm 0.500 \text{ V}$ (ZKE) u katodnom i anodnom smeru u kiselom sulfatnom rastvoru. Hronoamperometrijska merenja zabeležena su tokom 5 minuta na vrednostima potencijala 0,000; 0,050; 0,100 i 0,200 V (ZKE). Potenciodinamička merenja izvođena su pri brzini promene potencijala od 1 mV s^{-1} . Sva merenja vršena su na sobnoj temperaturi. Vrednosti potencijala prikazane su u odnosu na zasićenu kalomelovu elektrodu (ZKE). Sve vrednosti pH merene su korišćenjem pH-metra CyberScan pH 510 Eutech.

6.3. Rezultati

6.3.1 Potencijal otvorenog kola

Vrednosti potencijala otvorenog kola bakarne elektrode u kiselom rastvoru Na_2SO_4 , koje su prikazane na slici 2 pokazuju da su promene neznatne sa dodatkom različitih

koncentracija 2-merkpto-1-metilimidazola. Pokazalo se da sa dodatkom inhibitora potencijal postaje pozitivniji, što je i izraženije kako se koncentracija inhibitora povećava, jer je pri nižim koncentracijama 2-merkpto-1-metilimidazola promena potencijala neznatna. Dok sa vremenom vrednost potencijala prvo postaje negativnija, a onda se nakon određenog vremena vrednost potencijala ustali, što je posledica formiranja adsorbovanog sloja na površini elektrode i ukazuje na usporavanje anodnog procesa [Saifi i dr., 2010].



Slika 2. Potencijal otvorenog kola u kiselom $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvor natrijum-sulfata u prisustvu određenih koncentracija MMI

6.3.2 Potenciodinamička polarizacija

Katodna i anodna polarizacija bakra rađena je u kiselom $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvoru natrijum-sulfata i u prisustvu različitih koncentracija 2-merkpto-1-metilimidazola ($1 \cdot 10^{-3}$ do $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$). Ponašanje bakarne elektrode tokom potenciodinamičke polarizacije može se razmatrati na osnovu krivih koje su prikazane na slici 3. Odakle se može videti da povećanje koncentracije MMI vodi ka smanjenju i katodne i anodne gustine struje u opsegu potencijala koji je ispitivan $\pm 0,500 \text{ V (ZKE)}$. Odnosno može se reći da prisustvo inhibitora u rastvoru utiče na smanjenje vrednosti gustine struje i anodno rastvaranje metala i takođe usporava reakciju nastanka vodonika. Sa slike 3 se može zapaziti da dodatak 2-merkpto-1-metilimidazola ne menja oblik polarizacionih krivih što vodi do zaključka da inhibitor ne

utiče na mehanizam rastvaranja bakra, već da formira zaštitni sloj na površini bakarne elektrode.

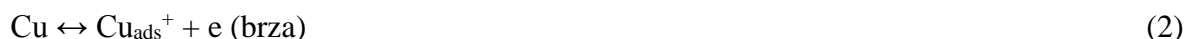
Mnogo je studija koje se bave proučavanjem bakra u različitim rastvorima i rastvorima različite pH vrednosti, na osnovu kojih se može reći da se katodna reakcija, na ispitivanim vrednostima potencijala, odvija na sledeći način [Khaled, 2008]:



Ukoliko se posmatraju krive dobijene katodnom polarizacijom bakarne elektrode u kiselom 0,5 mol dm⁻³ rastvoru Na₂SO₄ vidi se da postoji razlika u ponašanju kada je u rastvoru prisutan i inhibitor tj. 2-merkpto-1-metilimidazol. Oblik anodne krive bakra u rastvoru Na₂SO₄ odgovara rastvaranju bakra kroz porozni sloj bakar(hidroksil-)oksida. Naime, u prisustvu inhibitora vidi se da je gustina struje znatno smanjena u odnosu na vrednost gustine struje u rastvoru natrijum-sulfata. Ovakav trend krivih naročito je izražen u blizini korozionog potencijala. Međutim na višim vrednostima potencijala krive se približavaju krivoj koja opisuje ponašanje bakra bez prisustva inhibitora.

Anodna polarizacija bakarne elektrode u prisustvu 2-merkpto-1-metilimidazola pokazala je da dolazi do smanjenja vrednosti gustine struje. Takođe, može se zapaziti da porast koncentracije inhibitora u osnovnom rastvoru vodi ka većem smanjenju vrednosti gustine struje, ali može se reći da ono nije tako značajno.

Prema Benaliju i saradnicima (2010) anodno rastvaranje bakra u kiselom rastvoru koji sadrži sulfatne jone odvija se prema mehanizmu:



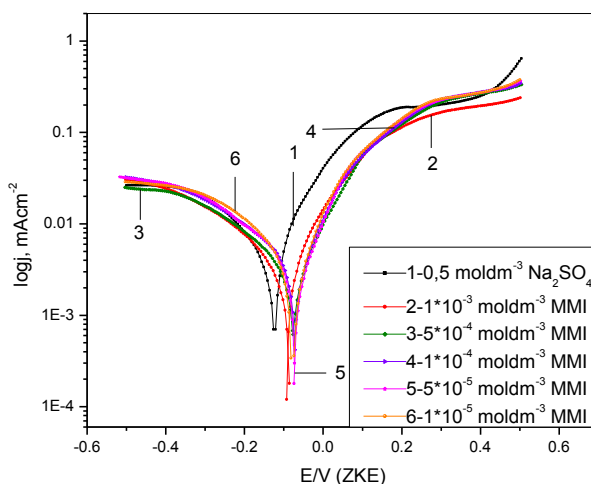
Nađeno je [Tromans i Silva, 1997], na osnovu E-pH dijagrama, da su u kiselom rastvoru natrijum-sulfata na potencijalima koji su po vrednosti približni korozionom potencijalu prisutne vrste Cu⁺ i Cu²⁺, dok se tek na pozitivnijim vrednostima potencijala formira Cu₂SO₄·5H₂O.

Pa prema tome bakar u prisustvu MMI se oksiduje do Cu⁺ pa je moguće da gradi slabo rastvorni kompleks [Cu(MMI)_n]_{ads}⁺ kao glavni elektrooksidacioni produkt na površini [Benali, 2010]. Dakle, kinetika rastvaranja bakra u kiselim sulfatnim rastvorima odvija se

kroz reakcije (1) i (2). 2-merkpto-1-metilimidazola učestvuje u formiranju intermedijera Cu_{ads}^+ , u zavisnosti od hemijske stabilnosti i oksidacione osobine adsorbovanog kompleksa.



Na osnovu krivih na slici 3 vidi se da prisustvo inhibitora pomera korozioni potencijal prema pozitivnijim vrednostima, što može biti objašnjeno manjom dominacijom anodne reakcije. S obzirom da dodatak inhibitora u osnovni rastvor ne menja značajno vrednost korozionog potencijala jer inhibira i anodnu i katodnu reakciju 2-merkpto-1-metilimidazol može biti okarakterisan kao inhibitor mešovitog tipa [Stupnišek-Lisac i dr., 2002].



Slika 3. Polarizacione krive bakra u kiselom $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvoru Na_2SO_4 u prisustvu različitih koncentracija 2-merkpto-1-metilimidazola

Efikasnost organskog inhibitora zavisi od toga koliko se adsorbuje i pokriva površinu metala. Adsorpcija zavisi od strukture inhibitora i naelektrisanja površine metala, kao i od vrste inhibitora. Vrednosti elektrohemijskih parametara i efikasnosti inhibicije date su u tabeli 1. Gde se efikasnost inhibicije računa na sledeći način:

$$\text{EI} = \frac{j_{\text{kor}} - j_{\text{MMI}}}{j_{\text{kor}}} \times 100, (\%) \quad (5)$$

Gde su j_{kor} i j_{MMI} gustine struje u rastvoru natrijum-sulfata i u prisustvu različitih koncentracija inhibitora, respektivno.

Iz tabele 1 se može videti da se korozioni potencijal pomera prema anodnim vrednostima u prisustvu MMI što ukazuje na to da ovaj inhibitor ima izraženiji uticaj na sprečavanje rastvaranja bakra nego na redukciju kiseonika.

Tabela 1. Korozioni paramtri dobijeni na osnovu polarizacionih krivih prikazanih na slici 3

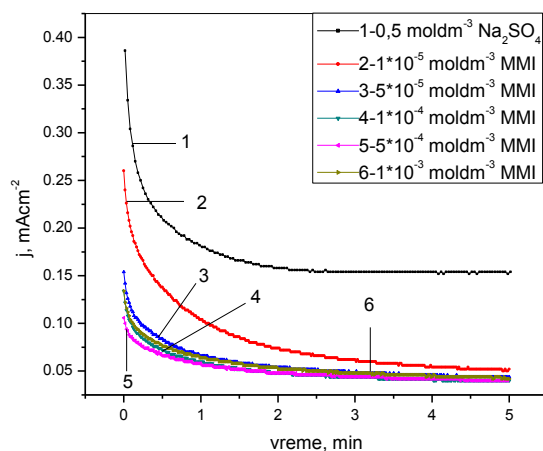
| C_{MMI} (mol dm ⁻³) | E_{kor} (V/SCE) | $-b_c/V$ | b_a/V | j_{kor} (mA cm ⁻²) | IE (%) |
|--------------------------------------|----------------------|----------|---------|-------------------------------------|-----------|
| / | -0,109 | 0,147 | 0,209 | 0,0167 | / |
| $1 \cdot 10^{-5}$ | -0,077 | 0,153 | 0,087 | 0,0035 | 79,04 |
| $5 \cdot 10^{-4}$ | -0,076 | 0,199 | 0,123 | 0,0032 | 80,84 |
| $1 \cdot 10^{-4}$ | -0,074 | 0,134 | 0,085 | 0,0031 | 81,44 |
| $5 \cdot 10^{-4}$ | -0,078 | 0,271 | 0,139 | 0,0023 | 86,22 |
| $1 \cdot 10^{-3}$ | -0,089 | 0,253 | 0,124 | 0,0018 | 89,22 |

6.3.3 Hronoamperometrija

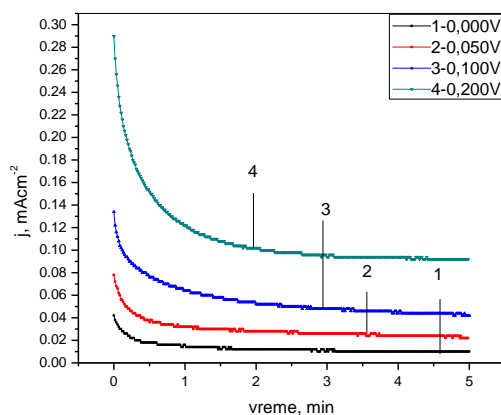
U cilju iznalaženja ponašanja bakarne elektrode u kiselom 0,5 mol dm⁻³ rastvoru natrijum-sulfata bez i u prisustvu 2-merkpto-1-metilimidazola rađena su i hronoamperometrijska merenja. Merenja su vršena tokom 5 minuta, tokom kojih je elektroda bila izložena, u kiselom rastvoru Na₂SO₄, konstantnoj vrednosti potencijala. Krive su snimane u rastvorima sa različitim vrednostima koncentracije oraganskog inhibitora. Primenjene vrednosti potencijala na kojima su vršena merenja su: 0,000; 0,050; 0,100; 0,200 V (ZKE).

Sa slika 4 i 5 se može videti da primena inhibitora u kiselom rastvoru natrijum-sulfata vodi ka smanjenju vrednosti gustine struje i to tako što se sa povećanjem koncentracije smanjuje vrednost gustine struje. Takođe se sa slike 4 može videti da i na pozitivnijim vrednostima potencijala primena inhibitora uslovljava smanjenje gustine struje. Primećeno je i da krive imaju isti oblik bez obzira da li je u pitanju osnovni rastvor ili rastvor sa određenom koncentracijom inhibitora. Rezultati koji su prikazani pokazuju da je na početku

eksperimenta vrednost gustine struje veća, mada jako brzo opada, a onda nakon nekog vremena dostiže konstantnu vrednost što može biti potvrda formiranja zaštitnog filma na površini bakarne elektrode u prisustvu 2-merkpto-1-metilimidazola, koji sprečava dalje rastvaranje bakrane elektrode [Mabille i dr., 2003]. Primećeno je i da na pozitivnijim vrednostima potencijala početne gustine struje imaju veće vrednosti, a da zatim opadaju kao rezultat formiranja tankog sloja.



Slika 4. Hronoamperometrijske krive zabeležene u kiselom $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvoru Na_2SO_4 i sa različitim sadržajem 2-merkpto-1-metilimidazola na potencijalu $0,100 \text{ V}$ (ZKE)



Slika 5. Hronoamperometrijska merenja sprovedena u kiselom $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ rastvoru 2-merkpto-1-metilimidazola na različitim vrednostima potencijala

Snimljene hronoamperometrijske krive u kiselom rastvoru Na₂SO₄ sa dodatkom različitih koncentracija MMI, koje su prikazane na slici 4, ukazuju na adsorpciju molekula inhibitora na površini elektrode [Scendo, 2007] i formiranje zašitnog sloja [Elbakri i dr., 2008]. Primećeno je takođe i da kada se povećava vrednost potencijala (slika 5) u prisutvu 2-merkpto-1-metilimidazola, vrednost gustine struje je na početku veća, ali se brzo njena vrednost smanjuje usled formiranja zašitnog filma na površini bakra. Pa se može reći da su rezultati dobijeni potenciodinamičkim merenjima potvrđeni.

6.3.4. Mehanizam adsorpcije

Interakciju između inhibitora i površine metala može da objasni i adsorpciona izoterma, koja je direktno vezana za stepen pokrivenosti elektrode θ . Jedan od modela koji potencijalno opisuje način adsorpcije je Lengmirova adsorociona izoterma. Lengmirova adsorpciona izoterma je dobijena na bazi sledeće relacije:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = AC \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = KC \quad (6)$$

Gde je K-konstanta adsorpcionog procesa i ΔG - adsorpciona energija, C- koncentracija cisteina (mol dm^{-3}) i θ - stepen pokrivenosti površine. Ova jednačina može se predstaviti i na sledeći način:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (7)$$

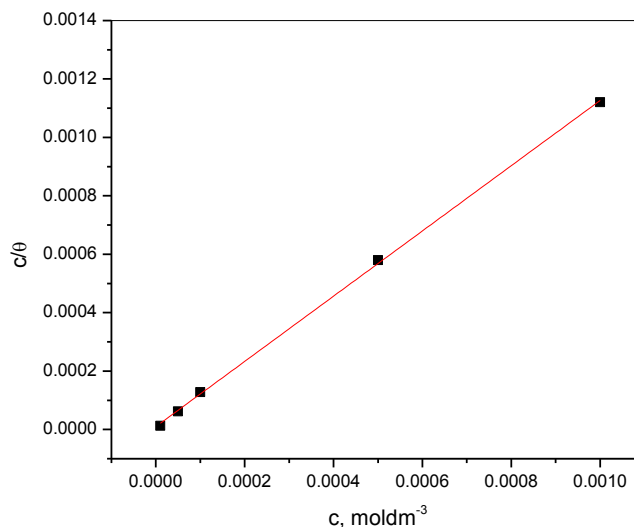
Konstanta adsorpcije ovog procesa - K može se izraziti prema sledećoj jednačini:

$$K = \frac{1}{55,55} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}}{RT}\right) \quad (8)$$

$$\ln K - \ln \frac{1}{55,55} = -\frac{\Delta G}{RT} \quad (9)$$

$$\Delta G = \left(\ln K - \ln \frac{1}{55,55}\right) RT \quad (10)$$

Gde je R univerzalna gasna konstanta 8,314(J mol⁻¹), a T je termodinamička temperatura (293 K).



Slika 6. Lengmirova adsorpciona izoterma za bakar u kiselom $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvoru Na_2SO_4 koji sadrži određene koncentracije 2-merkaptio-1-metilimidazola

Postoje dva osnovna tipa interakcije između inhibitora i površine metala i to fizička i hemijska adsorpcija. Vrsta adsorpcije uslovljena je hemijskom strukturom inhibitora, vrstom elektrolita, naelektrisanjem i prirodom metala. Zavisnost C/θ i koncentracije cisteina prikazan je na slici 6. Odakle se može videti da je odnos ovih velična linearan što potvrđuje i korelacioni koeficijent $R^2=0,99954$. A nagib prave je 1,116 koji ukazuje da adsorpcija 2-merkaptio-1-metilimidazola na površini bakra prati Lengmirovu izotermu. Na osnovu ovih rezultata može se zaključiti da svaki molekul MMI zamenjuje jedan molekul vode na površini elektrode. Vrednost konstante ravnoteže je $9,846 \cdot 10^{-6}$, koja je takođe očitana sa Slike 6. Na osnovu dobijenih podataka izračunata je vrednost Gibsove slobodne energije i njena je vrednost $-37,87 \text{ kJ mol}^{-1}$. Negativna vrednost ΔG_{ads} pokazuje da je adsorpcija MMI spontan proces koji se odvija u zadatim uslovima. Tako da se može reći da se javlja jaka adsorpcija 2-merkaptio-1-metilimidazola na površini elektrode i da je u osnovi adsorpcije hemisorpcija. Benali i dr., [2007], je ispitivanjem MMI u rastvoru HClO_4 na čeliku, našao da se ovaj inhibitor adsorbuje na površinu metala u vidu neutralnog molekula putem hemisorpcije, uključujući deljenje elektrona između atoma azota, sumpora i metala. Kovalentna veza sa metalom je najverovatnije formirana između nesparenih elektrona S-atoma koji je bolji donor

elektrona od atoma azota. Takođe adsorpcija MMI može da se ostvari preko interakcije π elektrona imidazolnog prstena i praznih d-orbitala površine metala.

6.4. Zaključak

Na osnovu sprovedenih ispitivanja pokazalo se da organsko jedinjenje 2-merkaptio-1-metilimidazol pokazuje određena inhibitorska svojstva u kiselom rastvoru natrijum-sulfata. Naime, rezultati potenciodinamičkih merenja su pokazali da MMI deluje kao inhibitor korozije u pomenutoj sredini kao inhibitor mešovitog tipa.

Da bi smo potvrdili ove rezultate sprovedena su i hronoamperometrijska merenja, na osnovu kojih je dobijena potvrda prethodno dobijenih rezultata, tj. da prisustvo inhibitora utiče na smanjenje vrednosti gustine struje.

2-merkaptio-1-metilimidazol smanjuje korozionu gustinu struje pri ispitivanim uslovima zbog jake adsorpcije na površini elektrode, koja se odvija zahvaljujući strukturi ovog organskog netoksičnog jedinjenja. Pri čemu se adsorpcija odvija prema Lengmirovoj adsorpcionoj izotermi.

6.5. Literatura

Altaf F., Quershi R., Ahmed S., Surface protection of copper by azoles in borate buffer-voltametric and impedance analysis, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 659(2) (2011) 134-142. doi:org/10.1016/j.jelechem.2011.05.013

Benali, O. and Ouazene M., Inhibition of cold rolled steel corrosion in sulphuric acid solution by 2-mercapto-1-methylimidazole: Time and temperature effects treatments, *Arabian Journal of Chemistry* 4(4) (2011) 443–448. doi:org/10.1016/j.arabjc.2010.07.016

Benali, O., Larabi, L., Harek, Y. Inhibiting effects of 2-mercapto-1-methylimidazole on copper corrosion in 0.5 M sulfuric acid, *Journal of Saudi Chemical Society* 14(2) (2010) 231-235. doi:org/10.1016/j.jscs.2010.02.020

Benali, O., Larabi, L., Traisnel, M., Gengembre, L., Harek, Y. Electrochemical, theoretical and XPS studies of 2-mercapto-1-methylimidazole adsorption on carbon steel in 1 M HClO₄, *Applied Surface Science* 253(14) (2007) 6130–6139. doi:org/10.1016/j.apsusc.2007.01.075

ELbakri, M., Tourir, R., Ebn Touhami, M., Srhiri, A., Benmessaoud, M. Electrosynthesis of adherent poly(3-amino-1,2,4-triazole) films on brass prepared in nonaqueous solvents, *Corrosion Science*, 50(6) (2008) 1538-1545. doi:org/10.1016/j.corsci.2008.02.014

Frignani, A., Fonsati, M., Monticelli, C., Brunoro, G., Influence of the alkyl chain on the protective effects of 1,2,3-benzotriazole towards copper corrosion. Part II: formation and characterization of the protective films. *Corrosion Science* 41(6) (1999b) 1217-1227. doi:org/10.1016/S0010-938X(98)00192-9

Frignani, A., Tommesani, L., Brunoro, G., Monticelli, C., Fogagnolo, M., Influence of the alkyl chain on the protective effects of 1,2,3-benzotriazole towards copper corrosion. Part I: Inhibition of the anodic and cathodic reactions. *Corrosion Science* 41(6) (1999a) 1205-1215. doi:org/10.1016/S0010-938X(98)00191-7

Holze, R. The electrosorption of imidazole on a gold electrode as studied with spectroelectrochemical methods, *Electrochimica Acta* 38(7) (1993) 947-956. doi:org/10.1016/0013-4686(93)87013-4

Lalitha A., Ramesh S., Rajeswari S., Surface protection of copper in acidic medium by azoles and surfactants, *Electrochimica Acta* 51(1) (2005) 47-55. doi:org/10.1016/j.electacta.2005.04.003

Larabi, L., Benali, O., Mekelleche, S. M., Harek, Y. 2-Mercapto-1-methylimidazole as corrosion inhibitor for copper in hydrochloric acid, *Applied Surface Science* 253(3) (2006) 1371–1378. doi:org/10.1016/j.apsusc.2006.02.013

Mabille, I., Bertrand, A., Sutter, E. M. M. Fiaud, C. Mechanism of dissolution of a Cu-13Sn alloy in low aggressive conditions, *Corrosion Science* 45 (2003) 855-866.

Matos, J. B., Pereira, L. P., Agostinho, S. M. L., Barcia, O. E., Cordeiro, G. G. O., D'Elia, E. Effect of cysteine on the anodic dissolution of copper in sulfuric acid medium, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 570(1) (2004) 91-94. doi:org/10.1016/j.jelechem.2004.03.020

Ouici, H. B., Benali, O., Harek, Y., Al-Deyab, S.S., Larabi, L., Hammouti, B. Influence of the 2-Mercapto-1-Methyl Imidazole (MMI) on the Corrosion Inhibition of Mild Steel in 5% HCl, *International Journal of Electrochemical Science*, 7(3) (2012) 2304 – 2319.

Patel, N.K., Franco, J., Patel, I.S. *Journal of the Indian Chemical Society* 54 (1997) 815.

Raicheva, S.N., Aleksiev, B.V., Sokolova, E.I. The effect of the chemical structure of some nitrogen- and sulphur-containing organic compounds on their corrosion inhibiting action, *Corrosion Science* 34(2) (1993) 343-350. doi.org/10.1016/0010-938X(93)90011-5

Saifi, H., Bernard, M. C., Joiret, S., Rahmouni, K., Takenouti, H., Talhi, B. Corrosion inhibitive action of cysteine on Cu-30Ni alloy in aerated 0.5 M H₂SO₄, *Materials Chemistry and Physics*, 120 (2010) 661-669.

Scendo, M. Inhibitive action of the purine and adenine for copper corrosion in sulphate solutions, *Corrosion Science* 50 (2008) 1538-1545.

Scendo, M. Inhibitive action of the purine and adenine for copper corrosion in sulphate solutions, *Corrosion Science* 49 (2007) 2985–3000.

Sherif, E. –S. M. Electrochemical and gravimetric study on the corrosion and corrosion inhibition of copper in sodium chloride solutions by to azoles derivatives, *Interantional Journal of Electrochemical Science*, 7(2) (2012) 1482-1495.

Sherif, E-S. M., El Shamy, A.M., Ramla, M.M., El Nazhawy, A.O.H. 5-(Phenyl)-4h-1,2,4-triazole-3-thiol as a corrosion inhibitor for copper in 3.5% NaCl solutions, *Materials Chemistry and Physics* 102(2-3) (2007) 231–239. doi.org/10.1016/j.amc.2006.09.102

Siratori, V., Lombardi, L., Redaelli, G. Chemical Composition and Thermal Stability of 2 Butyl, 5 Chloro, Benzimidazole Film, 26(5) *Journal of Electronic Materials* 26 (1997) 459-462.

Stupnišek-Lisac, E., Galić, N., Gašparac, R. Corrosion inhibition of copper in hydrochloric acid under flow conditions, *Corrosion* 56(11) (2000) 1105-1111. doi.http://dx.doi.org/10.5006/1.3294395

Stupnišek-Lisac, E., Gazivoda, A., Madžarac, M. Evolution of non-toxic corrosion inhibitors for copper in sulphuric acid, *Electrochimica Acta* 47(26) (2002) 4189-4194. doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00436-X.

Tromans, D. and Silva, J. C., Behavior of Copper in Acidic Sulfate Solution: Comparison with Acidic Chloride, *Corrosion* 53(3) (1997) 171-178.

Zhang, D. Q., Gao, L. X., Zhou, G. D. Inhibition of copper corrosion in aerated hydrochloric acid solution by heterocyclic compounds containing a mercapto group, *Corrosion Science* 46 (2004) 3031-3040.

7. Zaključak

Svrha ovog istraživanja bila je da se istraži, uz pomoć elektrohemijskih metoda, uticaj purina, cisteina, 4(5)-metilimidazola i 2-merkaptio-1-metilimidazola na ponašanje bakra u kiselom rastvoru $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ natrijum-sulfata. pH vrednost rastvora natrijum-sulfata je prilikom ispitivanja efekta purina i cisteina bila pH 2, dok su 4(5)-metilimidazola i 2-merkaptio-1-metilimidazol ispitivani u rastvoru natrijum-sulfata čija je pH vrednost iznosila pH 3. Prilikom ispitivanja korišćene su sledeće elektrohemijske metode: određivanje potencijala otvorenog kola, potenciodinamička i potenciostatska polarizacija.

Prisustvo ispitivanih inhibitora u kiselom sulfatnom rastvoru vodi ka promeni potencijala otvorenog kola (POK).

- Prisustvo purina u kiselom rastvoru natrijum-sulfata pomera potencijal otvorenog kola ka negativnijim vrednostima .
- Cistein u rastvoru natrijum-sulfata čija je pH vrednost 2 pomera potencijal otvorenog kola ka pozitivnijim vrednostima.
- Oba jedinjenja iz grupe imidazola tj. 4(5)-metilimidazol i 2-merkaptio-1-metilimidazol, takođe pomeraju potencijala otvorenog kola ka pozitivnijim vrednostima.

Značajne rezultate pružili su i rezultati dobijeni potenciodinamičkim merenjima, tj., pokazano je da prisustvo inhibitora u rastvoru utičnu na smanjenje gustine struje, pa se može reći da pomenuta organska jedinjenja deluju kao inhibitori korozije bakra u datoj sredini.

- Organska jedinjenja koja su korišćena kao inhibitori deluju i na katodnu i na anodnu reakciju koje se odvijaju u sistemu, međutim može biti izraženiji uticaj na jednu od ovih reakcija.
- Pokazalo se i da ispitivana organska jedinjenja imaju dobar inhibitorski efekat na bakarnu elektrodu u ispitivanom medijumu. Inhibitorski efekta potiče od formiranja adsorbovanog kompleksa inhibitora i Cu(I) .
- Dobijeni rezultati elektrohemijskih merenja omogućili su izračunavanje efikasnosti inhibicije. Pri čemu je najbolji inhibitorski efekat pokazao 2-

2-merkapto-1-metilimidazol (89,22 %), a zatim sledi cistein (82,73 %), 4(5)-metilimidazol (72,14 %), dok je najmanja vrednost efikasnosti inhibicije nađena za purin (62,50 %). Takođe pokazalo se da efikasnost inhibicije raste sa porastom koncentracije inhibitora.

Hronoamperometrijska merenja potvrdila su rezultate dobijene potenciodinamičkom polarizacijom. Odnosno, porast koncentracije inhibitora uzrokuje smanjenje vrednosti gustine struje. Dok se sa povećanjem vrednosti potencijala povećeva i gustina struje.

Da bi se odredio mehanizam adsorpcije korišćena je Lengmirova adsorpciona izoterma. Rezultati prikupljeni uz pomoć pomenute adsorpcione izoterme omogućili su izračunavanje Gibsove slobodne energije adsorpcije. Najveća vrednost Gibsove slobodne energije dobijena je u prisustvu cisteina kao inhibitora ($-47,05 \text{ kJ mol}^{-1}$), koja ukazuje na hemisorpciju, a najmanja vrednost zabeležena je u prisustvu 4(5)-metilimidazola ($-29,22 \text{ kJ mol}^{-1}$), što ukazuje na fizičku adsorpciju. U prisustvu purina i 2-merkapto-1-metilimidazola vrednost slobodne Gibsove enregije adsorpcije su $-37,87$ i $-33,45 \text{ kJ mol}^{-1}$ respektivno, te ove vrednosti ukazjz na jaku fizičku adsorpciju sa udelom hemijske adsorpcije.

Dakle, sprovedeno ispitivanje pokazalo je da sva ispitivana organska jedinjenja mogu da se koriste kao inhibitori korozije bakra u kiselom sulfatnom rastvoru. Gde je najbolja inhibitorska svojstva pokazao 2-merkapto-1-metilimidazol.

8. Biografija

Ime i prezime: Ana Simonović
Datum rođenja: 27.12.1981. godine
Mesto rođenja: Zaječar, Srbija

Obrazovanje:

- 1989.-1997. Osnovna škola “ Vera Radosavljević” u Negotinu
1997.-2001. Gimnazija “Predrag Kostić” u Negotinu
2001.-2006. Tehnički fakultet u Boru, Univerzitet u Beogradu
Odsek za tehnologiju, smer – neorganska hemijska tehnologija
03.10.2006. Odbranjen diploski rad na Tehničkom fakultetu u Boru sa temom “ Senzorske karakteristike halkopirita”
2006. Upisane doktorske akademske studije na odseku za tehnologiju Tehničkog fakulteta u Boru, Univerziteta u Beogradu

Radno iskustvo:

- 2007.- danas Tehnički fakultet u Boru, asistent na odseku za Tehnološko inženjerstvo, za užu naučnu oblast hemija, hemijska tehnologija i hemijsko inženjerstvo
2010. Angažovanje na projektu iz oblasti osnovnih nauka „Neki aspekti rastvaranja metala i sulfidnih minerala” (broj 142012)
2011. - danas Angažovanje na projektu iz oblasti osnovnih nauka „Neki aspekti rastvaranja metala i prirodnih minerala” (broj 172031)

Spisak naučnih radova proisteklih iz doktorske disertacije

1. Ana T. Simonović, Marija B. Petrović, Milan B. Radovanović, Snežana M. Milić, Milan M. Antonijević, Inhibition of copper corrosion in acidic sulphate media by eco-friendly amino acid compound, *Chemical Papers* (ISSN 0366-6352 (Print)), DOI: 10.2478/s11696-013-0458-x (IF(2012)=0,879), Chemistry, multidisciplinary 103/152, M23)

Istraživanja sprovedena u okviru ove disertacije deo su projekta Ministarstva prosvete i nauke Republike Srbije: „Neki aspekti rastvaranja metala i sulfidnih minerala” (broj 142012) i „Neki aspekti rastvaranja metala i prirodnih minerala” (broj172031).

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Ана Симоновић

број уписа 3/2006

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Електрохемијско понашање бакра у киселом раствору натријум-сулфата у присуству органских инхибитора

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 25.09.2013.

Ана Симоновић

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Ана Симоновић

Број уписа 3/2006

Студијски програм Технолошко инжењерство

Наслов рада Електрохемијско понашање бакра у киселом раствору
натријум-сулфата у присуству органских инхибитра

Ментор др Милан Антонијевић, редовни професор

Потписани Ана Симоновић

изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 25.09.2013.

Ана Симоновић

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Електрохемијско понашање бакра у киселом раствору натријум-сулфата у присуству органских инхибитора
која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 25.09.2013.

Ана Симоновић

1. Ауторство - Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.