

UNIVERZITET U BEOGRADU

TEHNIČKI FAKULTET U BORU

Milan B. Radovanović

**UTICAJ ORGANSKIH INHIBITORA NA
KOROZIONO PONAŠANJE MESINGA U
RASTVORU NATRIJUM-SULFATA**

doktorska disertacija

Bor, 2012

UNIVERSITY OF BELGRADE

TECHNICAL FACULTY IN BOR

Milan B. Radovanović

**EFFECT OF ORGANIC INHIBITORS ON
CORROSION BEHAVIOR OF BRASS IN
SODIUM SULFATE SOLUTIONS**

Doctoral Dissertation

Bor, 2012

Komisija za pregled i odbranu:

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

Članovi komisije: dr Snežana Milić, docent
Tehnički fakultet u Boru

dr Miomir Pavlović, naučni savetnik
Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju u Beogradu

Datum odbrane:

Zahvalnost

Veliku zahvalnost na korisnim savetima, pomoći i vođenju tokom izrade doktorske disertacije dugujem svom mentoru dr Milanu Antonijeviću. Posebnu zahvalnost dugujem članovima komisije dr Snežani Milić i dr Miomiru Pavloviću na korisnim savetima kao i kolegama sa Tehničkog fakulteta u Boru gde je sprovedeno celokupno istraživanje.

Najtoplije se zahvaljujem svojoj porodici na razumevanju, strpljenju i nesebičnoj podršci koju su mi pružali tokom izrade disertacije. Takođe se zahvaljujem svojim roditeljima, bližnjima i prijateljima na podršci tokom mog celokupnog dosadašnjeg školovanja.

Uticaj organskih inhibitora na koroziono ponašanje mesinga u rastvoru natrijum-sulfata

Rezime:

U ovom radu ispitivano je elektrohemijsko ponašanje mesinga u neutralnom i alkalnom rastvoru natrijum sulfata kao i uticaj cisteina, purina, 2-aminotiazola i 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazola na elektrohemijsku oksidaciju mesinga. U tu svrhu korišćene su elektrohemijske metode: merenje potencijala otvorenog kola, potenciodinamička i potenciostatska polarizacija. Površina mesinga je analizirana metalografskim mikroskopom kako bi se dobio što bolji uvid u kompoziciju nagrađenih produkata oksidacije i formiranih zaštitnih filmova u slučajevima kada su kao inhibitori korozije korišćeni cistein i purin.

Elektrohemijska ispitivanja su pokazala da u prisustvu ispitivanih jedinjenja dolazi do smanjenja gustine struje što je pokazatelj inhibitorskog dejstva. Sva ispitivana jedinjenja su sa porastom koncentracije imala jači uticaj na smanjenje gustine struje, a samim tim i na porast efikasnosti inhibicije koja je bila izraženija u slabo alkalnim rastvorima.

Na osnovu promena vrednosti potencijala otvorenog kola kao i korozionog potencijala može se reći da su svi ispitivani inhibitori mešovito tipa.

Na površini mesinga može doći do adsorpcije molekula inhibitora ili do građenja kompleksa u reakciji između inhibitora i jona bakra što predstavlja osnovu inhibitorskog dejstva ispitivanih jedinjenja. Za opisivanje adsorpcije ispitivanih inhibitora korišćena je Lengmirova adsorpciona izoterma na osnovu koje su izračunavane vrednosti Gibsove slobodne energije adsorpcije. Vrednosti Gibsove slobodne energije adsorpcije pokazuju da dolazi do spontane hemisorpcije inhibitora na površini mesinga u neutralnoj i slabo alkalnoj sredini.

Ključne reči: mesing, polarizacija, korozija, inhibitori, cistein, purin, 2-aminotiazol, 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazol

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Hemija, hemijska tehnologija i hemijsko inženjerstvo

UDK broj 620.193.4:669.35'5(043.3)

Effect of organic inhibitors on corrosion behavior of brass in sodium sulfate solutions

Abstract:

The electrochemical behavior of Cu37Zn brass in neutral and alkaline sulphate media and influence of cysteine, purine, 2-aminothiazole and 2-amino-5-ethyl-1,3,4-thiadiazole on the electrochemical oxidation of brass was investigated in this study. The open-circuit potential measurements, potentiodynamic measurements and chronoamperometry were the methods used for electrochemical investigation of brass in a Na₂SO₄ solution with the addition of potential inhibitors. The surface of brass electrode was observed through a metallographic microscope with the aim of examining the structure of the products of electrooxidation and protective films formed in the solution with addition of the cysteine and purine. The results of electrochemical tests have shown that all investigated compounds reduce current density which indicates their inhibitory characteristics. The current density decrease as inhibitors concentration increase and the inhibition efficiency increase which was more pronounced in the weakly alkaline solution. All examined compounds are mixed-type inhibitors which was concluded on the bases of the change of the open circuit potentials and corrosion potentials values.

On the brass surface there may be an adsorption of the inhibitors' molecules or formation of protective complex in the reaction between inhibitor and Cu⁺ ions which represents base of the inhibition action of the examined compounds. The adsorption of all the inhibitors studied in this research proceeds according to the Langmuir adsorption isotherm. Gibbs free energy of adsorption was calculate by Langmuir adsorption isotherm and suggest on inhibitors chemisorption on brass surface in neutral and weakly alkaline media.

Keywords: brass, polarization, corrosion, inhibitors, cysteine, purine, 2-aminothiazole, 2-amino-5-ethyl-1,3,4-thiadiazole

Scientific discipline: Technological engineering

Scientific subdiscipline: Chemistry, chemical technology and chemical engineering

UDK 620.193.4:669.35'5(043.3)

Sadržaj:

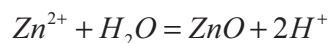
1. Pregled literature iz oblasti inhibicije korozije mesinga	1
1.1. Uvod.....	1
1.2. Legirajući elementi kao inhibitori korozije mesinga	3
1.3. Organska jedinjenja kao inhibitori korozije mesinga	6
1.4. Amino kiseline	9
1.5. Azoli.....	14
1.5.1. Triazoli	15
1.5.2. Tetrazoli.....	21
1.5.3. Tiazoli.....	24
1.5.4. Tiadiazoli.....	26
1.6. Zaključak	29
1.7. Literatura.....	31
2. Cilj rada	38
3. Cistein kao zeleni korozioni inhibitor za Cu37Zn mesing u neutralnom i slabo alkalnom sulfatnom rastvoru	39
3.1 Uvod.....	39
3.2 Eksperimentalni rad	40
3.3 Rezultati i diskusija.....	41
3.3.1 Potenciodinamička polarizaciona merenja u neutralnom 0,5mol/dm ³ Na ₂ SO ₄	41
3.3.2 Potenciodinamička polarizaciona merenja u slabo alkalnom 0,5mol/dm ³ Na ₂ SO ₄	45
3.3.3 Hronoamperometrijska merenja	48
3.3.4 Adsorpcione izoterme.....	51
3.4 Zaključak	53
3.5 Literatura.....	53
4. Uticaj purina na elektrohemijsko ponašanje Cu37Zn mesinga u neutralnom i slabo alkalnom rastvoru natrijum-sulfata	57
4.1 Uvod.....	57
4.2 Eksperimentalni rad	58
4.3 Rezultati i diskusija.....	59
4.3.1 Potenciodinamička polarizaciona merenja u neutralnom 0,5mol/dm ³ Na ₂ SO ₄	59
4.3.2 Potenciodinamička polarizaciona merenja u slabo alkalnom 0,5mol/dm ³ Na ₂ SO ₄	63
4.3.3 Hronoamperometrija.....	67
4.3.4 Adsorpcione izoterme.....	69
4.4 Zaključak	72
4.5 Literatura.....	72

5. Uticaj 2-aminotiazola na elektrohemijsko ponašanje Cu₃₇Zn mesinga u neutralnom i slabo alkalnom sulfatnom rastvoru	75
5.1 Uvod.....	75
5.2 Eksperimentalni rad	76
5.3 Rezultati i diskusija.....	77
5.3.1 Potenciodinamička polarizaciona merenja u neutralnom 0,5mol/dm ³ Na ₂ SO ₄	77
5.3.2 Potenciodinamička polarizaciona merenja u slabo alkalnom 0,5mol/dm ³ Na ₂ SO ₄	80
5.3.3 Hronoamperometrija.....	84
5.3.4 Adsorpcione izoterme.....	85
5.4 Zaključak	87
5.5 Literatura.....	88
6. Uticaj 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazola na elektrohemijsko ponašanje Cu₃₇Zn mesinga u neutralnom i slabo alkalnom rastvoru natrijum-sulfata	90
6.1 Uvod.....	90
6.2 Eksperimentalni rad	91
6.3 Rezultati i diskusija.....	92
6.3.1 Potenciodinamička polarizaciona merenja u neutralnom 0,5mol/dm ³ Na ₂ SO ₄	92
6.3.2 Potenciodinamička polarizaciona merenja u slabo alkalnom 0,5mol/dm ³ Na ₂ SO ₄	95
6.3.3 Hronoamperometrija.....	98
6.3.4 Adsorpcione izoterme.....	100
6.4 Zaključak	102
6.5 Literatura.....	102
7. Zaključak	105
8. Biografija	107
9. Spisak naučnih radova proisteklih iz doktorske disertacije.....	108

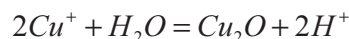
1. Pregled literature iz oblasti inhibicije korozije mesinga

1.1. Uvod

Bakar i njegove legure imaju veliku primenu u savremenom društvu. Mesing poseduje dobre korozione osobine, koje uslovljavaju čestu primenu u rashladnim sistemima [1-5], brodogradnji, pri izradi razmenjivača toplote u petrohemiji [6-10]. Velika primena mesinga u agresivnim sredinama zainteresovala je veliki broj istraživača da ispituju elektrohemijska svojstva mesinga u kiseljoj, neutralnoj i alkalnoj sredini. Uporedo je proučavano rastvaranje cinka kao sastavne komponente legure [11], zatim proučavana je naponska korozija [12-14], a u poslednje vreme veliki značaj se pridaje ispitivanju piting korozije kao jednom od najrazornijih vidova korozije [15-17]. I upravo zbog velike upotrebe mesinga ispitivan je veliki broj jedinjenja koja inhibiraju korozione procese. Inhibitori korozije mesinga danas predstavljaju značajnu industrijsku i naučno-istraživačku temu [18], pri čemu je poželjno da su inhibitori netoksična i biorazgradiva jedinjenja kako bi se životna sredina očuvala [19]. Organska jedinjenja su često korišćena kao inhibitori korozije za mnoge metale i legure [4,20-24]. Inhibitorsko delovanje je praćeno u različitim rastvorima. Najčešće je korišćen hloridni rastvor [11,25-35], jer je rano primećeno da hloridni joni imaju jak uticaj na mehanizam korozije bakra i mesinga. Na mesingu se u prisustvu hlorida mogu formirati oksidi, oksihloridi i/ili hloridi bakra i cinka kao proizvodi korozionih procesa. Koji produkt će biti formiran na površini legure umnogome zavisi od sadržaja Cu i Zn u samoj leguri [36]. Mehanizam rastvaranja mesinga predložen je od strane više istraživača [25,28,37]. Na početku rastvaranja dolazi do formiranja ZnO:



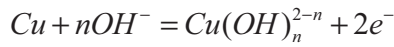
i Cu₂O:



Dok u alkalnim rastvorima Cu može reagovati sa OH⁻ jonima [38]:



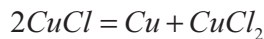
Rastvaranje metala može dalje teći prema sledećim reakcijama:



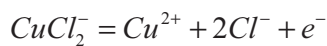
U hloridnim rastvorima na površini prekrivenoj ZnO i Cu₂O dolazi do formiranja CuCl:



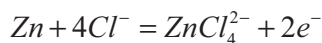
koji može graditi CuCl₂ i CuCl₂⁻:



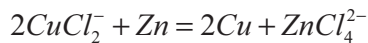
CuCl₂⁻ kompleks može da se detektuje u rastvoru ili može da se oksiduje:



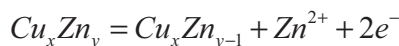
Proces rastvaranja cinka u hloridnim rastvorima teče simultano sa procesom rastvaranja bakra [39]:



Izvesna količina cinka biva oksidovana Cu(I) jonima prema reakciji [40]:



Proces rastvaranja cinka može dovesti i do formiranja filma bogatog bakrom na površini mesinga [38]:



Naravno, postoji i veliki broj radova u kojima su efikasnost i mehanizam delovanja inhibitora ispitivani i u drugim rastvorima kao što su: rastvor sumporne kiseline [41-43], rastvor azotne kiseline [44,45], rastvor natrijum nitrita [46], i u sintetički dobijenom rastvoru morske vode [37,47].

Pregledom literaturnih podataka vidi se da su tokom ispitivanja korišćene različite metode kako bi se što bolje i efikasnije ispitali struktura nagrađenog zaštitnog filma, stabilnost i rastvorljivost zaštitnog filma, efikasnost inhibitora, elektrohemijske osobine filma formiranog na površini mesinga.

1.2. Legirajući elementi kao inhibitori korozije mesinga

Jedan od najboljih načina za inhibiciju korozije mesinga u neutralnim i slabo kiselim rastvorima je uklanjanje rastvorenog kiseonika [48]. Decinkacija je proces koji je posledica slabe korozivne otpornosti mesinga u agresivnim sredinama. Najisplativiji način za usporavanje procesa decinkacije je dodatak treće komponente leguri. Najčešće je dodavan arsen jer je pokazao najbolje rezultate u dosadašnjim ispitivanjima i na osnovu rezultata tih istraživanja došlo se do saznanja da arsen redukuje Cu^{2+} jone do Cu^+ i nakon toga odlazi u rastvor u obliku jona [33]. Interesantno je da oksidovani joni arsena bivaju hemisorbovani na površini mesinga [46] i da kao takvi imaju zaštitni efekat [49]. Dodatak arsena [50-53], antimona [53], bora [54], fosfora [55], kalaja i aluminijuma [56] u malim količinama sprečava decinkaciju.

Kao legirajući element najbolje je dodati As, jer dodatak As povećava otpornost mesinga na koroziju u kiselim sredinama, inhibira koroziju mesinga i sprečava decinkaciju [49,57]. Decinkaciju sprečavaju male količine arsena od svega 0,04 at% [48], međutim arsen ima dva nedostatka. Prvo, ograničen je na α -mesing, a drugo je da veoma male količine gvožđa i mangana mogu formirati kompleks sa arsenom što za posledicu ima značajno umanjeње efikasnosti arsena kao inhibitora [33]. Pored sastava legure na brzinu korozije znatno utiče i sredina što se može videti iz tabele 1 [48]. Decinkacija se intenzivira u kiselim rastvorima, pri čemu je važno pomenuti da teško rastvorna jedinjenja bakra redukuju decinkaciju i brzinu korozije. Primećeno je da male količine aluminijuma i kalaja, svega 1 do 2 % u mesingu poboljšavaju otpornost legure na koroziju u morskoj vodi [32], pri čemu treba imati u vidu da i ovako male količine utiču na mikrostrukturu, na broj defekata i na osobine nagrađenog zaštitnog filma na površini mesinga. Legiranje aluminijumom i kalajem sprečava decinkaciju [33], pri čemu je kalaj bolje rezultate pokazivao zajedno sa niklom, dok nikl sam nije značajnije menjao korozivnu otpornost ispitivanog mesinga [33]. Sohn i Kang [33] daju mehanizam delovanja po kome kalaj sprečava decinkaciju mesinga tako što sprečava redepoziciju bakra i/ili zaustavlja rastvaranje cinka formiranjem pasivnog filma na površini mesinga.

Tabela 1. Brzina korozije bakra i mesinga u 0,5N rastvorima na 20°C [48]

Rastvori	Cu	α -B70	$(\alpha+\beta)$ -B62	$(\alpha+\beta)$ -B58
	$K \cdot 10^3$ [g/dm ² dan]	$K \cdot 10^3$ [g/dm ² dan]	$K \cdot 10^3$ [g/dm ² dan]	$K \cdot 10^3$ [g/dm ² dan]
NaCl	4,3	4,3	1,1	1,2
KBr	3,0	2,2	1,3	1,7
KI	0,8	0,7	1,0	1,3
HCl	530	500	22,0	40
H ₂ SO ₄	37,6	42,5	38,2	42,6
Na ₂ SO ₄	2,8	3,6	1,1	1,2
Na ₂ CO ₃	5,1	3,1	1,2	1,4
(NH ₄) ₂ SO ₄	46,5	40,8	54,2	54,0

Takođe je primećeno da antimon i fosfor sprečavaju decinkaciju, a da olovo poboljšava osobine mesinga utičući povoljno na sprečavanje piting korozije [32]. El-Sherif sa saradnicima [32] je ispitivao elektrohemijske osobine mesinga sa sadržajem Pb (1-3,4 % masenih) u rastvoru natrijum-hlorida koncentracije 0,6mol/dm³ i zaključio da sa dodatkom Pb dolazi do pada gustine struje. Pad gustine struje može biti pripisan precipitaciji PbCl₂ u radnom rastvoru koji sadrži hloridne jone [58]. Marshakov [48] je pratio koroziono ponašanje mesinga u rastvorima gde je primećena decinkacija što je za posledicu imalo formiranje proizvoda od bakra na površini mesinga. U odsustvu decinkacije oksidovani bakar se ponaša kao katalizator korozije. Zapaženo je da arsen postaje efikasan već u koncentraciji od 0,02 at%, dok se optimalnim sadržajem smatra sadržaj od 0,04 do 0,05 at%. Kod mesinga sa dodatkom arsena dolazi do inhibicije anodnog procesa dok je mesing sa većim sadržajem arsena (0,028 % i 0,09 %) imao veću otpornost prema koroziji u odnosu na mesing sa sadržajem arsena manjim od 0,004 % na potencijalima višim od 0mV (ZKE) [46]. Lucey sa saradnicima [52] smatra da arsen ima uticaja na proces redepozicije bakra i da dolazi do redukcije Cu²⁺ u Cu⁺ jone. Nakon toga dolazi do redukcije As i oksidacije Cu u leguri. Ova dva stupnja zadržavaju redukciju bakarnih jona u metalni bakar što efikasno blokira redepoziciju bakra [52].

Luo sa saradnicima [46] je došao do saznanja da sadržaj arsena od 0,003 do 0,01 % ima primetan efekat na naponsku koroziju mesinga i korozioni potencijal u rastvoru natrijum-nitrita. Takođe, primećeno je da porast temperature redukuje otpornost legure prema

koroziji i pospešuje decinkaciju. Arsen ima uticaj i na srednju brzinu preloma. Ukoliko je sadržaj arsena u intervalu od 0,0004 % do 0,09 % dolazi do pada brzine preloma, pri čemu brzina preloma ima približno iste vrednosti pri sadržaju arsena od 0,028 % i 0,09 %. Porast brzine preloma je primetan sa daljim porastom sadržaja arsena u leguri do 0,45 %, što je verovatno posledica povećavanja krtosti legure sa porastom sadržaja arsena [46]. Inhibicija naponske korozije je teža na višim potencijalima, jer osetljivost na naponsku koroziju raste sa porastom potencijala. Nesumnjivo je potvrđeno da u rastvorima dolazi i do rastvaranja arsena iz legure. U intervalu od -100mV do 100mV (ZKE) brzina rastvaranja arsena generalno je veća na višim potencijalima (Tabela 2) [46].

Tabela 2. Uticaj potencijala na brzinu rastvaranja As (kao komponente legure) i uticaj koncentracije As iz rastvora (As dodat u obliku NaAsO₂) na koeficijent decinkacije u 1N NaNO₂ [46]

Potencijal [mV(ZKE)]	-100	0	100	/
Br. rast. As [µg/h]	0,115	0,318	0,203	/
Potencijal [mV(ZKE)]	-50			
As [g/dm ³]	0	0,1	1	10
z	38,0	7,6	12,6	8,5

Takođe, uočeno je da arsen kao legirajući element može da spreči selektivno rastvaranje cinka iz mesinga. U sprečavanje rastvaranja cinka iz mesinga legirajućim elementima je teško poverovati jer se legirajući elementi nalaze u malom sadržaju, od svega 0,1 % u rastvoru. Teško je poverovati da ta mala količina sprečava rastvaranje cinka koji se nalazi u znatno većem sadržaju u leguri. Praćen je i efekat arsenitnih jona dodatih u rastvor pri čemu je primećeno da stepen efikasnosti AsO₂⁻ i HAsO₄²⁻ raste sa porastom koncentracije arsena. Takođe i otpornost mesinga na koroziju raste sa porastom koncentracije arsena u intervalu od 1g/dm³ do 10g/dm³. Međutim, uočeno je da na višim potencijalima stepen efikasnosti opada kao i da koncentracija arsena od 1g/dm³ u obliku AsO₂⁻ efikasno inhibira naponsku koroziju na potencijalu od -100mV(ZKE) [46]. Međutim, na potencijalima pozitivnijim od -50mV(ZKE) dolazi do promene stepena efikasnosti, pa je na tim potencijalima bolje inhibitorske osobine pokazao HAsO₄²⁻ jon.

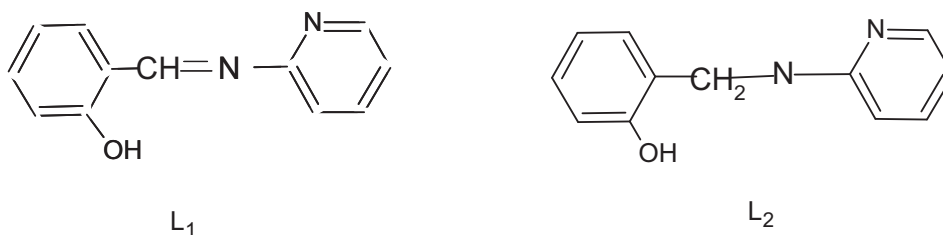
Luo sa saradnicima [46] pratio je i uticaj arsena na decinkaciju mesinga i došao do saznanja da arsen sprečava decinkaciju što potvrđuje i vrednost faktora decinkacije z . Faktor decinkacije zavisi od koncentracije arsena i generalno opada sa porastom koncentracije i najmanju vrednost ima pri sadržaju arsena od svega $0,1\text{g/dm}^3$ u obliku AsO_2^- što je prikazano u tabeli 2. Isti autor je vršio i polarizaciona merenja i došao do zaključka da mala koncentracija arsena, bilo u obliku AsO_2^- bilo u obliku HAsO_4^{2-} značajno sprečava anodno rastvaranje mesinga. Oni se hemisorbuju na površini mesinga pri čemu formiraju efikasan zaštitni sloj koji inhibira rastvaranje bakra i cinka iz mesinga. Značajna je i činjenica da je veoma mala količina arsena dovoljna za građenje zaštitnog filma na čitavoj površini metala. Efikasnost hemisorbovanog filma uglavnom zavisi od: osetljivosti filma na naponsku koroziju, stabilnosti i rastvorljivosti hemisorbovanog filma i ravnoteže između sloja na površini, dinamičke deformacije i brzine anodnog rastvaranja na površini metala koja je ogoljena [46].

1.3. Organska jedinjenja kao inhibitori korozije mesinga

Postoji veliki broj organskih jedinjenja koja su se pokazala kao dobri inhibitori korozije mesinga. Poznato je da su jedinjenja koja sadrže azot i/ili sumpor dobri inhibitori rastvaranja bakra i njegovih legura [59]. Pored toga što sadrže odgovarajuće atome potencijani inhibitori moraju biti jednostavni za sintezu i jeftini za proizvodnju kako njihova upotreba ne bi iziskivala velike dodatne troškove. Organska jedinjenja koja pokazuju inhibitorske osobine pripadaju najrazličitijim grupama, mada su jedinjenja iz grupe azola najčešće ispitivana [25,26,28-30,37,41,45,60-62]. Većina ispitivanih jedinjenja ima štetno dejstvo kako na čoveka tako i na životnu sredinu, pa se poslednjih godina kao inhibitori korozije ispituju netoksična jedinjenja i jedinjenja koja ne zagađuju životnu sredinu [18,44]. Jedan od ciljeva ispitivanja je bio i naći što veći broj različitih grupa jedinjenja koja se mogu koristiti kao inhibitori u različitim sredinama. Na osnovu svoje strukture, odnosno postojanja atoma sumpora i azota u strukturi peptidi su potencijalno dobri inhibitori pa su i bili predmet ispitivanja [44,63]. Peptidi su takođe i netoksična

jedinjenja što je samo još jedan razlog više za njihovo detaljnije ispitivanje kao inhibitora korozije u agresivnim sredinama na različitim metalima i legurama.

Abed sa saradnicima [44] je pratio efekat Boc-Phe-Met-OCH₃ na elektrohemijsko ponašanje mesinga u 0,5mol/dm³ rastvoru HNO₃ i došao je do zaključka da efikasnost inhibitora zavisi od njegove prirode. Aktivnost heterocikličnih jedinjenja se zasniva na formiranju helatnih struktura i nerastvornih filmova na površini legure. Stabilnost helatne forme na površini legure utiče na efikasnost organskog inhibitora, pri čemu jaka koordinativna veza uzrokuje veliku efikasnost inhibitora [64-67]. Dobra inhibitorska svojstva su i posledica postojanja dva polarna atoma u molekulu inhibitora. Atom sumpora obezbeđuje veliku gustinu elektrona što utiče na porast efikasnosti [37,44] dok je atom azota reakcioni centar koji dovodi do formiranja filma na metalnoj površini [44]. Peptidi pretežno kontrolišu katodnu reakciju tj. ponašaju se kao katodni inhibitori pri čemu ne modifikuju mehanizam procesa na elektrodi. Asan sa saradnicima [31] je ispitivao uticaj terdentat liganada na elektrohemijsko ponašanje mesinga u 0,1mol/dm³ NaCl. U radu su kao inhibitori korozije ispitivani: 2-[(E)-piridin-2-imino-metil]-fenol (L₁) i 2-[(piridin-2-amino)metil]-fenol (L₂) (Slika 1) i na osnovu svojih istraživanja i rezultata prikazanih u tabeli 3 došli do zaključka da sa porastom koncentracije inhibitora dolazi do rasta efikasnosti.



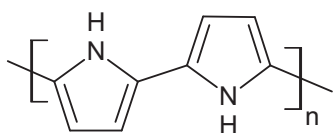
Slika 1. Struktura 2-[(E)-piridin-2-imino- metil]- fenola (L₁) i 2-[(piridin-2-amino)metil]-fenola (L₂)

Uočili su da ispitivani inhibitori formiraju tanak i otporan hemisorbovani film na površini mesinga. Zaštitni film na površini mesinga dodatno je modifikovan benzotriazolom, pri čemu je otpornost filma znatno poboljšana kao i pokrivenost površine legure. Prisustvo – C=N- veze u molekulu inhibitora doprinosi njegovoj boljoj adsorpciji na površini legure i

boljoj efikasnosti. Ispitivani ligandi su veoma podesni za formiranje koordinativnih kompleksa sa Zn^{2+} i Cu^{2+} jonima [68,69].

Xu sa saradnicima [19] je među prvima ispitivao inhibitorske osobine poliaspartinske kiseline (PASP) na mesingu u vodenom rastvoru koji je sadržavao hloride, sulfate i hidrogenkarbonate. Ispitivan je uticaj koncentracije PASP na elektrohemijsko rastvaranje mesinga i primećeno je da maksimalni inhibitorski efekat ima koncentracija inhibitora od 15mg/dm^3 , ali je i tada stepen efikasnosti relativno nizak i iznosi oko 60 %. Ukoliko se u rastvoru nalazila i izvesna količina Na_2WO_4 stepen efikasnosti je rastao do 93,4 % što svedoči o sinergetskom efektu dva jedinjenja.

Elektrohemijski sintetizovani polimeri su takođe bili predmet izučavanja kao inhibitori korozije. Najpre su ispitivani kao inhibitori korozije čelika [70,71], i nakon zadovoljavajućih rezultata počinje ispitivanje i na bakru [72]. Tüken i drugi [42] su ispitivali uticaj elektrohemijski sintetizovanog polipirola na elektrohemijsko ponašanje mesinga u $0,1\text{mol/dm}^3 H_2SO_4$. Struktura polipirola data je na slici 2. Rezultati su pokazali da polipirol gradi film koji pruža značajnu zaštitu mesingu pri čemu stepen efikasnosti ide i do 88% nakon 170h izloženosti legure rastvoru $0,1\text{mol/dm}^3$ polipirola.



Slika 2. Struktura polipirola

Gao sa saradnicima [18] je ispitivao uticaj 1-dietilamino-propan-2-ol (EAP) i 1,3-bis-dietilamino-propan-2-ol (DEAP) na elektrohemijsko ponašanje mesinga u atmosferskoj vodi. Ispitivanja su pokazala da je DEAP jedinjenje sa boljim inhibitorskim karakteristikama što je verovatno uslovljeno postojanjem slobodnog elektronskog para koji učestvuje u formiranju stabilnog zaštitnog filma na površini elektrode. Inhibitor u početnom anodnom procesu uklanja hidrantne slojeve sa površine elektrode stvarajući uslove za formiranje stabilnog zaštitnog filma. DEAP ima linearnu strukturu, pa zahvaljujući tome reaktivni centri mogu lako i efikasno da reaguju sa metalnom površinom. To objašnjava jaču vezu između površine metala i inhibitora što rezultira većom efikasnošću DEAP u odnosu na EAP [18].

Tabela 3. Zavisnost stepena efikasnosti od koncentracije inhibitora u različitim sredinama

Sredina	Inhibitor	C_{inh}	EI[%]	Literatura
0,5mol/dm ³ HNO ₃	Boc-Phe-Met- OCH ₃	1·10 ⁻⁵ mol/dm ³	40**	Abed i drugi[44]
		1·10 ⁻⁴ mol/dm ³	79**	
		1·10 ⁻³ mol/dm ³	97**	
		1·10 ⁻⁵ mol/dm ³	45*	
		1·10 ⁻⁴ mol/dm ³	69*	
0,1mol/dm ³ NaCl	L ₁	20ppm	66,5***	Asan i drugi [31]
		50ppm	73,5***	
		100ppm	84***	
		200ppm	87***	
		Modifikovana	96***	
	L ₂	20ppm	59,5***	
		50ppm	70,5***	
		100ppm	79***	
		200ppm	85,5***	
		Modifikovana	94,5***	

Vrednosti za EI su dobijene na osnovu podataka korišćenjem:

* - potenciodinamičkih krivih

** - gubitka mase

*** - EIS merenja

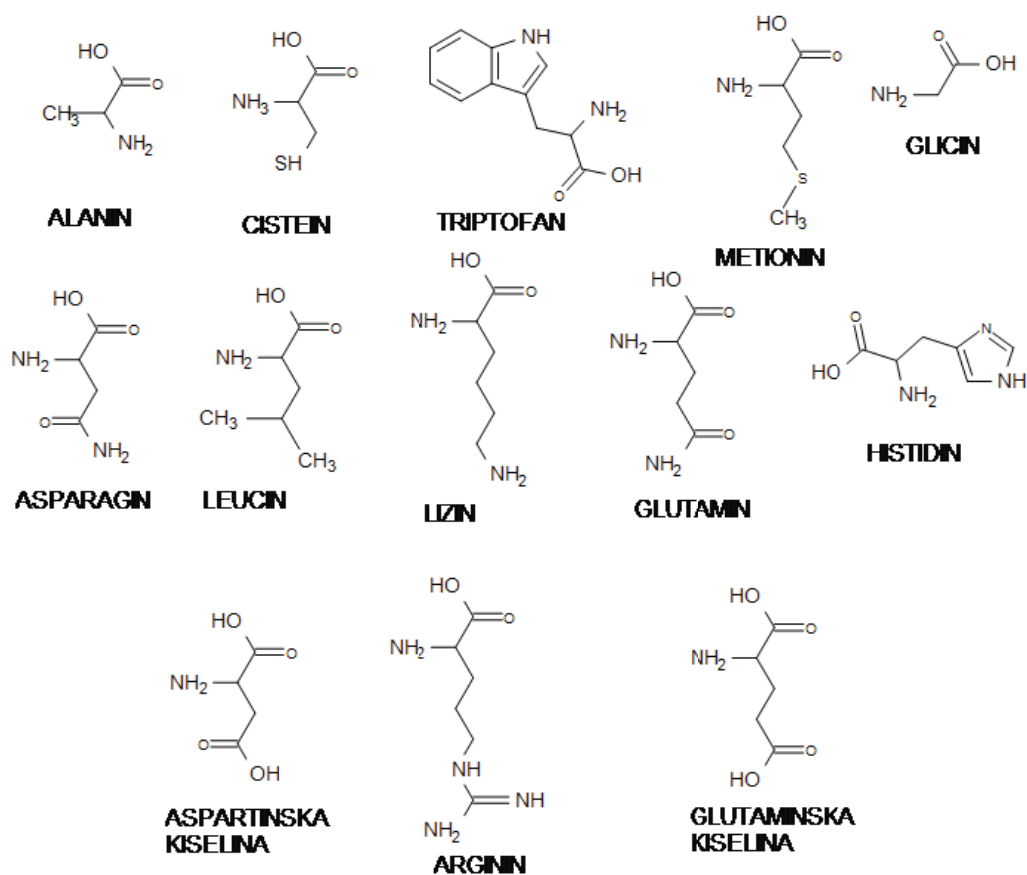
U agresivnim rastvorima kakvi su NaCl i morska voda ispitivana su i jedinjenja poput: 1,1-(lauril-amido)-propil-amonijum-hlorida (LAPACl), natrijum-dodecil-benzen-sulfonata (SDBS) i dodecil-fenol-etoksilata (DPh(EO)₉), pri čemu je nađeno da ispitivana jedinjenja pokazuju inhibitorska svojstva [73]. Osman [73] smatra da je inhibitorski efekat SDBS povezan sa fizičkom adsorpcijom na pozitivno naelektrisanju površini mesinga, dok se u slučaju LAPACl hloridni jon iz jedinjenja hemisorbuje na pozitivno naelektrisanim mestima na površini mesinga. Ukoliko je LAPACl prisutan u velikoj koncentraciji onda se pozitivni jon LAPA⁺ adsorbuje na površini mesinga tako da alkalni lanac bude orijentisan dalje od površine elektrode, što mu omogućuje da formira efikasan zaštitni film. SDBS je efikasniji kao inhibitor u odnosu na DPh(EO)₉ jer se direktno adsorbuje na metalnu površinu.

1.4. Amino kiseline

Organska jedinjenja koja su pokazala dobra inhibitorska svojstva u različitim agresivnim sredinama najčešće su bila veoma štetna po čovekovu okolinu i njegovo zdravlje. Upravo iz tih razloga je počela i potraga za nekim drugim jedinjenjima i čitavim grupama jedinjenja

koja će pokazati zadovoljavajuće inhibitorске karakteristike, a da pri tom nemaju nekih štetnih dejstava na čoveka i njegovu okolinu. U tu svrhu korišćena su mnoga jedinjenja pri čemu su dobre rezultate pokazale Šifove baze [74], β -amino-alkoholi [75], derivati imidazola [76], derivati benzimidazola [77]. Amino kiseline su grupa jedinjenja koja je takođe ispitivana najčešće polarizacionim merenjima [78-80] i primećeno je da određene amino kiseline u znatnoj meri usporavaju korozione procese na ispitivanim metalima i legurama u različitim uslovima [59,80,81]. Impedansna elektrohemijska spektroskopija i gubitak mase su metode koje su upotpunjavale rezultate dobijene polarizacionim merenjima, a sve u cilju potvrde formiranja zaštitnog sloja na površini elektrode, boljeg razumevanja procesa inhibicije i detekcije produkata [82-84]. Rezultati dosadašnjih ispitivanja su pokazali da efikasnost inhibicije prevashodno zavisi od strukture molekula ispitivane amino kiseline, veličine molekula i vrste interakcije sa površinom metala [85]. Na osnovu podataka prikazanih u tabeli 4 može se videti da efikasnost inhibicije ispitivanih amino kiselina zavisi od koncentracije, pri čemu se može izvući opšti zaključak da sa porastom koncentracije raste i efikasnost inhibicije. Takođe efikasnost inhibicije određenog inhibitora zavisiće i od sredine u kojoj se vrše ispitivanja, pre svega od pH sredine koja utiče na jonizaciju amino kiseline i na njenu strukturu jer na određenim vrednostima amino kiselina postoji u obliku cviter jona (Slika 4).

Generalno, u kiselim rastvorima amino kiseline su stabilne u protonskoj formi, što omogućava vezivanje inhibitora na katodnim mestima na površini metala [86]. Takve strukture omogućavaju bolje prijanjanje amino kiseline na površinu metala [59]. Ispod ili iznad te vrednosti pH amino kiselina u rastvoru postoji u katjonskom ili anjonskom obliku. Mnoga istraživanja su bila usmerena u pravcu ispitivanja mehanizma delovanja amino kiselina kao inhibitora i načina adsorpcije na metalnim površinama [79,81,87].



Slika 3. Struktura amino kiselina

Radi boljeg poređenja efikasnosti inhibicije Zhang sa saradnicima [88] je uporedo ispitivao alanin, cistein i benzotriazol u $0,5\text{mol/dm}^3$ HCl i na osnovu rezultata došao do saznanja da ispitivane amino kiseline pokazuju bolja inhibiciona svojstva u odnosu na BTA (Tabela 4). Kod cisteina je to verovatno posledica prisustva merkapto grupe u strukturi koja ima jak adsorpcioni afinitet prema bakru. Funkcionalne grupe u strukturi molekula imaju veliku ulogu pri interakciji između adsorbovanih molekula pri čemu je utvrđeno da amino grupa ima jači uticaj od karboksilne grupe [87]. Funkcionalne grupe imaju uticaja i na način adsorpcije molekula na površinu metala. Tako će se amino kiseline koje sadrže S atom hemisorbovati, dok će se amino kiseline sa N atomom fizički adsorbovati. Prisustvo više

funkcionalnih grupa dovodi do promena elektronske gustine u molekulu što ima uticaja na sam proces adsorpcije [82].

Tabela 4. Stepen efikasnosti amino kiselina u funkciji koncentracije u različitim sredinama

Inhibitor	Uzorak	$C_{\text{inhibitor}}$ [mol/dm ³]	Sredina	EI[%]	Literatura
Triptofan	Cu	$1 \cdot 10^{-4}$	0,5mol/dm ³ H ₂ SO ₄	8,8 ^{**}	Moretti i Guidi [81]
		$1 \cdot 10^{-3}$		71,5 ^{**}	
		$5 \cdot 10^{-3}$		86,1 ^{**}	
		$1 \cdot 10^{-2}$		86,9 ^{**}	
Cistein	Cu	$1 \cdot 10^{-3}$	0,6mol/dm ³ NaCl	10,9 ^{**}	Ismail [59]
		$6 \cdot 10^{-3}$		43,77 ^{**}	
		$1 \cdot 10^{-2}$		57,35 ^{**}	
		$16 \cdot 10^{-3}$		76,55 ^{**}	
		$2 \cdot 10^{-2}$		57,35 ^{**}	
	Meki čelik	1,0mol/dm ³ HCl	$1 \cdot 10^{-3}$	36,83 ^{**}	
			$6 \cdot 10^{-3}$	60,16 ^{**}	
			$1 \cdot 10^{-2}$	66,83 ^{**}	
			$18 \cdot 10^{-3}$	84,13 ^{**}	
			$2 \cdot 10^{-2}$	77,62 ^{**}	
Metionin	Meki čelik	$0,1 \cdot 10^{-3}$	0,5mol/dm ³ H ₂ SO ₄	22,8 ^{**}	Oguzie i drugi [82]
		$1,0 \cdot 10^{-3}$		43,5 ^{**}	
		$5 \cdot 10^{-3}$		54,8 ^{**}	
		$1 \cdot 10^{-2}$		70,4 ^{**}	
Arginin	Cu	$1 \cdot 10^{-3}$	1,0mol/dm ³ HNO ₃	38 [*]	Barouni i drugi [83]
Lisin		$1 \cdot 10^{-3}$		54 [*]	
Cistein		$1 \cdot 10^{-3}$		61 [*]	
Aspartinska kiselina	Cu	0,1	0,5mol/dm ³ HCl	52,03 ^{**}	Zhang i drugi [85]
Glutaminska kiselina		0,1		53,71 ^{**}	
Asparagin		0,1		60,68 ^{**}	
Glutamin		0,1		73,47 ^{**}	
Alanin	Cu	$1 \cdot 10^{-5}$	0,5mol/dm ³ HCl	42,7 [*]	Zhang i drugi [88]
Cistein		$1 \cdot 10^{-5}$		58,7 [*]	

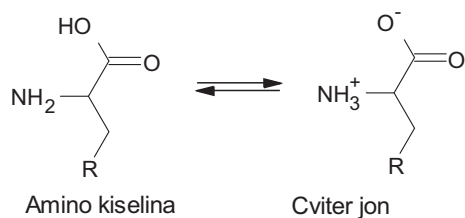
Vrednosti za EI su dobijene na osnovu podataka korišćenjem:

* - potenciodinamičkih krivih

** - gubitka mase

Amino kiseline će se najverovatnije adsorbovati na površinu metala ili legure preko sumporovog atoma ukoliko on postoji u njihovoj strukturi [89]. Cistein može biti adsorbovan na površini bakra kao bidentatni ligand preko amino grupe ali i preko –SH grupe što umnogome poboljšava blokiranje aktivnih mesta na površini metala. Na taj način

se može objasniti dobro inhibitorsko dejstvo malog i relativno prostog molekula kakav je cistein [59].



Slika 4. Struktura cviter jona

Karboksilna grupa takođe može učestvovati u interakciji između metala i amino kiseline adsorpcijom na anodnim mestima preko usamljenog elektronskog para [86]. Međutim kod amino kiselina sa razgranatom strukturom karboksilna grupa može umanjiti stepen efikasnosti pri čemu dužina lanca amino kiselina takođe ima uticaja na efikasnost inhibicije. Duži lanac pokriva veću površinu metala sprečavajući kontakt metala sa agresivnim jonima što za posledicu ima veći stepen zaštite nego u slučajevima kada su u pitanju amino kiseline sa kraćim lancem [86]. Važnu ulogu pri adsorpciji amino kiselina na površinu metala mogu imati halogeni elementi, pre svih jod. Sinergetski efekat amino kiselina i joda se ogleda u adsorpciji molekula amino kiseline na površinu metala preko jona joda čineći je negativno naelektrisanom što je povoljnije za adsorpciju amino kiseline [86]. Adsorpcija na površini metala je jedan od najvažnijih procesa tokom samog delovanja inhibitora i shodno tome mnogi istraživači su posvetili dosta pažnje upravo tom procesu [85,89,90]. Dejstvo inhibitora može biti povezano sa fizičkom (elektrostatičkom) adsorpcijom ili sa hemisorpcijom inhibitora na površini ispitivanog metala ili legure. Koji tip adsorpcije je u pitanju određuje se na osnovu vrednosti slobodne energije adsorpcije ΔG . Ukoliko je $\Delta G \leq 20\text{kJ/mol}$ onda je u pitanju fizisorpcija, a ukoliko je $\Delta G \geq 40\text{kJ/mol}$ onda dolazi do formiranja koordinativne veze između metala i inhibitora [81,85]. Vrednosti slobodne energije adsorpcije za pojedine amino kiseline date su u tabeli 5. Adsorpcija ispitivanih amino kiselina se na osnovu dobijenih rezultata može odvijati prema Lengmirovoj izotermi u rastvoru HCl [85] ili prema Bockris-Swinkels izotermi u rastvoru

H₂SO₄ [81]. Jak uticaj temperature na proces adsorpcije može se videti iz tabele 5, gde na nižim temperaturama kao i na 50°C dominira proces hemisorpcije.

Tabela 5. Vrednosti slobodne energije adsorpcije za pojedine amino kiseline

Inhibitor	Sredina	t[°C]	ΔG [kJ/mol]	Literatura
Aspartinska kiselina	0,5mol/dm ³ HCl	25	-20,4	Zhang i drugi [85]
Glutaminska kiselina		25	-22,39	
Asparagin		25	-23,01	
Glutamin		25	-26,98	
Triptofan	0,5mol/dm ³ H ₂ SO ₄	20	-43,9	Moretti i Guidi [81]
		30	-33,2	
		40	-22,8	
		50	-30,9	
Cistein	0,6mol/dm ³ NaCl	25	-22,85	Ismail [59]
	1,0mol/dm ³ HCl	25	-23,73	

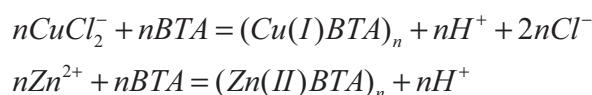
1.5. Azoli

Heterociklična organska jedinjenja koja sadrže sumpor, azot ili kiseonik često su korišćena kao inhibitori korozije metala. Mnoga istraživanja su vršena na bakru i legurama bakra u prisustvu azola u različitim rastvorima. Jedinjenja iz grupe azola su inhibirala korozione procese na bakru i njegovim legurama, što je objašnjeno formiranjem Cu²⁺ azolkompleksnih jona i njihovom adsorpcijom na metalnoj površini [41,62]. Inhibitorsko dejstvo azola može biti objašnjeno hemisorpcijom, ali i fizičkom adsorpcijom na površini mesinga [37]. Inhibitorska aktivnost jedinjenja koja sadrže N, S i O atome sastoji se u formiranju koordinativnog tipa veze između metala i usamljenog elektronskog para. Tendenciju ka formiranju koordinativne veze možemo menjati povećanjem efektivne gustine elektrona u funkcionalnoj grupi. Kompleksi koji nastaju su generalno polimeri i grade zaštitni film na površini metala. U aromatičnim i heterocikličnim jedinjenjima efektivna gustina elektrona kao funkcionalna grupa može biti menjana dodavanjem

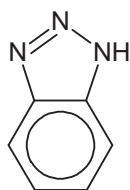
različitih supstituenata u prsten čime se postižu varijacije u molekularnoj strukturi [25,37]. Inhibitorska efikasnost BTA i njegovih derivata uslovljena je donorsko-akceptorskim interakcijama između π -elektrona iz inhibitora i slobodne d-orbitale metala, ili u interakciji inhibitora sa već adsorbovanim hloridnim jonima ukoliko u rastvoru egzistiraju hloridni joni [91].

1.5.1. Triazoli

Benzotriazol i derivati benzotriazola su intenzivno ispitivani kao inhibitori korozije mesinga pokazujući izuzetno dobre rezultate u različitim sredinama i pri različitim uslovima [25-28,41]. Studije su pokazale da na površini metala dolazi do građenja nerastvornog polimernog Cu(I) kompleksa koji je termo stabilan i koji štiti površinu metala od rastvaranja. Cu(II) kompleks koji se takođe može nagraditi ne pokazuje takva zaštitna svojstva kao Cu(I) kompleks [92]. Benzotriazol (BTA) je jedan od najznačajnijih inhibitora korozije bakra i mesinga u kiselim, neutralnim i alkalnim sredinama [60,61]. BTA se adsorbuje na površini metala u pH intervalu od 4 do 12, pri čemu kinetika rasta sloja jako zavisi od pH rastvora. BTA se može adsorbovati na površini za manje od 20 sekundi i to najverovatnije preko triazolnog dela molekula prema reakciji [93]:

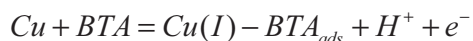


Važno je napomenuti da na pH 7 dolazi do formiranja filma koji je visoko polimeran i veoma rastvorljiv. Generalno film formiran na površini elektrode na višim pH vrednostima je manje stabilan i tanji [36]. Još uvek se vodi debata o tome da li na površini mesinga egzistira nerastvorni Cu(I)-BTA film, kompleks $[Cu(BTA)]_n$, adsorbovani BTA ili BTA polimer.

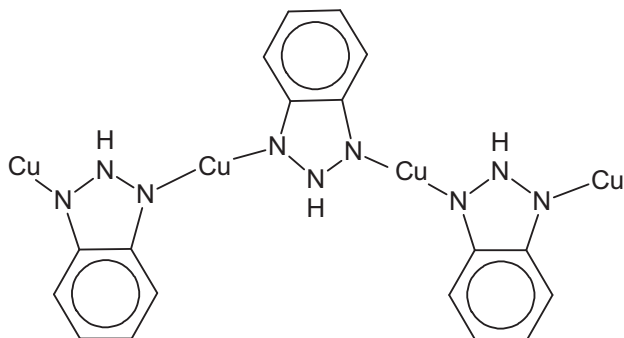


Slika 5. Struktura BTA molekula

U vodenim rastvorima BTA je stabilan u obliku neutralnog molekula BTA u intervalu pH od 2 do 8. Na $\text{pH} > 8$ stabilan je u obliku BTA^- , a na $\text{pH} < 1$ u obliku BTAH^+ jona [39]. Naročito je ispitivan u vodenim rastvorima sa dodatkom hloridnih jona [94-96] gde se uticaj BTA ogledao u formiranju $[\text{Cu}^+\text{BTA}^-]_n$ filma koji je nerastvoran i polimeran [28, 97-99]. Prvi radovi su pokazali da je Cu_2O neophodan za formiranje Cu(I)-BTA filma [100-102], i da prisustvo Cu_2O na površini inicira hemisorpciju benzotriazola. U prilog tome ide i saznanje da na potencijalu gde je stepen pokrivenosti najveći ima i najviše Cu_2O na površini legure [30]. Prema rezultatima novijih istraživanja stepen pokrivenosti ne zavisi od prisustva Cu_2O već se Cu(I)-BTA film može formirati i na površini na kojoj nije došlo do građenja oksida bakra [60, 103]. Struktura Cu(I)-BTA kompleksa prikazana je na slici 6. Takođe, tumačenjem pojedinih rezultata može se reći da se reakcija formiranja zaštitnog filma odvija brže na površini elektrode na kojoj nema oksida [104, 105]. Mamaš sa saradnicima [28] je pratio ponašanje mesinga Cu_{30}Zn u rastvoru NaCl sa dodatkom BTA i uvideo je da u rastvoru natrijum hlorida BTA iskazuje inhibitorско delovanje u širokom opsegu potencijala. Ipak, na potencijalima većim od 0,6V(ZKE) došlo je do oštećenja zaštitnog filma koji se nije mogao regenerisati. Predložena reakcija formiranja zaštitnog filma je:



Na površini mesinga u pojedinim slučajevima detektovano je i postojanje sloja ZnO i Zn(II)-BTA polimera koji doprinose pasivaciji mesinga [28]. Sirtori sa saradnicima [106] je primetio da se na površini Zn u prisustvu BTA formira zaštitni film $\text{Zn}(\text{BTA})_2$. Ovaj zaštitni kompleks povećava otpornost cinka na koroziju i ima istu strukturu kao $\text{Cu}(\text{BTA})_2$ kompleks. U svakom slučaju se može reći da je struktura filma formiranog na površini mesinga složena i može se prikazati na sledeći način: $\text{Cu} - x\text{Zn} / \text{Cu}_2\text{O}, \text{ZnO} / \text{Cu(I)} - \text{BTA}, \text{Zn(II)} - \text{BTA}$ [39, 93]. U sulfatnim rastvorima dolazi do građenja organo–metaličnog kompleksa na površini mesinga koji sprečava dalje rastvaranje legure [107].



Slika 6. Struktura $[Cu(I)BTA]_n$ kompleksa

Antonijević sa saradnicima [30] je ispitivao elektrohemijsko ponašanje mesinga $Cu_{37}Zn$ u rastvoru boraksa sa dodatkom benzotriazola kao inhibitora. Posebno je praćen stepen pokrivenosti elektrode pri različitim koncentracijama BTA i sa različitim vremenima stajanja u 0,2 % BTA gde je uočeno da stepen pokrivenosti raste sa porastom koncentracije inhibitora i sa vremenom stajanja u rastvoru inhibitora [30]. Razlog je najverovatnije formiranje debljeg zaštitnog filma. Kosec sa saradnicima [93] je pratio efikasnost BTA kao inhibitora u hloridnom rastvoru u zavisnosti od koncentracije inhibitora i vremena izloženosti legure BTA rastvoru i primetio da efikasnost raste sa porastom vremena stajanja u BTA rastvoru. Na potencijalima višim od 0,1V(ZKE) dolazi do pada stepena pokrivenosti, jer Cu^+ prelazi u više oksidaciono stanje što ima uticaja na stabilnost Cu-BTA filma [30]. Sloj Cu_2O nagrađen na površini mesinga u rastvoru bez dodatka inhibitora ima snažnije inhibitorско dejstvo od niske koncentracije BTA kakva je $1 \cdot 10^{-4}\%$. Razlog je nedovoljna koncentracija BTA za formiranje zaštitnog filma. Međutim, i tako mala koncentracija je dovoljna da spreči formiranja oksida bakra tako da površina mesinga ostaje bez ikakve zaštite [30].

Molekuli inhibitora se mogu vezati na površini metala na dva načina: fizičkom adsorpcijom i hemisorpcijom. Fizička adsorpcija se ostvaruje van der Waals-ovim silama koje se javljaju između adsorbenta i površine legure, dok se kod hemisorpcije formiraju kovalentne veze. Entalpija hemisorpcije je znatno veća u odnosu na fizičku adsorpciju jer su rastojanja između molekula površine i adsorbenta kraća. Adsorpcija BTA na površinu legura pokorava se Lengmirovoj adsorpcionoj izotermini.

Zucchi i drugi [35] su pokazali da BTA i benzimidazol (BMD) efikasno inhibiraju decinkaciju mesinga u rastvoru koji sadrži hloridne jone. Međutim, rezultati dobijeni tokom rada u hloridnim rastvorima sa dodatkom BTA pokazuju da dolazi do inhibicije formiranja produkata bogatih cinkom na površini bakra i mesinga i da na površini mesinga dolazi do formiranja polimernog filma koji sadrži BTA [108]. Takođe je pokazano da imidazol sa svojim derivatima pokazuje određena inhibitorska svojstva pri rastvaranju bakra i mesinga u različitim rastvorima [97,109].

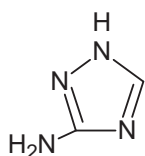
Vishawanatham i drugi [110] su našli da je inhibitorski efekat izraženiji kada se u rastvoru nalazi više azola, nego kada je u rastvoru prisutno samo jedno jedinjenje sa inhibitorskim karakteristikama. Upoređujući inhibitorski efekat i uticaj na elektrohemijsko ponašanje mesinga jedinjenja 2-merkaptobenzotiazol (MBT), cetiltrimetilamonijum- bromid (CTAB) i njihove kombinacije (MBT+CTAB) lako se uočava da se kombinacija MBT+CTAB pokazala kao najefikasnija. MBT reaguje sa primarnim produktima korozije i gradi nerastvorni, hemisorbovani film na površini legure. CTAB sa druge strane sadrži u svom sastavu polarnu i nepolarnu grupu gde polarna grupa ima učešće u formiranju veze između inhibitora i metalne površine dok nepolarna grupa štiti površinu od razornog dejstva okoline. Zajedničko dejstvo MBT i CTAB se verovatno ogleda u smanjenju defekata u formiranom zaštitnom filmu u odnosu na pojedinačno dejstvo inhibitora [112]. Walker [112] je pokazao da male količine 1,2,3-benzotriazola i 1,2,4-triazola inhibiraju korozione procese u različitim sredinama, pri čemu je BTA korišćen u količini od svega 300ppm i ta količina inhibitora je bila dovoljna za formiranje stabilnog i nerastvornog Cu-BTA kompleksa u fluoridnim rastvorima [6,113]. Sayed sa saradnicima [114] proučavao je delovanje BTA na α -mesing u nitritnim rastvorima i primetio da BTA sprečava rastvaranje mesinga formiranjem sloja bakar oksida na površini mesinga. Ashour i saradnici [115] izučavali su efikasnost BTA u prisustvu sulfidnih jona u rastvoru NaCl. Hegazy sa saradnicima [116] je otkrio da u slanoj vodi koja sadrži sulfidne jone sa porastom koncentracije BTA opada stepen pokrivenosti mesinga sulfidnim jonima, kao i brzina korozije. Dodatak sulfidnih jona rastvoru NaCl koji sadrži BTA dovodi do pada efikasnosti inhibitora, i do značajnog rasta brzine rastvaranja mesinga. To se objašnjava razgradnjom Cu(I)BTA filma i stvaranjem Cu₂S na površini legure [115].

Ravichandran sa saradnicima [25] je ispitivao uticaj derivata benzotriazola N-[benzotriazol-1-etil]anilina (BTEA) i N, N-dibenzotriazol-1-metilaminoetana (DBME) na elektrohemijsko ponašanje mesinga Cu₃₅Zn u 3% rastvoru NaCl pomoću gravimetrijskih i polarizacionih metoda. Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 7 zaključuje se da efikasnost inhibitora raste sa porastom koncentracije pri čemu je maksimalan stepen inhibicije za oba inhibitora uočen pri koncentraciji od 150ppm, što predstavlja i optimalnu koncentraciju za ispitivane inhibitore. Takođe, važno je napomenuti da u prisustvu ispitivanih inhibitora dolazi do smanjenja decinkacije [25,26,37,41,46,48]. Od derivata benzotriazola ispitivano je i dejstvo N-[1-benzotriazol-1-metil]anilina (BTMA) i 1-hidroksimetil-benzotriazola (HBTA) u prisustvu hlorida na rastvaranje mesinga [26]. I ovde se došlo do saznanja da je optimalna koncentracija inhibitora 150ppm (Tabela 7). Otieno-Alego sa saradnicima [41] je pratio efekte: 1-[N,N-bis-(hidroksietil)-aminometil]-benzotriazola (BTLY) i benzotriazola (BTA) na elektrohemijsko ponašanje mesinga u vodenom rastvoru sumporne kiseline. Uzorci mesinga su pre polarizacionih merenja držani 48h u 0,5mol/dm³ H₂SO₄ sa i bez prisustva inhibitora. Na osnovu prikazanih rezultata generalno se može reći da je efikasnost BTA zavisila od koncentracije, pri čemu je sa porastom koncentracije rasla i efikasnost (Tabela 7). Uticaj pH vrednosti na rastvaranje mesinga u rastvorima sa dodatkom azola kao inhibitora ispitivana je u više navrata i primećena je zavisnost između pH vrednosti i efikasnosti inhibitora [41] pri čemu je efikasnost rasla sa porastom alkalnosti (Tabela 6). 2-merkaptobenzimidazol je jedinjenje koje je ispitivano u širokom opsegu pH i maksimalna efikasnost (veća od 99%) primećena je u rastvoru u kojem je pH>9 [119]. Faktor decinkacije takođe raste sa porastom pH vrednosti pri čemu ima vrednost veću od 1 u čitavom ispitivanom opsegu pH, što znači da ispitivani inhibitori ne sprečavaju decinkaciju mesinga [41]. Mountassir sa saradnicima [29] je ispitivao inhibitorsko dejstvo 3-amino-1,2,4-triazola (ATA) u rastvoru NaCl bez i sa dodatkom S²⁻ jona u količini od 2ppm. Inhibitorski efekat ispitivanog jedinjenja bio je izraženiji u prisustvu S²⁻ jona, što se vidi i iz tabele 7.

Tabela 6. Zavisnost stepena efikasnosti inhibitora i faktora decinkacije mesinga u $0,5\text{mol/dm}^3$ H_2SO_4 na različitim pH vrednostima pri koncentraciji inhibitora od $1 \cdot 10^{-3}\text{mol/dm}^3$ [41]

pH	Inhibitor	EI[%]	z
0	/	/	1,57
	BTA	48,5*	1,63
	BTLY	53,0*	1,64
1	/		1,83
	BTA	53,9*	1,89
	BTLY	66,8*	2,07
3	/		1,87
	BTA	82,1*	2,43
	BTLY	84,2*	2,45
5	/		2,30
	BTA	92,8*	5,13
	BTLY	87,6*	3,91
8	/		3,52
	BTA	94,5*	6,27
	BTLY	90,6*	5,08

*Vrednosti za EI su dobijene na osnovu podataka korišćenjem gubitka mase



Slika 7. Struktura 3-amino-1,2,4-triazola (ATA)

ATA pokazuje stepen zaštite u rastvoru NaCl od čak 91%, ali je zaštitni efekat još izraženiji u rastvoru koji sadrži i S^{2-} jone i iznosi 98%. Smatra se da ATA modifikuje formiranje zaštitnog filma na površini elektrode dok na višim potencijalima dolazi do desorpcije zaštitnog sloja što dovodi do smanjenja inhibitorskog dejstva ispitivanog jedinjenja [117].

Sa porastom vremena izlaganja mesingane elektrode 3% rastvoru NaCl sa dodatkom ATA u koncentraciji od $5 \cdot 10^{-3}\text{mol/dm}^3$ i sa dodatkom S^{2-} jona u količini od 2ppm dolazi do manjeg pada efikasnosti inhibitora [29].

Tabela 7. Uticaj koncentracije inhibitora na stepen efikasnosti u različitim sredinama

Sredina	Inhibitor	C_{inh}	EI[%]	Literatura
3% NaCl	BTMA	50ppm	55,65*	Ravichandran i drugi [26]
		100ppm	63,31*	
		150ppm	85,08*	
		200ppm	84,68*	
	HBTA	50ppm	65,12*	
		100ppm	72,18*	
		150ppm	91,13*	
		200ppm	90,52*	
	BTA	50ppm	54,23*	
		100ppm	61,49*	
		150ppm	74,80*	
		200ppm	73,59*	
3% NaCl	BTEA	50ppm	55,52**	Ravichandran i drugi [25]
		100ppm	64,11**	
		150ppm	77,35**	
		200ppm	76,77**	
	DBME	50ppm	63,30**	
		100ppm	71,08**	
		150ppm	90,36**	
		200ppm	90,24**	
3% NaCl	ATA	$5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$	91**	Mountassir i drugi [29]
3% NaCl+S ²⁻	ATA	$5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$	98**	
Sintetička morska voda	DBMM	50ppm	62,92**	Ravichandran i drugi [37]
		100ppm	69,49**	
		150ppm	88,08**	
		200ppm	87,75**	
	HPBT	50ppm	68,82**	
		100ppm	76,17**	
		150ppm	91,07**	
		200ppm	90,64**	
0,1mol/dm ³ NH ₄ OH	2-MBI	$1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$	98,56**	Assouli i drugi [119]
		$5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$	99,80**	
		$7,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$	99,83**	
		$1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$	99,97**	
		$2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$	99,99**	
0,5mol/dm ³ H ₂ SO ₄	BTA	$1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$	25,1*	Otieno-Alego i drugi. [41]
		$1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$	45,4*	
		$1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$	50,3*	
		$5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$	63,1*	
		$1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$	50,7*	
1,0mol/dm ³ H ₂ SO ₄	BTA	$1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$	13,9**	Jinturkar i drugi [107]
		$1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$	41,9**	
		$1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$	71,6**	

Vrednosti za EI su dobijene na osnovu podataka korišćenjem:

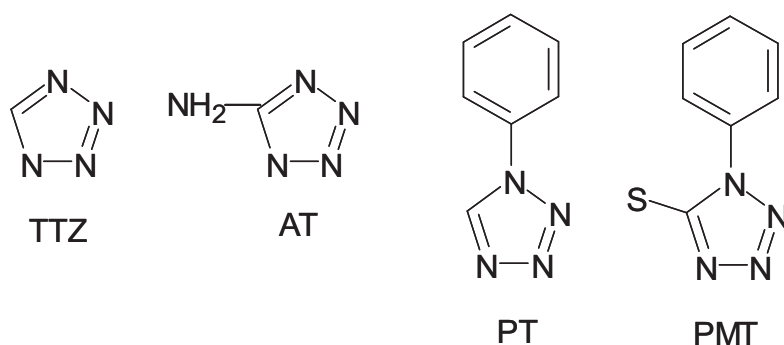
* - potenciodinamičkih krivih, ** - gubitka mase

Inhibitorski efekat ispitivanog jedinjenja verovatno pada jer na površini postoje defekti gde dolazi do interakcije između agresivnih anjona i površine elektrode [29]. Dobru inhibitorsku aktivnost ATA je pokazao pri rastvaranju Cu₃₀Zn u rastvoru azotne kiseline [120] kao i pri rastvaranju bakra [121], gvožđa [122] i aluminijuma [123]. Ravichandran i drugi [37] pratili su elektrohemijsko ponašanje mesinga u sintetičkoj morskoj vodi uz

dodatak: N,N-dibenzotriazol-1-metilaminometana (DBMM) i 3-hidroksipropil-benzotriazola (HPBT). Efikasnost inhibitora generalno raste sa porastom koncentracije inhibitora što se može videti iz tabele 7. Takođe, iz tabele se vidi da je optimalna koncentracija inhibitora 150ppm. Na toj koncentraciji inhibitori beleže najveću efikasnost, dok sa daljim povećanjem koncentracije inhibitora dolazi do pada stepena efikasnosti. Na površini mesinga verovatno dolazi do izmene molekula vode anjonima sintetičke morske vode i do adsorpcije organskih molekula na površini metala što dovodi do redukcije opsega gde se odvija reakcija rastvaranja metala [124]. Na površini legure dolazi do formiranja oksida cinka i bakra bez obzira na prisustvo inhibitora. Ipak u rastvorima sa dodatkom inhibitora građenje oksida nije toliko izraženo kao u rastvorima bez inhibitora [37,125].

1.5.2. Tetrazoli

Inhibitorsko delovanje tetrazola privuklo je pažnju mnogih istraživača [45,92,118]. Kao inhibitori korišćena su sledeća jedinjenja: 1-fenil-5-merkpto-1,2,3,4-tetrazol (PMT), 1,2,3,4-tetrazol (TTZ), 5-amino-1,2,3,4-tetrazol (AT), 1-fenil-1,2,3,4-tetrazol (PT) [45]. Mihit i koautori [45] istraživali su uticaj tetrazola na elektrohemijsko ponašanje mesinga u rastvoru HNO₃ koncentracije 0,1mol/dm³ i primetili su da dodatak inhibitora dovodi do smanjenja gustine struje, dok stepen inhibicije raste prema redosledu TTZ<AT<PT<PMT (Tabela 7) što je posledica postojanja atoma azota, sumpora i aromatičnog jezgra u molekulu PMT. Efikasnost inhibitora zavisi od prirode supstituenata i njihove pozicije u molekulu [45]. Pojedina istraživanja su pokazala da različiti supstituenti u organskim molekulima polarizuju funkcionalne grupe na različite načine [126]. Prisustvo NH₂ grupe u AT, fenila u PT, SH₂ grupe i fenila u PMT mogu povećati mogućnost adsorpcije inhibitora na površinu legure [45], dok postojanje atoma azota i sumpora u molekulu inhibitora može dovesti do povećanja efikasnosti inhibitora kao i do promene mehanizma adsorpcije inhibitora na površinu metala. Prisustvo slobodnog elektronskog para i π elektrona favorizuje adsorpciju PMT u odnosu na druge ispitivane tetrazole [118].



Slika 8. Struktura tetrazola

Rezultati su pokazali da PMT poseduje najbolje inhibitorske osobine od ispitivanih tetrazola i da zasluđuje detaljnije ispitivanje. Najpre je ispitivan uticaj koncentracije PMT na elektrohemijske karakteristike mesinga (Tabela 8) pri čemu je postalo uočljivo da sa porastom koncentracije PMT dolazi do rasta efikasnosti samog inhibitora [45]. Takođe mora se napomenuti da se adsorpcija PMT na površini legure odvija prema Lengmirovoj izotermi [45, 127].



Slika 9. Struktura Cu-PMT zaštitnog filma

Anodni proces je kontrolisan procesom izmene naelektrisanja i dodatak inhibitora ne menja mehanizam redukcionog procesa [118], dok je adsorpcija ostvarena preko polarnih centara, kao što su atomi azota i sumpora [45] što omogućava formiranje Cu-PMT kompleksa na površini metala [92,118]. Struktura zaštitnog filma data je na slici 9 [92]. Uticaj temperature na efikasnost azola kao inhibitora izučavan je u nekoliko slučajeva [45,118,119].

Tabela 8. Uticaj koncentracije tetrazola na stepen efikasnosti u različitim sredinama

Sredina	Inhibitor	C_{inh}	EI[%]	Literatura
0,1 mol/dm ³ HNO ₃	TTZ	1 · 10 ⁻³ mol/dm ³	11,1 ^{**}	Mihit i drugi [45]
	AT	1 · 10 ⁻³ mol/dm ³	93,1 ^{**}	
	PT	1 · 10 ⁻³ mol/dm ³	94,4 ^{**}	
	PMT	1 · 10 ⁻³ mol/dm ³	97,3 ^{**}	
	PMT	1 · 10 ⁻⁷ mol/dm ³	35,6 ^{**}	
		5 · 10 ⁻⁷ mol/dm ³	48,9 ^{**}	
		1 · 10 ⁻⁶ mol/dm ³	88,9 ^{**}	
		1 · 10 ⁻⁵ mol/dm ³	95,6 ^{**}	
	1 · 10 ⁻⁴ mol/dm ³	96,7 ^{**}		
	TTZ	1 · 10 ⁻³ mol/dm ³	31,5 [*]	Mihit i drugi [118]
	AT	1 · 10 ⁻³ mol/dm ³	56,4 [*]	
	PT	1 · 10 ⁻³ mol/dm ³	94,5 [*]	
PMT	1 · 10 ⁻³ mol/dm ³	97,5 [*]		

Vrednosti za EI su dobijene na osnovu podataka korišćenjem:

* - potenciodinamičkih krivih

** - gubitka mase

Tabela 9. Zavisnost stepena efikasnosti od temperature u 0,1 mol/dm³ HNO₃ sa dodatkom PMT koncentracije 1 · 10⁻³ mol/dm³ [45]

Inhibitor	t[°C]	EI[%]
PMT	25	97,3
	30	97,5
	40	98,7
	50	99,0

U pojedinim radovima je primećeno da sa porastom temperature raste stepen efikasnosti delovanja inhibitora (Tabela 9). Na osnovu podataka iz tabele 8 može se reći da je PMT jedan od boljih inhibitora korozije na višim temperaturama pri čemu je optimalna temperatura za formiranje zaštitnog filma u intervalu od 20 do 50°C [92].

1.5.3. Tiazoli

Tiazoli obuhvataju veliku grupu heterocikličnih jedinjenja koji u prstenu sadrže atome sumpora i azota. Tiazolni prsten karakteriše delokalizacija π -elektrona i relativno velika aromatičnost što može povoljno uticati na inhibitorsko dejstvo jedinjenja iz ove grupe. Tiazol i derivati tiazola su ispitivani kao inhibitori korozije mesinga u hloridnim rastvorima [128], bakra, gvožđa i aluminijuma u hloridnim i sulfatnim rastvorima [129-132]. Od ispitivanih jedinjenja 2-aminotiazol (2-AT) i njegovi derivati su se posebno izdvojili kao

dobri inhibitori korozije [133,134]. 2-aminotiazol ima tri atoma u svom molekulu koja mogu učestvovati u formiranju koordinativne veze sa metalom čiju oksidaciju želimo umanjiti. U formiranju koordinativne veze učestvuju N i S atomi koji se nalaze u heterocikličnom prstenu i N atom iz amino grupe. S atom ima manju koordinativnu sposobnost što je posledica učestvovanja usamljenog elektronskog para u rezonantnoj strukturi molekula. Na inhibitorsko dejstvo 2-aminotiazola utiče kiselost sredine pri čemu inhibitorsko dejstvo raste sa porastom pH sredine što se vidi na osnovu podataka za efikasnost inhibicije datih u tabeli 10. Naime u kiseloj sredini molekul 2-aminotiazola je protonizovan tako da postoji samo katjonska forma koja se slabo adsorbuje na površini metala uzrokujući i slabo inhibitorsko delovanje. Sa druge strane u neutralnoj i alkalnoj sredini dolazi do reakcije između 2-aminotiazola i katjona metala i do formiranja zaštitnog kompleksa na površini [134]. Iz tabele 10 se vidi da efikasnost inhibitorskog delovanja zavisi umnogome od koncentracije inhibitora i da sa porastom koncentracije raste i stepen efikasnosti krećući se u intervalu od 27,6% pa do 95,19% zavisno od jedinjenja.

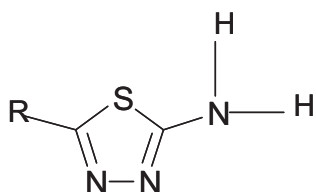
Tabela 10. Stepen efikasnosti tiazola kao inhibitora korozije u različitim sredinama

Sredina	Uzorak	Inhibitor	C_{inh}	EI[%]	Literatura		
0,01 mol/dm ³ HCl	Zn-Al-Cu	2-aminotiazol	0,01 mol/dm ³	27,6*	Mazhar i drugi [134]		
0,01 mol/dm ³ Na ₂ SO ₄		2-aminotiazol	1·10 ⁻³ mol/dm ³	60,4*			
			5·10 ⁻³ mol/dm ³	67,0*			
			1·10 ⁻² mol/dm ³	75,5*			
0,01 mol/dm ³ NaOH		2-aminotiazol	1·10 ⁻³ mol/dm ³	32,0*			
			5·10 ⁻³ mol/dm ³	65,0*			
			1·10 ⁻² mol/dm ³	79,7*			
3,0 mol/dm ³ HCl		304L čelik	2-metilamino-5-(4-metoksiazobenzen)-4-fenil-tiazol	1·10 ⁻⁶ mol/dm ³		34,5*	Fouda i drugi [131]
				5·10 ⁻⁶ mol/dm ³		42,8*	
	11·10 ⁻⁶ mol/dm ³			69,4*			
0,5 mol/dm ³ H ₂ SO ₄	Čelik	Tiazol-4-karboksialdehid	1·10 ⁻⁵ mol/dm ³	35,69*	Khaled i Amin [130]		
			1·10 ⁻⁴ mol/dm ³	38,09*			
			1·10 ⁻³ mol/dm ³	58,48*			
			1·10 ⁻² mol/dm ³	82,05*			
		2-Metoksi-1,3-tiazol	1·10 ⁻⁵ mol/dm ³	43,1*			
			1·10 ⁻⁴ mol/dm ³	49,51*			
			1·10 ⁻³ mol/dm ³	62,31*			
		2-Amino-4-(p-tolil)tiazol	1·10 ⁻² mol/dm ³	88,29*			
			1·10 ⁻³ mol/dm ³	54,31*			
			1·10 ⁻⁴ mol/dm ³	76,49*			
			1·10 ⁻³ mol/dm ³	87,79*			
			1·10 ⁻² mol/dm ³	95,19*			

*Vrednosti za EI su dobijene na osnovu podataka korišćenjem potenciodinamičkih krivih

1.5.4. Tiadiazoli

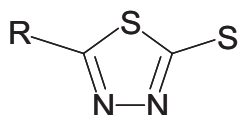
Tiadiazoli predstavljaju još jednu grupu cikličnih aromatičnih jedinjenja koja su se našla u fokusu istraživanja inhibicije korozije metala i legura. 2-amino-1,3,4-tiadiazol i njegovi derivati su ispitivani kao inhibitori korozije bakra, mesinga, bronzе i čelika u različitim sredinama [135-139]. Strukture ispitivanih jedinjenja prikazane su na slikama 10, 11 i 12, dok su u tabelama 11 i 12 dati nazivi derivata koji su ispitivani kao inhibitori korozije. Zavisnost stepena efikasnosti inhibicije od koncentracije za različite inhibitore u različitim sredinama prikazana je u tabeli 13. Na osnovu vrednosti efikasnosti inhibicije može se videti da jedinjenja iz grupe tiadiazola uspešno inhibiraju korozione procese na svim ispitivanim uzorcima u različitim sredinama. Ispitivana jedinjenja su uticala na smanjenje kako katodnih tako i anodnih korozionih procesa pa se mogu svrstati u inhibitore mešovitog tipa [136,140,141].



Slika 10. Struktura 2-amino-1,3,4-tiadiazola (AT)

Tabela 11. Derivati 2-amino-1,3,4-tiadiazola

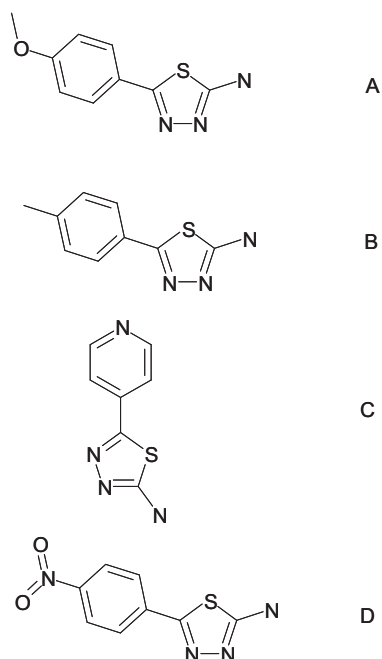
R	Naziv jedinjenja
CH ₃	2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazol (MAT)
C ₂ H ₅	2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazol (AETD)
C ₃ H ₇	2-amino-5-propil-1,3,4-tiadiazol (PAT)
C ₅ H ₁₁	2-amino-5-pentil-1,3,4-tiadiazol
C ₇ H ₁₅	2-amino-5-heptil-1,3,4-tiadiazol
C ₁₁ H ₂₃	2-amino-5-undecil-1,3,4-tiadiazol
C ₁₃ H ₂₇	2-amino-5-tridecil-1,3,4-tiadiazol
CH ₃ CH ₂ S	2-amino-5-etiltio-1,3,4-tiadiazol
HS	2-amino-5-merkaptio-1,3,4-tiadiazol (2A5MT)



Slika 11. Struktura 2-merkaptio-1,3,4-tiadiazola

Tabela 12. Derivati 2-merkpto-1,3,4-tiadiazola

R	Naziv jedinjenja
CH ₃	2-merkpto-5-metil-1,3,4-tiadiazole (MMeT)
CH ₃ CONH	2-merkpto-5-acetilamino-1,3,4-tiadiazol (MAcAT)
C ₆ H ₅ NH	2-merkpto-5-fenilamino-1,3,4-tiadiazol (MPhAT)



Slika 12. Struktura 2-amino-5-(4-metoksifenil)-1,3,4-tiadiazola (AMOPTD) (A); 2-amino-5-(4-metilfenil)-1,3,4-tiadiazola (AMPTD) (B); 2-amino-5-(4-piridinil)-1,3,4-tiadiazola (APTD) (C) i 2-amino-5-(4-nitrofenil)-1,3,4-tiadiazola (ANPTD) (D)

Na površini metala dolazi do adsorpcije molekula inhibitora i na taj način sprečavaju formiranje korozionih produkata [135,138,142]. Ispitivanjem promene potencijala otvorenog kola u prisustvu tiadiazola Quraishi i Khan [140] su došli do zaključka, na osnovu male promene potencijala otvorenog kola, da adsorpcijom tiadiazola dolazi do blokiranja aktivnih mesta na površini metala bez ikakvog uticaja na same korozione procese.

Tabela 13. Stepen efikasnosti inhibicije korozije različitih metala i legura tiadiazolima u različitim sredinama

Sredina	Uzorak	Inhibitor	C_{inh}	EI[%]	Literatura
3,0% NaCl	Cu	AETD	$1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³	60,0*	Sherif i Park [135]
			$5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³	71,4*	
			$1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³	87,9**	
			$5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³	99,0**	
1,0mol/dm ³ H ₂ SO ₄	čelik	2A5MT	$1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm ³	91,9*	Döner i drugi [136]
			$1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³	99,4*	
			$1 \cdot 10^{-2}$ mol/dm ³	99,8*	
0,5 mol/dm ³ HCl	Cu	2-amino-5-etiltio-1,3,4-tiadiazol	$1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³	47,2*	Sherif i Park [142]
			$5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³	66,7*	
			$1 \cdot 10^{-2}$ mol/dm ³	73,3*	
0,5mol/dm ³ H ₂ SO ₄	čelik	AT	100ppm	72,22*	Quraishi i Khan [143]
		2A5MT	100ppm	73,61*	
		AETD	100ppm	88,89*	
		PAT	100ppm	91,94*	
1,0 mol/dm ³ HCl	čelik	AT	100ppm	77,14*	Quraishi i Khan [140]
		2A5MT	100ppm	82,86*	
		AETD	100ppm	83,43*	
		PAT	100ppm	84,29*	
Morska voda	Cu34,4Zn	AMOPTD	$1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm ³	81,1*	Xavier i drugi. [137]
			$1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³	96,6*	
			$1 \cdot 10^{-2}$ mol/dm ³	97,1*	
		AMPTD	$1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm ³	80,4*	
			$1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³	95,5*	
			$1 \cdot 10^{-2}$ mol/dm ³	96,1*	
		APTD	$1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm ³	71,0*	
			$1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³	94,3*	
			$1 \cdot 10^{-2}$ mol/dm ³	94,7*	
		ANPTD	$1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm ³	79,2*	
			$1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³	16,4*	
			$1 \cdot 10^{-2}$ mol/dm ³	5,6*	
0,2g/dm ³ Na ₂ SO ₄ +0,2g/dm ³ NaHCO ₃	Cu6Sn	MAT	$1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm ³	44,57*	Varvara i drugi [138]
			$1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³	53,01*	
			$5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³	93,85*	
		MAcAT	$1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm ³	45,45*	
			$1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³	92,53*	
		MMeT	$1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm ³	21,68*	
			$1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³	74,69*	
			$5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³	90,24*	
		MPhAT	$1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm ³	95,78*	
			$1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³	94,46*	

Vrednosti za EI su dobijene na osnovu podataka korišćenjem:

* - potenciodinamičkih krivih

** - EIS merenja

Analizom površine uzorka Sherif i Park su došli do zaključka da se AETD molekuli mogu jako adsorbovati na površini metala u jednoj oblasti dok se u drugoj oblasti formira tanak

zaštitni film [135]. Film koji se formira na površini bakra kada je AETD prisutan u manjoj količini nije dovoljno kompaktan i ne pruža odgovarajuću zaštitu u hloridnim rastvorima tako da dolazi do pojave piting korozije. Sa porastom koncentracije inhibitora dolazi ipak do jače adsorpcije molekula AETD i formiranja zaštitnog filma koji štiti metal od dalje oksidacije [135]. Posmatrajući adsorpciju molekula tiadiazola mora se u obzir uzeti da su to organski molekuli i da shodno tome do adsorpcije na površini metala dolazi kombinacijom fizičke adsorpcije i hemisorpcije. Hemisorpcija se odvija preko donor akceptorske interakcije između slobodnog elektronskog para heteroatoma i π elektrona sa praznom orbitalom metala [143,144]. Takođe je za efikasnost inhibicije važna i orijentacija heteroatoma prilikom adsorpcije koja je uglavnom normalna na površinu metala na kome se vrši adsorpcija [136]. Efikasnost inhibicije zavisi u velikoj meri i od prisustva različitih grupa u strukturi 2-amino-1,3,4-tiadiazola. Prisustvo propil grupe povećava gustinu elektrona na S i N atomu što za posledicu ima jaču adsorpciju 2-amino-5-propil-1,3,4-tiadiazola [143].

1.6. Zaključak

Na osnovu pregledane literature i dosadašnjih ispitivanja može se reći da zaista veliki broj jedinjenja može učestvovati u sprečavanju rastvaranja metala i legura. Dosadašnji rezultati nam pokazuju da čak i legirajući elementi mogu imati presudnu ulogu u sprečavanju korozije. Kao legirajući element najbolje rezultate pokazao je As, jer dodatak As povećava otpornost mesinga na koroziju u kiselim sredinama, inhibira koroziju mesinga i sprečava decinkaciju.

Rezultati istraživanja u punoj meri opravdavaju interesovanje za heterociklična organska jedinjenja. U novije vreme veća pažnja se posvećuje jedinjenjima koja nisu štetna po okolinu i zdravlje čoveka. Dobre rezultate pokazala su sledeća jedinjenja: Šifove baze, β -amino-alkoholi, derivati imidazola, derivati benzimidazola i amino kiseline. Dosadašnja ispitivanja su pokazala da efikasnost inhibicije prevashodno zavisi od strukture molekula ispitivane amino kiseline, veličine molekula i vrste interakcije sa površinom metala. Funkcionalne grupe u strukturi molekula imaju veliku ulogu pri interakciji između

adsorbovanih molekula. Amino kiseline će se najverovatnije adsorbovati na površinu metala ili legure preko sumporovog atoma ukoliko on postoji u njihovoj strukturi. Adsorpcija ispitivanih amino kiselina se na osnovu dobijenih rezultata može odvijati prema Lengmirovoj izotermi ili prema Bockris-Swinkels izotermi.

Jedinjenja iz grupe azola su inhibirala korozione procese na bakru i njegovim legurama formiranjem Cu^{2+} azolkompleksnih jona. Međutim, još uvek postoje različita mišljenja o tome da li na površini mesinga egzistira nerastvorni Cu(I)-BTA , kompleks $[\text{Cu(BTA)}]_n$, adsorbovani BTA ili BTA polimer. U kojoj formi će se pojaviti zaštitni film zavisi u velikoj meri od uslova koji vladaju u sistemu. U svakom slučaju se može reći da je struktura filma formiranog na površini mesinga složena. Praćenjem delovanja više azola u sistemu došlo se do zaključka da je inhibitori efekat izraženiji kada se u rastvoru nalazi više azola, nego kada je u rastvoru prisutno samo jedno jedinjenje sa inhibitori karakteristikama. Tetrazoli su jedinjenja koja su takođe imali uticaj na elektrohemijsko ponašanje mesinga. Rezultati dosadašnjih ispitivanja su pokazali da PMT poseduje najbolje inhibitori osobine od ispitivanih tetrazola i da zaslužuje dalje detaljnije ispitivanje. Takođe je pregledom rezultata zapaženo da se PMT hemisorbuje na površini metala preko atoma azota i sumpora i gradi se Cu-PMT kompleks.

Pregledom dostupne literature koja obrađuje temu elektrohemijskog rastvaranja mesinga i probleme inhibiranja korozionih procesa na mesingu može se videti koja su sve jedinjenja korišćena tokom godina ispitivanja. Iako postoji veliki broj jedinjenja koja su ispitana još uvek postoji impozantan broj još neispitanih jedinjenja koja bi po svojim osobinama mogla da budu dobri inhibitori korozije, a da njihovom upotrebom ne ugrožavamo životnu sredinu što je od izuzetne važnosti. Takođe, postoji i dosta nedoumica u vezi sa mehanizmom delovanja inhibitora kao i sa strukturom filma koji štiti površinu metala. Dalja ispitivanja bi trebalo da se kreću upravo u smeru ispitivanja nedovoljno ispitanih grupa jedinjenja kao inhibitora korozije, kao i u daljem istraživanju strukture zaštitnih filmova, kao i što boljem razumevanju mehanizma inhibicije.

1.7. Literatura

1. B.B. Moreton, *Corros. Prev. Contr.* 12 (1985) 122
2. P.T. Gilbert, *Mater. Performance* 21 (1982) 47
3. S.S. Sawant, D. Khanderparker, A. Tulaskar, K. Venkat and A. Garg, *Indian J. Chem. Techn.* 2 (1995) 322
4. G. Petkova, E. Sokolova, S. Raicheva and P. Ivanov, *Brit. Corros. J.* 31 (1996) 55
5. R. Gasparac, C.R. Martin, E. Stupnisek-Lisac and Z. Mandic, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 991
6. H.C. Shih and R.J. Tzou, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 958
7. M.I. Abbas, *Brit. Corros. J.* 26 (1991) 273
8. G. Quartarone, G. Moretti and T. Bellami, *Corrosion* 54 (1998) 606
9. F. Mansfeld and T. Smith, *Corrosion* 29 (1973) 3
10. A. Weisstuh and K.R. Lange, *Mater. Protect. Perform.* 10 (1971) 29
11. M. Kabasakaloglu, T. Kiyak, O. Sendil and A. Asan, *Appl. Surf. Sci.* 193 (2002) 167
12. B. Miller, *J. Electrochem. Soc.* 116 (1969) 1675
13. L. M. Abrantes, L.M. Castillo, C. Norman and L.M. Peter, *J. Electroanal. Chem.* 163 (1984) 209
14. D.D. Macdonald, K.M. Ismail and E. Sikora, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 3141
15. A.G. Gad-Allah, M.M. Abou-Romia, M.W. Badawy and H.H. Rehan, *J. Appl. Electrochem.* 21 (1991) 829
16. Z. Szklarska-Smialowska, *Corrosion* 46 (1990) 85
17. J. Morales, P. Esparza, G.T. Fernandez, G. Gonzales, J.E. Garcia, J. Caceres, R. C. Salvarezza and A.J. Arvia, *Corros. Sci.* 37 (1995) 231
18. G. Gao and C. Liang, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 4554
19. Q.J. Xu, G.D. Zhou, H.F. Wang and W.B. Cai, *Anti-Corros. Method M* 53 (2006) 207
20. G. Brunoro, F. Parmigiani, G. Perboni, G. Rocchini and G. Trabanelli, *Brit. Corros. J.* 27 (1992) 75
21. F. Mansfeld, T. Smith and E.P. Parry, *Corrosion-NACE* 27(1971) 289

22. A. Frignani, G. Trabaneli, C. Wrubl and A. Mollica, *Corrosion* 52 (1996) 177
23. M.A. Quarishi, M.A. Wajid Khan and M. Ajmal, *B. Electrochem.* 11 (1995) 274
24. S. Vishawatan and N. S. Rawat, *Indian J. Chem. Techn.* 31 (1993) 796
25. R. Ravichandran and N. Rajendran, *Appl. Surf. Sci.* 239 (2005) 182
26. R. Ravichandran, S. Najnjundan and N. Rajendran, *Appl. Surf. Sci.* 236 (2004) 241
27. A. Naguib and F. Mansfeld, *Corros. Sci.* 43 (2001) 2147
28. S. Mamaş, T. Kiyak, M. Kabasakaloğlu and A. Koç, *Mater. Chem. Phys.* 93 (2005) 41
29. Z. Mountassir and A. Srhiri, *Corros. Sci.* 49 (2007) 1350
30. M.M. Antonijevic, S.M. Milic, S.M. Serbula and G.D. Bogdanovic, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 3693
31. A. Asan, M. Kabasakaloğlu, M.İşikan and Z. Kiliç, *Corros. Sci.* 47 (2005) 1534
32. Rabab M. El-Sherif, K.M. Ismail and W.A. Badawy, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 5139
33. S. Sohn and T. Kang, *J. Alloy. Compd.* 335 (2002) 281
34. V.V. Ekilik, M.N. Svyataya and A.G. Berezhnaya, *Prot. Met +*, 40 (2004) 344
35. F.Zucchi, G.Brunoro and G. Trabaneli, *Mat. Ital.* 69 (1977) 493
36. M. M. Antonijević, S. M. Milić, M. D. Dimitrijević, M. B. Petrović, M. B. Radovanović and A. T. Stamenković, *Int. J. Electrochem. Sci.* 4 (2009) 962
37. R. Ravichandran and N. Rajendran, *Appl. Surf. Sci.* 241 (2005) 449
38. F. H. Assaf, S. S. A. El-Rehim and A. M. Zaky, *Brit. Corros. J.* 36 (2) (2001) 143
39. T. Kosec, I. Milošev and B. Pihlar, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 8863
40. M. Kabasakaloğlu, T. Kiyak, O. Şendil and A. Asan, *Appl. Surf. Sci.* 193 (2002) 167
41. V. Otieno-Alego, G.A. Hope, T. Notoya and D.P. Schweinsberg, *Corros. Sci.* 38 (1996) 213
42. T. Tüken, B. Yazici and M. Erbil, *Prog. Org. Coat.* 51 (2004) 152
43. T.C. Chou, *J. Mater. Sci.* 33 (14) (1998) 3585
44. Y. Abed, M. Kissi, B. Hammouti, M. Taleb and S. Kertit, *Prog. Org. Coat.* 50 (2004) 144
45. M. Mihit, S. El Issami, M. Bouklah, L. Bazzi, B. Hammouti, E. Ait Addi, R. Salghi

- and S. Kertit, *Appl. Surf. Sci.* 252 (6) (2006) 2389
46. X. Luo and J. Yu, *Corros. Sci.* 38 (1996) 767
 47. K. Habib, *Opt. Laser Eng.* 33 (2000) 1
 48. I.K. Marshakov, *Prot. Met +*, 41 (2005) 205
 49. M.J. Pryor and K. Giam, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 2157
 50. J.Y. Zou, D.H. W, W.C. Qiu, *Electrochim. Acta* 42 (1997) 1733
 51. R.C. Newman, T. Shahrabi and K. Sieradzki, *Corros. Sci.* 28 (1988) 873
 52. V. F. Luceu, *Brit. Corros. J.* 2 (1966) 53
 53. G.D. Bengough and R. May, *J. Instrum. Met.* 32 (1924) 81
 54. R.O. Toivanen, J. Hirvonen and V.K. Lindroos, *Nucl. Instrum. Meth. B7* (1985) 200
 55. C. Fiaud, S. Bensarsa, I. Demesy and M. Tzinmann, *Brit. Corros. J.* 22 (1987) 109
 56. A.M. Beccaria, G. Poggi and G. Capannelli, *Corros. Prevent. Contr.* (1989) 169
 57. E.E. Langenegger and F.P.A. Robinson, *Corrosion* 10 (1970) 197
 58. W.A. Badawy, S.S. El-Egamy and A.S. El-Azab, *Corros. Sci.* 37 (1995) 1969
 59. K. M. Ismail, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 7811
 60. L. Ying, Y. Guan and K.N. Han, *Corrosion* 51 (1995) 367
 61. Y.C. Wu, P. Zhang and H.W. Pickering, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 2791
 62. A. Dafali, B. Hammouti, A. Aouniti, R. Mokhlisse, S. Kertit and K. El Kacemi, *Ann. Chim-Sci. Mat.* 22 (2000) 437
 63. S. Kertit, B. Hammouti, M. Taleb and M. Brigiili, *B. Electrochem.* 13 (6) (1997) 241
 64. M. Ajmal, A.S. Mideen and M.A. Qurasihi, *Corros. Sci.* 36 (1994) 79
 65. S. Kertit and B. Hammouti, *Appl. Surf. Sci.* 93 (1996) 59
 66. M. Bouayed, H. Rabaa, A. Shiri, J.Y. Saillard, A. Ben Bachir and A. Le Beuze, *Corros. Sci.* 41 (1999) 501
 67. X. L. Cheng, H.Y. Ma, S.H. Chen, R. Ye, X. Chen and Z.M. Yao, *Corros. Sci.* 41 (1999) 321
 68. T. Hökelek, Z. Kiliç, M. Işıklan and M. Toy, *J. Mol. Struct.* 523 (2000) 61
 69. R. Srinivasan, I. Sougandi, R. Venkatesana and P. Sambasiva Rao, *J. Chem. Sci.* 115 (2003) 91

70. H. Nguyen, T. Li, B. Garcia, C. Deslouis and Q. L. Xuan, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 4529
71. M. Kraljic, Z. Mandic and Lj. Duic, *Corros. Sci.* 45 (2003) 181
72. A. M. Fenelon and C. B. Breslin, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 4467
73. M.M. Osman, *Mater. Chem. Phys.* 71 (2001) 12
74. M. Ehteshamzadeh, T. Shahrabi and M. Hosseini, *Anti-Corros. Method M* 53/5 (2006) 296
75. C. Liang and G. Gao, *Corrosion* 63 (2007) 987
76. E. Stupnišek-Lisac, A. Lončarić Božić and I. Cafuk, *Corrosion* 54 (9) (1998) 713
77. K. F. Khaled, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 2493
78. R. Salghi, B. Hammouti, S. Kertit and L. Bazzi, *B. Electrochem.* 13 (10-11) (1997) 399
79. A. A. El-Shafei, M. N. H. Moussa and A. A. El-Far, *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 1075
80. D. Q. Zhang, Q. R. Cai, L. X. Gao and K. Y. Lee, *Corros. Sci.* 50 (2008) 3615
81. G. Moretti and F. Guidi, *Corros. Sci.* 44 (2002) 1995
82. E. E. Oguzie, Y. Li and F. H. Wang, *J. Colloid Interf Sci* 310 (2007) 90
83. K. Barouni, L. Bazzi, R. Salghi, M. Mihit, B. Hammouti, A. Albourine and S. El Issami, *Mater. Lett.* 62 (2008) 3325
84. D. Wang, S. Li, Y. Ying, M. Wang, H. Xiao and Z. Chen, *Corros. Sci.* 41 (1999) 1911
85. D. Q. Zhang, Q. R. Cai, X. M. He, L. X. Gao and G. D. Zhou, *Mater. Chem. Phys.* 112 (2008) 353
86. W. A. Badawy, K. M. Ismail and A. M. Fathi, *J. Appl. Electrochem.* 35 (2005) 879
87. G. K. Gomma and M. H. Wahdan, *Mater. Chem. Phys.* 39 (1994) 142
88. D. Q. Zhang, L. X. Gao and G. D. Zhou, *J. Appl. Electrochem* 35 (2005) 1081
89. M. S. Morad, *J. Appl. Electrochem.* 35 (2005) 889
90. M. S. Morad, A. E. A. Hermas and M. S. A. Aal, *J. Chem. Technol. Biot* 77 (2002) 486
91. N. Hackerman, E.S. Snavely and J.S. Payne, *J. Electrochem. Soc.* 113 (1996) 677
92. X. R. Ye, X. Q. Xin, J. J. Zhu and Z. L. Xue, *Appl. Surf. Sci.* 135 (1998) 307

93. T. Kosec, D. K. Merl and I. Milošev, *Corros. Sci.* 50 (2008) 1987
94. J. Qafsaoui, A. Roques, G. Srihiri and J. Mankowski, *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 223
95. F. Ammelot, C. Fiaud and E.M.M. Sutter, *Electrochim. Acta* 42 (1997) 3565
96. C.W. Yan, H.C. Lin and C.N. Cao, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2815
97. R. Subramanian and V. Lakshminarayanan, *Corros. Sci.* 44 (2002) 535
98. G. Xue and J. Ding, *Appl. Surf. Sci.* 40 (1990) 327
99. W. Qafsaoui, Ch. Blanc and N. Pebere, *J. Appl. Electrochem.* 30 (2000) 959
100. G.P. Poling, *Corros. Sci.* 10 (1970) 359
101. D. Thierry and C. Leygraf, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 1009
102. M. Ito and M. Takahashi, *Surf. Sci.* 158 (1985) 609
103. M.M. El-Naggar, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 6189
104. G. Xue, J. Ding, P. Lu and J. Dong, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 7380
105. G. Xue, J. Ding and P. Cheng, *Appl. Surf. Sci.* 89 (1995) 77
106. V. Sirtori, F. Zambon and L. Lombardi, *J. Electron. Mater.* 29 (4) (2000) 463
107. P. Jinturkar, Y. C. Guan and K. N. Han, *Corrosion* 54 (2) (1998) 106
108. A.M. Fenelon and C.B. Breslin, *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 509
109. E. S. Lisac, A. L. Božić and I. Cafuk, *Corrosion* 54 (9) (1998) 713
110. S. Viswanatham and N.S. Rawat, *Indian J. Chem. Techn.* 28 (1990) 597
111. R. Karpagavalli and S. Rajeswari, *Anti-Corros. Method. M.* 45 (1998) 333
112. R. Walker, *Corrosion* 56 (2000) 1211
113. H.C. Shih and R.J. Tzou, *Corros. Sci.* 35 (1993) 479
114. S. M. Sayed, E.A. Ashour and B.G. Ateya, *Corros. Sci.* 36 (1994) 221
115. E.A. Ashour, H.S. Hegazy and B.G. Ateya, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 1767
116. H.S. Hegazy, E.A. Ashour and B.G. Ateya, *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 1261
117. S. Mnov, A.M. Lamazouère and L. Ariès, *Corros. Sci.* 42 (2000) 1235
118. M. Mihit, R. Salghi, S. El Issami, L. Bazzi, B. Hammouti, El. Ait Addi and S. Kertit, *Pigment & Resin Technology* 35/3 (2006) 151
119. B. Assouli, A. Srhiri and H. Idrissi, *Corrosion* 60 (4) (2004) 399
120. S. Kertit, H. Essoufi, B. Hammouti and M. Benkaddour, *J. Chem. Phys.* 95 (1998)

121. E. S. M. Sherif, R. M. Erasmus and J. D. Comins, *J. Colloid Interf Sci* 309 (2007) 470
122. S. Kertit, F. Chaouket, A. Srhiri and M. Keddou, *J. Appl. Electrochem.* 24 (1994) 1139
123. R. Salghi, L. Bazzi, B. Hammouti, A. Bouchart, S. Kertit, E. Ait Addi and Z. El Alami, *Ann. Chim. Sci. Mat.* 25 (3) (2000) 187
124. F. Bentiss, M. Traisnel and M. Lagrenee, *Brit. Corros. J.* 35 (2000) 315
125. S.S. Abd. El-Rahim, F.H. Assaf, F. El-sayed and A.M. Zaky, *Brit. Corros. J.* 30 (1995) 297
126. S. Kertit, K. Bekkouch and B. Hammouti, *Rev. Metal. Paris* 95 (1998) 251
127. B.A. Abo El-Khair, O.R. Khalifa and I.A. Abdelhamid, *Corros. Prevent. Contr.* 34 (1987) 1952
128. K. Ramji, D. R. Cairns and S. Rajeswari, *Appl Surf Sci* 254 (2008) 4483
129. J. Telegdi, A. Shaban and E. Kálmán, *Electrochim Acta* 45 (2000) 3639
130. K. F. Khaled and M. A. Amin, *Corros Sci* 51 (2009) 1964
131. A. S. Fouda and A. S. Ellithy, *Corros Sci* 51 (2009) 868
132. M. L. Zheludkevich, K. A. Yasakau, S. K. Poznyak and M. G. S. Ferreira, *Corros Sci* 47 (2005) 3368
133. K. A. Karpov, A. V. Nazarenko, B. V. Pekarevskii and V. M. Potekhin, *Russian J Appl Chem* 74 (6) (2001) 998
134. A. A. Mazhar, S. A. Salih, A. G. Gad-Allah and R. H. Tammam, *Journal of Materials Engineering and Performance* 17 (2) (2008) 260
135. E. M. Sherif and S. M. Park, *Corros Sci* 48 (2006) 4065
136. A. Döner, R. Solmaz, M. Özcan and G. Kardaş, *Corros Sci* 53 (2011) 2902
137. J. R. Xavier, S. Najundan and N. Rajendran, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 51 (2012) 30
138. S. Varvara, L. M. Muresan, K. Rahmouni and H. Takenouti, *Corros Sci* 50 (2008) 2596
139. M. Palomar-Pardavé, M. Romero-Romo, H. Herrera-Hernández, M. A. Abreu-Quijano N. V. Likhanova, J. Uruchurtu and J. M. Juárez-García, *Corros Sci* 54 (2012) 231

140. M. A. Quraishi and S. Khan, *Indian Journal of Chemical Technology* 12 (2005) 576
141. S. Khan and M. A. Quraishi, *The Arabian Journal for Science and Engineering* 35 (1A) (2010) 71
142. E. M. Sherif and S. M. Park, *Electrochim Acta* 51 (2006) 6556
143. M. A. Quraishi and S. Khan, *J Appl Electrochem* 36 (2006) 539
144. I. B. Obot and N. O. Obi-Egbedi, *Der Pharma Chimica* 1 (1) (2009) 106

2. Cilj rada

Pregledom literature ustanovljeno je da je elektrohemijsko ponašanje mesinga i uticaj jedinjenja sa inhibitorским svojstvima na elektrohemijsko rastvaranje mesinga u alkalnom rastvoru sulfata nedovoljno ispitivano. Međutim na osnovu dostupnih rezultata ispitivanja azola, cisteina i purina kao inhibitora korozije bakra u agresivnim sredinama može se pretpostaviti da pomenuta jedinjenja mogu dati zadovoljavajuće rezultate kao inhibitori korozije mesinga.

Istraživanje je vršeno elektrohemijskim metodama: određivanje potencijala otvorenog kola, potenciodinamička polarizacija i hronoamperometrijska merenja. U pojedinim slučajevima radi dodatne procene stanja površine mesinga korišćeno je i metalografsko snimanje površine elektrode.

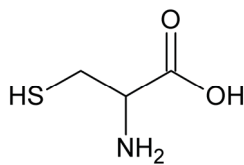
Elektrohemijsko ponašanje mesinga biće ispitivano u rastvoru natrijum sulfata uz dodatak potencijalnih inhibitora od kojih su cistein i purin svrstani u kategoriju ekoloških inhibitora, dok preostala dva jedinjenja (2-aminotiazol i 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazol) pripadaju grupi azola. Pomenuta jedinjenja su odabrana na osnovu molekulske strukture i sastava. Naime, sva jedinjenja u svom sastavu sadrže heteroatome koji imaju veliki afinitete prema bakru i olakšavaju adsorpciju molekula kao i građenje zaštitnih slojeva na površini mesinga.

Cilj istraživanja je pronalaženje mehanizama delovanja ispitivanih inhibitora u alkalnom rastvoru natrijum sulfata. Preko mehanizama dolazi se do razumevanja delovanja inhibitora kao i do razumevanja interakcije između inhibitora i legure ili metala koji ulazi u sastav legure. Dobijeni rezultati elektrohemijskih ispitivanja omogućiće određivanje efikasnosti inhibicije i slobodne energije adsorpcije.

3. Cistein kao zeleni korozioni inhibitor za Cu₃Zn mesing u neutralnom i slabo alkalnom sulfatnom rastvoru

3.1 Uvod

Mesing kao legura bakra ima veliku praktičnu primenu pre svega zahvaljujući svojoj velikoj postojanosti u različitim agresivnim sredinama. Upravo zbog toga mesing je uporedo sa bakrom pomno ispitivan u različitim sredinama na različitim pH vrednostima [1-5]. Najveći broj ispitivanja vršen je u hloridnim rastvorima. Pored toga, praćeno je i rastvaranje mesinga u rastvorima sulfata [6, 7]. Produkti rastvaranja mogu biti opasni po životnu sredinu i od velike važnosti je sprečiti u što većoj meri koroziju metala. Jedan od najefikasnijih i ekonomski najpovoljnijih načina je upotreba organskih jedinjenja koja u svojoj strukturi sadrže heteroatome (N, S, O) koji su jedan od osnovnih preduslova inhibitorskog delovanja. Najbolji rezultati u pogledu inhibicije korozije na osnovu pregledane literature ostvareni su upotrebom: tetrazola [8,9], triazola [10], benzotriazola i njegovih derivata [11-16] u širokom pH opsegu. Adsorpcija inhibitora na površini metala zavisi u velikoj meri od prisustva heteroatoma, zatim od postojanja funkcionalne grupe i slobodnog elektronskog para u strukturi inhibitora [17,18]. Međutim, primena jedinjenja iz pomenutih grupa može biti ograničena zbog njihove toksičnosti. Zaštiti životne sredine se posvećuje sve veća pažnja u sve većem broju oblasti tako da je veoma važno brzo i precizno odrediti količinu opasnih materija koje mogu uticati na stanje životne sredine za šta se mogu koristiti jon selektivne elektrode [19-23]. Takođe u ciju očuvanja životne sredine važno je ukloniti ili smanjiti količinu zagađivača. Jedan od efikasnijih i ekološki prihvatljivih načina uklanjanja zagađivača je adsorpcija na low-cost adsorbentima [24-30]. Poslednjih godina se zbog toga ispituju jedinjenja koja nemaju štetan uticaj na čoveka i životnu sredinu kao što su: purin [31-33], adenin [32-34], amino kiseline [35-38] i derivati amino kiselina [39,40]. Amino kiseline su pogodne za ispitivanje i primenu zbog niske cene i relativno lakog dobijanja sa visokim stepenom čistoće. Pored svih ispitivanih amino kiselina posebno mesto zauzima cistein [41-43]. Struktura cisteina prikazana je na slici 1.



Slika 1. Struktura cisteina

Sa slike 1 se vidi da cistein u svojoj strukturi sadrži amino i –SH grupu koja ima jak afinitet prema bakru. Zahvaljujući prisustvu amino i –SH grupe cistein se može lako adsorbovati na površini metala što može pozitivno uticati na efikasnost inhibicije. Na osnovu dostupne literature možemo reći da još uvek imamo malo informacija o mehanizmu delovanja cisteina kao inhibitora korozije bakra i legura bakra u alkalnim rastvorima. Za ispitivanje inhibitorskog dejstva cisteina izabrana je sulfatna sredina upravo zbog činjenica da sulfatni rastvori imaju veliku primenu u industriji, zatim da SO_4^{2-} joni mogu izazvati rastvaranje metala i prouzrokovati veliku štetu u postrojenjima. Pored toga prevashodni cilj ovog rada je ispitivanje elektrohemijskog ponašanja mesinga u neutralnom i slabo alkalnom sulfatnom rastvoru u prisustvu cisteina kao netoksičnog inhibitora korozije.

3.2 Eksperimentalni rad

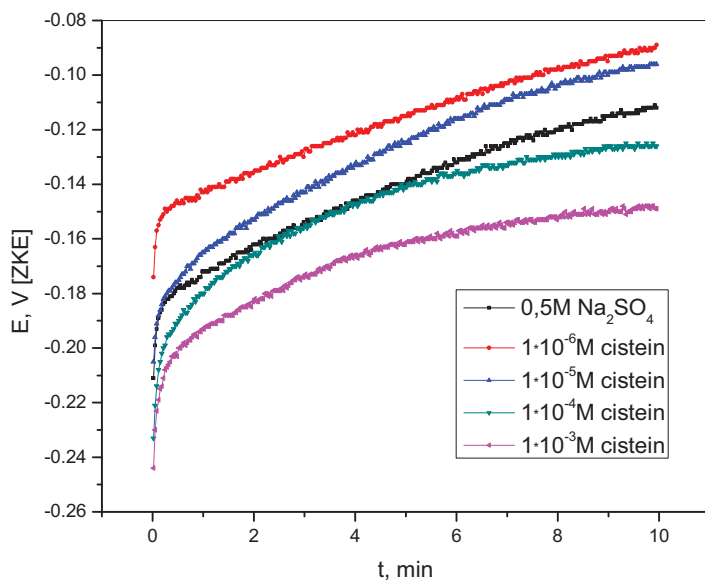
Za pripremanje rastvora korišćeni su natrijum-sulfat (Na_2SO_4 , Zorka Pharmacy Šabac), L-cistein (Merck), natrijum-hidroksid (NaOH , Zorka Pharmacy Šabac). U toku eksperimentalnog rada cistein je korišćen u različitim koncentracijama ($1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$, $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$). Rastvor natrijum-hidroksida koncentracije $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ je korišćen za regulaciju pH radnog rastvora natrijum-sulfata sa i bez dodatka cisteina. pH metar CyberScan pH 510 Euteh je korišćen za merenje pH vrednosti svih rastvora korišćenih tokom eksperimentalnog rada. Radna elektroda površine $0,49 \text{ cm}^2$ dobijena je metodom livenja naviše. Uzorak koji se koristio tokom ispitivanja je $\alpha+\beta$ mesing sastava 63% Cu i 37% Zn. Pre svakog merenja elektroda je polirana glicicom ($0,3 \mu\text{m Al}_2\text{O}_3$, Buehler USA), prana destilovanom vodom i sušena. Za elektrohemijska merenja korišćen je potenciostat (Polarographic Analyzer PA2, Laboratori Prístroje Prague, Czechoslovakia) direktno povezan za kompjuter preko AD kartice. Merenja su

vršena u troelektrodnom sistemu koji se sastojao od radne mesingane elektrode, referentne zasićene kalomelove elektrode (ZKE) i pomoćne platinske elektrode. Merenje potencijala otvorenog kola, potenciodinamička merenja i hronoamperometrija su metode koje su korišćene za elektrohemijsko ispitivanje mesinga u rastvoru Na_2SO_4 sa dodatkom cisteina kao inhibitora korozije. Sva merenja rađena su najmanje tri puta i prikazane krive su dobijene kao rezultat srednjih vrednosti tih merenja. Potencijal otvorenog kola je sniman tokom 10min, nakon čega je vršena katodna polarizacija od vrednosti potencijala otvorenog kola do -500mV (ZKE). Takođe, anodne polarizacione krive su snimane od vrednosti potencijala otvorenog kola do 500mV (ZKE). Hronoamperometrijska merenja su rađena 5min na potencijalu od 0mV (ZKE). Površina Cu_3Zn elektrode ispitivana je na metalografskom mikroskopu proizvođača Carl Zeis Jena 413609 Epytip 2, i pomoću digitalne fotografije (vreme ekspozicije $1/160\text{s}$). Metalografska snimanja su rađena sa ciljem da se ispita struktura površine elektrode nakon tretmana u čistom sulfatnom rastvoru kao i sulfatnom rastvoru sa dodatkom inhibitora.

3.3 Rezultati i diskusija

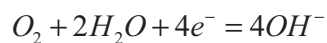
3.3.1 Potenciodinamička polarizaciona merenja u neutralnom $0,5\text{mol}/\text{dm}^3$ Na_2SO_4

Ponašanje mesinga u neutralnom rastvoru natrijum-sulfata sa i bez dodatka inhibitora ispitivano je pomoću nekoliko metoda i jedna od njih je i merenje potencijala otvorenog kola. Sa slike 2 se vidi da sa dodatkom cisteina u celom posmatranom koncentracijskom intervalu ($1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-3}\text{mol}/\text{dm}^3$) potencijal otvorenog kola sa vremenom postaje pozitivniji pri čemu je potencijal otvorenog kola u rastvorima u kojima je koncentracija cisteina iznosila $1 \cdot 10^{-4}$ i $1 \cdot 10^{-3}\text{mol}/\text{dm}^3$ bio negativniji i od potencijala otvorenog kola snimljenog u rastvoru natrijum sulfata bez dodatka cisteina. Ovakav trend potencijala otvorenog kola može se pripisati adsorpciji molekula cisteina na površini metala [35,43] i formiranju kompleksa između cisteina i produkata oksidacije bakra [36].

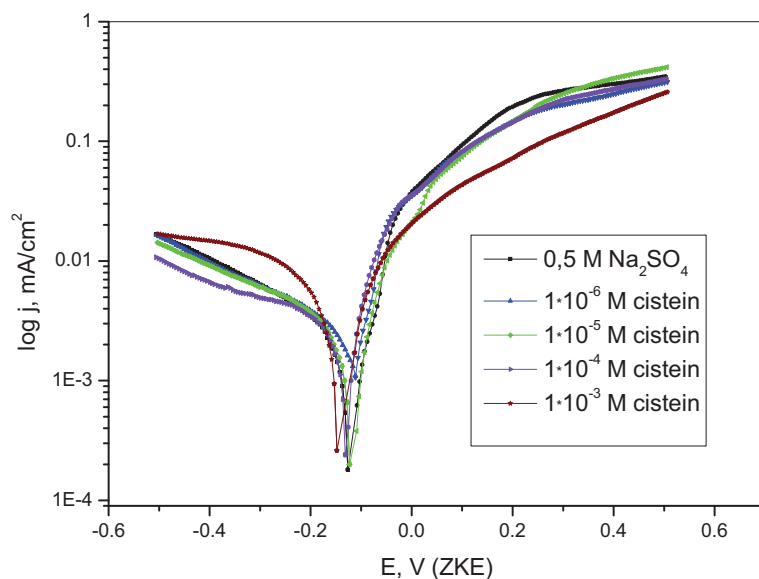


Slika 2. Potencijal otvorenog kola Cu37Zn mesinga u neutralnom 0,5 mol/dm³ Na₂SO₄ rastvoru bez i sa dodatkom različitih koncentracija cisteina

Na slici 3 prikazane su potenciodinamičke krive dobijene katodnom i anodnom polarizacijom mesinga u rastvoru natrijum sulfata sa različitim koncentracijama cisteina (1·10⁻⁶-1·10⁻³ mol/dm³). Katodne polarizacione krive ukazuju da sa porastom koncentracije do 1·10⁻⁴ mol/dm³ dolazi do rasta inhibitorskog efekta. Katodna reakcija u neutralnom aerisanom rastvoru je [44]:

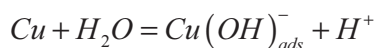
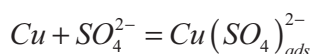


Međutim, cistein u koncentraciji 1·10⁻³ mol/dm³ utiče na korozione procese samo u okolini korozionog potencijala. Nakon te oblasti katodna gustina struje raste čak iznad vrednosti struje zabeležene u rastvoru natrijum-sulfata bez dodatka inhibitora. Tokom anodne polarizacije mesinga uočava se postojanje dva strujna pika. Pikovi su prisutni u rastvoru natrijum sulfata bez dodatka inhibitora ali i u rastvoru sa dodatkom cisteina i to u širokom koncentracijskom intervalu (1·10⁻⁶-1·10⁻⁴ mol/dm³).

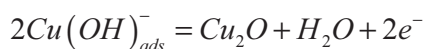


Slika 3. Polarizacione krive mesinga u neutralnom $0,5\text{mol/dm}^3$ Na_2SO_4 rastvoru sa dodatkom cisteina. Brzina polarizacije 1mV/s

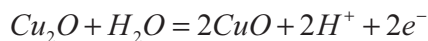
Pojava strujnih pikova odgovara formiranju oksida bakra (Cu_2O i CuO) koji mogu u nekim slučajevima uticati na pojavu pasivacije [45,46]. U svakom slučaju pre aktivnog rastvaranja mesinga u sulfatnom rastvoru dolazi do formiranja intermedijera na površini elektrode prema sledećim reakcijama [45]:



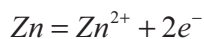
Nakon toga dolazi do formiranja bakar(I)-oksida:



I na višim potencijalima do formiranja bakar(II)-oksida:



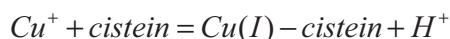
Kako je cink elektronegativniji metal od bakra očekivano je da na nižim potencijalima dođe do rastvaranja cinka prema jednačini [47]:



Takođe formirani oksidi bakra ukazuju da u prisustvu cisteina ipak dolazi do oksidacije mesinga, sem u slučaju kada je koncentracija cisteina $1 \cdot 10^{-3} \text{mol/dm}^3$. Verovatno tek sa

ovom količinom cisteina dolazi do formiranja stabilnog zaštitnog filma koji u potpunosti sprečava građenje oksida.

Tokom anodnog rastvaranja mesinga dolazi do formiranja Cu^+ jona koji reaguju sa cisteinom kada je on prisutan u nešto većoj količini u rastvoru [48]:



Formirani kompleks Cu(I)-cistein je jedinjenje sa velikom vrednošću konstante stabilnosti ($K \approx 1 \cdot 10^{20}$). Na višim potencijalima dolazi do formiranja Cu^{2+} jona pri čemu adsorpcija tih jona postaje dominantna u odnosu na adsorpciju cisteina. To je najverovatniji razlog zašto na tim potencijalima cistein nema nekog značajnijeg uticaja na anodne procese [41].

Elektrohemijski korozioni parametri mesinga kao što su: korozioni potencijal (E_{kor}), koroziona gustina struje (j_{kor}), katodni i anodni Tafelovi nagibi (β_c i β_a) prikazani su u tabeli 1. Vrednosti za E_{kor} , j_{kor} , β_c i β_a dobijeni su na osnovu polarizacionih krivih prikazanih na slici 3. Pored ovih kinetičkih parametara efikasnost inhibitora je takođe prikazana u tabeli 1. Efikasnost inhibicije računa se prema sledećoj jednačini:

$$EI = \frac{j_{\text{kor}} - j_{\text{kor(inh)}}}{j_{\text{kor}}} \times 100[\%]$$

Gde j_{kor} i $j_{\text{kor(inh)}}$ predstavljaju korozionu gustinu struje bez i sa dodatkom inhibitora.

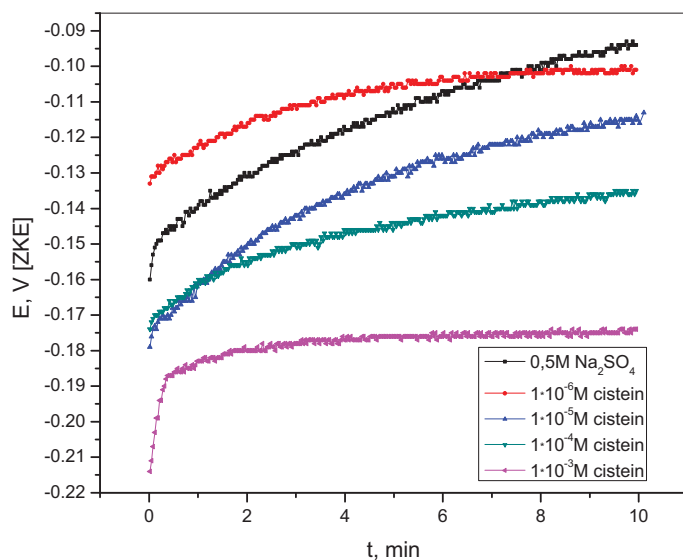
Tabela 1. Elektrohemijski parametri oksidacije mesinga u neutralnom $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ u prisustvu različitih koncentracija cisteina

$C_{\text{inh}} [\text{mol/dm}^3]$	$E_{\text{kor}}[\text{V(ZKE)}]$	β_c	β_a	$j_{\text{kor}} [\mu\text{A/cm}^2]$	EI [%]
/	-0,119	-0,189	0,050	5,5	/
$1 \cdot 10^{-6}$	-0,111	-0,184	0,049	2,9	47,3
$1 \cdot 10^{-5}$	-0,116	-0,109	0,052	2,7	50,9
$1 \cdot 10^{-4}$	-0,123	-0,094	0,052	2,2	60
$1 \cdot 10^{-3}$	-0,143	-0,081	0,054	1,9	65,4

Iz tabele 1 se vidi da se sa dodatkom inhibitora koncentracije $1 \cdot 10^{-4}$ i $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ korozioni potencijal pomera ka negativnijim vrednostima što je u saglasnosti sa rezultatima dobijenim tokom merenja potencijala otvorenog kola. Fu sa saradnicima [49] je uočio isti trend pomeranja korozionog potencijala čelika u prisustvu cisteina. U slučaju manjih

koncentracija cisteina E_{kor} se pomera ka pozitivnijim vrednostima u odnosu na vrednost E_{kor} za rastvor natrijum-sulfata bez dodatka inhibitora. Međutim cistein ne utiče previše na pomeranje korozionog potencijala, koje iznosi najviše 24mV u odnosu na rastvor bez dodatka inhibitora, ukazujući da se cistein ponaša kao inhibitor mešovito tipa, sa jačim uticajem na katodnu reakciju u neutralnom rastvoru natrijum-sulfata [49]. Na osnovu rezultata iz tabele 1 može se reći da cistein ne utiče samo na korozioni potencijal već i na druge korozione parametre. Pre svega, cistein redukuje korozionu gustinu struje u čitavom koncentracijskom intervalu. Anodni Tafelovi nagibi se veoma malo menjaju ukazujući na to da dodatak cisteina ne menja mehanizam rastvaranja mesinga. Sa dodatkom cisteina verovatno dolazi do adsorpcije inhibitora i blokiranja aktivnih mesta na površini elektrode [49]. Takođe, sa porastom koncentracije inhibitora raste i stepen efikasnosti ali ovaj parameter pokazuje da cistein nema neko izraženo dejstvo kao inhibitor korozije mesinga u neutralnom rastvoru Na_2SO_4 .

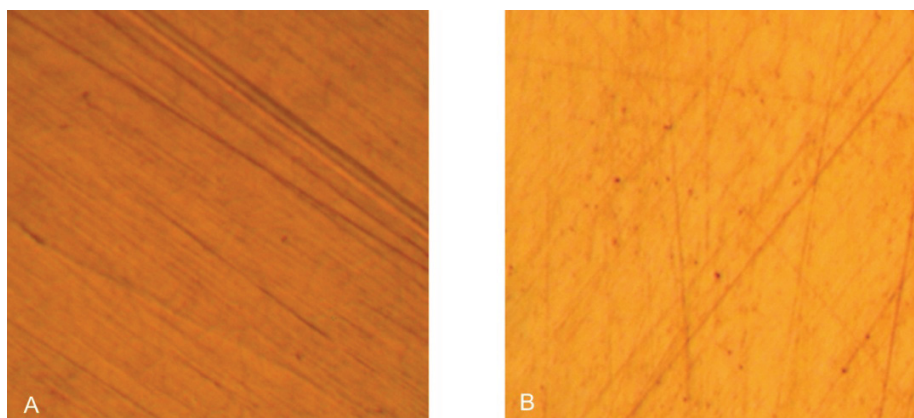
3.3.2 Potenciodinamička polarizaciona merenja u slabo alkalnom $0,5\text{mol/dm}^3 Na_2SO_4$



Slika 4. Potencijal otvorenog kola Cu37Zn mesinga u alkalnom $0,5\text{ mol/dm}^3 Na_2SO_4$ rastvoru bez i sa dodatkom različitih koncentracija cisteina

Sa slike 4 se može videti da se sa porastom koncentracije cisteina potencijal otvorenog kola pomera ka negativnijim vrednostima zadržavajući na taj način trend koji je pokazivao i u neutralnoj sredini. Dodatak cisteina ne utiče previše na pomeranje potencijala otvorenog kola koje iznosi najviše 37mV u odnosu na rastvor natrijum sulfata bez inhibitora. Ovako malo pomeranje potencijala otvorenog kola ukazuje da se i u slabo alkalnoj sredini cistein ponaša kao inhibitor mešovitog tipa [41].

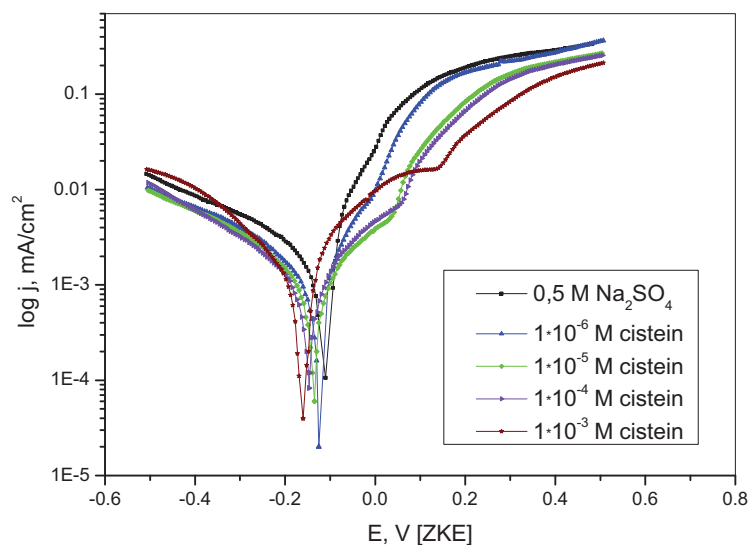
Nakon merenja potencijala otvorenog kola površina mesinga je ispitivana pomoću metalografskog mikroskopa. Upoređujući čistu, poliranu površinu mesinga (Slika 5A) sa površinom izloženu dejstvu sulfatnog rastvora sa dodatkom cisteina koncentracije $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ (Slika 5B) lako je uočljivo da površina mesinga menja boju ali ipak ostaje glatka i sjajna u oba slučaja. To ukazuje da na površini mesinga u prisustvu cisteina dolazi do formiranja tankog adsorbovanog filma koji štiti mesing od dalje oksidacije.



Slika 5. Površina mesinga nakon poliranja (A) i nakon snimanja potencijala otvorenog kola u slabo alkalnom rastvoru Na_2SO_4 sa dodatkom cisteina koncentracije $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ (B), uvećanje 200 puta

Katodne i anodne polarizacione krive snimljene u $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ sa i bez dodatka cisteina prikazane su na slici 6.

Katodne polarizacione krive mesinga pokazuju da sa dodatkom cisteina dolazi do pada katodne gustine struje koji je najizraženiji u okolini korozionog potencijala. Sa udaljavanjem od vrednosti korozionog potencijala gustina struje se ne menja značajno u zavisnosti od koncentracije cisteina.



Slika 6. Polarizacione krive mesinga u slabo alkalnom $0,5\text{mol/dm}^3$ Na_2SO_4 rastvoru sa dodatkom cisteina. Brzina polarizacije 1mV/s

Međutim, i pored toga slab inhibitorski efekat cisteina je zabeležen u celom ispitivanom koncentracijskom intervalu. Sa anodne polarizacione krive snimljene u čistom rastvoru natrijum sulfata može se videti postojanje dva razvučena anodna pika koja odgovaraju građenju oksida bakra. Formiranje Cu_2O i CuO u alkalnoj sredini je očekivano, što je i potvrđeno u nekim ranijim radovima [50,51]. Sa dodatkom cisteina dolazi do smanjenja anodne gustine struje, pri čemu smanjenje struje zavisi od koncentracije inhibitora. Takođe, sa anodnih polarizacionih krivih u koncentracijskom opsegu cisteina od $1 \cdot 10^{-5}$ do $1 \cdot 10^{-3} \text{mol/dm}^3$, može se uočiti da od potencijala otvorenog kola anodna gustina struje raste nešto sporijim intenzitetom do određenog potencijala koji se sa porastom koncentracije inhibitora pomera ka pozitivnijim vrednostima. Verovatno u toj oblasti potencijala dolazi do formiranja zaštitnog filma u reakciji Cu^+ jona i molekula cisteina [52]. Ovakva zavisnost anodne gustine struje sa promenom potencijala nije primećena u rastvoru cisteina koncentracije $1 \cdot 10^{-6} \text{mol/dm}^3$ što je posledica nedovoljne količine inhibitora potrebnog za građenje stabilnog Cu(I) -cistein kompleksa [36]. Cistein relativno lako gradi kompleks sa bakrom jer u svojoj strukturi ima S atom koji ima jak afinitet prema bakru. Naime, može se reći da značajnu ulogu u zaštitnoj aktivnosti cisteina ima merkapto grupa preko koje ide

adsorpcija cisteina na metalnoj površini sprečavajući na taj način da agresivne čestice dođu u kontakt sa površinom metala [18]. Cistein se može, na osnovu katodnih i anodnih polarizacionih krivih, svrstati u inhibitore mešovitog tipa sa značajnijim uticajem na anodne korozione procese.

Kinetički parametri oksidacije mesinga kao i stepen efikasnosti inhibitora prikazani su u tabeli 2. Koroziona gustina struje kao i anodni i katodni Tafelovi nagibi računati su na osnovu polarizacionih krivih prikazanih na slici 6. Iz podataka prikazanih u tabeli 2 vidi se da potencijal otvorenog kola postaje negativniji sa porastom koncentracije cisteina ukazujući na adsorpciju cisteina i depoziciju proizvoda oksidacije što za posledicu ima usporavanje anodnih procesa [43].

Tabela 2. Elektrohemijski parametri oksidacije mesinga u slabo alkalnom 0,5 mol/dm³ Na₂SO₄ u prisustvu različitih koncentracija cisteina

C _{inh} [mol/dm ³]	E _{kor} [V(ZKE)]	β _c	β _a	j _{kor} [μA/cm ²]	EI [%]
/	-0,110	-0,936	0,163	6,7	/
1·10 ⁻⁶	-0,125	-0,389	0,183	1,4	79,1
1·10 ⁻⁵	-0,135	-0,379	0,290	1,3	80,6
1·10 ⁻⁴	-0,147	-0,333	0,227	1,1	93,6
1·10 ⁻³	-0,160	-0,204	0,155	1,0	85,1

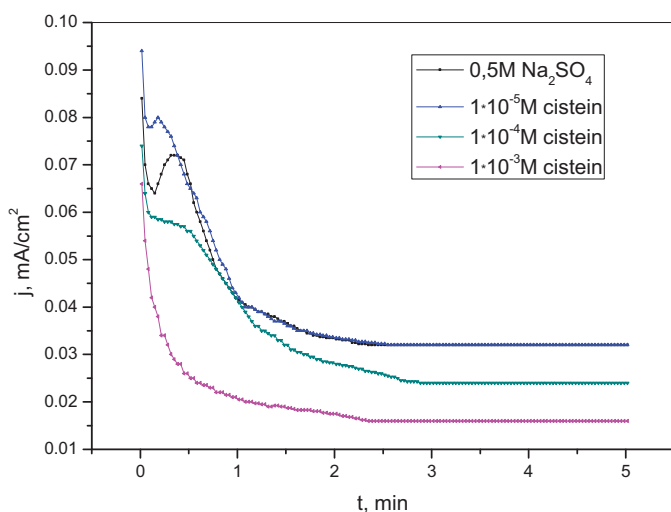
Takođe, negativno pomeranje korozionog potencijala ukazuje i na to da cistein ima uticaja na katodne korozione procese [17,35].

Upoređivanjem rezultata kao što su koroziona gustina struje i efikasnost inhibicije u neutralnom i slabo alkalnom sulfatnom rastvoru može se videti da je cistein efikasniji kao inhibitor korozije mesinga u slabo alkalnom rastvoru Na₂SO₄.

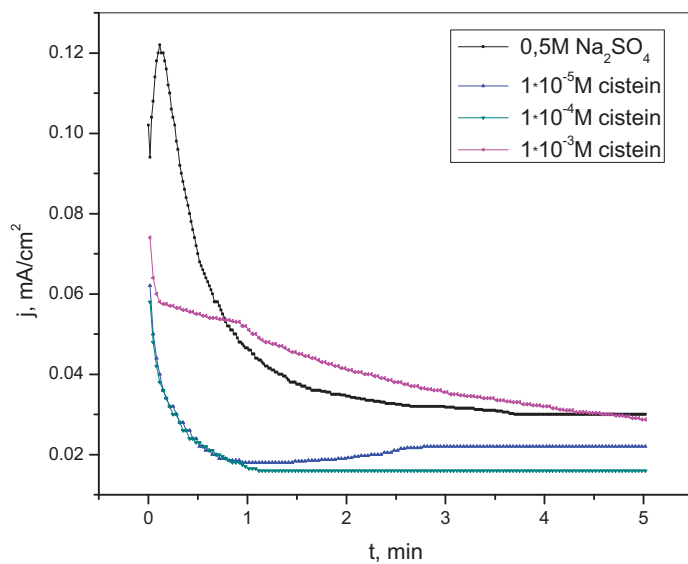
3.3.3 Hronoamperometrijska merenja

Hronoamperometrijske krive dobijene u neutralnom i slabo alkalnom rastvoru na potencijalu od 0mV (ZKE) bez i sa dodatkom cisteina prikazane su na slikama 7 i 8. U neutralnoj i alkalnoj sredini u čistom rastvoru natrijum-sulfata gustina struje ima mali porast na samom početku, dok je u rastvorima sa cisteinom struja konstantno opadala tokom čitavog intervala snimanja. Pojava strujnog pika u rastvoru bez dodatka inhibitora

može biti povezana sa rastvaranjem metala i formiranjem proizvoda koji mogu štititi površinu od daljeg rastvaranja. Rezultati dobijeni potenciodinamičkim merenjima u okolini korozionog potencijala su na ovaj način u potpunosti potvrđeni hronoamperometrijskim merenjima.

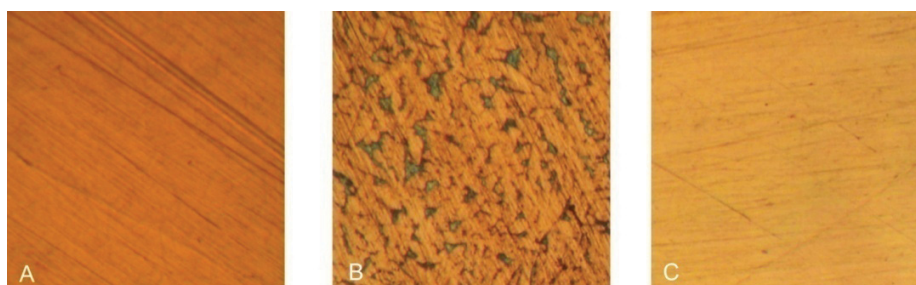


Slika 7. Hronoamperometrijske krive snimljene na 0mV (ZKE) u neutralnom rastvoru Na₂SO₄ sa dodatkom cisteina



Slika 8. Hronoamperometrijske krive snimljene na 0mV (ZKE) u slabo alkalnom rastvoru Na₂SO₄ sa dodatkom cisteina

Strujni pik koji se uočava na krivoj snimljenoj u slabo alkalnom rastvoru Na_2SO_4 ukazuje na oksidaciju mesinga i formiranje proizvoda oksidacije. Takođe je lako uočljivo da struja opada sa dodatkom cisteina u koncentracionom intervalu od $1 \cdot 10^{-6}$ do $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$. Hronoamperometrijske krive pokazuju odstupanje u slučaju cisteina koncentracije $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$. U ovom slučaju gustina struje je rasla u odnosu na rastvore sa manjom koncentracijom cisteina zadržavajući ipak manju vrednost u odnosu na čist rastvor natrijum-sulfata. Ovakvo ponašanje mesinga u slabo alkalnom rastvoru natrijum-sulfata bez i sa dodatkom cisteina primećeno je i tokom potenciodinamičkih merenja na istom potencijalu. Primećeno opadanje gustine struje može ukazivati na adsorpciju molekula inhibitora na površini metala [33] ili na formiranje zaštitnog kompleksa [53,54].



Slika 9. Površina mesinga nakon poliranja (A) i nakon hronoamperometrijskih merenja u slabo alkalnom rastvoru Na_2SO_4 bez inhibitora (B) is a dodatkom cisteina koncentracije $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ (C), uvećanje 200 puta

Upoređujući površinu mesinga nakon poliranja (Slika 9A) i površinu mesinga nakon oksidacije u rastvoru Na_2SO_4 bez dodatka cisteina (Slika 9B) uočava se da dolazi do formiranja produkata na površini elektrode. Naime, na osnovu izgleda površine može se pretpostaviti da je površina mesinga pokrivena Cu_2O i Cu_2SO_4 koji mogu dodatno pasivirati površinu [55,56]. Takođe, na osnovu rezultata hronoamperometrijskih merenja u slabo alkalnoj sredini sa dodatkom cisteina koncentracije $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ i na osnovu optičke mikrofotografije (Slika 9C) može se reći da je na površini mesinga formiran tanak, stabilan zaštitni film.

3.3.4 Adsorpcione izoterme

Značajne informacije o samom mehanizmu adsorpcije u različitim procesima pružaju adsorpcione izoterme [57-65]. Adsorpcija inhibitora na površini metala jedan je od najvažnijih koraka u mehanizmu inhibicije. Inhibitorsko dejstvo može biti povezano sa fizičkom adsorpcijom ili sa hemisorpcijom inhibitora [37]. Na slikama 10 i 11 prikazana je zavisnost C/θ i koncentracije cisteina u neutralnom i slabo alkalnom rastvoru. Rezultati ukazuju da se adsorpcija cisteina odvija prema Lengmirovoj adsorpcionoj izotermi što su potvrdili i drugi autori [18,66]. Jednačina adsorpcije glasi:

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

Gde je K-konstanta adsorpcionog procesa, ΔG -adsorpciona energija, C-koncentracija cisteina, θ -stepen pokrivenosti površine:

$$\theta = \frac{(j_{kor} - j_{kor(inh)})}{j_{kor}}$$

Jednačina adsorpcije može biti napisana i u sledećem obliku:

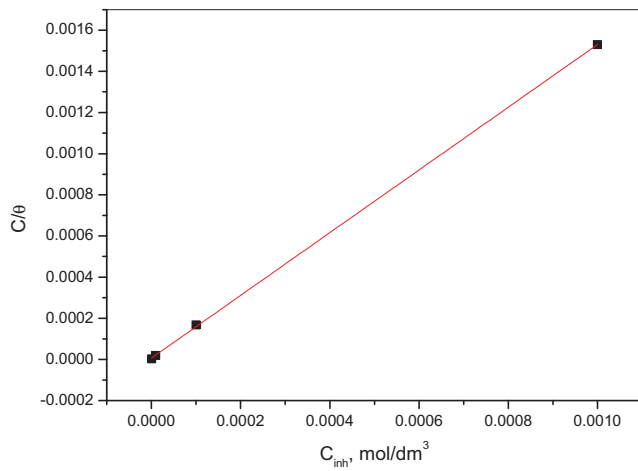
$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C$$

Konstanta adsorpcionog procesa se može računati iz sledeće jednačine:

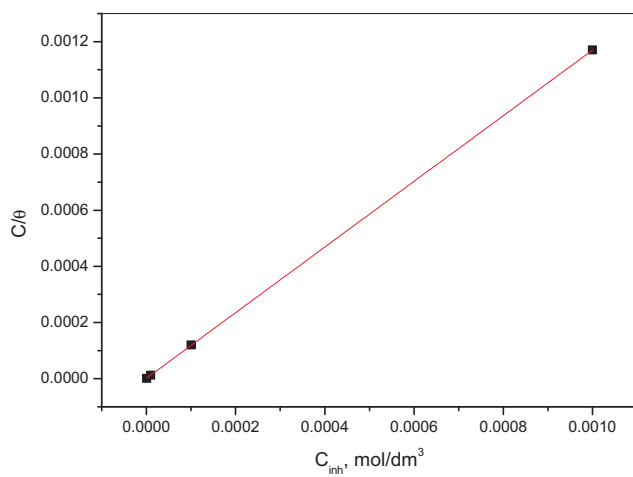
$$K = \frac{1}{55,55} \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)$$

Adsorpciona energija se računa prema jednačini:

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



Slika 10. Lengmirova adsorpciona izoterma cisteina na mesingu u $0,5\text{mol/dm}^3$ Na_2SO_4 rastvoru



Slika 11. Lengmirova adsorpciona izoterma cisteina na mesingu u slabo alkalnom $0,5\text{mol/dm}^3$ Na_2SO_4

Tabela 3. Adsorpcione energije cisteina na mesingu u $0,5\text{mol/dm}^3$ Na_2SO_4

	pH 7	pH 9,2
R^2	0,9999	0,9999
ΔG , kJ/mol	-38,9	-42,9

Vrednosti Gibsove adsorpcione energije u neutralnom i slabo alkalnom sulfatnom rastvoru prikazane su u tabeli 3. Negativne vrednosti ΔG pokazuje da dolazi do spontane adsorpcije na površini elektrode. Vrednosti Gibsove adsorpcione energije ukazuju da i u neutralnoj i u slabo alkalnoj sredini dolazi do hemisorpcije cisteina na površini mesinga.

3.4 Zaključak

Inhibitorsko dejstvo cisteina zasniva se na formiranju stabilnog Cu(I)-cistein kompleksa pri čemu je inhibitorsko dejstvo izraženije u slabo alkalnom rastvoru. Hronoamperometrijska merenja su potvrdila nastajanje stabilnog zaštitnog filma na površini mesinga. Adsorpcija cisteina na površini mesinga odvija se prema Lengmirovoj adsorpcionoj izotermi. Vrednosti Gibsove adsorpcione energije ukazuju na spontanu hemisorpciju inhibitora na mesingu u neutralnom i slabo alkalnom rastvoru natrijum sulfata. Sve ovo ukazuje da se cistein, kao zeleni inhibitor, može koristiti za zaštitu mesinga od korozije.

3.5 Literatura

1. M. M. Antonijević, S. C. Alagić, M. B. Petrović, M. B. Radovanović, A. T. Stamenković, *Int. J. Electrochem. Sci.* 4 (2009) 516
2. M. M. Antonijević, G. D. Bogdanović, M. B. Radovanović, M. B. Petrović, A. T. Stamenković, *Int. J. Electrochem. Sci.* 4 (2009) 654
3. I. Milošev, T. K. Mikić, M. Garbašček, *Electrochim. Acta* 52 (2006) 415
4. G. Kear, B. D. Barker, F. C. Walsh, *Corros. Sci.* 46 (2004) 109
5. M. Kabasakaloğlu, T. Kryak, O. Şendil, A. Asan, *Appl. Surf. Sci.* 193 (2002) 167
6. K. M. Ismail, R. M. Elsherif, W. A. Badawy, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 5151
7. G. Kilinçeker, M. Erbil, *Mater. Chem. Phys.* 119 (2010) 30
8. M. Mihit, S. El Issami, M. Bouklah, L. Bazzi, B. Hammouti, E. Ait Addi, R. Salghi, S. Kertit, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 2389
9. X. R. Ye, X. Q. Xin, J. J. Zhu, Z. L. Xue, *Appl. Surf. Sci.* 135 (1998) 307

10. M. A. Quraishi, I. H. Farooqi, P. A. Saini, *Brit. Corros. J.* 35 (1) (2000) 78
11. V. Otieno-Alego, G. A. Hope, T. Notoya, D. P. Schweinsberg, *Corros. Sci.* 38 (1996) 213
12. M. M. Antonijević, S. M. Milić, S. M. Šerbula, G. D. Bogdanović, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 3693
13. M. M. Antonijević, S. M. Milic, M. D. Dimitrijevic, M. B. Petrovic, M. B. Radovanovic, A. T. Stamenkovic, *Int. J. Electrochem. Sci.* 4 (2009) 962
14. R. Ravichandran, N. Rajendran, *Appl. Surf. Sci.* 239 (2005) 182
15. S. M. Milić, M. M. Antonijević, S. M. Šerbula, G. D. Bogdanović, *Corros. Eng. Sci. Techn.* 43 (1) (2008) 30
16. M. M. Antonijević, S. M. Milic, M. B. Radovanovic, M. B. Petrovic, A. T. Stamenkovic, *Int. J. Electrochem. Sci.* 4 (2009) 1719
17. O. Olivares, N. V. Likhanova, B. Gómez, J. Navarrete, M. E. Llanos-Serrano, E. Arce, J. M. Hallen, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 2894
18. W. A. Badawy, K. M. Ismail, A. M. Fathi, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 4182
19. V. K. Gupta, R. Mangla and S. Agarwal, *Electroanal* 14 (15-16) (2002) 1127
20. V. K. Gupta, A. K. Singh and B. Gupta, *Anal Chim Acta* 583 (2007) 340
21. V. K. Gupta, M. A. Khayat, A. K. Singh, M. K. Pal, *Anal Chim Acta* 634 (2009) 36
22. V. K. Gupta, R. N. Goyal and R. A. Sharma, *Int J Electrochem Sci* 4 (2009) 156
23. A. K. Jain, V. K. Gupta, U. Khurana and L. P. Singh, *Electroanal* 9 (11) (1997) 857
24. V. K. Gupta, D. Mohan and S. Sharma, *Sep Sci Technol* 33(9) (1998) 1331
25. V. K. Gupta, M. Gupta and S. Sharma, *Wat Res* 35(5) (2001) 1125
26. V. K. Gupta, I. Ali and V. K. Saini, *Wat Res* 41 (2007) 3307
27. V. K. Gupta and I. Ali, *Environ Sci Technol* 42 (2008) 766
28. V. K. Gupta, P. J. M. Carrot, M. M. L. Ribeiro Carrot, Suhas, *Crit Rev Env Sci Tec* 39 (2009) 783
29. V. K. Gupta, A. Rastogi and A. Nayak, *J Colloid Interf Sci* 342 (2010) 135
30. I. Ali and V. K. Gupta, *Nat Protoc* 1(6) (2007) 2661
31. M. Scendo, *Corros. Sci.* 49 (2007) 373
32. M. Scendo, *Corros. Sci.* 49 (2004) 3953

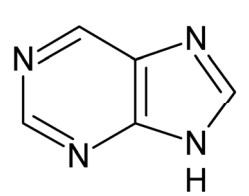
33. M. Scendo, *Corros. Sci.* 49 (2007) 2985
34. M. Scendo, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2070
35. K. M. Ismail, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 7811
36. J. B. Matos, L. P. Pereira, S. M. L. Agostinho, O. E. Barcia, G. G. O. Cordeiro, E. D'Elia, *J. Electroanal. Chem.* 570 (2004) 91
37. D. Q. Zhang, Q. R. Cai, X. M. He, L. H. Gao, G. D. Zhou, *Mater. Chem. Phys.* 112 (2008) 353
38. K. Barouni, M. Mihit, L. Bazzi, R. Salghi, S. S. Al-Deyab, B. Hammouti and A. Albourine, *Open Corros J* 3 (2010) 58
39. A. Zarrouk, B. Hammouti, H. Zarrok, S. S. Al-Deyab and M. Messali, *Int J Electrochem sci* 6 (2011) 6261
40. A. Zarrouk, B. Hammouti, A. Dafali and H. Zarrok, *Der Pharma Chim* 3 (4) (2011) 266
41. E. E. Oguzie, Y. Li, F. H. Wang, *Electrochim. Acta* 53 (2007) 909
42. M. S. Morad, *J. Appl. Electrochem.* 35 (2005) 889
43. H. Saifi, M. C. Bernard, S. Joiret, K. Rahmouni, H. Takenouti, B. Talhi, *Mater. Chem. Phys.* 120 (2010) 661
44. K. P. Fitzgerald, J. Nairn, A. Atrens, *Corros. Sci.* 40 (1998) 2029
45. K. M. Ismail, A. M. Fathi, W. A. Badawy, *J. Appl. Electrochem.* 34 (2004) 823
46. D. Tromans, R. H. Sun, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 1945
47. M. Mokaddem, P. Volovitch, K. Ogle, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 7867
48. M. S. El-Deab, *Mater. Chem. Phys.* 129 (2011) 223
49. J. J. Fu, S. N. Li, Y. Wang, X. D. Liu, L. D. Lu, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 3550
50. N. Bellakhal, K. Draou, J. L. Brisset, *Mater. Chem. Phys.* 73 (2002) 235
51. S. B. Ribotta, L. F. La Morgia, L. M. Gassa, M. E. Folque, *J. Electroanal. Chem.* 624 (2008) 262
52. D. Q. Zhang, L. X. Gao, G. D. Zhou, *J. Appl. Electrochem.* 35 (2005) 1081
53. B. Assouli, Z. A. Ait Chikh, H. Idrissi, A. Srhiri, *Polymer* 42 (2001) 2449
54. M. Elbakri, R. Tourir, M. Ebn Touhami, A. Srhiri, M. Benmessaoud, *Corros. Sci.* 50 (2008) 1538

55. W. A. Badawy, S. S. El-Egamy, A. S. Azab, *Corrosion* 53 (11) (1997) 842
56. W. A. Badawy, S. S. El-Egamy, A. S. El-Azab, *Corros. Sci.* 37 (1995) 1969
57. S. K. Srivastava, V. K. Gupta and D. Mohan, *J Environ Eng-ASCE* 123 (5) (1997) 461
58. V. K. Gupta and I. Ali, *J Colloid Interf Sci* 271 (2004) 321
59. V. K. Gupta, A. Mittal, V. Gajbe and J. Mittal, *Ind Eng Chem Res* 45 (2006) 1446
60. V. K. Gupta, A. Mittal, R. Jain, M. Mathur and S. Sikarwar, *J Colloid Interf Sci* 303 (2006) 80
61. V. K. Gupta, A. Mittal, L. Kurup and J. Mittal, *J Colloid Interf Sci* 304 (2006) 52
62. V. K. Gupta, I. Ali and V. K. Saini, *J Colloid Interf Sci* 315 (2007) 87
63. V. K. Gupta, R. Jain, A. Mittal, M. Mathur and S. Sikarwar, *J Colloid Interf Sci* 309 (2007) 464
64. V. K. Gupta, R. Jain and S. Varshney, *J Hazard Mater* 142 (2007) 443
65. V. K. Gupta and A. Rastogi, *J Hazard Mater* 152 (2008) 407
66. M. S. S. Morad, A. E. H. A. Hermas, M. S. A. Aal, *J. Chem. Technol. Biot.* 77 (2002) 486

4. Uticaj purina na elektrohemijsko ponašanje Cu₃Zn mesinga u neutralnom i slabo alkalnom rastvoru natrijum-sulfata

4.1 Uvod

Bakar i njegove legure imaju veliku primenu kako u industrijskim uslovima tako i u svakodnevnom životu. Mesing kao jedna od najznačajnijih legura bakra ima široku primenu zahvaljujući dobrim korozionim osobinama. Naime, mesing ima relativno veliku korozionu postojanost u različitim agresivnim sredinama [1] i zbog toga se koristi za izradu sistema za grejanje i hlađenje, zatim u brodogradnji, kao i za izmenjivače toplote. I pored dobre korozione postojanosti mesing je sklon koroziji u hloridnim i sulfatnim rastvorima sa većim sadržajem agresivnih čestica [2-4]. Upravo zbog toga je i praćeno ponašanje mesinga u hloridnim [5,6] i sulfatnim rastvorima [7,8]. Rastvaranje metala kao neželjena pojava mora se svesti na što je moguće manju meru, i u tu svrhu koriste se inhibitori. Najveću primenu kao inhibitori korozije imaju organska jedinjenja iz različitih grupa, pri čemu su veoma dobre rezultate pokazala jedinjenja iz grupe azola i to pre svih triazoli [9-11], tetrazoli [12], tiadiazoli [13] i imidazoli [14-16]. Na inhibitorske osobine organskih jedinjenja pre svega utiče njihova struktura i sastav. Prisustvo heteroatoma kao što su azot, sumpor i fosfor u strukturi organskih jedinjenja poboljšava inhibitorska svojstva samog jedinjenja. Inhibitorsko dejstvo jedinjenja usko je povezano sa adsorpcijom inhibitora na površini metala. Interakcije između π -orbitala inhibitora i d-orbitala u strukturi metala utiču na jačinu adsorpcije inhibitora [17, 18].



Slika 1. Struktura purina

Organska jedinjenja iz grupe azola generalno pokazuju dobra inhibitorska svojstva ali njihov veliki nedostatak je toksičnost. Danas u svetu raste interesovanje za iznalaženjem efikasnih, jeftinih inhibitora koji su biorazgradivi i netoksični i upravo je purin kao netoksično jedinjenje ispitivan kao inhibitor korozije [19]. Struktura purina je prikazana na slici 1. Purin i derivati purina su ispitivani kao inhibitori korozije aluminijuma [20], čelika [21] i bakra [19, 22, 23] u kiselim i neutralnim rastvorima. Kako purin nije ispitivan kao inhibitor korozije mesinga cilj ovog istraživanja je bio praćenje elektrohemijskog ponašanja mesinga u neutralnom i slabo alkalnom $0,5\text{mol/dm}^3$ Na_2SO_4 u prisustvu različitih koncentracija purina.

4.2 Eksperimentalni rad

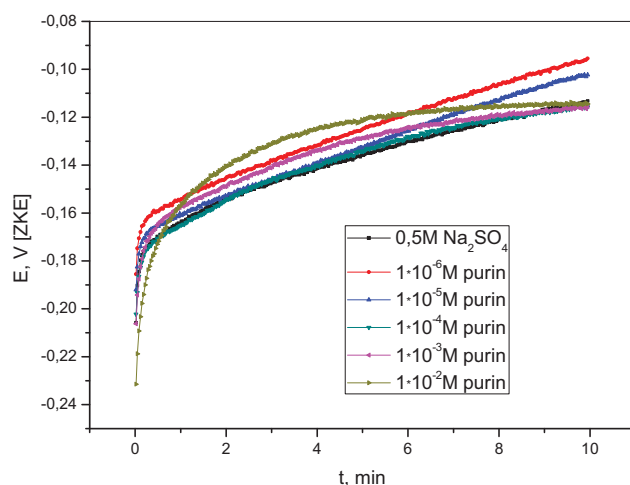
Za pripremanje rastvora korišćeni su natrijum-sulfat (Na_2SO_4 , Zorka Pharmacy Šabac), purin (Sigma Aldrich) i natrijum-hidroksid (NaOH , Zorka Pharmacy Šabac). U toku eksperimentalnog rada purin je korišćen u različitim koncentracijama ($1 \cdot 10^{-6}\text{mol/dm}^3$, $1 \cdot 10^{-5}\text{mol/dm}^3$, $1 \cdot 10^{-4}\text{mol/dm}^3$, $1 \cdot 10^{-3}\text{mol/dm}^3$, $1 \cdot 10^{-2}\text{mol/dm}^3$). Rastvor natrijum-hidroksida koncentracije $2 \cdot 10^{-2}\text{mol/dm}^3$ je korišćen za regulaciju pH radnog rastvora natrijum-sulfata sa i bez dodatka purina. pH metar CyberScan pH 510 Euteh je korišćen za merenje pH vrednosti svih rastvora korišćenih tokom eksperimentalnog rada. Uzorak koji se koristio tokom ispitivanja je $\alpha+\beta$ mesing sastava 63% Cu i 37% Zn. Radna elektroda je dobijena zatapanjem uzorka površine $0,49\text{cm}^2$. Elektroda je polirana glinicom ($0,3\mu\text{m Al}_2\text{O}_3$, Buehler USA), prana destilovanom vodom i sušena pre svakog merenja. Za elektrohemijska merenja korišćen je potenciostat (Polarographic Analyzer PA2, Laboratorni Pribroje Prague, Czechoslovakia) direktno povezan za kompjuter preko AD kartice. Merenja su vršena u troelektrodnom sistemu koji se sastojao od radne mesingane elektrode, referentne zasićene kalomelove elektrode (ZKE) i pomoćne platinske elektrode. Merenje potencijala otvorenog kola, potenciodinamička merenja i hronoamperometrija su metode koje su korišćene za elektrohemijsko ispitivanje mesinga u rastvoru Na_2SO_4 sa dodatkom purina kao inhibitora korozije. Takođe je snimana i površina Cu37Zn elektrode na metalografskom mikroskopu proizvođača Carl Zeis Jena 413609 Epytip 2 i pomoću

digitalne fotografije (vreme ekspozicije 1/160s). Metalografska snimanja su rađena sa ciljem da se ispita struktura površine elektrode nakon tretmana u čistom sulfatnom rastvoru kao i sulfatnom rastvoru sa dodatkom inhibitora.

4.3 Rezultati i diskusija

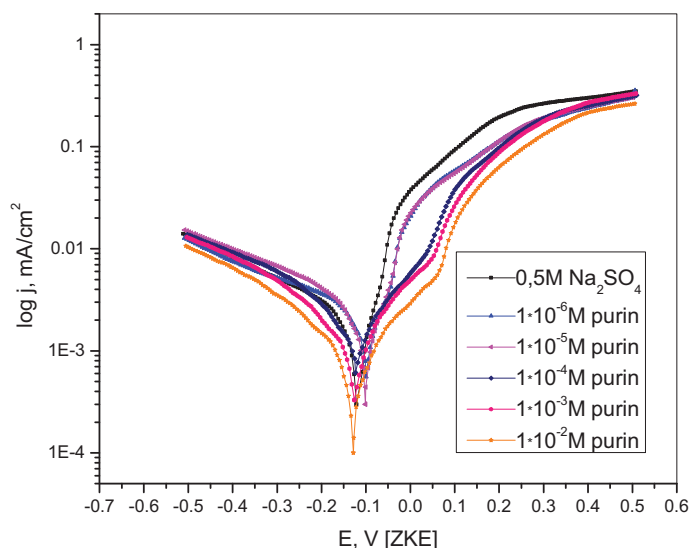
4.3.1 Potenciodinamička polarizaciona merenja u neutralnom $0,5\text{mol/dm}^3$ Na_2SO_4

Na slici 2 prikazana je zavisnost potencijala otvorenog kola od koncentracije inhibitora. U rastvorima u kojima je koncentracija purina bila $1\cdot 10^{-6}$ i $1\cdot 10^{-5}\text{mol/dm}^3$ vrednosti potencijala otvorenog kola bile su pozitivnije nego u slučaju kada u rastvoru nije bilo inhibitora. Ovakva promena potencijala otvorenog kola ukazuje na izraženiji uticaj inhibitora na anodnu u odnosu na katodnu reakciju [24]. U ostalim slučajevima, u koncentracijskom intervalu inhibitora od $1\cdot 10^{-4}$ do $1\cdot 10^{-2}\text{mol/dm}^3$, potencijal otvorenog kola je imao vrednosti bliske vrednosti potencijala otvorenog kola snimljenog u rastvoru Na_2SO_4 bez prisustva purina. Uočena mala promena potencijala otvorenog kola ukazuje na adsorpciju purina na površinu mesinga što dovodi do blokiranja aktivnih mesta bez uticaja na mehanizam korozivnih procesa [25].



Slika 2. Potencijal otvorenog kola Cu37Zn mesinga u neutralnom $0,5\text{mol/dm}^3$ Na_2SO_4 rastvoru bez i sa dodatkom različitih koncentracija purina

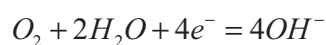
Na slici 3 prikazane su potenciodinamičke krive dobijene nakon katodne i anodne polarizacije mesinga u $0,5\text{mol/dm}^3$ Na_2SO_4 sa i bez dodatka različitih koncentracija purina.



Slika 3. Polarizacione krive mesinga u neutralnom $0,5\text{mol/dm}^3$ Na_2SO_4 rastvoru sa dodatkom različitih koncentracija purina. Brzina polarizacije 1mV/s

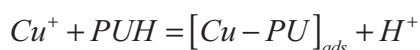
Katodne polarizacione krive ukazuju na to da purin nema neki značajniji uticaj na katodne procese u sulfatnom rastvoru. Purin u koncentraciji od $1\cdot 10^{-6}\text{mol/dm}^3$ i $1\cdot 10^{-5}\text{mol/dm}^3$ nema inhibitorsko dejstvo na katodne procese i u ovim slučajevima beleže se veće katodne gustine struja u rastvoru sulfata sa dodatkom purina nego u čistom rastvoru natrijum-sulfata.

Katodna reakcija u rastvoru natrijum- sulfata može biti prikazana sledećom jednačinom [26]:



U koncentracijama od $1\cdot 10^{-4}$ do $1\cdot 10^{-2}\text{mol/dm}^3$ purin pokazuje inhibitorsko dejstvo koje postaje izraženije sa porastom koncentracije. U rastvoru natrijum-sulfata sa dodatkom purina u koncentraciji od $1\cdot 10^{-4}\text{mol/dm}^3$ na potencijalima negativnijim od $-0,23\text{V}$ (ZKE) zabeležene su veće vrednosti katodnih gustina struje nego u rastvoru natrijum-sulfata bez dodatka inhibitora. U rastvorima gde je purin bio u koncentracijama $1\cdot 10^{-3}$ i $1\cdot 10^{-2}\text{mol/dm}^3$ katodna gustina struje bila je manja u čitavom posmatranom opsegu potencijala u odnosu na rastvor Na_2SO_4 bez dodatka purina.

Sa anodnih polarizacionih krivih mesinga prikazanih na slici 3 može se videti da purin ima uticaja na anodno rastvaranje mesinga u $0,5\text{mol/dm}^3$ Na_2SO_4 . Sa anodne polarizacione krive snimljene u rastvoru natrijum-sulfata bez dodatka inhibitora možemo videti postojanje dva anodna pika. Potencijal prvog pika u blizini korozionog potencijala ukazuje na formiranje Cu_2O na površini elektrode, dok je drugi pik sa potencijalom od $0,28\text{V}$ (ZKE) posledica formiranja CuO na površini mesinga. Postojanje bakar(II)-oksida, koji nastaje elektrooksidacijom bakar(I)-oksida, na potencijalima pozitivnijim od $0,25\text{V}$ (ZKE) potvrđeno je u ranijim radovima [7]. U prisustvu manjih količina purina $1\cdot 10^{-6}$ i $1\cdot 10^{-5}\text{mol/dm}^3$ uočava se postojanje samo jednog pika koji odgovara formiranju bakar(I)-oksida dok drugi pik u ovim rastvorima nije uočen što može biti pripisano inhibitorskom delovanju purina. Pored toga što purin utiče na formiranje oksida bakra, prisustvo purina ima efekta i na anodnu gustinu struje. Naime, u prisustvu purina dolazi do smanjenja anodne gustine struje, pri čemu uticaj purina raste sa porastom koncentracije u celom posmatranom intervalu potencijala što može takođe ukazivati na inhibitorско dejstvo purina. Inhibitorsko dejstvo purina u neutralnom rastvoru Na_2SO_4 verovatno je posledica građenja zaštitnog filma na površini elektrode. U rastvoru natrijum sulfata tokom anodne polarizacije dolazi do oksidacije bakra do Cu^+ jona [27], koji reaguju sa molekulima purina i dolazi do formiranja kompleksa. Jednačina građenja kompleksa može se predstaviti na sledeći način [22]:



Nagrađeni sloj predstavlja jaku barijeru, sprečava transfer mase i time značajno usporava anodno rastvaranje elektrode [19]. Mehanizam adsorpcije purina na površini metala zavisi od pH rastvora i to tako što u zavisnosti od pH rastvora purin može egzistirati u obliku katjona, anjona ili neutralnog molekula. U pH intervalu od 5 do 9 dominantna forma purina je neutralni molekul koji sa površinom metala može regovati preko C_8 i N_1 atoma gde je lokalizovano negativno naelektrisanje ili preko N_9 atoma gde je lokalizovano pozitivno naelektrisanje [19]. Tokom anodne polarizacije praćen je i uticaj koncentracije inhibitora na stabilnost nagrađenog kompleksa i može se videti na osnovu slike 3 da koncentracija purina utiče na stabilnost nagrađenog kompleksa i to tako što sa porastom koncentracije inhibitora raste stabilnost zaštitnog filma na površini mesinga. Međutim, na višim potencijalima

dolazi do porasta anodne gustine struje usled loma možda ima neki bolji izraz zaštitnog filma što dovodi do anodnog rastvaranja legure i stvaranja bakar(II) proizvoda.

Kako je cink elektronegativniji metal od bakra očekivano je da tokom anodne polarizacije na nižim potencijalima prvo dolazi do rastvaranja cinka, dok do rastvaranja bakra dolazi kasnije. U sulfatnim rastvorima rastvaranje legure je posledica delovanja sulfatnih jona koji otežavaju formiranje adsorbovanih slojeva pri čemu velika agresivnost sulfatnih jona može biti posledica lokalnog povećanja koncentracije H^+ jona blizu metalne površine [27]. Kada je u rastvoru prisutan inhibitor onda će najverovatnije potisnuti jone sulfata i zauzeti više mesta na površini elektrode pri čemu će doći do formiranja zaštitnog sloja. Međutim, u neutralnim sulfatnim rastvorima bez dodatka inhibitora, SO_4^{2-} joni mogu biti adsorbovani na površini elektrode čime mogu usloviti dalje anodno rastvaranje metala, pri čemu dolazi do formiranja produkata Cu_2SO_4 [2].

Elektrohemijski parametri oksidacije mesinga kao što su: korozioni potencijal (E_{kor}), koroziona gustina struje (j_{kor}) i katodni i anodni Tafelovi nagibi (β_c i β_a) prikazani su u tabeli 1. Ovi parametri dobijeni su na osnovu katodnih i anodnih polarizacionih krivih prikazanih na slici 2. Pored kinetičkih parametara prikazan je i stepen efikasnosti inhibitora za različite koncentracije u neutralnom rastvoru natrijum- sulfata. Stepem efikasnosti inhibitora računa se prema jednačini:

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

gde je j_{kor} – gustina struje u rastvoru bez inhibitora i $j_{kor(inh)}$ - gustina struje u rastvoru sa inhibitorom.

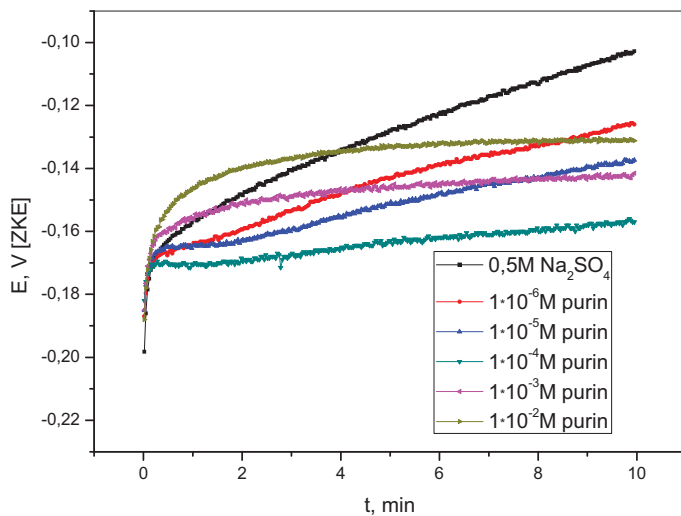
Tabela 1. Korozioni parametri i efikasnost inhibicije korozije Cu37Zn mesinga u neutralnom $0,5\text{mol/dm}^3$ Na_2SO_4 rastvoru sa dodatkom purina

C_{inh} [mol/dm^3]	E_{kor} [V(ZKE)]	β_c	β_a	j_{kor} [$\mu\text{A/cm}^2$]	EI [%]
/	-0,121	-0,189	0,050	4,6	/
$1 \cdot 10^{-6}$	-0,100	-0,660	0,124	3,0	34,8
$1 \cdot 10^{-5}$	-0,101	-0,396	0,108	2,2	52,2
$1 \cdot 10^{-4}$	-0,123	-0,368	0,174	1,9	58,7
$1 \cdot 10^{-3}$	-0,126	-0,242	0,183	1,0	78,3
$1 \cdot 10^{-2}$	-0,128	-0,218	0,191	0,68	85,2

Iz tabele 1 se vidi da se vrednosti E_{kor} ne menjaju značajno sa dodatkom purina i da purin u malim koncentracijama ($1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ i $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) pomera E_{kor} ka pozitivnijim vrednostima. Prisustvo inhibitora u većim koncentracijama ($1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$) pomera korozioni potencijal neznatno ka negativnijim vrednostima u odnosu na potencijal izmeren u rastvoru natrijum-sulfata bez dodatka purina. Pomeranje korozionog potencijala merenog u rastvorima sa dodatkom inhibitora iznosi najviše 21mV u odnosu na čist rastvor natrijum-sulfata, pa se može reći da se purin u neutralnoj sredini ponaša kao inhibitor mešovitog tipa [28]. Dodatak purina rastvoru natrijum-sulfata utiče na vrednosti β_c i β_a ukazujući na to da inhibitor smanjuje površinu dostupnu agresivnim česticama [29]. Pored vrednosti korozionog potencijala i anodnih i katodnih Tafelovih nagiba u tabeli 1 date su i vrednosti gustina korozione struje. Upoređujući vrednosti j_{kor} dobijenih u rastvoru Na_2SO_4 bez i sa dodatkom inhibitora može se reći da prisustvo purina smanjuje gustinu korozione struje i taj efekat je izraženiji sa porastom koncentracije purina. Takođe, primetan je i rast stepena efikasnosti inhibitora sa porastom koncentracije purina u čitavom posmatranom intervalu.

4.3.2 Potenciodinamička polarizaciona merenja u slabo alkalnom $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$

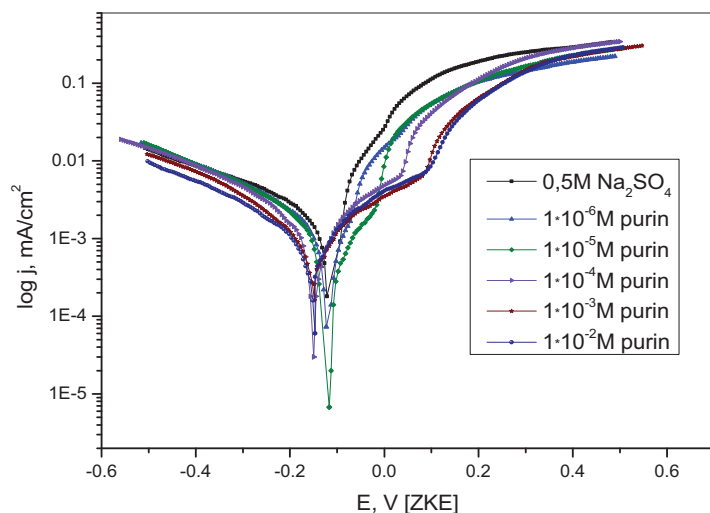
Potencijal otvorenog kola praćen je i u slabo alkalnom rastvoru natrijum-sulfata i primećeno je da za razliku od neutralne sredine potencijal otvorenog kola postaje negativniji sa dodatkom purina u odnosu na rastvor Na_2SO_4 sa dodatkom inhibitora. Međutim, kako promena potencijala otvorenog kola u rastvoru sa dodatkom purina iznosi najviše 55mV u odnosu na rastvor natrijum-sulfata bez prisustva purina onda se može reći da se u ispitivanoj sredini purin ponaša kao inhibitor mešovitog tipa. Petrović et al. je takođe ukazala u svojim ispitivanjima na dejstvo purina kao inhibitora mešovitog tipa [24].



Slika 4. Potencijal otvorenog kola Cu37Zn mesinga u alkalnom 0,5 mol/dm³ Na₂SO₄ rastvoru bez i sa dodatkom različitih koncentracija purina

Potenciodinamička merenja vršena su u slabo alkalnom rastvoru 0,5mol/dm³ Na₂SO₄ sa i bez dodatka purina i dobijene krive prikazane su na slici 5. Na osnovu izgleda katodnih polarizacionih krivih može se reći da prisustvo purina smanjuje katodnu gustinu struje. Koncentracija inhibitora ima uticaja na smanjenje gustine struje, i to tako što sa porastom koncentracije inhibitora katodna gustina struje opada. U okolini korozijskog potencijala uticaj purina na katodne korozijske procese je veoma izražen ali i sa pomeranjem potencijala ka negativnijim vrednostima delovanje purina nije zanemarljivo. Sa anodnih polarizacionih krivih vidi se uticaj purina na anodno rastvaranje mesinga. Koncentracija inhibitora može umnogome uticati na njegovo delovanje i upravo značaj koncentracije purina se može videti sa slike 5. Naime, sa porastom koncentracije purina dolazi do smanjenja anodne gustine struje u odnosu na čist rastvor natrijum-sulfata i to je naročito primetno u okolini korozijskog potencijala. Tek na potencijalima pozitivnijim od 0,3V (ZKE) uticaj inhibitora slabi, ali u zavisnosti od prisutne koncentracije u rastvoru natrijum-sulfata. Na osnovu polarizacionih krivih možemo reći da se purin u slabo alkalnom rastvoru natrijum-sulfata ponaša kao inhibitor mešovito tipa sa nešto izraženijim uticajem na anodne korozijske procese. Takođe, sa anodnih polarizacionih krivih u koncentracijskom

opsegu od $1 \cdot 10^{-4}$ do $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ može se uočiti i postojanje područja potencijala gde je struja sporo rasla.

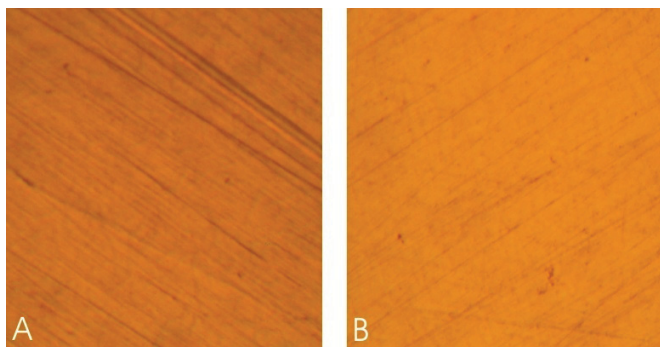


Slika 5. Polarizacione krive mesinga u slabo alkalnom $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ rastvoru sa dodatkom različitih koncentracija purina. Brzina polarizacije 1 mV/s

Ovo područje potencijala postaje izraženije sa porastom koncentracije purina i najverovatnije ukazuje na formiranje zaštitnog kompleksa na površini legure. U rastvorima sa nižom koncentracijom purina ($1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ i $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) ovakva zavisnost anodne gustine struje sa promenom potencijala nije primećena što je posledica nedovoljne količine inhibitora potrebnog za građenje stabilnog kompleksa [30].

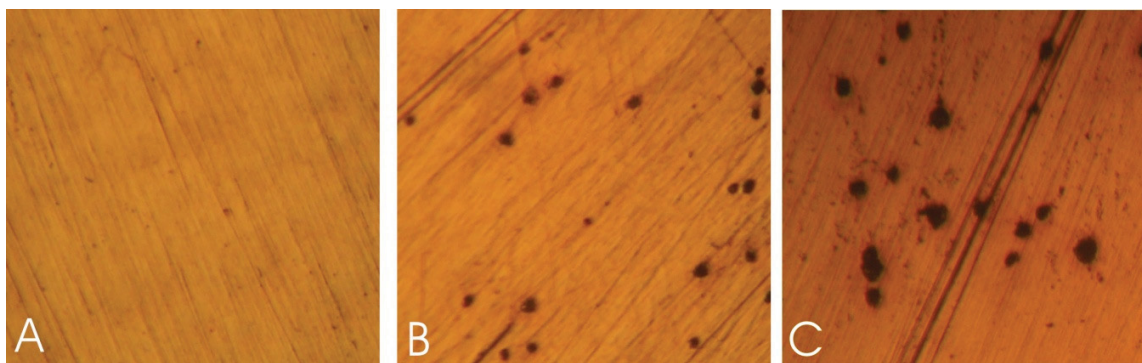
Naime, upoređujući čistu poliranu površinu mesinga (Slika 6A) i površinu sa dodatkom purina nakon merenja potencijala otvorenog kola (Slika 6B) uočava se promena u boji koja ukazuje na formiranje filma na površini elektrode. Sa slike 5 se vidi da se daljom anodnom polarizacijom dolazi do oblasti potencijala kada struja naglo raste što može biti dovedeno u vezu sa slabljenjem zaštitnog dejstva kompleksa i njegovog proboja. Potencijal proboja zavisi od koncentracije inhibitora i sa porastom koncentracije purina potencijal proboja pomeren je ka pozitivnijim vrednostima. Stabilnost zaštitnog filma u funkciji od promene potencijala prikazana je na slici 7. Sa slike 7A se vidi da je na potencijalu od 0 V (ZKE) formirani film stabilan, ali sa porastom potencijala dolazi do rastvaranja filma i oksidacije

mesinga (Slika 7B i 7C) što je u saglasnosti sa rezultatima dobijenim anodnom polarizacijom.



Slika 6. Površina Cu37Zn mesinga nakon poliranja (A) i nakon snimanja potencijala otvorenog kola u $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ rastvoru sa dodatkom $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ purina (B); uvećanje 200 puta

Tokom anodne oksidacije sa porastom potencijala na površini elektrode najpre dolazi do adsorpcije bakar(I)-oksida koji biva zamenjen termodinamički stabilnijim bakar(II)-oksidom. Međutim sloj bakar(II)-oksida biva brzo uništen u kontaktu sa SO_4^{2-} jonima jer dolazi do građenja rastvornog sulfata i do formiranja pitova. Tokom ovog procesa gradi se $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ koji u alkalnoj sredini prelazi u stabilniji $\text{Cu}(\text{OH})_2$ čineći tako strukturu pita složenom [31].



Slika 7. Površina Cu37Zn mesinga posle polarizacionih snimanja u alkalnom $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ rastvoru sa dodatkom purina koncentracije $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ na 0V (ZKE) (A), 0,2V (ZKE) (B), 0,5V (ZKE) (C); uvećanje 200 puta

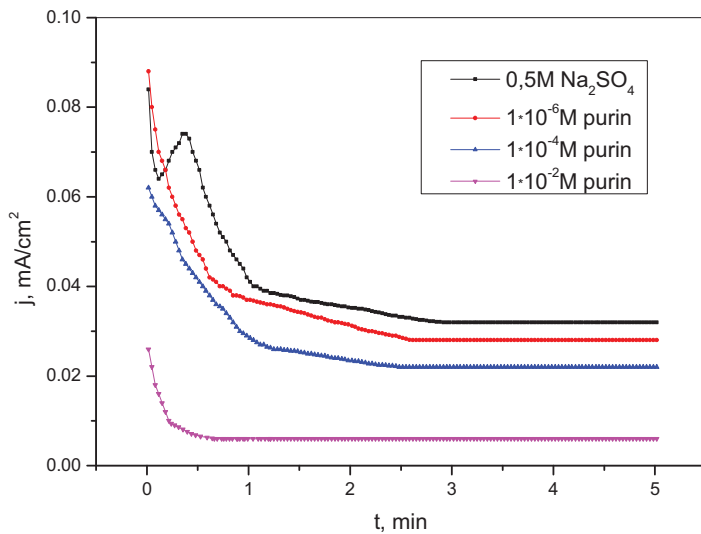
Tabela 2. Korozioni parametri i efikasnost inhibicije korozije Cu37Zn mesinga u slabo alkalnom 0,5mol/dm³ Na₂SO₄ rastvoru sa dodatkom purina

C _{inh} [mol/dm ³]	E _{kor} [V(ZKE)]	β _c	β _a	j _{kor} [μA/cm ²]	EI [%]
/	-0,122	-0,936	0,163	3,0	/
1·10 ⁻⁶	-0,123	-0,274	0,105	1,2	60,0
1·10 ⁻⁵	-0,117	-0,203	0,1	0,83	72,3
1·10 ⁻⁴	-0,149	-0,168	0,156	0,78	74,0
1·10 ⁻³	-0,148	-0,162	0,146	0,54	82,0
1·10 ⁻²	-0,147	-0,098	0,066	0,27	91,0

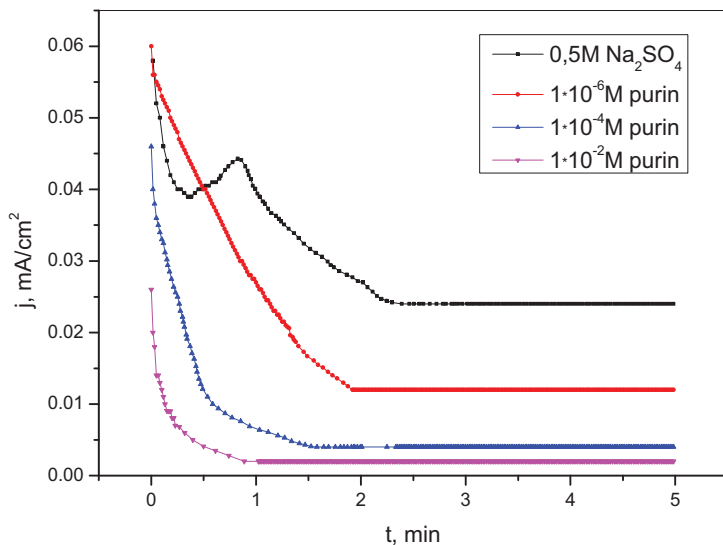
Korozioni parametri oksidacije mesinga u slabo alkalnom rastvoru natrijum-sulfata sa dodatkom različitih koncentracija inhibitora dobijeni su na osnovu polarizacionih krivih sa slike 3. Vrednosti za E_{kor} kao i za β_c i β_a u alkalnom rastvoru ukazuju na slično ponašanje mesinga kao u neutralnom rastvoru natrijum-sulfata. Upoređujući vrednosti za korozionu gustinu struje u neutralnom i slabo alkalnom rastvoru Na₂SO₄ vidi se da u prisustvu purina gustina struje ima manje vrednosti u alkalnoj sredini ukazujući na jače inhibitorsko dejstvo.

4.3.3 Hronoamperometrija

Hronoamperometrijska merenja mesinga Cu37Zn sa dodatkom purina vršena su tokom 5min u neutralnom i slabo alkalnom rastvoru natrijum-sulfata na potencijalu 0V (ZKE). Rezultati su prikazani na slikama 8 i 9 i ukazuju na slično ponašanje mesinga u rastvoru Na₂SO₄ na pH 7 i pH 9,2.



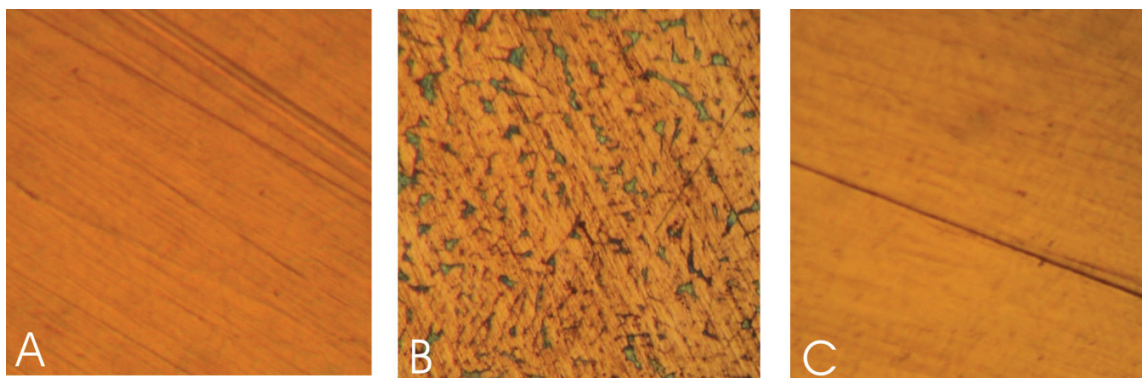
Slika 8. Hronoamperometrijske krive snimljene na 0V (ZKE) u 0,5mol/dm³ Na₂SO₄ rastvoru sa dodatkom purina različitih koncentracija



Slika 9. Hronoamperometrijske krive snimljene na 0V (ZKE) u slabo alkalnom 0,5mol/dm³ Na₂SO₄ rastvoru sa dodatkom purina različitih koncentracija

Sa slika 8 i 9 može se videti postojanje strujnog pika u rastvoru natrijum-sulfata bez dodatka purina kako u neutralnoj tako i u alkalnoj sredini, koji najverovatnije ukazuje na formiranje produkata oksidacije mesinga [32]. Takođe, može se videti da u rastvorima natrijum-sulfata sa dodatkom različitih koncentracija purina struja opada što može po svoj prilici ukazivati na formiranje zaštitnog filma na površini mesinga [33,34]. Upoređujući

vrednosti gustine struje u neutralnoj i slabo alkalnoj sredini vidi se da gustina struje ima niže vrednosti na pH 9,2 upućujući na jači uticaj purina na korozione procese. Pojačano delovanje purina može biti dovedeno u vezu sa njegovom strukturom u alkalnim rastvorima. Naime, pored molekulskog oblika u alkalnim rastvorima javljaju se i negativni joni purina koji pojačavaju inhibitorsko delovanje i olakšavaju adsorpciju na površini mesinga [23,35]. Oksidacija mesinga i formiranje proizvoda korozije u rastvoru bez dodatka inhibitora kao i formiranje stabilnog zaštitnog filma na površini elektrode u prisustvu purina potvrđeno je ispitivanjem površine mesinga nakon hronoamperometrijskih merenja što je i prikazano na slici 10.



Slika 10. Cu₃₇Zn površina posle poliranja (A) posle hronoamperometrijskih merenja u alkalnom 0,5mol/dm³ Na₂SO₄ rastvoru (B) 1·10⁻² mol/dm³ purina (C), hronoamperometrijska merenja su rađena na 0V (ZKE), uvećanje 200 puta

4.3.4 Adsorpcione izoterme

Značaj adsorpcione izoterme ogleda se u pružanju informacija o interakciji između inhibitora i površine elektrode. Adsorpciona izoterma upotpunjuje podatke dobijene elektrohemijским ispitivanjima i daje detaljniju sliku o delovanju inhibitora i mehanizmu inhibicije. Delovanje inhibitora može biti uslovljeno fizičkom adsorpcijom ili hemisorpcijom samog inhibitora na površini ispitivanog metala [36]. Zavisnost C/θ od koncentracije purina u neutralnom rastvoru Na₂SO₄ prikazana je na slici 11, dok je ista zavisnost ali u alkalnom rastvoru Na₂SO₄ prikazana na slici 12. Rezultati ukazuju na to da

se adsorpcija purina na površini mesinga odvija prema Lengmirovoj izotermi. Jednačina adsorpcije glasi:

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

Gde je K-konstanta adsorpcionog procesa, ΔG -adsorpciona energija, C-koncentracija purina, θ -stepen pokrivenosti površine:

$$\theta = \frac{(j_{kor} - j_{kor(inh)})}{j_{kor}}$$

Gornja jednačina može biti napisana i u sledećem obliku:

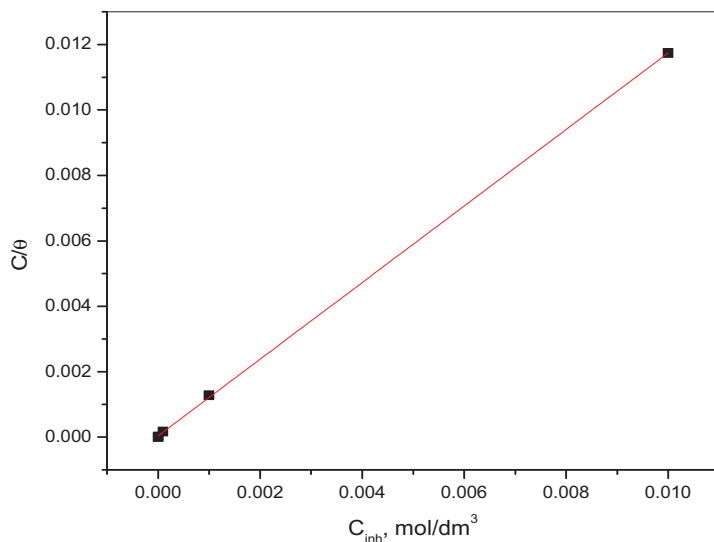
$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C$$

Konstanta adsorpcionog procesa se može računati iz sledeće jednačine:

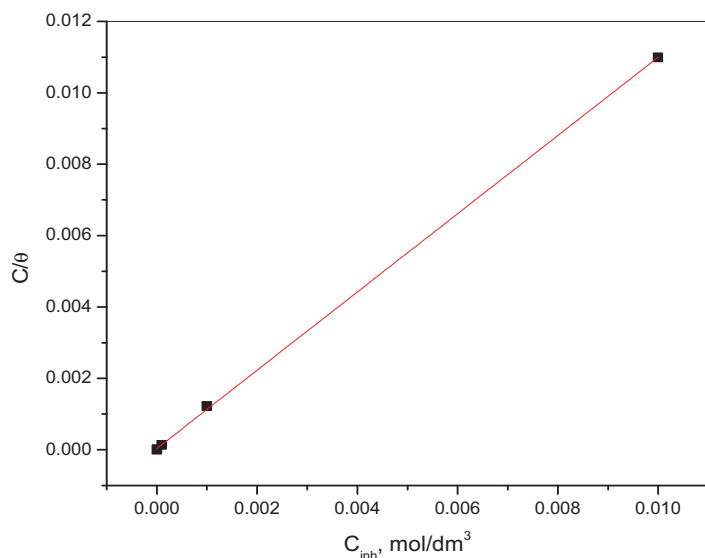
$$K = \frac{1}{55,55} \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)$$

Adsorpciona energija se računa prema jednačini:

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



Slika 11. Lengmirova adsorpciona izoterma purina na površini mesinga u $0,5 \text{ mol/dm}^3$ Na_2SO_4 rastvoru



Slika 12. Lengmirova adsorpciona izoterma purina na površini mesinga u slabo alkalnom $0,5\text{mol/dm}^3 \text{Na}_2\text{SO}_4$ rastvoru

Tabela 3. Adsorpcione energije purina na mesingu u $0,5\text{mol/dm}^3 \text{Na}_2\text{SO}_4$

	pH 7	pH 9,2
Nagib b	1,17	1,09
R^2	0,9999	0,9998
ΔG [kJ/mol]	-34,4	-34,7

Vrednosti Gibsove slobodne energije u neutralnom i slabo alkalnom rastvoru Na_2SO_4 kao i vrednosti linearnog korelacionog koeficijenta i nagiba prikazane su u tabeli 3. Može se videti da vrednosti nagiba kako u neutralnom tako i u slabo alkalnom rastvoru natrijum-sulfata odstupaju od idealnog slučaja što ukazuje na interakciju između adsorbovanih molekula na površini mesinga [22,37]. Negativna vrednost adsorpcione energije pokazuje da dolazi do spontane adsorpcije na površini elektrode. Izračunata vrednost za ΔG u neutralnom rastvoru od $-34,4\text{kJ/mol}$, i u alkalnom od $-34,7\text{kJ/mol}$ ukazuje na hemisorpciju inhibitora na površini mesinga. Bliske vrednosti za ΔG ukazuje da nema značajnije razlike u mehanizmu adsorpcije inhibitora na površini elektrode.

4.4 Zaključak

Na osnovu potenciodinamičkih merenja se može reći da se purin ponaša kao inhibitor mešovitog tipa sa jačim uticajem na korozione procese u slabo alkalnom rastvoru natrijum-sulfata. Inhibitorsko dejstvo purina uslovljeno je formiranjem zaštitnog filma na površini mesinga pri čemu sa porastom koncentracije raste i efikasnost inhibitora. Hronoamperometrijska merenja su potvrdila rezultate dobijene potenciodinamičkim merenjima ukazujući da stabilnost zaštitnog filma raste sa porastom koncentracije inhibitora. Adsorpcija purina na površini mesinga odvija se prema Lengmirovoj adsorpcionoj izotermi. Negativna vrednost adsorpcione energije pokazuje da dolazi do spontane hemisorpcije na površini elektrode.

4.5 Literatura

1. H. Gerengi, K. Darowicki, G. Bereket and P. Slepki, *Corros Sci* 51 (2009) 2573
2. W. A. Badawy, S. S. El-Egamy and A. S. El-Azab, *Corros Sci* 37 (1995) 1969
3. T. Kosec Mikic, I. Milosev and B. Pihlar, *J Appl Electrochem* 35 (2005) 975
4. M. A. Quraishi, I. H. Farooqi and P. A. Saini, *Brit Corros J* 35 (2000) 78
5. M. M. Antonijevic, G. D. Bogdanovic, M. B. Radovanovic, M. B. Petrovic, and A. T. Stamenkovic, *Int J Electrochem Sci* 4 (2009) 654
6. I. Milosev, T. Mikic, and M. Gaberscek, *Electrochim Acta* 52(2) (2006) 415
7. G. Kiliñçeker and M. Erbil, *Mater Chem and Phys* 119 (2010) 30
8. Z. Avramovic and M. Antonijevic, *Corros Sci* 46(11) (2004) 2793
9. M. M. Antonijevic, S. M. Milic, M. D. Dimitrijevic, M. B. Petrovic, M. B. Radovanovic, and A. T. Stamenkovic, *Int J Electrochem Sci* 4 (2009) 962
10. T. Kosec, I. Milosev, and B. Pihlar, *Appl Surf Sci* 253(22) (2007) 8863
11. H. Gerengi, K. Darowicki, P. Slepki, G. Bereket, and J. Ryl, *J Solid State Electr* 14(5) (2009) 897
12. M. Mihit, S. Elissami, M. Bouklah, L. Bazzi, B. Hammouti, E. Aitaddi, R. Salghi, *Appl Surf Sci* 252(6) (2006) 2389

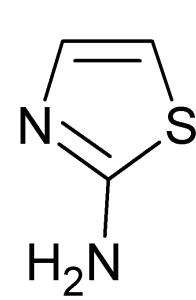
13. O. Blajiev, T. Breugelmans, R. Pintelon, H. Terryn and A. Hubin, *Electrochim Acta* 53(25) (2008) 7451
14. M. Scendo and M. Hepel, *Corros Sci* 49(8) (2007) 3381
15. M. Scendo and M. Hepel, *J Electroanal Chem* 613(1) (2008) 35
16. G. Xue, J. Dong and Y. Sun, *Langmuir* 10 (2004) 1477
17. J. Cruz, R. Martinez, J. Genesca and E. Garcia-Ochoa, *J Electroanal Chem* 566 (2004) 111
18. F. Bentiss, M. Traisnel and M. Lagrenee, *J Appl Electrochem* 31 (2001) 41
19. M. Scendo, *Corros Sci* 49 (2007) 373
20. M. A. Amin, Q. Mohsen and O. A. Hazzazi, *Mater Chem and Phys* 114 (2009) 908
21. S.S. Abdel Rehim, O.A. Hazzazi, M.A. Amin and K.F. Khaled, *Corros Sci* 50 (2008) 2258
22. M. Scendo, *Corros Sci* 49 (2007) 3953
23. M. Scendo, *Corros Sci* 49 (2007) 2985
24. M. B. Petrovic, A. T. Simonovic, M. B. Radovanovic, S. M. Milic and M. M. Antonijevic, *Chem Pap* 66 (2012) 664
25. M. A. Quraishi and S. Khan, *Indian J Chem Techn* 12 (2005) 576
26. K. P. Fitzgerald, J. Nairn and A. Atrens, *Corros Sci* 40 (1998) 2029
27. K. M. Ismail, R. M. Elsherif and W. A. Badawy, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 5151
28. J. Fu, S. Li, Y. Wang, X. Liu, and L. Lu, *J Mater Sci* 46(10) (2011) 3550
29. O. Olivares, N. V. Likhanova, B. Gómez, J. Navarrete, M. E. Llanos-Serrano, E. Arce and J. M. Hallen, *Appl Surf Sci* 252 (2006) 2894
30. J. B. Matos, L. P. Pereira, S. M. L. Agostinho, O. E. Barcia, G. G. O. Cordeiro and E. D' Elia, *J Electroanal Chem* 570 (2004) 91
31. G. Mankowski, J. P. Duthil and A. Giusti, *Corros Sci* 39 (1997) 27
32. I.Mabille, A. Bertrand, E. M. M. Sutter and C. Fiaud, *Corros Sci* 45 (2003) 855
33. B. Assouli, Z. A. Ait Chikh, H. Idrissi and A. Srhiri, *Polymer* 42(6) (2001) 2449
34. M. Elbakri, R. Tourir, M. Ebntouhami, A. Srhiri and M. Benmessaoud, *Corros Sci* 50(6) (2008) 1538
35. M. Scendo, *Corros Sci* 50 (2008) 1584

36. D. Q. Zhang, Q. R. Cai, X. M. He, L. X. Gao and G. D. Zhou, *Mater Chem and Phys*
112 (2) (2008) 353
37. M. Scendo, *Corros Sci* 50 (2008) 2070

5. Uticaj 2-aminotiazola na elektrohemijsko ponašanje Cu₃Zn mesinga u neutralnom i slabo alkalnom sulfatnom rastvoru

5.1 Uvod

Mesing kao jedna od najznačajnijih legura bakra ima široku primenu kako u industrijskim uslovima tako i u svakodnevnom životu. Zbog svoje relativno velike postojanosti u agresivnim sredinama mesing se najčešće koristi u brodogradnji, zatim za izradu sistema za grejanje i hlađenje kao i za izmenjivače toplote [1]. Obično se na površini mesinga tokom oksidacije u neutralnim i alkalnim sredinama formira sloj oksida cinka i bakra ($ZnO \cdot xH_2O$ i Cu_2O/CuO) koji pasivira površinu [2]. Međutim, u hloridnim i sulfatnim rastvorima može doći do rastvaranja mesinga, naročito ukoliko su agresivne čestice prisutne u nešto većim količinama [3-6]. Upotreba organskih inhibitora je jedan od delotvornijih i jeftinijih načina usporavanja oksidacije i rastvaranja mesinga. Pri odabiru jedinjenja koja mogu imati inhibitorsko dejstvo mora se voditi računa da u svojoj strukturi sadrže prsten sa delokalizovanim elektronima ili heteroatome koji imaju afinitet prema određenim metalima. Derivati azola su već poznati kao dobri inhibitori korozije bakra i mesinga [7-9]. Svoje dobre inhibitorske sposobnosti azoli duguju azotu koji preko usamljenog elektronskog para gradi komplekse sa bakrom i jonima bakra [10]. Na slici 1 je prikazana struktura 2-aminotiazola sa koje se vidi da je to heterociklično jedinjenje koje u svom sastavu ima heteroatome (S i N) što ga čini potencijalno dobrim inhibitorom korozije.



Slika 1. Struktura 2-aminotiazola

2-aminotiazol je već ispitivan kao inhibitor korozije Zn-Al-Cu legure u neutralnoj i alkalnoj sredini [11]. Pored toga, derivati 2-aminotiazola su ispitivani kao antikorozijski aditivi za mlazna goriva [12], kao inhibitori korozije bakra [13,14] i čelika [15].

Cilj ovog rada je bio da se ispita dejstvo 2-aminotiazola, kao i uticaj koncentracije, na elektrohemijsko ponašanje mesinga u neutralnom i slabo alkalnom rastvoru Na_2SO_4 i njegov potencijalni inhibitorski efekat.

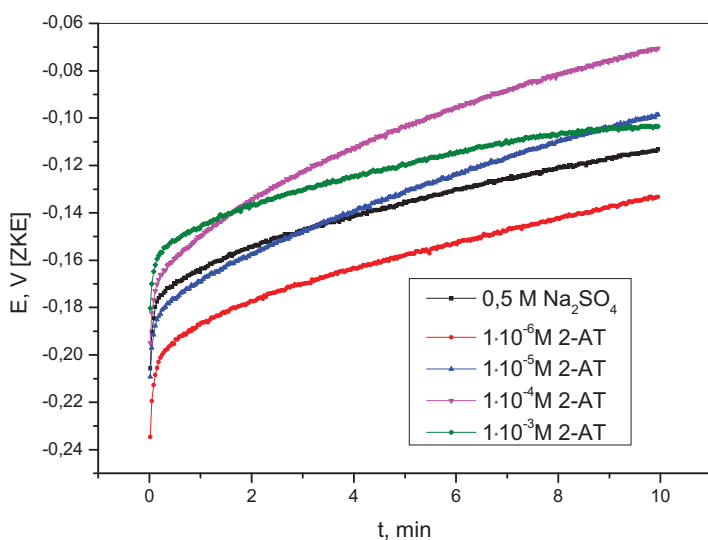
5.2 Eksperimentalni rad

Za pripremanje rastvora korišćeni su natrijum-sulfat (Na_2SO_4 , Zorka Pharmacy Šabac), 2-aminotiazol (2-AT) (Sigma Aldrich) i natrijum-hidroksid (NaOH , Zorka Pharmacy Šabac). U toku eksperimentalnog rada 2-aminotiazol je korišćen u različitim koncentracijama ($1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$, $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$). Rastvor natrijum-hidroksida koncentracije $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ je korišćen za regulaciju pH radnog rastvora natrijum-sulfata sa i bez dodatka 2-aminotiazola. pH metar CyberScan pH 510 Euteh je korišćen za merenje pH vrednosti svih rastvora korišćenih tokom eksperimentalnog rada. Uzorak koji se koristio tokom ispitivanja je $\alpha+\beta$ mesing sastava 63% Cu i 37% Zn. Radna elektroda površine $0,49 \text{ cm}^2$ dobijena je metodom livenja naviše. Elektroda je polirana glicinom ($0,3 \mu\text{m Al}_2\text{O}_3$, Buehler USA), prana destilovanom vodom i sušena pre svakog merenja. Za elektrohemijska merenja korišćen je potenciostat (Polarographic Analyzer PA2, Laboratorni Pribroje Prague, Czechoslovakia) direktno povezan za kompjuter preko AD kartice. Merenja su vršena u troelektrodnom sistemu koji se sastojao od radne mesingane elektrode, referentne zasićene kalomelove elektrode (ZKE) i pomoćne platinske elektrode. Merenje potencijala otvorenog kola, potenciodinamička merenja i hronoamperometrija su metode koje su korišćene za elektrohemijsko ispitivanje mesinga u rastvoru Na_2SO_4 sa dodatkom 2-aminotiazola kao inhibitora korozije. Sva merenja su ponavljana najmanje tri puta i prikazane krive su dobijene kao srednje vrednosti izvršenih merenja.

5.3 Rezultati i diskusija

5.3.1 Potenciodinamička polarizaciona merenja u neutralnom $0,5\text{mol}/\text{dm}^3$ Na_2SO_4

Potencijal otvorenog kola snimljen u rastvoru natrijum-sulfata sa i bez dodatka 2-aminotiazola prikazan je na slici 2.

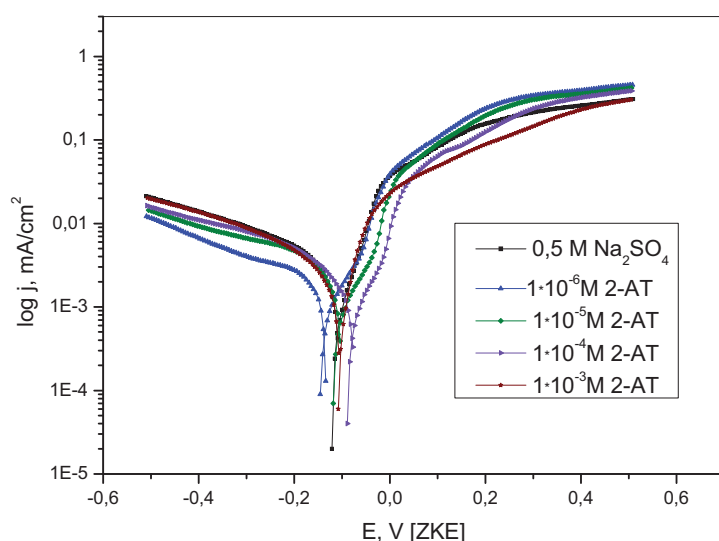
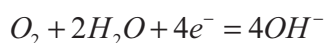


Slika 2. Potencijal otvorenog kola Cu_{37}Zn mesinga u neutralnom $0,5\text{ mol}/\text{dm}^3$ Na_2SO_4 rastvoru bez i sa dodatkom različitih koncentracija 2-aminotiazola

Sa slike 2 se može videti da potencijal otvorenog kola postaje pozitivniji sa vremenom kao i to da se sa dodatkom 2-aminotiazola u koncentracijskom intervalu od $1 \cdot 10^{-5}$ do $1 \cdot 10^{-3}\text{ mol}/\text{dm}^3$ takođe pomera ka pozitivnijim vrednostima u odnosu na rastvor bez inhibitora.

Na slici 3 su prikazane potenciodinamičke krive dobijene katodnom i anodnom polarizacijom mesinga od potencijala otvorenog kola pa do vrednosti potencijala $\pm 0,5\text{V}$ (ZKE). Sa dodatkom 2-aminotiazola dolazi do opadanja kako katodne tako i anodne gustine struje pokazujući da je inhibitor mešovitog tipa [9]. Zapravo pad katodne gustine struje primećen je u celokupnom posmatranom koncentracijskom intervalu inhibitora ($1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-3}\text{ mol}/\text{dm}^3$), naročito u okolini korozionog potencijala, pri čemu je najmanja vrednost

katodne gustine struje zabeležena u rastvoru gde je koncentracija 2-AT bila najniža ($1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$). Kao katodna reakcija dominantna je reakcija redukcije kiseonika i ona može biti prikazana jednačinom [16]:



Slika 3. Polarizacione krive mesinga u $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ rastvoru sa dodatkom različitih koncentracija 2-aminotiazola. Brzina polarizacije 1 mV/s

Tokom anodne polarizacije mesinga u rastvoru natrijum-sulfata bez dodatka inhibitora uočeno je postojanje dva pika. Prvi pik odgovara oksidaciji Cu do Cu^+ i to može biti prikazano sledećom jednačinom [17]:



Drugi pik na potencijalu od $0,28 \text{ V}$ (ZKE) odgovara formiranju bakar(II)-oksida koji nastaje elektrooksidacijom bakar(I)-oksida, na potencijalima pozitivnijim od $0,25 \text{ V}$ (ZKE) [2]. Takođe i u rastvorima gde je koncentracija inhibitora bila u opsegu od $1 \cdot 10^{-6}$ do $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ mogu se uočiti dva strujna pika koji ukazuju da se i u prisustvu 2-aminotiazola formiraju oksidi bakra. Sa slike 3 se vidi da je gustina struje pika u rastvorima sa dodatkom inhibitora manja nego u rastvoru natrijum-sulfata bez inhibitora pokazujući da u rastvorima

sa dodatkom inhibitora opada agresivnost sulfatnog jona kao posledica adsorpcije molekula inhibitora na površini mesinga [18].

Posmatrajući polarizacione krive može se videti da je uticaj inhibitora na anodnu gustinu struje najizraženiji u okolini korozionog potencijala. Sa porastom potencijala dolazi do toga da krive snimljene u rastvorima gde je koncentracija 2-aminotiazola bila u intervalu od $1 \cdot 10^{-6}$ do $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ premašuju krivu dobijenu u rastvoru natrijum-sulfata bez inhibitora. Manja anodna gustina struje u čistom rastvoru natrijum-sulfata u odnosu na rastvore sa dodatkom 2-aminotiazola ukazuje da oksidi bakra koji se nalaze na površini elektrode, pre svega CuO, ostaju stabilni sa porastom potencijala i usporavaju anodno rastvaranje mesinga. Porast anodne gustine struje sa porastom potencijala u rastvorima sa dodatkom inhibitora ukazuje na rastvaranje mesinga, što dalje dovodi do desorpcije zaštitnog filma sa površine elektrode [19]. Inhibitorsko dejstvo 2-aminotiazola u sulfatnom rastvoru je najverovatnije rezultat formiranja stabilnog kompleksa između inhibitora i Cu^+ jona [11]. Slabije inhibitorsko dejstvo kompleksa na višim potencijalima je pripisano upravo tome što u formiranju kompleksa učestvuje Cu^+ , a ne Cu^{2+} jon [20].

Elektrohemijski parametri oksidacije mesinga kao što su: korozioni potencijal (E_{kor}), koroziona gustina struje (j_{kor}) i katodni i anodni Tafelovi nagibi (β_c i β_a) prikazani su u tabeli 1. Ovi parametri dobijeni su na osnovu katodnih i anodnih polarizacionih krivih prikazanih na slici 3. Pored kinetičkih parametara prikazan je i stepen efikasnosti inhibitora za različite koncentracije u neutralnom rastvoru natrijum-sulfata. Stepem efikasnosti inhibitora računa se prema jednačini:

$$EI = \frac{j_{\text{kor}} - j_{\text{kor}(\text{inh})}}{j_{\text{kor}}} \cdot 100[\%]$$

Gde je j_{kor} – gustina struje u rastvoru bez inhibitora i $j_{\text{kor}(\text{inh})}$ - gustina struje u rastvoru sa inhibitorom.

Na osnovu vrednosti E_{kor} datih u tabeli vidi se da sa dodatkom inhibitora generalno dolazi do pomeranja korozionog potencijala ka pozitivnijim vrednostima sem u slučaju kada je u rastvoru Na_2SO_4 koncentracija 2-aminotiazola iznosila $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$. Uticaj 2-aminotiazola na katodne i anodne korozione procese na mesingu ogleđa se u promenama vrednosti katodnih i anodnih Tafelovih nagiba [18].

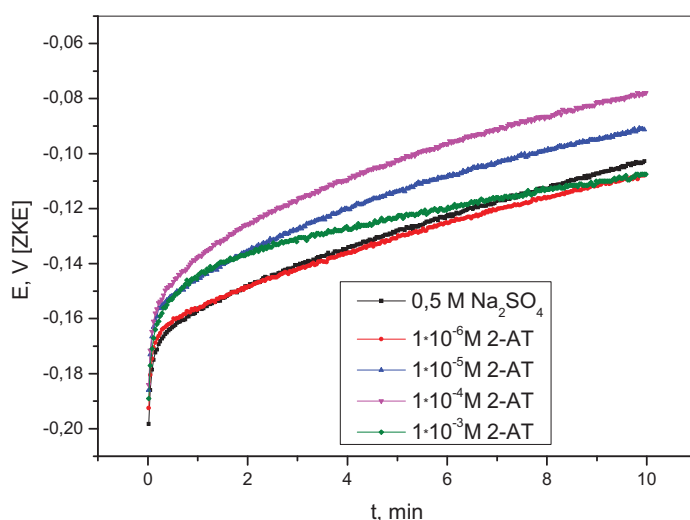
Tabela 1. Korozioni parametri i efikasnost inhibicije korozije Cu37Zn mesinga u neutralnom 0,5mol/dm³ Na₂SO₄ rastvoru sa dodatkom 2-AT

C _{inh} [mol/dm ³]	E _{kor} [V(ZKE)]	β _c	β _a	j _{kor} [μA/cm ²]	EI [%]
/	-0,109	-0,702	0,132	5,9	/
1·10 ⁻⁶	-0,137	-0,610	0,110	2,3	61,0
1·10 ⁻⁵	-0,105	-0,245	0,096	1,9	67,8
1·10 ⁻⁴	-0,078	-0,266	0,05	1,6	72,9
1·10 ⁻³	-0,105	-0,160	0,063	1,2	79,7

Pored vrednosti korozionog potencijala i anodnih i katodnih Tafelovih nagiba u tabeli su date i vrednosti korozionih gustina struje. Upoređujući vrednosti j_{kor} dobijenih u rastvoru Na₂SO₄ bez i sa dodatkom 2-aminotiazola može se reći da u prisustvu inhibitora vrednosti korozione gustine struje padaju sa porastom koncentracije inhibitora. Takođe, primetan je i rast stepena efikasnosti 2-AT sa porastom koncentracije.

5.3.2 Potenciodinamička polarizaciona merenja u slabo alkalnom 0,5mol/dm³ Na₂SO₄

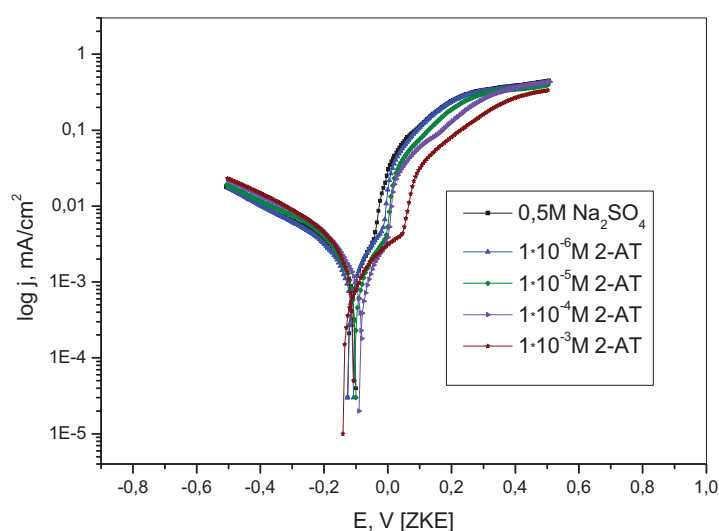
Na slici 4 je prikazana zavisnost potencijala otvorenog kola od vremena i koncentracije inhibitora u alkalnom rastvoru natrijum-sulfata.



Slika 4. Potencijal otvorenog kola Cu37Zn mesinga u alkalnom 0,5 mol/dm³ Na₂SO₄ rastvoru bez i sa dodatkom različitih koncentracija 2-aminotiazola

U alkalnom rastvoru slično kao i u neutralnoj sredini potencijal otvorenog kola raste sa vremenom i generalno postaje pozitivniji sa dodatkom inhibitora u odnosu na rastvor natrijum-sulfata bez inhibitora. Međutim, 2-aminotiazol ne utiče previše na pomeranje potencijala otvorenog kola koje iznosi najviše 25mV u odnosu na rastvor natrijum-sulfata bez inhibitora ukazujući da je 2-aminotiazol inhibitor mešovitog tipa [21].

Potenciodinamička merenja vršena su u slabo alkalnom rastvoru natrijum-sulfata sa dodatkom različitih koncentracija 2-aminotiazola i dobijene krive su prikazane na slici 5.



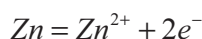
Slika 5. Polarizacione krive mesinga u slabo alkalnom $0,5\text{mol/dm}^3$ Na_2SO_4 rastvoru sa dodatkom različitih koncentracija 2-aminotiazola. Brzina polarizacije 1mV/s

Katodne polarizacione krive pokazuju da je smanjenje gustine struje najizraženije u okolini korozionog potencijala u rastvoru u kome je koncentracija inhibitora bila $1 \cdot 10^{-6}\text{mol/dm}^3$. U rastvorima u kojima je koncentracija inhibitora bila u intervalu od $1 \cdot 10^{-5}$ do $1 \cdot 10^{-3}\text{mol/dm}^3$ prisustvo inhibitora nije izazvalo neku značajniju promenu katodne gustine struje. Upoređujući katodne polarizacione krive mesinga snimljene u neutralnoj i slabo alkalnoj sredini uočavamo slično ponašanje 2-aminotiazola u oba ispitivana medija.

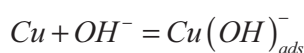
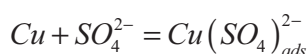
Anodne polarizacione krive nedvosmisleno pokazuju da dodatak 2-aminotiazola ima uticaja na anodno rastvaranje mesinga u alkalnom rastvoru natrijum-sulfata. Naime, u prisustvu 2-aminotiazola dolazi do pada anodne gustine struje sa porastom koncentracije u

posmatranom opsegu ($1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³). Smanjenje anodne gustine struje i brzine korozije u prisustvu inhibitora najverovatnije pokazuje da na površini mesinga dolazi do adsorpcije molekula inhibitora [19]. Sa druge strane u čistom rastvoru natrijum-sulfata u uskom potencijalnom opsegu možemo primetiti region gde dolazi do pasivacije površine najverovatnije usled formiranja Cu₂O i tek nakon tog regiona dolazi do aktivnog rastvaranja mesinga [22].

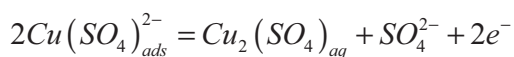
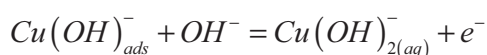
Tokom anodne oksidacije mesinga najpre dolazi do rastvaranja cinka prema jednačini [23]:



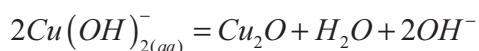
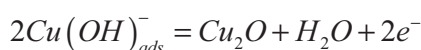
a nakon toga i do rastvaranja bakra. Međutim, pre aktivnog rastvaranja dolazi do formiranja intermedijera na površini legure prema jednačinama [24]:



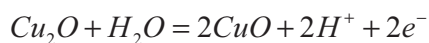
Nakon toga može doći do rastvaranja bakra:



ili do formiranja bakar(I)-oksida:



Bakar(I)-oksid se dalje može oksidovati do bakar(II)-oksida koji je na višim potencijalima termodinamički stabilniji [25]. Reakcija konverzije Cu₂O u CuO može biti prikazana na sledeći način [24]:



Sa anodnih polarizacionih krivih može se uočiti da od potencijala otvorenog kola anodna gustina struje raste nešto sporijim intenzitetom do određenog potencijala koji se sa porastom koncentracije inhibitora pomera ka pozitivnijim vrednostima. Verovatno u toj oblasti potencijala dolazi do formiranja zaštitnog filma u reakciji jona bakra i molekula 2-aminotiazola i adsorpcije nagrađenog filma na površini elektrode. Do sličnih rezultata u

pogledu formiranja uniformnog zaštitnog filma na površini legure došao je i Mazhar sa saradnicima [11]. Sa daljim porastom potencijala u rastvoru natrijum-sulfata sa dodatkom inhibitora u čitavom posmatranom koncentracijskom intervalu primećeno je postojanje dva anodna pika koja ukazuju na formiranje Cu^+ i Cu^{2+} jona. Formiranje oksida bakra u prisustvu inhibitora primetio je i Abelev sa saradnicima [22]. Pojava jona bakra u sredini u kojoj je prisutan 2-aminotiazol ukazuje da na određenim potencijalima dolazi do slabljenja inhibitorskog dejstva što za posledicu ima oksidaciju mesinga.

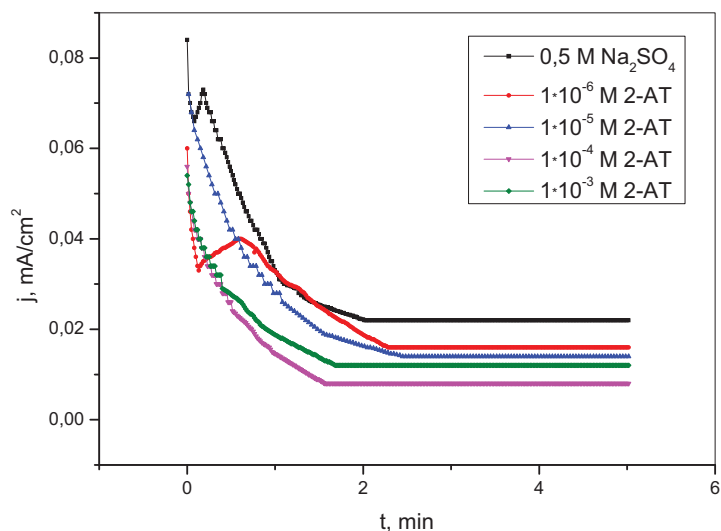
Tabela 2. Korozioni parametri i efikasnost inhibicije Cu37Zn mesinga u slabo alkalnom $0,5\text{mol/dm}^3$ Na_2SO_4 rastvoru sa dodatkom 2-AT

C_{inh} [mol/dm^3]	E_{kor} [V(ZKE)]	β_c	β_a	j_{kor} [$\mu\text{A/cm}^2$]	EI [%]
/	-0,112	-0,816	0,150	6	/
$1 \cdot 10^{-6}$	-0,114	-0,393	0,107	1,9	68,3
$1 \cdot 10^{-5}$	-0,099	-0,230	0,096	1,4	76,7
$1 \cdot 10^{-4}$	-0,081	-0,214	0,085	1,2	80
$1 \cdot 10^{-3}$	-0,114	-0,116	0,141	1	83,3

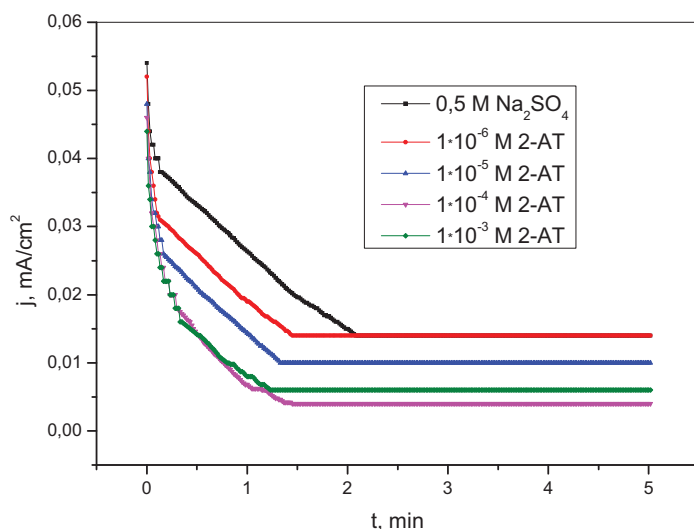
Korozioni parametri oksidacije mesinga u slabo alkalnoj sredini dobijeni na osnovu potenciodinamičkih merenja prikazani su u tabeli 2. Korozioni potencijal u alkalnoj sredini pokazuje sličan trend kao i u neutralnom rastvoru Na_2SO_4 . Pomeranje korozionog potencijala merenog u rastvorima sa dodatkom inhibitora iznosi najviše 31mV u odnosu na čist rastvor natrijum-sulfata, pa se može reći da se 2-aminotiazol u alkalnoj sredini ponaša kao inhibitor mešovitog tipa [26]. Prisustvo 2-aminotiazola u rastvoru natrijum-sulfata ima uticaja i na vrednosti katodnih i anodnih Tafelovih nagiba. Promene vrednosti za β_c i β_a u rastvorima sa dodatkom inhibitora u odnosu na rastvor bez inhibitora ukazuju na to da 2-aminotiazol smanjuje površinu legure koja je dostupna agresivnim česticama [27]. Na osnovu potenciodinamičkih merenja u neutralnom i slabo alkalnom rastvoru, kao i na osnovu kinetičkih podataka prikazanih u tabelama može se reći da 2-aminotiazol pokazuje bolje inhibitorsko dejstvo u slabo alkalnom rastvoru natrijum-sulfata.

5.3.3 Hronoamperometrija

Hronoamperometrijska ispitivanja mesinga sa dodatkom 2-aminotiazola kao inhibitora korozije rađena su tokom 5min u neutralnom i slabo alkalnom rastvoru natrijum-sulfata na potencijalu 0V (ZKE), i rezultati su prikazani na slikama 6 i 7. U neutralnom rastvoru Na_2SO_4 bez dodatka inhibitora kao i u rastvoru u kome je koncentracija 2-aminotiazola bila $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ primećen je strujni pik koji ukazuje na formiranje produkata oksidacije koji mogu imati inhibitorsko dejstvo [28]. U rastvorima natrijum-sulfata u neutralnoj sredini sa većim sadržajem inhibitora ($1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) kao i u alkalnoj sredini u čitavom posmatranom koncentracijskom intervalu ($1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) struja konstantno opada sa vremenom što može ukazivati na formiranje tankog i stabilnog zaštitnog sloja na površini mesinga [29,30]. Dobijeni rezultati hronoamperometrijskih ispitivanja u saglasnosti su sa rezultatima dobijenim potenciodinamičkim merenjima.



Slika 6. Hronoamperometrijske krive snimljene na 0V (ZKE) u neutralnom 0,5mol/dm³ Na₂SO₄ rastvoru sa dodatkom 2-aminotiazola različitim koncentracija



Slika 7. Hronoamperometrijske krive snimljene na 0V (ZKE) u slabo alkalnom 0,5mol/dm³ Na₂SO₄ rastvoru sa dodatkom 2-aminotiazola različitih koncentracija

5.3.4 Adsorpcione izoterme

Osnovne informacije o prirodi interakcije između inhibitora i površine legure možemo dobiti sa adsorpcionih izoterma. Adsorpciona izoterma daje detaljniju sliku o delovanju inhibitora i mehanizmu inhibicije. Delovanje inhibitora može biti uslovljeno fizičkom adsorpcijom ili hemisorpcijom samog inhibitora na površini ispitivanog metala [31]. Zavisnosti C/θ od koncentracije inhibitora u neutralnoj i slabo alkalnoj sredini prikazane su na slikama 8 i 9. Dobijene linearne zavisnosti ukazuju na to da se adsorpcija 2-aminotiazola na površini mesinga odvija prema Lengmirovoj izoterma. Ranija istraživanja su pokazala da se adsorpcija derivata tiazola na mesingu i bakru takođe odvija prema Lengmirovoj adsorpcionoj izoterma [20,32,33]. Jednačina adsorpcije inhibitora je:

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

Gde je K-konstanta adsorpcionog procesa, ΔG -adsorpciona energija, C-koncentracija 2-aminotiazola, θ -stepen pokrivenosti površine:

$$\theta = \frac{(j_{kor} - j_{kor(inh)})}{j_{kor}}$$

Jednačina adsorpcije može biti napisana i u sledećem obliku:

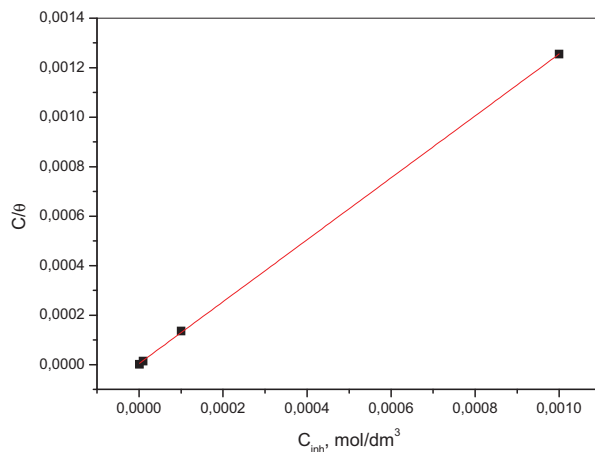
$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C$$

Konstanta adsorpcionog procesa se može računati iz sledeće jednačine:

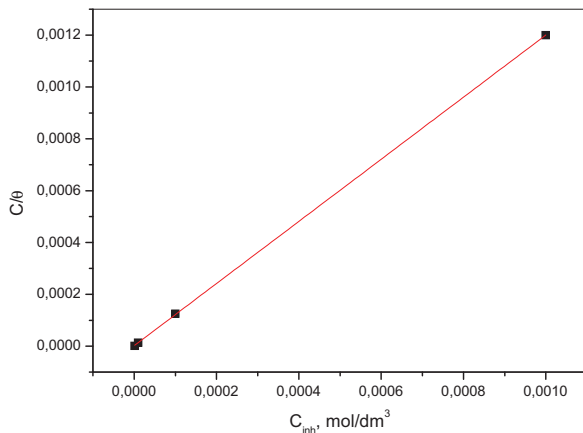
$$K = \frac{1}{55,55} \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)$$

Dok se adsorpciona energija računa prema jednačini:

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



Slika 8. Lengmirova adsorpciona izoterma 2-aminotiazola na površini mesinga u neutralnom $0,5 \text{ mol/dm}^3$ Na_2SO_4 rastvoru



Slika 9. Lengmirova adsorpciona izoterma 2-aminotiazola na površini mesinga u slabo alkalnom $0,5\text{mol/dm}^3$ Na_2SO_4 rastvoru

Tabela 3. Adsorpcione energije 2-aminotiazola na mesingu u $0,5\text{mol/dm}^3$ Na_2SO_4

	pH 7	pH 9,2
R^2	0,9999	0,9999
ΔG [kJ/mol]	-39,9	-41,7

Negativne vrednosti Gibsove slobodne energije, prikazane u tabeli 3, ukazuju na spontanu adsorpciju inhibitora na površini mesinga. Adsorpcija inhibitora praćena je jakom interakcijom sa površinom legure kao i formiranjem adsorbovanog sloja velike stabilnosti [19,34]. Takođe, na osnovu vrednosti za Gibsovu slobodnu energiju možemo reći da dolazi do hemisorpcije inhibitora na površini mesinga u neutralnoj i slabo alkalnoj sredini.

5.4 Zaključak

Na osnovu potenciodinamičkih merenja može se reći da 2-aminotiazol pokazuje bolje inhibitorsko dejstvo u slabo alkalnom rastvoru natrijum-sulfata. Takođe se na osnovu potenciodinamičkih rezultata dolazi do zaključka da je 2-aminotiazol inhibitor mešovitog tipa. Inhibitorsko dejstvo u rastvoru natrijum-sulfata je najverovatnije rezultat formiranja stabilnog kompleksa između inhibitora i Cu^+ jona. Hronoamperometrijska merenja su

potvrdila nastajanje stabilnog zaštitnog filma na površini mesinga. Adsorpcija 2-aminotiazola na površini mesinga odvija se prema Lengmirovoj adsorpcionoj izotermi. Negativne vrednosti adsorpcione energije pokazuju da dolazi do spontane hemisorpcije na površini elektrode u ispitivanim rastvorima.

5.5 Literatura

1. H. Gerengi, K. Darowicki, G. Bereket and P. Slepski, *Corros Sci* 51 (2009) 2573
2. G. Kiliñçeker and M. Erbil, *Mater Chem and Phys* 119 (2010) 30
3. K. M. Ismail, R. M. Elsherif and W. A. Badawy, *Electrochim Acta* 49 (2004) 5151
4. W. A. Badawy, S. S. El-Egamy and A. S. El-Azab, *Corros Sci* 37 (1995) 1969
5. T. Kosec Mikic, I. Milosev and B. Pihlar, *J Appl Electrochem* 35 (2005) 975
6. M. A. Quraishi, I. H. Farooqi and P. A. Saini, *Brit Corros J* 35 (2000) 78
7. M. M. Antonijevic, S. M. Milic, M. B. Radovanovic, M. B. Petrovic and A. T. Stamenkovic, *Int J Electrochem Sci* 4 (2009) 1719
8. M. M. Antonijevic, S. M. Milic, M. D. Dimitrijevic, M. B. Petrovic, M. B. Radovanovic and A. T. Stamenkovic, *Int J Electrochem Sci* 4 (2009) 962
9. L. Larabi, O. Benali, S. M. Mekelleche and Y. Harek, *Appl Surf Sci* 253 (2006) 1371
10. V. Lakshminarayanan, R. Kannan and S. R. Rajagopalan, *J Electroanal Chem* 364 (1994) 79
11. A. Mazhar, S. Salih, A. Gad-Allah and R. H. Tammam, *J Mater Eng Perform* 17 (2) (2008) 260
12. K. A. Karpov, A. V. Nazarenko, B. V. Pekarevskii and V. M. Potekhin, *Russ J Appl Chem+* 74 (6) (2001) 998
13. Gy. Vastag, E. Szöcs, A. Shaban, I. Bertóti, K. Popov-Pergal and E. Kálmán, *Solid State Ionics* 141-142 (2001) 87
14. Gy. Vastag, E. Szöcs, A. Shaban and E. Kálmán, *Pure Applied Chemistry* 73 (12) (2001) 1861
15. J. Cruz, E. G. Ochoa and M. Castro, *J Electrochem Soc* 150 (2003) B26
16. L. Valek and S. Martinez, *Mater Lett* 61 (2007) 148

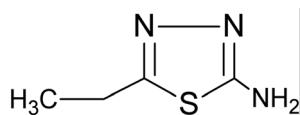
17. E. M. Sherif, A. M. El Shamy, M. M. Ramla and A. O. H. El Nazhawy, *Mater Chem and Phys* 102 (2007) 231
18. E. M. Sherif and S. M. Park, *Corros Sci* 48 (2006) 4065
19. A. Döner, R. Solmaz, M. Özcan and G. Kardaş, *Corros Sci* 53 (2011) 2902
20. K. Ramji, D. R. Cairns and S. Rajeswari, *Appl Surf Sci* 254 (2008) 4483
21. E. S. Ferreira, C. Giacomelli, F. C. Giacomelli and A. Spinelli, *Mater Chem Phys* 83 (2004) 129
22. E. Abelev, D. Starosvetsky and Y. Ein-Eli, *Electrochim Acta* 52 (2007) 1975
23. M. Mokaddem, P. Volovitch and K. Ogle, *Electrochim Acta* 55 (2010) 7867
24. K. M. Ismail, A. M. Fathi and W. A. Badawy, *J Appl Electrochem* 34 (2004) 823
25. Y. Feng, K. S. Slow, W. K. Teo, K. L. Tan and A. K. Hsieh, *Corrosion* 53 (1997) 389
26. J. J. Fu, S. Li, Y. Wang, X. Liu and L. Lu, *J Mater Sci* 46(10) (2011) 3550
27. O. Olivares, N. V. Likhanova, B. Gómez, J. Navarrete, M. E. Llanos-Serrano, E. Arce and J. M. Hallen, *Appl Surf Sci* 252 (2006) 2894
28. I. Mabilile, A. Bertrand, E. M. M. Sutter and C. Fiaud, *Corros Sci* 45 (2003) 855
29. B. Assouli, Z. A. Ait Chikh, H. Idrissi and A. Srhiri, *Polymer* 42(6) (2001) 2449
30. M. Elbakri, R. Tourir, M. Ebntouhami, A. Srhiri and M. Benmessaoud, *Corros Sci* 50(6) (2008) 1538
31. D. Q. Zhang, Q. R. Cai, X. M. He, L. X. Gao and G. D. Zhou, *Mater Chem Phys* 112 (2) (2008) 353
32. T. Shahrabi, H. Tavakholi and M. G. Hosseini, *Anti-Corros Method M* 54 (5) (2007) 308
33. R. Subramanian and V. Lakshminarayanan, *Corros Sci* 44 (3) (2002) 535
34. P. Yu, D. M. Liao, Y. B. Luo and Z. G. Chen, *Corrosion* 59 (2003) 314

6. Uticaj 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazola na elektrohemijsko ponašanje Cu₃Zn mesinga u neutralnom i slabo alkalnom rastvoru natrijum-sulfata

6.1 Uvod

Bakar i legure bakra imaju veliku primenu u pomorstvu, kod izmenjivača toplote kao i kod sistema za transport vode zbog svoje dobre elektro- i termo-provodljivosti, otpornosti na koroziju i niske cene. Velika prednost bakra i mesinga jeste velika otpornost na piting koroziju u agresivnim sredinama što ih čini izuzetno pogodnim materijalom za proizvodnju cevi za rashladne sisteme i morske propelere. Otpornost na koroziju kod bakra i legura bakra je rezultat formiranja oksida i hidroksida na površini. Prema literaturnim podacima najpre dolazi do formiranja Cu₂O sloja na površini legure kroz čije pore mogu prolaziti Cu²⁺ rastvorne čestice. Rastvorne Cu²⁺ čestice i joni nastali elektrooksidacijom Cu⁺ jona formiraju još jedan zaštitni film [1]. Na taj način dobijamo dva zaštitna sloja: unutrašnji Cu₂O i spoljašnji koji se sastoji iz CuO i/ili Cu(OH)₂ [2]. Međutim, mehanizam formiranja ovih filmova još uvek nije u potpunosti razjašnjen, ali verovatno se formiraju prema mehanizmu rastvaranje/precipitacija [3]. Korozija bakra i mesinga je posebno ispitivana u rastvorima koji su sadržavali hloridne jone [4-6], sulfatne jone [7-10], fosfatne jone [11]. Jedan od najefikasnijih načina usporavanja korozije je upotreba organskih jedinjenja kao inhibitora korozije. Efikasnost inhibitora zavisi od više faktora kao što su: broj adsorpcionih centara, elektronska struktura inhibitora, način interakcije sa površinom legure, veličina molekula, hemijske osobine inhibitora. Sam mehanizam delovanja inhibitora je još uvek nepoznanica, ali je opšte mišljenje da u većini slučajeva dolazi do interakcije između površine metala i molekula inhibitora [12-14]. Adsorpcija molekula inhibitora odvija se na površini metala preko negativnih centara i polarnih grupa i/ili π-elektrona. Formiranje veze ide najčešće preko N, S i O atoma koji su u stanju da formiraju koordinativnu vezu sa bakrom pri tom poboljšavajući adsorpciju inhibitora na površini metala [15]. Upravo zbog toga ispituje se sve veći broj jedinjenja koja sadrže heteroatome i funkcionalne grupe koje omogućavaju hemijsku adsorpciju na površinu metala. Tiadiazoli

kao inhibitori korozije bakra su ispitivani pre svega u hloridnim rastvorima [16,17] kao i u rastvorima morske vode [15]. Zahvaljujući svojoj strukturi tiadiazoli se jako adsorbuju na površinu bakra, formiraju stabilan kompleks sa jonima bakra i sprečavaju formiranje produkata korozije.



Slika 1. Struktura 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazola

U ovom radu ispitivano je dejstvo različitih koncentracija 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazola (AETD) na elektrohemijsku oksidaciju mesinga u rastvoru Na_2SO_4 . Pored ispitivanja dejstva 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazola na usporavanje korozije cilj rada je bio i da se iznađe mehanizam inhibitorskog delovanja u neutralnoj i slabo alkalnoj sulfatnoj sredini.

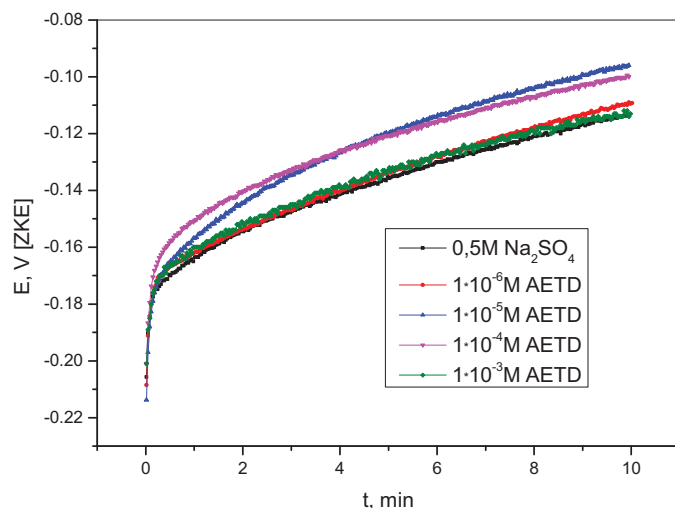
6.2 Eksperimentalni rad

Za pripremanje rastvora korišćeni su natrijum-sulfat (Na_2SO_4 , Zorka Pharmacy Šabac), 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazol (Sigma Aldrich) i natrijum-hidroksid (NaOH , Zorka Pharmacy Šabac). U toku eksperimentalnog rada 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazol je korišćen u širokom opsegu koncentracija ($1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$, $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$). Rastvor natrijum-hidroksida koncentracije $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ je korišćen za regulaciju pH rastvora natrijum-sulfata sa i bez dodatka 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazola. pH metar CyberScan pH 510 Euteh je korišćen za merenje pH vrednosti svih rastvora korišćenih tokom eksperimentalnog rada. Uzorak koji se koristio tokom ispitivanja je $\alpha + \beta$ mesing sastava 63% Cu i 37% Zn. Radna elektroda površine $0,49 \text{ cm}^2$ dobijena je metodom livenja naviše. Elektroda je polirana glinicom ($0,3 \mu\text{m Al}_2\text{O}_3$, Buehler USA), prana destilovanom vodom i sušena pre svakog merenja. Za elektrohemijska merenja korišćen je potencijostat (Polarographic Analyzer PA2, Laboratorni Priborje Prague, Czechoslovakia) direktno povezan za kompjuter preko AD kartice. Merenja su vršena u troelektrodnom sistemu koji

se sastojao od radne mesingane elektrode, referentne zasićene kalomelove elektrode (ZKE) i pomoćne platinske elektrode. Merenje potencijala otvorenog kola, potenciodinamička merenja i hronoamperometrija su metode koje su korišćene za elektrohemijsko ispitivanje mesinga u rastvoru Na_2SO_4 sa dodatkom 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazola kao inhibitora korozije. Sva merenja su ponavljana najmanje tri puta i prikazane krive su dobijene kao srednje vrednosti izvršenih merenja.

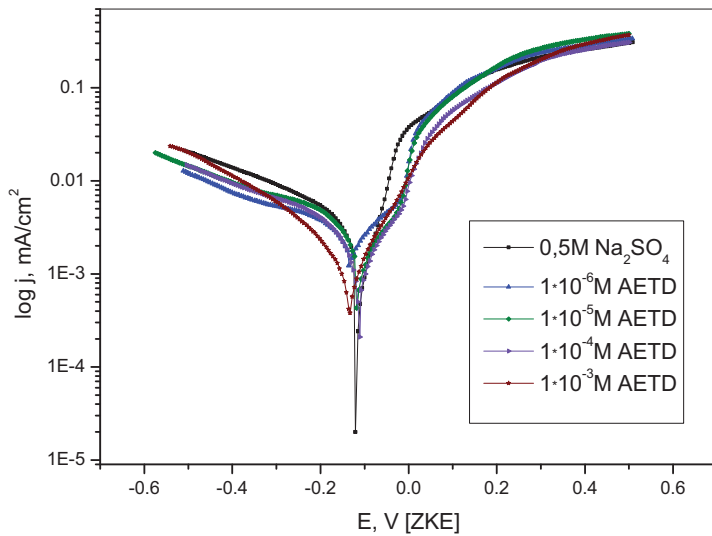
6.3 Rezultati i diskusija

6.3.1 Potenciodinamička polarizaciona merenja u neutralnom $0,5\text{mol/dm}^3$ Na_2SO_4



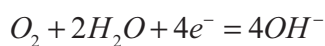
Slika 2. Potencijal otvorenog kola Cu37Zn mesinga u neutralnom $0,5\text{ mol/dm}^3$ Na_2SO_4 rastvoru bez i sa dodatkom različitih koncentracija AETD

Zavisnost promene potencijala otvorenog kola od vremena za različite koncentracije inhibitora prikazana je na slici 2 i vidi se da se potencijal otvorenog kola ne menja značajno sa vremenom i sa promenom koncentracije AETD što ukazuje na to da se AETD adsorbuje na površini metala blokirajući aktivna mesta ali bez uticaja na mehanizam korozionih procesa [18]. Polarizacione krive prikazane na slici 3 dobijene su potenciodinamičkom polarizacijom mesinga u rastvoru natrijum-sulfata sa i bez dodatka inhibitora.



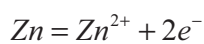
Slika 3. Polarizacione krive mesinga u neutralnom $0,5\text{mol/dm}^3$ Na_2SO_4 rastvoru sa dodatkom različitih koncentracija AETD. Brzina polarizacije 1mV/s

Sa katodnih polarizacionih krivih se može videti da sa dodatkom AETD dolazi do pada katodne gustine struje. U okolini korozionog potencijala katodna gustina struje opada sa porastom koncentracije AETD i dostiže svoj minimum u rastvoru u kome je koncentracija AETD $1 \cdot 10^{-3} \text{mol/dm}^3$. Kao katodna reakcija dominantna je reakcija redukcije kiseonika i ona može biti prikazana jednačinom [19]:

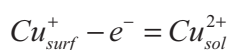
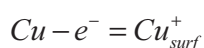


Pored te reakcije moguće je da na jačinu katodne struje takođe utiče i reakcija redukcije oksida bakra. U radu koji su objavili Bertrand i saradnici [20] prikazano je da u rastvoru natrijum-sulfata već tokom postizanja potencijala otvorenog kola na površini elektrode dolazi do formiranja oksida bakra koji se redukuju tokom katodne polarizacije.

Tokom anodne polarizacije mesinga dolazi najpre do oksidacije cinka kao elektronegativnijeg metala prema jednačini [21]:



A zatim i do oksidacije bakra:



Na osnovu ovih reakcija i E-pH dijagrama [22] može se očekivati formiranje oksida kao produkata korozije. Sa anodnih polarizacionih krivih se uočava postojanje dva razvučena strujna pika upravo na potencijalima građenja Cu₂O i CuO. Intenzitet prvog pika koji ukazuje na građenje Cu₂O najizraženiji je u rastvoru Na₂SO₄ bez dodatka inhibitora. Sa dodatkom inhibitora intenzitet pika se smanjuje ostajući uočljiv i u rastvoru natrijum-sulfata sa dodatkom 1·10⁻³ mol/dm³ AETD ukazujući da se i u prisustvu inhibitora na površini mesinga formiraju oksidi bakra. Na površini elektrode dolazi i do adsorpcije sulfatnih jona koja monotono raste sa porastom potencijala pri čemu je to brz i reverzibilan proces [23]. Sve ovo pokazuje da je oksidacija mesinga u sulfatnom rastvoru složen proces pri čemu se formiraju proizvodi koji se mogu ugraditi u film oksida koji postoji na površini elektrode [24,25] ili se u reakciji sa bakrom mogu nagraditi rastvorna i nerastvorna sulfatna jedinjenja [2,26].

Elektrohemijski parametri oksidacije mesinga kao što su: korozioni potencijal (E_{kor}), koroziona gustina struje (j_{kor}) i katodni i anodni Tafelovi nagibi (β_c i β_a) prikazani su u tabeli 1. Ovi parametri dobijeni su na osnovu katodnih i anodnih polarizacionih krivih prikazanih na slici 3. Pored kinetičkih parametara prikazan je i stepen efikasnosti inhibitora za različite koncentracije u neutralnom rastvoru natrijum-sulfata. Stepem efikasnosti inhibitora računa se prema jednačini:

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

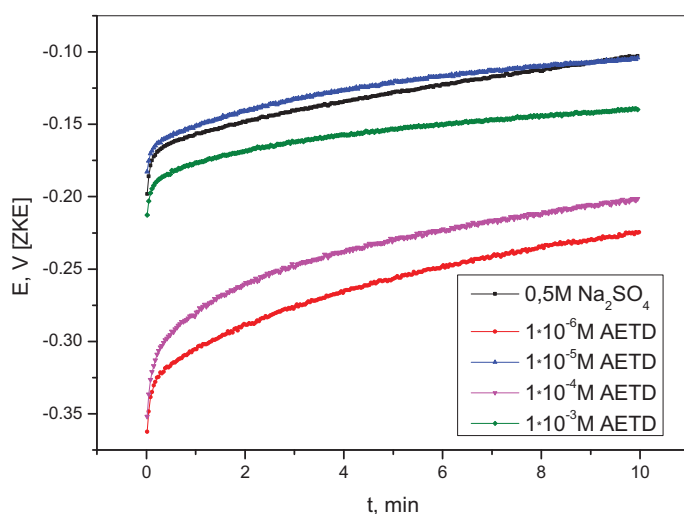
Na osnovu vrednosti za korozioni potencijal datih u tabeli 1 vidi se da sa dodatkom inhibitora E_{kor} ide ka negativnijim vrednostima. Međutim, to pomeranje nije veliko i iznosi 25mV u odnosu na rastvor Na₂SO₄ bez dodatka inhibitora ukazujući na to da je AETD inhibitor mešovitog tipa. Promena vrednosti katodnih i anodnih Tafelovih nagiba sa dodatkom inhibitora ukazuje da AETD ima uticaja na katodne i anodne korozione procese na mesingu [17]. Uticaj AETD na usporavanje korozionih procesa se ogleda kroz pad gustine struje i porast stepena efikasnosti inhibitora. Pad gustine struje izraženiji je sa porastom koncentracije inhibitora ukazujući na jače inhibitorsko delovanje AETD sa porastom koncentracije.

Tabela 1. Korozioni parametri i efikasnost inhibicije korozije Cu37Zn mesinga u neutralnom 0,5mol/dm³ Na₂SO₄ rastvoru sa dodatkom AETD

C _{inh} [mol/dm ³]	E _{kor} [V(ZKE)]	β _c	β _a	j _{kor} [μA/cm ²]	EI [%]
/	-0,109	-0.702	0.132	5,9	/
1·10 ⁻⁶	-0,134	-0,256	0,252	2,0	66,1
1·10 ⁻⁵	-0,117	-0,102	0,177	1,3	78,0
1·10 ⁻⁴	-0,110	-0,160	0,151	1,1	81,3
1·10 ⁻³	-0,133	-0,102	0,083	0,61	89,7

6.3.2 Potenciodinamička polarizaciona merenja u slabo alkalnom 0,5mol/dm³ Na₂SO₄

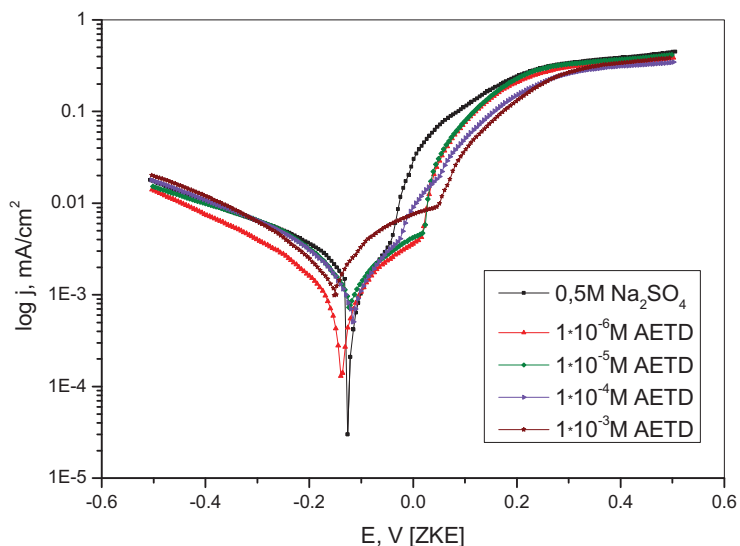
Potencijal otvorenog kola snimljen nakon uranjanja mesingane elektrode u slabo alkalni rastvor natrijum-sulfata prikazan je na slici 4.



Slika 4. Potencijal otvorenog kola Cu37Zn mesinga u alkalnom 0,5 mol/dm³ Na₂SO₄ rastvoru bez i sa dodatkom različitih koncentracija AETD

Zapaženo je da potencijal otvorenog kola ide ka pozitivnijim vrednostima tokom merenja, dok se ne ustali na nekoj vrednosti u roku od 10min. To ukazuje na to da u trenutku uranjanja elektrode nema dovoljno oksida ili zaštitnog filma, zavisno od rastvora kome se elektroda izlaže, da spreči dalje odvijanje procesa na površini. Zbog toga se na površini elektrode formira ili raste film dok ne dođe do pasivacije površine. Smatra se da u tom

slučaju katodni procesi dominiraju nad anodnim [27]. Takođe, sa slike se vidi da potencijal otvorenog kola generalno postaje negativniji u prisustvu AETD.



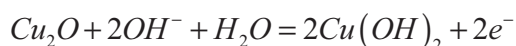
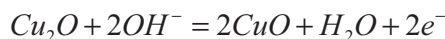
Slika 5. Polarizacione krive mesinga u slabo alkalnom $0,5\text{mol/dm}^3$ Na_2SO_4 rastvoru sa dodatkom različitih koncentracija AETD. Brzina polarizacije 1mV/s

Potenciodinamička merenja vršena su u slabo alkalnom rastvoru natrijum-sulfata sa dodatkom različitih koncentracija AETD i dobijene krive su prikazane na slici 5.

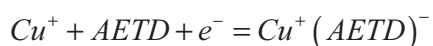
U slabo alkalnom kao i u neutralnom rastvoru Na_2SO_4 sa anodnih polarizacionih krivih može se uočiti postojanje dva pika koja ukazuju na formiranje oksida bakra. Prvi pik je izraženiji i ukazuje na formiranje Cu_2O dok drugi pik koji je razvučeniji i slabije izražen ukazuje na formiranje CuO . Slično ponašanje bakra u alkalnoj sredini zabeležio je i Ganzha sa saradnicima [28]. Formiranje oksida bakra se nastavlja i u rastvorima natrijum-sulfata sa dodatkom inhibitora u čitavom opsegu koncentracija ($1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3). Formiranje Cu_2O može biti prikazano sledećom jednačinom [28]:



Sa porastom potencijala dolazi do oksidacije formiranog Cu_2O do CuO i/ili $\text{Cu}(\text{OH})_2$ prema sledećim jednačinama:



Nagrađena jedinjenja bakra su termodinamički stabilnija u odnosu na Cu_2O [1,29]. Međutim, pored oksida bakra koji mogu pasivirati površinu elektrode [3] u prisustvu AETD dolazi i do formiranja tankog zaštitnog filma prema sledećoj reakciji:



Formirani zaštitni kompleks $\text{Cu}^+(\text{AETD})^-$ predstavlja površinsku barijeru male propustljivosti koji zajedno sa korozionim proizvodima (Cu_2O i ZnO) sprečava dalje rastvaranje mesinga i povećavanje sadržaja bakra i cinka u elektrolitu [15].

Na osnovu polarizacionih merenja i pada anodne gustine struje u prisustvu inhibitora može se reći da AETD inhibira anodne korozione procese i da stepen inhibicije zavisi od koncentracije inhibitora. Sa polarizacione krive dobijene u rastvoru Na_2SO_4 sa dodatkom AETD koncentracije $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ uočava se pomeranje potencijala u negativnom smeru što je posledica rastvaranja oksida sa površine mesinga i brzog građenja zaštitnog $\text{Cu}^+(\text{AETD})^-$ kompleksa [30]. Sa katodnih i anodnih polarizacionih krivih može se videti da AETD redukuje katodnu i anodnu struju ukazujući da se ispitivano jedinjenje ponaša kao inhibitor mešovitog tipa, što je u saglasnosti sa rezultatima do kojih su došli Raj i Rajendran [30] i Sherif sa saradnicima [17]. Sherif je došao do saznanja da sa porastom koncentracije AETD sloj filma postaje deblji pružajući bolju zaštitu površini metala od dalje elektrooksidacije [31]. Ti procesi mogu biti povezani sa adsorpcijom inhibitora na anodnim mestima na površini elektrode preko π -elektrona aromatičnog prstena i usamljenog elektronskog para azota i sumpora [18], dok se formiranje kompleksa odvija preko amino grupe u strukturi AETD i Cu^+ jona i/ili Zn^{2+} jona [15,31].

Korozioni parametri oksidacije mesinga dobijeni na osnovu potenciodinamičkih merenja su: korozioni potencijal (E_{kor}), koroziona gustina struje (j_{kor}) i katodni i anodni Tafelovi nagibi (β_c i β_a). Korozioni potencijal u alkalnoj sredini pokazuje sličan trend kao i u neutralnom rastvoru Na_2SO_4 . Korozioni potencijal u prisustvu inhibitora se pomera ka negativnijim vrednostima pri čemu je pomeranje najizraženije u rastvoru sa najvećim sadržajem AETD. Ovakvo pomeranje zajedno sa padom korozione gustine struje ukazuje na adsorpciju inhibitora na katodnim mestima na površini mesinga što je i ranije potvrđeno tokom ispitivanja derivata tiadiazola kao inhibitora korozije mesinga [15].

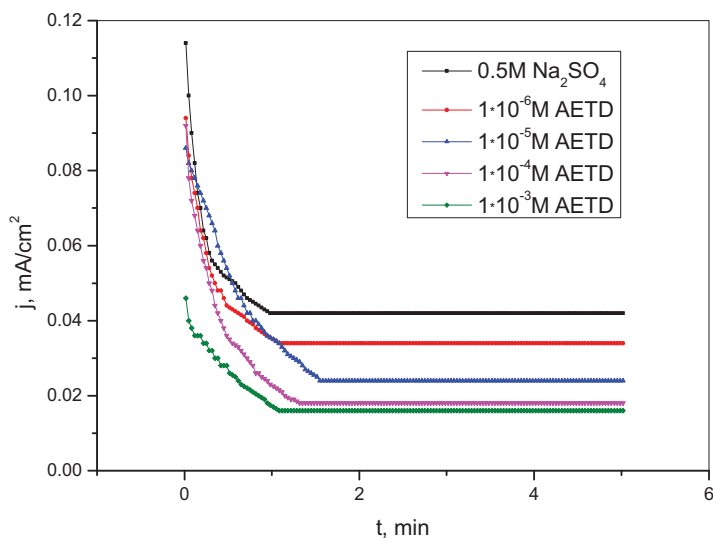
Tabela 2. Korozioni parametri i efikasnost inhibicije korozije Cu37Zn mesinga u slabo alkalnom 0,5mol/dm³ Na₂SO₄ rastvoru sa dodatkom AETD

C _{inh} [mol/dm ³]	E _{kor} [V(ZKE)]	β _c	β _a	j _{kor} [μA/cm ²]	EI [%]
/	-0,112	-0,816	0,150	6,0	
1·10 ⁻⁶	-0,137	-0,324	0,279	1,3	78,3
1·10 ⁻⁵	-0,121	-0,194	0,188	1,2	80,0
1·10 ⁻⁴	-0,115	-0,184	0,141	1,1	81,7
1·10 ⁻³	-0,150	-0,269	0,141	1,0	83,3

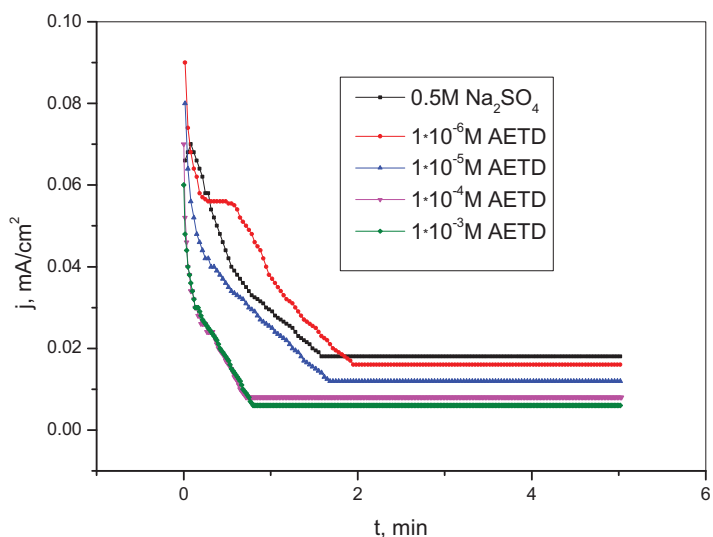
Vrednosti korozionog potencijala se veoma malo menjaju sa dodatkom različitih koncentracija inhibitora u odnosu na čist rastvor natrijum-sulfata ukazujući da je AETD inhibitor mešovitog tipa [18]. Porast katodnih i anodnih Tafelovih nagiba pokazuje da inhibitor utiče na kinetiku rastvaranja mesinga [30]. Promena vrednosti β_c i β_a zajedno sa smanjenjem korozione gustine pokazuje da AETD uspešno inhibira korozione procese. Na osnovu potenciodinamičkih merenja, kao i na osnovu kinetičkih podataka prikazanih u tabelama može se reći da AETD odlikuje slično delovanje na korozione procese u neutralnoj i slabo alkalnoj sulfatnoj sredini, pri čemu je nešto izraženiji inhibitorski efekat pri koncentracijama (1·10⁻⁶-1·10⁻⁴ mol/dm³) u slabo alkalnoj sredini.

6.3.3 Hronoamperometrija

Uticaj AETD na ponašanje mesinga u neutralnom i slabo alkalnom sulfatnom rastvoru ispitan je i primenom hronoamperometrije. Na slikama 6 i 7 prikazane su krive dobijene na potencijalu 0mV (ZKE) u neutralnom i alkalnom rastvoru Na₂SO₄ sa dodatkom različitih koncentracija inhibitora. Sa slike 6 se vidi da u neutralnom rastvoru Na₂SO₄ sa i bez dodatka inhibitora gustina struje opada monotono sa vremenom do određene vrednosti kada se i ustali. Pad gustine struje u rastvoru Na₂SO₄ bez dodatka inhibitora uslovljen je formiranjem produkata korozije i njihovom adsorpcijom na površinu elektrode [16].



Slika 6. Hronoamperometrijske krive snimljene na 0V (ZKE) u neutralnom 0,5mol/dm³ Na₂SO₄ rastvoru sa dodatkom AETD različitih koncentracija



Slika 7. Hronoamperometrijske krive snimljene na 0V (ZKE) u slabo alkalnom 0,5mol/dm³ Na₂SO₄ rastvoru sa dodatkom AETD različitih koncentracija

U rastvoru Na₂SO₄ sa dodatkom inhibitora pad gustine struje posledica je formiranja tankog i stabilnog filma na površini mesinga [32,33]. Takođe, na osnovu hronoamperometrijskih krivih prikazanih na slici 6 može se reći da inhibitorско dejstvo raste sa porastom količine AETD u rastvoru. Sa slike 7 se uočava da u slabo alkalnom rastvoru Na₂SO₄ bez dodatka inhibitora i sa dodatkom AETD koncentracije 1·10⁻⁶ mol/dm³ postoji strujni pik koji

odgovara formiranju produkata korozije. U slučajevima kada je koncentracija inhibitora bila u intervalu od $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ do $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ struja je monotono opadala ukazujući da i u slabo alkalnoj sulfatnoj sredini dolazi do formiranja zaštitnog filma na površini mesinga. Rezultati dobijeni tokom hronoamperometrijskih ispitivanja u saglasnosti su sa rezultatima dobijenim potenciodinamičkim metodama.

6.3.4 Adsorpcione izoterme

Elektrohemijska ispitivanja ukazala su na to da mehanizam inhibitorskog dejstva AETD na koroziju mesinga u neutralnoj i slabo alkalnoj sulfatnoj sredini, uključuje adsorpciju na metalnoj površini. Adsorpcione izoterme ukazuju na prirodu interakcije između metalne površine i molekula inhibitora kao i na sam mehanizam adsorpcije. Delovanje inhibitora može biti uslovljeno fizičkom adsorpcijom ili hemisorpcijom samog inhibitora na površini ispitivanog metala [34]. Do adsorpcije inhibitora može doći usled: interakcije nesparenih elektrona u molekulu inhibitora sa metalnom površinom, interakcije između π -elektrona u strukturi inhibitora sa metalom, elektrostatičkog privlačenja između molekula inhibitora i metala ili kombinacije sva tri pomenuta mehanizma [30]. Ranija istraživanja nedvosmisleno pokazuju da se AETD adsorbuje na površini metala [15,18,35]. Stepen pokrivenosti površine (θ) se računa prema jednačini:

$$\theta = \frac{(j_{kor} - j_{kor(inh)})}{j_{kor}}$$

Zavisnost C/θ od koncentracije inhibitora u neutralnoj i slabo alkalnoj sredini prikazana je na slikama 8 i 9 i dobijene linearne zavisnosti ukazuju na to da se adsorpcija AETD na površini mesinga odvija prema Lengmirovoj adsorpcionoj izotermi, čija je jednačina:

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

Gde je K-konstanta adsorpcionog procesa, ΔG -adsorpciona energija, C-koncentracija AETD. Jednačina adsorpcije može biti napisana i u sledećem obliku:

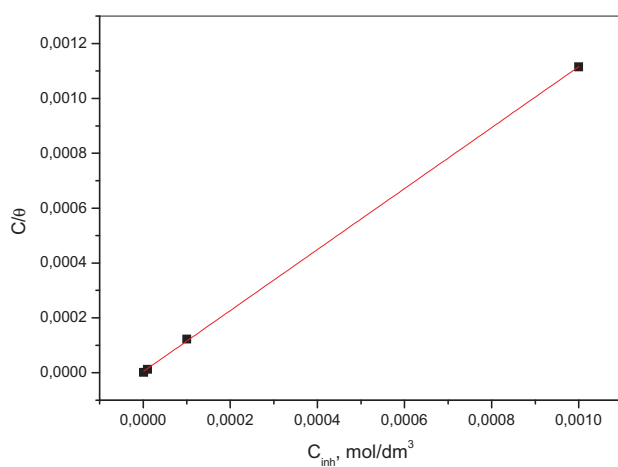
$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C$$

Konstanta adsorpcionog procesa se može računati iz sledeće jednačine:

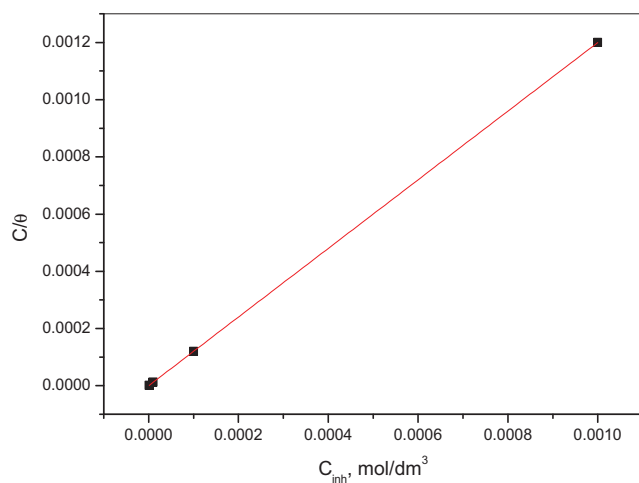
$$K = \frac{1}{55,55} \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)$$

Dok se adsorpciona energija računa prema jednačini:

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



Slika 8. Lengmirova adsorpciona izoterma AETD na površini mesinga u neutralnom 0,5 mol/dm³ Na₂SO₄ rastvoru



Slika 9. Lengmirova adsorpciona izoterma AETD na površini mesinga u slabo alkalnom 0,5 mol/dm³ Na₂SO₄ rastvoru

Tabela 3. Adsorpcijske energije AETD na mesingu u $0,5\text{mol/dm}^3$ Na_2SO_4

	pH 7	pH 9,2
R^2	0,9998	1
ΔG [kJ/mol]	-39,8	-49,3

Negativne vrednosti Gibsove slobodne energije, prikazane u tabeli 3, ukazuju na spontanu adsorpciju inhibitora na površini mesinga. Adsorpcija inhibitora praćena je jakom interakcijom sa površinom legure kao i formiranjem adsorbovanog sloja velike stabilnosti [30,36]. Takođe, na osnovu vrednosti za Gibsovu slobodnu energiju možemo reći da dolazi do hemisorpcije AETD na površini mesinga u neutralnoj i slabo alkalnoj sredini.

6.4 Zaključak

Na osnovu potenciodinamičkih merenja može se reći da 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazol karakteriše slično inhibitorско delovanje na elektrooksidaciju mesinga u neutralnoj i slabo alkalnoj sulfatnoj sredini kao i to da je AETD inhibitor mešovitog tipa. Inhibitorsko dejstvo je posledica formiranja zaštitnog kompleksa $\text{Cu}^+(\text{AETD})^-$. Nastajanje zaštitnog filma na površini mesinga potvrđeno je i hronoamperometrijom. Mehanizam inhibitorскоg dejstva uključuje adsorpciju AETD na površinu mesinga koju najbolje opisuje Lengmirova adsorpciona izoterma. Negativne vrednosti adsorpcijske energije pokazuju da dolazi do spontane hemisorpcije inhibitora na površini elektrode u neutralnom i slabo alkalnom sulfatnom rastvoru.

6.5 Literatura

1. R. Bogdanowicz, J. Ryl, K. Darowicki and B. B. Kosmowski, J Solid State Electr 13 (2009) 1639
2. A. G. Christy, A. Lowe, V. Otieno-Alego, M. Stoll and R. D. Webster, J Appl Electrochem, 34 (2) (2004) 225

3. H. H. Strehblow, V. Maurice and P. Marcus, *Electrochim Acta* 46 (2001) 3755
4. M.M. Antonijevic, G.D. Bogdanovic, M.B. Radovanovic, M.B. Petrovic and A.T. Stamenkovic, *Int J Electrochem Sci* 4 (5) (2009) 654
5. M. M. Antonijevic, S. C. Alagic, M. B. Petrovic, M. B. Radovanovic and A. T. Stamenkovic, *Int J Electrochem Sci* 4 (4) (2009) 516
6. T. Kosec Mikic, I. Milosev and B. Pihlar, *J Appl Electrochem* 35 (2005) 975
7. M. B. Petrovic, A. T. Simonovic, M. B. Radovanovic, S. M. Milic and M. M. Antonijevic, *Chem Pap* 66 (2012) 664
8. W. A. Badawy, S. S. El-Egamy and A. S. El-Azab, *Corros Sci* 37 (1995) 1969
9. K. M. Ismail, R. M. Elsherif and W. A. Badawy, *Electrochim Acta* 49 (2004) 5151
10. Z. Avramovic and M. Antonijevic, *Corros Sci* 46 (11) (2004) 2793
11. G. Klinççeker and M. Erbil, *Mater Chem Phys* 119 (2010) 30
12. M. M. Antonijevic and M. B. Petrovic, *Int J Electrochem Sci* 3 (2008) 1
13. A. Kokalj and S. Peljhan, *Langmuir* 26 (18) (2010) 14582
14. M. K. Pavithra, T. V. Venkatesha, K. Vathsala and K. O. Nayana, *Corros Sci* 52 (2010) 3811
15. J. R. Xavier, S. Nanjundan and N. Rajendran, *Ind Eng Chem Res* 51 (2012) 30
16. E. S. M. Sherif, *Appl Surf Sci* 252 (2006) 8615
17. E. M. Sherif and S. M. Park, *Corros Sci* 48 (2006) 4065
18. M. A. Quraishi and S. Khan, *Indian J Chem Techn* 12 (2005) 576
19. L. Valek and S. Martinez, *Mater Lett* 61 (2007) 148
20. G. Bertrand, E. Rocca, C. Savall, C. Rapin, J. C. Labrune and P. Steinmetz, *J Electroanal Chem*, 489 (1-2) (2000) 38
21. M. Mokaddem, P. Volovitch and K. Ogle, *Electrochim Acta* 55 (2010) 7867
22. D. Tromans and J. C. Silva, *The Journal of Science and Engineering Corrosion* 53 (1) (1997) 16
23. S. Smoliński and J. Sobkowski, *J Electroanal Chem* 463 (1999) 1
24. J. O. Zerbino and L. M. Gassa, *J Solid State Electr* 7 (2003) 177
25. M. A. Amin, S. S. A. El Rehim, S. O. Moussa and A. S. Ellithy, *Electrochim Acta* 53 (2008) 5644

26. G. Mankowski, J. P. Duthil and A. Giusti, *Corros Sci*, 39 (1) (1997) 27
27. S. M. Abd El Haleem, E. E. Abd El Aal and A. M. Atia, *Corrosion*, 61 (9) (2005), 838
28. S. V. Ganzha, S. N. Maksimova, S. N. Grushevskaya and A. V. Vvedenskii, *Prot Met Phys Chem+* 47 (2) (2011) 191
29. Y. Feng, K. S. slow, W. K. Teo, K. L. Tan and A. K. Hsieh, *Corrosion* 53 (1997) 389
30. X. J. Raj and N. Rajendran, *Int J Electrochem Sci* 6 (2011) 348
31. E. M. Sherif, *J Mater Eng Perform* 19 (6) (2010) 873
32. B. Assouli, Z. A. Ait Chikh, H. Idrissi and A. Srhiri, *Polymer* 42(6) (2001) 2449
33. M. Elbakri, R. Tourir, M. Ebntouhami, A. Srhiri and M. Benmessaoud, *Corros Sci* 50(6) (2008) 1538
34. D. Q. Zhang, Q. R. Cai, X. M. He, L. X. Gao and G. D. Zhou, *Mater Chem Phys* 112 (2) (2008) 353-358
35. M. A. Quraishi and S. Khan, *J Appl Electrochem* 36 (2006) 539
36. M. Palomar-Pardové, M. Romero-Romo, H. Herrera-Hernández, M. A. Abreu-Quijano, N. V. Likhanova, J. Uruchurtu and J. M. Juárez-García, *Corros Sci* 54 (2012) 231

7. Zaključak

Ispitivanje uticaja cisteina, purina, 2-aminotiazola i 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazola u širokom intervalu koncentracija na elektrohemijsko ponašanje mesinga u neutralnom i slabo alkalnom rastvoru natrijum-sulfata pokazalo je da ispitivana jedinjenja utiču na koroziono ponašanje mesinga pri čemu je uočeno inhibitorsko dejstvo bivalo izraženije u alkalnoj sredini. Elektrohemijske metode koje su korišćene tokom ispitivanja: određivanje potencijala otvorenog kola, potenciodinamička i potenciostatska polarizacija. Tokom rada primećeno je da potencijal otvorenog kola zavisi od vrste inhibitora kao i od koncentracije ispitivanog inhibitora. Tako je u prisustvu purina u slabo alkalnoj sredini došlo do pomeranja potencijala otvorenog kola ka negativnijim vrednostima dok je u neutralnom sulfatnom rastvoru ta promena bila neznatna. U rastvoru natrijum-sulfata sa dodatkom 2-aminotiazola potencijal otvorenog kola je beležio pozitivnije vrednosti u odnosu na rastvor bez dodatka 2-aminotiazola. U prisustvu 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazola potencijal otvorenog kola nije imao neke značajnije promene u neutralnoj sredini dok je u slabo alkalnoj zabeleženo pomeranje vrednosti potencijala otvorenog kola ka pozitivnijim vrednostima u prisustvu 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazola. Potenciodinamička merenja su pokazala da ispitivana jedinjenja utiču kako na anodne korozione procese tako i na katodne procese pri čemu su merenja nedvosmisleno ukazivala i na koju vrstu korozionih procesa je ispitivani inhibitor imao snažniji uticaj. Inhibitorsko dejstvo ispitivanih jedinjenja ogledalo se u adsorpciji molekula inhibitora na površini mesinga i građenju zaštitnog filma. Inhibitorska aktivnost može biti pripisana i zaštitnim kompleksima koji se formiraju u reakciji između jona bakra i molekula inhibitora. Formiranje kompleksa je i potvrđeno tokom ispitivanja svih potencijalnih inhibitora. Inhibitorsko dejstvo ispitivanih jedinjenja raslo je sa porastom koncentracije inhibitora kako u neutralnom tako i u alkalnom rastvoru natrijum-sulfata, beležeći jače inhibitorsko dejstvo u slabo alkalnoj sredini.

Rezultati dobijeni hronoamperometrijskim merenjima prate isti trend kao i rezultati prikupljeni primenom potenciodinamičke polarizacije. Naime, gustina struje smanjuje se sa porastom koncentracije inhibitora u neutralnoj i slabo alkalnoj sredini.

Adsorpcija ispitivanih inhibitora na površini mesinga može se opisati Lengmirovom adsorpcionom izotermom. Na osnovu adsorpcione izoterme određivane su i vrednosti Gibsove slobodne energije adsorpcije za svaki inhibitor pojedinačno. Dobijene vrednosti ukazuju da dolazi do hemisorpcije ispitivanih inhibitora u neutralnom i slabo alkalnom rastvoru natrijum-sulfata.

Na osnovu svih prikazanih rezultata može se doći do zaključka da se bilo koje ispitivano jedinjenje može upotrebiti kao inhibitor korozije mesinga u neutralnom i slabo alkalnom sulfatnom rastvoru. Međutim, sa aspekta zaštite životne sredine cistein i purin kao zeleni inhibitori imaju određenu prednost.

8. Biografija

Ime i prezime: Milan Radovanović

Datum rođenja: 02.01.1982. godine

Mesto rođenja: Knjaževac, Srbija

Obrazovanje:

- 1989-1997. Osnovna škola "Timočki partizani" u Knjaževcu
- 1997-2001. Gimnazija u Knjaževcu
- 2001-2006. Tehnički fakultet u Boru, Univerzitet u Beogradu
Odsek za tehnologiju, smer – neorganska hemijska tehnologija
- 03.10.2006. Odbranjen diplomski rad na Tehničkom fakultetu u Boru sa temom
"Uticaj pH i hlorida na elektrohemijsko ponašanje mesinga u prisustvu benzotriazola"
2006. Upisane doktorske akademske studije na odseku za tehnologiju
Tehničkog fakulteta u Boru, Univerziteta u Beogradu.

Radno iskustvo:

2007. Tehnički fakultet u Boru, asistent na odseku za Tehnološko inženjerstvo, za užu naučnu oblast hemija, hemijska tehnologija i hemijsko inženjerstvo
- 2006-2010. Angažovanje na projektu iz oblasti osnovnih nauka „Neki aspekti rastvaranja metala i sulfidnih minerala“ (broj projekta 142012)
2011. Angažovanje na projektu iz oblasti osnovnih nauka „Neki aspekti rastvaranja metala i prirodnih minerala“ (broj projekta 172031)
2010. Angažovanje na TEMPUS MCHEM projektu
Putovanja u okviru TEMPUS MCHEM projekta:
- 26.06 - 01.07.2011 RWTH Ahen, Germany
- Član organizacionog odbora 42nd International October Conference on Mining and Metallurgy 10-13. October 2010, Kladovo, Srbija
- Član organizacionog odbora 43nd International October Conference on Mining and Metallurgy 12-15. October 2011, Kladovo, Srbija

9. Spisak naučnih radova proisteklih iz doktorske disertacije

1. **Milan B. Radovanović**, Marija B. Petrović, Ana T. Simonović, Snežana M. Milić, Milan M. Antonijević, Cysteine as a green corrosion inhibitor for Cu₃Zn brass in neutral and weakly alkaline sulphate solutions, Environmental Science and Pollution Research (ISSN 0944-1344) DOI 10.1007/s11356-012-1088-5 (IF=2,651, M21)
2. M. M. Antonijević, **M. Radovanović**, Uloga legirajućih elemenata i nekih organskih inhibitora na koroziju mesinga, Zaštita materijala (ISSN 0351-9465) 49 (2008) 3-14 M53

Istraživanja sprovedena u okviru ove disertacije deo su projekata Ministarstva prosvete i nauke Republike Srbije: „Neki aspekti rastvaranja metala i sulfidnih minerala“ (broj projekta 142012) i „Neki aspekti rastvaranja metala i prirodnih minerala“ (broj projekta 172031).

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Милан Радовановић

број уписа 4/2006

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Утицај органских инхибитора на корозионо понашање месинга у раствору натријум-сулфата

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

Потпис докторанда

У Београду, 27.11.2012.

Милан Радовановић

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Милан Радовановић

Број уписа 4/2006

Студијски програм Технолошко инжењерство

Наслов рада Утицај органских инхибитора на корозионо понашање месинга у раствору
натријум-сулфата

Ментор Проф. др Милан Антонијевић, редовни професор

Потписани Милан Радовановић

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

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

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

Потпис докторанда

У Београду, 27.11.2012.

Милан Радовановић

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Утицај органских инхибитора на корозионо понашање месинга у раствору натријум-сулфата

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

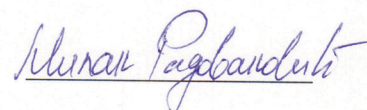
5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

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

Потпис докторанда

У Београду, 27.11.2012.



1. Ауторство - Дозвољавање 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. Дозвољавање 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 прераде. Дозвољавање 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. Дозвољавање 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 прераде. Дозвољавање 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. Дозвољавање 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.