

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNIČKI FAKULTET U BORU

Žaklina Z. Tasić

**KOROZIONO PONAŠANJE BAKRA U
PRISUSTVU DERIVATA
BENZOTRIAZOLA, KALIJUM-SORBATA
I ŽELATINA U KISELOJ SREDINI**

Doktorska disertacija

Bor, 2017

UNIVERSITY OF BELGRADE
TECHNICAL FACULTY IN BOR

Žaklina Z. Tasić

**CORROSION BEHAVIOR OF COPPER IN
THE PRESENCE OF BENZOTRIAZOLE
DERIVATIVES, POTASSIUM SORABTE
AND GELATIN IN ACIDIC MEDIA**

Doctoral Dissertation

Bor, 2017

Komisija za pregled i odbranu:

Mentor: dr Milan Antonijević, redovni profesor
Tehnički fakultet u Boru

Članovi komisije: dr Marija Petrović Mihajlović, docent
Tehnički fakultet u Boru

dr Miomir Pavlović, naučni savetnik

Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju u Beogradu

Datum odbrane: _____

Zahvalnost

Veliku zahvalnost dugujem svom mentoru dr Milanu Antonijeviću što mi je omogućio da se bavim ovom aktuelnom tematikom, kao i na korisnim sugestijama i nesebičnoj pomoći u toku izrade doktorske disertacije.

Posebnu zahvalnost dugujem članovima komisije dr Mariji Petrović Mihajlović i dr Miomiru Pavloviću na korisnim savetima koji su doprineli kvalitetu ove disertacije, kao i kolegama sa Tehničkog fakulteta u Boru gde je sprovedeno celokupno istraživanje.

Veliku zahvalnost dugujem svojoj porodici i prijateljima na bezrezervnoj podršci tokom celokupnog dosadašnjeg školovanja.

Koroziono ponašanje bakra u prisustvu derivata benzotriazola, kalijum-sorbata i želatina u kiseloj sredini

Sažetak:

U okviru ovog rada vršeno je ispitivanje korozionog ponašanja bakra u kiselom rastvoru sulfata, kao i uticaj 1H-benzotriazola i njegovih derivata (5-metil-1H-benzotriazol i 5-hlor-1H-benzotriazol), zatim kalijum-sorbata i želatina na koroziono ponašanje bakra. Pored toga, ispitivana je i pojava sinergetskog efekta azola i kalijum-sorbata, odnosno azola i želatina. Sprovedena su i ispitivanja o uticaju hloridnih jona na koroziono ponašanje bakra u radnom i u inhibiranim rastvorima sulfata. U tu svrhu korišćene su elektrohemijske metode i to potencijal otvorenog kola, potenciodinamičke polarizacione metode (linearna i ciklična voltometrija) kao i metoda gubitka mase. Izvršena je i karakterizacija površine bakarnih uzoraka skenirajućom elektronskom mikroskopijom sa energetska-disperzivnom spektroskopijom (SEM-EDS) kako bi se utvrdilo da li dolazi do formiranja zaštitnih filmova, kao i formiranja produkata oksidacije.

Na osnovu elektrohemijskih metoda i metode gubitka mase utvrđeno je da ispitivana jedinjenja utiču na smanjenje brzine korozije bakra u kiselom rastvoru sulfata. Sa porastom koncentracije inhibitora, gustina korozione struje se smanjuje, dok se efikasnost inhibicije povećava. Uočena je pojava sinergetskog efekta između azola i kalijum-sorbata, odnosno želatina što doprinosi većoj zaštiti bakarne elektrode u ispitivanim uslovima.

Na osnovu SEM-EDS analize potvrđeno je dolazi do adsorpcije molekula inhibitora na površini bakra uz formiranje zaštitnog sloja. Za opisivanje adsorpcije ispitivanih jedinjenja korišćen je model Lengmirove adsorpcione izoterme. Na osnovu toga, izračunate su vrednosti Gibsove slobodne energije adsorpcije koje pokazuju da dolazi do snažne adsorpcije inhibitora na površini bakra.

Ključne reči: bakar, korozija, kiselna sredina, inhibitori, sinergizam, 1H-benzotriazol, 5-metil-1H-benzotirazol, 5-hlor-1H-benzotriazol, kalijum-sorbat, želatin

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Hemija, hemijska tehnologija i hemijsko inženjerstvo

UDK broj: 620.193.4:669.3(043.3)

Corrosion behavior of copper in the presence of benzotriazoles derivatives, potassium sorbate and gelatin in acidic media

Abstract:

The aim of this work is to investigate the corrosion behavior of copper in acidic sulfate solution without and with the addition of 1H-benzotriazole and its derivatives (5-methyl-1H-benzotriazole and 5-chloro-1H-benzotriazole), as well as potassium sorbate and gelatin. Further, it is investigated the synergistic corrosion inhibiting effect between azole and potassium sorbate as well as azoles and gelatin. The influence of different concentrations of chloride ions on the anticorrosion ability of tested compounds was also examined. For these purposes, the electrochemical methods such as: open circuit potential, potentiodynamic polarization measurements and cyclic voltammetry as well as weight loss measurements were used. In order to determine the formation of protective layer on the copper surface and corrosion products, the characterization of copper specimens was also carried out by scanning electron microscopy with energy-dispersive spectroscopy (SEM-EDS).

In accordance with the results obtained by electrochemical and weight loss measurements, it is observed that the addition of tested compounds leads to the reduction in a corrosion rate of copper. Also, it was found a synergistic effect between azoles and potassium sorbate as well as azoles and gelatin which points to higher inhibiting effect of inhibitors against corrosion.

After the SEM-EDS analysis it was confirmed the formation of protective film on the copper surface in the presence of inhibitors.

The adsorption of investigated compounds obeys Langmuir adsorption isotherm. The calculated values of Gibbs free energy indicates strong adsorption of inhibitors on the copper surface.

Key words: copper, corrosion, acidic medium, synergism, inhibitors, 1H-benzotriazole, 5-methyl-1H-benzotriazole, 5-chloro-1H-benzotriazole, potassium sorbate, gelatin.

Scientific field: Technological engineering

Scientific subfield: Chemistry, chemical technology and chemical engineering

UDC number: 620.193.4:669.3(043.3)

Sadržaj

1. Literaturni pregled iz oblasti inhibicije korozije bakra	1
1.1 Uvod.....	1
1.2 Benzotriazol kao inhibitor korozije bakra	2
1.3 Uticaj eksperimentalnih parametara na efikasnost inhibicije benzotriazola.....	3
1.4. Uticaj halogenih jona na efikasnost inhibicije benzotriazola i pojava sinergističkog efekta	6
1.5 Uticaj derivata benzotriazola na koroziono ponašanje bakra	13
1.6 Ostala organska jedinjenja kao inhibitori korozije bakra	21
1.7 Zaključak	24
1.8 Literatura.....	25
2. Cilj rada.....	36
3. Koroziono ponašanje bakra u kiselom sulfatnom rastvoru u prisustvu 5-metil- 1H-benzotriazola i 5-hlor-1H-benzotriazola	37
3.1 Uvod.....	37
3.2 Eksperimentalni rad	38
3.2.1 Elektrohemijska merenja.....	38
3.2.2 Metoda gubitka mase	39
3.2.3 Površinska analiza uzoraka	39
3.3 Rezultati i diskusija.....	39
3.3.1 Potencijal otvorenog kola i potenciodinamička polarizacija.....	39
3.3.2 Ciklična voltametrija	43
3.3.3 Uticaj Cl ⁻ jona.....	49
3.3.4 Metoda gubitka mase	56
3.3.5 Adsorpciona izoterma	58
3.3.6 Karakterizacija površine bakarnih uzoraka	60
3.4 Zaključak	62
3.5 Literatura.....	63
4. Sinergistički efekat 5-metil-1H-benzotriazola i kalijum sorbata odnosno 5-metil- 1H-benzotriazola i želatina u kiselom rastvoru sulfata.....	69
4.1 Uvod.....	69
4.2 Eksperimentalni rad	70
4.2.1 Elektrohemijska merenja.....	70

4.2.2	Metoda gubitka mase	71
4.2.3	Površinska analiza uzoraka	71
4.3	Rezultati i diskusija.....	72
4.3.1	Potencijal otvorenog kola.....	72
4.3.2	Potenciodinamička polarizacija.....	72
4.3.3	Ciklična voltometrija	75
4.3.5	Adsorpciona izoterma	91
4.3.6	Metoda gubitka mase	95
4.3.8	Karakterizacija površine bakarnih uzoraka	99
4.4	Zaključak	102
4.5	Literatura.....	102
5.	Uticaj Cl⁻ jona na antikorozijske osobine azola i kalijum-sorbata u kiselom rastvoru sulfata	108
5.1	Uvod.....	108
5.2	Eksperimentalni rad	109
5.2.1	Elektrohemijska merenja.....	109
5.2.2	Metoda gubitka mase	110
5.2.3	Površinska analiza uzoraka	110
5.3	Rezultati i diskusija.....	111
5.3.1	Potencijal otvorenog kola.....	111
5.3.2	Ciklična voltometrija	111
5.3.3	Potenciodinamička polarizacija.....	114
5.3.4	Metoda gubitka mase	120
5.3.5	Karakterizacija površine bakarnih uzoraka	122
5.4	Zaključak	123
5.5	Literatura.....	124
6.	Uticaj Cl⁻ jona na antikorozijske osobine azola i želatina u kiselom rastvoru sulfata.....	129
6.1	Uvod.....	129
6.2	Eksperimentalni rad	130
6.2.1	Elektrohemijska merenja.....	130
6.2.2	Metoda gubitka mase	131
6.2.3	Površinska analiza uzoraka	131

6.3 Rezultati i diskusija.....	131
6.3.1 Potencijal otvorenog kola.....	131
6.3.2 Potenciodinamička polarizacija.....	132
6.3.3 Ciklična voltometrija	137
6.3.4 Metoda gubitka mase	141
6.3.5 Karakterizacija površine bakarnih uzoraka	142
6.4 Zaključak	144
6.5 Literatura.....	144
7. Zaključak.....	149
8. Biografija.....	151
9. Spisak naučnih radova proisteklih iz doktorske disertacije.....	152

1. Literaturni pregled iz oblasti inhibicije korozije bakra

1.1 Uvod

Bakar ima široku primenu u elektronskoj i mikroelektronskoj industriji, zatim kao konstrukcijski materijal zbog dobrih mehaničkih karakteristika, visoke termalne i električne provodljivosti, kao i zbog otpornosti prema koroziji. Sa drugim elementima kao što su cink, nikel i aluminijum, bakar formira legure, koje takođe imaju veliku komercijalnu primenu [Allam i sar., 2009]. Usled nepovoljnog delovanja različitih agresivnih sredina u kojima bakar ima primenu, od izuzetnog značaja su ispitivanja njegovog korozionog ponašanja. Korozija zapravo predstavlja proces u kome materijal gubi svoje karakteristike, što se samim tim odražava i na gubitak novčanih sredstava. Zbog svega toga poslednjih godina se ulažu ogromni naponi u cilju pronalaska adekvatnih inhibitora korozije bakra u zavisnosti od sredine u kojoj ima primenu [Lei i sar., 2001; Kabasakaloglu i sar., 2002; Villamil i sar., 1999, 2002; Qafsaoui, 2002; Nunez i sar., 2005; Alfantazi i sar., 2009].

Dosadašnja istraživanja ukazala su na mogućnost primene heterocikličnih organskih jedinjenja kao inhibitora korozije bakra. U ovu grupu spadaju azoli i derivati azola [Babić-Samardžija i sar., 2005; Szocs i sar., 2005; Sherif i sar., 2006; Stupnišek-Lisac i sar., 2002; Larbi i sar., 2006; Benali i sar., 2010; Finšgar, 2013], amino kiseline [Ismail, 2007; Zhang i sar., 2008a, 2008b; Barouni i sar., 2008; Radovanović i sar., 2013; Petrović i sar., 2012a; Simonović i sar., 2014], purin i adenin [Petrović i sar., 2012b; Radovanović i sar., 2012; Scendo, 2007a, 2007b, 2008a], kao i ekstrakti različitih biljaka [Valek i sar., 2007; Shah i sar., 2013; Sawami i sar., 2013; Shen i sar., 2013], koji poslednjih godina privlače veliku pažnju istraživača. Inhibiciona efikasnost ovih jedinjenja ogleda se u formiranju koordinacione veze između nepopunjene d orbitale u atomu bakra i heteroatoma (N, S, O atoma) organskog jedinjenja [Moretti i Guidi, 2002; Quartarone i sar., 2003].

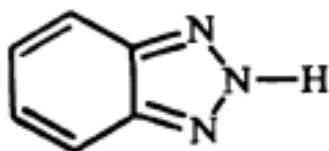
Pored toga što je bakar otporan na uticaj atmosfere i određenih hemijskih vrsta, u agresivnim sredinama ipak podleže korozionom procesu [Allam i sar., 2009]. U kiseljoj sredini proces anodnog rastvaranja bakra se odvija po sledećim reakcijama [Frignani i sar., 1999; Scendo, 2007a]:



Korozija bakra je najčešće ispitivana u rastvorima hlorida zbog njihovog poznatog agresivnog delovanja [Kabasakaloglu i sar., 2002; Ravinchansaran i sar., 2004a, 2005a; Asan i sar., 2005; El-Sherif i sar., 2004; Li i sar., 2011], ali i u rastvorima sulfata [Petrović i sar., 2012 a,b; Tuken, 2004; Scendo, 2007b], zatim u vodenom rastvoru azotne kiseline [Abed i sar., 2004; Scendo, 2008b; Mihit i sar., 2006; Niamien i sar., 2011], u biodizelu [Fazal i sar., 2013], kao i u sintetički dobijenom rastvoru morske vode [dos Santos i sar., 2007; Tian i sar., 2011; Ravinchansaran, 2005b].

1.2 Benzotriazol kao inhibitor korozije bakra

Jedinjenje iz grupe azola sa najvećom efikasnošću inhibicije korozije bakra i legura bakra jeste benzotriazol (BTAH) [Matos i sar., 2001; Ravinchansaran, 2004, 2005a; Naguib i Mansfeld, 2001; Mamas i sar., 2005; Maciel i Agostinho, 2000]. Utvrđeno je da BTAH ima sposobnost formiranja kompleksa sa jonima metala, i na taj način sprečava proces elektrorastvaranja. Osim toga, BTAH se pokazao kao dobar inhibitor korozije i sarugih metala poput aluminijuma [Zheludkevich i sar., 2005], gvožđa [Babić-Samardžija i sar., 2005], cinka kao i legura bakra [Chen i sar., 2012; Liu i sar., 2011; Abd El Halem i sar., 2014]. Usled donorsko-akceptorskih interakcija između molekula BTAH i nepopunjene d orbitale u molekulu bakra, formira se zaštitni film i samim tim ispoljava se inhibitoriska efikasnost BTAH [Otieno-Alego i sar., 1996; Ravinchansaran i sar., 2005b]. Molekul BTAH sastoji se od dva prstena, benzenovog i triazolnog, čija je formula prikazana na slici 1.



Slika 1. Strukturna formula molekula benzotriazola

Na osnovu literaturnih podataka utvrđeno je da se koordinaciono-kovalentna veza između molekula BTAH i površine bakra ostvaruje preko atoma azota u

triazolnom prstenu [Subramanina i sar., 2002; Bartley i sar., 2003, Matos i sar., 2001]. U tom procesu metal predstavlja elektrofili, dok je nukleofilni centar u molekulu inhibitora zapravo heteroatom preko kojeg se formira veza [Arancibia i sar., 2006].

Mehanizam formiranja kompleksa može se prikazati sledećim reakcijama:



pri čemu Cu:BTAH(ads) predstavlja adsorbovani sloj BTAH na površini bakra, koji se dalje oksiduje po reakciji (4) i formira zaštitni kompleks. Usled povećanja koncentracije inhibitora, dolazi do pomeranja reakcije (4) u desnu stranu, odnosno formira se veća količina zaštitnog sloja [Subramanina i sar., 2002; Abdullah i sar., 2006; Guilminot, 2000; Frignani i sar., 1999; Arancibia i sar., 2006].

Proces adsorpcije BTAH na površini bakarne elektrode i formiranje zaštitnog filma odvijaju se na različitim potencijalima. BTA⁻ jon reaguje sa površinom bakra preko dva atoma N u triazolnom prstenu na negativnoj vrednosti potencijala (-0,7 V ZKE). Nakon toga, formira se polimerni kompleks [Cu(BTAH)]_n koji efikasno sprečava dalju oksidaciju bakra [Yao i sar., 2004].

1.3 Uticaj eksperimentalnih parametara na efikasnost inhibicije benzotriazola

Na proces obrazovanja zaštitnog kompleksa utiče pH vrednost medijuma, što je potvrđeno u radovima Subramanian i sar., [2002], Antonijević i sar., [2009], Kosec i sar., [2008], zatim vrednost potencijala kao i koncentracija BTAH [Abd El Halem i sar., 2014]. Naime, u jako kiselom rastvoru (pH < 1,0) molekul BTAH se nalazi u protonovanom obliku (BTAH⁺), u slabo kiselom, neutralnom i slabo alkalnom rastvoru (pH od 2,0 do 8,0) kao neutralni molekul (BTAH), dok u jako alkalnoj sredini (pH > 8,0) benzotriazol je u obliku anjona, BTA⁻ [Kosec i sar., 2007]. U kiselim rastvorima, BTAH se vezuje za metale formirajući veze preko triazolnog prstena [Bastidas i sar., 2006; Ravinchansaran i sar., 2004a; Zhang i sar., 2006]. Nastali film ima dimenzije molekula i predstavlja barijeru koja smanjuje transport agresivnih jona do površine metala [Hosseini i sar., 2003]. Osim pH vrednosti, temperatura medijuma utiče na

smanjenje brzine korozije bakra. Utvrđeno je da povećanje temperature medijuma negativno utiče na inhibicionu aktivnost molekula jer je proces adsorpcije BTAH na površini bakra egzoterman [Bastidas i sar., 2003], dok se sa povećanjem koncentracije inhibitora povećava i stepen zaštite [Allam i sar., 2009].

Ispitivanjem inhibitorских sposobnosti BTAH da zaštiti bakar i legure bakra u različitim medijumima [Antonijević i sar., 2005; Kosec i sar., 2007 i 2008; Milić i sar., 2009, Antonijević i sar., 2009a, Metikoš-Huković i sar., 2000], utvrđeno je da koncentracija inhibitora i vreme predtretmana elektrode imaju značajan uticaj na postignuti stepen efikasnosti. Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 1.

Antonijević i saradnici, [2005], utvrdili su da na potencijalima višim od 0,1V (ZKE) dolazi do pada stepena pokrivenosti mesingane elektrode, jer Cu^+ prelazi u više oksidaciono stanje što ima uticaja na stabilnost Cu-BTAH filma. Sloj Cu_2O nagrađen na površini mesinga u rastvoru bez dodatka inhibitora ima snažnije inhibitorско dejstvo od niske koncentracije BTAH ($1 \cdot 10^{-4}$ %). Međutim, i tako mala koncentracija inhibitora dovoljna je da spreči formiranja oksida bakra tako da površina mesinga ostaje bez ikakve zaštite [Antonijević i sar., 2005]. Do sličnih rezultata došli su Mamas i sar., [2005], koji su pratili uticaj koncentracije BTAH ($1,2 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ i $2,7 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³) na koroziono ponašanje Cu₃₀Zn u 0,1 mol/dm³ rastvoru NaCl. Na osnovu izvršenog ispitivanja utvrđeno je da se pri koncentraciji od $2,7 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³ BTAH ponaša kao anodni inhibitor, dok je koncentracija od $1,2 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ suviše mala za inhibiciju korozije mesinga. Međutim, u ranije sprovedenom istraživanju Cao i sar., [2002], uočili su da BTAH pri jako maloj koncentraciji ($1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³) utiče i na anodnu i na katodnu reakciju bakra u 0,1 mol/dm³ KCl na 15 °C.

Tabela 1. *Stepen pokrivenosti površine bakra i legura bakra i postignut stepen inhibicione efikasnosti u zavisnosti od koncentracije inhibitora*

$C_{\text{BTAH}}, \text{mol/dm}^3$	Stepen pokrivenosti površine bakarne elektrode (θ)			Sredina	Literatura
$8,4 \cdot 10^{-3}$	0,9890			Na-tetraborat	Milić i sar., [2009]
$8,4 \cdot 10^{-4}$	0,8931				
$8,4 \cdot 10^{-5}$	0,8662				
$8,4 \cdot 10^{-6}$	0,8473				
	EI, %			NaCl	Kosec i sar., [2007]
0,05	81,7				
0,1	91,5				
1	96,3				
5	95,5				
10	97,5				
	pH 10,4	pH 8,4	pH 6,4	Na-tetraborat	Altaf i sar., [2011]
0,05	0,28	0,36	0,29		
0,10	0,43	0,55	0,45		
0,15	0,58	0,68	0,58		
0,20	0,69	0,77	0,71		
0,25	0,78	0,89	0,78		
0,30	0,86	0,91	0,87		

Antonijević i sar., [2009b], uočili su da i pH vrednost medijuma ima uticaja na efikasnost inhibiranja korozije Cu₃Zn u rastvoru boraksa u prisustvu hloridnih jona. Kao inhibitor korišćen je BTAH, a pH vrednost medijuma je bila u intervalu od 8,0 do 12,3. Na osnovu dobijenih rezultata utvrđeno je da se prilikom povećanja koncentracije inhibitora, povećava i efikasnost inhibicije u ispitivanom intervalu pH vrednosti. Na vrednost gustine struje utiče koncentracija BTAH u ispitivanom opsegu pH vrednosti, izuzev za pH 12,3. Generalno, prilikom povećanja koncentracije inhibitora, dolazi do smanjenja vrednosti gustine struje. Primećeno je da kako sredina postaje baznija (pH od 8,0 do 9,3) i kako se koncentracija BTAH povećava, tako se povećava i stepen pokrivenosti legure. Međutim, u jako alkalnim uslovima (pH >10,0) inhibicioni efekat BTAH se smanjuje. Altaf i sar., [2011], potvrdili su uticaj pH vrednosti medijuma na efikasnost inhibiranja korozije bakra od strane BTAH. Ispitivanja su vršena u rastvoru natrijum-tetraborata, u opsegu pH vrednosti od 6,4 do 10,4. Uočeno je da BTAH utiče na anodnu reakciju i da se vrednost korozionog potencijala pomera ka pozitivnim vrednostima. Kao najoptimalnija pH vrednost za primenu inhibitora u cilju smanjenja

korozije bakra pokazala se vrednost 8,4. Na osnovu vrednosti slobodne Gibsove energije, zaključeno je da se molekuli BTAH hemijski adsorbuju po površini elektrode.

1.4. Uticaj halogenih jona na efikasnost inhibicije benzotriazola i pojava sinergističkog efekta

Osim postignute efikasnosti inhibiranja korozije bakra i legura bakra u rastvoru boraksa, BTAH je ispitivan i u rastvoru hlorida u prisustvu sulfidnih jona [Al Kharafi i sar., 2007; Allam i sar., 2008; Hegazy i sar., 2001], kao i u sintetički dobijenoj morskoj vodi u prisustvu sulfidnih jona [Allam i Ashour, 2008]. Usled formiranja zaštitnog filma Cu(I)BTAH dolazi do smanjenja korozije bakra u rastvoru hlorida (Cl⁻). Međutim, kada su u rastvoru, pored inhibitora, prisutni i sulfidni joni (S²⁻) narušava se formirani zaštitni sloj i samim tim se povećava brzina korozije. U tom slučaju dolazi do obrazovanja bakar-sulfida po sledećoj reakciji [Al Kharafi i sar., 2007, Hegazy i sar., 2001]:



Gerengi sa sradnicima [2009] i Appa Rao sa saradnicima [2014], takođe su ispitivali uticaj BTAH na koroziono ponašanje mesinga-118 [Gerengi i sar., 2009], odnosno Cu10Ni legure [Appa Rao i sar., 2014] u sintetičkom rastvoru morske vode sa i bez prisustva sulfidnih jona. Na osnovu potenciodinamičke polarizacione metode utvrđeno je da se BTAH ponaša kao mešoviti tip inhibitora. U prisustvu BTAH dolazi do pomeranja korozionog potencijala ka pozitivnijim vrednostima i značajnog smanjenja korozione gustine struje. U radu Gerengi i sar., [2009], ispitivan je uticaj vremena izloženosti elektrode rastvoru inhibitora. Postignuti rezultati su prikazani u tabeli 2.

Tabela 2. Inhibiciona efikasnost BTAH prema koroziji mesinga-118 u morskoj vodi u zavisnosti od vremena izloženosti elektrode rastvoru inhibitora [Gerengi i sradnici, 2009]

$C_{\text{BTAH}},$ mol/dm ³	EI, %				
	1h	3h	5h	6h	10h
/	/	/	/	/	/
0,01	57,7	73,5	80,8	83,3	74,1
0,0134	60,9	83,3	84,5	85,6	81,9
0,0201	80,9	85,1	90,1	91,3	88,6
0,0268	86,2	87,5	91,3	92,1	90,3

Na osnovu prikazanih rezultata može se uočiti da ukoliko predtretman traje duže od 5h, vrednost postignute efikasnosti je gotovo nepromenljiva, što znači da sistem postaje stabilan nakon 5h.

Osim ispitivanja uticaja Cl⁻ jona na koroziono ponašanje bakra u sintetički dobijenim rastvorima morske vode, slična istraživanja sprovedena su i u rastvoru sulfata. U radu Avramović i sar., [2005], ispitivano je koroziono ponašanje mesinga (Cu28Zn) u kiselom rastvoru sulfata u prisustvu Cl⁻ jona, pri čemu su kao inhibitori korozije ispitivana sledeća jedinjenja: tiourea (TU), BTAH, etilen-diamin-tetrasirćetna kiselina (EDTA), hidrazin-sulfat (HS) i 2-butin-1,4-diol (DS-3). Na osnovu postignutih rezultata utvrđeno je da povećanje koncentracije Cl⁻ jona dovodi do izrazitog procesa korozije mesinga. Od ispitivanih inhibitora jedino BTAH i TU pokazuju inhibitori efekat, dok se kod ostalih jedinjenja javlja aktivatorski efekat.

Ispitivan je i uticaj temperature na elektrohemijsko ponašanje bakarne elektrode u 0,1 mol/dm³ H₂SO₄ bez i sa dodatkom azolnih jedinjenja (BTAH, tolitriazol - TTA i imidazol). Utvrđeno je da se potencijal korozije (E_{kor}) pomera ka negativnim vrednostima u 0,1 mol/dm³ H₂SO₄ sa porastom temperature, kao i sa povećanjem koncentracije inhibitora. U prisustvu TTA uočeno je značajnije pomeranje E_{kor} ka negativnim vrednostima, u odnosu na prisustvo BTAH i imidazola. Kao najefikasniji inhibitor pod ispitivanim uslovima pokazao se BTAH [Gomma i sar., 1998]. Takođe, analizirana je i inhibicija korozije CuNi legure benzotriazolom u rastvoru 1,5 mol/dm³ HCl [Khadom i sar., 2014a] i u rastvoru 5% HCl [Khadom, 2014b] na različitim temperaturama. Najveća postignuta vrednost stepena inhibicije je 99,8% u rastvoru 1,5 mol/dm³ HCl (T=35°C) pri koncentraciji BTAH od 0,1 mol/dm³ [Khadom i sar.,

2014a], dok je u rastvoru 5% HCl stepen efikasnosti bio 91,5% ($T=35^{\circ}\text{C}$) [Khadom, 2014b]. Na osnovu prikazanih rezultata u tabeli 3, utvrđeno je da se vrednost korozione struje povećava sa porastom temperature u prisustvu i u odsustvu inhibitora. Što se tiče vrednosti E_{kor} , uočeno je pomeranje ka negativnijim vrednostima u rastvoru bez inhibitora, pri porastu temperature od 35°C do 55°C . Slično ponašanje legure je utvrđeno i u prisustvu inhibitora. Na konstantnoj temperaturi, sa porastom koncentracije inhibitora dolazi do pomeranja E_{kor} ka pozitivnijim vrednostima. Zaključeno je da se BTAH ponaša kao mešoviti tip inhibitora jer utiče i na anodnu i na katodnu reakciju [Khadom i sar., 2014a]. Do formiranja zaštitnog filma dolazi usled adsorpcije molekula inhibitora na površini CuNi legure, koja se odvija po Lengmirovom modelu [Khadom, 2014b].

Tabela 3. Uticaj temperature medijuma na stepen pokrivenosti površine Cu i CuNi legure u prisustvu BTAH

Ispitivani rastvor	C_{BTAH} , mol/dm ³	Temperatura, °C	EI, %	Literatura
1,5 mol/dm ³ HCl	/	35	/	Khadom i sar., [2014a]
	/	45	/	
	/	55	/	
	0,02	35	62	
	0,04		69	
	0,08		77	
	0,1		88	
	0,02	45	61	
	0,04		66	
	0,08		74	
	0,1		84	
	0,02	55	53	
	0,04		59	
	0,08		72	
	0,1		81	
5% HCl	0,001	35	77,6	Khadom, [2014b]
		45	71,9	
	0,01	35	85,3	
		45	78,2	
	0,1	35	91,5	
		45	87,3	
0,1 mol/dm ³ H ₂ SO ₄	0,01	30	91,96	Gomma, [1998]
		45	88,63	
		65	85,97	

U radu Lei i sar., [2014], ispitan je uticaj BTAH na poboljšanje karakteristika polipirolnog filma (Ppy) u cilju smanjenja korozije bakra u 3,5 % rastvoru NaCl.

Dodavanjem BTAH, površina bakra najpre biva prekrivena kompleksom Cu-BTAH, a nakon toga počinje anodna polimerizacija Ppy filma. Postignut je visok stepen inhibicije Ppy filma (80%) koji je sadržao BTAH i nakon 400h trajanja predtretmana. Utvrđeno je da dodavanjem BTAH dolazi do lakšeg formiranja Ppy filma.

Na osnovu dosadašnjih ispitivanja, uočena je pojava sinergističkog efekta između molekula BTAH i drugih jedinjenja. Tako su [Zhang i sar., \[2009\]](#), ispitivali pojavu sinergizma između BTAH i molibdata prema koroziji bakra u kiseloj sredini (pH 1,8). Utvrđeno je da se dodavanjem molibdata značajno povećava zaštitni efekat BTAH. Molibdat ne učestvuje u formiranju zaštitnog filma na površini bakra, već olakšava adsorpciju molekula BTAH stabilizujući unutrašnji Cu₂O sloj. Pored uticaja molibdata, ispitivano je koroziono ponašanje bakra u prisustvu BTAH i TU kao inhibitora, kao i pojava sinergizma. U zavisnosti od koncentracije inhibitora dolazi do sinergističkog ili antagonističkog efekta. Dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 4. Sinergizam je uočen pri koncentracijama TU ($1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ i $1 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³), dok daljim povećanjem koncentracije TU dolazi do pojave antagonističkog efekta [\[Allam i sar., 2009\]](#).

[Liu i sar., \[2011, 2012\]](#), ispitivali su uticaj BTAH u 17 % ($0,534$ mol/dm³) vodenom rastvoru tetra-n-butilamonijum bromida prema koroziji bakra, kao i uticaj Na₃PO₄ na poboljšanje efikasnosti BTAH. Na osnovu dobijenih rezultata zaključeno je da se efikasnost inhibicije povećava sa povećanjem koncentracije BTAH. Najveći stepen efikasnosti bio je 90% [\[Liu i sar., 2011\]](#). Kada se u ispitivanom rastvoru nalaze BTAH i Na₃PO₄, postiže se veći stepen zaštite bakarne elektrode (tabela 4) [\[Liu i sar., 2012\]](#).

[Cang i saradnici, \[2012\]](#), ispitivali su pojavu sinergizma između pirazola, BTAH i 2-merkaptobenzotiazola (MBT) prema koroziji bakra u $0,05$ mol/dm³ NaHCO₃. Na osnovu dobijenih rezultata utvrđeno je da postoji sinergistički efekat između pirazola i BTAH, dok je sinergizam između pirazola i MBT neznatan.

Tabela 4. *Stepen efikasnosti inhibicije i pojava sinergizma u zavisnosti od koncentracije ispitivanih inhibitora*

Inhibitor	Koncentracija	Medijum	EI, %	Literatura
BTAH	$1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³	pH 1,8	96,0	Allam i sar., [2009]
TU	$1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³		72,0	
BTAH + TU	$1 \cdot 10^{-3}$ M + $1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³		99,0	
BTAH	$0,14 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³	Podzemna voda, pH 6,8	57,77	Gopi i sar., [2009]
TX-100	$0,16 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³		31,1	
BTAH + TX-100	$(0,14+0,16) \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³		81,81	
BTAH	0,5 g/l 2,0 g/l	pH	76,9 90,0	Liu i sar., [2012]
		5,4 5,1		
Na ₃ PO ₄	0,1 g/l 0,5 g/l 1,0 g/l	10,9	/	
		11,5	/	
		11,8	/	
BTAH + Na ₃ PO ₄	0,5 g/l +0,1 g/l 2,0 g/l +0,5 g/l 2,0 g/l +1,0 g/l	10,9	94,7	
		11,5	96,2	
		11,8	96,3	

BTAH se pokazao i kao dobar inhibitor prema koroziji AgCu50 legure u $0,1$ mol/dm³ NaOH [Grekulović i sar., 2012], zatim prema nikl aluminijumskoj bronzi [Neodo i sar., 2013] i patinastoj bronzi [Wang i sar., 2013]. Neodo i sar., [2013], u svom radu utvrdili su da se u zavisnosti od pH vrednosti medijuma ($0,6$ mol/dm³ NaCl) mehanizam korozije legure razlikuje. Tako pri $\text{pH} < 4,0$ dolazi do oksidacije faza k_I , k_{II} i k_{III} koje sadrže Fe, Ni i Al, respektivno, dok se pri $\text{pH} > 4,0$ oksiduje α faza bogata bakrom. Inhibiciona efikasnost BTAH je bila veća pri $\text{pH} > 4,0$ u odnosu na stepen efikasnosti koji je postignut u kiselijoj sredini ($\text{pH} < 4,0$). Wang i sar., [2013], ispitivali su koroziono ponašanje čiste i patinaste bronzne u tri različita medijuma. Korišćeni inhibitori i dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 5.

Tabela 5. *Stepen efikasnosti (EI, %) BTAH u različitim sredinama [Wang i sar., 2013]*

Medijum	0,05 mol/dm ³ H ₂ SO ₄		0,1 mol/dm ³ NaOH		0,028 mol/dm ³ NaCl + 0,01 mol/dm ³ Na ₂ SO ₄ + 0,016 mol/dm ³ NaHCO ₃	
	Bronza	Patinasta bronz	Bronza	Patinasta bronz	Bronza	Patinasta bronz
BTAH	43,65	28,46	96,43	28,33	93,97	-61,19
0,004% BTAH + 0,1% Na-benzoat + 3% EDTA	-50,83	78,13	15,85	23,45	-52,17	12,57
0,003% BTAH + 0,02% Na-molibdat + 0,04% Na- polifosfat	51,88	13,88	70,67	61,75	95,49	-65
1% BTAH + 0,1% Na-dodecil-benzen- sulfonat	97,03	15,78	87,01	14,95	86,17	-83,78

Na osnovu prikazanih rezultata u tabeli 5 može se uočiti da je BTAH pokazao bolje inhibitorne sposobnosti prema koroziji bronz u 0,1 mol/dm³ rastvoru NaOH i u rastvoru kisele kiše, dok u rastvoru 0,05 mol/dm³ H₂SO₄ rezultati nisu zadovoljavajući. U prisustvu inhibitora sastava 1% BTAH + 0,1% Na-dodecil-benzen-sulfonat postignut je visok stepen efikasnosti prema koroziji bronz u sva tri medijuma. Što se tiče patinaste bronz i u zavisnosti od sredine, izdvajaju se kao dobri inhibitori 0,004% BTAH + 0,1% Na-benzoat + 3% EDTA u 0,05 mol/dm³ H₂SO₄, zatim 0,003% BTAH + 0,02% Na-molibdat + 0,04% Na-polifosfat u rastvoru kisele kiše, dok je u rastvoru 0,1 M NaOH najveća inhibiciona efikasnost (61,75%) postignuta u prisustvu 0,003% BTAH + 0,02% Na-molibdat + 0,04% Na-polifosfat.

U radu Khan i sar., [2015], ispitivana je inhibitorna sposobnost BTAH prema koroziji bakra u 3,5% rastvoru NaCl pri dinamičkim uslovima (brzina protoka od 0,5 do 3,0 m/s). Rezultati postignute brzine korozije bakra na osnovu metode gubitka mase prikazani su u tabeli 6.

Tabela 6. Brzina korozije bakra na osnovu metode gubitka mase [Khan i sar., 2015]

Ispitivani rastvor	Brzina protoka, m/s	Brzina korozije, mm/god
3,5% NaCl	0,5	0,076
	2,0	0,142
	3,0	0,255
1mM + 3,5% NaCl	0,5	0,030
	2,0	0,029
	3,0	0,079
5mM + 3,5% NaCl	0,5	0,029
	2,0	0,005
	3,0	0,058
10mM + 3,5% NaCl	0,5	0,025
	2,0	0,003
	3,0	0,034

Na osnovu prikazanih rezultata u tabeli 6 može se uočiti da dolazi do povećanja brzine korozije bakara u rastvoru NaCl pri povećanju brzine protoka. Međutim, dodavanjem BTAH dolazi do smanjenja brzine korozije. Utvrđeno je da se BTAH adsorbuje na površini bakra i na taj način smanjuje gubitak mase 4-5 puta. Adsorpcija se odvija po Lengmirovom modelu.

U tabeli 7 sumirani su rezultati postignute efikasnosti inhibicije BTAH prema koroziji bakra. Može se uočiti veliki raspon vrednosti stepena inhibicije BTAH, na šta u velikoj meri utiču koncentracija samog inhibitora i sredina u kojoj je ispitivanje sprovedeno.

Tabela 7. Vrednosti efikasnosti inhibicije korozije bakra u zavisnosti od koncentracije BTAH i ispitivanog medijuma

Inhibitor	Koncentracija	Sredina	EI, %	Literatura
BTAH	$7 \cdot 10^{-4}$ mol/dm ³	0,1 mol/dm ³ Na ₂ SO ₄	40,00	Otieno-Alego i sar., [1999]
BTAH	10^{-4} mol/dm ³	pH 0	58,00	Bartley i sar., [2003]
BTAH	10^{-4} mol/dm ³	0,5 mol/dm ³ Na ₂ SO ₄ (pH 0)	45,10	Huynh i sar., [2002]
		0,5 mol/dm ³ Na ₂ SO ₄ (pH 8)	63,40	
BTAH	10^{-3} mol/dm ³	0,5 mol/dm ³ HCl	26,20	Zhang i sar., [2004a]

BTAH	0,1 mol/dm ³	1,0 mol/dm ³ HCl	99,73	Matos i sar., [2001]	
BTAH	10 ⁻³ mol/dm ³	0,5 mol/dm ³ H ₂ SO ₄	58,20	Zhang i sar., [2003]	
BTAH	50 ppm 100 ppm 150 ppm 200 ppm	3% NaCl	54,23 61,49 74,80 73,59	Ravinchansaran i sar., [2004a]	
BTAH	1·10 ⁻⁶ mol/dm ³ 1·10 ⁻⁵ mol/dm ³ 1·10 ⁻⁴ mol/dm ³ 5·10 ⁻⁴ mol/dm ³ 1·10 ⁻³ mol/dm ³	0,5 mol/dm ³ H ₂ SO ₄	25,1 45,4 50,3 63,1 50,7	Otieno-Alego i sar., [1996]	
BTAH	1·10 ⁻³ mol/dm ³ 1·10 ⁻³ mol/dm ³ 1·10 ⁻³ mol/dm ³ 1·10 ⁻³ mol/dm ³	1,0 mol/dm ³ acetatni rastvor	91,8 (pH 4) 95,4 (pH 4) 79,0 (pH 10) 79,7 (pH 10)	Metikoš-Huković, [2000]	
BTAH	10 ⁻² mol/dm ³	0,1 mol/dm ³ HCl	99,80	Arancibia i sar., [2006]	
BTAH	0,1 g/l	0,534 mol/dm ³ tetra-n-butilamonijum bromid	21,2*	18,0	Liu i sar., [2011]
	0,5 g/l		76,9*	71,7	
	1,0 g/l		85,0*	84,2	
	2,0 g/l		90,0*	88,9	
	4,0 g/l		93,4*	90,0	
	6,0 g/l		94,2*	93,8	
BTAH	100 ppm	1 mol/dm ³ H ₂ SO ₄	72*	83**	Ramezanzadeh i sar., [2014]
	200 ppm		75*	86**	
	400 ppm		81*	89**	
	600 ppm		87*	90**	

* - metoda Tafelove ekstrapolacije

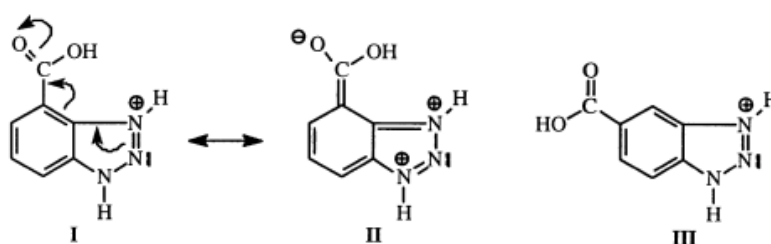
** - metoda gubitka mase

1.5 Uticaj derivata benzotriazola na koroziono ponašanje bakra

Na osnovu brojnih istraživanja koja su se bavila ispitivanjem antikorozijskih osobina derivata BTAH, utvrđen je visok stepen inhibiranja korozije bakra i legura bakra u različitim sredinama [Frignani i sar., 1999; Bartley i sar., 2003].

Derivat benzotriazola, karboksibenzotriazol (CBT), koji se sastoji od 4- i 5-supstituisanih izomera, ispitivan je kao inhibitor korozije bakra u aerisanom kiselom rastvoru sulfata (pH 0 i 4) [Otieno-Alego i sar., 1999]. Dobijeni podaci pokazali su da efikasnost inhibicije svakog izomera zavisi od pH vrednosti medijuma, koncentracije inhibitora i vremena izlaganja elektrode. Na osnovu postignutih rezultata utvrđena je veća efikasnost 5-CBT pri nižoj pH vrednosti, dok 4-CBT pri višim pH vrednostima zapravo postaje aktivator korozije. Efikasnost inhibicije oba izomera se povećava usled

povećanja koncentracije istih. Mehanizam inhibiranja korozije je zasnovan na adsorpciji molekula inhibitora na površini bakra, preko atoma azota u triazolnom prstenu. Veća efikasnost inhibitora 5-CBT u odnosu na 4-CBT, objašnjena je na osnovu rezonantnih struktura prikazanih na slici 2. Naime, -COOH grupa u položaju 4 benzenovog prstena smanjuje jačinu koordinatne veze sa bakrom zbog ukupnog smanjenja gustine elektrona u triazolnom prstenu (struktura II). Međutim, kada se karboksilna grupa nađe u položaju 5, udaljenija je od triazolnog prstena pa ne utiče na jačinu veze između atoma azota iz triazolnog prstena i površine bakra, i samim tim veća je inhibiciona efikasnost.



Slika 2. Rezonantne strukture molekula 4-CBT i 5-CBT

Arancibia i sar., [2006], poredili su postignutu efikasnost inhibicije BTAH i njegovih derivata 5-hlor-1H-benzotirazola i 5-metil-1H-benzotriazola prema koroziji bakra u $0,1 \text{ mol/dm}^3$ rastvoru HCl. Sa povećanjem koncentracije inhibitora značajno se povećala i efikasnost inhibicije, što se može videti na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 8. U opsegu koncentracija od $1 \cdot 10^{-5}$ do $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ sva tri jedinjenja se ponašaju kao katodni inhibitori. Za koncentracije do $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, 5-hlor-1H-benzotriazol pripada klasi mešovitih inhibitora, dok se pri većim koncentracijama ponaša kao anodni inhibitor. Adsorpcija molekula inhibitora na površini bakra prati model Lengmirove adsorpcione izoterme. Za veće koncentracije od $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ kod 5-hlor-1H-benzotriazola uočen je uticaj hlora, koji svojim elektronskim karakteristikama povećava kiselost benzotriazola omogućujući formiranje CuBTAH zaštitnog filma. Na osnovu vrednosti slobodne Gibsove energije, sva tri jedinjenja se fizički adsorbuju za površinu bakra.

Tabela 8. Efikasnost inhibiranja korozije bakra u prisustvu derivata BTAH

Naziv inhibitora	Koncentracija	EI, %		Literatura	
benzotriazol-1-karboksiamid (BCA)	$1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm ³	47,12*	52,78**	Khaled i sar., [2009]	
	$5 \cdot 10^{-4}$ mol/dm ³	78,01*	80,35**		
	$1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³	81,15*	85,63**		
	$5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³	92,14*	93,54**		
1-H-benzotriazol-1-acetonitril (BAN)	$1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm ³	39,82*	42,22**		
	$5 \cdot 10^{-4}$ mol/dm ³	71,03*	74,48**		
	$1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³	76,09*	79,76**		
	$5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³	84,99*	86,51**		
benzotriazol-1-karbonilhlorid (BCC)	$1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm ³	35,07*	39,58**		
	$5 \cdot 10^{-4}$ mol/dm ³	66,14*	71,55**		
	$1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³	71,90*	75,36**		
	$5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³	83,07*	85,04**		
1-(fenilsulfonil)-1-H-benzotriazol (PSB)	$1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm ³	37,2*	41,35**		Khaled i sar., [2009a]
	$5 \cdot 10^{-4}$ mol/dm ³	75,4*	78,88**		
	$1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³	83,2*	85,63**		
	$5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³	89,4*	92,37**		
1-(3-piridinilsulfonil)-1-H-benzotriazol (3PSB)	$1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm ³	35,3*	39,00**		
	$5 \cdot 10^{-4}$ mol/dm ³	68,4*	72,43**		
	$1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³	77,3*	80,94**		
	$5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³	85,2*	87,39**		
1-(2-piridinilsulfonil)-1-H-benzotriazol (2PSB)	$1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm ³	30,4*	35,77**		
	$5 \cdot 10^{-4}$ mol/dm ³	64,2*	70,08**		
	$1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³	71,2*	75,66**		
	$5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³	80,3*	82,40**		
N-(2-tiazolil)-1H-benzotriazol-1-karbotioamid (TBC)	$1 \cdot 10^{-5}$ mol/dm ³	45,63*	51,37**	Khaled i sar., [2009b]	
	$1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm ³	57,84*	61,52**		
	$5 \cdot 10^{-4}$ mol/dm ³	69,57*	72,39**		
	$1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³	74,78*	78,91**		
	$5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³	81,05*	83,26**		
	$5 \cdot 10^{-2}$ mol/dm ³	93,92*	96,36**		
2-merkpto-benzoksazola (MBO)	$1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³	35,0		Zhang i sar., [2004a]	
2-merkpto-benzimidazol (MBI)	$1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³	91,6			
Karboksibenzotriazol-metil estar – CBTA -ME	/	pH~ 0 30,2	pH~ 8 60,2	Huynh i sar., [2002]	
Karboksibenzotriazol-butil estar – CBTA-BU	/	58,2	76,2		
Karboksibenzotriazol-heksil estar- CBTA-HE	/	63,6	86,8		
Karboksibenzotriazol-oktil estar- CBTE- OE	/	95,1	99,0		
Karboksibenzotriazol-metil	$1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm ³	57,0		Bartley i sar.,	

estar – CBTA -ME				[2003]
Karboksibenzotriazol buti estar – CBTA-BU	$1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm ³	67,5		
Karboksibenzotriazol-heksil estar- CBTA-HE	$1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm ³	85,0		
Karboksibenzotriazol-oktil estar- CBTE- OE	$1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm ³	98,0		
5-metil-1 <i>H</i> -benzotriazol	$1 \cdot 10^{-5}$ mol/dm ³	8,19		Arancibia i sar., [2006]
	$1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm ³	32,78		
	$1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³	82,46		
	$1 \cdot 10^{-2}$ mol/dm ³	97,87		
5-hlor-1 <i>H</i> -benzotriazol	$1 \cdot 10^{-5}$ mol/dm ³	21,34		
	$1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm ³	91,45		
	$1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³	94,28		
	$1 \cdot 10^{-2}$ mol/dm ³	99,79		
1 <i>H</i> -pirazole-3,5-diamin (azol 1)	/	48,83		Al-Kharafi i sar., [2011]
1-benzoil-benzotriazol (azol 2)	/	98,84		
1- <i>P</i> -hloro-benzoil- benzotriazol (azol 3)	/	95,56		
1- <i>P</i> -metoksi-benzoil- benzotriazole (azol 4)	/	93,91		
4-fenil-1 <i>H</i> -pirazol-3,5- diamin (azol 5)	/	98,03		
N-[benzotriazol-1-il-(fenil)- metilen]-N'-fenil-hidrazin (azol 6)	/	99,99		
2-fenilbenzimidazole (azol 7)	/	99,79		
bis-(1-benzotriazolimetilen)- (2,5-tiadiazoli)- disulfida(BBTD)	$1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³ (HCl) $1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³ (NaCl)	79,2 87,6		Zhang i sar., [2004b]
Benzotriazol (BNS)	100 ppm $1,0$ mol/dm ³ H ₂ SO ₄ 200 ppm 400 ppm 600 ppm	86* 87* 91* 95*	92*** 94*** 95*** 96***	Ramezanzadeh i sar., [2014]

* - metoda Tafelove ekstrapolacije

** - metoda gubitka mase

*** - EIS

Loo i sar., [1998] i Al-Kharafi i sar., [2009] ispitivali su dejstvo BTAH i toliltriazola (TTA) na inhibiciju korozije bakra u rastvorima hlorida [Loo i sar., 1998; Al-Kharafi i sar., 2009] i u prisustvu sulfidnih jona [Al-Kharafi i sar., 2009]. Tolitriazoli imaju tri izomera sa metil grupom supstituisanom na 4, 5 ili 6-toj poziciji benzenovog prstena. Supstitucija metil grupe u benzenovom prstenu čini TTA efikasnijim korozionim inhibitorom zbog hidrofobnog karaktera metil grupe. Ispitivana jedinjenja

formiraju zaštitni film na površini bakra kao Cu(I)BTAH, odnosno Cu(I)TTA. Debljina formiranog polimernog filma BTAH i 4-metil-1*H*-benzotriazola je oko 3nm, dok je debljina filma 5-metil-1*H*-benzotriazola oko 7nm [Hsieh i sar., 2010]. I BTAH i TTA pokazali su inhibitorско dejstvo, ali u oba slučaja TTA se pokazao kao efikasniji. Na osnovu toga može se zaključiti da uvođenje nepolarne metil grupe koja utiče na povećanje hidrofobnosti filma deluje povoljno na prevenciju korozije bakra [Loo i sar., 1998]. U prisustvu molekula TTA u medijumu sa S²⁻ jonima postignuta je oko 40% veća zaštita u odnosu na BTAH [Al-Kharafi i sar., 2009].

Bartley i sar., [2003] ispitivali su koroziju bakra u prisustvu serije alkil estara (metil, butil, heksil i oktil) karboksibenzotriazola u aerisanom rastvoru (pH~0). Utvrđeno je da se efikasnost inhibicije povećava sa dužinom ugljovodoničnog lanca jer se pored hemijske adsorpcije preko N atoma triazolnog prstena javlja i fizisorpcija alkil lanca. Zaključeno je da esterifikacijom BTAH, posebno uvođenjem dužih ugljovodoničnih lanaca, dolazi do povećanja stepena inhibicione efikasnosti. Do istih rezultata došli su i Huynh i sar., [2002], koji su ispitivali inhibitorско dejstvo filmova formiranih uranjanjem bakra u rastvore alkil estara (metil, butil, heksil i oktil) karboksibenzotriazola u 0,5 mol/dm³ rastvoru Na₂SO₄ (pH 0 i 8). Na efikasnost inhibicije utiču vrsta rastvarača koji se koristi za formiranje filma, temperatura i vreme trajanja predtretmana. Predtretmanom bakra (2-3h) u vrućem (70°C) vodenom rastvoru (1·10⁻⁴ mol/dm³) postignut je najveći stepen zaštite. Utvrđeno je da se i u kiselom i u neutralnom rastvoru efikasnost inhibicije povećava sa dužinom alkil lanca estra po sledećem redosledu: metil < butil < heksil < oktil. Voda se pokazala kao najpogodniji rastvarač za formiranje zaštitnog filma alkil estara karboksibenzotriazola, što se može videti na osnovu rezultata u tabeli 9.

Tabela 9. Zavisnost vrednosti efikasnosti inhibicije korozije bakra u prisustvu oktil estara karboksibenzotriazola (CBTA-OE) u 0,5 mol/dm³ Na₂SO₄ od vrste korišćenog rastvarača za formiranje zaštitnog filma [Huynh i sar., 2002]

Rastvarač	pH ~ 0	pH ~ 8
	EI, %	
Voda	95,1	99,0
Alkohol	10,2	30,4
Aceton	15,4	35,6

Inhibicija korozije bakra u 3% rastvoru NaCl ispitivana je u prisustvu BTAH i njegovog derivata, 1-hidroksi-benzotriazola (BTAOH) [Finšgar i sar., 2008]. Na osnovu dobijenih rezultata, BTAH se pokazao kao efikasniji inhibitor. Dok se u prisustvu BTAH na površini bakra formira Cu-BTAH sloj koji ima zaštitna svojstva, u prisustvu BTAOH formira se tanak film sa malim zaštitnim svojstvima, koji se brzo rastvara u hloridnom rastvoru. Morales-Gil i sar., [2004], takođe su uočili malu efikasnost BTAOH prema koroziji čelika. Pretpostavlja se da dolazi do desorpcije inhibitora zbog interakcije između molekula inhibitora koji su već adsorbovani na površini i onih u rastvoru. Ova interakcija rezultira formiranjem oligomera. Sa povećanjem koncentracije inhibitora, pomenute interakcije postaju snažnije, dovodeći do sekundarne desorpcije. Proces korozije bakra u hloridnom rastvoru (3,5% NaCl) ispitivan je bez i nakon dodavanja derivata BTAH sa različitom dužinom ugljeničnog lanca ($n=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$ i 9) [Gong i sar., 2015]. Postignuti rezultati prikazani su tabeli 8. Uočeno je da povećanje koncentracije inhibitora dovodi do povećanja stepena zaštite bakarne elektrode. Takođe, kako se dužina ugljeničnog lanca povećava (od 1 do 5 C atoma), i vrednost efikasnosti inhibicije raste. Međutim, daljim povećanjem broja C atoma u lancu (od 6 do 9), bakarna elektroda je bila manje zaštićena. Pretpostavlja se da kada je ugljenični lanac suviše dug, inhibitor ne prekriva celu površinu bakra, već teži da se sklopča. Kao posledica toga, formirani zaštitni sloj je porozan i ne pruža adekvatnu zaštitu.

Khaled i saradnici, [2009, 2009a, 2009b] ispitivali su efikasnost inhibicije sledećih derivata BTAH, benzotriazol-1-karboksiamid (BCA), 1*H*-benzotriazol-1-acetonitril (BAN), benzotriazol-1 -karbonilhlorid (BCC) u $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ HNO}_3$ [Khaled i sar., 2009], 1-(fenilsulfonil)-1*H*-benzotriazol (PSB), 1-(3-piridinilsulfonil)-1*H*-benzotriazol (3PSB), 1-(2-piridinilsulfonil)-1*H*-benzotriazol (2PSB) u $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ HNO}_3$ [Khaled i sar., 2009a] i N-(2-tiazolil)-1*H*-benzotriazol-1-karbotioamid (TBC) u $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$ [Khaled i sar., 2009b] prema koroziji bakra primenom metode gubitka mase i elektrohemijskim metodama. Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 7. Na osnovu elektrohemijskih merenja utvrđeno je da su ispitivani inhibitori mešovito tipa, pri čemu se efikasnost inhibicije povećava sa povećanjem koncentracije inhibitora. Mehanizam inhibicije zasnovan je na adsorpciji ispitivanih organskih jedinjenja na površini bakra. Prisustvom atoma N, O i S u strukturi analiziranih jedinjenja, kao i π -

elektrona omogućena je interakcija sa površinom bakra i obrazovanje kompleksa [Khaled i sar., 2009a]. Fizička adsorpcija TBC može se javiti kroz reakcije sa intermedijerima CuCl_{ads} , CuO , CuO_2 , dok je hemisorpcija pripisana 3d orbitali S atoma [Khaled i sar., 2009b]. Ovi elektroni mogu lako biti otpušteni jer je sila privlačenja mala, zbog udaljenosti od jezgra. 3d orbitala S atoma može da učestvuje i u formiranju π -konjugovanog sistema [Zhang i sar., 2005]. Dugim rečima atom sumpora u strukturi TBC je reaktivniji za elektrofilni napad od atoma azota i u TBC i u BTAH. Ovi rezultati upućuju da je S atom TBC-a hemijski reaktivniji sa površinom bakra od atoma azota [Geerlings i sar., 2002], pa samim tim postignuta je veća efikasnost inhibicije korozije bakra u kiselom hloridnom rastvoru u odnosu na BTAH [Khaled i sar., 2009b].

Ispitivan je uticaj benzotriazola (BTAH), 2-merkpto-benzoksazola (MBO) i 2-merkpto-benzimidazola (MBI) u $0,5 \text{ mol/dm}^3$ HCl na elektrohemijsko ponašanje bakra [Zhang i sar., 2004a]. Prilikom ispitivanja korišćene su elektrohemijske metode i metoda gubitka mase. Sva tri ispitivana jedinjenja utiču na anodnu reakciju, što ih klasifikuje kao anodne inhibitore. Inhibiciona efikasnost je pratila sledeći redosled: MBI > MBO > BTAH. Uvođenjem merkpto grupe u heterocikličnu strukturu jedinjenja dolazi do povećanja efikasnosti inhibicije u odnosu na BTAH.

Gopi i saradnici [2009], poredili su efikasnost BTAH i sintetisanih derivata BTAH, 1-(2-pirol karbonil)-benzotriazola (PCBT) i 1-(2-tienil karbonil)-benzotriazola (TCBT) prema koroziji bakra u uzorku podzemne vode. pH vrednost rastvora bila je 6,8. Na osnovu postignutih rezultata utvrđena je efikasnost inhibicije derivata BTAH po sledećem redosledu: PCBT > TCBT > BTAH. Mehanizam inhibiranja se zasniva na formiranju nerastvornog filma usled adsorpcije molekula na površini bakra. Takođe, Gopi i sar., [2015], ispitivali su pojavu sinergističkog efekta u prisustvu BTAH, derivata benzotriazola (PCBT i TCBT), natrijum-dodecil-sulfata (SDS) i molibdata u uzorku podzemne vode. Na osnovu karakterizacije površine bakra tretirane odgovarajućim inhibitorom, potvrđeno je da dolazi do formiranja nerastvornog, kompaktnog filma koji inhibira proces korozije. Formiranje filma je posledica adsorpcije molekula inhibitora na površini metala. U prisustvu natrijum-dodecil-sulfata i BTAH, odnosno BTAH i molibdata uočena je pojava sinergističkog efekta na većim vrednostima potencijala. Pretpostavlja se da na tim vrednostima potencijala, Cu(II) joni reaguju sa prisutnim inhibitorima. Natrijum-dodecil-sulfat i molibdat se preko svojih hidrofobnih i

hidrofilnih grupa adsorbuju na površini bakra, i na taj način prekrivaju nedostatke (defekte) na adsorbovanom sloju benzotriazola.

Ravichandran sa saradnicima [2004a, 2005a] je ispitivao ponašanje mesinga Cu₃₅Zn u 3% NaCl u prisustvu derivata BTAH, N-[benzotriazol-1-metil] anilina (BTMA), 1-hidroksimetil-benzotriazola (HBTA) [Ravichandran i sar., 2004a], N-[benzotriazol-1-etil] anilina (BTEA) i N, N-dibenzotriazol-1-metilamino etana (DBME) [Ravichandran i sar., 2005a]. Zaključeno je da se efikasnost inhibitora poboljšava sa porastom koncentracije pri čemu je maksimalan stepen inhibicije za sva ispitivana jedinjenja postignut pri koncentraciji od 150 ppm. Derivati BTAH pripadaju mešovitim inhibitorima, sa izraženijim uticajem na anodnu reakciju. Poređenjem efikasnosti inhibicije derivata BTAH sa samim benzotriazolom utvrđen je sledeći redosled: HBTA > BTMA > BTAH [Ravichandran i sar., 2004a], odnosno DBME > BTEA > BTAH [Ravichandran i sar., 2005a].

Zhang i sar., [2004b], je ispitivao uticaj inhibitora korozije bis-(1-benzotriazolimetilen)-(2,5-tiadiazoli)-disulfida (BBTD) na koroziju bakra u 3% NaCl i 0,5 mol/dm³ HCl. Pokazalo se da BBTD pripada mešovitom tipu inhibitora u rastvoru hlorida, sa izraženijim uticajem na anodnu reakciju. Veći stepen zaštite je postignut u 3% NaCl nego u 0,5 mol/dm³ HCl, što se objašnjava većom stabilnošću kupro oksida u neutralnom rastvoru. BBTD se adsorbuje na površini Cu i formira zaštitni kompleks sa Cu(I) jonom, Cu(I) BBTD, koji štiti površinu bakra od agresivnih Cl⁻ jona. BBTD se pokazao kao efikasniji u odnosu na BTAH u ovim uslovima, što se može videti na osnovu podataka iz tabele 8.

Al-Kharafi i sar., [2011], ispitivali su koroziono ponašanje bakra u morskoj vodi u prisustvu sulfidnih jona, gde su kao inhibitori korišćeni su različiti azoli: 1*H*-pirazol-3,5-diamin (azol 1), 1-benzoil-benzotriazol (azol 2), 1-*P*-hloro-benzoil-benzotriazol (azol 3), 1-*P*-metoksi-benzoil-benzotriazol (azol 4), 4-fenil-1*H*-pirazol-3,5-diamin (azol 5), N-[benzotriazol-1-il-(fenil)-metilen]-N'-fenil-hidrazin (azol 6) i 2-fenil-benzimidazol (azol 7). Primenjena je metoda vakuumske pirolize radi nanošenja azola na površini bakarne elektrode. Postignuti rezultati prikazani su u tabeli 8. Utvrđeno je da vakuumskom pirolizom dolazi do taloženja azola u vidu kompaktnog sloja na površini bakra, koji predstavlja barijeru daljem procesu korozije.

U novijem istraživanju ispitivana je sposobnost obrazovanja pasivnog filma 5-metil-1*H*-benzotriazola na površini bakara u hidroksetiliden-difosfonskoj kiselini (HEDP), u prisustvu Cl⁻ jona [Bian i sar., 2013]. Dodavanjem Cl⁻ jona rastvoru HEDP u kome se nalazi inhibitor, postignuta je veća inhibiciona efikasnost, čak i pri visokim vrednostima potencijala. Debljina nastalog pasivnog filma u medijumu koji je sadržao HEDP, Cl⁻ jone i 5-metil-1*H*-benzotriazol bila je veća u odnosu na nastali film u medijumu bez Cl⁻ jona. Na osnovu XPS (fotoelektronska spektroskopija) analize zaključeno je da se postiže veća inhibiciona efikasnost usled inkorporacije (umetanja) Cl⁻ jona u pasivni film 5-metil-1*H*-benzotriazol i formiranja [Cu(I)Cl(metil-BTAH)]_n polimernog filma na površini bakra.

1.6 Ostala organska jedinjenja kao inhibitori korozije bakra

Pored navedenih organskih jedinjenja, površinske aktivne materije (PAM) uspešno se koriste kao inhibitori korozije metala usled njihove neznatne toksičnosti, zatim relativno jednostavne proizvodnje kao i niske cene koštanja [Abdallah i sar., 2003; Tizpar i i sar., 2006]. Migahed i sar., [2005], u svom radu utvrdili su da se inhibiciona efikasnost PAM-a povećava sa povećanjem dužine ugljovodoničnog lanca. Na taj način, usled povećanja veličine molekula surfaktanata povećava se i njihova adsorpciona sposobnost na površini metala [Abdallah i sar., 2003; Migahed i sar., 2005; Wang i sar., 2004].

Najčešće ispitivane površinski aktivne supstance kao inhibitori korozije metala u agresivnim sredinama jesu natrijum-dodecil-sulfat (SDS), cetiltrimetil-amonijum-bromid (CTAB) [Villamil i sar., 1999 i 2002, Ma i sar., 2003], zatim polioksietilen-sorbitan-monooleat (TWEEN 80) [Ramji i sar., 2008], etilen-diamin-tetrasirćetne kiseline (EDTA) [Avramović i sar., 2005, Qu i sar., 2007] i kalijum-etil-ksantat (KEtX) [Souto i sar., 1996, 1997; Hapel i Cateforis, 2001; Scendo 2005a, 2005b].

Uticaj KEtX na anodno rastvaranje bakra u kiselom rastvoru NaCl, Scendo [2005a, 2005b] je ispitivao koristeći rotirajuće elektrode u obliku diska (RDE). Pri koncentraciji od $5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³, KEtX se ponaša kao dobar inhibitor, pri čemu je utvrđeno da se stepen efikasnosti povećava sa povećanjem pH vrednosti rastvora. Dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 10. Najveći uticaj KEtX na koroziju bakra uočen je pri pH 3,0, dok je najmanja efikasnost dobijena u jako kiselom medijumu (pH 1,0).

Visoka efikasnost KetX pripisana je formiranju Cu(I)-kompleksa na površini bakra po sledećoj reakciji [Souto i sar., 1997]:



gde je Cu(I)-EtX_(ads) površinski dipol formiran između EtX⁻ jona hemisorbovanog na površini elektrode ili rast višeslojnog Cu(I)-EtX⁻ filma [Hapel i sar., 2002]. Snažna adsorpcija molekula KEtX na aktivnim mestima bakarne elektrode sprečava dalje rastvaranje metala usled formiranja zaštitnog filma koji raste sa povećanjem vremena izlaganja. Adsorpcija molekula KEtX se odvija po Lengmirovoj izotermi [Scendo, 2005b].

Tabela 10. *Stepen pokrivenosti površine bakra u 1,0 mol/dm³ NaCl pri različitim koncentracijama inhibitora i različitim pH vrednostima rastvora*

C _{KetX} , mol/dm ³	pH			Literatura
	1,0	2,0	3,0	
	Stepen pokrivenosti (Θ)			Scendo, [2005b]
1·10 ⁻⁶	0,07	0,09	0,11	
5·10 ⁻⁶	0,15	0,17	0,21	
1·10 ⁻⁵	0,22	0,26	0,31	
5·10 ⁻⁵	0,30	0,34	0,42	
1·10 ⁻⁴	0,37	0,43	0,52	
5·10 ⁻⁴	0,44	0,52	0,63	
1·10 ⁻³	0,52	0,60	0,73	
5·10 ⁻³	0,59	0,72	0,83	Scendo, [2005a]
	0,59	0,69	0,84	Scendo, [2005b]

U radu Ma i sar., [2003], ispitivana je inhibiciona efikasnost četiri različite površinski aktivne supstance (CTAB, SDS, SO-natrijum-oleat i TWEEN 80) na koroziju bakra u aerisanom 0,5 mol/dm³ rastvoru H₂SO₄. Na osnovu dobijenih rezultata prikazanih u tabeli 11, utvrđeno je da se analizirana jedinjenja ponašaju kao mešoviti inhibitori, smanjujući brzinu korozije bakra usled adsorpcije. Inhibiciona efikasnost se povećava sa povećanjem vremena izlaganja bakra rastvoru sa inhibitorom. Kao najefikasniji inhibitor pokazao se CTAB. Iako je površina bakra pozitivno naelektrisana u rastvoru H₂SO₄, što nije pogodno za elektrostatičku adsorpciju katjonskog surfaktanta, CTAB-a, najveća inhibiciona efikasnost pripisana je sinergističkom efektu između Br⁻ jona i pozitivno naelektrisanih kvaternernih amonijumovih jona (C₁₆H₃₃N(CH₃)₄⁺).

Tabela 11. Postignuta efikasnost PAM-a na osnovu EIS metode u zavisnosti od vremena imerzije u $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ [Ma i sar., 2003]

Vreme imerzije, min	$C_{\text{inh.}} \text{ mol/dm}^3$	EI, %
5	$1 \cdot 10^{-4}$ CTAB	96,1
120		97,6
300		96,8
420		96,9
1440		96,2
5	$1 \cdot 10^{-4}$ SO	88,7
120		95,3
300		93,9
420		94,0
720		93,7
1440		93,4
5	$1 \cdot 10^{-4}$ SDS	91,6
120		93,8
300		92,5
420		92,0
720		90,1
1440		86,9
5	$1 \cdot 10^{-4}$ TWEEN 80	87,9
120		93,2
300		93,4
1440		89,3

Vreme trajanja predtretmana elektrode u odgovarajućem rastvoru ima uticaja na stepen efikasnosti inhibitora, kao što se može videti u tabeli 10. Joni površinski aktivnih supstanci se mogu adsorbovati na površini bakra i preko hemijske i preko fizičke adsorpcije pri kraćem vremenu predtretmana, što znači da je u tom slučaju prekriveno više mesta na površini bakra pa je veća i vrednost EI. Međutim, ako je vreme imerzije suviše dugo, dolazi do desorpcije molekula PAM-a i njihove agregacije uz formiranje hemimicela.

El-Maksoud [2004] u svom radu ispitivao je efekat heksadecil-piridinium-bromida (HPB) i heksadecil-trimetil-amonijum-bromida (HTAB) na koroziono ponašanje bakra u $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$ i $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ primenom potenciodinamičke metode. Na osnovu dobijenih rezultata utvrđeno je da se ispitivana jedinjenja ponašaju kao mešoviti inhibitori sa izraženijim uticajem na katodnu reakciju. HPB je efikasniji inhibitor u oba ispitivana rastvora u odnosu na HTAB. Manja efikasnost molekula HTAB objašnjava se posedovanjem manje količine pozitivnog naelektrisanja atoma N u piridinskom prstenu usled postojanja tri $-\text{CH}_3$ grupe, u odnosu na atom N u piridinskom prstenu molekula HPB.

Chi-Ucan i sar., [2014], ispitivali su efekat glicerola kao inhibitora korozije bakra u aerisanom $0,5 \text{ mol/dm}^3$ rastvoru NaCl pri različitim pH vrednostima (4, 7 i 10). Uočeno je da glicerol smanjuje brzinu korozije bakra, pri čemu je najveći stepen zaštite (83%) postignut u alkalnoj sredini (pH 10). Zaštitni efekat glicerola postiže se usled povećanja viskoziteta rastvora i obrazovanja kompleksa Cu-glicerol.

Ivanov i sar., [2006], u svom istraživanju pratili su uticaj različite koncentracije želatina na koroziono ponašanje bakra u alkalnom rastvoru Na_2CO_3 . Male koncentracije želatina ($0,1 \text{ g/dm}^3$) pozitivno utiču na smanjenje korozije bakra u alkalnoj sredini, dok dodavanjem želatina u većoj koncentraciji ($0,5 \text{ g/dm}^3$) dolazi do povećanja brzine korozije. Todorović i sar., [2012], takođe su ispitivli antikoroziону sposobnost želatina i BTAH prema koroziji bakra u vodenom rastvoru limunske kiseline. Na osnovu dobijenih rezultata metodom gubitka mase utvrđeno je da želatin ima bolje inhibitorne sposobnosti u odnosu na BTAH u rastvoru limunske kiseline.

Arkulam i sar., [2014], ispitivali su inhibitorne sposobnosti hidroksietil celuloze (HEC) na koroziono ponašanje bakra u kiseloj sredini ($1 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$ i $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$) primenom metode gubitka mase. Postignuta je visoka efikasnost korozije bakra u prisustvu HEC (95%), pri čemu je uočeno da se proces inhibicije korozije bakra u hloridnoj sredini smanjuje sa vremenom, dok se u sulfatnoj sredini povećava.

1.7 Zaključak

Na osnovu analizirane dostupne literature može se uočiti da postoji veliki broj organskih jedinjenja koja se uspešno mogu koristiti kao inhibitori korozije bakra. Tu spadaju azoli i derivati azola, zatim amino kiseline, površinske aktivne supstance, ali i različiti ekstrakti biljnog materijala koji zaokupljuju sve veću pažnju.

Benzotriazol (BTAH) i derivati benzotriazola uspešno se mogu primeniti za inhibiciju korozije bakra. Na postignuti stepen efikasnosti organskih jedinjenja utiču u velikoj meri pH vrednost i temperatura medijuma, zatim koncentracija inhibitora, vreme trajanja predtretmana, ali i prisustvo agresivnih jona poput Cl^- i S^{2-} jona. Povećanje temperature medijuma utiče nepovoljno na stepen efikasnosti, jer je proces adsorpcije molekula BTAH na površini bakra egzoterman, dok se sa povećanjem koncentracije BTAH povećava i stepen zaštite.

Zaštitni efekta se postiže fizičkom ili hemijskom adsorpcijom molekula inhibitora na površini metala uz formiranje odgovarajućeg kompleksa. Uvođenjem supstituisanih grupa u strukturu BTAH postignut je veći stepen efikasnosti. Takođe, uočena je i pojava sinergizma između molekula BTAH i drugih ispitivanih jedinjenja poput tiouree, molibdata, natrijum fosfata.

Još uvek nije razjašnjena dilema koja vrsta zaštitnog filma BTAH se formira na površini bakra, na šta utiču i uslovi sredine u kojoj je istraživanje sprovedeno.

Pored benzotriazola i njegovih derivata, i površinske aktivne materije se mogu koristiti kao inhibitori korozije bakra. Sa povećanjem dužine ugljovodoničnog niza površinski aktivnih supstanci, povećava se i stepen inhibicione efikasnosti.

1.8 Literatura

1. J. L. Lei, Lj. Li, S. T. Zhang, S. M. Cai, D. Li, M. Z. Yang, Studies on corrosion behavior of copper electrode in weak alkaline solution, *Acta Chimica Sinica* 59 (8) (2001) 1216-1224
2. M. Kabasakaloğlu, T. Kıyak, O. Şendil, A. Asan, Electrochemical behavior of brass in 0.1M NaCl, *Applied Surface Science* 193(1-4) (2002) 167-174.
3. R. F. V. Villamil, P. Corio, J. C. Rubim, S. M. L. Agostinho, Effect of sodium dodecylsulfate on copper corrosion in sulfuric acid media in the absence and presence of benzotriazole, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 472 (1999) 112 – 119
4. R. F. V. Villamil, P. Corio, J. C. Rubim, S. M. L. Agostinho, Sodium dodecylsulfate–benzotriazole synergistic effect as an inhibitor of processes on copper | chloridric acid interfaces, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 535 (2002) 75-83
5. W. Qafsaoui, C. Blanc, N. Pebere, H. Takenouti, A. Srhiri, G. Mankowski, Quantitative characterization of protective films grown on copper in the presence of different triazole derivative inhibitors, *Electrochimica Acta* 47 (2002) 4339-4346
6. L. Nunez, E. Reguera, F. Corvo, E. Gonzalez, C. Vazquez, Corrosion of copper in seawater and its aerosols in a tropical island, *Corrosion Science* 47 (2005) 461–484
7. A. M. Alfantazi, T.M. Ahmed, D. Tromans, Corrosion behavior of copper alloys in chloride media, *Materials and Design* 30 (2009) 2425–2430
8. K. Babić-Samardžija, N. Hackerman, Triazole, benzotriazole and substituted benzotriazoles as corrosion inhibitors of iron in aerated acidic media, *Journal of Solid State Electrochemistry* 9 (2005) 483–497
9. E. Szocs, G. Vastag, A. Shaban, E. Kálmán, Electrochemical behaviour of an inhibitor film formed on copper surface, *Corrosion Science* 47 (2005) 893-908.

10. E. M. Sherif, S.-M. Park, Inhibition of copper corrosion in acidic pickling solutions by *N*-phenyl-1,4-phenylenediamine, *Electrochimica Acta* 51(22) (2006) 4665-4673.
11. E. Stupnišek-Lisac, A. Gazivoda, M. Madzarac, Evaluation of non-toxic corrosion inhibitors for copper in sulphuric acid, *Electrochimica Acta* 47 (2002) 4189-4194
12. L. Larabi, O. Benali, S.M. Mekelleche, Y. Harek, 2-Mercapto-1-methylimidazole as corrosion inhibitor for copper in hydrochloric acid, *Applied Surface Science* 253 (2006) 1371–1378
13. O. Benali, L. Larabi, Y. Harek, Inhibiting effects of 2-mercapto-1-methylimidazole on copper corrosion in 0.5 M sulfuric acid, *Journal of Saudi Chemical Society* 14 (2010) 231–235
14. M. Finšgar, 2-Mercaptobenzimidazole as a copper corrosion inhibitor: Part I. Long-term immersion, 3D-profilometry, and electrochemistry, *Corrosion Science* 72 (2013) 82–89
15. K. M. Ismail, Evaluation of cysteine as environmentally friendly corrosion inhibitor for copper in neutral and acidic chloride solutions, *Electrochimica Acta* 52 (28) (2007) 7811-7819.
16. D.-q. Zhang, Q.-R. Cai, X.-M. He, L.-X. Gao, G.-D. Zhao, G-D, Inhibition effect of some amino acids on copper corrosion in HCl solution, *Material Chemistry and Physics* 112 (2) (2008a) 353-358.
17. D.-q. Zhang, Q.-R. Cai, X.-M. He, L.-X. Gao, K. Y. Lee, Effect of serine, threonine and glutamic acid on the corrosion of copper in aerated hydrochloric acid solution, *Corrosion Science* 50 (12) (2008b) 3615-3621.
18. K. Barouni, L. Bazzi, R. Salaghi, M. Mihit, B. Hammouti, A. Aloburine, S. El Issami, Some amino acids as corrosion inhibitors for copper in nitric acid solution, *Materials Letters* 62 (2008) 3325-3327
19. M. B. Radovanović, A. T. Simonović, M. B. Petrović, S. M. Milić, M. M. Antonijević, Influence of Purine on Brass Behavior in Neutral and Alkaline Sulphate Solutions, *International Journal of Electrochemical Science* 7 (2012) 11796-11810
20. M. B. Radovanović, M. B. Petrović, A. T. Simonović, S. M. Milić, M. M. Antonijević, 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
21. M. B. Petrović, M. B. Radovanović, A. T. Simonović, S. M. Milić, M. M. Antonijević, The effect of cysteine on the behaviour of the copper in neutral and alkaline sulphate solutions, *International Journal of Electrochemical Science* 7 (2012a) 9043-9057

22. M. B. Petrović, A. T. Simonović, M. B. Radovanović, S. M. Milić, M. M. Antonijević, Influence of purine on copper behavior in neutral and alkaline sulfate solutions, *Chemical Papers* 66 (2012b) 664-676
23. A. T. Simonović, M. B. Petrović, M. B. Radovanović, S. M. Milić, M. M. Antonijević, Inhibition of copper corrosion in acidic sulphate media by eco-friendly amino acid compound, *Chemical Papers* 68 (2014) 362-371
24. G. Moretti, F. Guidi, Tryptophan as copper corrosion inhibitor in 0.5 M aerated sulfuric acid, *Corrosion Science* 44 (2002) 1995-2011
25. G. Quartarone, T. Bellomi, A. Zingales, Inhibition of copper corrosion by isatin in aerated 0.5 M H₂SO₄, *Corrosion Science* 45 (2003) 715-733
26. N. K. Allam, A. A. Nazeer, E. A. Ashour, A review of the effects of benzotriazole on the corrosion of copper and copper alloys in clean and polluted environments, *Journal of Applied Electrochemistry* 39 (2009) 961-969
27. A. Frignani, L. Tommesani, G. Brunoro, C. Monticelli, M. Fogagnolo, 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* 30 (1999) 1205-1215
28. M. Scendo, The effect of purine on the corrosion of copper in chloride solutions, *Corrosion Science* 49 (2007a) 373-390
29. M. Scendo, Corrosion inhibition of copper by purine or adenine in sulphate solutions, *Corrosion Science* 49 (2007b) 3953-3968
30. M. Scendo, The influence of adenine on corrosion of copper in chloride solutions, *Corrosion Science* 50 (2008a) 2070-2077
31. M. Scendo, Inhibition of copper corrosion in sodium nitrate solutions with nontoxic inhibitors, *Corrosion Science* 50 (2008b) 1584-1592
32. R. Ravinchandran, S. Nanjundan, N. Rajensaran, Effect of benzotriazole derivatives on the corrosion of brass in NaCl solutions, *Applied Surface Science* 236 (2004a) 241-250
33. R. Ravinchandran, S. Nanjundan, N. Rajensaran, Effect of benzotriazole derivatives on the corrosion and dezincification of brass in neutral chloride solution, *Journal of Applied Electrochemistry* 34 (2004b) 1171-1176
34. R. Ravinchandran, N. Rajensaran, Influence of benzotriazole derivatives on the dezincification of 65-35 brass in sodium chloride, *Applied Surface Science* 239 (2005a) 182-192
35. R. Ravinchandran, N. Rajensaran, Electrochemical behaviour of brass in artificial seawater: effect of organic inhibitors, *Applied Surface Science* 241 (2005b) 449-458

36. A. Asan, M. Kabasakaloglu, M. Isikla, Z. Kilic, Corrosion inhibition of brass in presence of terdentate ligands in chloride solution, *Corrosion Science* 47 (2005) 1534–1544
37. R. M. El-Sherif, K. M. Ismail, W. A. Badawy, Effect of Zn and Pb as alloying elements on the electrochemical behavior of brass in NaCl solutions, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 5139–5150
38. T. Tuken, B. Yazici, M. Erbil, The electrochemical synthesis and corrosion performance of polypyrrole on brass and copper, *Progress in Organic Coatings* 51 (2004) 152–16
39. Y. Abed, M. Kissi, B. Hammouti, M. Taleb, S. Kertit, Peptidic compound as corrosion inhibitor for brass in nitric acid solution, *Progress in Organic Coatings* 50 (2004) 144–147
40. M. Mihit, R. Salghi, S. El Issami, L. Bazzi, B. Hammouti, El.Ait Addi, S. A. Kertit, A study of tetrazoles derivatives as corrosion inhibitors of copper in nitric acid, *Pigment and Resin Technology* 35(3) (2006) 151-157.
41. P. M. Niamien, F. K. Essy, A. Trokourey, D. Sissouma, D. Diabate, Inhibitive effects of 2-mercaptobenzimidazole (MBI) and 2-thiobenzylbenzimidazole (TBBI) on copper corrosion in 1 M nitric acid solution, *African Journal of Environmental Science and Technology* 5(9) (2011) 641-652
42. M. A. Fazal, A. S. M. A. Haseeb, H. H. Masjuki, Corrosion mechanism of copper in palm biodiesel, *Corrosion Science* 67 (2013) 50–59
43. J. B. Matos, E. D'Elia, O. E. Barcia, O. R. Mattos, N. Pebere, B. Tribollet, Rotating disc and hemispherical electrodes for copper dissolution study in hydrochloric solution in the presence of benzotriazole, *Electrochimica Acta* 46 (2001) 1377– 1383
44. A. Naguib, F. Mansfeld, Evaluation of corrosion inhibition of brass in chloride media using EIS and ENA, *Corrosion Science* 43 (2001) 2147-2171
45. S. Mamas, T. Kiyak, M. Kabasakaloglu, A. Koc, The effect of benzotriazole on brass corrosion, *Materials Chemistry and Physics* 93 (2005) 41–47
46. J. M. Maciel, S. M. Agostinho, Use of a rotating cylinder electrode in corrosion studies of a 90/10 Cu–Ni alloy in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ media, *Journal of Applied Electrochemistry* 30 (2000) 981-985
47. M. L. Zheludkevich, K. A. Yasakau, S. K. Poznyak, M. G. S. Ferreira, Triazole and thiazole derivatives as corrosion inhibitors for AA2024 aluminium alloy, *Corrosion Science* 47 (2005) 3368–3383
48. V. Otieno-Alego G. A. Hope, T. Notoya, D. P. Schweinsberg, An electrochemical and sers study of the effect of 1-[N,N-bis-(hydroxyethyl)aminomethyl]-benzotriazole on

- the acid corrosion and dezincification of 60/40 brass, *Corrosion Science* 38 (1996) 213-223
49. H. Gerengi, K. Darowicki, G. Bereket, P. Slepki, Evaluation of corrosion inhibition of brass-118 in artificial seawater by benzotriazole using dynamic EIS, *Corrosion Science* 51 (2009) 2573–2579
50. R. Subramanian, V. Lakshminarayanan, Effect of adsorption of some azoles on copper passivation in alkaline medium, *Corrosion Science* 44 (2002) 535-554
51. J. Bartley, N Huynh, S. E Bottle, H. Flitt, T. Notoya, D. P. Schweinsberg, Computer simulation of the corrosion inhibition of copper in acidic solution by alkyl esters of 5-carboxybenzotriazole, *Corrosion Science* 45 (2003) 81-96
52. A. M. Abdullah, F. M. Al-Kharafi, B. G. Ateya, Intergranular corrosion of copper in the presence of benzotriazole, *Scripta Materialia* 54 (2006) 1673–1677
53. E. Guilminot, J-J. Rameau, F. Dalard, C. Degrigny, X. Hiron, Benzotriazole as inhibitor for copper with and without corrosion products in aqueous polyethylene glycol, *Journal of Applied Electrochemistry* 30 (2000) 21-28
54. A. Arancibia, J. Henriquez-Roman, M. A. Paez, L. Padilla-Campos, J. H. Zagal, J. Costamagna, G. Cardenas-Jiron, Influence of 5-chloro and 5-methyl benzotriazole on the corrosion of copper in acid solution: An experimental and a theoretical approach, *Journal of Solid State Electrochemistry* 10 (2006) 894–904
55. M. M. Antonijević, S. M. Milić, M. B. Radovanović, M. B. Petrović, A. T. Stamenković, Influence of pH and chlorides on electrochemical behavior of brass in presence of benzotriazole, *International Journal of Electrochemical Science* 4 (2009b) 1719 - 1734
56. M. M. Antonijević, S. M. Milić, M. D. Dimitrijević, M. B. Petrović, M. B. Radovanović, A. T. Stamenković, The influence of pH and chlorides on electrochemical behavior of copper in the presence of benzotriazole, *International Journal of Electrochemical Science* 4 (2009a) 962-979
57. T. Kosec, D. Kek Merl, I. Milosev, Impedance and XPS study of benzotriazole films formed on copper, copper–zinc alloys and zinc in chloride solution, *Corrosion Science* 50 (2008) 1987–1997
58. T. Kosec, I. Milosev, B. Pihlar, Benzotriazole as an inhibitor of brass corrosion in chloride solution, *Applied Surface Science* 253 (2007) 8863–8873
59. J. M. Bastidas, P. Pinilla, E. Cano, J. L. Polo, S. Miguel, Copper corrosion inhibition by triphenylmethane derivatives in sulphuric acid media, *Corrosion Science* 45 (2003) 427–449
60. M. Metikoš-Huković, R. Babić, I. Papić, Copper corrosion at various pH values with and without the inhibitor, *Journal of Applied Electrochemistry* 30(5) (2000) 617-624

61. M. M. Antonijevic, S. M. Milic, S. M. Serbula, G. D. Bogdanovic, The influence of chloride ions and benzotriazole on the corrosion behavior of Cu37Zn brass in alkaline medium, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 3693–3701
62. S. M. Milić, M. M. Antonijevic, Some aspects of copper corrosion in presence of benzotriazole and chloride ions, Some aspects of copper corrosion in presence of benzotriazole and chloride ions, *Corrosion Science* 51 (2009) 28–34
63. P. G. Cao, J. L. Yao, J. W. Zheng, R. A. Gu, Z. Q. Tian, Comparative study of inhibition effects of benzotriazole for metals in neutral solutions as observed with surface-enhanced Raman spectroscopy, *Langmuir* 18 (2002) 100-104
64. F. M. Al Kharafi, A. M. Abdullah, I. M. Ghayad, B.G. Ateya, Effect of sulfide pollution on the stability of the protective film of benzotriazole on copper, *Applied Surface Science* 253 (2007) 8986–8991
65. N. K. Allam, E. A. Ashour, Promoting effect of low concentration of benzotriazole on the corrosion of Cu10Ni alloy in sulfide polluted salt water, *Applied Surface Science* 254 (2008) 5007–5011
66. H. S. Hegazy, E. A. Ashour, B. G. Ateya, Effect of benzotriazole on the corrosion of alpha brass in sulfide polluted salt water, *Journal of Applied Electrochemistry* 31 (2001) 1261-1265
67. B. V. Appa Rao, K. C. Kumar, Effect of Hydrodynamic Conditions on Corrosion Inhibition of Cu–Ni (90/10) Alloy in Seawater and Sulphide Containing Seawater Using 1,2,3-Benzotriazole, *Journal of Materials Science and Technology* 30 (1) (2014) 65-76
68. B. H. Loo, A. Ibrahim, M. T. Emerson, Analysis of surface coverage of benzotriazole and 6-tolyltriazole mixtures on copper electrodes from surface-enhanced Raman spectra, *Chemical Physics Letters* 287 (1998) 449-454
69. F. M. Al-Kharafi, A. M. El-Shany, B. G. Ateya, Comparative Effects of Tolytriazole and Benzotriazole Against Sulfide Attack on Copper, *International Journal of Electrochemical Science* 4 (2009) 1351 – 1364
70. G. K. Gomma, Effect of azole compounds on corrosion of copper in acid medium, *Materials Chemistry and Physics* 56 (1998) 27-34
71. A. A. Khadom, A. S. Yaro, Mass transfer effect on corrosion inhibition process of copper–nickel alloy in hydrochloric acid by Benzotriazole, *Journal of Saudi Chemical Society* 18 (2014a) 214–219
72. A. A. Khadom, Dual function of benzotriazole as copper alloy corrosion inhibitor and hydrochloric acid flow improver, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry* 50 (2014b) 157-172
73. Y. Gong, Z. Wang, F. Gao, S. Zhang, H. Li, Synthesis of New Benzotriazole Derivatives Containing Carbon Chains as the Corrosion Inhibitors for Copper in

Sodium Chloride Solution, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 54 (2015) 12242-12253

74. Y. H. Lei, N. Sheng, A. Hyono, M. Ueda, T. Ohtsuka, Effect of benzotriazole (BTA) addition on Polypyrrole film formation on copper and its corrosion protection, *Progress in Organic Coatings* 77 (2014) 339– 346

75. V. Grekulović, M. Rajcic-Vujasinovic, B. Pesic, Z. Stevic, Influence of BTA on Electrochemical Behavior of AgCu50 Alloy, *International Journal of Electrochemical Science* 7 (2012) 5231 - 5245

76. Z. Avramović, M. Antonijević, Dj. Petrovic, Inhibitori korozije mesinga u rastvorima hlornidnih jona, *Zaštita Materijala* 46 (2005) 3-10

77. D.-q. Zhang, H. G. Joo, K. Y. Lee, Investigation of molybdate-benzotriazole surface treatment against copper tarnishing, *Surface and Interface Analysis* 41 (2009) 164-169

78. S. Neodo, D. Carugo, J. A. Wharton, K. R. Stokes, Electrochemical behaviour of nickel–aluminium bronze in chloride media: Influence of pH and benzotriazole, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 695 (2013) 38–46

79. J.-l. Wang, Y.-q. Wu, J. Liu, Effectiveness of Corrosion Inhibitors on Bronze and Cast Iron with Prefilming Treatment, *International Journal of Electrochemical Science* 8 (2013) 4631 – 4640

80. K. F. Khaled, M. A. Amin, Dry and wet lab studies for some benzotriazole derivatives as possible corrosion inhibitors for copper in 1.0 M HNO₃, *Corrosion Science* 51 (2009a) 2098-2106

81. K. F. Khaled, S. A. Fadl-Allah, B. Hammouti, Some benzotriazole derivatives as corrosion inhibitors for copper in acidic medium: Experimental and quantum chemical molecular dynamics approach, *Materials Chemistry and Physics* 117 (2009b) 148–155

82. K. F. Khaled, Experimental and atomistic simulation studies of corrosion inhibition of copper by a new benzotriazole derivative in acid medium, *Electrochimica Acta* 54 (2009c) 4345–4352

83. D.-Q. Zhang, L-X. Gao, G-D. Zhou, Inhibition of copper corrosion in aerated hydrochloric acid solution by amino acid compounds, *Journal of Applied Electrochemistry* 35 (11) (2005) 1081-1085.

84. P. Geerlings, F. De Proft, Chemical reactivity as described by quantum chemical methods, *International Journal of Molecular Science* 3(4) (2002) 276-309.

85. V. Otieno-Alego, N. Huynh, T. S. E. Bottle, D. P. Schweinsberg, Inhibitive effect of 4- and 5-carboxybenzotriazole on copper corrosion in acidic sulphate and hydrogen sulphide solutions, *Corrosion Science* 41 (1999) 685-697

86. D.-q. Zhang, L.-x. Gao, G.-d. Zhou, Inhibition of copper corrosion in aerated hydrochloric acid solution by heterocyclic compounds containing a mercapto group, *Corrosion Science* 46 (2004a) 3031–3040
87. D. Gopi, K. M. Govindaraju, V. C. A. Prakash, D. M. A. Sakila, L. Kavitha, A study on new benzotriazole derivatives as inhibitors on copper corrosion in ground water, *Corrosion Science* 51 (2009) 2259–2265
88. D. Gopi, El-Sayed M. Sherif, M. Surendiran, D. M. A. Sakila, L. Kavitha, Corrosion inhibition by benzotriazole derivatives and sodium dodecyl sulphate as corrosion inhibitors for copper in ground water at different temperatures, *Surface and Interface Analysis* 47 (2015) 618–625.
89. N. Huynh, S. E. Bottle, T. Notoya, D. P. Schweinsberg, Inhibition of copper corrosion by coatings of alkyl esters of carboxybenzotriazole, *Corrosion Science* 44 (2002) 2583–2596
90. D.-q. Zhang, L.-x. Gao, G.-d. Zhou, Inhibition of copper corrosion by bis-(1-benzotriazolymethylene)-(2,5-thiadiazoly)-disulfide in chloride media, *Applied Surface Science* 225 (2004b) 287–293
91. Y.-f. Bian, W.-j. Zhai, B.-q. Zhu, 5-methyl-1*H*-benzotriazole as potential corrosion inhibitor for electrochemical–mechanical planarization of copper, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 23 (2013) 2431–2438
92. M. Finšgar, A. Lesar, A. Kokalj, I. Milosev, A comparative electrochemical and quantum chemical calculation study of BTAH and BTAOH as copper corrosion inhibitors in near neutral chloride solution, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 8287–8297.
93. P. Morales-Gil, G. Negron-Silva, M. Romero-Romo, C. Angeles-Chavez, M. Palomar-Pardave, Corrosion inhibition of pipeline steel grade API 5L X52 immersed in a 1 M H₂SO₄ aqueous solution using heterocyclic organic molecules, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 4733–4741
94. R. M. Souto, V. Fox, M. M. Laz, M. Perez, S. Gonzalez, Some experiments regarding the corrosion inhibition of copper by benzotriazole and potassium ethyl xanthate, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 411 (1996) 161–165
95. R. M. Souto, M. M. Laz, S. Gonzalez, X-ray Photoelectron Spectroscopy and Electrochemical Studies on the Interaction of Potassium Ethyl Xanthate with Metallic Copper, *Journal of Physical Chemistry B* 101 (1997) 508–511
96. M. Hepel i E. Cateforis, Studies of copper corrosion inhibition using electrochemical quartz crystal nanobalance and quartz crystal immittance techniques, *Electrochimica Acta* 46 (2001) 3801–3815
97. M. Scendo, Potassium ethyl xanthate as corrosion inhibitor for copper in acidic chloride solutions, *Corrosion Science* 47 (2005a) 1738–1749

98. M. Scendo, Corrosion inhibition of copper by potassium ethyl xanthate in acidic chloride solutions, *Corrosion Science* 47 (2005b) 2778–2791
99. M. Hapel, M. Scendo, Kinetics of CuEtX film formation on copper piezoelectrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 538-539 (2002) 121-132
100. H. Ma, S. Chen, B. Yin, S. Zhao, X. Liu, Impedance spectroscopic study of corrosion inhibition of copper by surfactants in the acidic solutions, *Corrosion Science* 45 (2003) 867–882
101. S. A. Abd El-Maksoud, The effect of hexadecyl pyridinium bromide and hexadecyl trimethyl ammonium bromide on the behaviour of iron and copper in acidic solutions, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 565 (2004) 321–328
102. S. L. Chi-Ucan, A. Castillo-Atoche, P. C. Borges, J. A. Manzanilla-Cano, G. González-García, R. Patiño, L. Díaz-Ballote, *Journal of Chemistry* 2014 (2014) 396-405
103. S. Ivanov, M. Rajcic-Vujasinovic, Z. Stevic, The influence of gelatine on the corrosion behaviour of cold worked copper wire in alkaline media, *Journal of Mining and Metallurgy* 42 B (2006) 33 - 43
104. I. O. Arukalam, I. C. Madufor, O. Ogbobe, E. E. Oguzie, Acidic corrosion inhibition of copper by hydroxyethyl cellulose, *British Journal of Applied Science and Technology* 4(9) (2014) 1445-1460
105. F. M. Al-Kharafi, N. A. Al-Awadi, I. M. Ghayad, R. M. Abdullah, M. R. Ibrahim, Corrosion Protection of Copper Using Azoles Applied on Its Surface at High Temperature Under Vacuum, *International Journal of Electrochemical Science* 6 (2011) 1562 - 1571
106. K. Ramji, D. R. Cairns, S. Rajeswari, Synergistic inhibition effect of 2-mercaptobenzothiazole and Tween-80 on the corrosion of brass in NaCl solution, *Applied Surface Science* 254 (2008) 4483-4493
107. Q. Qu, S. Jiang, W. Bai, L. Li, Effect of ethylenediamine tetraacetic acid disodium on the corrosion of cold rolled steel in the presence of benzotriazole in hydrochloric acid, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 6811-6820
108. P. F. Khan, V. Shanthi, R. K. Babu, S. Muralidharan, R. C. Barik, Effect of benzotriazole on corrosion inhibition of copper under flow conditions, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3 (2015) 10-19
109. L. M. M. dos Santos, M. M. Lemos Salta, I. T. E. Fonseca, The electrochemical behaviour of bronze in synthetic seawater, *Journal of Solid State Electrochemistry* 11 (2007) 259-266
110. H. Tian, W. Li, B. Hou, Novel application of a hormone biosynthetic inhibitor for the corrosion resistance enhancement of copper in synthetic seawater, *Corrosion Science* 53 (2011) 3435-3445

111. M.-K. Hsieh, D. A. Dzombak, R. D. Vidic, Effect of Tolyltriazole on the Corrosion Protection of Copper against Ammonia and Disinfectants in Cooling Systems, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 49 (2010) 7313-7322
112. W. Li, L. Hu, S. Zhang, B. Hou, Effects of two fungicides on the corrosion resistance of copper in 3.5% NaCl solution under various conditions, *Corrosion Science* 53 (2011) 735-745
113. M. Abdallah, A. Y. El-Etre, Corrosion Inhibition of Nickel in Sulfuric Acid Using Tween Surfactants, *Portugaliae Electrochimica Acta* 21 (2003) 315-326
114. A. Tizpar, Z. Ghasemei, The corrosion inhibition and gas evolution studies of some surfactants and citric acid on lead alloy in 12.5 M H₂SO₄ solution, *Applied Surface Science* 252 (2006) 8630-8634
115. M. A. Migahed, M. Abd-El-Raouf, A. M. Al-Sabagh, H. M. Abd-El-Bary, Effectiveness of some non ionic surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel pipelines in oil fields, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 4683-4689
116. W. L. Wang, M. L. Free, Prediction and measurement of corrosion inhibition of mild steel using nonionic surfactants in chloride media, *Corrosion Science* 46 (2004) 2601-2611
117. S. M. Abd El Halem, S. Abd El Wanees, A. Bahgat, Environmental factors affecting the corrosion behaviour of reinforcing steel. VI. Benzotriazole and its derivatives as corrosion inhibitors of steel, *Corrosion Science* 87 (2014) 321-333
118. Z. Chen, L. Huang, G. Zhang, Y. Qiu, X. Guo, Benzotriazole as a volatile corrosion inhibitor during the early stage of copper corrosion under adsorbed thin electrolyte layers, *Corrosion Science* 65 (2012) 214-222
119. S. Liu, Y. Zhong, R. Jiang, Z. Zeng, Z. Feng, R. Xiao, Corrosion inhibition of zinc in tetra-*n*-butylammonium bromide aerated aqueous solution by benzotriazole and Na₃PO₄, *Corrosion Science* 53 (2011) 746-759
120. D. M. Bastidas, Adsorption of benzotriazole on copper surface in hydrochloric acid solution, *Surface and Interface Analysis* 38 (2006) 1146-1152
121. D.- Q. Zhang, L. X. Gao, G. D. Zhou, Inhibition of copper corrosion by bis-(1,1'-benzotriazolyl)- α,ω -diamide compounds in aerated sulfuric acid solution, *Applied Surface Science* 252 (2006) 4975-4981
122. D.- Q. Zhang, L-X. Gao, G-D. Zhou, Synergistic effect of 2-mercapto benzimidazole and KI on copper corrosion inhibition in aerated sulfuric acid solution, *Journal of Applied Electrochemistry* 33 (2003) 361-366
123. L. Jiang, Y. Lan, Y. He, Y. Li, Y. Li, J. Luo, 1,2,4-Triazole as a corrosion inhibitor in copper chemical mechanical polishing, *Thin Solid Films* 556 (2014) 395-404

124. F. Altaf, R. Qureshi, S. Ahmed, Surface protection of copper by azoles in borate buffers-voltammetric and impedance analysis, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 659 (2011) 134-142
125. B. Ramezanzadeh, S. Y. Arman, M. Meghdipour, B. P. Markhali, Analysis of electrochemical noise (ECN) data in time and frequency domain for comparison corrosion inhibition of some azole compounds on Cu in 1.0 M H₂SO₄ solution, *Applied Surface Science* 289 (2014) 129-140
126. S. Liu, J. M. Duan, R. Y. Jiang, Z. P. Feng, R. Xiao, Corrosion inhibition of copper in tetra-*N*-butylammonium bromide aqueous solution by benzotriazole, *Materials and Corrosion* 62 (2011) 47-52
127. S. Liu, J. Dong, W. W. Guan, J. M. Duan, R. Y. Jiang, Z. P. Feng, W. J. Song, The synergistic effect of Na₃PO₄ and benzotriazole on the inhibition of copper corrosion in tetra-*n*-butylammonium bromide aerated aqueous solution, *Materials and Corrosion* 63 (2012) 1017-1025
128. H. Cang, W. Shi, J. Shao, Q. Xu, Study on the Pyrazole Corrosion Inhibition and Synergistic Effect for Copper in Alkaline Solution, *International Journal of Electrochemical Science* 7 (2012) 5626-5632
129. L. Valek, S. Martinez, Copper corrosion inhibition by *Azadirachta indica* leaves extract in 0.5 M sulphuric acid, *Materials Letters* 61 (2007) 148-151
130. V. K. Sawami, D. Sharma, S. Kumar, Corrosion inhibition of copper by acid of *Tecomella undulata*, *International Journal of Chemical Science* 11 (2013) 1457-1463
131. S. Shen, X.-Y. Guo, P. Song, Y.-C. Pan, H.-Q. Wang, Y. Wen, H.-F. Yang, Phytic acid adsorption on the copper surface: Observation of electrochemistry and Raman spectroscopy, *Applied Surface Science* 276 (2013) 167-173
132. A. M. Shah, A. A. Rahim, S. Yahya, P. B. Raja, Acid corrosion inhibition of copper by mangrove tannin, Pigment and Resin Technology 40 (2011) 118-122

2. Cilj rada

Bakar predstavlja jedan od najvažnijih materijala, koji se zahvaljujući svojim pogodnim svojstvima koristi u različitim industrijskim granama, ali i u domaćinstvu. Prisustvo agresivnih jona u sredinama u kojima se bakar i legure bakra primenjuju, doprinosi nastajanju različitih oblika korozije, što utiče na ekonomske gubitke, ali i na trajnost i pouzdanost samog materijala. Na osnovu navedenog, uočava se složena problematika procesa korozije i same zaštita metala, koja dugo zaokuplja pažnju brojnih istraživača.

Poznato je da su sulfatna i hloridna kisela sredina jako agresivne, i da u velikoj meri utiču na rastvaranje bakra. Shodno tome, interesantno je istraživanje usmeriti ka elektrohemijском ponašanju bakra u rastvoru sumporne kiseline uz dodavanje različitih koncentracija hloridnih jona, i u takvoj sredini pronaći adekvatan inhibitor procesa korozije. Na osnovu dostupne literature, uočeno je da nije dovoljno ispitano koroziono ponašanje bakra pri navedenim uslovima. Pored toga, biće ispitivan i uticaj 1*H*-benzotriazola i njegovih derivata (5-metil-1*H*-benzotriazola, 5-hlor-1*H*-benzotriazola), zatim kalijum-sorbata i želatina na koroziono ponašanje bakra u kiselom rastvoru sulfata. Ispitivaće se sinergistički efekat između kalijum-sorbata i jedinjenja azola, odnosno želatina i navedenih azola.

Cilj istraživanja je ispitivanje delovanja rastvora sumporne kiseline bez i sa dodatkom agresivnih hloridnih jona na koroziono ponašanje bakra. Ovo predstavlja osnovu kako bi se mogla objasniti priroda interakcija između inhibitora i površine bakra. Takođe, pokušaće se da se objasni i mehanizam delovanja inhibitora. Na osnovu postignutih rezultata elektrohemijских merenja i metode gubitka mase biće određen stepen efikasnosti inhibicije, kao i sinergistički parametar između jedinjenja azola i kalijum-sorbata, odnosno jedinjenja azola i želatina. Biće ispitan i uticaj hloridnih jona na inhibitorske sposobnosti navedenih jedinjenja u radnom rastvoru. Analizom površine uzoraka bakra tretiranih u odgovarajućem rastvoru, biće utvrđeno da li dolazi do formiranja zaštitnog sloja u prisustvu odgovarajućeg inhibitora.

3. Koroziono ponašanje bakra u kiselom sulfatnom rastvoru u prisustvu 5-metil-1*H*-benzotriazola i 5-hlor-1*H*-benzotriazola

3.1 Uvod

Bakar i legure bakra imaju primenu u različitim granama industrije zbog svojih dobrih karakteristika poput električne i toplotne provodljivosti, kao i mogućnosti mehaničke obrade [Khaled, 2008a]. Međutim, u agresivnim sredinama dolazi do rastvaranja bakra što predstavlja veliki problem. Problemi koji nastaju usled korozije prisutni su u različitim oblastima industrije i imaju velike posledice po ekonomiju [Kokalj i sar., 2010; Guo i sar., 2014]. Samim tim, zaštita metala i metalnih legura je izuzetno značajna. Korozija bakra je ispitivana u različitim sredinama kao što su hloridna [El-Sherif i sar., 2004], kiselna sulfatna sredina [Tuken i sar., 2004], zatim alkalna i neutralna sredina [Petrović i sar., 2012a; 2012b], sintetički rastvor morske vode bez [Tian i sar., 2011] i u prisustvu sulfida [Gerengi i sar., 2009], kao i u rastvoru biodizela [Fazal i sar., 2013].

Primena organskih jedinjenja kao inhibitora jedna je od najčešće korišćenih metoda u cilju zaštite metala od korozije [Curkovic i sar., 2009]. Organska jedinjenja koja u svojoj strukturi sadrže polarne grupe [Dermaj i sar., 2007], ili heteroatome (S, N, O) najčešće se koriste kao inhibitori korozije. Navedene osobine omogućavaju jonima ili molekulima inhibitora da se adsorbuju na površini metala i na taj način formiraju zaštitni sloj [Abd El Halem i sar., 2014], koji u većini slučajeva efikasno smanjuje proces korozije [Todorovic i sar., 2008].

Ranija istraživanja pokazala su da organska jedinjenja poput amina [Sherif i Park, 2006], amino kiselina [Moretti i Guidi, 2002; Petrović i sar., 2012a; Radovanović i sar., 2013; Simonović i sar., 2014] i mnogih drugih poseduju sposobnost da inhibiraju korozioni proces bakra i legura bakra u različitim rastvorima.

Efikasnost 1*H*-benzotriazola (BTAH) i njegovih derivata kao inhibitora korozije bakra poznata je više od 40 godina [Finšgar i Milošev, 2010; Liu i sar., 2011]. BTAH je ispitivan u različitim sredinama poput rastvora NaCl [Kosec i sar., 2007], KCl [Cao i sar., 2002], Na₂B₄O₇ [Antonijević i sar., 2009a; 2009b; Milić i Antonijević, 2009], HCl [Villamil i sar., 2002], H₂SO₄ [Frignani i sar., 1999] i rastvora limunske kiseline [Todorović i sar., 2012]. Pretpostavlja se da je efikasnost BTAH zasnovana na formiranju zaštitnog filma Cu(I)-BTAH ili adsorbovanog sloja BTAH na površini bakra

[Attarchi i sar., 2009; Liu i sar., 2011]. Formirani Cu(I)-BTAH film predstavlja fizičku barijeru koja redukuje difuziju agresivnih jona do površine metala [Abdullah i sar., 2006]. BTAH kao inhibitor obezbeđuje zaštitu bakra u velikom opsegu potencijala, oko 0,2 - 0,3 V od vrednosti potencijala otvorenog kola [Gelman i sar., 2014].

U zavisnosti od pH vrednosti samog medijuma, BTAH se može naći u obliku katjona BTAH_2^+ ($\text{pH} < 1$), u obliku neutralnog molekula BTAH ($2 < \text{pH} < 8$) i u obliku anjona BTA^- u jako baznoj sredini ($\text{pH} > 8$) [Kosec i sar., 2007; Finšgar i Milošev, 2010].

Na osnovu prethodnih istraživanja, utvrđeno je da u kiselim rastvorima sulfata, na potencijalima negativnijim od -0,3V (ZKE), BTAH se adsorbuje na površini bakra [Finšgar i Milošev, 2010]. Na taj način dolazi do formiranja koordinatne veze između nesparenih elektrona atoma azota u triazolnom prstenu i nepopunjenih d orbitala bakra. Poznato je da sulfatni i hloridni joni najčešće dovode do korozije bakra i njegovih legura u vodenim rastvorima. Cilj ovog rada je ispitivanje elektrohemijskog ponašanja bakra u $0,01 \text{ mol/dm}^3$ rastvoru H_2SO_4 u prisustvu različitih koncentracija 1*H*-benzotriazola (BTAH), 5-metil-1*H*-benzotriazola (MBTAH) i 5-hlor-1*H*-benzotriazola (CBTAH). Takođe, ispitan je i uticaj Cl^- jona na elektrohemijsko ponašanje bakra u prisustvu navedenih inhibitora u kiselom rastvoru sulfata.

3.2 Eksperimentalni rad

3.2.1 Elektrohemijska merenja

Korišćen je elektrodni sistem u kome je bakarna elektroda, površine $0,49 \text{ cm}^2$, radna elektroda, dok je zasićena kalomelova elektroda (ZKE) korišćena kao referentna. Platinska žica je služila kao pomoćna elektroda. Pre svakog merenja vršeno je poliranje radne elektrode glinicom ($0,3 \text{ }\mu\text{m Al}_2\text{O}_3$ Buehler, SAD), nakon čega je isprana destilovanom vodom i osušena. Korišćeni reagensi u ispitivanju su sumporna kiselina, hlorovodonična kiselina, natrijum-hidroksid (H_2SO_4 , HCl , NaOH , Zorka Pharma, Srbija), 1*H*-benzotriazol (BTAH, Ekogal, Srbija), 5-metil-1*H*-benzotriazol (MBTAH, Sigma-Aldrich, Japan) i 5-hlor-1*H*-benzotriazol (CBTAH, Sigma-Aldrich, Nemačka). BTAH i MBTAH su ispitivani u opsegu koncentracija $8,4 \cdot 10^{-7}$ - $8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, dok je CBTAH ispitan u opsegu $4,2 \cdot 10^{-7}$ - $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$. Hlorovodonična kiselina (37 %) dodata je rastvoru $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ kako bi se dobila koncentracija 0,05

mol/dm³ Cl⁻. pH vrednost rastvora 0,01 mol/dm³ H₂SO₄ bila je 2. Za podešavanje pH vrednosti radnog rastvora (pH 3 i 4) korišćen je rastvor natrijum-hidroksida.

Elektrohemijske metode koje su korišćene u istraživanju su merenje potencijala otvorenog kola (POK), linearna potenciodinamička i ciklična voltametrijska merenja (potenciostat IVIUM Xre, IVIUM Technologies sa prikladnim softverom). POK meren je u toku 10 minuta pre svakog potenciodinamičkog polarizacionog merenja. U toku 10 minuta nije dolazilo do značajne promene vrednosti POK. Linearni voltamogrami snimani su u opsegu POK±0,15V (ZKE). Brzina promene potencijala bila je 1 mV/s. Ciklični voltamogrami su zabeleženi u širem opsegu potencijala od -1,0 V do 1,0 V (vs. ZKE) pri brzini promene potencijala od 10 mV/s.

3.2.2 Metoda gubitka mase

Bakarne pločice dimenzija 20 mm x 20 mm x 0,5 mm korišćene su za ispitivanje brzine korozije i efikasnosti inhibicije azola gravimetrijskom metodom. Pre tretiranja u odgovarajućem rastvoru, svaki uzorak je poliran papirom za glačanje, ispran destilovanom vodom i etanolom, i nakon toga je izmeren. Tretman bakarnih pločica je vršen u trajanju od 7 dana (22°C), u rastvoru 0,01 mol/dm³ H₂SO₄ bez i u prisustvu različitih koncentracija inhibitora (BTAH, MBTAH i CBTAH). Takođe, metodom gubitka mase ispitan je i uticaj različitih koncentracija Cl⁻ jona na koroziono ponašanje bakra u inhibiranim sulfatnim rastvorima. Nakon 7 dana, uzorci su uklonjeni iz rastvora, isprani destilovanom vodom, osušeni i ponovo izmereni.

3.2.3 Površinska analiza uzoraka

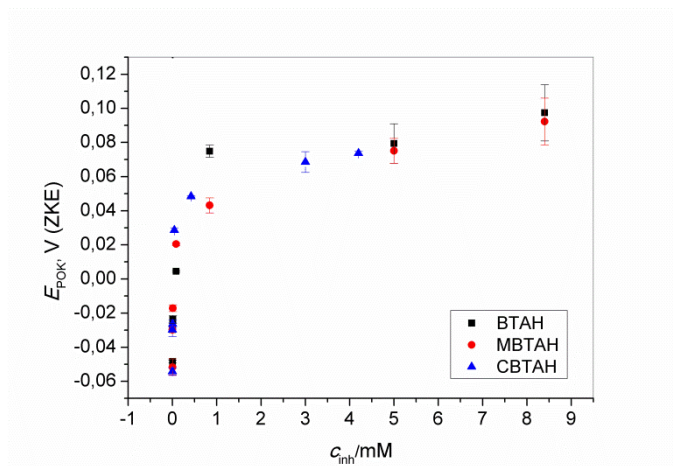
Izvršena je karakterizacija površine bakarnih uzoraka nakon tretiranja u 0,01 mol/dm³ H₂SO₄ bez i u prisustvu BTAH i njegovih derivata, nakon 7 dana, skenirajućom elektronskom mikroskopijom sa energetsko disperzivnim spektrometrom (SEM - EDS). SEM/EDS eksperimenti izvedeni su primenom skenirajućeg mikroskopa Tescan VEGA 3 LM sa sistemom Oxford EDS X-act Inca 350.

3.3 Rezultati i diskusija

3.3.1 Potencijal otvorenog kola i potenciodinamička polarizacija

Jedna od korišćenih metoda za ispitivanje elektrohemijškog ponašanja bakra u 0,01 mol/dm³ H₂SO₄ jeste merenje potencijala otvorenog kola (POK). Merenje je

vršeno tokom 10 minuta bez i u prisustvu BTAH, MBTAH i CBTAH. Kao što se može videti sa slike 1, povećanje koncentracije inhibitora dovodi do pomeranja POK ka pozitivnijim vrednostima. Ovakve promene POK mogu se objasniti adsorpcijom molekula inhibitora na površini bakarne elektrode. Do sličnog zaključka došao je i Antonijević sa saradnicima, [2009a].



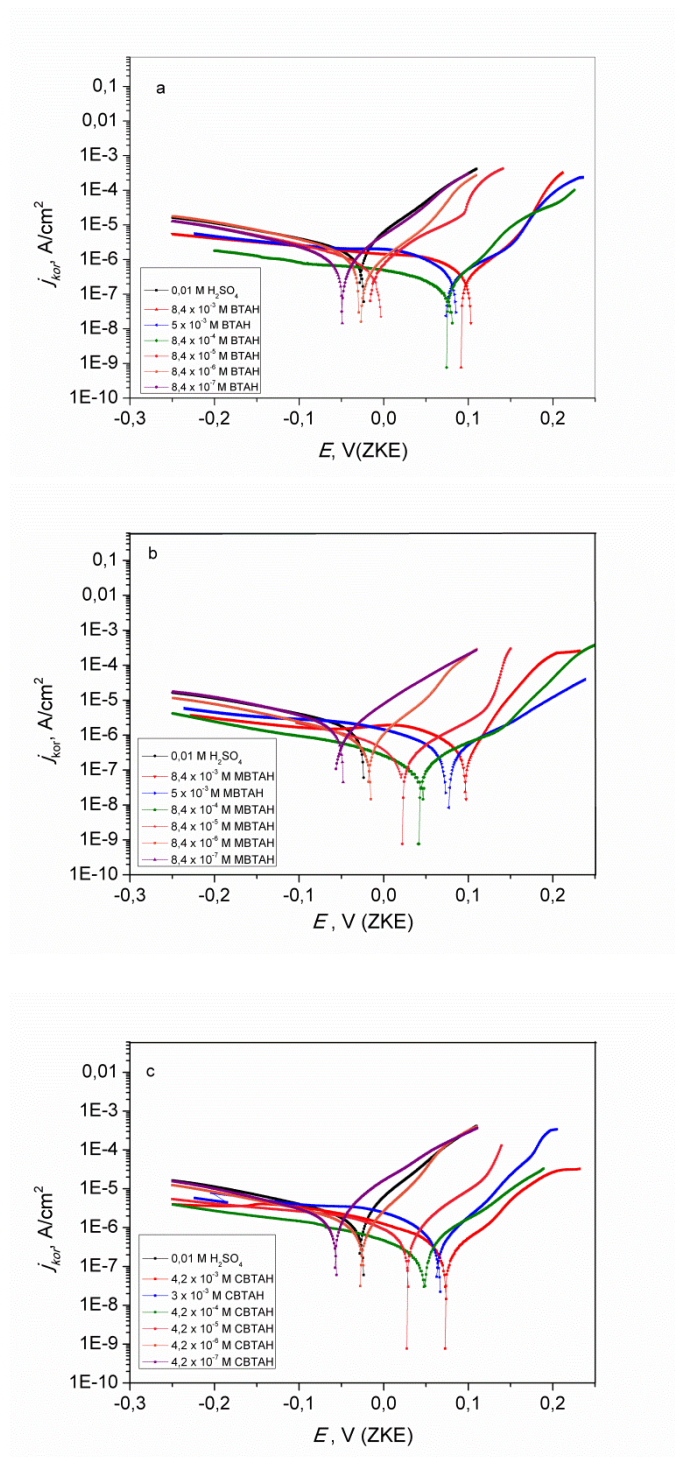
Slika 1. Potencijal otvorenog kola bakra u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ rastvoru bez i sa dodatkom različitih koncentracija BTAH, MBTAH i CBTAH

Na slici 2 (a, b, c) prikazane su potenciodinamičke polarizacione krive bakarne elektrode zabeležene u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ tokom anodne i katodne polarizacije. Merenja su vršena bez i u prisustvu ispitivanih inhibitora. Na osnovu ranijih istraživanja zaključeno je da se rastvaranje bakra u prirodno aerisanim kiselim rastvorima odvija u skladu sa sledećim reakcijama [Moretti i Guidi, 2002; Scendo, 2007]:



U sulfatnim rastvorima prvi korak (reakcija (1)) je brži u odnosu na reakciju (2) [Scendo, 2007]. Katodna reakcija predstavlja proces redukcije rastvorenog kiseonika [Khaled, 2008a]:





Slika 2. Polarizacione krive bakra u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ rastvoru bez i sa dodatkom različitih koncentracija: (a) BTAH, (b) MBTAH i (c) CBTAH

Dodatkom inhibitora (BTAH, MBTAH, CBTAH) može se uočiti da dolazi do značajnog smanjenja brzine korozije. Rezultati polarizacionih merenja ukazuju da

BTAH i njegovi derivati utiču na pomeranje anodne i katodne krive ka manjim vrednostima korozione gustine struje.

Elektrohemijski parametri oksidacije bakra kao što su potencijal korozije (E_{kor}), koroziona gustina struje (j_{kor}), anodni i katodni Tafelovi nagibi (b_a , b_c) kao i stepen efikasnosti inhibicije (EI) prikazani su u Tabeli 1. Stepen efikasnosti inhibicije izračunat je po sledećoj jednačini:

$$\%EI = 100(j_{kor} - j_{kor(inh)}) / j_{kor} \quad (4)$$

Gde j_{kor} i $j_{kor(inh)}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) predstavljaju korozionu gustinu struje bez i u prisustvu azola, redom.

Tabela 1. Elektrohemijski parametri oksidacije bakra u $0,01 \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ bez i u prisustvu različitih koncentracija BTAH, MBTAH i CBTAH

BTAH							
$c_{\text{BTAH}}, \text{ mol}/\text{dm}^3$	0	$8,4 \cdot 10^{-7}$	$8,4 \cdot 10^{-6}$	$8,4 \cdot 10^{-5}$	$8,4 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$
$E_{kor}, \text{ V (ZKE)}$	-0,03	-0,049	-0,025	-0,011	0,075	0,082	0,098
$j_{kor}, \mu\text{A}/\text{cm}^2$	1,84	0,632	0,549	0,456	0,262	0,270	0,268
$b_a, \text{ V}$	0,045	0,060	0,056	0,055	0,048	0,049	0,042
$-b_c, \text{ V}$	0,136	0,085	0,052	0,082	0,055	0,046	0,045
EI, %	-	65,6	70,2	75,2	85,8	85,3	85,6
MBTAH							
$c_{\text{MBTAH}}, \text{ mol}/\text{dm}^3$	0	$8,4 \cdot 10^{-7}$	$8,4 \cdot 10^{-6}$	$8,4 \cdot 10^{-5}$	$8,4 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$
$E_{kor}, \text{ V (ZKE)}$	-0,03	-0,051	-0,017	0,022	0,043	0,076	0,096
$j_{kor}, \mu\text{A}/\text{cm}^2$	1,84	0,658	0,426	0,260	0,123	0,154	0,232
$b_a, \text{ V}$	0,045	0,059	0,045	0,086	0,061	0,041	0,026
$-b_c, \text{ V}$	0,136	0,069	0,088	0,110	0,108	0,041	0,055
EI, %	-	64,2	76,8	85,9	93,3	91,6	87,4
CBTAH							
$c_{\text{CBTAH}}, \text{ mol}/\text{dm}^3$	0	$4,2 \cdot 10^{-7}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$
$E_{kor}, \text{ V (ZKE)}$	-0,03	-0,057	-0,026	0,028	0,049	0,065	0,073
$j_{kor}, \mu\text{A}/\text{cm}^2$	1,84	0,568	0,405	0,270	0,122	0,174	0,095
$b_a, \text{ V}$	0,045	0,045	0,034	0,037	0,040	0,037	0,043
$-b_c, \text{ V}$	0,136	0,069	0,059	0,066	0,084	0,045	0,042
EI, %	-	69,1	78,0	85,3	93,4	90,5	94,8

Na osnovu prikazanih rezultata u Tabeli 1, zaključeno je da se E_{kor} pomera ka pozitivnijim vrednostima kod većih koncentracija, dok se vrednost gustine struje značajno smanjuje usled povećanja koncentracije inhibitora u odnosu na osnovni rastvor. Potencijal korozije je pomeren za 128 mV, 126 mV i 103 mV ka pozitivnijim vrednostima u prisustvu najveće ispitivane koncentracije BTAH, MBTAH i CBTAH, respektivno. U ispitivanim uslovima, efikasnost inhibicije testiranih heterocikličnih jedinjenja opada po sledećem redosledu CBTAH > MBTAH > BTAH.

Na osnovu postignutih rezultata može se videti da se vrednosti katodnih Tafelovih nagiba menjaju u prisustvu inhibitora. Takvo ponašanje ukazuje da azoli utiču na mehanizam reakcije redukcije protona. Na osnovu vrednosti anodnog Tafelovog nagiba u osnovnom rastvoru, pretpostavlja se da je rastvaranje bakra kontrolisano difuzijom Cu(II) jona u masi rastvora [Amin i Khaled, 2010]. Dodatkom BTAH i njegovih derivata u rastvor sulfata, dolazi do promene vrednosti anodnih Tafelovih nagiba, što ukazuje da se molekuli inhibitora najpre adsorbuju na površini bakra i na taj način blokiraju reakciona mesta na površini elektrode.

Usled povećanja koncentracije azolnih inhibitora povećava se i vrednost stepena inhibicije. Rezultati prikazani u tabeli 1, ukazuju da je vrednost korozione gustine struje manja u prisustvu CBTAH u odnosu na prisustvo MBTAH i BTAH kao inhibitora. Na osnovu ranijih istraživanja [Al-Kharafi i sar., 2007; Choudhury i sar., 2014] uvođenjem odgovarajućeg supstituenta u molekul 1*H*-benzotriazola može doći do povećanja njegovih inhibicionih performansi što je potvrđeno i u ovom istraživanju.

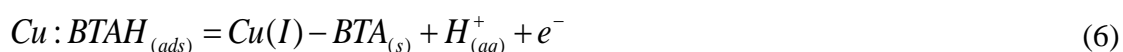
3.3.2 Ciklična voltometrija

Ciklični voltamogrami bakra u osnovnom rastvoru (0,01 mol/dm³ H₂SO₄) kao i u prisustvu inhibitora (BTAH, MBTAH, CBTAH) prikazani su na slici 3 (a, b, c). Merenje je vršeno u opsegu potencijala od -1,0 V do 1,0 V (ZKE). Takođe, na slici 3d prikazani su ciklični voltamogrami bakra u 0,01 mol/dm³ H₂SO₄ u prisustvu najveće ispitivane koncentracije azolnih inhibitora. Na osnovu cikličnog voltamograma bakra u prirodno aerisanom sulfatnom rastvoru uočeno je da bakar podleže oksidaciji do Cu(I) jona [Badawy i sar., 2009]. Na katodnoj krivoj može se uočiti redukcionni pik koji predstavlja redepoziciju bakarnih jona.

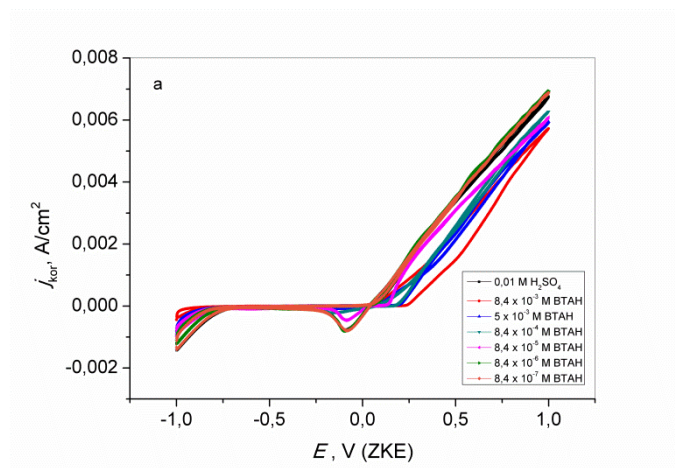
Na osnovu prikazanih voltamograma zapaža se da BTAH i njegovi derivati pružaju dobru zaštitu bakru od korozije u sulfatnoj sredini. Kao što se može videti sa

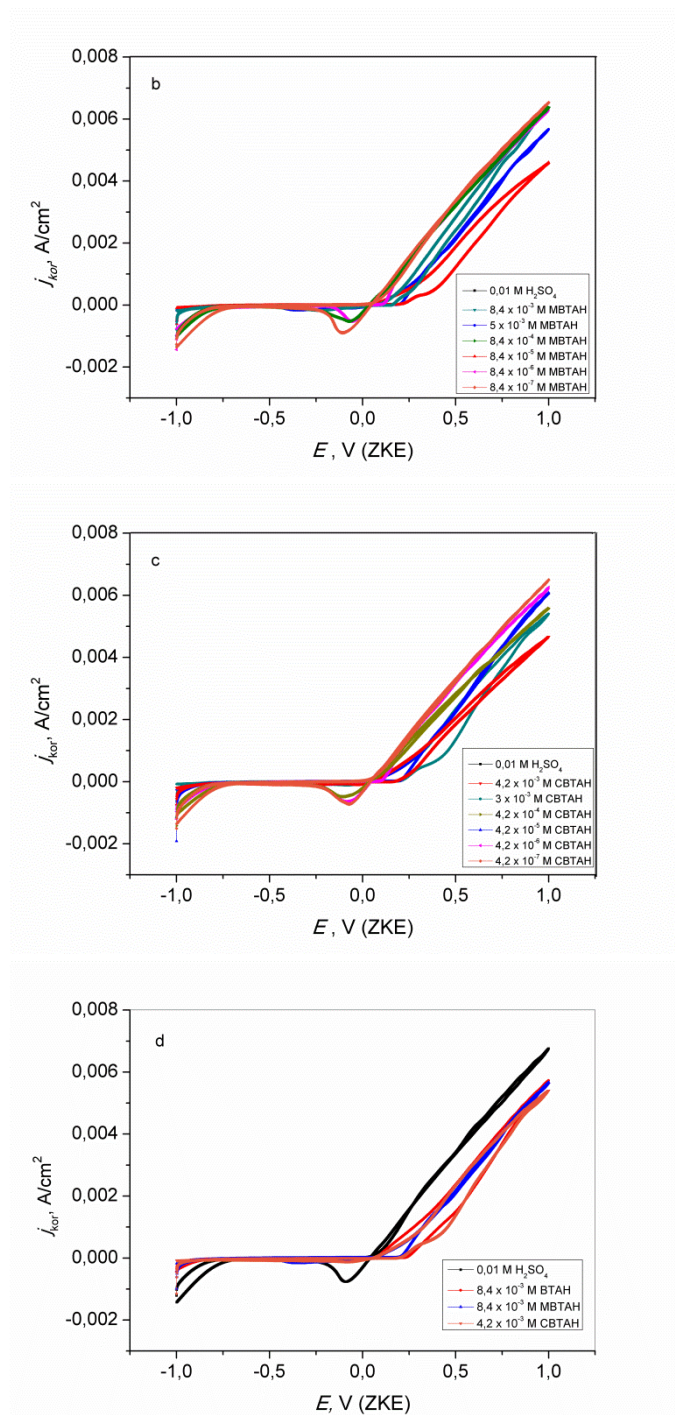
slike 3d, u prisustvu najveće ispitivane koncentracije inhibitora, površina bakra zaštićena je do $\sim 0,25$ V (ZKE). Na pozitivnijim vrednostima potencijala, dolazi do povećanja korozione struje usled nastajanja Cu(II) vrste [Milić i Antonijević, 2009]. Na katodnim krivama nije uočen redukcionni pik, što se može objasniti činjenicom da su se molekuli inhibitora snažno adsorbovali na površini bakra [Szocs i sar., 2005].

Efikasnost inhibicije BTAH u pasivacionoj oblasti objašnjava se formiranjem Cu(I)-BTAH kompleksa usled adsorpcije po reakciji (5) [Abdullah i sar., 2006], gde $Cu:BTAH_{(ads)}$ predstavlja adsorbovani BTAH na površini bakra. U oksidacionim uslovima, ova adsorbovana vrsta može obrazovati zaštitni kompleks po reakciji (6).



Povećanjem koncentracije BTAH, ravnoteža reakcija (5) i (6) je pomerenka ka formiranju zaštitnog kompleksa Cu(I)-BTA. Kao posledica toga, formirani zaštitni sloj može zaštititi bakar od korozije u agresivnoj sredini [Abdullah i sar., 2006].





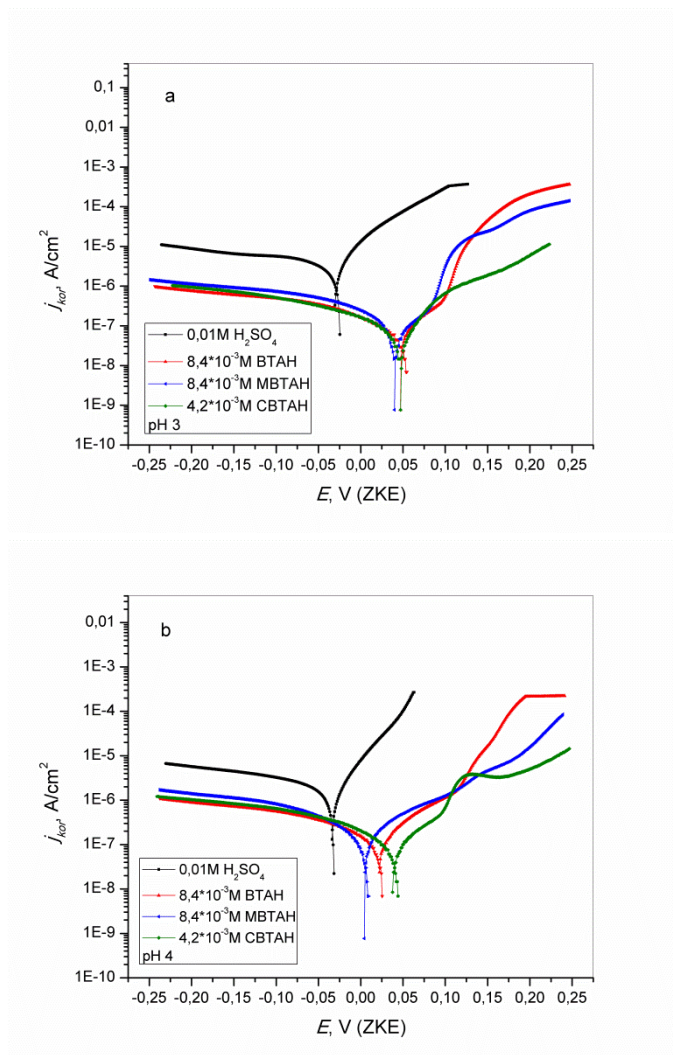
Slika 3. Ciklični voltamogram bakra u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ bez i u prisustvu različitih koncentracija azola (BTAH, MBTAH i CBTAH)

U skladu sa dostupnim podacima u literaturi, BTAH se može primenjivati kao dobar inhibitor korozije bakra u širokom opsegu pH vrednosti [Metikoš-Huković, 2000; Milić i Antonijević, 2009; Otamcic Curkovic, 2010]. U daljem radu ispitan je uticaj promene pH vrednosti radnog rastvora na antikorozijske karakteristike BTAH i njegovih

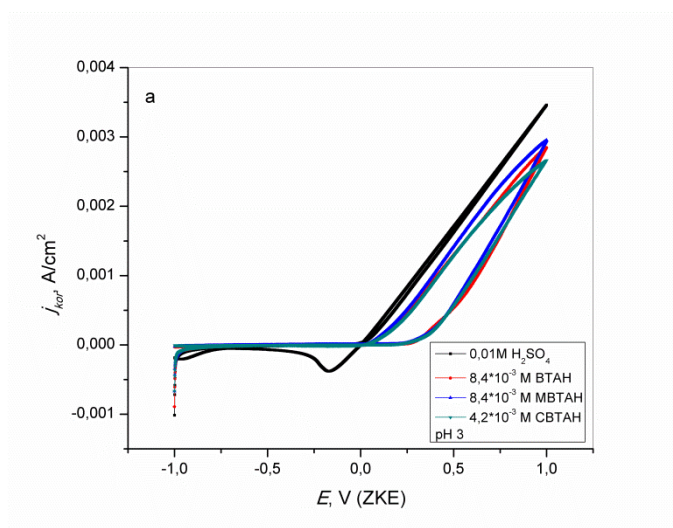
derivata (MBTAH, CBTAH). Ispitivanja su vršena na pH 3 i pH 4 pri najvećim ispitivanim koncentracijama azola ($8,4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ BTAH; $8,4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ MBTAH i $4,2 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ CBTAH). Na osnovu polarizacionih krivih (slika 4), izračunati su elektrohemijski parametri korozije bakra u odgovarajućim rastvorima. Dobijeni podaci su prikazani u tabeli 2.

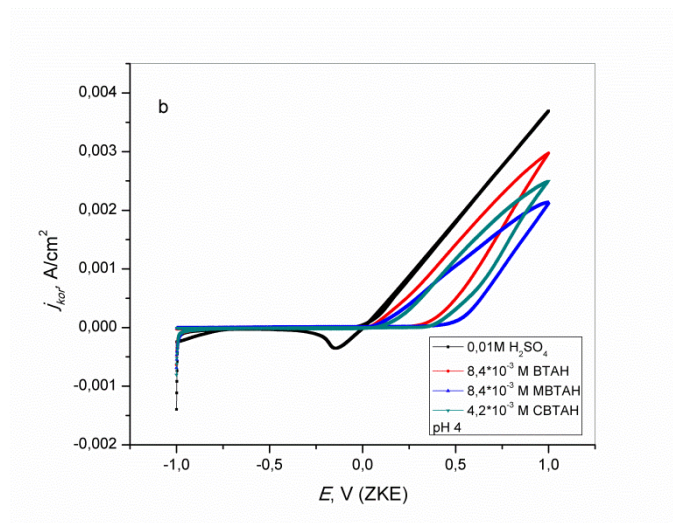
Tabela 2. Elektrohemijski parametri korozije bakra u $0,01$ mol/dm³ H₂SO₄ bez i sa dodatkom BTAH, MBTAH i CBTAH na različitim pH vrednostima

pH	Ispitivani rastvor	E _{POK} , V (ZKE)	E _{kor} , V (ZKE)	j _{kor} , μA/cm ²	b _a , V	-b _c , V	EI, %
3	0,01 mol/dm ³ H ₂ SO ₄	-0,028	-0,03	1,47	0,026	0,066	/
4	0,01 mol/dm ³ H ₂ SO ₄	-0,031	-0,029	1,24	0,038	0,117	/
3	$8,4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³ BTAH	0,052	0,047	0,175	0,052	0,084	88,1
4	$8,4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³ BTAH	0,025	0,022	0,130	0,035	0,065	89,7
3	$8,4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³ MBTAH	0,039	0,042	0,154	0,057	0,057	89,5
4	$8,4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³ MBTAH	0,0068	0,0050	0,110	0,029	0,036	91,3
3	$4,2 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³ CBTAH	0,049	0,047	0,0442	0,035	0,065	97,0
4	$4,2 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³ CBTAH	0,041	0,040	0,0390	0,038	0,047	96,85



Slika 4. Polarizacione krive bakra u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ rastvoru bez i sa BTAH, MBTAH i CBTAH na različitim pH vrednostima (pH 3 i pH 4)





Slika 5. Ciklični voltamogram bakra u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ bez i u prisustvu azola (BTAH, MBTAH i CBTAH) na različitim pH vrednostima (pH 3 i pH 4)

Poznato je da se molekul BTAH u kiseljoj sredini ponaša kao slaba kiselina i da stepen disocijacije ovog molekula zavisi od pH vrednosti rastvora [Antonijević i sar., 2009a]. Zapravo, povećanje pH vrednosti rastvora utiče na veći stepen disocijacije molekula BTAH. Na taj način, povećava se koncentracija anjona, BTA^- , što dalje utiče na povećanje stepena zaštite elektrode. Na osnovu prikazanih rezultata u tabeli 2, može se videti da se sa povećanjem pH vrednosti ne menja značajno potencijal korozije bakra u osnovnom rastvoru, dok se gustina korozione struje smanjuje. Tako dobijeni rezultati ukazuju da se sa povećanjem pH vrednosti smanjuje agresivnost samog sulfatnog rastvora.

Na osnovu polarizacionih krivih (slika 4), može se videti da dodavanje inhibitora (BTAH, MBTAH i CBTAH) u odgovarajući rastvor sulfata utiče na smanjenje i katodne i anodne gustine struje. Takvo ponašanje se može objasniti formiranjem zaštitnog sloja inhibitora na površini bakra. Potencijal korozije inhibiranih rastvora je pomeren ka pozitivnijim vrednostima u odnosu na osnovni rastvor. Ovo pomeranje je manje od 85 mV, što ukazuje da se jedinjenja azola mogu svrstati u mešoviti tip inhibitora. Vrednosti anodnih (b_a) i katodnih (b_c) Tafelovih nagiba se menjaju u prisustvu inhibitora, pri ispitivanim uslovima, ukazujući da dolazi do adsorpcije molekula inhibitora na površini bakra.

Na osnovu sumiranih rezultata u tabeli 2, uočeno je da se povećava efikasnost inhibicije BTAH i njegovih derivata pri povećanju pH vrednosti. Među ispitivanim jedinjenjima, kao najefikasniji se pokazao 5-hlor-1*H*-benzotriazol (CBTAH). Pretpostavlja se da dolazi do adsorpcije protonovanih molekula inhibitora na površini bakra i da je formirani zaštitni sloj stabilniji na višim pH vrednostima [Otmacic Curkovic, 2010].

Što se tiče promene vrednosti potencijala otvorenog kola, u prisustvu organskih inhibitora ove vrednosti su pozitivnije u odnosu na osnovni rastvor pri ispitivanim pH vrednostima. Pretpostavlja se da ispitivani inhibitori brzo formiraju zaštitni film na površini bakra [Otmacic Curkovic, 2010].

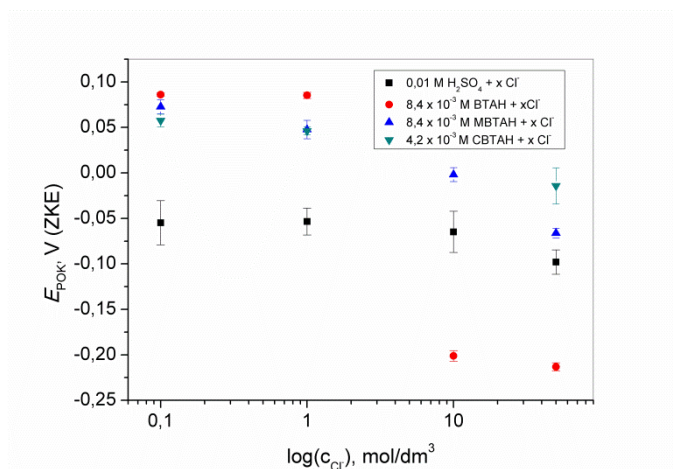
U skladu sa prikazanim cikličnim voltametrijskim krivama (slika 5) uočava se da povećanje pH vrednosti radnog rastvora utiče na povećanje stepena zaštite bakarne elektrode u prisustvu jedinjenja azola. Poredeći ciklične voltamograme na slikama 3d i 5, može se videti da je u prisustvu MBTAH (pH 4) elektroda zaštićena do ~0,45 V (ZKE) u odnosu na prisustvo istog inhibitora u kiselijem rastvoru (pH 2). Daljom analizom anodnog dela krive, uočeno je da na pozitivnijim vrednostima potencijala od 0,45 V (ZKE) dolazi do značajnijeg poraste gustine struje. Pretpostavlja se da u toku elektrohemijskih merenja dolazi do pojave defekata (oštećenja) u strukturi zaštitnog sloja naročito na većim vrednostima potencijala. Na taj način, dolazi do destrukcije formiranog filma što omogućava agresivnim jonima da dospeju u kontakt sa površinom bakra. Kao posledica toga, dolazi do rastvaranja bakra [Mountassir i Srhiri, 2007]. Postignuti rezultati na osnovu elektrohemijskih merenja jasno ukazuju da se efikasnost inhibicije povećava sa smanjenjem kiselosti rastvora.

3.3.3 Uticaj Cl⁻ jona

Poznato je da su halogeni joni poput hlorida i bromida značajni aktivatori korozije bakra [Ma i sar., 2002]. Neki autori [Arukalam i sar., 2014] smatraju da halogeni joni u kiseloj sredini mogu delovati sinergistički sa organskim jedinjenjima i na taj način povećati stepen zaštite metala od korozije. Usled jonskih interakcija između protonovanih organskih molekula i halogenih anjona, veća je pokrivenost površine radne elektrode. Takođe, drugi istraživači [Bian i sar., 2013] ukazuju da dodavanjem Cl⁻ jona u kiseli rastvor (pH ~ 2) u kome se već nalazi BTAH, može doći do povećanja debljine pasivacionog filma što samim tim povećava i stepen zaštite elektrode. Kao

posledica toga ispitivano je elektrohemijsko ponašanje bakarne elektrode u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, u prisustvu različitih koncentracija Cl^- jona.

U prisustvu Cl^- jona POK bakra pomera se ka negativnijim vrednostima u poređenju sa POK u rastvoru bez hlorida (slika 6). Isto ponašanje uočeno je ranije u istraživanju [Milić i Antonijević, \[2009\]](#). Takve promene POK ukazuju da dolazi do formiranja $\text{CuCl}_{\text{ads}}^-$ intermedijera na površini bakra [\[Ismail i sar., 2006\]](#). Dodavanjem Cl^- jona u inhibirani sulfatni rastvor, vrednosti POK su takođe pomerene u negativnu stranu (slika 6). Verovatno dolazi do adsorpcije Cl^- jona na površini bakra što doprinosi da površina elektrode postane negativno naelektrisana [\[Lagrene i sar., 2002\]](#). Takođe, vrednost korozione gustine struje povećava se sa povećanjem koncentracije Cl^- jona. Na osnovu ovih rezultata utvrđeno je da Cl^- joni imaju aktivacioni efekat na proces korozije bakra [\[Milić i Antonijević, 2009\]](#).



Slika 6. Potencijal otvorenog kola bakra u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ u prisustvu različitih koncentracija Cl^- jona i odgovarajućih koncentracija azola (BTAH, MBTAH i CBTAH)

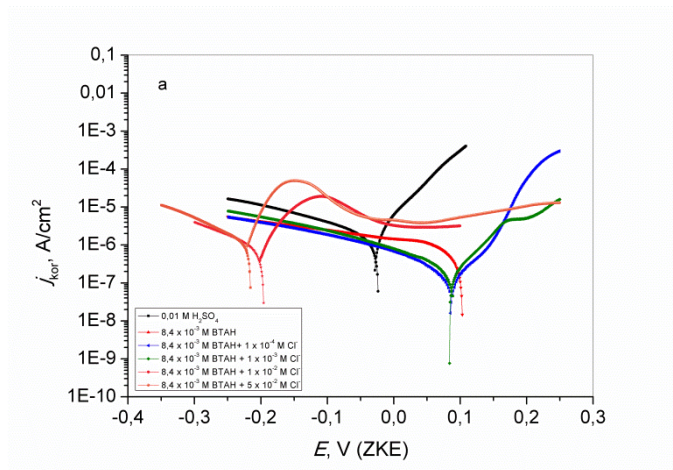
Mehanizam elektrohemijskog rastvaranja bakra u hloridnoj sredini se odvija po sledećim reakcijama [\[Kear i sar., 2004\]](#):

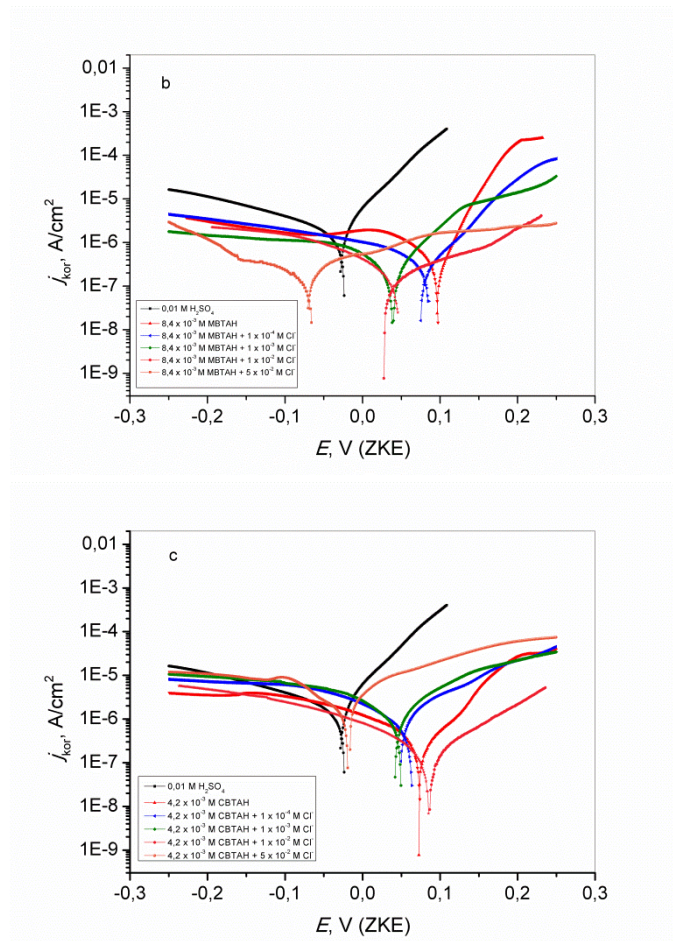


Sloj CuCl koji se formira po reakciji (7) ne pruža dovoljnu zaštitu bakru od daljeg rastvaranja. Štaviše, dolazi do dalje reakcije sa Cl^- jonima po reakciji (8) pri čemu nastaje CuCl_2^- kompleks [\[Khaled, 2008b\]](#).

Rezultati polarizacionih merenja ukazuju da se E_{kor} pomera ka negativnijim vrednostima sa povećanjem koncentracije Cl^- jona (Tabela 3). Na osnovu izračunatih vrednosti anodnih Tafelovih nagiba (81; 86; 86 i 87,5 mV za koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-3}$; $1 \cdot 10^{-2}$ i $5 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³ Cl^-) utvrđeno je da se rastvaranje bakra odvija difuzijom $CuCl_2^-$ jona [Antonišević i sar., 2005].

Eksperimenti su ponovljeni dodavanjem inhibitora, i to BTAH i MBTAH u koncentraciji $8,4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ i CBTAH u koncentraciji $4,2 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³. Povećanje koncentracije Cl^- jona u inhibiranom sulfatnom rastvoru dovodi do pomeranja E_{kor} ka negativnijim vrednostima u odnosu na vrednost E_{kor} u rastvoru bez Cl^- jona (BTAH - H_2SO_4) (Tabela 3). Pretpostavlja se da dolazi do adsorpcije Cl^- jona na površini bakra pri čemu se formira $CuCl$ vrsta [Villamil i sar, 2002; Feng i sar., 1999]. Slični rezultati su dobijeni za MBTAH i CBTAH u kiselom sulfatnom rastvoru u prisustvu Cl^- jona. Vrednost korozione gustine struje u ispitivanim uslovima zavisi od koncentracije dodatih Cl^- jona. Na osnovu toga može se zaključiti da inhibicione preformanse BTAH i njegovih derivata zavise od koncentracije Cl^- jona (slika 7a, b, c).





Slika 7. Polarizacione krive bakra u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ u prisustvu različitih koncentracija Cl^- jona i odgovarajućih koncentracija BTAH, MBTAH i CBTAH

Tabela 3. Elektrohemijski parametri oksidacije bakra u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ u prisustvu različitih koncentracija Cl^- jona i odgovarajućih koncentracija BTAH, MBTAH i CBTAH

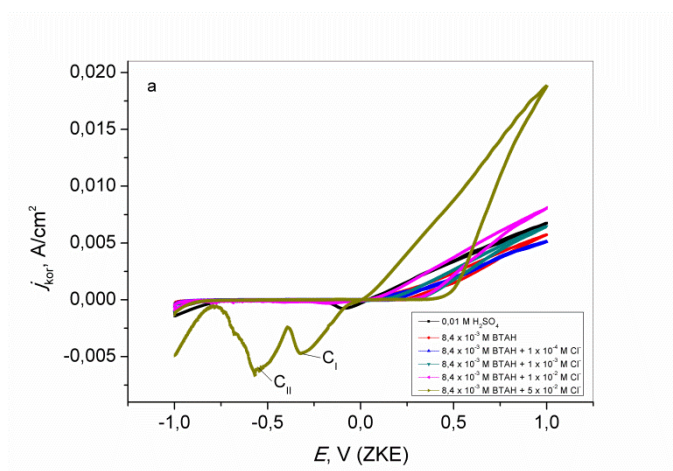
c_{Cl^-} , mol/dm ³	0	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$
$0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$					
E_{kor} , V (ZKE)	-0,03	-0,043	-0,048	-0,059	-0,094
j_{kor} , $\mu\text{A/cm}^2$	1,84	4,24	4,90	5,35	8,99
b_a , V	0,045	0,081	0,086	0,086	0,087
$-b_c$, V	0,136	0,132	0,152	0,117	0,126
EI, %	/	/	/	/	/
$0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{ BTAH}$					
E_{kor} , V (ZKE)	0,098	0,088	0,087	-0,203	-0,222
j_{kor} , $\mu\text{A/cm}^2$	0,268	0,139	0,230	0,560	0,747
b_a , V	0,042	0,094	0,083	0,042	0,033
$-b_c$, V	0,045	0,116	0,101	0,061	0,097
EI, %	85,6	92,4	87,5	70,0	59,4
$0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{ MBTAH}$					
E_{kor} , V (ZKE)	0,096	0,081	0,038	0,039	-0,070
j_{kor} , $\mu\text{A/cm}^2$	0,232	0,199	0,280	0,265	0,274
b_a , V	0,026	0,048	0,085	0,080	0,176
$-b_c$, V	0,055	0,049	0,124	0,143	0,120
EI, %	87,4	89,2	84,8	85,6	85,1
$0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{ CBTAH}$					
E_{kor} , V (ZKE)	0,073	0,053	0,044	0,087	-0,019
j_{kor} , $\mu\text{A/cm}^2$	0,095	0,532	0,474	0,0464	0,426
b_a , V	0,043	0,037	0,026	0,026	0,016
$-b_c$, V	0,042	0,066	0,038	0,038	0,040
EI, %	94,8	71,1	74,2	97,5	76,8

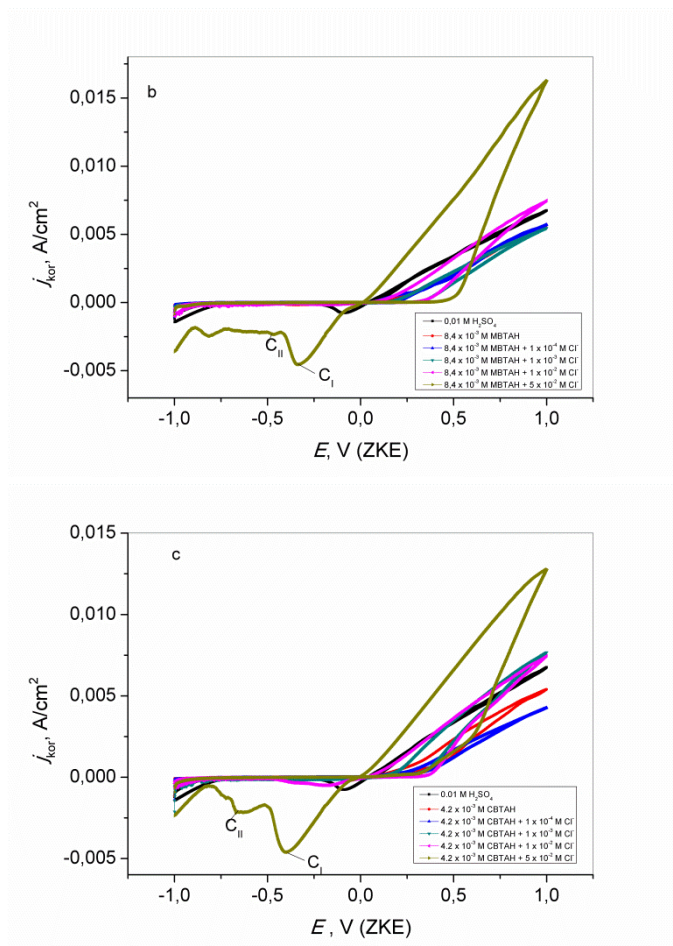
Analiza dobijenih rezultata iz Tabele 3 dovodi do zaključka da se vrednosti anodnih i katodnih Tafelovih nagiba menjaju dodavanjem Cl^- jona u inhibiranom sulfatnom rastvoru.

Takođe, treba pomenuti da za sistem $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 \text{ Cl}^- + \text{CBTAH}$ vrednost anodne gustine struje je niža u odnosu na rastvore u kojima su Cl^- joni prisutni u nižoj koncentraciji (Tabela 3). Pretpostavlja se da prisustvo Cl^- jona u koncentraciji $1 \cdot 10^{-2}$

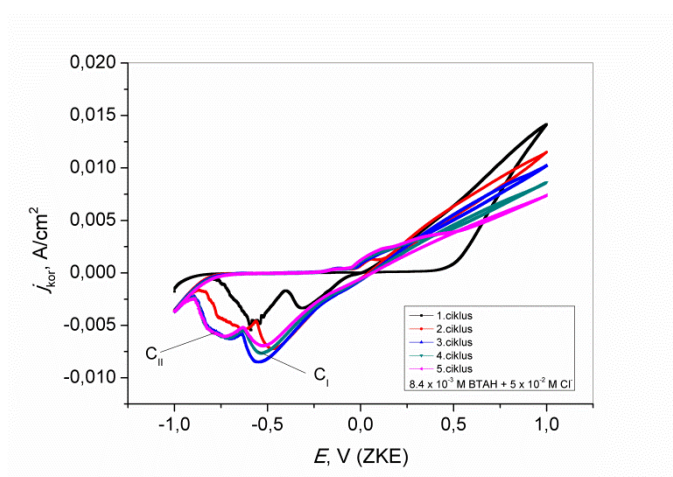
mol/dm^3 , u inhibiranim rastvorima, može stabilizovati adsorpciju CBTAH na površini bakra, što samim tim omogućava bolju zaštitu bakra od korozije. Slične rezultate postigli su i Avramovic i Antonijevic, [2004], koji pretpostavljaju da Cl^- joni u većoj koncentraciji imaju određenu inhibitorsku sposobnost.

Ciklični voltamogrami prikazani na slici 8 (a, b, c) potvrđuju da u ovom slučaju BTAH, MBTAH i CBTAH imaju zaštitni efekat pri različitim ispitivanim koncentracijama Cl^- jona. U prisustvu molekula inhibitora i Cl^- jona ($5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$), u kiselom sulfatnom rastvoru nije uočen anodni pik sve do vrednosti potencijala od 0,5 V (ZKE). Dalje, sa povećanjem vrednosti potencijala dolazi do značajnog povećanja vrednosti korozione struje što ukazuje da je došlo do destrukcije pasivacionog sloja. Pretpostavlja se da Cl^- joni imaju sposobnost prodiranja kroz zaštitni sloj formiran na površini bakra, što izaziva pojavu tačkaste (pitting) korozije [Milosev, 2007].





Slika 8. Ciklični voltamogrami bakra u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ u prisustvu različitih koncentracija Cl^- jona i odgovarajućih koncentracija BTAH, MBTAAH i CBTAAH



Slika 9. Ciklični voltamogram bakra u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ u prisustvu $8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{ BTAH}$ i $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 \text{ Cl}^-$, više ciklusa

Na slici 9 je prikazan ciklični voltamogram bakra (više ciklusa) u osnovnom rastvoru koji je sadržao $8,4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ BTAH i $5 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³ Cl⁻. Eksperimenti su vršeni pri brzini promene potencijala od 10mV/s. Na katodnim krivama se mogu uočiti dva katodna pika (C_I, C_{II}) koji se odnose na redukciju CuCl₂⁻ vrste. Nakon prvog snimanja, povećanje broja ciklusa dovodi do pomeranja položaja katodnih pikova ka negativnijim vrednostima potencijala. Slabije vezane CuCl₂⁻ vrste se redukuju na potencijalu -0,3 V (ZKE), dok se redukcija jače vezanih CuCl₂⁻ vrsta odvija na potencijalu -0,55 V (ZKE). Slične rezultate zabeležili su i [Otmačić i saradnici, \[2004\]](#). U drugom ciklusu uočavaju se dva anodna pika što nije bio slučaj prilikom prvog ciklusa. Na zabeleženim krivama od drugog ciklusa ka petom nije došlo do značajnog pomeranja anodnih pikova. Na osnovu ranijih istraživanja [[Modestov i sar., 1994](#)] i u skladu sa ovim rezultatima, pretpostavlja se da u kiselim rastvorima pri visokim koncentracijama Cl⁻ jona i niskoj koncentraciji BTAH, dolazi do rastvaranja pasivacionog filma.

3.3.4 Metoda gubitka mase

U tabeli 4 prikazani su rezultati brzine korozije bakra u 0,01 mol/dm³ H₂SO₄ bez i u prisustvu ispitivanih inhibitora, kao i postignut stepen efikasnosti inhibicije. Ovi parametri izračunati su na osnovu jednačina (9) i (10):

$$CR = (W - W_1) / AT \quad (9)$$

$$\%EI = 100((CR - CR_1) / CR) \quad (10)$$

Gde CR i CR_1 (g/m²·h) predstavljaju brzinu korozije bakra u sulfatnom rastvoru bez i u prisustvu inhibitora. W i W_1 (g) predstavljaju masu uzoraka pre i nakon tretmana u rastvoru u trajanju od 7 dana, A (m²) je površina uzoraka, i T (h) je vreme trajanja tretmana.

Tabela 4. Brzina korozije bakra (CR) i efikasnost inhibicije (EI) u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ rastvoru bez i sa dodatkom različitih koncentracija BTAH, MBTAH i CBTAH

BTAH							
$c_{\text{BTAH}}, \text{ mol/dm}^3$	0	$8,4 \cdot 10^{-7}$	$8,4 \cdot 10^{-6}$	$8,4 \cdot 10^{-5}$	$8,4 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$
$\text{CR} \cdot 10^3, \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$	75,8	72,0	62,0	42,5	36,1	8,68	9,21
EI, %	–	5,0	18,2	43,9	52,4	88,5	87,8
MBTAH							
$c_{\text{MBTAH}}, \text{ mol/dm}^3$	0	$8,4 \cdot 10^{-7}$	$8,4 \cdot 10^{-6}$	$8,4 \cdot 10^{-5}$	$8,4 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$
$\text{CR} \cdot 10^3, \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$	75,8	66,7	53,0	28,3	23,4	4,92	4,25
EI, %	–	12,0	30,1	62,7	69,1	93,5	94,4
CBTAH							
$c_{\text{CBTAH}}, \text{ mol/dm}^3$	0	$4,2 \cdot 10^{-7}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$
$\text{CR} \cdot 10^3, \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$	75,8	31,9	24,0	14,9	11,3	3,27	2,83
EI, %	–	57,9	68,3	80,3	85,1	95,7	96,3

Uočeno je da se brzina korozije smanjuje u prisustvu inhibitora, naročito usled povećanja koncentracije inhibitora. Pored toga, koroziono ponašanje bakra u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ bez i sa dodatkom jedinjenja azola (BTAH, MBTAH, CBTAH) ispitivano je i u opsegu pH od 2 do 4. Tretiranje bakarnih uzoraka je takođe trajalo 7 dana, nakon čega je izračunata brzina korozije kao i efikasnost inhibicije organskih jedinjenja. Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 5.

Ono što se može uočiti jeste da povećanje pH vrednosti osnovnog rastvora doprinosi povećanju stepena zaštite elektrode u prisustvu ispitivanih azola. Slični zaključci su izvedeni i na osnovu elektrohemijskih merenja. Molekuli ispitivanih organskih jedinjenja dobro pokrivaju površinu bakra, a sa povećanjem pH vrednosti smanjuje se agresivnost osnovnog rastvora što doprinosi većem stepenu zaštite.

U skladu sa postignutim rezultatima, najveća efikasnost inhibicije postignuta je u prisustvu CBTAH, u opsegu pH od 2 do 4. Naime, prisustvo –Cl grupe u molekulu CBTAH obezbeđuje veću efikasnost inhibicije u odnosu na BTAH jer supstituent –Cl povećava elektronsku gustinu u molekulu [Khaled i Hackerman, 2004]. Prema tome, molekul CBTAH je stabilniji i kao posledica toga, veći je stepen zaštite metala. Sa druge strane, prisustvo –CH₃ grupe u molekulu MBTAH takođe povećava pokrivenost površine bakra u odnosu na BTAH [Choudhury i sar., 2014]. U prisustvu različitih koncentracija Cl⁻ jona u inhibiranim sulfatnim rastvorima, takođe dolazi do redukcije

brzine korozije bakra u odnosu na osnovni rastvor (tabela 6). Može se videti da se efikasnost inhibicije azolnih jedinjenja smanjuje usled povećanja koncentracije Cl⁻ jona.

Tabela 5. Brzina korozije bakra (CR) i efikasnost inhibicije (EI) u 0,01 mol/dm³ H₂SO₄ rastvoru bez i sa dodatkom BTAH, MBTAH i CBTAH na različitim pH vrednostima

pH	C _{BTAH} , mol/dm ³	C _{MBTAH} , mol/dm ³	C _{CBTAH} , mol/dm ³	CR·10 ⁻³ , g/m ² ·h	EI, %
3	0	0	0	73,4	/
3	8,4·10 ⁻³	0	0	8,29	88,7
3	0	8,4·10 ⁻³	0	3,60	95,1
3	0	0	4,2·10 ⁻³	2,57	96,5
4	0	0	0	71,8	/
4	8,4·10 ⁻³	0	0	7,68	89,3
4	0	8,4·10 ⁻³	0	3,02	95,8
4	0	0	4,2·10 ⁻³	3,19	96,75

Tabela 6. Brzina korozije bakra (CR) i efikasnost inhibicije (EI) u 0,01 mol/dm³ H₂SO₄ rastvoru bez i sa dodatkom različitih koncentracija Cl⁻ jona i odgovarajućih koncentracija BTAH, MBTAH i CBTAH

c _{Cl⁻} , mol/dm ³	0	1·10 ⁻⁴	1·10 ⁻³	1·10 ⁻²	5·10 ⁻²
BTAH					
CR·10 ⁻³ , g/m ² ·h	9,21	4,25	4,25	9,49	30,5
EI, %	87,8	94,4	94,4	87,5	60,0
MBTAH					
CR·10 ⁻³ , g/m ² ·h	4,25	1,68	1,87	7,82	17,4
EI, %	94,4	97,8	97,5	89,7	77,0
CBTAH					
CR·10 ⁻³ , g/m ² ·h	2,83	4,25	4,25	6,57	28,7
EI, %	96,3	94,4	94,4	91,3	62,1

3.3.5 Adsorpciona izoterma

Adsorpciona izoterma pruža informacije o interakcijama između metala i molekula inhibitora [Quartarone i sar., 2008]. Inhibitor se može hemijski ili fizički adsorbovati na površini metala [Quartarone i sar., 2012]. Kako bi se objasnio najvažniji korak u samom mehanizmu inhibicije, primenjena je Lengmirova adsorpciona izoterma koja se može prikazati sledećom jednačinom [Simonović i sar., 2014]:

$$c/\theta = K^{-1} + C \quad (11)$$

Gde K predstavlja konstantu adsorpcije, C je koncentracija ispitivanih inhibitora, dok Θ predstavlja stepen pokrivenosti površine elektrode. Gibsova energija adsorpcije izračunata je po jednačini (12):

$$K = 55,55^{-1} \exp(-\Delta G / RT) \quad (12)$$

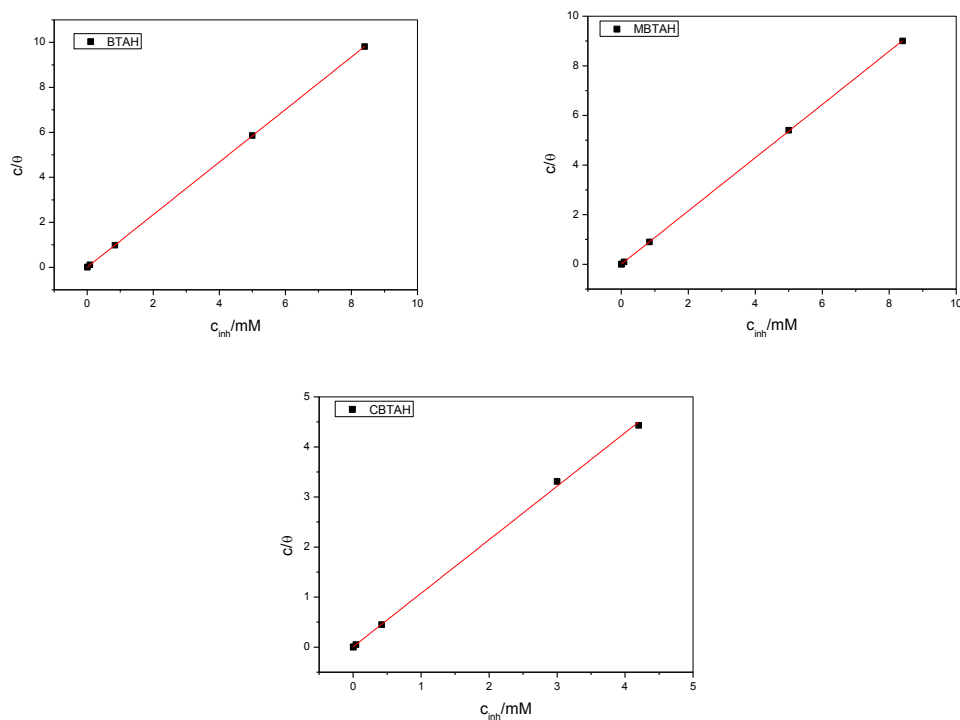
Dobijene vrednosti Gibsove energije prikazane su u tabeli 7.

Poznato je da ukoliko je vrednost Gibsove adsorpcione energije ($-\Delta G$) 20kJ/mol ili niža, dolazi do fizičke adsorpcije, dok vrednosti od 40kJ/mol ili više govore o pojavi hemijske adsorpcije [Larbi i sar., 2006].

Tabela 7. Gibsove adsorpcione energije azola (BTAH, MBTAH i CBTAH) na bakru u 0,01 mol/dm³ H₂SO₄ rastvoru

Parametar	BTAH	MBTAH	CBTAH
$-\Delta G$ /(kJ/mol)	20,30	19,27	19,26
R^2	0,9998	0,9999	0,9997

Linearna zavisnost C_{inh}/Θ i C_{inh} na slici 10 ukazuje da se adsorpcija molekula BTAH, MBTAH i CBTAH odvija po Lengmirovom modelu. Ova izoterma ukazuje da adsorbovani molekuli zauzimaju samo jedno mesto na površini elektrode [Cano i sar., 2004]. U skladu sa literaturom [Arancibia i sar., 2006; Lalitha i sar., 2005], molekul BTAH se može naći u obliku katjona u kiselom rastvoru što ukazuje da se adsorpcija protonovanog inhibitora odvija usled elektrostatičkih interakcija sa površinom bakra, što je potvrđeno i na osnovu izračunate vrednosti Gibsove energije u tabeli 7. Najpre dolazi do specifične adsorpcije sulfatnih anjona koji na taj način obezbeđuju negativno naelektrisanje na površini metala. Nakon toga, protonovani molekuli inhibitora mogu se adsorbovati usled elektrostatičkih interakcija na negativno naelektrisanj površini bakra.

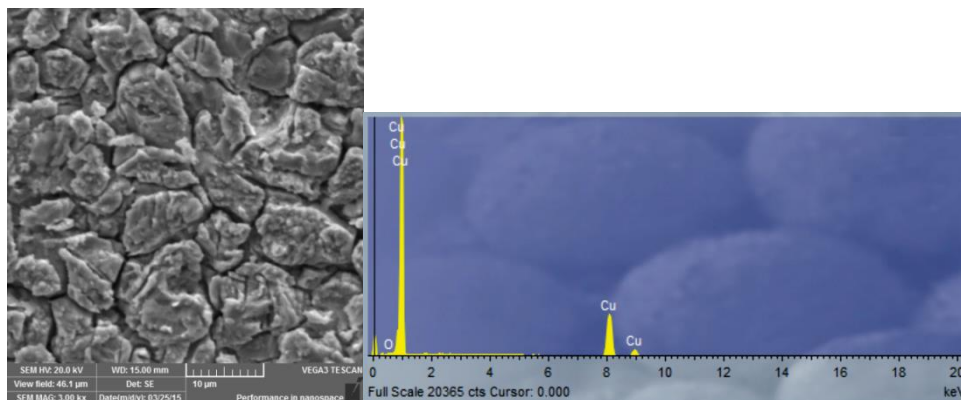


Slika 10. Lengmirova adsorpciona izoterma azola (BTAAH, MBTAAH i CBTAAH) na bakru u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ rastvoru

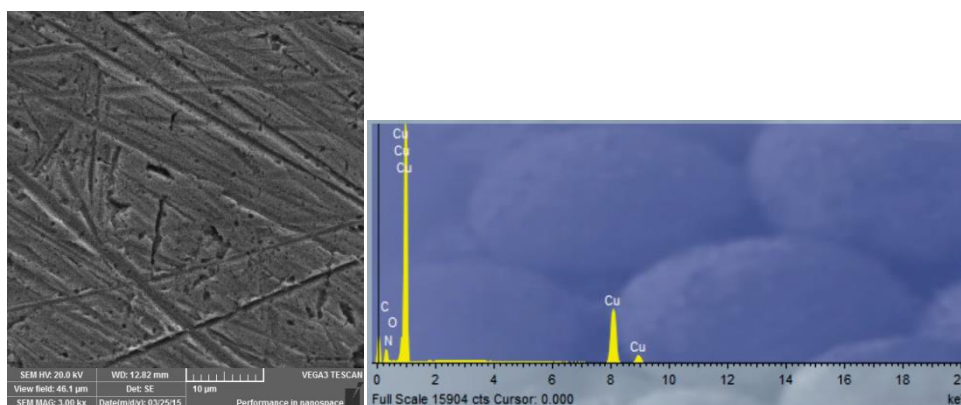
3.3.6 Karakterizacija površine bakarnih uzoraka

U cilju ispitivanja površine bakra u kiselom rastvoru sulfata bez i sa dodatkom inhibitora (BTAAH, MBTAAH i CBTAAH), primenjena je skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetska disperzivnim spektrometrom (SEM - EDS). Poredeći izgled površine bakra u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ bez inhibitora (slika 11) i u prisustvu BTAAH, MBTAAH i CBTAAH (slike 12-14) uočava se razlika. U prisustvu inhibitora dolazi do formiranja zaštitnog sloja na površini uzorka pa je i površina glatka. Slika 15 ilustruje da BTAAH ima sposobnost da inhibira koroziju bakra u agresivnom medijumu kao što je $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 - 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 \text{ Cl}^-$. Sa EDS spektrograma (slike 12-14) u prisustvu inhibitora uočavaju se pikovi koji ukazuju da su inhibitori prisutni na površini bakra. Pojava pika azota ukazuje da dolazi do adsorpcije inhibitora na površini bakra. U prisustvu Cl^- jona, EDS pik koji se odnosi na inhibitor (slika 15) je mnogo izraženiji u odnosu na EDS spektre bez prisustva Cl^- jona. Takođe, uočen je i pik za atom hlora. Generalno, u kiselim rastvorima za Cl^- jone je poznato da mogu i inhibirati i ubrzati koroziju metala [Asefi i sar., 2010]. Pretpostavlja se da u prisustvu više koncentracije

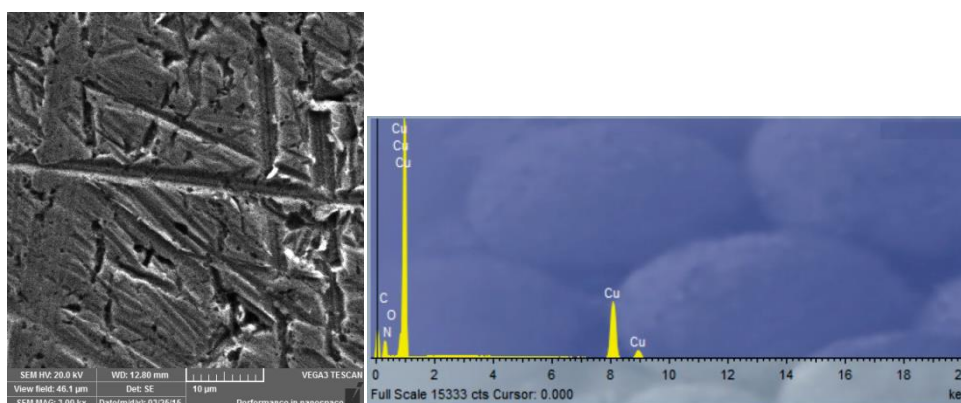
Cl^- jona u kiselom rastvoru i niže koncentracije inhibitora, formirani zaštitni sloj ne prekriva potpuno površinu bakra. Cl^- joni imaju sposobnost da probiju zaštitni sloj kroz pore što dovodi do dalje korozije bakra [Scendo, 2008]. Ovi rezultati su u skladu sa dobijenim rezultatima primenjujući metodu gubitka mase.



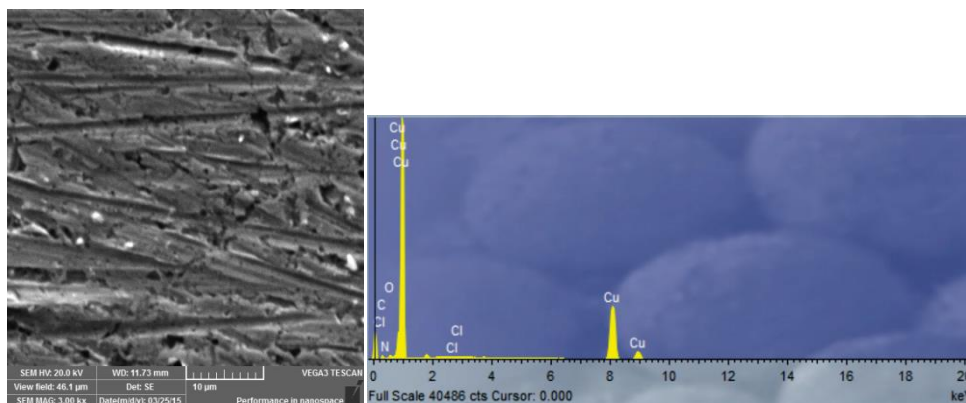
Slika 11. H Površina bakra sa EDS spektrom nakon tretiranja 7 dana u rastvoru $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$



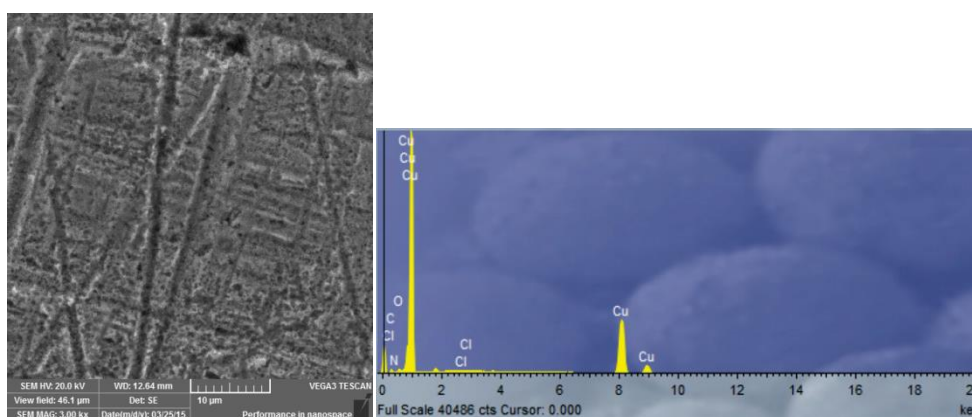
Slika 12. Površina bakra sa EDS spektrom nakon tretiranja 7 dana u rastvoru $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ u prisustvu $8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{ BTAH}$



Slika 13. Površina bakra sa EDS spektrom nakon tretiranja 7 dana u rastvoru $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ u prisustvu $8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{ MBTAH}$



Slika 14. Površina bakra sa EDS spektrom nakon tretiranja 7 dana u rastvoru $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ u prisustvu $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{ CBTAH}$



Slika 15. Površina bakra sa EDS spektrom nakon tretiranja 7 dana u rastvoru $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ u prisustvu $8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{ BTAH} - 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 \text{ Cl}^-$

3.4 Zaključak

1H-benzotriazol i njegovi derivati mogu se koristiti kao efikasni inhibitori korozije bakra u kiselom sulfatnom rastvoru bez i u prisustvu Cl^- jona. Utvrđeno je da efikasnost inhibicije BTAH, MBTAH i CBTAH zavisi od njihove koncentracije, ali i od koncentracije dodatih Cl^- jona. Isto tako, povećanje pH vrednosti radnog rastvora utiče pozitivno na povećanje inhibitorских sposobnosti jedinjenja azola. U prisustvu ispitivanih inhibitora potencijal otvorenog kola bakra se pomera ka pozitivnijim vrednostima u odnosu na osnovni rastvor. Dolazi i do promene anodnih i katodnih Tafelovih nagiba ukazujući da se BTAH i njegovi derivati mogu svrstati u grupu mešoviti inhibitora. Slično ponašanje inhibitora utvrđeno je i ispitivanjem inhibiranih rastvora sulfata u prisustvu Cl^- jona. Adsorpcija molekula inhibitora se odvija po Lengmirovom modelu. Na osnovu Gibsove energije adsorpcije utvrđeno je da se

ispitivani azoli adsorbuju fizički na površini bakra. Efikasnost inhibicije azola u 0,01 mol/dm³ H₂SO₄ rastvoru prati sledeći redosled: CBTAH > MBTAH > BTAH, dok je u prisustvu Cl⁻ jona redosled drugačiji: MBTAH > CBTAH > BTAH. Metoda gubitka mase takođe ukazuje da se brzina rastvaranja bakra smanjuje usled povećanja koncentracije inhibitora. SEM i EDS analize potvrđuju da BTAH i njegovi derivati formiraju zaštitni film na površini bakra.

3.5 Literatura

1. S. M. Abd El Halem, S. Abd El Wanees, A. Bahgat, Environmental factors affecting the corrosion behaviour of reinforcing steel. VI. Benzotriazole and its derivatives as corrosion inhibitors of steel. *Corrosion Science*, 87, (2014) 321–333.
2. A. M. Abdullah, F. M. Al-Kharafi, B. G. Ateya, Intergranular corrosion of copper in the presence of benzotriazole. *Scripta Materialia*, 54, (2006) 1673–1677.
3. F. M. Al Kharafi, A. M. Abdullah, I. M. Ghayad, B. G. Ateya, Effect of sulfide pollution on the stability of the protective film of benzotriazole on copper. *Applied Surface Science*, 253, (2007) 8986–8991.
4. M. A. Amin, K. F. Khaled, Copper corrosion inhibition in O₂-saturated H₂SO₄ solutions. *Corrosion Science*, 52, (2010) 1194–1204.
5. M. M. Antonijević, S. M. Milić, S. M. Šerbula, G. D. Bogdanović, The influence of chloride ions and benzotriazole on the corrosion behavior of Cu₃Zn brass in alkaline medium. *Electrochimica Acta*, 50, (2005) 3693–3701.
6. M. M. Antonijević, S. M. Milić, M. D. Dimitrijević, M. B. Petrović, M. B. Radovanović, A. T. Stamenković, The influence of pH and chlorides on electrochemical behavior of copper in the presence of benzotriazole. *International Journal of Electrochemical Science*, 4, (2009a) 962–979.
7. M. M. Antonijević, S. M. Milić, M. B. Radovanović, M. B. Petrović, A. T. Stamenković, Influence of pH and chlorides on electrochemical behavior of brass in presence of benzotriazole. *International Journal of Electrochemical Science*, 4, (2009b) 1719–1734.
8. A. Arancibia, J. Henriquez-Roman, M. A. Páez, L. Padilla-Campos, J. H. Zagal, J. Costamagna, G. Cárdenas-Jirón, Influence of 5-chloro and 5-methyl benzotriazole on the corrosion of copper in acid solution: An experimental and a theoretical approach. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 10, (2006) 894–904.
9. I. O. Arukalam, I. C. Madufor, O. Ogbobe, E. E. Oguzie, Acidic corrosion inhibition of copper by hydroxyethyl cellulose. *British Journal of Applied Science & Technology*, 4, (2014) 1445–1460.

10. D. Asefi, M. Arami, M. N. Mahmoodi, Electrochemical effect of cationic gemini surfactant and halide salts on corrosion inhibition of low carbon steel in acid medium. *Corrosion Science*, 52, (2010) 794–800.
11. M. Attarchi, M. S. Roshan, S. Norouzi, S. K. Sadrnezhaad, A. Jafari, Electrochemical potential noise analysis of Cu–BTA system using wavelet transformation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 633, (2009) 240–245.
12. Z. Avramović, M. Antonijević, Corrosion of cold-deformed brass in acid sulphate solution. *Corrosion Science*, 46, (2004) 2793–2802.
13. W. A. Badawy, K. M. Ismail, A. M. Fathi, The influence of the copper/nickel ratio on the electrochemical behavior of Cu–Ni alloys in acidic sulfate solutions. *Journal of Alloys and Compounds*, 484, (2009) 365–370.
14. Y. F. Bian, W. J. Zhai, B. Q. Zhu, 5-methyl-1H-benzotriazole as potential corrosion inhibitor for electrochemical–mechanical planarization of copper. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 23, (2013) 2431–2438.
15. E. Cano, J. L. Polo, A. La Iglesia, J. M. Bastidas, A study on the adsorption of benzotriazole on copper in hydrochloric acid using the inflection point of the isotherm. *Adsorption*, 10, (2004) 219–225.
16. P. G. Cao, J. L. Yao, J. W. Zheng, R. A. Gu, Z. Q. Tian, Comparative study of inhibition effects of benzotriazole for metals in neutral solutions as observed with surface-enhanced Raman spectroscopy. *Langmuir*, 18, (2002) 100–104.
17. M. R. Choudhury, R. D. Vidic, D. A. Dzombak, Inhibition of copper corrosion by tolyltriazole in cooling systems using treated municipal wastewater as makeup water. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 39, (2014) 7741–7749.
18. H. O. Curkovic, E. Stupnisek-Lisac, H. Takenouti, Electrochemical quartz crystal microbalance and electrochemical impedance spectroscopy study of copper corrosion inhibition by imidazoles. *Corrosion Science*, 51, (2009) 2342–2348.
19. A. Dermaj, N. Hajjaji, S. Joiret, K. Rahmouni, A. Srhiri, H. Takenouti, V. Vivier, Electrochemical and spectroscopic evidences of corrosion inhibition of bronze by a triazole derivative. *Electrochimica Acta*, 52, (2007) 4654–4662.
20. R. M. El-Sherif, K. M. Ismail, W. A. Badawy, Effect of Zn and Pb as alloying elements on the electrochemical behavior of brass in NaCl solutions. *Electrochimica Acta*, 49, (2004) 5139–5150.
21. M. A. Fazal, A. S. M. A. Haseeb, H. H. Masjuki, Corrosion mechanism of copper in palm biodiesel. *Corrosion Science*, 67, (2013) 50–59.
22. Y. Feng, K. S. Siow, W. K. Teo, A. K. Hsieh, The synergistic effects of propargyl alcohol and potassium iodide on the inhibition of mild steel in 0.5 M sulfuric acid solution. *Corrosion Science*, 41, (1999) 829–852.

23. M. Finšgar, I. Milošev, Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review. *Corrosion Science*, 52, (2010) 2737–2749.
24. A. Frignani, L. Tommesani, G. Brunoro, C. Monticelli, M. Fogagnolo, 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, (1999) 1205–1215.
25. D. Gelman, D. Starosvetsky, Y. Ein-Eli, Copper corrosion mitigation by binary inhibitor compositions of potassium sorbate and benzotriazole. *Corrosion Science*, 82, (2014) 271–279.
26. H. Gerengi, K. Darowicki, G. Bereket, P. Slepski, Evaluation of corrosion inhibition of brass-118 in artificial seawater by benzotriazole using dynamic EIS. *Corrosion Science*, 51, (2009) 2573–2579.
27. L. Guo, S. H. Zhu, S. T. Zhang, Q. He, W. H. Li, Theoretical studies of three triazole derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium. *Corrosion Science*, 87, (2014) 366–375.
28. K. M. Ismail, A. M. Fathi, W. A. Badawy, Electrochemical behavior of copper–nickel alloys in acidic chloride solutions. *Corrosion Science*, 48, (2006) 1912–1925.
29. G. Kear, B. D. Barker, F. C. Walsh, Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media – a critical review. *Corrosion Science*, 46, (2004) 109–135.
30. K. F. Khaled, N. Hackerman, Ortho-substituted anilines to inhibit copper corrosion in aerated 0.5 M hydrochloric acid. *Electrochimica Acta*, 49, (2004) 485–495.
31. K. F. Khaled, Guanidine derivative as a new corrosion inhibitor for copper in 3 % NaCl solution. *Materials Chemistry and Physics*, 112, (2008a) 104–111.
32. K. F. Khaled, Adsorption and inhibitive properties of a new synthesized guanidine derivative on corrosion of copper in 0.5 M H₂SO₄. *Applied Surface Science*, 255, (2008b) 1811–1818.
33. A. Kokalj, S. Peljhan, M. Finšgar, I. Milošev, What determines the inhibition effectiveness of ATA, BTAH and BTAOH corrosion inhibitors on copper? *Journal of the American Chemical Society*, 132, (2010) 16657–16668.
34. T. Kosec, I. Milošev, B. Pihlar, Benzotriazole as an inhibitor of brass corrosion in chloride solution. *Applied Surface Science*, 253, (2007) 8863–8873.
35. M. Lagrenée, B. Mernari, M. Bouanis, M. Traisnel, F. Bentiss, Study of the mechanism and inhibiting efficiency of 3,5-bis(4-methylthiophenyl)-4H-1,2,3-triazole on mild steel corrosion in acidic media. *Corrosion Science*, 44, (2002) 573–588.
36. A. Lalitha, S. Ramesh, S. Rajeswari, Surface protection of copper in acid medium by azoles and surfactants. *Electrochimica Acta*, 51, (2005) 47–55.

37. L. Larabi, O. Benali, S. M. Mekelleche, Y. Harek, 2-Mercapto-1-methylimidazole as corrosion inhibitor for copper in hydrochloric acid. *Applied Surface Science*, 253, (2006) 1371–1378.
38. S. Liu, J. M. Duan, R. Y. Jiang, Z. P. Feng, R. Xiao, Corrosion inhibition of copper in tetra-*N*-butylammonium bromide aqueous solution by benzotriazole. *Materials and Corrosion*, 62, (2011) 47–52.
39. H. Ma, S. Chen, L. Niu, S. Zhao, S. Li, D. Li, Inhibition of copper corrosion by several Schiff bases in aerated halide solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*, 32, (2002) 65–72.
40. S. M. Milić, M. M. Antonijević, Some aspects of copper corrosion in presence of benzotriazole and chloride ions. *Corrosion Science*, 51, (2009) 28–34.
41. I. Milošev, The effect of various halide ions on the passivity of Cu, Zn and Cu-*x*Zn alloys in borate buffer. *Corrosion Science*, 49, (2007) 637–653.
42. A. D. Modestov, G. D. Zhou, Y. P. Wu, T. Notoya, D. P. Schweinsberg, 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, (1994) 1931–1946.
43. G. Moretti, F. Guidi, Tryptophan as copper corrosion inhibitor in 0.5 M aerated sulfuric acid. *Corrosion Science*, 44, (2002) 1995–2011.
44. H. Otmačić, J. Telegdi, K. Papp, E. Stupnišek-Lisac, Protective properties of an inhibitor layer formed on copper in neutral chloride solution. *Journal of Applied Electrochemistry*, 34, (2004) 545–550.
45. M. B. Petrović, M. B. Radovanović, A. T. Simonović, S. M. Milić, M. M. Antonijević, The effect of cysteine on the behaviour of the copper in neutral and alkaline sulphate solutions. *International Journal of Electrochemical Science*, 7, (2012a) 9043–9057.
46. M. B. Petrović, A. T. Simonović, M. B. Radovanović, S. M. Milić, M. M. Antonijević, Influence of purine on copper behavior in neutral and alkaline sulfate solutions. *Chemical Papers*, 66, (2012b) 664–676.
47. G. Quartarone, M. Battilana, L. Bonaldo, T. Tortato, Investigation of the inhibition effect of indole-3-carboxylic acid on the copper corrosion in 0.5 M H₂SO₄. *Corrosion Science*, 50, (2008) 3467–3474.
48. G. Quartarone, L. Ronchin, A. Vavasori, C. Tortato, L. Bonaldo, Inhibitive action of gramine towards corrosion of mild steel in deaerated 1.0 M hydrochloric acid solutions. *Corrosion Science*, 64, (2012) 82–89.
49. M. B. Radovanović, M. B. Petrović, A. T. Simonović, S. M. Milić, M. M. Antonijević, 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.
50. M. Scendo, Inhibitive action of the purine and adenine for copper corrosion in sulphate solutions. *Corrosion Science*, 49, (2007) 2985–3000.
51. M. Scendo, The influence of adenine on corrosion of copper in chloride solutions. *Corrosion Science*, 50, (2008) 2070–2077.
52. E. M. Sherif, S. M. Park, Effects of 2-amino-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazole on copper corrosion as a corrosion inhibitor in aerated acidic pickling solutions. *Electrochimica Acta*, 51, (2006) 6556–6562.
53. A. T. Simonović, M. B. Petrović, M. B. Radovanović, S. M. Milić, M. M. Antonijević, Inhibition of copper corrosion in acidic sulphate media by eco-friendly amino acid compound. *Chemical Papers*, 68, (2014) 362–371.
54. E. Szöcs, G. Vastag, A. Shaban, E. Kálmán, Electrochemical behaviour of an inhibitor film formed on copper surface. *Corrosion Science*, 47, (2005) 893–908.
55. H. Tian, W. Li, B. Hou, Novel application of a hormone biosynthetic inhibitor for the corrosion resistance enhancement of copper in synthetic seawater. *Corrosion Science*, 53, (2011) 3435–3445.
56. D. Todorović, Z. Dražić-Janković, D. Marković, Determination of the degree of adsorption on copper and brass tins by changing the temperature on the surface before inhibition, by following the corrosion parameters. *Association of Metallurgical Engineers of Serbia*, 14, (2008) 285–293.
57. D. A. Todorović, D. D. Milenković, M. M. Milosavljević, D. A. Marković, Uticaj želatina na korozijsko ponašanje bakra u kiseljoj sredini. *Hemijska Industrija*, 66, (2012) 193–200. (in Serbian)
58. T. Tüken, B. Yazıcı, M. Erbil, The electrochemical synthesis and corrosion performance of polypyrrole on brass and copper. *Progress in Organic Coatings*, 51, (2004) 152–160.
59. R. F. V. Villamil, P. Corio, J. C. Rubim, S. M. L. Agostinho, Sodium dodecylsulfate–benzotriazole synergistic effect as an inhibitor of processes on copper | chloridric acid interfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 535, (2002) 75–83.
60. M. Metikos-Hukovic, R. Babic, I. Paic, Copper corrosion at various pH values with and without the inhibitor, *J. Appl. Electrochem.* 30 (2000) 617-624.
61. H. Otmacic Curkovic, E. Stupnisek-Lisac, H. Takenouti, The influence of pH value on the efficiency of imidazole based corrosion inhibitors of copper, *Corros. Sci.* 52 (2010) 398-405.

62. Z. Mountassir, A. Srhiri, Electrochemical behaviour of Cu–40Zn in 3% NaCl solution polluted by sulphides: Effect of aminotriazole, *Corros. Sci.* 49 (2007) 1350-1361.

4. Sinergistički efekat 5-metil-1*H*-benzotriazola i kalijum sorbata odnosno 5-metil-1*H*-benzotriazola i želatina u kiselom rastvoru sulfata

4.1 Uvod

Bakar i njegove legure imaju široku primenu u industriji, ali i u svakodnevnom životu za izradu žica, limova, delova uređaja za hlađenje. Zbog upotrebe kiselina u različitim industrijskim procesima dolazi do korozije bakra, što dovodi do smanjenja kvaliteta metala i njegovog oštećenja [Cubillos i sar., 2010]. Stoga, od izuzetnog je značaja zaštititi bakar od nepovoljnog uticaja sredine u kojoj se primenjuje [Wang i He, 2012].

Dugogodišnja istraživanja pokazala su da jedinjenja koja u svojoj strukturi sadrže atome N, S ili O su najefikasniji inhibitori korozije [Maayta i Al-Rawashdeh, 2004; Dermaj i sar., 2007; Petrović i sar., 2012a]. Osim navedenih, i jedinjenja sa velikom molekulskom masom mogu biti efikasni inhibitori [Ridhwan i sar., 2012].

Heterociklična jedinjenja kao inhibitori korozije imaju sposobnost da formiraju nerastvorni sloj na površini metala, sprečavajući tako dalje rastvaranje [Ozgir i sar., 2013]. Prvi korak delovanja inhibitora u kiselom rastvoru jeste adsorpcija na površini metala. Nakon toga, adsorbovani inhibitori blokiraju katodnu i/ili anodnu elektrohemijsku korozionu reakciju. Neorganska jedinjenja kao što su hromati, dihromati, nitriti, nitrati se takođe koriste kao inhibitori korozije u različitim sredinama i za različite metale [Antonijević i Radovanović, 2005].

Ranija istraživanja su pokazala da organska jedinjenja poput amina [Sherif i Park, 2006; Ehteshamzadeh i sar., 2006; Ma i sar., 2002], aminokiselina [Petrović i sar., 2012b; Matos i sar., 2004; Nazeer i sar., 2011; Radovanović i sar., 2013; Simonović i sar., 2014], benzotriazola i njegovih derivata, surfaktanata [Elewady i sar., 2008; Hegazy i Zaky, 2010; Abbasov i sar., 2013] i mnogih drugih imaju sposobnost inhibiranja korozije bakra i legura u različitim sredinama. Efikasnost heterocikličnih jedinjenja se zasniva na njihovoj sposobnosti da formiraju zaštitni sloj, koji sprečava rastvaranje bakra [Abelev i sar., 2007a].

Prisustvo karboksilne grupe u molekulu kalijum-sorbata čini ovo jedinjenje potencijalnim inhibitorom korozije. Nagar i sar., [2010] uočili su izuzetno dobru stabilnost sorbatnog filma u alkalnoj sredini u kojoj su se nalazili sulfatni i hloridni joni.

Štaviše, utvrđeno je da je formirani sorbatni film u alkalnoj sredini stabilniji u odnosu na BTAH zaštitni sloj.

Kalijum-sorbat pokazao se kao efikasan inhibitor korozije bakra u neutralnim i blago alkalnim vodenim rastvorima. Za površinu metala vezuje se preko karboksilne grupe koja ulazi u sastav molekula [Abelev i sar., 2007a; 2007b; Nagar i sar., 2010; Gelman i sar., 2014]. Proces rastvaranja bakra zaustavljen je formiranjem tankog filma na površini metala u čiji sastav ulaze Cu(I)-oksid, Cu(II)-hisaroksid i Cu(II)-sorbat [Gelman i sar., 2014].

Želatin je protein koji se dobija parcijalnom hidrolizom kolagena [Guillen i sar., 2011]. Amino kiseline ulaze u sastav želatina, pri čemu najveći udeo imaju glicin, prolin, hisaroksi-prolin, alanin i glutaminska kiselina. U skladu sa literaturom, Cu(II) jon može da formira sledeće komplekse sa glicinom: CuGl^+ (pH=1,5-3), CuGl_2 (pH=4-7,5) i CuGl_3^- (pH \geq 8,5). S obzirom da je u ovom istraživanju pH~2, očekuje se formiranje CuGl^+ vrsta, što je potvrđeno i u radu Kublanovsky i Litovchenko [2000]. Isto tako, utvrđeno je da je manja stabilnost molekula želatina u uslovima povećanog električnog potencijala, što utiče na smanjenje jačine veze između želatina i jona metala u kiselim rastvorima [Meudre i sar., 2014; Todorović, 2012].

Proteini, kao i želatin, imaju sposobnost da se adsorbuju na površini čvrste faze usled različitih interakcija kao što su Van der Valsove interakcije i elektrostatičke interakcije [Nakanishi i sar., 2001]. Njihovom adsorpcijom smanjuje se broj aktivnih mesta na površini bakra, a samim tim je smanjena i brzina korozije. Struktura molekula želatina omogućava mu da se adsorbuje na površini metala [Meudre i sar., 2014].

U ovom poglavlju ispitivan je sinergistički efekat između kalijum-sorbata i BTAH/MBTAH kao i želatina i BTAH/MBTAH na proces korozije bakra u kiselom rastvoru sulfata.

4.2 Eksperimentalni rad

4.2.1 Elektrohemijska merenja

Prilikom elektrohemijskih merenja korišćen je elektrodni sistem u kome je bakarna elektroda, površine $0,49 \text{ cm}^2$, radna elektroda, dok je zasićena kalomelova elektroda (ZKE) korišćena kao referentna. Platinska zica je služila kao pomoćna elektroda. Pre svakog merenja vršeno je poliranje radne elektrode glinicom ($0,3 \text{ }\mu\text{m}$

Al₂O₃ Buehler, SAD), nakon čega je isprana destilovanom vodom i osušena. Korišćeni reagensi u ispitivanju su sumporna kiselina, natrijum-hisaroksid (H₂SO₄, NaOH, Zorka Pharma, Srbija), 1*H*-benzotriazol (BTAH, Ekogal, Srbija), 5-metil-1*H*-benzotriazol (MBTAH, Sigma-Aldrich, Japan), kalijum-sorbat (Sigma-Aldrich, Nemačka) i želatin (Merck, Nemačka). BTAH i MBTAH su ispitivani pri koncentraciji 8,4·10⁻³ mol/dm³, dok je opseg koncentracija za kalijum-sorbat i želatin bio od 0,25% do 2%. pH vrednost 0,01 mol/dm³ bila je 2, dok je za dostizanje pH vrednosti 3 i 4 korišćen rastvor natrijum-hisaroksida.

Elektrohemijske metode koje su korišćene u istraživanju su merenje potencijala otvorenog kola (POK), linearna potenciodinamička i ciklična voltometrijska merenja (potnciostat IVIUM Xre, IVIUM Technologies sa prikladnim softverom). POK meren je u toku 10 minuta pre svakog potenciodinamičkog polarizacionog merenja. U toku 10 minuta nije dolazilo do značajne promene vrednosti POK. Linearni voltamogrami snimani su u opsegu POK±0,15V (ZKE). Brzina promene potencijala bila je 1 mV/s. Ciklični voltamogrami su zabeleženi u širem opsegu potencijala od -1,0 V do 1,0 V (ZKE) pri brzini promene potencijala od 10 mV/s.

4.2.2 Metoda gubitka mase

Bakarne pločice dimenzija 20 mm x 20 mm x 0,5 mm korišćene su za ispitivanje brzine korozije i efikasnosti inhibicije azola gravimetrijskom metodom. Pre tretiranja u odgovarajućem rastvoru, svaki uzorak je poliran papirom za glačanje, ispran destilovanom vodom i etanolom, i nakon toga je izmeren. Tretman bakarnih pločica je vršen u trajanju od 7 dana (22°C), u rastvoru 0,01 mol/dm³ H₂SO₄ u prisustvu odgovarajućih inhibitora. Nakon 7 dana, uzorci su uklonjeni iz rastvora, isprani destilovanom vodom, osušeni i ponovo izmereni.

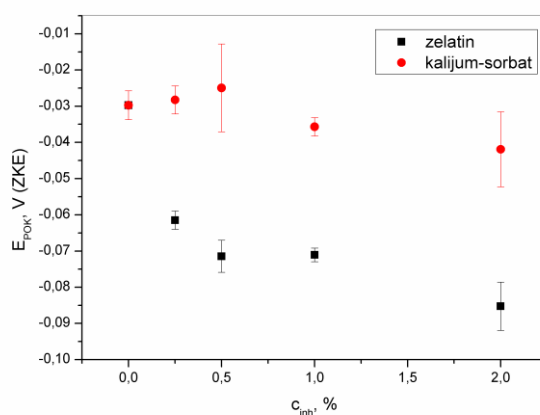
4.2.3 Površinska analiza uzoraka

Karakterizacija površine bakarnih uzoraka nakon tretiranja u 0,01 mol/dm³ H₂SO₄ bez i u prisustvu ispitivanih organskih inhibitora, vršena je skenirajućom elektronskom mikroskopijom sa energetske disperzivnim spektrometrom (SEM - EDS). Tretman bakarnih uzoraka je trajao 7 dana. SEM/EDS eksperimenti izvedeni su primenom skenirajućeg mikroskopa Tescan VEGA 3 LM sa sistemom Oxford EDS X-act Inca 350.

4.3 Rezultati i diskusija

4.3.1 Potencijal otvorenog kola

Potencijal otvorenog kola (POK) bakra zabeležen je u kiselom rastvoru sulfata ($0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$) bez i u prisustvu kalijum-sorbata i želatina. Na slici 1 pokazano je da u prisustvu kalijum-sorbata i želatina, u ispitivanom opsegu koncentracija (0,25 - 2%), POK postaje negativniji u odnosu na vrednost POK osnovnog rastvora. Negativnija vrednost POK ukazuje da dolazi do adsorpcije molekula inhibitora na površini bakra [Saifi, 2010].



Slika 1. Potencijal otvorenog kola bakra u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ bez i u prisustvu različitih koncentracija želatina i kalijum-sorbata

4.3.2 Potenciodinamička polarizacija

U skladu sa literaturom, anodno rastvaranje bakra u kiselom rastvoru može biti prikazano sledećim reakcijama [Moretti i Guidi, 2002; Scendo, 2007c; Hamed, 2010]:



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

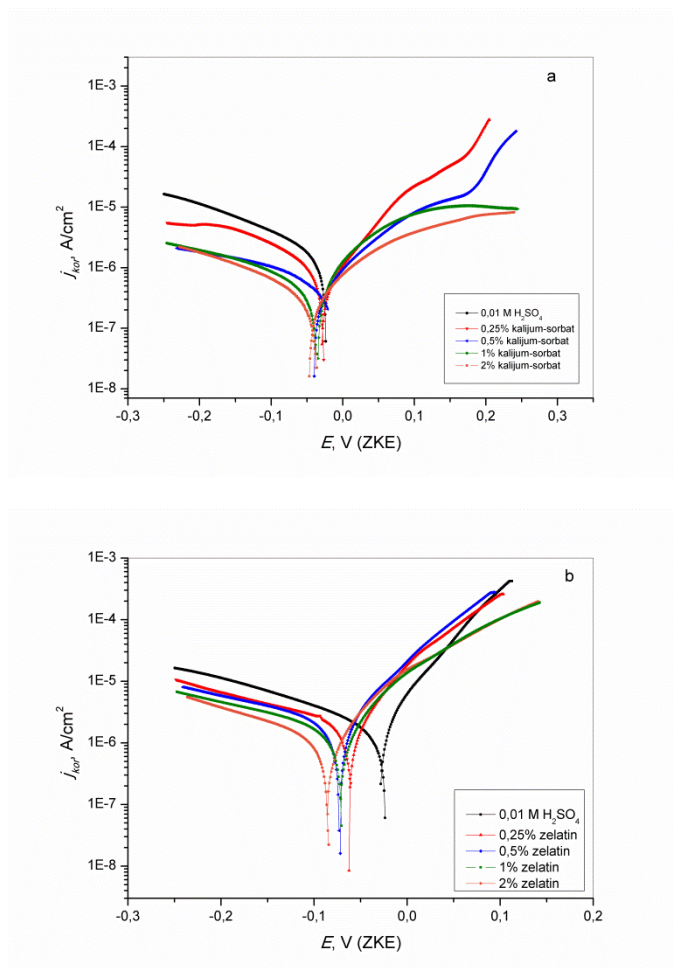


Uticaj kalijum-sorbata i želatina na elektrohemijsko ponašanje bakra u kiselom rastvoru ispitivan je primenom potenciodinamičkih polarizacionih merenja. Slika 2 (a, b) ukazuje da se potencijal korozije (E_{kor}) pomera ka negativnijim vrednostima u prisustvu ispitivanih jedinjenja. Vrednost E_{kor} zavisi od koncentracije inhibitora.

Takođe, može se uočiti da kalijum-sorbat ima uticaja i na anodnu i na katodnu reakciju. Naime, usled povećanja koncentracije inhibitora, anodna i katodna vrednost gustine struje se smanjuju. Ovakav rezultat je posledica adsorpcije molekula inhibitora na površini bakra pri čemu se obrazuje zaštitni film [Yadav, 2015].

Merenjem potencijala korozije u kiselom rastvoru sulfata u prisustvu želatina, uočeno je da je vrednost E_{kor} negativnija u odnosu na E_{kor} u prisustvu kalijum-sorbata. Zapaženo je da želatin ima izraženiji uticaj na katodnu reakciju u odnosu na kalijum-sorbat [Amin, 2010]. Međutim, vrednost korozione gustine struje je veća u prisustvu želatina što jasno ukazuje da kalijum-sorbat poseduje bolja anti-koroziona svojstva. Adsorpciona sposobnost kalijum-sorbata na površini bakra pripisana je prisustvu karboksilne grupe i dve dvostruke veze u molekulu ovog jedinjenja, što doprinosi formiranju kompaktnog zaštitnog sloja. Tako formirani film pruža veću zaštitu bakarnoj elektrodi u ispitivanom rastvoru.

Promena vrednosti E_{kor} u prisustvu inhibitora se obično koristi kao pokazatelj na koju reakciju, katodnu ili anodnu, inhibitor ima veći uticaj [Li i sar., 2008]. Na osnovu podataka u literaturi, ako je vrednost E_{kor} pomerena manje od 85 mV u odnosu na potencijal korozije osnovnog rastvora, inhibitor je mešovito tipa [Oguzie i sar., 2007]. U prisustvu kalijum-sorbata u 0,01 mol/dm³ H₂SO₄, maksimalno pomeranje E_{kor} je 40 mV, dok u prisustvu želatina maksimalno pomeranje E_{kor} je 68 mV. Dobijeni rezultati ukazuju da su ispitivana jedinjenja inhibitori mešovito tipa, što je potvrđeno i na osnovu merenja POK. Kinetički parametri poput potencijala korozije (E_{kor}), korozione gustine struje (j_{kor}), zatim katodni (b_c) i anodni (b_a) Tafelovi nagibi i efikasnost inhibicije (EI) izračunati su na osnovu polarizacionih krivih. Kao što se može videti na osnovu prikazanih podataka u tabeli 1, kalijum-sorbat i želatin imaju uticaja na vrednosti katodnih Tafelovih nagiba. Dobijeni rezultati ukazuju da ispitivani inhibitori utiču na mehanizam reakcije redukcije protona [de Souza, 2014]. Sa druge strane, mehanizam anodnog rastvaranja bakra se nije promenio u prisustvu organskih jedinjenja.



Slika 2. Polarizacione krive bakra u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ bez i sa dodatkom različitih koncentracija: (a) kalijum-sorbata i (b) želatina

Dobijena vrednost anodnog Tafelovog nagiba u osnovnom rastvoru ukazuje da je rastvaranje bakra kontrolisano difuzijom Cu(II) jona ka masi rastvora [Amin, 2010]. U prisustvu kalijum-sorbata i želatina, dobijene vrednosti anodnih Tafelovih nagiba potvrđuju da se proces rastvaranja bakra odvija uz razmenu jednog elektrona do Cu^+ [Khaled, 2004; Sherif, 2012].

Tabela 1. Elektrohemijski parametri oksidacije bakra u 0,01 mol/dm³ H₂SO₄ rastvoru bez i sa dodatkom različitih koncentracija kalijum-sorbata i želatina

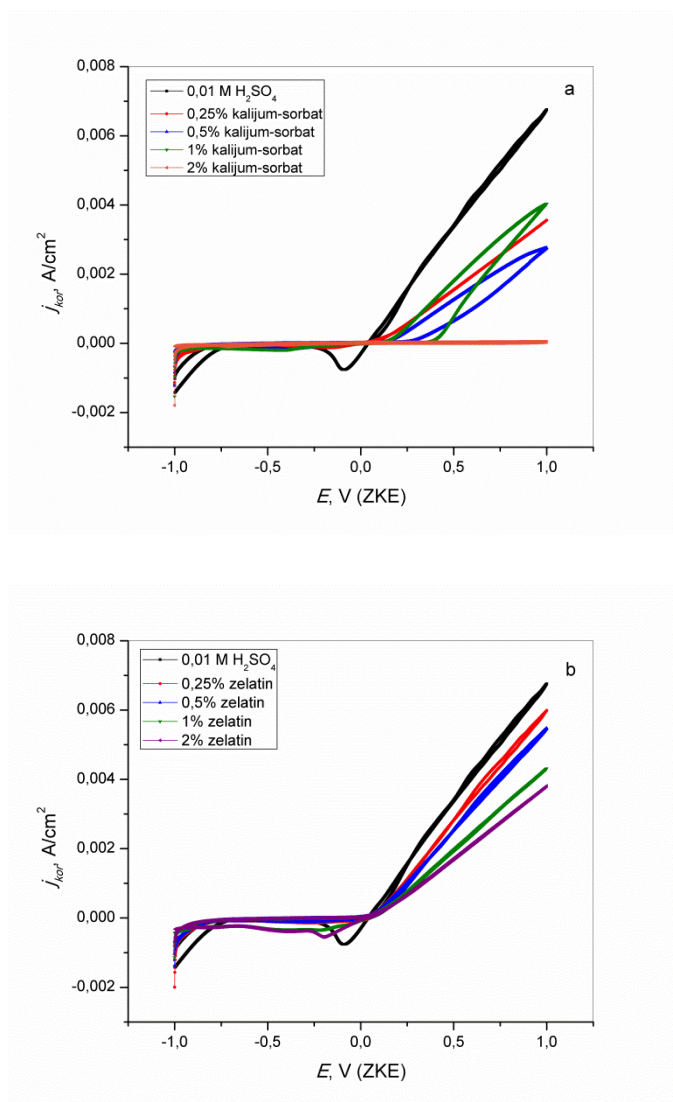
C _{inh}	E _{kor} , V (ZKE)	j _{kor} , μA/cm ²	ba, V	-bc, V	EI%
0,01 mol/dm ³ H ₂ SO ₄	-0,03	1,84	0,045	0,136	/
0,25% kalijum-sorbat	-0,027	0,658	0,087	0,105	64,2
0,5% kalijum-sorbat	-0,028	0,409	0,077	0,134	77,8
1% kalijum-sorbat	-0,036	0,290	0,052	0,124	84,2
2% kalijum-sorbat	-0,042	0,241	0,081	0,121	86,8
0,25% želatin	-0,061	1,02	0,044	0,074	44,6
0,5% želatin	-0,072	0,947	0,041	0,075	48,5
1% želatin	-0,073	0,907	0,053	0,106	50,7
2% želatin	-0,085	0,879	0,059	0,137	52,2

4.3.3 Ciklična voltametrija

Ciklični voltamogrami bakarne elektrode u 0,01 mol/dm³ H₂SO₄ bez i u prisustvu kalijum-sorbata i želatina prikazani su na slici 3 (a i b). Merenje je vršeno u opsegu potencijala od -1,0 V do 1,0 V (ZKE), pri brzini promene potencijala 10 mV/s. Sa slike 3 (a i b) može se uočiti da dolazi do oksidacije bakra do Cu⁺ jona u prirodno aerisanom kiselom rastvoru sulfata [Badawy, 2009]. Prilikom snimanja u katodnom smeru, uočeni katodni pik predstavlja redukciju jona bakra. Ciklične krive potvrđuju da kalijum-sorbat i želatin mogu zaštititi bakar od korozije u sulfatnoj sredini.

Slika 3a ilustruje da usled dodavanja kalijum-sorbata sulfatnom rastvoru, vrednost anodne korozione struje se značajno smanjuje, u ispitivanom opsegu potencijala, u odnosu na vrednost korozione struje osnovnog rastvora. Takođe, redukcioni pik pri povratnom snimanju nije uočen što ukazuje da su se molekuli inhibitora snažno adsorbovali na površini bakra [Szocs i sar., 2005]. U prisustvu najveće ispitivane koncentracije kalijum-sorbata u kiselom sulfatnom rastvoru, anodni pik nije uočen u ispitivanom opsegu potencijala, dok u prisustvu najveće koncentracije želatina, anodna koroziona struja raste sa porastom vrednosti potencijala. Pretpostavlja se da u

prisustvu kalijum-sorbata dolazi do formiranja pasivacionog sloja na površini bakra, i samim tim nastali sloj obezbeđuje adekvatniju zaštitu bakru. Ovako dobijeni rezultati ukazuju da kalijum-sorbat ima veću inhibicionu sposobnost u odnosu na želatin.



Slika 3. Ciklični voltamogrami bakra u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ bez i sa dodatkom različitih koncentracija: (a) kalijum-sorbata i (b) želatina

4.3.4 Sinergistički efekat

Primena više hemijskih jedinjenja kao inhibitora korozije u odgovarajućim koncentracijama, omogućava bolju zaštitu metala. Ova pojava naziva se sinergistički efekat i važan je segment u procesu inhibiranja korozije [Adebayo i Aremu, 2012; Fan i sar., 2012]. Do pojave sinergizma dolazi usled jonskih interakcija između organskih katjona i anjona halogenida [Khamis i sar., 2013]. To je jedan od načina da se smanji

koncentracija organskih jedinjenja kao potencijalnih inhibitora [Qian i sar., 2013]. U ranijim istraživanjima, Villamil i sar., [2002] su utvrdili da postoji sinergistički efekat između BTAH i natrijum-dodecil-sulfata kao inhibitora korozije bakra u rastvoru sumporne kiseline.

U cilju osaređivanja pojave sinergizma između BTAH i kalijum-sorbata, odnosno želatina kao i MBTAH i kalijum-sorbata/želatina izračunat je sinergistički parametar (S) po jednačini (5) [Abdallah i sar., 2012]:

$$S = \frac{1 - ((\theta_1 + \theta_2) - (\theta_1 \cdot \theta_2))}{1 - \theta_{1+2}} \quad (5)$$

θ_1 - stepen pokrivenosti površine bakra u prisustvu BTAH, odnosno MBTAH

θ_2 - stepen pokrivenosti površine bakra u prisustvu kalijum-sorbata, odnosno želatina

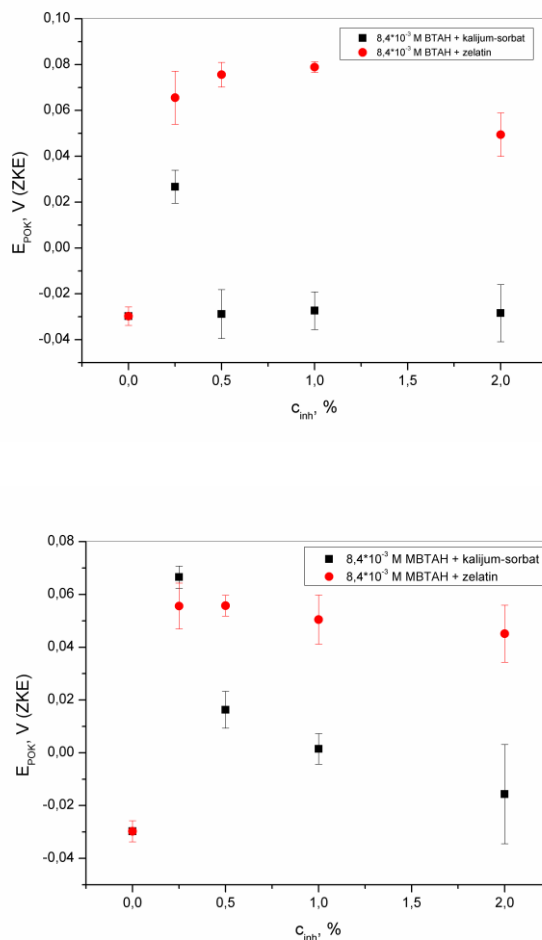
θ_{1+2} - stepen pokrivenosti površine bakra u prisustvu dvokomponentnog inhibitora

Kada S ima vrednost 1, tada nema interakcija između molekula inhibitora. Ako je $S > 1$, javlja se sinergizam usled kooperativne adsorpcije, dok u slučaju $S < 1$, dolazi do antagonističkog efekta kao rezultata kompetitivne adsorpcije [Khamis i sar., 2013; Hosseini i sar., 2003; Farag i Hegazy, 2013].

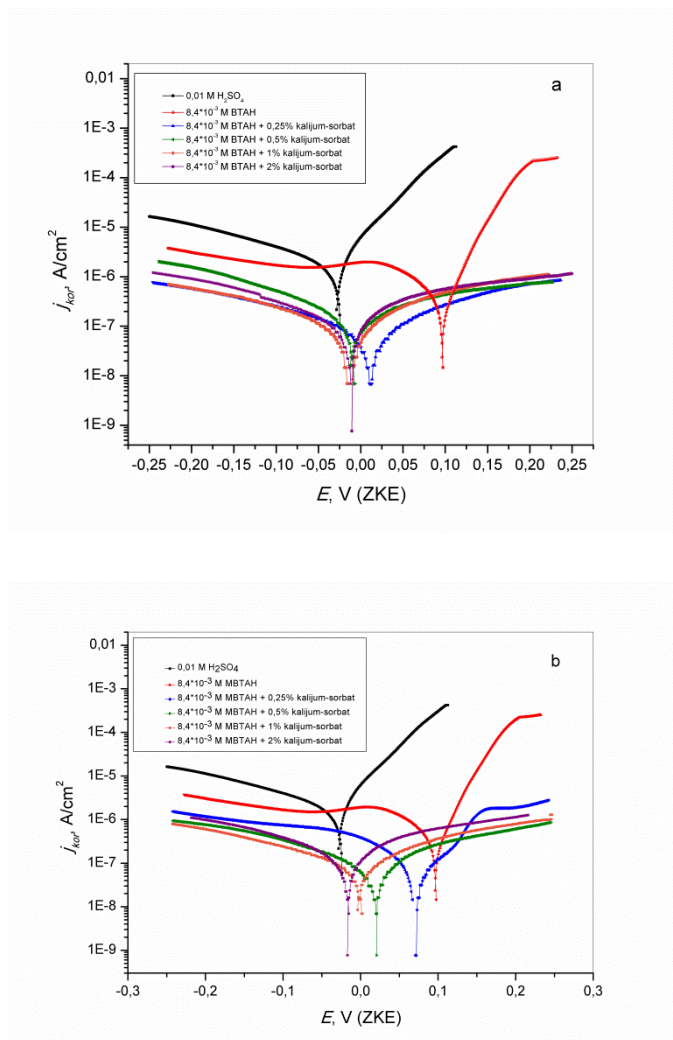
Eksperimenti su izvedeni u prisustvu različitih koncentracija kalijum-sorbata uz dodavanje $8,4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ BTAH i $8,4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ MBTAH, redom. U prisustvu azola i kalijum-sorbata, vrednosti POK se pomeraju u negativnom pravcu sa porastom koncentracije kalijum-sorbata (slika 4). Međutim, povećanjem koncentracije želatina u kombinaciji sa BTAH/MBTAH, vrednost POK se pomera ka pozitivnijim vrednostima (slika 4).

Na osnovu polarizacionih krivih (slika 5a, b) očigledno je da povećanje koncentracije kalijum-sorbata, u prisustvu azola, dovodi do pomeranja E_{kor} ka negativnim vrednostima. Takođe, kombinacija ovih jedinjenja ima izražen uticaj i na anodnu i na katodnu krivu. Koroziorna gustina struje se smanjuje sa povećanjem koncentracije kalijum-sorbata što ukazuje na formiranje zaštitnog sloja na površini elektrode. U prisustvu BTAH/MBTAH - kalijum-sorbat vrednosti anodne i katodne struje su niže u odnosu na vrednosti struje u BTAH/MBTAH-inhibiranim rastvorima. Ovako dobijeni rezultati ukazuju da prisustvo azola i kalijum-sorbata redukuje

korozioni proces bakra značajno. Kao što se može videti iz tabela 3 i 5, vrednosti E_{kor} u prisustvu BTAH/MBTAH - kalijum-sorbata su pozitivnije u odnosu na osnovni rastvor. Prema tome, ispitivana kombinacija jedinjenja se ponaša kao mešoviti tip inhibitora sa izraženijim uticajem na anodnu reakciju.



Slika 4. Potencijal otvorenog kola bakra u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ bez i sa dodatkom dvokomponentnog inhibitora, BTAH - kalijum-sorbat, odnosno BTAH - želatin kao i MBTAH - kalijum-sorbat i MBTAH - želatin



Slika 5. Polarizacione krive bakra u 0,01 mol/dm³ H₂SO₄ bez i sa dodatkom dvokomponentnog inhibitora: (a) BTAH - kalijum-sorbat i (b) MBTAH - kalijum-sorbat

Evidentno je na osnovu podataka iz tabele 1 da želatin ima manji stepen inhibicije kada se koristi samostalno. Kada je u pitanju sistem želatina i azola, stepen zaštite bakra se povećava. Dobijeni rezultati prikazani na slici 6 i u tabelama 2 i 4, ukazuju da se ova kombinacija ponaša kao mešoviti tip inhibitora, i utiče i na anodnu i na katodnu reakciju. Takvo ponašanje se može objasniti pojavom sinergizma između ispitivanih jedinjenja [Zhang i sar., 2015]. Analizom slike 7 može se uočiti da se vrednosti E_{kor} menjaju usled povećanja koncentracije želatina. U skladu sa rezultatima u tabelama 2 i 4, u prisustvu želatina i azola, vrednost E_{kor} je pozitivnija u odnosu na osnovni rastvor. Takođe, promena vrednosti Tafelovih nagiba potvrđuje da su obe reakcije inhibirane usled adsorpcije inhibitora na površini metala [Ma i sar., 2015].

Poređenjem vrednosti korozione gustine struje može se uočiti da je sistem kalijum-sorbat – BTAH/MBTAH efikasniji inhibitor korozije bakra u odnosu na sistem želatin – BTAH/MBTAH. Dobijeni rezultati prikazani u tabelama 6 i 7 ukazuju na postojanje sinergizma u prisustvu BTAH – kalijum-sorbat kao i MBTAH – kalijum-sorbat. Slični rezultati su dobijeni za sistem BTAH – želatin, odnosno MBTAH – želatin. Sinergizam je izraženiji u prisustvu kalijum sorbata, što se može objasniti na osnovu veće tendencije (afiniteta) kalijum-sorbata da se adsorbuje na površini bakra [Zhao i sar., 2015].

Tabela 2. Elektrohemijski parametri oksidacije bakra u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ rastvoru bez i u prisustvu dvokomponentnog inhibitora BTAH-želatin

Inhibitor		E_{kor} , V (ZKE)	j_{kor} , $\mu\text{A/cm}^2$	b_a , V	$-b_c$, V	EI, %
BTAH	želatin					
0	0	-0,030	1,84	0,045	0,136	/
$8,4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3	0	0,098	0,268	0,042	0,045	85,6
$8,4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3	0,25 %	0,065	0,150	0,029	0,034	91,8
$8,4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3	0,5 %	0,076	0,130	0,023	0,030	92,9
$8,4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3	1%	0,077	0,109	0,039	0,039	94,1
$8,4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3	2%	0,044	0,0558	0,038	0,068	96,9

Tabela 3. Elektrohemijski parametri oksidacije bakra u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ rastvoru bez i u prisustvu dvokomponentnog inhibitora BTAH - kalijum-sorbat

Inhibitor		$E_{kor}, \text{ V}$ (ZKE)	$j_{kor}, \mu\text{A/cm}^2$	$b_a, \text{ V}$	$-b_c, \text{ V}$	EI%
BTAH	Kalijum-sorbat					
0	0	-0,030	1,84	0,045	0,136	/
$8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$	0	0,098	0,268	0,042	0,045	85,6
$8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$	0,25%	0,012	0,0455	0,067	0,105	97,5
$8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$	0,5%	-0,011	0,035	0,036	0,025	98,1
$8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$	1%	-0,012	0,0218	0,021	0,029	98,8
$8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$	2%	-0,013	0,020	0,034	0,044	98,9

Tabela 4. Elektrohemijski parametri oksidacije bakra u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ rastvoru bez i u prisustvu dvokomponentnog inhibitora MBTAH-želatin

Inhibitor		$E_{\text{kor}}, \text{ V}$ (ZKE)	$j_{\text{kor}}, \mu\text{A/cm}^2$	$b_a, \text{ V}$	$-b_c, \text{ V}$	EI, %
MBTAH	želatin					
0	0	-0,030	1,84	0,045	0,136	/
$8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$	0	0,096	0,232	0,026	0,055	87,4
$8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$	0,25%	0,059	0,140	0,029	0,043	92,4
$8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$	0,5%	0,055	0,117	0,023	0,031	93,6
$8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$	1%	0,050	0,0833	0,038	0,057	95,5
$8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$	2%	0,024	0,0803	0,036	0,067	95,6

Tabela 5. Elektrohemijski parametri oksidacije bakra u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ rastvoru bez i u prisustvu dvokomponentnog inhibitora MBTAH-kalijum-sorbat

Inhibitor, g/dm^3		$E_{\text{kor}}, \text{ V}$ (ZKE)	$j_{\text{kor}}, \mu\text{A/cm}^2$	$b_a, \text{ V}$	$-b_c, \text{ V}$	EI%
MBTAH	Kalijum-sorbat					
0	0	-0,030	1,84	0,045	0,136	/
$8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$	0	0,096	0,232	0,026	0,055	87,4
$8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$	0,25%	0,071	0,0258	0,038	0,039	98,6
$8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$	0,5%	0,021	0,020	0,042	0,050	98,9
$8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$	1%	-0,0032	0,0253	0,029	0,032	98,6
$8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$	2%	-0,016	0,0215	0,034	0,051	98,8

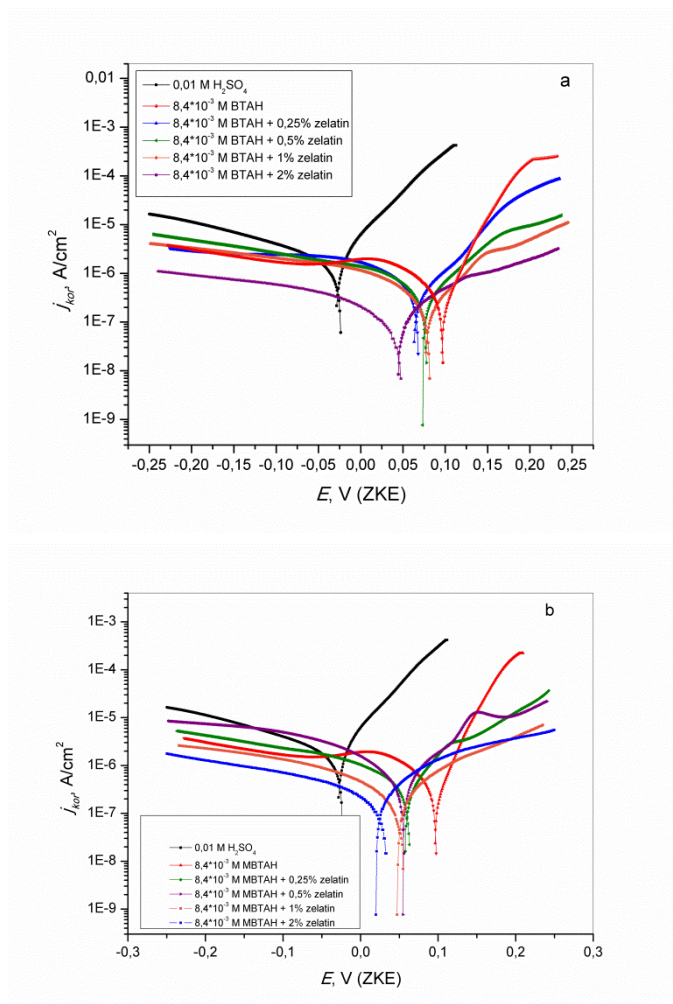
Kao što je prikazano u tabelama 6 i 7, vrednosti sinergističkog parametra su veće od 1, i potvrđuju postojanje sinergizma između azola i kalijum-sorbata, kao i azola i želatina. Veće vrednosti parametra S za BTAH/MBTAH – kalijum-sorbat ukazuju da je sinergizam između njih jači u odnosu na sistem azola i želatina.

Tabela 6. Sinergistički parametar postignut između BTAH i kalijum-sorbata, odnosno MBTAH i kalijum-sorbata na osnovu metoda gubitka mase i potenciodinamičke polarizacije

C_{inh}		Sinrgistički parametar (S)	
		Metoda gubitka mase	Potenciodinamička polarizacija
$8,4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³ BTAH	0,25% kalijum-sorbat	1,07	2,04
	0,5% kalijum-sorbat	1,34	1,63
	1% kalijum-sorbat	1,32	1,83
	2% kalijum-sorbat	2,25	1,73
$8,4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³ MBTAH	0,25% kalijum-sorbat	1,0	3,20
	0,5% kalijum-sorbat	1,18	2,45
	1% kalijum-sorbat	1,0	1,36
	2% kalijum-sorbat	1,23	1,33

Tabela 7. Sinergistički parametar postignut između BTAH i želatina, odnosno MBTAH i želatina na osnovu metoda gubitka mase i potenciodinamičke polarizacije

C_{inh}		Sinergistički parametar (S)	
		Metoda gubitka mase	Potenciodinamička polarizacija
$8,4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³ BTAH	0,25% želatin	0,83	0,98
	0,5% želatin	1,0	1,04
	1% želatin	1,22	1,20
	2% želatin	1,75	2,23
$8,4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³ MBTAH	0,25% želatin	0,51	0,91
	0,5% želatin	0,72	1,02
	1% želatin	1,04	1,38
	2% želatin	1,44	1,36

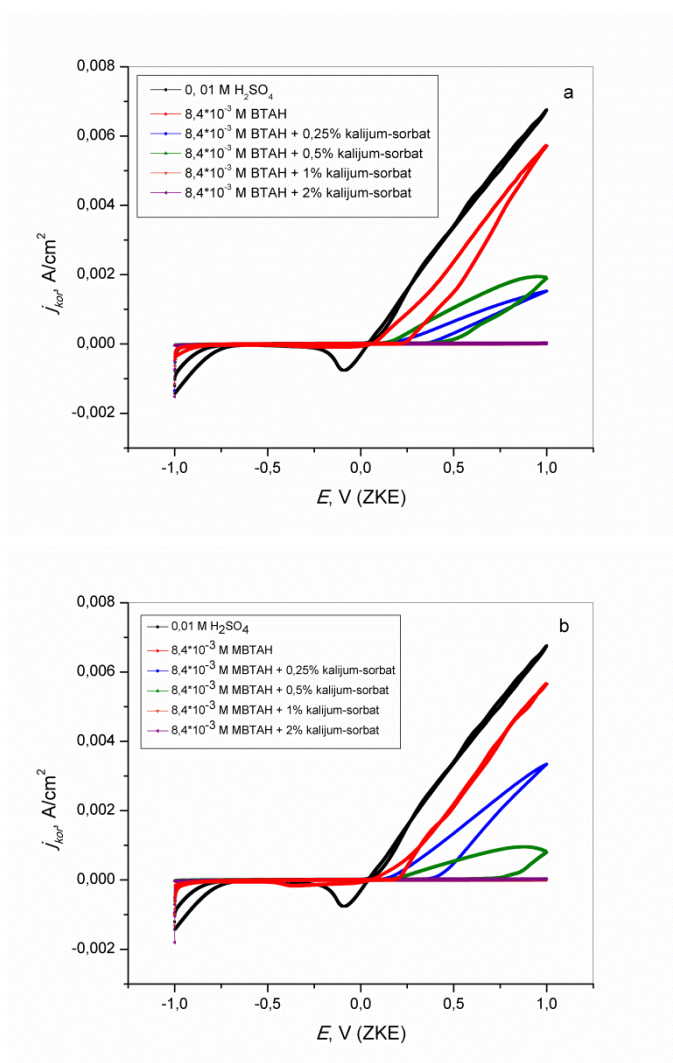


Slika 6. Polarizacione krive bakra u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ bez i sa dodatkom dvokomponentnog inhibitora: (a) BTAH-želatin i (b) MBTAH-želatin

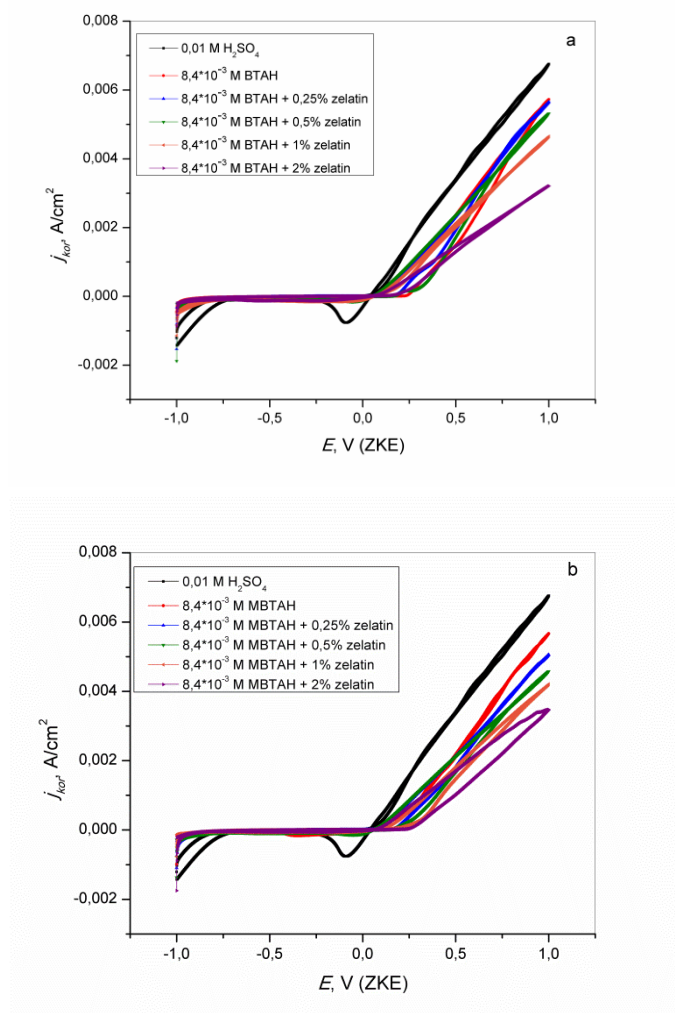
4.3.4.1 Ciklična voltimetrija-sinergizam

Metoda ciklične voltetrije je primenjena za sistem BTAH – kalijum-sorbat, odnosno MBTAH – kalijum-sorbat kao i za sistem azola i želatina kako bi se ispitaio njihov uticaj na elektrohemijско ponašanje bakra u širem opsegu potencijala. Brzina promene potencijala bila je 10 mV/s . Sa CV dijagrama (slika 7a, b) očigledno je da je postignut veći stepen zaštite bakra u prisustvu kalijum-sorbata i azola. Takođe, može se videti da pri većoj koncentraciji kalijum-sorbata u prisustvu BTAH, elektroda je pasivirana u celom ispitivanom opsegu potencijala. Slični rezultati dobijeni su za sistem MBTAH – kalijum-sorbat. CV krive (slika 8a, b) ukazuju da povećanjem koncentracije želatina do 20 g/dm^3 , u prisustvu azola, koroziona gustina struje se smanjuje i površina bakra je zaštićena do $\sim 0,25 \text{ V (ZKE)}$. Dalje, usled povećanja vrednosti anodnog

potencijala, dolazi i do povećanja gustine struje. Pretpostavlja se da dolazi do destrukcije zaštitnog sloja, tako da je rastvaranje bakra nastavljeno.



Slika 7. Ciklični voltamogram bakra u 0,01 mol/dm³ H₂SO₄ bez i sa dodatkom dvokomponentnog inhibitora: (a) BTAH-kalijum-sorbat i (b) MBTAH-kalijum-sorbat

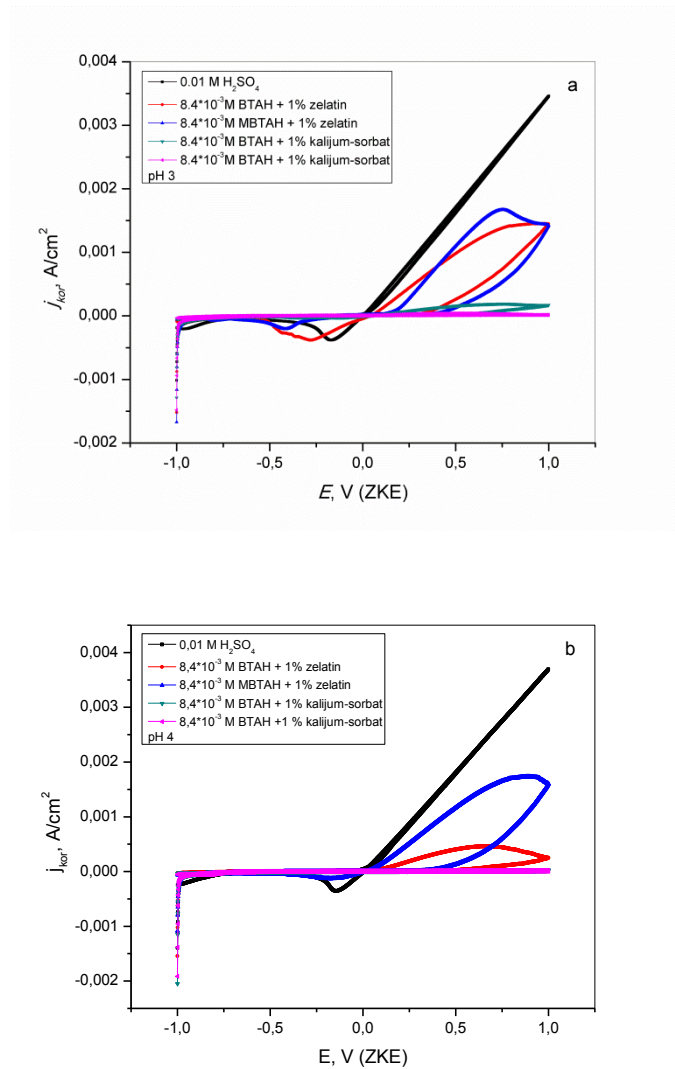


Slika 8. Ciklični voltamogram bakra u 0,01 mol/dm³ H₂SO₄ bez i sa dodatkom dvokomponentnog inhibitora: (a) BTAH-želatin i (b) MBTAH-želatin

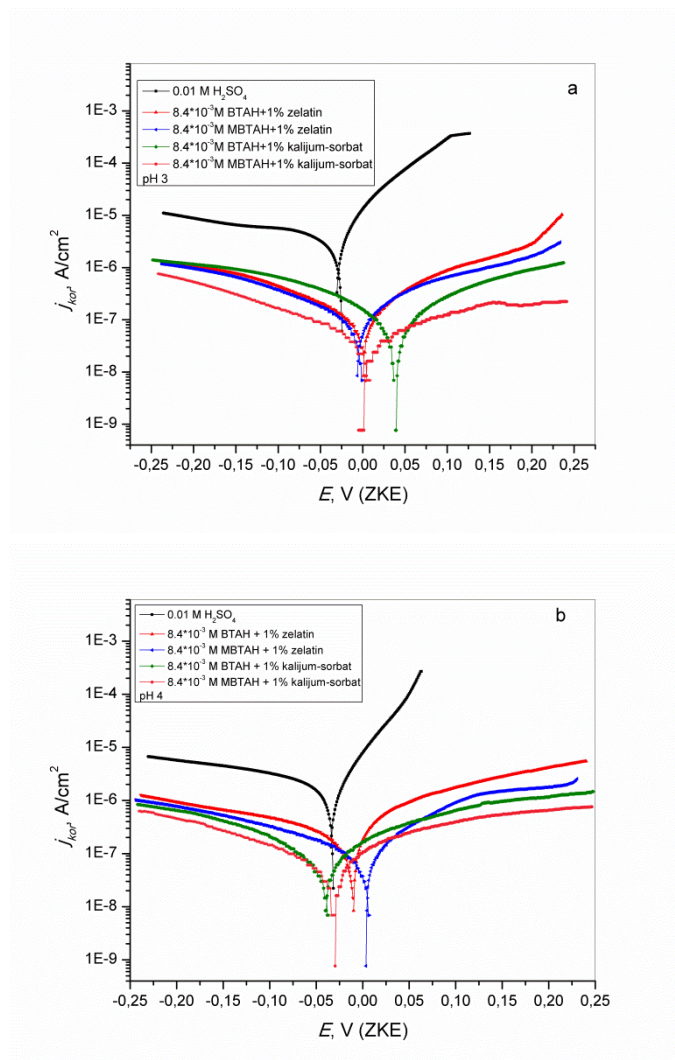
U daljim eksperimentima ispitivan je uticaj pH vrednosti na zaštitne sposobnosti dvokomponentnih inhibitora azola (BTAH, MBTAH) i kalijum-sorbata, odnosno azola i želatina. Eksperimenti su vršeni pri koncentraciji azola od 8,4·10⁻³ mol/dm³ i 1% kalijum sorbata, odnosno 1% želatina.

Tabela 8. Elektrohemijski parametri oksidacije bakra u 0,01 mol/dm³ H₂SO₄ rastvoru bez i u prisustvu dvokomponentnog inhibitora pri različitim pH vrednostima

Rastvor	pH	E _{POK} , V (ZKE)	E _{kor} , V (ZKE)	j _{kor} , μA/cm ²	b _a , V	-b _c , V	%EI
0,01 mol/dm ³ H ₂ SO ₄	3	-0,028	-0,03	1,47	0,026	0,066	/
0,01 mol/dm ³ H ₂ SO ₄	4	-0,031	-0,029	1,24	0,038	0,117	/
BTAH - želatin	3	0,0065	-0,0017	0,0492	0,049	0,063	96,6
MBTAH - želatin	3	0,021	-0,0049	0,0427	0,030	0,064	97,1
BTAH - želatin	4	-0,0017	-0,011	0,0449	0,020	0,033	96,4
MBTAH - želatin	4	0,0037	0,0053	0,0376	0,038	0,079	97,0
BTAH - kalijum- sorbit	3	0,032	0,038	0,0162	0,018	0,020	98,9
MBTAH - kalijum-sorbit	3	0,0029	0,0041	0,0156	0,059	0,050	98,9
BTAH - kalijum- sorbit	4	-0,042	-0,039	0,0171	0,021	0,025	98,6
MBTAH - kalijum-sorbit	4	-0,034	-0,030	0,0147	0,032	0,043	98,8



Slika 9. Ciklični voltamogram bakra u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ bez i sa dodatkom dvokomponentnog inhibitora na različitim pH vrednostima: (a) pH 3 i (b) pH 4



Slika 10. Polarizacione krive bakra u 0,01 mol/dm³ H₂SO₄ bez i sa dodatkom dvokomponentnog inhibitora na različitim pH vrednostima: (a) pH 3 i (b) pH 4

U skladu sa prikazanim cikličnim voltamogramima (slika 9) može se videti da je u prisustvu BTAH - kalijum-sorbat odnosno MBTAH - kalijum-sorbat, postignuta dobra zaštita elektrode u ispitivanom opsegu potencijala. Kada je u pitanju sistem azola i želatina, bakarna elektroda zaštićena je do ~ 0,3 V (ZKE). Daljim povećanjem vrednosti potencijala zabeležen je porast anodne gustine struje. Pretpostavlja se da formirani zaštitni sloj nije dovoljno stabilan pri ispitivanim uslovima, pri čemu dolazi do njegovog razlaganja i proces rastvaranja bakra se nastavlja. Takođe, za sistem azoli - želatin, uočava se da povećanjem pH vrednosti od 2 do 4 povećava se i stepen zaštite elektrode. Pretpostavlja se da dolazi do interakcija između želatina i azola što dovodi do formiranja kompaktnijeg sloja na površini metala [Metikos-Hukovic i sar., 2000;

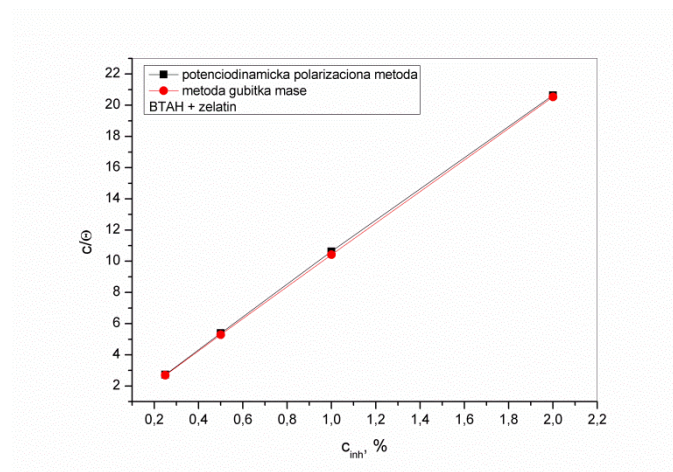
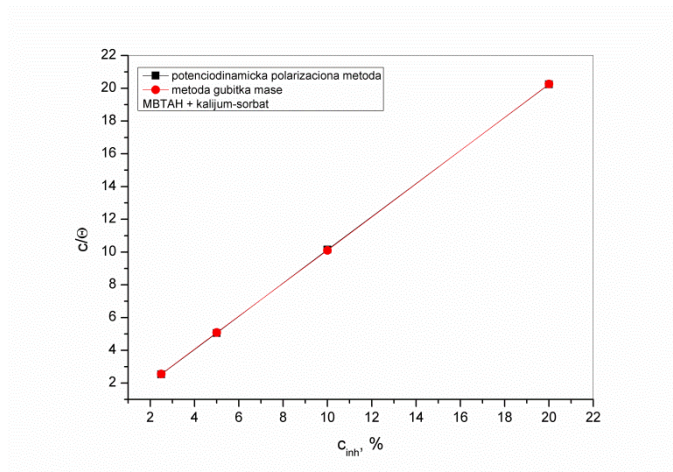
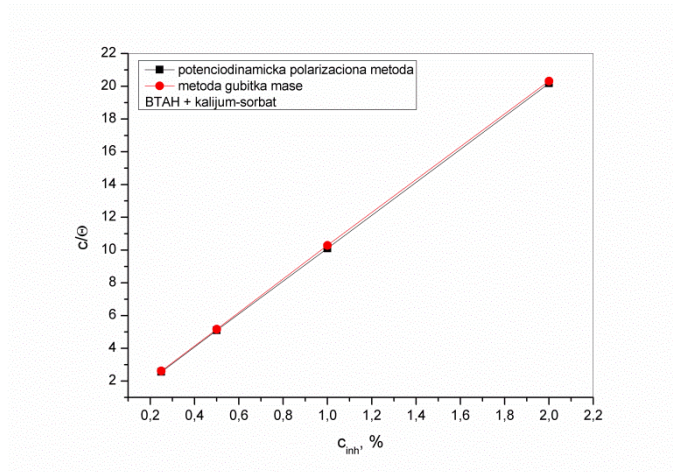
[Finsgar i Milosev, 2010]. Na osnovu dobijenih rezultata u opsegu pH vrednosti od 2 do 4, uočeno je da kalijum-sorbat sa azolima ima bolja antikorozijska svojstva u odnosu na sistem azola i želatina. Pretpostavlja se da sa povećanjem pH vrednosti dolazi do formiranja adherentnog zaštitnog sloja koji obezbeđuje dobru zaštitu elektrodi (slika 9). Elektrohemijski parametri oksidacije bakra (E_{kor} , j_{kor} , b_a , b_c i EI) izračunati su na osnovu polarizacionih krivih (slika 10). Dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 8. Ispitivani sistemi inhibitora obezbeđuju visok stepen zaštite elektrode u opsegu pH vrednosti od 2 do 4, što je potvrđeno i na osnovu ciklične voltametrije. Promena vrednosti potencijala korozije u prisustvu inhibitora je manja od 85 mV, što ukazuje da se ispitivani sistemi mogu svrstati u grupu mešoviti inhibitora [Oguzie i sar., 2007]. Vrednosti anodnih i katodnih Tafelovih nagiba se takođe menjaju u prisustvu inhibitora, ukazujući da se na površini bakra obrazuje zaštitni sloj usled adsorpcije molekula inhibitora.

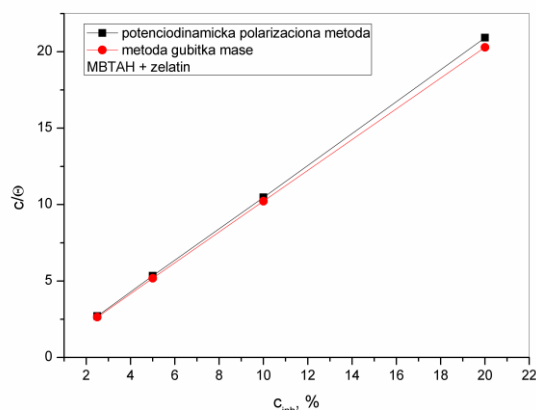
Uočeno je da se povećanjem pH vrednosti efikasnost inhibicije sistema azoli - želatin neznatno povećava. pKa vrednost želatina je oko 4,7 što znači da kako se pH vrednost približava vrednosti pKa, molekuli želatina postaju manje rastvorljivi u vodenom rastvoru. Pretpostavlja se da veza između molekula inhibitora postaje slabija, što za posledicu ima smanjenje stabilnosti filma i njegovu smanjenu adsorpciju na površini metala. Zbog toga je efikasnost inhibicije ovog sistema na pH 3 i pH 4 skoro jednaka. Veća efikasnost inhibicije korozije bakra postignuta je dodavanjem dvokomponentnog inhibitora azola i kalijum-sorbata u radni rastvor (tabela 8). Može se još primetiti da se efikasnost inhibicije inhibitora BTAH – kalijum-sorbat odnosno MBTAH – kalijum-sorbat ne menja značajno sa porastom pH vrednosti rastvora. Pretpostavlja se da sama struktura molekula kalijum-sorbata obezbeđuje veću sposobnost adsorpcije na površini bakra, doprinoseći formiranju stabilnog i kompaktnog zaštitnog filma u ispitivanim uslovima.

4.3.5 Adsorpciona izoterma

Na osnovu prethodnih ispitivanja, uočeno je da do inhibiranja procesa korozije bakra dolazi usled adsorpcije inhibitora na površini metala. Značajno je utvrditi po kom modelu dolazi do adsorpcije molekula inhibitora na površini bakra, kako bi se upotpunili rezultati dobijeni na osnovu elektrohemijskih merenja i metode gubitka mase. Najčešće korišćene izoterme koje opisuju proces adsorpcije jesu Lengmirova, Frumkinova, Temkinova [Quartarone i sar., 2012; Larbi i sar., 2006].

Linearna zavisnost između C_{inh}/Θ i C_{inh} (slika 11a, b, c, d) ukazuje da adsorpcija sistema BTAH/MBTAH – kalijum-sorbat odnosno BTAH/MBTAH – želatin na bakru se odvija po Lengmirovom modelu. Na osnovu dobijenih rezultata prikazanih u tabeli 9, sistem BTAH ili MBTAH sa kalijum-sorbatom se adsorbuje snažnije u odnosu na sistem azola i želatina. Usled adsorpcije molekula želatina i male energije veze [Todorović i sar., 2008], pretpostavlja se da su molekuli želatina slabo vezani za površinu metala i da ta veza traje kratak vremenski period. Suprotno, interakcija sorbatnih anjona sa bakarnom površinom se odražava adsorpcijom sorbatnih anjona, i na višim potencijalima rastom Cu(I)-sorbat filma. Slične rezultate je postigao i Scendo, [2005]. Dobijene vrednosti Gibsove energije ukazuju da adsorpcioni mehanizam ispitivanih inhibitora uključuje i fizičku i hemijsku adsorpciju (tabela 9). Takođe, sistem MBTAH – kalijum-sorbat/želatin poseduje veću vrednost $-\Delta G$ u odnosu na BTAH – kalijum-sorbat/želatin. Ovo ukazuje da prisustvo metil grupe ($-\text{CH}_3$) u strukturi 1H-benzotriazola obezbeđuje više aktivnih centara koji se adsorbuju na površini bakra i samim tim obezbeđuju veću efikasnost inhibicije.





Slika 11. Lengmirova adsorpciona izoterma dvokomponentnog inhibitora azola i kalijum-sorbata, odnosno azola i želatina na bakru u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ rastvoru izračunate na osnovu metoda gubitka mase i potenciodinamičke polarizacije

Tabela 9. Adsorpcione energije dvokomponentnog inhibitora azola i kalijum-sorbata, odnosno azola i želatina na bakru u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ rastvoru izračunate na osnovu metoda gubitka mase i potenciodinamičke polarizacije

Inhibitor	Primenjena metoda	$-\Delta G$, kJ/mol	R^2
kalijum-sorbat - BTAH	Metoda gubitka mase	22,30	0,9998
	Potenciodinamička polarizacija	24,25	1,0
kalijum-sorbat - MBTAH	Metoda gubitka mase	27,06	0,9999
	Potenciodinamička polarizacija	29,93	1,0
želatin - BTAH	Metoda gubitka mase	21,10	0,9999
	Potenciodinamička polarizacija	20,24	0,9997
želatin - MBTAH	Metoda gubitka mase	21,89	1,0
	Potenciodinamička polarizacija	22,33	0,9999

4.3.6 Metoda gubitka mase

Rezultati gubitka mase bakra nakon vremena izlaganja od 7 dana u $0,98\text{g/dm}^3$ rastvoru H_2SO_4 , bez i uz dodavanje želatina i kalijum-sorbata, prikazani su u tabeli 10. Na osnovu ovih rezultata, izračunata je brzina korozije bakra i efikasnost inhibicije ispitivanih jedinjenja u skladu sa jednačinama (8) i (9).

$$CR = (W - W_1) / AT \quad (8)$$

$$\%EI = 100 \cdot ((CR - CR_1) / CR) \quad (9)$$

Gde CR i CR_1 ($\text{g/m}^2 \text{ h}$) predstavljaju brzinu korozije bakra u sulfatnom rastvoru bez i u prisustvu inhibitora. W i W_1 (g) predstavljaju masu uzoraka pre i nakon tretmana u rastvoru u trajanju od 7 dana, A (m^2) je površina uzoraka, i T (h) je vreme trajanja tretmana.

Značajno smanjenje gubitka mase bakra uočeno je u prisustvu BTAH/MBTAH – kalijum-sorbat kao i BTAH/MBTAH – želatin (tabele 11 i 12). Takvo ponašanje se pripisuje sinergistiškom efektu ispitivanih organskih jedinjenja, što je potvrđeno i na osnovu elektrohemijskih merenja. Takođe, uočeno je da se sa povećanjem koncentracija inhibitora povećava i adsorpcija njihovih molekula na površini bakra. Na taj način, obezbeđena je veća pokrivenost metalne površine što samim tim utiče na smanjenje brzine korozije [Malik i sar., 2011]. Poređenjem efikasnosti inhibicije kalijum-sorbata i želatina bez i u prisustvu BTAH i MBTAH, može se zaključiti da dvokomponentni sistem inhibitora ima bolja antikorozijska svojstva (tabele 11 i 12). Takođe, ispitivan je i uticaj pH vrednosti na antikorozijske sposobnosti dvokomponentnih inhibitora. Postignuti rezultati sumirani su u tabeli 13.

Tabela 10. Brzina korozije bakra (CR) i efikasnost inhibicije (EI) u $0,01 \text{ mol/dm}^3$ H_2SO_4 rastvoru bez i sa dodatkom različitih koncentracija kalijum-sorbata, odnosno želatina

Koncentracija inhibitora	CR·10 ³ , g/m ² ·h	EI, %
0,01 mol/dm ³ H ₂ SO ₄	75,8	/
0,25% kalijum-sorbat	29	61,7
0,5% kalijum-sorbat	27,1	64,2
1% kalijum-sorbat	23	69,7
2% kalijum-sorbat	22,5	70,3
0,25% želatin	37,1	51,0
0,5% želatin	34,3	54,8
1% želatin	30,9	59,3
2% želatin	28,2 ²	62,8

Tabela 11. Brzina korozije bakra (CR) i efikasnost inhibicije (EI) u $0,01 \text{ mol/dm}^3$ H_2SO_4 rastvoru bez i sa dodatkom dvokomponentnog inhibitora BTAH-želatin, kao i MBTAH-želatin

C_{inh}		$\text{CR} \cdot 10^3, \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$	EI, %
$8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ BTAH	/	9,21	87,8
	0,25% želatin	5,38	92,9
	0,5% želatin	4,17	94,5
	1% želatin	3,05	96,0
	2% želatin	1,97	97,4
$8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ MBTAH	/	4,25	94,4
	0,25% želatin	4,09	94,6
	0,5% želatin	2,65	96,5
	1% želatin	1,67	97,8
	2% želatin	1,10	98,55

Tabela 12. Brzina korozije bakra (CR) i efikasnost inhibicije (EI) u $0,01 \text{ mol/dm}^3$ H_2SO_4 rastvoru bez i sa dodatkom dvokomponentnog inhibitora BTAH - kalijum-sorbat, kao i MBTAH - kalijum-sorbat

C_{inh}		$\text{CR} \cdot 10^3, \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$	EI, %
$8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ BTAH	/	9,21	87,8
	0,25% Kalijum- sorbat	3,34	95,6
	0,5% Kalijum- sorbat	2,43	96,8
	1% Kalijum- sorbat	2,12	97,2
	2% Kalijum- sorbat	1,21	98,4
$8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ MBTAH	/	4,25	94,4
	0,25% Kalijum- sorbat	1,59	97,9
	0.5% Kalijum- sorbat	1,29	98,3
	1% Kalijum- sorbat	1,21	98,4
	2% Kalijum- sorbat	0,985	98,7

Tabela 13. Brzina korozije bakra (CR) i efikasnost inhibicije (EI) u 0,01 mol/dm³ H₂SO₄ rastvoru bez i sa dodatkom dvokomponentnog inhibitora (BTAH - kalijum-sorbat, MBTAH - kalijum-sorbat, BTAH – želatin kao i MBTAH – želatin) pri različitim pH vrednostima. Koncentracija BTAH i MBTAH bila je 8,4·10⁻³ mol/dm³, dok su kalijum-sorbat i želatin dodati u koncentraciji od 1%

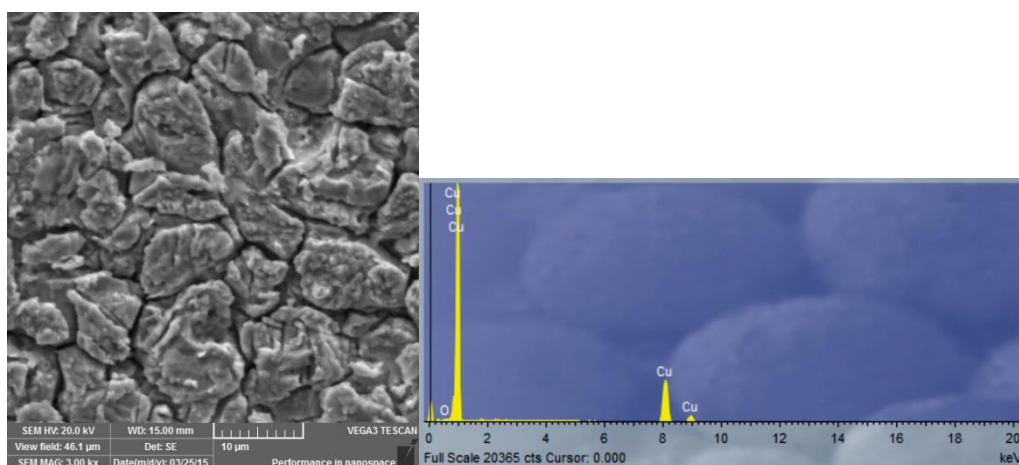
pH	Ispitivani rastvor	CR·10 ³ , g/m ² ·h	EI, %
3	BTAH – kalijum-sorbat	1,94	97,35
3	MBTAH – kalijum-sorbat	1,17	98,4
3	BTAH – želatin	3,01	95,9
3	MBTAH – želatin	1,54	97,9
4	BTAH – kalijum-sorbat	1,76	97,55
4	MBTAH – kalijum-sorbat	1,01	98,6
4	BTAH – želatin	2,80	96,1
4	MBTAH – želatin	1,62	97,75

Na osnovu dobijenih rezultata o inhibitorskoj sposobnosti sistema azola i kalijum-sorbata, odnosno azola i želatina može se reći da su rezultati u saglasnosti sa rezultatima dobijenim potenciodinamičkom polarizacijom. Takođe, Gibsova energija je izračunata i na osnovu rezultata gubitka mase pri čemu je potvrđena snažnija adsorpcija BTAH – kalijum-sorbat, odnosno MBTAH – kalijum-sorbat na površini bakra. Povećanje pH vrednosti osnovnog rastvora utiče na povećanje stepena zaštite bakarnih uzoraka, što je potvrđeno i na osnovu elektrohemijskih merenja. I u ovakvim uslovima, sistem azola i kalijum-sorbata se pokazao kao efikasniji inhibitor.

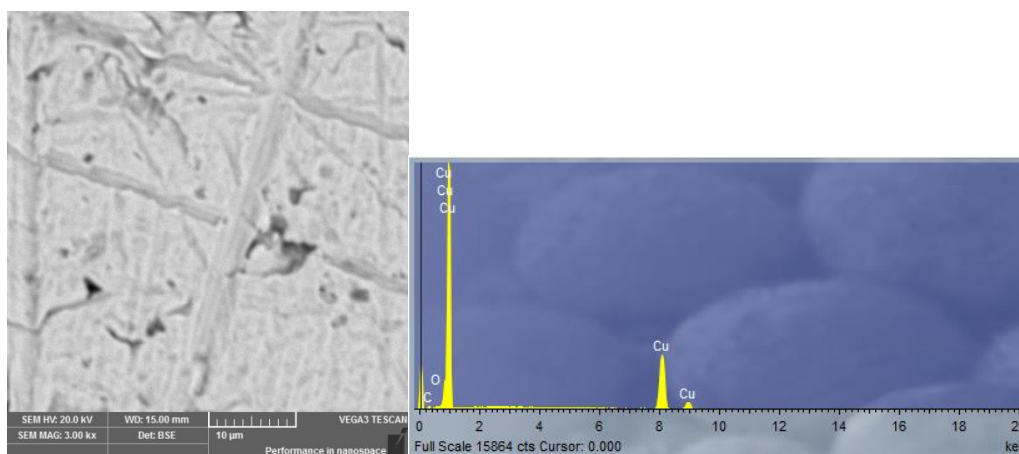
4.3.8 Karakterizacija površine bakarnih uzoraka

Izgled površina bakarnih uzoraka nakon izlaganja rastvoru sumporne kiseline (0,01 mol/dm³) bez i u prisustvu ispitivanih inhibitora, u trajanju od 7 dana prikazane su na slikama 10 - 14. Sa slike 10 može se videti uticaj agresivne sredine na proces rastvaranja bakra, dok u prisustvu inhibitora (slike 11 - 14) površina izgleda glatko. Pretpostavlja se da dolazi do adsorpcije molekula inhibitora na površini bakra pri čemu se formira zaštitni sloj koji sprečava dalji proces korozije.

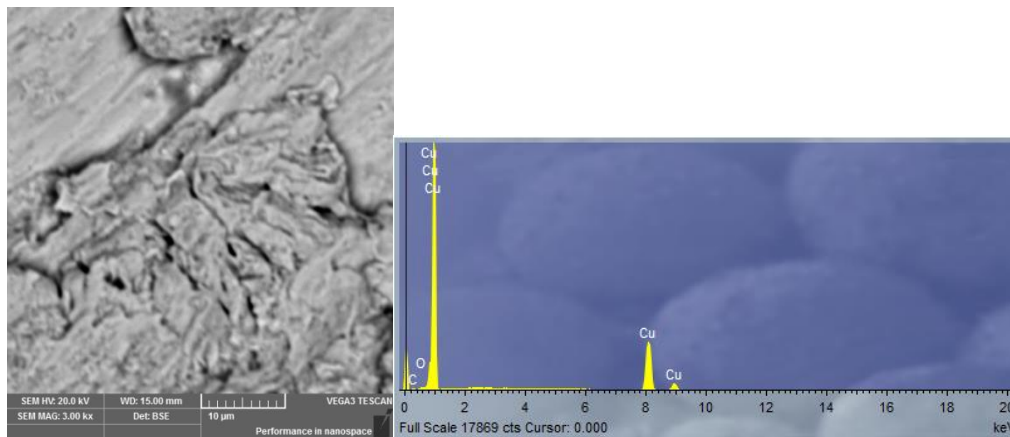
Na osnovu EDS analize bakarnog uzorka tretiranog ispitivanim jedinjenjima, evidentirani su pikovi atoma azota koji ukazuju da dolazi do adsorpcije inhibitora na površini metala. Analizom slike 13 (EDS) može se zaključiti da su pikovi inhibitora BTAH – kalijum-sorbat izraženiji u odnosu na prisustvo samog kalijum-sorbata (slika 11). Ovo potvrđuje da sistem azola i kalijum-sorbata ima bolja inhibitoriska svojstva doprinoseći značajnijem smanjenju rastvaranja bakra. Takođe, u prisustvu BTAH - želatin, EDS pik (slika 14) je slabijeg intenziteta ukazujući na manji stepen zaštite bakra. Analizom površina tretiranih uzoraka bakra potvrđeni su rezultati koji su dobijeni elektrohemijским metodama i metodom gubitka mase.



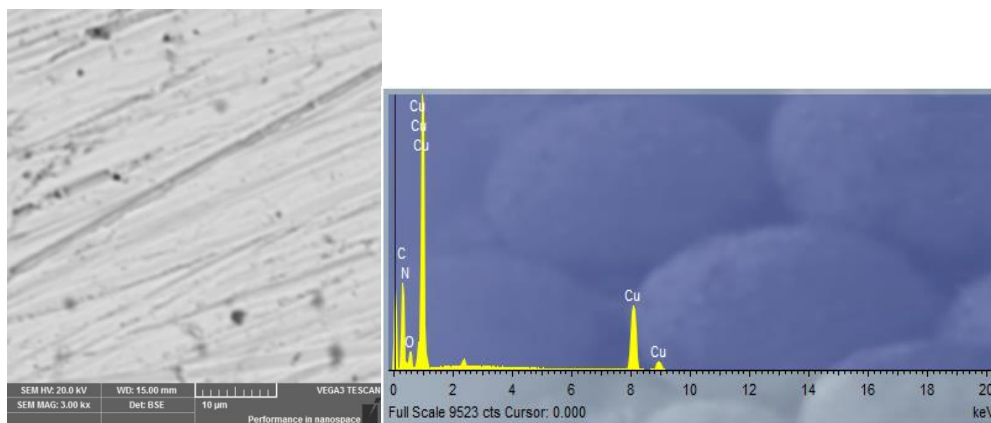
Slika 10. Površina bakra sa EDS spektrom nakon tretiranja 7 dana u rastvoru $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$



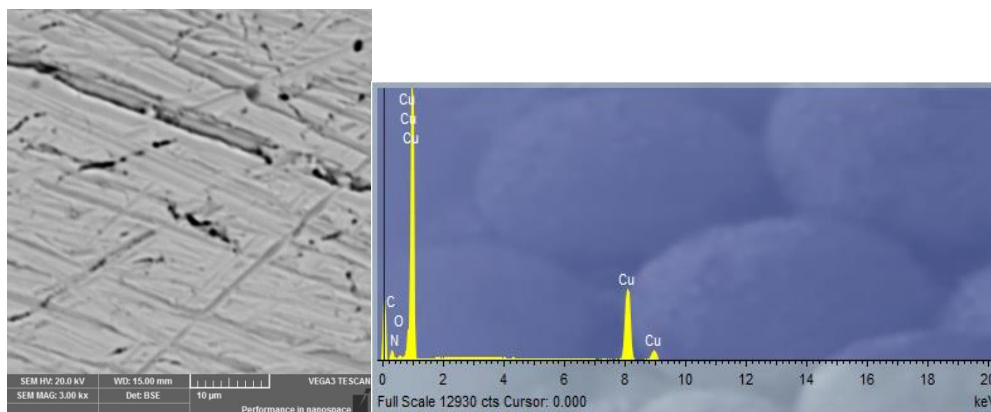
Slika 11. Površina bakra sa EDS spektrom nakon tretiranja 7 dana u rastvoru $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ u prisustvu 1% kalijum-sorbata



Slika 12. Površina bakra sa EDS spektrom nakon tretiranja 7 dana u rastvoru $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ u prisustvu 1% želatina



Slika 13. Površina bakra sa EDS spektrom nakon tretiranja 7 dana u rastvoru $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ u prisustvu dvokomponentnog inhibitora $8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{ BTAH}$ – 1% kalijum-sorbat



Slika 14. Površina bakra sa EDS spektrom nakon tretiranja 7 dana u rastvoru $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ u prisustvu dvokomponentnog inhibitora $8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{ BTAH} - 1\% \text{ želatin}$

4.4 Zaključak

U ovom poglavlju ispitivana je inhibitorska sposobnost BTAH/MBTAH sa kalijum-sorbatom kao i BTAH/MBTAH sa želatinom prema koroziji bakra u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ rastvoru. Dobijeni rezultati na osnovu potenciodinamičkih merenja ukazuju da se ova jedinjenja ponašaju kao mešoviti tip inhibitora. Postignut je sinergistički efekat između kalijum-sorbata i BTAH odnosno MBTAH, kao i između želatina i ispitivanih azola. Utvrđeno je da se u prisustvu dvokomponentnog inhibitora BTAH/MBTAH – kalijum-sorbat značajno smanjuju anodna i katodna gustina struje u odnosu na dobijene vrednosti u sulfatnom rastvoru sa dodatkom samo BTAH odnosno MBTAH. Inhibiranje korozije bakra može se pripisati adsorpciji molekula inhibitora na površini bakra. Adsorpcija se odvija po Lengmirovom modelu.

4.5 Literatura

1. M. Cubillos, M. Sancy, J. Pavez, E. Vargas, R. Urzua, J. Henriquez-Roman, B. Tribollet, J. H. Zagal, M. A. Paez, Influence of 8-aminoquinoline on the corrosion behaviour of copper in 0.1 M NaCl, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 2782-2792
2. Y.-H. Wang, J.-B. He, Corrosion inhibition of copper by sodium phytate in NaOH solution: Cyclic voltabsorptometry for in situ monitoring of soluble corrosion products, *Electrochimica Acta* 66 (2012) 45-51
3. A. K. Maayta, N. A. F. Al-Rawashdeh, Inhibition of acidic corrosion of pure aluminum by some organic compounds, *Corrosion Science* 46 (2004) 1129-1140

4. A. Dermaj, N. Hajjaji, S. Joiret, K. Rahmouni, A. Srhiri, H. Takenouti, V. Vivier, Electrochemical and spectroscopic evidences of corrosion inhibition of bronze by a triazole derivative, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 4654-4662
5. M. B. Petrovic, A. T. Simonovic, M. B. Radovanovic, S. M. Milic, M. M. Antonijevic, Influence of purine on copper behavior in neutral and alkaline sulfate solutions, *Chemical Papers* 66 (2012a) 664-676
6. A. M. Ridhwan, A. A. Rahim, A. M. Shah, Synergistic effect of halide ions on the corrosion inhibition of mild steel hydrochloric acid using mangrove tannin, *International Journal of Electrochemical Science* 7 (2012) 8091-8104
7. D. Ozkir, E. Bayol, A. Ali Gurten, Y. Surme, F. Kandemirli, Effect of hyamine on electrochemical behaviour of brass alloy in HNO₃ solution, *Chemical Papers* 67 (2013) 202-212
8. M. Antonijevic and M. Radovanovic, Uloga legirajucih elemenata I nekih organskih inhibitora na koroziju mesinga (in Serbian), *Zaštita Materijala* 49 (2005) 3-14
9. E. M. Sherif, S.-M. Park, Effects of 2-amino-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazole on copper corrosion as a corrosion inhibitor in aerated acidic pickling solutions, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 6556-6562
10. M. Ehteshamzadeh, T. Shahrabi, M.G. Hosseini, Inhibition of copper corrosion by self-assembled films of new Schiff bases and their modification with alkanethiols in aqueous medium, *Applied Surface Science* 252 (2006) 2949-2959
11. H. Ma, S. Chen, L. Niu, S. Zhao, S. Li, D. Li, Inhibition of copper corrosion by several Schiff bases in aerated halide solutions, *Journal of Applied Electrochemistry* 32 (2002) 65-72
12. M. B. Petrović, M. B. Radovanović, A. T. Simonović, S. M. Milić, M. M. Antonijević, The Effect of Cysteine on the Behaviour of Copper in Neutral and Alkaline Sulphate Solutions, *International Journal of Electrochemical Science* 7 (2012b) 9043-9057
13. J. B. Matos, L. P. Pereira, S. M. L. Agostinho, O. E. Barcia, G. G. O. Cordeiro, E. D'Elia, Effect of cysteine on the anodic dissolution of copper in sulfuric acid medium, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 570 (2004) 91-94
14. A. A. Nazeer, A. S. Fouda, E. A. Ashour, Inhibition Effect of Cysteine and Glycine towards the Corrosion of Cu10Ni Alloy in Sulfide Polluted Saltwater: Electrochemical and Impedance Study, *Journal of Materials and Environmental Science* 2 (2011) 24-38
15. M. B. Radovanović, M. B. Petrović, A. T. Simonović, S. M. Milić, M. M. Antonijević, 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

16. A. T. Simonović, M. B. Petrović, M. B. Radovanović, S. M. Milić, M. M. Antonijević, Inhibition of copper corrosion in acidic sulphate media by eco-friendly amino acid compound, *Chemical Papers* 68 (2014) 362-371
17. G. Y. Elewady, I. A. El-Said, A. S. Fouda, Anion surfactants as corrosion inhibitors for aluminum dissolution in HCl solutions, *International Journal of Electrochemical Science* 3 (2008) 177-190
18. M. A. Hegazy, M. F. Zaky, Inhibition effect of novel nonionic surfactants on the corrosion of carbon steel in acidic medium, *Corrosion Science* 52 (2010) 1333-1341
19. V. M. Abbasov, H. M. Abd El-Lateef, L. I. Aliyeva, E. E. Qasimov, I. T. Ismayilov, M. M. Khalaf, A study of the corrosion inhibition of mild steel C1018 in CO₂-saturated brine using some novel surfactants based on corn oil, *Egyptian Journal of Petroleum* 22 (2013) 451-470
20. E. Abelev, D. Starosvetsky, Y. Ein-Eli, Potassium sorbate – A new aqueous copper corrosion inhibitor. Electrochemical and spectroscopic studies, *Electrochimica Acta* 52 (2007a) 1975-1982
21. M. Nagar, D. Starosvetsky, J. Vaes, Y. Ein-Eli, Potassium sorbate as an inhibitor in copper chemical mechanical planarization slurry. Part I. Elucidating slurry chemistry, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 3560-3571
22. E. Abelev, A. J. Smith, A. W. Hassel, Y. Ein-Eli, Reprint of “Potassium sorbate solutions as copper chemical mechanical planarization (CMP) based slurries, *Electrochimica Acta* 53 (2007b) 1020-1028
23. D. Gelman, D. Starosvetsky, Y. Ein-Eli, Copper corrosion mitigation by binary inhibitor compositions of potassium sorbate and benzotriazole, *Corrosion Science* 82 (2014) 271-279
24. M. C. G. Guillen, B. Gimenez, M. E. Lopez-Caballero, M. P. Montero, Functional and bioactive properties of collagen and gelatin from alternative sources: A review, *Food Hydrocolloid* 25 (2011) 1813-1827
25. V. Kublanovsky, K. Litovchenko, Mass transfer and mechanism of electrochemical reduction of copper (II) from aminoacetate electrolytes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 495 (2000) 10-18
26. C. Meudre, L. Ricq, J.-Y. Hihn, V. Moutarlier, A. Monnin, O. Heintz, Adsorption of gelatin during electrodeposition of copper and tin-copper alloys from acid sulfate electrolyte, *Surface and Coatings Technology* 252 (2014) 93-101
27. D. A. Todorović, Milenković, D. D., Milosavljević, M. M., & Marković, D. A. (2012). Uticaj želatina na koroziono ponašanje bakra u kiseloj sredini. *Hemijska Industrija*, 66, 193–200. (in Serbian)

28. K. Nakanishi, T. Sakiyama, K. Imamura, On the adsorption of proteins on solid surfaces, a common but very complicated phenomenon, *Journal of Bioscience and Bioengineering* 91 (2001) 233-244
29. H. Safi, M. C. Bernard, S. Joiret, K. Rahmouni, H. Takenouti, B. Talhi, Corrosion inhibitive action of cysteine on Cu-30Ni alloy in aerated 0.5 M H₂SO₄, *Materials Chemistry and Physics* 120 (2010) 661-669
30. G. Moretti, F. Guidi, Tryptophan as copper corrosion inhibitor in 0.5 M aerated sulfuric acid, *Corrosion Science* 44 (2002) 1995-2011
31. E. Hamed, Studies of the corrosion inhibition of copper in Na₂SO₄ solution using polarization and electrochemical impedance spectroscopy, *Materials Chemistry and Physics* 121 (2010) 70-76
32. M. Scendo, Inhibitive action of the purine and adenine for copper corrosion in sulphate solutions, *Corrosion Science* 49 (2007) 2985-3000
33. K. F. Khaled, Guanidine derivative as a new corrosion inhibitor for copper in 3% NaCl solution, *Materials Chemistry and Physics* 112 (2008) 104-111
34. M. Yadav, S. Kumar, N. Kumari, I. Bahadur, E. E. Ebenso, Experimental and theoretical studies on corrosion inhibition effect of synthesized benzothiazole derivatives on mild steel in 15% HCl solution, *International Journal of Electrochemical Science* 10 (2015) 602-624
35. M. A. Amin, A newly synthesized glycine derivative to control uniform and pitting corrosion processes of Al induced by SCN⁻ anions – Chemical, electrochemical and morphological studies, *Corrosion Science* 52 (2010) 3243-3257
36. W. H. Li, Q. He, S.-t. Zhang, C.-l. Pei, B.-r. Hou, Some new triazole derivatives as inhibitors for mild steel corrosion in acidic medium, *Journal of Applied Electrochemistry* 38 (2008) 289-295
37. E. E. Oguzie, Y. Li, F. H. Wang, Effect of 2-amino-3-mercaptopropanoic acid (cysteine) on the corrosion behaviour of low carbon steel in sulphuric acid, *Electrochimica Acta* 53 (2007) 909-914
38. F. S. de Souza, R. S. Goncalves, A. Spinelli, Assessment of caffeine adsorption onto mild steel surface as an eco-friendly corrosion inhibitor, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 25 (2014) 81-90.
39. K. F. Khaled, N. Hackerman. Ortho-substituted anilines to inhibit copper corrosion in aerated 0.5 M hydrochloric acid. *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 485–495.
40. El-Sayed M. Sherif, Corrosion behavior of copper in 0.5 M hydrochloric acid pickling solutions and its inhibition by 3-amino-1,2,4-triazole and 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole, *International Journal of Electrochemical Science* 7 (2012) 1884-1897.

41. W. A. Badawy, K. M. Ismail, A. M. Fathi, The influence of the copper/nickel ratio on the electrochemical behavior of Cu–Ni alloys in acidic sulfate solutions, *Journal of Alloys and Compounds* 484 (2009) 365-370
42. K. R. Ansari, M. A. Quraishi, A. Singh, Isatin derivatives as a non-toxic corrosion inhibitor for mild steel in 20% H₂SO₄, *Corrosion Science* 95 (2015) 62-70
43. E. Szocs, G. Vastag, A. Shaban, E. Kalman, Electrochemical behaviour of an inhibitor film formed on copper surface, *Corrosion Science* 47 (2005) 893-908
44. A. Adebayo, B. Aremu, Study of corrosion and synergistic actions of inhibitors on the fatigue properties of mild steel rods, *Journal of Engineering and Applied Science* 7 (2012) 561-565
45. H. Fan, S. Li, Z. Shi, Studies of the conversion coatings formed by combined use of lanthanum salt and benzotriazole on commercial brass, *Anti-Corros. Methods and Materials* 59 (2012) 32-38
46. A. Khamis, M. M. Saleh, M. I. Awad, Synergistic inhibitor effect of cetylpyridinium chloride and other halides on the corrosion of mild steel in 0.5 M H₂SO₄, *Corrosion Science* 66 (2013) 343-349
47. B. Qian, J. Wang, M. Zheng, B. Hou, Synergistic effect of polyaspartic acid and iodide ion on corrosion inhibition of mild steel in H₂SO₄, *Corrosion Science* 75 (2013) 184-192
48. R. F. V. Villamil P. Corio, J. C. Rubim, S. M. L. Agostinho, Sodium dodecylsulfate/benzotriazole synergistic effect as an inhibitor of processes on copper/chloridric acid interfaces, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 535 (2002) 75-83
49. M. Abdallah, B. H. Asghar, I. Zaafarany, A. S. Fouda, The inhibition of carbon steel corrosion in hydrochloric acid solution using some phenolic compounds, *International Journal of Electrochemical Science* 7 (2012) 282-304
50. M. Hosseini, S. F. L. Mertens, M. R. Arshadi, Synergism and antagonism in mild steel corrosion inhibition by sodium dodecylbenzenesulphonate and hexamethylenetetramine, *Corrosion Science* 45 (2003) 1473-1489
51. A. A. Farag, M. A. Hegazy, Sinergistic inhibition effect of potassium iodide and novel Schiff bases on X65 steel corrosion in 0.5 M H₂SO₄, *Corrosion Science* 74 (2013) 168-177
52. B. Zhang, C. He, C. Wang, P. Sun, F. Li, Y. Lin, Synergistic corrosion inhibition of environment-friendly inhibitors on the corrosion of carbon steel of soft water, *Corrosion Science* 94 (2015) 6-20

53. F. Ma, W. Li, H. Tian, B. Hou, The use of a new thiadiazole derivative as a highly efficient and durable copper inhibitor in 3.5% NaCl solution, *International Journal of Electrochemical Science* 10 (2015) 5862-5879
54. J. Zhao, H. Duan, R. Jiang, Synergistic corrosion inhibition effect of coptis extract/biberine and thiourea on the corrosion of mild steel in carbon dioxide saturated brine solution, *International Journal of Electrochemical Science* 10 (2015) 2716-2739
55. G. Quartarone, M. Battilana, L. Bonaldo, T. Tortato, Investigation of the inhibition effect of indole-3-carboxylic acid on the copper corrosion in 0.5 M H₂SO₄, *Corrosion Science* 50 (2008) 3467-3474
56. K. F. Khaled, S. A. Fadl-Allah, B. Hammouti, Some benzotriazole derivatives as corrosion inhibitors for copper in acidic medium: Experimental and quantum chemical molecular dynamics approach, *Materials Chemistry and Physics* 117 (2009) 148-155
57. M. Finsgar, I. Milosev, Inhibition of copper corrosion by 1,2,3 – benzotriazole: A review, *Corrosion Science* 52 (2010) 2737-2749.
58. M. Metikos-Hukovic, R. Babic, I. Paic, Copper corrosion at various pH values with and without the inhibitor, *Journal of Applied Electrochemistry* 30 (2000) 617-624.
59. G. Quartarone, L. Ronchin, A. Vavasori, C. Tortato, L. Bonaldo, Inhibitive action of gramine towards corrosion of mild steel in deaerated 1.0 M hydrochloric acid solutions, *Corrosion Science* 64 (2012) 82-89
60. L. Larabi, O. Benali, S.M. Mekelleche, Y. Harek, 2-Mercapto-1-methylimidazole as corrosion inhibitor for copper in hydrochloric acid, *Applied Surface Science* 253 (2006) 1371-1378
61. D. Todorovic, Z. Drazic-Jankovic, D. Markovic, Determination of the degree of adsorption on copper and brass tins by the changing the temperature on the surface before inhibition, by following the corrosion parameters, *Association of Metallurgical Engineers of Serbia (AMES)* 14 (2008) 285-293
62. M. Scendo, Potassium ethyl xanthate as corrosion inhibitor for copper in acidic chloride solutions, *Corrosion Science* 47 (2005) 1738-1749
63. M. A. Malik, M. A. Hashim, F. Nabi, S. A. Al-Thabaiti, Z. Khan, Anti-corrosion ability of surfactants: A review, *International Journal of Electrochemical Science* 6 (2011) 1927-1948

5. Uticaj Cl⁻ jona na antikorozijske osobine azola i kalijum-sorbata u kiselom rastvoru sulfata

5.1 Uvod

Bakar se odlikuje dobrom toplotnom i električnom provodljivošću, kao i dobrim mehaničkim osobinama [Vrsalović i sar., 2016]. Navedene karakteristike čine bakar jednim od najčešće korišćenih metala u različitim industrijama kao što su mikroelektronska i elektronska industrija, ali i za izradu delova u uređajima za grejanje i hlađenje [Sherif i Park, 2006; Sherif, 2006; Sherif i sar., 2007]. Korozija bakra je ispitivana u različitim sredinama kao što su kiseli rastvori [Scendo, 2007a; Scendo, 2007b], neutralni i alkalni rastvori [Petrović i sar., 2012a; 2012b], zatim sintetički rastvor morske vode [Tian i sar., 2011]. Prisustvo sulfatnih, hloridnih, sulfidnih agresivnih jona u rastvorima može dovesti do korozije bakra, te ga je potrebno zaštititi. Rastvaranje bakra u kiselim rastvorima (pH između 2 i 5) se odvija vrlo brzo [Vastag i sar., 2001].

Jedna od najčešće korišćenih metoda u cilju zaštite bakra od korozije jeste primena organskih jedinjenja kao inhibitora. Prethodna istraživanja pokazala su da je moguće primeniti heterociklična organska jedinjenja koja u svojoj strukturi sadrže S, N, O atome kao inhibitore korozije bakra. Njihova aktivnost se zasniva na formiranju koordinatne veze između nepopunjenih d orbitala metala i nesparenih elektrona odgovarajućeg jedinjenja [Moretti i Guidi, 2002; Quartarone i sar., 2003]. Formirani kompleks ima polimernu strukturu i zaštitnu ulogu, koja se ogleda u sprečavanju daljeg rastvaranja metala. U ovu grupu jedinjenja spadaju azoli i derivati azola [Babic-Samardžija i Hackerman, 2005; Szocs i sar., 2005; Stupnisek-Lisac i sar., 2002; Larbi i sar., 2006; Benali i sar., 2010; Finsgar, 2013], aminokiseline [Petrović i sar., 2012a; Ismail, 2007; Zhang i sar., 2008a; 2008b; Barouni i sar., 2008; Radovanović i sar., 2013; Simonović i sar., 2014], kao i purin i adenin [Scendo, 2007a; Scendo, 2007b; Radovanović i sar., 2012; Scendo, 2008]. Efikasnost organskih jedinjenja kao inhibitora korozije zavisi od same strukture molekula, ali i od osobina metala. Takođe uticaj pH vrednosti rastvora i temperature na efikasnost inhibicije organskog jedinjenja bio je predmet mnogih istraživanja.

Efikasnost 1*H*-benzotriazola (BTAH) i njegovih derivata kao inhibitora korozije bakra poznata je dugi niz godina [Finšgar i Milošev, 2010; Liu i sar., 2011; Gelman i

sar., 2014]. Poznato je da molekul BTAH sadrži atom N čiji nespareni elektroni mogu popuniti d orbitale bakra [Cano i sar., 2004]. Kao rezultat toga, formira se zaštitni sloj na površini bakra koji smanjuje difuziju agresivnih jona do površine metala [Abdullah i sar., 2006].

Pored jedinjenja azola, utvrđeno je da se i kalijum-sorbat [Abelev i sar., 2007; Nagar i sar., 2010], može koristiti kao inhibitor korozije bakra u neutralnim i alkalnim sredinama. Sposobnost kalijum-sorbata da zaštiti metal od korozije pripisana je prisustvu karboksilne grupe u molekulu. Korozioni proces sprečen je usled formiranja hidrofobnog zaštitnog sloja na površini metala [Gelman i sar., 2014]. Ono što je još važno, sorbatni zaštitni sloj se pokazao stabilnijim u odnosu na formirani film BTAH u alkalnim uslovima.

Neki istraživači utvrdili su da prisustvo hloridnih jona dovodi do povećanja brzine korozije [Ma i sar., 2002], dok sarugi [Oguzie i sar., 2007; Bian i sar., 2013; Arukalam i sar., 2014] pak ukazuju na pojavu sinergizma između anjona halogenida i katjona organskih jedinjenja. Pretpostavlja se da u prisustvu hloridnih jona, u agresivnim rastvorima, adsorpciona sposobnost protonovanih organskih jedinjenja se povećava, a samim tim dolazi i do povećanja efikasnosti inhibicije [Solmaz i sar., 2011].

U prethodnom poglavlju uočeno je da u prisustvu hloridnih jona, dolazi do smanjenja efikasnosti inhibicije 5-metil-1*H*-benzotriazola (MBTAH) i 5-hlor-1*H*-benzotriazola (CBTAH) u kiselom rastvoru sulfata. U ovom radu ispitivan je uticaj Cl⁻ jona na koroziono ponašanje bakra u 0,01 mol/dm³ H₂SO₄ u prisustvu dvokomponentnog inhibitora, MBTAH-kalijum-sorbat, CBTAH-kalijum-sorbat kao i BTAH-kalijum-sorbat. Za ova ispitivanja korišćena su elektrohemijska merenja, zatim analiza površine skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM/EDS) i metoda gubitka mase.

5.2 Eksperimentalni rad

5.2.1 Elektrohemijska merenja

Za ispitivanja korišćen je elektrodni sistem u kome je bakarna elektroda, površine 0,49 cm², radna elektroda, dok je zasićena kalomelova elektroda (ZKE) korišćena kao referentna. Platinska žica je služila kao pomoćna elektroda. Pre svakog

merjenja vršeno je poliranje radne elektrode glinicom ($0,3 \mu\text{m Al}_2\text{O}_3$ Buehler, SAD), nakon čega je isprana destilovanom vodom i osušena. Korišćeni reagensi u ispitivanju su sumporna kiselina, hlorovodonična kiselina (H_2SO_4 , HCl , Zorka Pharma, Srbija), 1*H*-benzotriazol (BTAH, Ekogal, Srbija), 5-metil-1*H*-bezotriazol (MBTAH, Sigma-Alsarich, Japan), 5-hlor-1*H*-bezotriazol (CBTAH, Sigma-Alsarich, Nemačka) i kalijum-sorbat (Sigma-Alsarich, Nemačka). Hlorovodonična kiselina (37 %) dodata je rastvoru $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ kako bi se dobila koncentracija $0,05 \text{ mol/dm}^3 \text{ Cl}^-$.

Elektrohemijske metode koje su korišćene u istraživanju su merenje potencijala otvorenog kola (POK), linearna potenciodinamička i ciklična voltometrijska merjenja (potenciostat IVIUM Xre, IVIUM Technologies sa prikladnim softverom). POK merenje je u toku 10 minuta pre svakog potenciodinamičkog polarizacionog merjenja. U toku 10 minuta nije dolazilo do značajne promene vrednosti POK. Linearni voltamogrami snimani su u opsegu $\text{POK} \pm 0,15 \text{ V}$ (ZKE). Brzina promene potencijala bila je 1 mV/s . Ciklični voltamogrami su zabeleženi u širem opsegu potencijala od $-1,0 \text{ V}$ do $1,0 \text{ V}$ (ZKE) pri brzini promene potencijala od 10 mV/s .

5.2.2 Metoda gubitka mase

Bakarne pločice dimenzija $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 0,5 \text{ mm}$ korišćene su za ispitivanje brzine korozije i efikasnosti inhibicije dvokomponentnih inhibitora gravimetrijskom metodom. Pre tretiranja u odgovarajućem rastvoru, svaki uzorak je poliran papirom za glačanje, ispran destilovanom vodom i etanolom, i nakon toga je izmeren. Tretman bakarnih pločica je vršen u trajanju od 7 dana (22°C), u rastvoru $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ sa dodatkom dvokomponentnih inhibitora (BTAH – kalijum-sorbat i MBTAH – kalijum-sorbat) i Cl^- jona. Nakon 7 dana, uzorci su uklonjeni iz rastvora, isprani destilovanom vodom, osušeni i ponovo izmereni.

5.2.3 Površinska analiza uzoraka

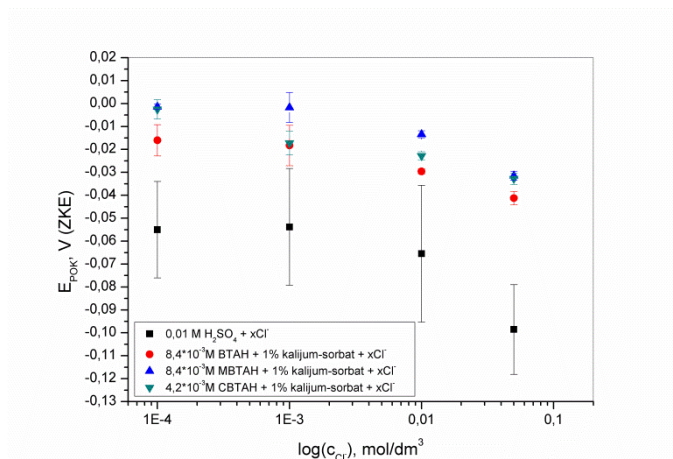
Karakterizacija površine bakarnih uzoraka nakon tretiranja u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ bez i u prisustvu dvokomponentnog inhibitora i Cl^- jona, nakon 7 dana, vršena je skenirajućom elektronskom mikroskopijom sa energetsko disperzivnim spektrometrom (SEM - EDS). SEM/EDS eksperimenti izvedeni su primenom skenirajućeg mikroskopa Tescan VEGA 3 LM sa sistemom Oxford EDS X-act Inca 350.

5.3 Rezultati i diskusija

5.3.1 Potencijal otvorenog kola

Potencijal otvorenog kola bakra (POK) meren je u $0,01 \text{ mol/dm}^3$ rastvoru H_2SO_4 u prisustvu različitih koncentracija Cl^- jona, kao i u prisustvu određenih inhibitora i Cl^- jona. Dobijeni rezultati prikazani su na slici 1. Kako se koncentracija Cl^- jona povećava, vrednosti POK u kiselom sulfatnom rastvoru se pomeraju u negativnom pravcu u odnosu na vrednost POK u osnovnom rastvoru ($E_{\text{POK}} = -0,03 \text{ V vs. ZKE}$). Slično ponašanje je uočeno ranije u radu [Milić i Antonijević \[2009\]](#). Pretpostavlja se da dolazi do formiranja $\text{CuCl}^-_{(\text{ads})}$ intermedijera na površini bakra što dovodi do veće količine negativnog naelektrisanja na površini elektrode [\[Ismail i sar., 2006\]](#).

Analizom rezultata prikazanih na slici 1, utvrđeno je da sa povećanjem koncentracije Cl^- jona u inhibiranom rastvoru, vrednosti POK postaju negativnije što ukazuje da dolazi do adsorpcije Cl^- jona na površini elektrode [\[Lagreenee i sar., 2002\]](#).



Slika 1. Potencijal otvorenog kola bakra u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ u prisustvu različitih koncentracija Cl^- jona i dvokomponentnog inhibitora (BTAH - kalijum-sorbat, MBTAH - kalijum-sorbat i CBTAH – kalijum-sorbat)

5.3.2 Ciklična voltametrija

CV krive bakra u kiselom rastvoru sulfata bez i u prisustvu različitih koncentracija Cl^- jona prikazane su na slici 2. Na anodnoj krivoj u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ može se videti da Cu podleže oksidaciji do Cu^+ jona [\[Badawy i sar., 2009\]](#). U katodnom delu voltamograma uočen je redukcioni pik, koji predstavlja redepoziciju nastalih jona

bakra. U skladu sa literaturom [Elmorsi i Hassanein, 1999] bakar se rastvara u prirodno aerisanim kiselim rastvorima po reakcijama (1) i (2):



Na katodi dolazi do redukcije rastvorenog kiseonika [Khaled, 2008]:



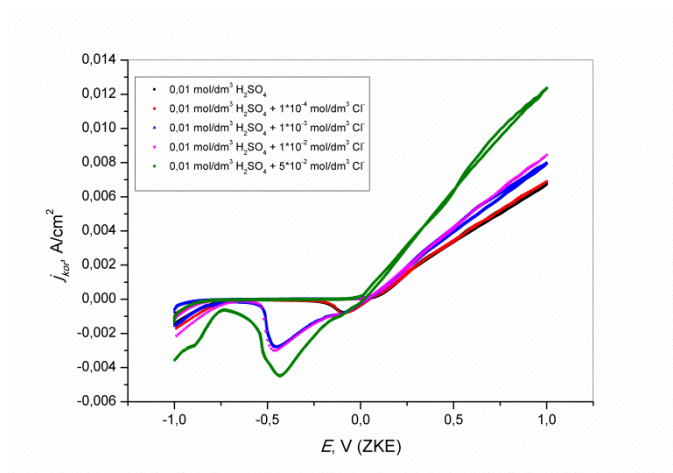
Korozija bakra u kiselom rastvoru u prisustvu Cl^- jona može se prikazati reakcijama (4) i (5) [Kear i sar., 2004]:



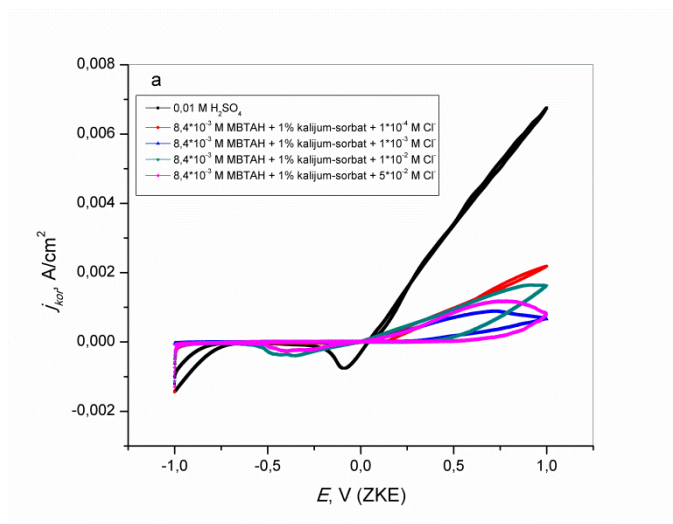
Formirani sloj CuCl (reakcija 4) je nestabilan i ne obezbeđuje adekvatnu zaštitu bakru od daljeg rastvaranja. Štaviše, CuCl reaguje dalje sa Cl^- jonima po reakciji (5) pri čemu se formira rastvorni kompleks CuCl_2^- [Khaled, 2008]. Kao posledica toga, dolazi do izrazitog povećanja korozione gustine struje što se može uočiti na CV dijagramu na slici 2.

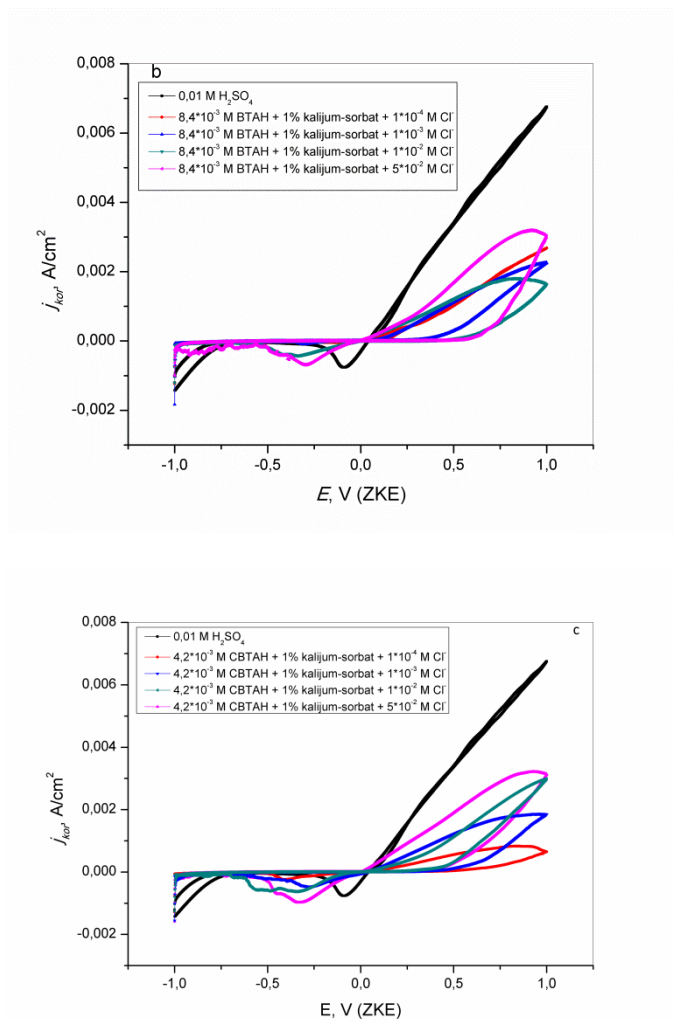
Eksperimenti su ponovljeni u prisustvu dvokomponentnog inhibitora azola i kalijum-sorbata. Kalijum-sorbat je dodat u koncentraciji od 1%, BTAH i MBTAH dodati u koncentraciji od $8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, dok je CBTAH dodat u koncentraciji od $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$. U skladu sa CV dijagramima (slike 3a-c) uočava se da sistem azola i kalijum-sorbata obezbeđuje zaštitu elektrodi u prisustvu Cl^- jona. Na krivama nije uočen anodni pik sve do potencijala $\sim 0,5 \text{ V}$ (ZKE). Daljim povećanjem vrednosti potencijala, i koroziona gustina struje se postepeno povećava. Pretpostavlja se da u inhibiranom kiselom rastvoru sulfata, u prisustvu Cl^- jona, dolazi do pojave defekata u strukturi zaštitnog sloja. Kao posledica toga, agresivni joni dolaze u kontakt sa površinom, pa je rastvaranje bakra nastavljeno. Poznato je da Cl^- joni, zbog malog prečnika, mogu probiti zaštitni sloj na površini bakra što dovodi do pojave tačkaste korozije [Milošev, 2007; Abd El-Haleem i Abd El-Wanees, 2011]. Visoka vrednost potencijala na kome dolazi do razgradnje zaštitnog filma ukazuje na postojanje kompaktnog sloja inhibitora na

površini bakra [Szocs i sar., 2005]. Takođe, pri povratnom snimanju, na potencijalima većim od 0 V (ZKE), veća je vrednost katodne korozione struje u odnosu na anodnu. Takvo ponašanje potvrđuje da dolazi do razlaganja zaštitnog sloja i formiranja pitova (nukleusa) na površini bakra [Abelev i sar., 2007]. Uočen je i katodni pik koji predstavlja redukciju jona bakra. Intenzitet katodnog pika je manji u prisustvu azola i kalijum-sorbata u poređenju sa osnovnim rastvorom u prisustvu Cl^- jona, što ukazuje na inhibicioni efekat dvokomponentnog inhibitora. Povećanje korozione struje, u inhibiranom sulfatnom rastvoru u prisustvu Cl^- jona, može se objasniti destrukcijom zaštitnog sloja sa iniciranjem tačkaste korozije. U blizini piting potencijala, Cl^- joni se snažnije adsorbuju i dovode do povećanja korozione struje (slike 3a-c).



Slika 2. Ciklični voltamogram bakra u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ u prisustvu različitih koncentracija Cl^- jona

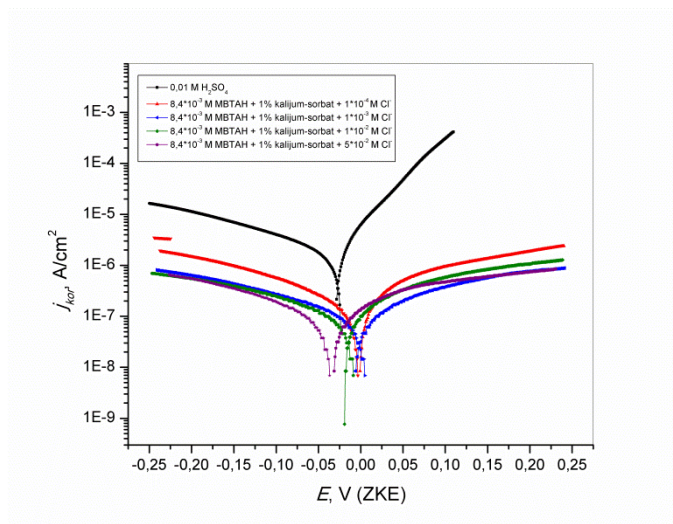




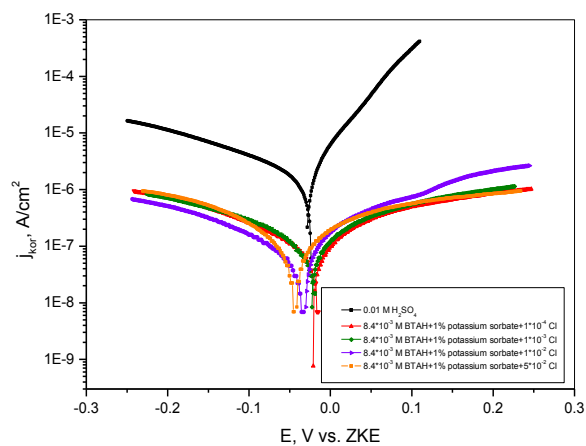
Slika 3. Ciklični voltamogram bakra u 0,01 mol/dm³ H₂SO₄ u prisustvu različitih koncentracija Cl⁻ jona i dvokomponentnog inhibitora: (a) MBTAH - kalijum-sorbat, (b) BTAH - kalijum-sorbat, (c) CBTAH - kalijum-sorbat

5.3.3 Potenciodinamička polarizacija

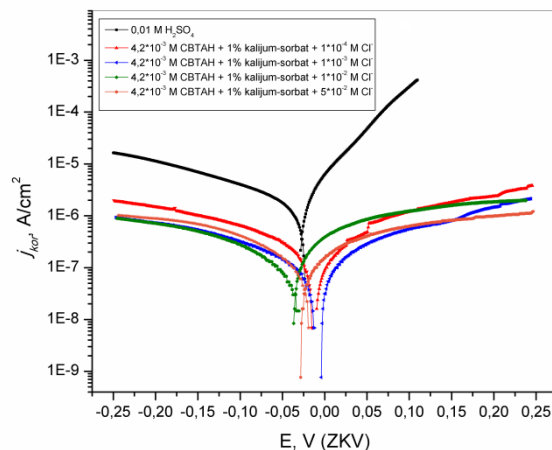
U cilju dobijanja više informacija o klasifikaciji ispitivanih jedinjenja kao anodnih, katodnih ili inhibitora mešovitog tipa i njihovog efekta na kinetiku anodne i katodne reakcije, primenjena je metoda linearne polarizacije. Slike 4-6 ilustruju polarizacione krive bakra zabeležene u 0,01 mol/dm³ H₂SO₄ u prisustvu Cl⁻ jona i uz dodavanje dvokomponentnog inhibitora MBTAH - kalijum-sorbat, BTAH - kalijum-sorbat i CBTAH – kalijum-sorbat, redom.



Slika 4. Polarizacione krive bakra u 0,01 mol/dm³ H₂SO₄ u prisustvu različitih koncentracija Cl⁻ jona i dvokomponentnog inhibitora MBTAH - kalijum-sorbat



Slika 5. Polarizacione krive bakra u 0,01 mol/dm³ H₂SO₄ u prisustvu različitih koncentracija Cl⁻ jona i dvokomponentnog inhibitora BTAH - kalijum-sorbat



Slika 6. Polarizacione krive bakra u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ u prisustvu različitih koncentracija Cl^- jona i dvokomponentnog inhibitora CBTAH - kalijum-sorbat

Kao što se može videti sa slika 4-6, polarizacione krive su pomerene u negativnom pravcu usled povećanja koncentracije Cl^- jona u inhibiranom sulfatnom rastvoru.

Na osnovu ranijeg istraživanja, [Kear i sar., \[2004\]](#) uočio je da povećanje koncentracije Cl^- jona dovodi do pomeranja korozionog potencijala (E_{kor}) ka negativnijim vrednostima. Ovaj trend može se uočiti i na osnovu parametara prikazanih u tabeli 1. Takođe, koroziona gustina struje raste u prisustvu Cl^- jona, što ukazuje na povećanje brzine korozije bakra. Slični rezultati dobijeni su i u radu [\[El-Sherif i sar., 2004\]](#). U skladu sa vrednostima anodnog Tafelovog nagiba (tabela 1), pretpostavlja se da je proces rastvaranja bakra u kiselom rastvoru sulfata, u prisustvu Cl^- jona, kontrolisan difuzijom [\[Antonijević i sar., 2005\]](#).

Međutim, u prisustvu Cl^- jona i dvokomponentnog inhibitora, potencijal korozije nije značajno pomeren u negativnom pravcu usled povećanja koncentracije Cl^- jona. Na osnovu ovih rezultata pretpostavlja se da dolazi do adsorpcije Cl^- jona na površini bakra pri čemu se formiraju CuCl vrste [\[Villamil i sar., 2002; Feng i sar., 1999\]](#). Maksimalno pomeranje u negativnom pravcu je 4 mV u prisustvu MBTAH - kalijum-sorbat, odnosno 5 mV u prisustvu CBTAH – kalijum-sorbat u odnosu na osnovni rastvor. U skladu sa literaturom [\[Oguzie i sar., 2007\]](#), ispitivani dvokomponentni inhibitor se može klasifikovati kao mešoviti tip inhibitora. Takođe, u prisustvu dvokomponentnih

inhibitora značajno dolazi do redukcije anodne i katodne korozivne struje u odnosu na osnovni rastvor. Najmanji stepen efikasnosti inhibicije postignut je u prisustvu najveće ispitivane koncentracije Cl^- jona, $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$.

Tabela 1. Elektrohemijski parametri oksidacije bakra u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ rastvoru u prisustvu različitih koncentracija Cl^- jona

Medijum	E_{kor} , V (ZKE)	j_{kor} , $\mu\text{A/cm}^2$	b_a , V	$-b_c$, V
/	-0,030	1,84	0,045	0,136
$1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3 \text{ Cl}^-$	-0,043	4,24	0,081	0,132
$1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{ Cl}^-$	-0,048	4,90	0,086	0,152
$1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 \text{ Cl}^-$	-0,059	5,35	0,086	0,117
$5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 \text{ Cl}^-$	-0,094	8,99	0,087	0,126

Tabela 2. Elektrohemijski parametri oksidacije bakra u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ rastvoru u prisustvu različitih koncentracija Cl^- jona i dvokomponentnog inhibitora MBTAH - kalijum-sorbat, BTAH - kalijum-sorbat i CBTAH – kalijum-sorbat

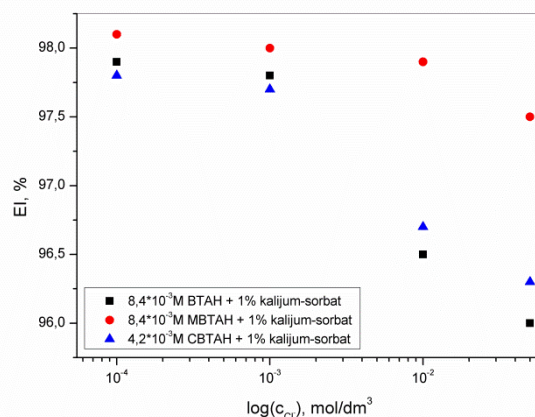
Ispitivani rastvor		E_{kor} , V (ZKE)	j_{kor} , $\mu\text{A/cm}^2$	b_a , V	$-b_c$, V	EI, %	
$8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ MBTAH	1% kalijum-sorbat	$1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3 \text{ Cl}^-$	-0,0018	0,0344	0,032	0,040	98,1
		$1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{ Cl}^-$	-0,0019	0,0370	0,047	0,065	98,0
		$1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 \text{ Cl}^-$	-0,015	0,0379	0,042	0,074	97,9
		$5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 \text{ Cl}^-$	-0,034	0,0460	0,036	0,042	97,5
$8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ BTAH	1% kalijum-sorbat	$1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3 \text{ Cl}^-$	-0,019	0,0386	0,040	0,063	97,9
		$1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{ Cl}^-$	-0,022	0,0405	0,046	0,053	97,8
		$1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 \text{ Cl}^-$	-0,034	0,0644	0,039	0,069	96,5
		$5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 \text{ Cl}^-$	-0,044	0,0736	0,029	0,030	96,0
$4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ CBTAH	1% kalijum-sorbat	$1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3 \text{ Cl}^-$	-0,0029	0,0426	0,054	0,072	97,7
		$1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{ Cl}^-$	-0,012	0,0447	0,045	0,037	97,5
		$1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 \text{ Cl}^-$	-0,023	0,0613	0,065	0,070	96,7
		$5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 \text{ Cl}^-$	-0,035	0,0685	0,088	0,097	96,3

Elektrohemijski parametri oksidacije bakra, poput potencijala korozije (E_{kor}), korozione gustine struje (j_{kor}), anodnih (b_a) i katodnih (b_c) Tafelovih nagiba izračunati su na osnovu polarizacionih krivih i sumirani su u tabeli 2. Efikasnost inhibicije izračunata je po jednačini (6) [Musa i sar., 2011]:

$$\%EI = 100((j_{kor} - j_{kor(inh)}) / j_{kor}) \quad (6)$$

Gde su j_{kor} i $j_{kor(inh)}$ vrednosti korozione gustine struje bez i u prisustvu inhibitora.

Prikazani rezultati u tabeli 2 pokazuju da se anodni i katodni Tafelovi nagibi menjaju u prisustvu inhibitora i Cl^- jona. Takvo ponašanje ukazuje da se molekuli inhibitora adsorbuju na površini bakra i na taj način blokiraju reakciona mesta [Khaled i Hackerman, 2004]. Formirani film inhibitora smanjuje kontakt između agresivnih jona i površine bakra. Takođe, u prisustvu dvokomponentnog inhibitora i uz dodavanje različitih koncentracija Cl^- jona, vrednost korozione struje je manja u poređenju sa sulfatnim rastvorom bez inhibitora. Do smanjenja korozione gustine struje verovatno dolazi zbog formiranja adherentnog i kompaktnog zaštitnog sloja inhibitora na površini bakra. Pretpostavlja se da Cl^- joni učestvuju u formiranju zaštitnog sloja na površini elektrode ili stabilizuju adsorpciju MBTAH i kalijum-sorbata, što doprinosi boljoj zaštiti elektrode. Slični rezultati dobijeni su u radu Avramovića i Antonijevića [2004]. U skladu sa podacima u literaturi [Al Kharafi i sar., 2007], uvođenje odgovarajućeg supstituenta u molekul 1*H*-benzotriazola može povećati njegova antikorozivna svojstva. Dobijeni rezultati ukazuju da je postignut veći stepen zaštite bakra u agresivnom rastvoru u prisustvu MBTAH - kalijum-sorbat u odnosu na CBTAH - kalijum-sorbat. Prisustvo $-CH_3$ grupe u molekulu MBTAH koja ima pozitivan induktivni efekat i ponaša se kao elektorn-donor, omogućava lakše formiranje koordinatne veze molekula inhibitora sa bakrom [Al Kharafi i sar., 2009]. Sa druge strane, u prisustvu CBTAH u čijoj strukturi se nalazi $-Cl$ grupa, koja se ponaša kao elektron-akceptor, postignut je manji stepen zaštite elektrode što je uočeno i u literaturi [Yadav i sar., 2015].



Slika 6. Zavisnost efikasnosti inhibicije dvokomponentnog inhibitora (MBTAH - kalijum-sorbat, BTAH - kalijum-sorbat i CBTAH – kalijum-sorbat) od koncentracije dodatih Cl⁻ jona u 0,01 mol/dm³ rastvoru H₂SO₄

U skladu sa prikazanim rezultatima na slici 6, može se videti da dodavanje različitih koncentracija Cl⁻ jona u inhibiranom sulfatnom rastvoru dovodi do smanjenja efikasnosti inhibicije dvokomponentnih inhibitora. Međutim, smanjenje njihove efikasnosti nije značajno, EI je još uvek veća od 95%. Rezultati dobijeni u ovom istraživanju ukazuju da dvokomponentni inhibitorski sistem azola i kalijum-sorbata se može koristiti kao inhibitor korozije bakra u agresivnom kiselom rastvoru.

5.3.4 Metoda gubitka mase

Koroziono ponašanje bakra u 0,01 mol/dm³ H₂SO₄ bez i u prisustvu dvokomponentnog inhibitora azola (BTAH, MBTAH, CBTAH) i kalijum-sorbata i različitih koncentracija Cl⁻ jona, je ispitivano metodom gubitka mase. Dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 3. Analizom rezultata uočava se da je brzina korozije bakra smanjena u prisustvu inhibitora u rastvoru koji sadrži i Cl⁻ jone. Pretpostavlja se da se ispitivana jedinjenja adsorbuju na površini bakra, što smanjuje brzinu korozije. Brzina korozije i stepen efikasnosti izračunati su na osnovu jednačina (7) i (8):

$$CR = (W - W_1) / A \cdot T \quad (7)$$

$$\%EI = 100 \cdot ((CR - CR_1) / CR) \quad (8)$$

Gde CR i CR_I ($\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$) predstavljaju brzinu korozije bakra u sulfatnom rastvoru bez i u prisustvu inhibitora. W i W_I (g) predstavljaju masu uzoraka pre i nakon tretmana u rastvoru u trajanju od 7 dana, A (m^2) je površina uzoraka, i T (h) je vreme trajanja tretmana.

Tabela 3. Brzina korozije bakra (CR) i efikasnost inhibicije (EI) u $0,01 \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ rastvoru bez i u prisustvu različitih koncentracija Cl^- jona i dvokomponentnog inhibitora: MBTAH – kalijum-sorbat, BTAH – kalijum-sorbat i CBTAH – kalijum-sorbat

Ispitivani rastvor		$CR \cdot 10^3, \text{ g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$	$EI, \%$	
/		75,8	/	
$8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/\text{dm}^3$ MBTAH	1% kalijum-sorbat	$1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ Cl}^-$	1,52	98,0
		$1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ Cl}^-$	1,67	97,8
		$1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ Cl}^-$	2,05	97,3
		$5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ Cl}^-$	2,29	96,9
$8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/\text{dm}^3$ BTAH	1% kalijum-sorbat	$1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ Cl}^-$	1,82	97,6
		$1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ Cl}^-$	2,27	97,0
		$1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ Cl}^-$	2,43	96,8
		$5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ Cl}^-$	3,49	95,4
$4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/\text{dm}^3$ CBTAH	1% kalijum-sorbat	$1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ Cl}^-$	1,67	97,8
		$1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ Cl}^-$	2,08	97,25
		$1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ Cl}^-$	2,50	96,7
		$5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ Cl}^-$	3,18	95,8

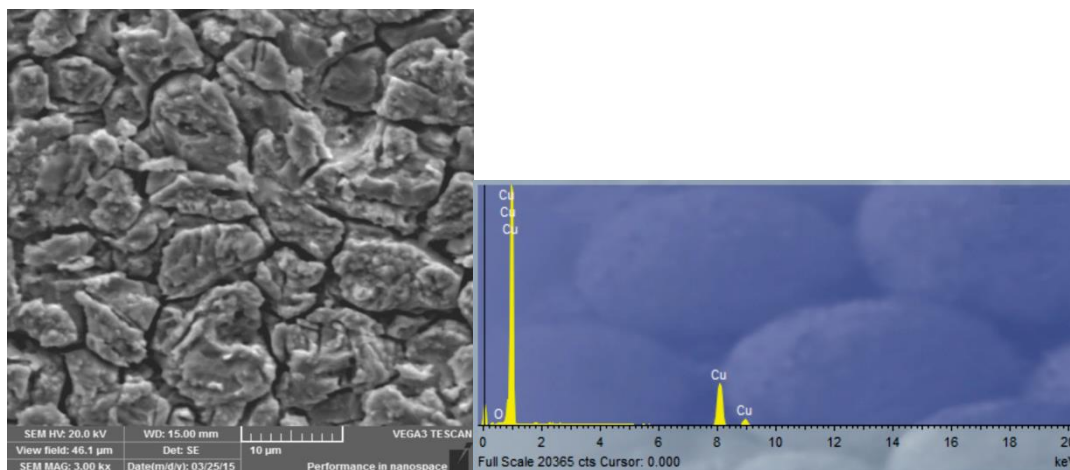
Prisustvo $-\text{CH}_3$ grupe u molekulu MBTAH poboljšava sposobnost prekrivanja površine i što utiče na veću efikasnost inhibicije MBTAH - kalijum-sorbat u odnosu na CBTAH – kalijum-sorbat i BTAH - kalijum-sorbat. Rezultati dobijeni ovom metodom su u saglasnosti sa elektrohemijski dobijenim rezultatima.

Dobijene vrednosti efikasnosti inhibicije ispitivanih binarnih inhibitora u cilju zaštite bakra od korozije u prisustvu različite koncentracije Cl^- jona dobijene na osnovu elektrohemijskih merenja i metode gubitka mase su u saglasnosti.

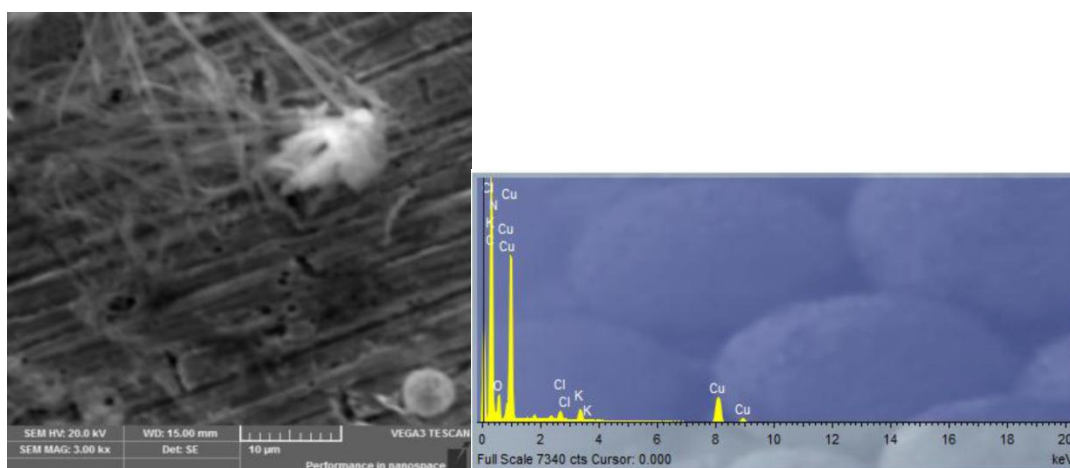
5.3.5 Karakterizacija površine bakarnih uzoraka

Izgled površine bakarnih uzoraka nakon tretiranja u trajanju od 7 dana u rastvoru $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ bez i uz dodavanje dvokomponentnog inhibitora i Cl^- jona, prikazan je na slikama 7 i 8. Na osnovu SEM mikrografije evidentna je razlika u izgledu bakarne površine nakon tretmana u rastvoru u prisustvu inhibitora. Na slici 7 može se videti da je površina bakra razorena usled delovanja agresivnih jona. Međutim, u prisustvu inhibitora (slika 8) površina izgleda glatko i može se uočiti talog ili adsorbat. Na taj način, potvrđeni su prethodno dobijeni rezultati o smanjenju brzine korozije bakra u prisustvu inhibitora.

EDS analiza je primenjena u cilju određivanja sastava formiranog filma na površini bakra. Pikovi Cu i O su uočeni u kiselom sulfatnom medijumu. Kada su MBTAH, kalijum-sorbat i Cl^- joni prisutni u rastvor (slika 8), pojavljuju se pikovi N i C. Ovi atomi su delovi molekula MBTAH i kalijum-sorbata, što potvrđuje njihovu adsorpciju na površini bakra. Međutim, može se uočiti da je intenzitet pika Cl izražen u prisustvu inhibitora, što ukazuje da Cl^- joni imaju sposobnost da probiju zaštitni sloj [Scendo, 2008]. Generalno, prihvaćeno je da dodavanje Cl^- jona u kiselom sulfatnom rastvoru može inhibirati ili stimulisati korozioni proces metala [Asefi i sar., 2010]. U prisustvu visoke koncentracije Cl^- jona u inhibiranom rastvoru, zaštitni sloj ne pruža adekvatnu zaštitu bakru. Kao što se može videti sa slike 8, nakon tretiranja uzorka u rastvoru MBTAH - kalijum-sorbat - $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 \text{ Cl}^-$, na površini bakra uočavaju se (tačke) pitovi i pukotine. Dobijeni rezultati ukazuju da Cl^- joni imaju sposobnost da probiju i unište zaštitni sloj, što je u skladu sa dobijenim rezultatima CV metodom.



Slika 7. Površina bakra sa EDS spektrom nakon tretiranja 7 dana u rastvoru $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$



Slika 8. Površina bakra sa EDS spektrom nakon tretiranja 7 dana u rastvoru $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ u prisustvu dvokomponentnog inhibitora MBTAH – kalijum-sorbat i Cl jona

5.4 Zaključak

Ispitivan je uticaj različitih koncentracija Cl^- jona na koroziono ponašanje bakra u $0,01 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ rastvoru sa dodatkom dvokomponentnog inhibitora, BTAH – kalijum-sorbat, MBTAH – kalijum-sorbat i CBTAH – kalijum-sorbat. Dobijeni rezultati ukazuju na sledeće zaključke:

- Povećanje koncentracije Cl^- jona u inhibiranom sulfatnom rastvoru dovodi do pomeranja POK ka negativnijim vrednostima u odnosu na osnovni rastvor.
- Na osnovu potenciodinamičke polarizacije i ciklične voltametrije utvrđeno je da odgovarajuća koncentracija azola (BTAH, MBTAH i CBTAH) i kalijum-sorbata

efikasno inhibira proces korozije bakra u prisustvu Cl^- jona. Efikasnost inhibicije ispitivanih jedinjenja zavisi od koncentracije prisutnih Cl^- jona u rastvoru. Takođe, promena vrednosti anodnih i katodnih Tafelovih nagiba u prisustvu inhibitora i Cl^- jona ukazuje da se dvokomponentni inhibitori ponašaju kao mešoviti tip inhibitora.

- Rezultati dobijeni metodom gubitka mase potvrdili su da MBTAH – kalijum-sorbat, CBTAH – kalijum-sorbat kao i BTAH – kalijum-sorbat efikasno smanjuju brzinu korozije bakra u kiselom rastvoru sulfata sa dodatkom Cl^- jona.
- Analiziranjem površine uzoraka bakra (SEM i EDS analiza) potvrđeno je da se u prisustvu ispitivanih inhibitora postiže adekvatna zaštita bakra u $0,01 \text{ mol/dm}^3$ H_2SO_4 rastvoru u prisustvu Cl^- jona.

5.5 Literatura

1. L. Vrsalović, S. Gudić, M. Kliškić, E. E. Oguzie, L. Carew, Inhibition of copper corrosion in NaCl solution by caffeic acid, *International Journal of Electrochemical Science* 11 (2016) 459-474
2. E. M. Sherif, Su-Moon Park, 2-Amino-5-ethyl-1,3,4-thiadiazole as a corrosion inhibitor for copper in 3.0% NaCl solutions, *Corrosion Science* 48 (2006) 4065-4079
3. El-Sayed M. Sherif, Effects of 2-amino-5-(ethylthio)-1,3,4-thiadiazole on copper corrosion as a corrosion inhibitor in 3% NaCl solutions, *Applied Surface Science* 252 (2006) 8615–8623
4. El-Sayed M. Sherif, R. M. Erasmus, J. D. Comins, Corrosion of copper in aerated synthetic sea water solutions and its inhibition by 3-amino-1,2,4-triazole, *Journal of Colloid and Interface Science* 309 (2007) 470-477
5. M. Scendo, The effect of purine on the corrosion of copper in chloride solutions, *Corrosion Science* 49 (2007a) 373-390
6. M. Scendo, Corrosion inhibition of copper by purine or adenine in sulphate solutions, *Corrosion Science* 49 (2007b) 3953-3968
7. M. B. Petrovic, A. T. Simonovic, M. B. Radovanovic, S. M. Milic, M. M. Antonijevec, Influence of purine on copper behavior in neutral and alkaline sulfate solutions, *Chemical Papers* 66 (2012a) 664-676
8. M. B. Petrović, M. B. Radovanović, A. T. Simonović, S. M. Milić, M. M. Antonijević, The Effect of Cysteine on the Behaviour of Copper in Neutral and Alkaline Sulphate Solutions, *International Journal of Electrochemical Science* 7 (2012b) 9043-9057

9. H. Tian, W. Li, B. Hou, Novel application of a hormone biosynthetic inhibitor for the corrosion resistance enhancement of copper in synthetic seawater, *Corrosion Science* 53 (2011) 3435–3445.
10. Gy. Vastag, E. Szocs, A. Shaban, E. Kalman, New inhibitors of copper corrosion, *Pure and Applied Chemistry* 73(12) (2001) 1861-1869
11. G. Moretti, F. Guidi, Tryptophan as copper corrosion inhibitor in 0.5 M aerated sulfuric acid, *Corrosion Science* 44 (2002) 1995–2011.
12. G. Quartarone, T. Bellomi, A. Zingales, Inhibition of copper corrosion by isatin in aerated 0.5 M H₂SO₄, *Corrosion Science* 45 (2003) 715–733
13. K. Babic-Samardzija, N. Hackerman, Triazole, benzotriazole and substituted benzotriazoles as corrosion inhibitors of iron in aerated acidic media, *Journal of Solid State Electrochemistry* 9 (2005) 483-497
14. E. Szocs, G. Vastag, A. Shaban, E. Kalman, Electrochemical behaviour of an inhibitor film formed on copper surface, *Corrosion Science* 47 (2005) 893-908
15. E. Stupnisek-Lisac, A. Gazivoda, M. Madzarac, Evaluation of non-toxic corrosion inhibitors for copper in sulphuric acid, *Electrochimica Acta* 47 (2002) 4189-4194
16. L. Larabi, O. Benali, S. M. Mekelleche, Y. Harek, 2-Mercapto-1-methylimidazole as corrosion inhibitor for copper in hydrochloric acid. *Applied Surface Science* 253 (2006)1371–1378.
17. O. Benali, L. Larbi, Y. Harek, Inhibiting effects of 2-mercapto-1-methylimidazole on copper corrosion in 0.5 M sulfuric acid, *Journal of Saudi Chemical Society* 14 (2010) 231-235
18. M. Finsgar, 2-Mercaptobenzimidazole as a copper corrosion inhibitor: Part I. Long-term immersion, 3D-profilometry, and electrochemistry, *Corrosion Science* 72 (2013) 82-89
19. K. M. Ismail, Evaluation of cysteine as environmentally friendly corrosion inhibitor for copper in neutral and acidic chloride solutions, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 7811-7819
20. D.-q. Zhang, Q.-R. Cai, X.-M. He, L.-X. Gao, G.-D. Zhao, G-D, Inhibition effect of some amino acids on copper corrosion in HCl solution, *Materials Chemistry and Physics* 112 (2008a) 353-358.
21. D.-q. Zhang, Q.-R. Cai, X.-M. He, L.-X. Gao, K. Y. Lee, Effect of serine, threonine and glutamic acid on the corrosion of copper in aerated hydrochloric acid solution, *Corrosion Science* 50 (2008b) 3615-3621.
22. K. Barouni, L. Bazzi, R. Salghi, M. Mihit, B. Hammouti, A. Albourine, S. El Issami, Some amino acids as corrosion inhibitors for copper in nitric acid solution, *Materials Letters* 62 (2008) 3325-3327

23. M. B. Radovanović, M. B. Petrović, A. T. Simonović, S. M. Milić, M. M. Antonijević, Cysteine as a green corrosion inhibitor for Cu₃Zn brass in neutral and weakly alkaline sulphate solutions. *Environmental Science and Pollution Research* 20 (2013) 4370–4381.
24. A.T. Simonović, M. B. Petrović, M. B. Radovanović, S. M. Milić, M. M. Antonijević, Inhibition of copper corrosion in acidic sulphate media by eco-friendly amino acid compound, *Chemical Papers* 68 (2014) 362-371
25. M. B. Radovanović, A. T. Simonović, M. B. Petrović, S. M. Milić, M. M. Antonijević, Influence of purine on brass behavior in neutral and alkaline sulphate solutions. *International Journal of Electrochemical Science* 7 (2012) 11796-11810
26. M. Scendo, The influence of adenine on corrosion of copper in chloride solutions, *Corrosion Science* 50 (2008) 2070–2077.
27. M. Finšgar, I. Milošev, Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review, *Corrosion Science* 52 (2010) 2737–2749.
28. S. Liu, J. M. Duan, R. Y. Jiang, Z. P. Feng, R. Xiao, Corrosion inhibition of copper in tetra-N-butylammonium bromide aqueous solution by benzotriazole, *Materials and Corrosion* 62 (2011) 47–52.
29. D. Gelman, D. Starosvetsky, Y. Ein-Eli, Copper corrosion mitigation by binary inhibitor compositions of potassium sorbate and benzotriazole, *Corrosion Science* 82 (2014) 271–279.
30. E. Cano, J. L. Polo, A. La Iglesia, J. M. Bastidas, J. M. A study on the adsorption of benzotriazole on copper in hydrochloric acid using the inflection point of the isotherm, *Adsorption* 10 (2004) 219–225.
31. A.M. Abdullah, F. M. Al-Kharafi, B. G. Ateya, Intergranular corrosion of copper in the presence of benzotriazole, *Scripta Materialia* 54 (2006) 1673–1677.
32. E. Abelev, D. Starosvetsky, Y. Ein-Eli, Potassium sorbate – A new aqueous copper corrosion inhibitor, *Electrochemical and spectroscopic studies*, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 1975-1982
33. M. Nagar, D. Starosvetsky, J. Vaes, Y. Ein-Eli, Potassium sorbate as an inhibitor in copper chemical mechanical planarization slurry. Part I. Elucidating slurry chemistry, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 3560-3571
34. H. Ma, S. Chen, L. Niu, S. Zhao, S. Li, D. Li, Inhibition of copper corrosion by several Schiff bases in aerated halide solutions. *Journal of Applied Electrochemistry* 32 (2002) 65–72.
35. E. E. Oguzie, Y. Li, F. H. Wang, Effect of 2-amino-3-mercaptopropanoic acid (cysteine) on the corrosion behaviour of low carbon steel in sulphuric acid, *Electrochimica Acta* 53 (2007) 909-914

36. Y. F. Bian, W. J. Zhai, B. Q. Zhu, 5-methyl-1*H*-benzotriazole as potential corrosion inhibitor for electrochemical–mechanical planarization of copper, *Transactions of Nonferrous Metal Society* 23 (2013) 2431–2438.
37. I.O. Arukalam, I. C. Madufor, O. Ogbobe, E. E. Oguzie, Acidic Corrosion Inhibition of Copper by Hydroxyethyl Cellulose, *British Journal of Applied Science and Technology* 4 (2014) 1445-1460
38. R. Solmaz, E. A. Sahin, A. Doner, G. Kardas, The investigation of synergistic inhibition effect of rhodanine and iodide ion on the corrosion of copper in sulphuric acid solution, *Corrosion Science* 53 (2011) 3231-3240
39. S. M. Milić, M. M. Antonijević, Some aspects of copper corrosion in presence of benzotriazole and chloride ions, *Corrosion Science* 51 (2009) 28–34.
40. K. M. Ismail, A. M. Fathi, W. A. Badawy, Electrochemical behavior of copper–nickel alloys in acidic chloride solutions. *Corrosion Science* 48 (2006) 1912–1925.
41. M. Lagrenee, B. Mernari, M. Bouanis, M. Traisnel, F. Bentiss, Study of the mechanism and inhibiting efficiency of 3,5-bis(4-methylthiophenyl)-4*H*-1,2,4-triazole on mild steel corrosion in acidic media, *Corrosion Science* 44 (2002) 573-588
42. W. A. Badawy, K. M. Ismail, A. M. Fathi, The influence of the copper/nickel ratio on the electrochemical behavior of Cu–Ni alloys in acidic sulfate solutions, *Journal of Alloys and Compounds* 484 (2009) 365–370.
43. M. A. Elmorsi, A. M. Hassanein, Corrosion inhibition of copper by heterocyclic compounds, *Corrosion Science* 41 (1999) 2337-2352
44. K. F. Khaled, Adsorption and inhibitive properties of a new synthesized guanidine derivative on corrosion of copper in 0.5 M H₂SO₄, *Applied Surface Science* 255 (2008) 1811–1818.
45. G. Kear, B. D. Barker, F. C. Walsh, Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media – a critical review, *Corrosion Science* 46 (2004) 109–135.
46. I. Milošev, The effect of various halide ions on the passivity of Cu, Zn and Cu–xZn alloys in borate buffer, *Corrosion Science* 49 (2007) 637–653.
47. S. M. Abd El-Haleem, S. Abd El-Wanees, Chloride induced pitting corrosion of nickel in alkaline solutions and its inhibition by organic amines, *Materials Chemistry and Physics* 128 (2011) 418-426
48. R. M. El-Sherif, K. M. Ismail, W. A. Badawy, Effect of Zn and Pb as alloying elements on the electrochemical behavior of brass in NaCl solutions, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 5139-5150
49. M. M. Antonijević, S. M. Milić, S. M. Šerbula, G. D. Bogdanović, The influence of chloride ions and benzotriazole on the corrosion behavior of Cu₃₇Zn brass in alkaline medium, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 3693–3701.

50. R. F. V. Villamil, P. Corio, J. C. Rubim, S. M. L. Agostinho, Sodium dodecylsulfate - benzotriazole synergistic effect as an inhibitor of processes on copper | chloridric acid interfaces, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 535 (2002) 75-83
51. Y. Feng, K. S. Siow, W. K. Teo, A. K. Hsieh, The synergistic effects of propargyl alcohol and potassium iodide on the inhibition of mild steel in 0.5M sulfuric acid solution, *Corrosion Science* 41 (1999) 829-852
52. A. Y. Musa, A. A. H. Kadhum, A. B. Mohamad, M. S. Takriff, Experimental and theoretical study on the inhibition performance of triazole compounds for mild steel corrosion, *Corrosion Science* 52 (2011) 3331-3340
53. K. F. Khaled, N. Hackerman, Ortho-substituted anilines to inhibit copper corrosion in aerated 0.5 M hydrochloric acid, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 485-495.
54. Z. Avramović, M. Antonijević, Corrosion of cold-deformed brass in acid sulphate solution, *Corrosion Science* 46 (2004) 2793-2802.
55. F. M. Al Kharafi, A. M. Abdullah, I. M. Ghayad, B. G. Ateya, Effect of sulfide pollution on the stability of the protective film of benzotriazole on copper, *Applied Surface Science* 253 (2007) 8986-8991.
56. F. M. Al-Kharafi, A. M. El-Shany, B. G. Ateya, Comparative effects of tolytriazole and benzotriazole against sulfide attack on copper, *International Journal of Electrochemical Science* 4 (2009) 1351-1364
57. D. Asefi, M. Arami, M. N. Mahmoodi, Electrochemical effect of cationic gemini surfactant and halide salts on corrosion inhibition of low carbon steel in acid medium, *Corrosion Science* 52 (2010) 794-800.

6. Uticaj Cl⁻ jona na antikorozijske osobine azola i želatina u kiselom rastvoru sulfata

6.1 Uvod

Pored čelika i aluminijuma, bakar pripada grupi najčešće korišćenih metala u industriji. Bakar je odličan provodnik toplote i elektriciteta, pa se koristi u proizvodnji delova za električne instalacije. Osim toga, koristi se i u mikroelektronskoj industriji i za izradu kompjuterskih komponenata. Druga prednost bakra jeste mogućnost legiranja sa drugim metalima [Gong i sar., 2015]. Međutim, kao i drugi metali, i bakar podleže koroziji naročito u prisustvu agresivnih jona poput Cl⁻, HS⁻, S²⁻ i SO₄²⁻. Zbog toga je potrebno obezbediti adekvatnu zaštitu.

Korozija metala u različitim sredinama predstavlja veliki problem današnjice. Posledice dovode do oštećenja metala, ali i do ekonomskih gubitaka [Kokalj i sar., 2010; Guo i sar., 2014]. Mnogi istraživači pokušavaju da reše ovaj problem na različite načine. Korišćenje organskih jedinjenja kao inhibitora korozije je najefikasniji i najčešći način zaštite metala.

Različite klase jedinjenja ispitivane su u cilju pronalaženja optimalnog inhibitora korozije [Dermaž i sar., 2007], koji bi trebalo da spreče rastvaranje metala u prisustvu agresivnih jona. Svoju ulogu ostvaruju formiranjem zaštitnog filma na površini metala. Prisustvo heteroatoma (S, N, O) u strukturi molekula organskog jedinjenja daje im mogućnost da prekriju veliku površinu metala [Sherif i Park, 2006; Matos i sar., 2004]. Veliki broj radova potvrđuje da 1*H*-benzotriazol (BTAH) poseduje dobre antikorozijske osobine u različitim sredinama [Gerengi i sar., 2009] i za različite metale [Antonijević i Milić, 2009; Khadom i Yaro, 2014; Abd El Haleem i sar., 2014]. Poznato je da se molekul BTAH može naći u obliku katjona BTAH₂⁺ (pH <1), kao neutralni molekul BTAH (2 < pH < 8) i kao anjon BTA⁻ kada je pH > 8 [Finšgar i Milošev, 2010]. Takođe, utvrđeno je da prisustvo odgovarajućih funkcionalnih grupa olakšava adsorpciju molekula inhibitora na površini metala [Peme i sar., 2015].

Osim BTAH, aminokiseline imaju dobre inhibitorne sposobnosti u različitim rastvorima [Petrović i sar., 2012a; Radovanović i sar., 2013]. U zavisnosti od pH vrednosti rastvora, aminokiseline se mogu naći u obliku katjona, anjona ili cviter jona [Ismail, 2007; Aouniti i sar., 2013]. Različite aminokiseline (glicin, prolin, hisaroksi-prolin, alanin, glutaminska kiselina) ulaze u sastav molekula želatina i na taj

način omogućavaju molekulu da se adsorbuje na površini metala [Meudre i sar., 2014]. Do adsorpcije želatina na površini metala dolazi usled delovanja Van der Valsovih sila i elektrostatičkih interakcija. Na taj način, blokiraju se aktivna mesta na površini metala što dovodi do smanjenja brzine korozije.

U prethodnim radovima [Kublanovsky i Litovchenko, 2000; Balesteros i sar., 2010] potvrđeno je da Cu(II) joni mogu da formiraju kompleks sa glicinom u zavisnosti od pH vrednosti rastvora: CuGl^+ (pH=1,5-3), CuGl_2 (pH=4-7,5) i CuGl_3^- (pH \geq 8,5).

U skladu sa objavljenim rezultatima od strane drugih istraživača [Ma i sar., 2002; Bian i sar., 2013; Arukalam i sar., 2014; Solmaz i sar., 2011] joni halogenida (I^- , Br^- , Cl^-) mogu biti aktivatori ili inhibitori korozije metala. Inhibiciona sposobnost ovih jona opada po sledećem redosledu: $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$. Ovakav poredak je posledica postojanja razlike u elektronegativnosti i u veličini radijusa navedenih jona [Al-Taq, 2014]. Jodidni jon ima najveću elektronegativnost i najveći jonski radijus, što ukazuje da ima najbolje predispozicije da se adsorbuje u odnosu na Br^- i Cl^- jone [Umoren i Solomon, 2015]. Drugi istraživači smatraju da se tačkasta korozija metala javlja u rastvorima koji sadrže Cl^- jone [Deyab i Keera, 2012; Jafarian i sar., 2008]. U prethodnom poglavlju uočeno je da u prisustvu različitih koncentracija Cl^- jona dolazi do smanjenja efikasnosti inhibicije ispitivanih azola. Cilj ovog rada jeste ispitati uticaj Cl^- jona na antikorozijsku sposobnost sistema azoli - želatin u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$.

6.2 Eksperimentalni rad

6.2.1 Elektrohemijska merenja

Korišćen je elektrodni sistem u kome je bakarna elektroda, površine $0,49 \text{ cm}^2$, radna elektroda, dok je zasićena kalomelova elektroda (ZKE) korišćena kao referentna. Platinska žica je služila kao pomoćna elektroda. Pre svakog merenja vršeno je poliranje radne elektrode glicinom ($0,3 \text{ } \mu\text{m Al}_2\text{O}_3$ Buehler, SAD), nakon čega je isprana destilovanom vodom i osušena. Korišćeni reagensi u ispitivanju su H_2SO_4 , HCl (Zorka Pharma, Srbija), BTAH (Ekogal, Srbija), MBTAH (Sigma-Alsarich, Japan), CBTAH (Sigma-Alsarich, Nemačka) i želatin (Merck, Nemačka). Hlorovodonična kiselina (37 %) dodata je rastvoru $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ kako bi se dobila koncentracija $0,05 \text{ mol/dm}^3 \text{ Cl}^-$.

Elektrohemijske metode koje su korišćene u istraživanju su merenje potencijala otvorenog kola (POK), linearna potenciodinamička i ciklična voltometrijska merenja (potenciostat IVIUM Xre, IVIUM Technologies sa prikladnim softverom). POK meren je u toku 10 minuta pre svakog potenciodinamičkog polarizacionog merenja. U toku 10 minuta nije dolazilo do značajne promene vrednosti POK. Linearni voltamogrami snimani su u opsegu $\text{POK} \pm 0,15\text{V}$ (ZKE). Brzina promene potencijala bila je 1 mV/s . Ciklični voltamogrami su zabeleženi u širem opsegu potencijala od $-1,0 \text{ V}$ do $1,0 \text{ V}$ (ZKE) pri brzini promene potencijala od 10 mV/s .

6.2.2 Metoda gubitka mase

Bakarne pločice dimenzija $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 0,5 \text{ mm}$ korišćene su za ispitivanje brzine korozije i efikasnosti inhibicije azola gravimetrijskom metodom. Pre tretiranja u odgovarajućem rastvoru, svaki uzorak je poliran papirom za glačanje, ispran destilovanom vodom i etanolom, i nakon toga je izmeren. Tretman bakarnih pločica je vršen u trajanju od 7 dana (22°C), u rastvoru $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ sa dodatkom dvokomponentnog inhibitora (BTAH – želatin, MBTAH – želatin i CBTAH - želatin) i u prisustvu različitih koncentracija Cl^- jona. Nakon 7 dana, uzorci su uklonjeni iz rastvora, isprani destilovanom vodom, osušeni i ponovo izmereni.

6.2.3 Površinska analiza uzoraka

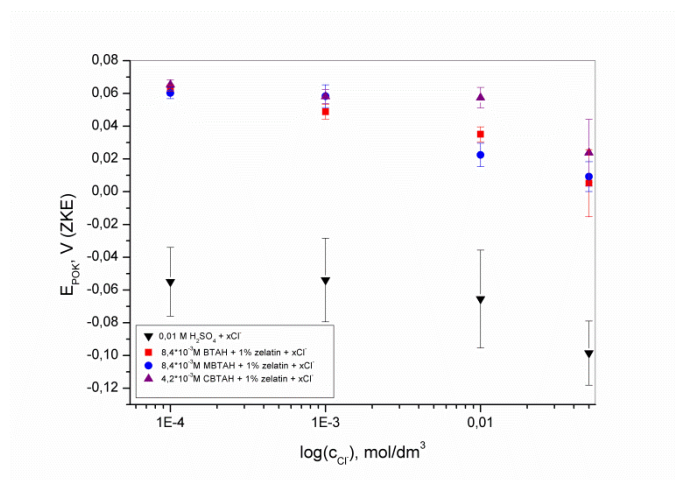
Karakterizacija površine bakarnih uzoraka nakon tretiranja u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ bez i u prisustvu dvokomponentnog inhibitora i Cl^- jona, nakon 7 dana, vršena je skenirajućom elektronskom mikroskopijom sa energetska disperzivnim spektrometrom (SEM - EDS). SEM/EDS eksperimenti izvedeni su primenom skenirajućeg mikroskopa Tescan VEGA 3 LM sa sistemom Oxford EDS X-act Inca 350.

6.3 Rezultati i diskusija

6.3.1 Potencijal otvorenog kola

Dobijene vrednosti potencijala otvorenog kola bakra (POK) u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ bez i u prisustvu Cl^- jona prikazane su na slici 1. Dodatkom inhibitora (MBTAH – želatin, CBTAH – želatin i BTAH – želatin) osnovnom rastvoru u prisustvu Cl^- jona, vrednosti POK su merene ponovo. Postignuti rezultati su takođe prikazani na slici 1. Može se uočiti slično ponašanje POK bakra. Naime, povećanje koncentracije Cl^- jona

kako u osnovnom tako i u inhibiranim sulfatnim rastvorima, dovodi do pomeranja POK ka negativnijim vrednostima. Pretpostavlja se da dolazi do adsorpcije Cl^- jona na površini bakra i do formiranja kompleksa $\text{CuCl}^-_{(\text{ads})}$ što doprinosi dobijanju negativnijih vrednosti POK. Slični rezultati dobijeni su i u radovima drugih autora [Lagreenee i sar., 2002; Ismail i sar., 2006]. U inhibiranim rastvorima sulfata takođe dolazi do adsorpcije Cl^- jona koji na taj način obezbeđuju površini bakra negativno naelektrisanje [Lagreenee i sar., 2002; Yan i sar., 2000].

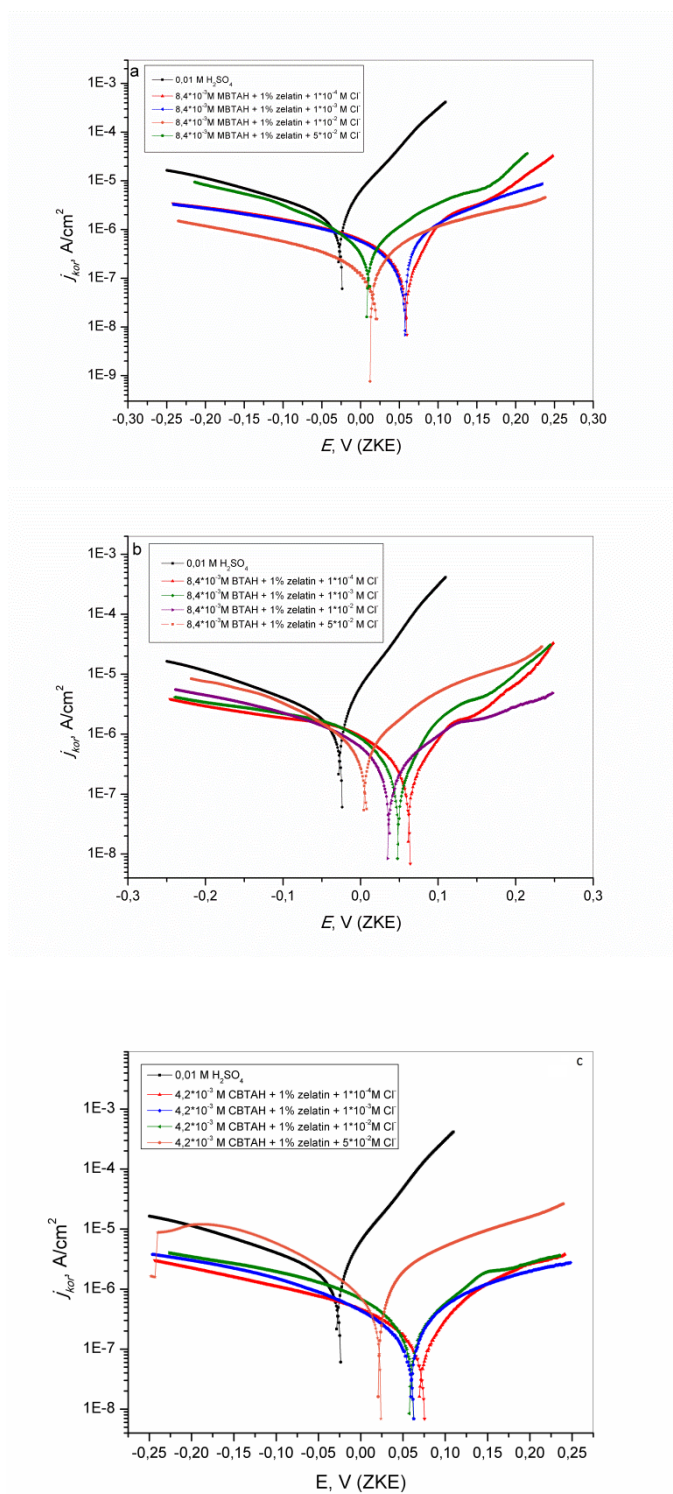


Slika 1. Potencijal otvorenog kola bakra u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ sa dodatkom različitih koncentracija Cl^- jona i u prisustvu dvokomponentnog inhibitora (BTAH - želatin, MBTAH - želatin i CBTAH - želatin)

6.3.2 Potenciodinamička polarizacija

Poznato je da određeni inhibitor korozije može uticati na smanjenje brzine anodne ili katodne ili na obe reakcije, pa se stoga može svrstati u anodni, katodni ili mešoviti tip. Na osnovu polarizacionih krivih moguće je odrediti kom tipu pripada ispitivani inhibitor. U kiselim rastvorima, anodna reakcija predstavlja transfer jona metala sa površine u rastvor u skladu sa reakcijama (1) i (2) [Elmorsi i Hassanein, 1999]. Na katodi dolazi do redukcije rastvorenog kiseonika po reakciji (3) [Khaled, 2008].





Slika 2. Polarizacione krive bakra u 0,01 mol/dm³ H₂SO₄ sa dodatkom različitih koncentracija Cl⁻ jona i u prisustvu dvokomponentnog inhibitora: (a) BTAH - želatin; (b) MBTAH - želatin i (c) CBTAH - želatin

Slike 2a-c predstavljaju polarizacione krive bakra u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ u prisustvu Cl^- jona kao i u prisustvu dvokomponentnog inhibitorskog sistema BTAH – želatin, MBTAH – želatin i CBTAH - želatin, redom. Na osnovu polarizacionih krivih, elektrohemijski parametri kao što su potencijal korozije (E_{kor}), koroziona gustina struje (j_{kor}), anodni (b_a) i katodni (b_c) Tafelovi nagibi, zatim efikasnost inhibicije (EI) izračunati su i prikazani u tabeli 1. Step en efikasnosti izračunat je po jednačini (4) [Musa i sar., 2011]:

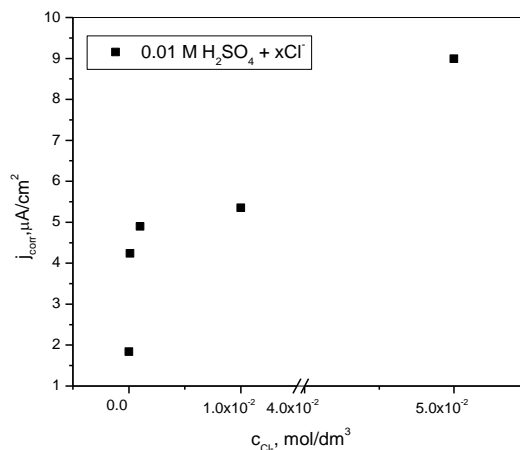
$$\%EI = 100(j_{\text{kor}} - j_{\text{kor(inh)}}) / j_{\text{kor}} \quad (4)$$

Gde j_{kor} i $j_{\text{kor(inh)}}$ predstavljaju korozionu gustinu struje bez i u prisustvu inhibitora, redom.

Usled povećanja koncentracije Cl^- jona, E_{kor} bakra u prisustvu inhibitora je pomeren ka negativnijim vrednostima. Takve vrednosti E_{kor} posledica su adsorpcije Cl^- jona na površini bakra i formiranja CuCl vrsta [Feng i sar., 1999; Villamil i sar., 2002]. U skladu sa prikazanim rezultatima u tabeli 1, koroziona gustina struje u inhibiranim rastvorima, u prisustvu Cl^- jona, je niža u odnosu na korozionu struju osnovnog rastvora. Pretpostavlja se da dolazi do adsorpcije inhibitora na površini bakra. Sa slika 2a-c može se uočiti da dvokomponentni inhibitor ima uticaj i na anodnu i na katodnu reakciju. Analiziranjem ovih slika zapaža se da su anodne i katodne krive pomerene ka nižim vrednostima korozione struje bez obzira na prisustvo Cl^- jona. Može se reći da se dvokomponentni inhibitor ponaša kao inhibitor mešovito g tipa sa izraženijim uticajem na anodnu reakciju. U prisustvu veće koncentracije Cl^- jona ($1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ i $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$), vrednost korozione struje u inhibiranom rastvoru je veća u poređenju sa rastvorima u kojima je koncentracija Cl^- jona niža. Takvo ponašanje se može objasniti destabilizacijom formiranog zaštitnog sloja u prisustvu Cl^- jona [Branzoi i sar., 2002]. U skladu sa pomenutim činjenicama može se pretpostaviti da efikasnost inhibicije ispitivanih jedinjenja zavisi od koncentracije Cl^- jona u ispitivanom rastvoru.

Dalje, sa porastom vrednosti anodnog potencijala, površina bakra biva manje zaštićena. Pretpostavlja se da se u toku potenciodinamičkih merenja u kiselom rastvoru sulfata, koji sadrži i inhibitore i Cl^- jone, pojavljuju oštećenja u strukturi zaštitnog sloja što dovodi do njegovog rastvaranja [Mountssair i Srhiri, 2007].

Anodni i katodni Tafelovi nagibi (tabela 1) menjaju se usled dodavanja inhibitora što ukazuje da dolazi do adsorpcije ispitivanih jedinjenja na površini bakra. Na taj način reakciona mesta bivaju blokirana. Takođe, promene Tafelovih parametara ukazuju da dvokomponentni inhibitor utiče na kinetiku i anodne i katodne reakcije [Ansari i sar., 2015].

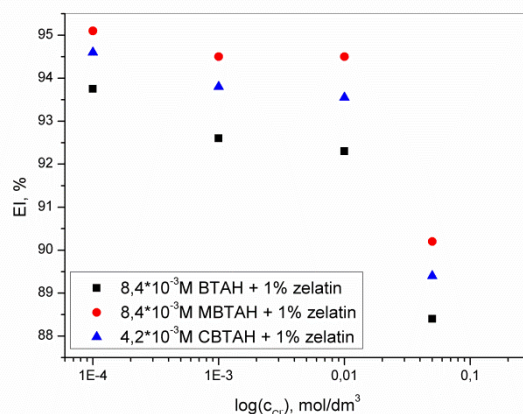


Slika 3. Zavisnost korozijske gustine struje bakra od koncentracije dodatih Cl^- jona u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$

Analiza slike 3 ukazuje da povećanje koncentracije Cl^- jona u rastvoru H_2SO_4 dovodi do povećanja korozijske struje. Može se zaključiti da, pod ispitivanim uslovima, proces korozijske bakra zavisi od koncentracije Cl^- jona. Ovakvo ponašanje potvrđuje pretpostavku da su Cl^- joni aktivatori korozijske bakra [Branzoi i sar., 2002]. Poredeći vrednosti korozijske struje u sistemu $\text{H}_2\text{SO}_4 - Cl^-$ sa vrednostima dobijenim u prisustvu BTAH – želatin, MBTAH – želatin i CBTAH - želatin (tabela 1) može se zaključiti da prisustvo dvokomponentnih inhibitora značajno redukuje korozijsku struju bakra. Ovakvo dobijeni rezultati ukazuju da ispitivana jedinjenja imaju dobre inhibitorske sposobnosti u ispitivanim rastvorima.

Tabela 1. Elektrohemijski parametri oksidacije bakra u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ rastvoru u prisustvu različitih koncentracija Cl^- jona i dvokomponentnog inhibitora $8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ BTAH - 1% želatin; $8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ MBTAH - 1% želatin i $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ CBTAH - 1% želatin

Ispitivani rastvor		E_{kor} , V (ZKE)	j_{kor} , $\mu\text{A/cm}^2$	b_a , V	$-b_c$, V	EI, %
0,01 mol/dm ³ H ₂ SO ₄		-0,03	1,84	0,045	0,136	/
BTAH - želatin	$1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm ³ Cl ⁻	0,062	0,115	0,039	0,047	93,75
	$1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³ Cl ⁻	0,049	0,136	0,042	0,049	92,6
	$1 \cdot 10^{-2}$ mol/dm ³ Cl ⁻	0,037	0,141	0,059	0,052	92,3
	$5 \cdot 10^{-2}$ mol/dm ³ Cl ⁻	0,0055	0,214	0,047	0,045	88,4
MBTAH - želatin	$1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm ³ Cl ⁻	0,059	0,0908	0,035	0,047	95,1
	$1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³ Cl ⁻	0,057	0,102	0,024	0,058	94,5
	$1 \cdot 10^{-2}$ mol/dm ³ Cl ⁻	0,015	0,101	0,048	0,107	94,5
	$5 \cdot 10^{-2}$ mol/dm ³ Cl ⁻	0,0096	0,180	0,044	0,053	90,2
CBTAH - želatin	$1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm ³ Cl ⁻	0,072	0,108	0,057	0,091	94,1
	$1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³ Cl ⁻	0,060	0,114	0,053	0,094	93,8
	$1 \cdot 10^{-2}$ mol/dm ³ Cl ⁻	0,060	0,118	0,056	0,059	93,55
	$5 \cdot 10^{-2}$ mol/dm ³ Cl ⁻	0,014	0,195	0,031	0,067	89,4



Slika 4. Zavisnost efikasnosti inhibicije dvokomponentnog inhibitora, BTAH-želatin i MBTAH-želatin, od koncentracije dodatih Cl^- jona u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$

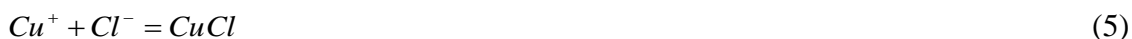
Veza između koncentracije Cl^- jona i EI prikazana je na slici 4. Dobijeni rezultati pokazuju da povećanje koncentracije Cl^- jona utiče na EI ispitivanih jedinjenja. Evidentno je da dolazi do smanjenja efikasnosti inhibicije sistema MBTAH – želatin i CBTAH - želatin, ali je stepen zaštite i dalje oko 90% što potvrđuje dobra antikorozijska svojstva ovog inhibitora. Međutim, u prisustvu većih koncentracija Cl^- jona i inhibitora BTAH - želatin, dolazi do značajnijeg smanjenja zaštite elektrode. Pretpostavlja se da dužina lanca molekula želatina utiče na smanjenje EI jer sprečava formiranje gusto pakovanog adsorbovanog sloja [El-Hafez i Badawy, 2013] što olakšava prodiranje Cl^- jona kroz zaštitni film dovodeći do rastvaranja bakra [Scendo, 2013].

Prisustvo $-Cl$ supstituenta u molekulu CBTAH takođe utiče na stepen efikasnosti ovog inhibitora. Naime, za datu grupu je karakteristično da se ponaša kao akceptor elektrona i samim tim povećava gustinu elektrona u molekulu što doprinosi većoj efikasnosti u odnosu na BTAH [Khaled i Hackerman, 2004]. Međutim, u molekulu MBTAH nalazi se $-CH_3$ grupa, koja kao donor elektrona olakšava transfer elektrona od funkcionalnih grupa molekula inhibitora do površine bakra obezbeđujući tako najveći stepen zaštite.

6.3.3 Ciklična voltametrija

U cilju ispitivanja elektrohemijškog ponašanja bakra u širem opsegu potencijala (od -1 V do 1 V (ZKE)) primenjena je metoda ciklične voltametrijе. Eksperimenti su

vršeni u osnovnom rastvoru bez i u prisustvu Cl^- jona. Dobijene krive prikazane su na slici 5. U $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ bakar se oksiduje do Cu^+ jona, dok pri povratnom snimanju katodni pik predstavlja redukciju jona bakra [Badawy i sar., 2009]. Na osnovu slike 5 može se videti da dolazi do intenzivnijeg rastvaranja jona bakra u prisustvu Cl^- jona. Takođe, dolazi do formiranja korozionih produkata u reakciji između bakra i Cl^- jona [Antonićević i sar., 2005] po reakciji (5):

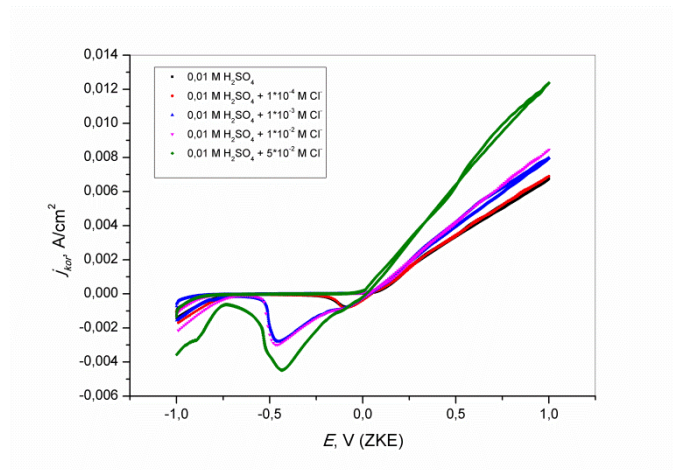


U kiselom rastvoru CuCl sloj nema dobre adhezione osobine i ne pruža adekvatnu zaštitu metalu. Dolazi do dalje reakcije sa Cl^- jonima (reakcija (6)) pri čemu nastaje rastvorljivi kompleks, CuCl_2^- [Sherif, 2012].

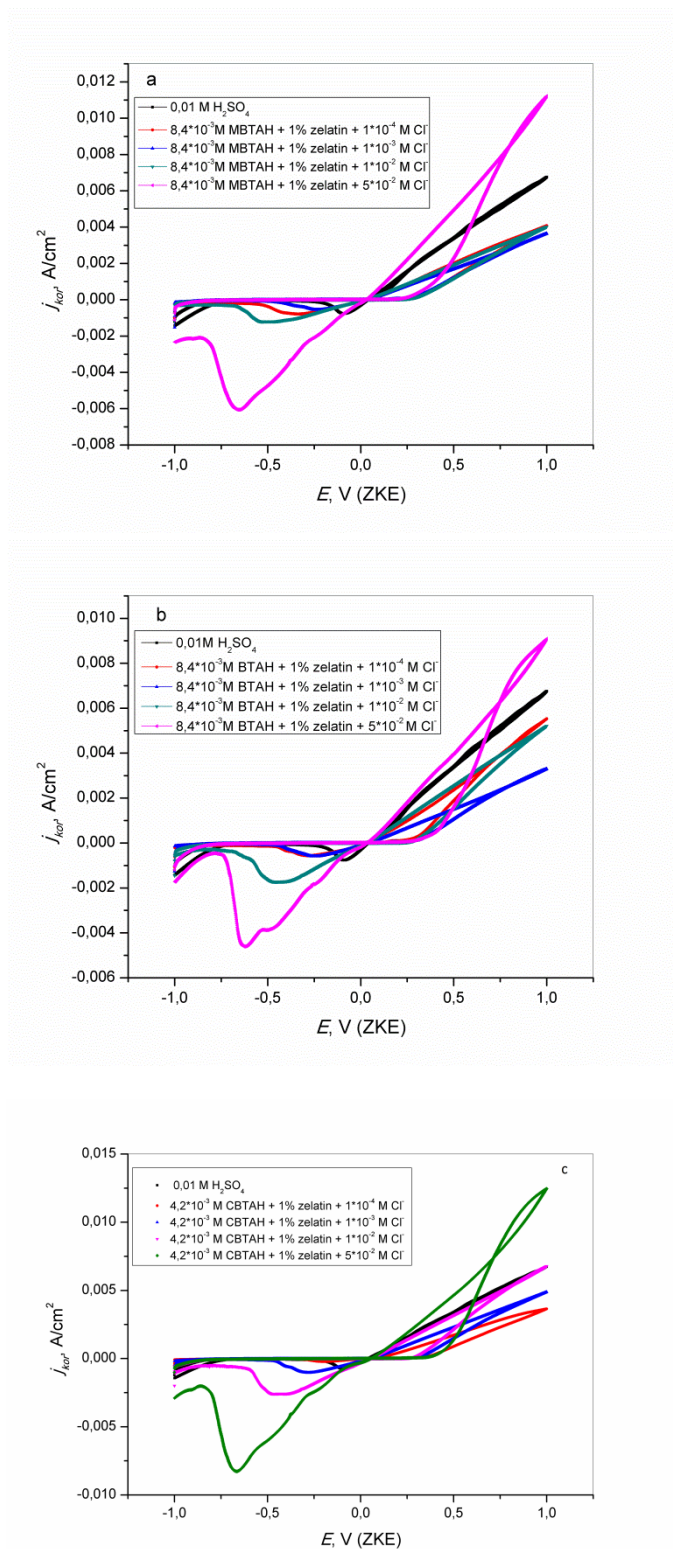
Pošto je uočeno da u prisustvu Cl^- jona dolazi do smanjenja efikasnosti inhibicije BTAH i njegovih derivata, cilj je bio ispitati uticaj Cl^- jona na inhibitorne sposobnosti sistema MBTAH - želatin, CBTAH – želatin, odnosno BTAH - želatin. Eksperimenti su sprovedeni u $0,01 \text{ mol/dm}^3$ rastvoru H_2SO_4 u prisustvu Cl^- jona, i uz dodavanje inhibitora. MBTAH i BTAH su dodati u koncentraciji $8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, CBTAH je dodat u koncentraciji od $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, dok je želatin dodat u koncentraciji 1%.

Slike 6a-c ilustruju uticaj Cl^- jona na inhibitorne sposobnosti dvokomponentnih inhibitora. Kao što se može videti, na anodnim krivama gustina struje raste značajno od potencijala $\sim 0,3 \text{ V}$ (ZKE). Takođe, na potencijalima većim od 0 V (ZKE), vrednost korozione struje pri povratnom snimanju je veća u odnosu na anodnu, što ukazuje da dolazi do destrukcije zaštitnog sloja. U prisustvu najveće ispitivane koncentracije Cl^- jona, dolazi do značajnijeg porasta gustine struje. Razlaganje zaštitnog sloja dovodi do pojave lokalizovane (tačkaste) korozije i kontinualnog rasta pitova na površini bakra. Kao posledica toga, javlja se porast korozione struje (slike 6a-c). Kako elektrodni potencijal biva pozitivniji, dolazi do snažnije adsorpcije Cl^- jona. Na taj način, ovi joni dolaze u kontakt sa površinom metala i ubrzavaju koroziju [Mountassir i Srhiri, 2007; Branzoi i sar., 2002]. Pri povratnom snimanju, uočeni katodni pik verovatno predstavlja redukciju CuCl_2^- vrsta [Otmacic i sar., 2007]. Pretpostavlja se da formirani zaštitni sloj ne prijanja dobro za površinu bakra ili sadrži pukotine koje omogućuju Cl^- jonima da probiju sloj i dođu do površine metala [Mountassir i Srhiri, 2007]. Za Cl^- jone je poznato da imaju mali radijus, koji im omogućava da se probiju kroz formirani sloj.

Nakon toga, Cl^- joni dolaze u kontakt sa površinom metala i dovode do rastvaranja uz formiranje pitova [Dayeb i Keera, 2012]. Kao rezultat toga, dolazi do smanjenja debljine sloja sve dok se potpuno ne rastvori [Abdallah, 2004].



Slika 5. Ciklični voltamogram bakra u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ u prisustvu različitih koncentracija Cl^- jona



Slika 6. Ciklični voltamogram bakra u $0,01 \text{ mol/dm}^3 H_2SO_4$ u prisustvu različiti koncentracija Cl^- jona i dvokomponentnog inhibitora: (a) BTAH - želatin, (b) MBTAH – želatin, (c) CBTAH - želatin

Sa CV krivih na slici 6b koje su zabeležene u inhibiranom rastvoru sulfata (MBTAH - želatin) u prisustvu Cl⁻ jona, koroziona struja u anodnom domenu je niža u odnosu na vrednosti struje u prisustvu BTAH – želatin (slika 6a). Pretpostavlja se da dolazi do formiranja stabilnijeg zaštitnog sloja MBTAH - želatin koji ima sposobnost da redukuje rastvaranje bakra u značajnoj meri. Ovo je posledica prisustva –CH₃ grupe u molekulu MBTAH, koja olakšava transfer elektrona između funkcionalne grupe i metala obezbeđujući tako veći stepen zaštite [Farag i Hegazy, 2013].

6.3.4 Metoda gubitka mase

Brzina korozije bakra u 0,01 mol/dm³ H₂SO₄ u odsustvu i u prisustvu Cl⁻ jona, kao i inhibitorskog sistema azola (BTAH, MBTAH i CBTAH) i želatina ispitivana je metodom gubitka mase. Brzina korozije (CR) i efikasnost inhibicije (EI) računane su po jednačinama (7) i (8) i dobijene vrednosti su date u tabeli 2.

$$CR = (W - W_1) / A \cdot T \quad (7)$$

$$\%EI = 100((CR - CR_1) / CR) \quad (8)$$

Gde CR i CR_1 (g m⁻² h⁻¹) predstavljaju brzinu korozije bakra u sulfatnom rastvoru bez i u prisustvu inhibitora. W i W_1 (g) predstavljaju masu uzoraka pre i nakon tretmana u rastvoru u trajanju od 7 dana, A (m²) je površina uzoraka, i T (h) je vreme trajanja tretmana.

Uočeno je da dodavanjem Cl⁻ jona u inhibirani sulfatni rastvor, dolazi do manjeg gubitka mase uzoraka bakra u odnosu na osnovni rastvor. Takođe, vrednost efikasnosti dvokomponentnog sistema je veća od 90% što je u skladu sa postignutim rezultatima na osnovu elektrohemijškog merenja. U skladu sa dobijenim rezultatima (tabela 2), može se uočiti da u prisustvu dvokomponentnih inhibitora dolazi do redukcije korozije bakra bez obzira na prisustvo Cl⁻ jona. Takvo ponašanje se može objasniti dobrom pokrivenošću bakarne površine molekulima inhibitora.

Tabela 2. Brzina korozije bakra (CR) i efikasnost inhibicije korozije (EI) u 0,01 mol/dm³ H₂SO₄ rastvoru bez i sa dodatkom različitih koncentracija Cl⁻ jona i dvokomponentnog inhibitora BTAH – želatin, MBTAH – želatin i CBTAH - želatin

Ispitivani rastvor		CR·10 ³ , g/m ² ·h	EI, %	
/		75,8	/	
8,4·10 ⁻³ mol/dm ³ BTAH	1% želatin	1·10 ⁻⁴ mol/dm ³ Cl ⁻	5,28	93,0
		1·10 ⁻³ mol/dm ³ Cl ⁻	6,21	91,8
		1·10 ⁻² mol/dm ³ Cl ⁻	7,20	90,5
		5·10 ⁻² mol/dm ³ Cl ⁻	8,26	89,1
8,4·10 ⁻³ mol/dm ³ MBTAH	1% želatin	1·10 ⁻⁴ mol/dm ³ Cl ⁻	3,64	95,2
		1·10 ⁻³ mol/dm ³ Cl ⁻	5,08	93,3
		1·10 ⁻² mol/dm ³ Cl ⁻	5,53	92,7
		5·10 ⁻² mol/dm ³ Cl ⁻	7,47	90,1
4,2·10 ⁻³ mol/dm ³ CBTAH	1% želatin	1·10 ⁻⁴ mol/dm ³ Cl ⁻	4,39	94,2
		1·10 ⁻³ mol/dm ³ Cl ⁻	4,74	93,75
		1·10 ⁻² mol/dm ³ Cl ⁻	5,46	92,8
		5·10 ⁻² mol/dm ³ Cl ⁻	8,00	89,45

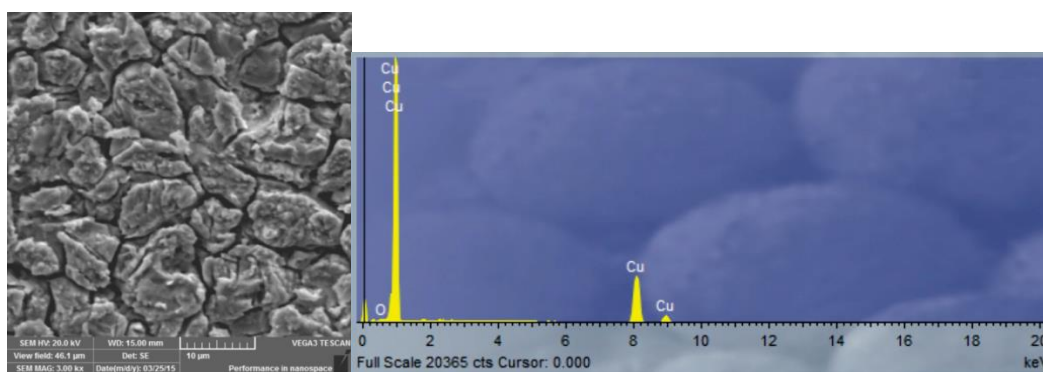
Prisustvo supstituenta sa elektron-donorskim karakteristikama u molekulu, poboljšava adsorpcionu sposobnost kao i efikasnost inhibicije [Aouniti i sar., 2013]. Metil grupa u molekulu MBTAH povećava gustinu elektrona u benzenovom prstenu, što olakšava transfer elektrona između funkcionalne grupe i nepopunjene d orbitale bakra. Na taj način postignut je veći stepen zaštite u odnosu na inhibitor CBTAH – želatin i BTAH – želatin. Slični rezultati postignuti su i na osnovu elektrohemijskog merenja.

6.3.5 Karakterizacija površine bakarnih uzoraka

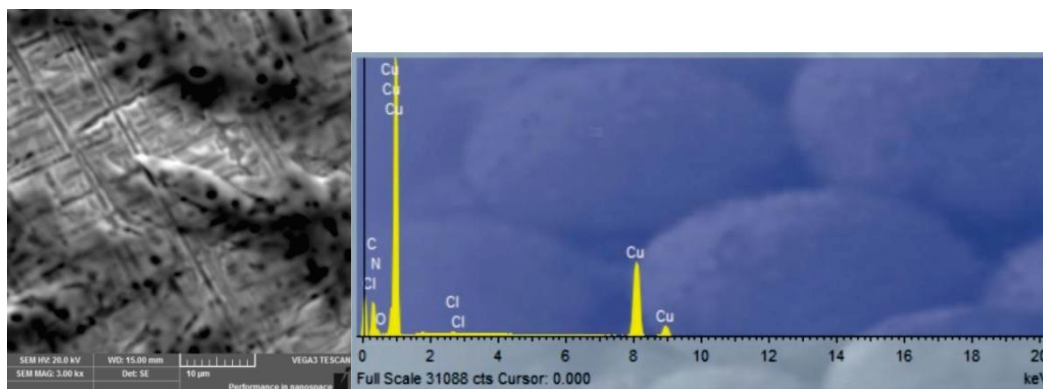
Kako bi se potvrdili rezultati dobijeni metodom gubitka mase i elektrohemijskim merenjima, izvršena je karakterizacija površine bakarnih uzoraka primenom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM/EDS). Na slici 7 prikazana je morfologija uzoraka

nakon tretmana u $0,01 \text{ mol/dm}^3$ rastvoru H_2SO_4 bez inhibitora i bez Cl^- jona. Površina je gruba i uočavaju se pukotine usled korozije. Morfologija uzoraka tretiranih rastvorom $8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ MBTAH - 1% želatin - $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ Cl^- prikazana je na slici 8. U skladu sa slikom 8, površina bakra je daleko glatkija i poboljšana što potvrđuje da dolazi do formiranja zaštitnog sloja na površini usled adsorpcije molekula MBTAH i želatina.

EDS spektar zabeležen nakon 7 dana tretiranja uzoraka u $0,01 \text{ mol/dm}^3$ rastvoru H_2SO_4 prikazuje Cu i O pikove. Prisustvo kiseonika ukazuje da nastaju korozioni produkti bakra. U prisustvu dvokomponentnih inhibitora i Cl^- jona, na EDS spektru može se uočiti pik azota, koji ukazuje da inhibitori formiraju zaštitni sloj na površini metala. Osim toga, prisustvo Cl pika, kao i pitova (nukleusa) se mogu uočiti na površini bakra na slici 8. Takvo ponašanje se može pripisati probijanju Cl^- jona kroz zaštitni sloj dovodeći do rastvaranja bakra [Scendo i Trela, 2013]. Postignuti rezultati su u saglasnosti sa onima dobijenim na osnovu elektrohemijskih metoda.



Slika 7. Površina bakra sa EDS spektrom nakon tretiranja 7 dana u rastvoru $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4$



Slika 8. Površina bakra sa EDS spektrom nakon tretiranja 7 dana u rastvoru $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ u prisustvu Cl^- jona i dvokomponentnog inhibitora BTAH – želatin

6.4 Zaključak

U kiselom rastvoru sulfata u prisustvu Cl^- jona, utvrđeno je da se POK bakra pomera ka negativnijim vrednostima zbog formiranja kompleksa između bakra i hlorida. Slično ponašanje bakarne elektrode utvrđeno je i na osnovu ispitivanja inhibiranih sulfatnih rastvora u prisustvu Cl^- jona.

Prisustvo dvokomponentnih inhibitora, BTAH – želatin, MBTAH – želatin i CBTAH - želatin, u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ u prisustvu Cl^- jona, dovodi do inhibiranja procesa korozije bakra. U skladu sa dobijenim rezultatima na osnovu potenciodinamičkih polarizacionih merenja, ispitivani dvokomponentni inhibitori se mogu svrstati u grupu mešoviti inhibitora. Ciklična voltametrijska merenja pokazuju da je važno izabrati optimalnu koncentraciju inhibitora naročito u prisustvu visoke koncentracije Cl^- jona.

Analiza površine tretiranih uzoraka bakra (SEM i EDS analiza) pokazuje da se na površini metala nalazi zaštitni sloj koji smanjuje brzinu korozije bakra u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ rastvoru da dodatkom Cl^- jona.

Na osnovu metode gubitka mase potvrđeni su dobijeni rezultati primenom elektrohemijskih metoda.

6.5 Literatura

1. Y. Gong, Z. Wang, F. Gao, S. Zhang, H. Li, Synthesis of New Benzotriazole Derivatives Containing Carbon Chains as the Corrosion Inhibitors for Copper in Sodium Chloride Solution, Industrial and Engineering Chemistry Research 54 (2015) 12242-12253.

2. A. Kokalj, S. Peljhan, M. Finsogar, I. Milosoev, What determines the inhibition effectiveness of ATA, BTAH and BTAOH corrosion inhibitors on copper? *Journal of the American Chemical Society* 132 (2010) 16657–16668.
3. L. Guo, S. H. Zhu, S. T. Zhang, Q. He, W. H. Li, Theoretical studies of three triazole derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium, *Corrosion Science* 87 (2014) 366-375.
4. A. Dermaj, N. Hajjaji, S. Joiret, K. Rahmouni, A. Srhiri, H. Takenouti, V. Vivier, Electrochemical and spectroscopic evidences of corrosion inhibition of bronze by a triazole derivative. *Electrochimica Acta* 52 (2007) 4654–4662.
5. E.M. Sherif, S.-M. Park, Effects of 2-amino-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazole on copper corrosion as a corrosion inhibitor in aerated acidic pickling solutions, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 6556–6562.
6. J. B. Matos, L.P. Pereira, S.M.L. Agostinho, O.E. Barcia, G.G.O. Cordeiro, E. D'Elia, Effect of cysteine on the anodic dissolution of copper in sulfuric acid medium, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 570 (2004) 91–94.
7. H. Gerengi, K. Darowicki, G. Bereket, P. Slepski, Evaluation of corrosion inhibition of brass-118 in artificial seawater by benzotriazole using dynamic EIS. *Corrosion Science* 51 (2009) 2573–2579.
8. M. M. Antonijevic, S. M. Milic, Electrochemical behaviour of Cu₂₄Zn₅Al alloy in alkaline medium in the presence of chloride ions and benzotriazole, *Materials Chemistry and Physics* 118 (2009) 385-391.
9. A. A. Khadom, A. S. Yaro, Mass transfer effect on corrosion inhibition process of copper–nickel alloy in hydrochloric acid by Benzotriazole, *Journal of Saudi Chemical Society* 18 (2014) 214-219.
10. S. M. Abd El Haleem, S. Abd El Wanees, A. Bahgat, Environmental factors affecting the corrosion behaviour of reinforcing steel. VI. Benzotriazole and its derivatives as corrosion inhibitors of steel, *Corrosion Science* 87 (2014) 321-333.
11. M. Finšgar, I. Milošev, Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review. *Corrosion Science* 52 (2010) 2737–2749.
12. T. Peme, L. O. Olasunkanmi, I. Bahadur, A. S. Adekunle, M. M. Kabanda, E. E. Ebenso, Adsorption and Corrosion Inhibition Studies of Some Selected Dyes as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Acidic Medium: Gravimetric, Electrochemical, Quantum Chemical Studies and Synergistic Effect with Iodide Ions, *Molecules* 20 (2015) 16004-16029.
13. M. B. Petrovic, M. B. Radovanovic, A. T. Simonovic, S. M. Milic, M. M. Antonijevic, The effect of cysteine on the behaviour of the copper in neutral and alkaline sulphate solutions. *International Journal of Electrochemical Science* 7 (2012) 9043–9057.

14. M. B. Radovanovic, M. B. Petrovic, A. T. Simonovic, S. M. Milic, M. M. Antonijevic, 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.
15. K. M. Ismail, Evaluation of cysteine as environmentally friendly corrosion inhibitor for copper in neutral and acidic chloride solutions, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 7811–7819.
16. A. Aouniti, K. F. Khaled, B. Hammouti, Correlation Between Inhibition Efficiency and Chemical Structure of Some Amino Acids on the Corrosion of Armco Iron in Molar HCl, *International Journal of Electrochemical Science* 8 (2013) 5925–5943.
17. C. Meudre, L. Ricq, J.-Y. Hihn, V. Moutarlier, A. Monnin, O. Heintz, Adsorption of gelatin during electrodeposition of copper and tin-copper alloys from acid sulfate electrolyte, *Surface and Coatings Technology* 252 (2014) 93–101.
18. V. Kublanovsky, K. Litovchenko, Mass transfer and mechanism of electrochemical reduction of copper (II) from aminoacetate electrolytes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 495 (2000) 10–18.
19. J. C. Ballesteros, E. Chainet, P. Ozil, G. Trejo, Y. Meas, Initial stages of the electrocrystallization of copper from non-cyanide alkaline bath containing glycine, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 645 (2010) 94–102.
20. H. Ma, S. Chen, L. Niu, S. Zhao, S. Li, D. Li, Inhibition of copper corrosion by several Schiff bases in aerated halide solutions, *Journal of Applied Electrochemistry* 32 (2002) 65–72.
21. Y. F. Bian, W. J. Zhai, B. Q. Zhu, 5-methyl-1H-benzotriazole as potential corrosion inhibitor for electro- chemical–mechanical planarization of copper, *Transactions of Nonferrous Metals Society* 23 (2013) 2431–2438.
22. I. O. Arukalam, I. C. Madufor, O. Ogbobe, E. E. Oguzie, Acidic corrosion inhibition of copper by hydroxyethyl cellulose, *British Journal of Applied Science and Technology* 4 (2014) 1445–1460.
23. R. Solmaz, E. A. Sahin, A. Doner, G. Kardas, The investigation of synergistic inhibition effect of rhodanine and iodide ion on the corrosion of copper in sulphuric acid solution, *Corrosion Science* 53 (2011) 3231–3240.
24. S. A. Umoren, M. M. Solomon, Effect of halide ions on the corrosion inhibition efficiency of different organic species – A review, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 21 (2015) 81–100.
25. M. A. Dayeb, S. T. Keera, Cyclic voltammetric studies of carbon steel corrosion in chloride-formation water solution and effect of some inorganic salts, *Egyptian Journal of Petroleum* 21 (2012) 31–36.

26. M. Jafarian, F. Gobal, I. Danaee, R. Biabani, M. G. Mahjani, Electrochemical studies of the pitting corrosion of tin in citric acid solution containing Cl^- , *Electrochimica Acta* 53 (2008) 4528-4536.
27. M. Lagrenee, B. Mernari, M. Bouanis, M. Traisnel, F. Bentiss, Study of the mechanism and inhibiting efficiency of 3,5-bis(4-methylthiophenyl)-4H-1,2,3-triazole on mild steel corrosion in acidic media, *Corrosion Science* 44 (2002) 573–588.
28. K. M. Ismail, A. M. Fathi, W. A. Badawy, Electrochemical behavior of copper–nickel alloys in acidic chloride solutions. *Corrosion Science* 48 (2006) 1912–1925.
29. C. W. Yan, H. C. Lin, C. N. Cao, Investigation of inhibition of 2-mercaptobenzoxazole for copper corrosion, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2815-2821.
30. M. A. Elmorsi, A. M. Hassanein, Corrosion inhibition of copper by heterocyclic compounds, *Corrosion Science* 41 (1999) 2337-2352.
31. K. F. Khaled, Adsorption and inhibitive properties of a new synthesized guanidine derivative on corrosion of copper in 0.5 M H_2SO_4 , *Applied Surface Science* 255 (2008) 1811–1818.
32. A. Y. Musa, A. A. H. Kadhum, A. B. Mohamad, M. S. Takriff, Experimental and theoretical study on the inhibition performance of triazole compounds for mild steel corrosion, *Corrosion Science* 52 (2011) 3331-3340.
33. R. F. V. Villamil, P. Corio, J. C. Rubim, S. M. L. Agostinho, Sodium dodecylsulfate - benzotriazole synergistic effect as an inhibitor of processes on copper | chloridric acid interfaces, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 535 (2002) 75-83.
34. Y. Feng, K. S. Siow, W. K. Teo, A. K. Hsieh, The synergistic effects of propargyl alcohol and potassium iodide on the inhibition of mild steel in 0.5M sulfuric acid solution, *Corrosion Science* 41 (1999) 829-852.
35. V. Branzoi, F. Glogovici, F. Branzoi, Aluminium corrosion in hydrochloric acid solutions and the effect of some organic inhibitors, *Materials Chemistry and Physics* 78 (2002) 122-131.
36. Z. Mountassir, A. Srhiri, Electrochemical behaviour of Cu–40Zn in 3% NaCl solution polluted by sulphides: Effect of aminotriazole, *Corrosion Science* 49 (2007) 1350-1361.
37. K. R. Ansari, M. A. Quraishi, A. Singh, Isatin derivatives as a non-toxic corrosion inhibitor for mild steel in 20% H_2SO_4 , *Corrosion Science* 95 (2015) 62-70.
38. G. M. A. El-Hafez, W. A. Badawy, The use of cysteine, N-acetyl cysteine and methionine as environmentally friendly corrosion inhibitors for Cu–10Al–5Ni alloy in neutral chloride solutions, *Electrochimica Acta* 108 (2013) 860-866.

39. M. Scendo, J. Trela, Inhibition Effect of N-(2-chlorobenzylidene)-4-acetylaniline on the Corrosion of Stainless Steel, *International Journal of Electrochemical Science* 8 (2013) 11951-11971.
40. W. A. Badawy, K. M. Ismail, A. M. Fathi, The influence of the copper/nickel ratio on the electrochemical behavior of Cu–Ni alloys in acidic sulfate solutions, *Journal of Alloys and Compounds* 484 (2009) 365–370.
41. M. M. Antonijevic, S. M. Milic, S. M. Šerbula, G. D. Bogdanovic, The influence of chloride ions and benzotriazole on the corrosion behavior of Cu37Zn brass in alkaline medium, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 3693–3701.
42. E. M. Sherif, Corrosion Behavior of Copper in 0.50 M Hydrochloric Acid Pickling Solutions and its Inhibition by 3-Amino-1,2,4-triazole and 3-Amino-5-mercapto-1,2,4-triazole, *International Journal of Electrochemical Science* 7 (2012) 1884-1897.
43. H. Otmacic, J. Telegdi, K. Papp, E. Stupnisek-Lisac, Protective Properties of An Inhibitor Layer Formed on Copper in Neutral Chloride Solution, *Journal of Applied Electrochemistry* 34 (2007) 545-550.
44. M. Abdullah, Guar Gum as Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Sulfuric Acid Solutions, *Portugaliae Electrochimica Acta* 22 (2004) 161-175.
45. A. A. Farag, M. A. Hegazy, Synergistic inhibition effect of potassium iodide and novel Schiff bases on X65 steel corrosion in 0.5 M H₂SO₄, *Corrosion Science* 74 (2013) 168-177.

7. Zaključak

Ispitivanjem uticaja 5-metil-1*H*-benzotriazola, 5-hlor-1*H*-benzotriazola, 1*H*-benzotriazola, kalijum-sorbata i želatina u širokom opsegu koncentracija, utvrđeno je da data jedinjenja utiču na koroziono ponašanje bakra u kiselom rastvoru sulfata. Takođe, uočena je pojava sinergetskog efekta između jedinjenja azola i kalijum-sorbata, odnosno azola i želatina pri ispitivanim uslovima. Tokom ispitivanja korišćene su elektrohemijske metode i to: određivanje potencijala otvorenog kola, potenciodinamička polarizacija (linearna i ciklična voltometrija), zatim metoda gubitka mase i karakterizacija površine bakarnih uzoraka. U prisustvu ispitivanih inhibitora dolazi do promene vrednosti potencijala otvorenog kola (POK) i to:

- U prisustvu 1*H*-benzotriazola i njegovih derivata (5-metil-1*H*-benzotriazola, 5-hlor-1*H*-benzotriazola) vrednosti POK postaju pozitivnije u odnosu na radni rastvor.
- Dodavanjem kalijum-sorbata i želatina, došlo je do pomeranja POK ka negativnijim vrednostima.
- U prisustvu dvokomponentnih inhibitora azola i kalijum-sorbata, vrednosti POK postaju pozitivnije usled povećanja koncentracije kalijum-sorbata, dok u prisustvu jedinjenja azola i želatina zabeležene su negativnije vrednosti POK u odnosu na osnovni rastvor.
- Dodavanjem Cl⁻ jona rastvoru sulfata, u prisustvu dvokomponentnih inhibitora, POK postaje negativniji sa povećanjem koncentracije Cl⁻ jona.

Na osnovu rezultata dobijenih potenciodinamičkim merenjima pokazano je da u inhibiranim rastvorima dolazi do značajnog smanjenja korozione gustine struje u odnosu na vrednosti zabeležene u rastvoru bez prisustva inhibitora. Stoga, može se reći da ispitivana organska jedinjenja deluju kao inhibitori korozije bakra u kiseloj sredini. Takođe, utvrđeno je da inhibitori utiču i na anodne i na katodne korozione procese. Proces korozije bakra inhibiran je usled adsorpcije inhibitora na površini elektrode i formiranja zaštitnog sloja. Uočeno je da efikasnost inhibicije raste sa porastom koncentracije inhibitora. U kiselom rastvoru sulfata u prisustvu različitih koncentracija Cl⁻ jona, dodatkom odgovarajućih jedinjenja azola i kalijum-sorbata postignuta je visoka vrednost efikasnosti inhibicije, EI > 95%. Povećanjem pH vrednosti rastvora

zabeleženo je da dolazi do povećanja efikasnosti inhibicije ispitivanih organskih jedinjenja.

Ciklična voltometrija je potvrdila rezultate dobijene linearnim polarizacionim merenjima. Zapravo, povećanje koncentracije ispitivanih organskih jedinjenja dovodi do značajnog smanjenja vrednosti korozione struje.

Merenjem gubitka mase bakarnih uzoraka u kiselom rastvoru sulfata bez i sa dodatkom inhibitora, utvrđeno je dolazi do manjeg gubitka mase u prisustvu pomenutih organskih jedinjenja. Može se reći da dolazi do inhibiranja korozije bakra, što je potvrđeno i na osnovu elektrohemijskih merenja.

Za opisivanje procesa adsorpcije organskih jedinjenja na površini bakra korišćen je Lengmirov model adsorpcione izoterme. Na osnovu adsorpcione izoterme izračunate su i vrednosti Gibsove slobodne energije adsorpcije za svaki inhibitor. Dobijene vrednosti ukazuju da dolazi do snažne adsorpcije ispitivanih inhibitora.

Karakterizacija površine uzoraka bakra potvrdila je da dolazi do formiranja zaštitnog sloja u prisustvu inhibitora, i na taj način uzorci postaju zaštićeni od daljeg rastvaranja.

Sprovedeno istraživanje pokazalo je da se sva ispitivana organska jedinjenja mogu primeniti kao inhibitori korozije bakra u kiseloj sulfatnoj sredini, bez i u prisustvu hloridnih jona.

8. Biografija

Kandidat Žaklina Tasić rođena je 28.06.1988. godine u Boru gde je završila osnovnu školu. Srednju „Medicinsku“ školu završila je u Zaječaru. Osnovne akademske studije na Tehnološko – metalurškom fakultetu u Beogradu Univerziteta u Beogradu, smer Biohemijско inženjerstvo i biotehnologija, upisala je 2007. godine, a završila 2011. godine. Iste godine upisala je master akademske studije na Tehnološko – metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, a završila 2012. godine. Doktorske akademske studije, odsek Tehnološko inženjerstvo upisala je 2012. godine na Tehničkom fakultetu u Boru Univerziteta u Beogradu.

Od decembra 2012. godine Žaklina Tasić radi kao asistent na Tehničkom fakultetu u Boru.

Kandidat Žaklina Tasić angažovana je na projektu Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja pod nazivom: „Neki aspekti rastvaranje metala i prirodnih minerala“ (broj projekta OI 172031). Takođe, učestvuje i u međunarodnom projektu JST SATREPS project: Research on the Integration System of Spatial Environment Analyses and Advanced Metal Recovery to Ensure Sustainable Resource Development, 2014-2019.

2013. i 2014. godine učestvovala je u projektu Centra za promociju nauke – „Timočki naučni tornado“. 2014., 2015. i 2016. godine učestvovala je na manifestaciji BONIS – Borska noć istraživača, kao i na festivalu nauke – „Timočki naučni tornado“ održanog u Boru 2015. i 2016. godine u cilju promovisanja nauke.

9. Spisak naučnih radova proisteklih iz doktorske disertacije

1. Z. Z. Tasic, M. M. Antonijevic, *Copper corrosion behaviour in acidic sulphate media in the presence of 5-methyl-1H-benzotriazole and 5-chloro-1H-benzotriazole*, Chemical Papers 70 (5) (2016) 620-634; IF=1,326 (2015); M22
2. Z. Z. Tasic, M. M. Antonijevic, M. B. Petrovic Mihajlovic, M. B. Radovanovic, *The influence of synergistic effects of 5-methyl-1H-benzotriazole and potassium sorbate as well as 5-methyl-1H-benzotriazole and gelatin on the copper corrosion in sulphuric acid solution*, Journal of Molecular Liquids 219 (2016) 463-473; IF=2,74 (2015); M22
3. Z. Z. Tasic, M. B. Petrovic Mihajlovic, M. M. Antonijevic, *The influence of chloride ions on the anti-corrosion ability of binary inhibitor system of 5-methyl-1H-benzotriazole and potassium sorbate in sulfuric acid solution*, Journal of Molecular Liquids 222 (2016) 1-7; IF=2,74 (2015); M22
4. Z. Z. Tasic, M. B. Petrovic Mihajlovic, M. B. Radovanovic, M. M. Antonijevic, *Effect of gelatine and 5-methyl-1H-benzotriazole on corrosion behaviour of copper in sulphuric acid containing Cl⁻ ions*, Journal of Adhesion Science and Technology, DOI: 10.1080/01694243.2017.1311397; IF=0,863 (2015); M23

Istraživanja sprovedena u okviru ove disertacije deo su projekta Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja „Neki aspekti rastvaranja metala i prirodnih minerala“ (broj projekta OI 172031).

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Жаклина Тасић

Број индекса 01/12

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Корозионо понашање бакра у присуству деривата бензотриазола,

калијум-сорбата и желатина у киселој средини

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

Потпис аутора

У Бору, 10.04.2017. године

Жаклина Тасић

**Изјава о истоветности штампане и електронске
верзије докторског рада**Име и презиме аутор Жаклина ТасићБрој индекса 01/12Студијски програм Технолошко инжењерствоНаслов рада Корозионо понашање бакра у присуству деривата бензотриазола,
калијум-сорбата и желатина у киселој срединиМентор др Милан Антонијевић, редовни професор

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива 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 аутораУ Бору, 10.04.2017. годинеЖаклина Тасић

Изјава о коришћењу

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

Корозионо понашање бакра у присуству деривата бензотриазола,

калијум-сорбата и желатина у киселој средини

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство (CC BY)

2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)

3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)

5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)

6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Бору, 10.04.2017. године

Нашиња Тривић

1. **Ауторство.** Дозвољава се умножавање, 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.** Дозвољава се умножавање, 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 прерада.** Дозвољава се умножавање, 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.** Дозвољава се умножавање, 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 прерада.** Дозвољава се умножавање, 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.** Дозвољава се умножавање, 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.