

UNIVERZITET U BEOGRADU

TEHNIČKI FAKULTET U BORU

Marija B. Petrović

**KOROZIONO PONAŠANJE BAKRA U
SULFATNOJ SREDINI U PRISUSTVU
ORGANSKIH INHIBITORA**

doktorska disertacija

Bor, 2012

UNIVERSITY OF BELGRADE

TECHNICAL FACULTY IN BOR

Marija B. Petrović

**CORROSION BEHAVIOUR OF COPPER
IN SULPHATE MEDIA IN THE
PRESENCE OF ORGANIC INHIBITORS**

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 pruženoj pomoći i vođenju kroz postupak formiranja i izrade doktorske disertacije, a zatim i kritičkom čitanju nastalog teksta i proisteklim korisnim savetima, dugujem svom mentoru dr Milanu Antonijeviću i članovima komisije dr Snežani Milić i dr Miomiru Pavloviću. Takođe, celokupan postupak bio bi mnogo teži bez dragocene pomoći kolega sa Tehničkog fakulteta u Boru gde su izvedeni svi eksperimenti u okviru istraživanja.

Isto tako veoma sam zahvalna svojim bližnjima, porodici i prijateljima, na razumevanju i podršci koje su mi pružali tokom celog života pa i u periodu nastajanja ove disertacije.

Koroziono ponašanje bakra u sulfatnoj sredini u prisustvu organskih inhibitora

Rezime:

Koroziono ponašanje bakra u ovom radu ispitivano je u alkalnoj sulfatnoj sredini u prisustvu potencijalnih inhibitora korozije: purina, cisteina, 2-aminotiazola i 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazola. Uticaj purina i cisteina na ponašanje bakra ispitivan je i u neutralnoj sulfatnoj sredini.

Rezultati elektrohemijjskih ispitivanja pokazali su da sva ispitivana jedinjenja dovode do smanjenja gustine struje što ukazuje na njihovo inhibitorsko dejstvo. Efikasnost dejstva se povećava sa porastom koncentracije inhibitora u rastvoru i dostiže vrednosti od 80 do 90 % u prisustvu $1 \cdot 10^{-2}$ mol dm^{-3} inhibitora. Naročito uticaj koncentracije postaje izražen sa povećanjem potencijala kome se elektroda izlaže tokom hronoamperometrijskih merenja.

Potencijal otvorenog kola i korozioni potencijal uglavnom se pomeraju ka negativnijim vrednostima što ukazuje na dominantan uticaj inhibitora na katodnu reakciju, međutim kako pomeranje najčešće nije značajno, može se reći da su inhibitori mešovitog tipa. Izuzetak je cistein gde je u alkalnoj sredini pomeranje vrednosti potencijala značajnije te se može reći da utiče dominantno na odvijanje katodne reakcije.

Inhibitorsko dejstvo organskih jedinjenja je rezultat njihove interakcije sa površinom bakra, što može da obuhvata adsorpciju molekula inhibitora na površini ili građenje kompleksa sa bakrom. Adsorpcija svih organskih inhibitora korišćenih u ovom radu može se opisati Lengmirovom adsorpcionom izotermom. Vrednosti Gibsove slobodne energije adsorpcije koje se kreću u intervalu od -30 do -40 kJ mol^{-1} ukazuju na spontanu adsorpciju koja je po karakteru jaka fizička adsorpcija, sa učešćem i hemijske adsorpcije.

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

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Hemija, hemijska tehnologija i hemijsko inženjerstvo

UDK: 620.193.4:669.3(043.3)

Corrosion behaviour of copper in sulphate media in the presence of organic inhibitors

Abstract:

The corrosion behaviour of copper in alkaline sulphate media in the presence of potential corrosion inhibitors: purine, cysteine, 2-aminothiazole and 2-amino-5-ethyl-1,3,4-thiadiazole was investigated in this study. The effect of purine and cysteine on copper behaviour in neutral sulphate media was studied as well.

The results of electrochemical tests have shown that all investigated compounds reduce current density, which indicates their inhibitory characteristics. The inhibition efficiency increases as inhibitor concentration increases, reaching values between 80 and 90 % at an inhibitor concentration of $1 \cdot 10^{-2}$ mol dm⁻³. The concentration effect becomes especially pronounced as the potential to which the electrode is exposed during chronoamperometric measurements gets higher.

The open circuit potential and the corrosion potential are shifted toward more negative values indicating the dominant effect of the inhibitor on the cathode process; however, the shift is not significant, so the inhibitor acts as a mixed type. The exception is observed when cysteine is introduced into alkaline solutions, which results in a significant potential shift toward more negative values. Consequently, it can be said that cysteine has a dominant effect on the cathode process under the said conditions.

The inhibitory effect of organic compounds occurs as a result of their interaction with copper surface, including the adsorption of the inhibitor molecules on the surface of copper or the formation of a complex with copper. The adsorption of all the inhibitors studied in this research proceeds according to the Langmuir adsorption isotherm. Based on the established adsorption model, it is possible to calculate the Gibbs free energy of adsorption. The values range from -30 to -40 kJ mol⁻¹, pointing to a spontaneous adsorption that can be characterized as a strong physical adsorption with slight chemisorption.

Key words: copper, corrosion, polarization, sulphate media, inhibitors, purine, cysteine, 2-aminothiazole, 2-amino-5-ethyl-1,3,4-thiadiazole

Scientific discipline: Technological engineering

Scientific subdiscipline: Chemistry, chemical technology and chemical engineering

UDK: 620.193.4:669.3(043.3)

Sadržaj:

1. Pregled literature iz oblasti inhibicije korozije bakra	1
1.1. Uvod	1
1.2. Azoli	5
1.2.1. Triazoli	7
1.2.1.1. Benzotriazol	9
1.2.2. Tetrazoli.....	16
1.2.3. Tiadiazoli	18
1.2.4. Pirazol.....	20
1.2.5. Imidazol	21
1.2.6. Tiazoli	26
1.2.7. Uporedna analiza uticaja jedinjenja različitih grupa azola	27
1.3. Purin i adenin.....	34
1.4. Amino kiseline.....	36
1.5. Rezime	41
1.6. Literatura	42
2. Cilj rada.....	60
3. Uticaj purina na ponašanje bakra u neutralnim i alkalnim sulfatnim rastvorima	61
3.1. Uvod	61
3.2. Eksperimentalni podaci	63
3.2.1. Priprema elektrode.....	63
3.2.2. Rastvori.....	63
3.2.3. Procedura	63
3.3. Rezultati i diskusija	64
3.3.1. Potencijal otvorenog kola i potenciodinamička polarizacija.....	64
3.3.2. Hronoamperometrija.....	72
3.3.3. Adsorpciona izoterma.....	76
3.4. Zaključak	78
3.5. Literatura	79
4. Uticaj cisteina na ponašanje bakra u neutralnim i alkalnim sulfatnim rastvorima	84
4.1. Uvod	84
4.2. Eksperimentalni podaci	86

4.2.1. Priprema elektrode.....	86
4.2.2. Reagensi	86
4.2.3. Procedura	86
4.3. Rezultati i diskusija	87
4.3.1. Određivanje potencijala otvorenog kola.....	87
4.3.2. Potenciodinamička polarizacija.....	89
4.3.3. Hronoamperometrija.....	94
4.3.4. Mehanizam adsorpcije.....	96
4.4. Zaključak	98
4.5. Literatura	99
5. Ponašanje bakra u alkalnom rastvoru natrijum-sulfata u prisustvu 2-aminotiazola	105
5.1. Uvod	105
5.2. Eksperimentalni podaci	107
5.2.1. Priprema elektrode.....	107
5.2.2. Reagensi	107
5.2.3. Procedura	107
5.3. Rezultati i diskusija	108
5.3.1. Određivanje potencijala otvorenog kola.....	108
5.3.2. Potenciodinamička polarizacija.....	109
5.3.3. Hronoamperometrija.....	113
5.3.4. Mehanizam adsorpcije.....	114
5.4. Zaključak	116
5.5. Literatura	116
6. Uticaj 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazola na ponašanje bakra u alkalnom sulfatnom rastvoru	121
6.1. Uvod	121
6.2. Eksperimentalni podaci	123
6.2.1. Priprema elektrode.....	123
6.2.2. Reagensi	123
6.2.3. Procedura	123
6.3. Rezultati i diskusija	124
6.3.1. Određivanje potencijala otvorenog kola.....	124
6.3.2. Potenciodinamička polarizacija.....	125
6.3.3. Hronoamperometrija.....	128

6.3.4. Mehanizam adsorpcije.....	129
6.4. Zaključak	131
6.5. Literatura	131
7. Zaključak.....	138
8. Biografija.....	140
9. Spisak naučnih radova proisteklih iz doktorske disertacije.....	141

1. Pregled literature iz oblasti inhibicije korozije bakra

1.1. Uvod

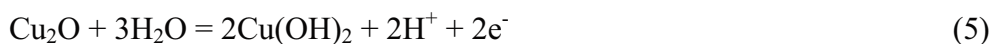
Bakar i njegove legure karakterišu brojne poželjne osobine, kao što su provodljivost, mogućnost oblikovanja, otpornost, koje ih čine povoljnim za širok spektar primene. Između ostalog, koriste se u elektronskoj industriji, za proizvodnju žica, limova, cevi... Bakar je izuzetno otporan na uticaje atmosfere kao i brojnih hemikalija. Međutim, poznato je da u agresivnim sredinama podleže koroziji. Proces rastvaranja bakra može se jednostavno predstaviti sledećim reakcijama:



Međutim, obično se u alkalnoj sredini javlja pasivacija, usled formiranja oksida bakra, Cu_2O i CuO , i hidroksida [Huynh i dr., 2002; Souto i dr., 1994; Ismail i dr., 2004a; Mankowski i dr., 1997]. Ovaj proces se može opisati sledećim reakcijama [Tromans i Sun, 1992]. Najpre:



a na višim potencijalima:



Tokom ovih reakcija oslobađaju se protoni i ukoliko se ne može održati pH vrednost elektrolita, dolazi do lokalnog smanjenja pH vrednosti što promoviše rastvaranje bakra. Prisustvo agresivnih jona kao što su hloridni i sulfatni joni takođe ima nepovoljan uticaj na formiranje zaštitnih filmova na površini i pojačava koroziju bakra [Antonijević i dr., 2009a, 2009b]. U takvim slučajevima, kad se ne može očekivati stvaranje zaštitnog pasivnog sloja, potrebno je koristiti inhibitore korozije bakra.

Mogućnost prevencije korozije bakra privukla je veliki broj istraživača tako da je do danas ispitan veliki broj mogućih inhibitora. Među njima su i neorganski inhibitori [Muñoz i dr., 2004], ali mnogo su brojnija organska jedinjenja i njihovi derivati. Proučavanje inhibitora korozije bakra, sa akcentom na mogućnosti primene u određenoj sredini i efikasnosti inhibicije je sprovedeno ranije [Antonijević i Petrović, 2008]. Isto tako proučavan je mehanizam dejstva i filmovi formirani u tim uslovima [Antonijević i

dr., 2009c]. Uopšteno, primećeno je da prisustvo heteroatoma kao što su azot, sumpor, fosfor u molekulu organskog jedinjenja poboljšava njegovo dejstvo kao inhibitora korozije bakra. To se objašnjava prisustvom nepopunjenih d orbitala u atomu Cu, koji sa atomima koji imaju mogućnost da daju elektrone, gradi koordinativne veze. Takođe, prisutna je i interakcija sa prstenovima sa konjugovanim vezama tj. π elektronima. Uzimajući u obzir i podatke prikazane u pregledima kao i naše eksperimentalne rezultate [Antonijević i dr., 2009e, 2009f], azoli su se pokazali kao pogodni za inhibiciju korozije bakra i njegovih legura u alkalnoj sredini u prisustvu agresivnih jona.

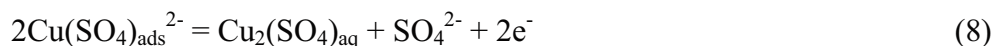
Organska jedinjenja iz grupe azola za koja se pretpostavlja da imaju inhibitora svojstva u odnosu na koroziju bakra i koja će biti ispitivana su 2-aminotiazol i 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazol. Parametri koji su posmatrani prilikom odabira ovih potencijalnih inhibitora bili su molekulska struktura i prisustvo određenih funkcionalnih grupa. Jedinjenjima poput purina i adenina, i amino kiselina, koja bi omogućila smanjenje nepovoljnog uticaja inhibitora na okolinu i predstavljaju lako dostupna jedinjenja, takođe je posvećena određena pažnja. Purin i cistein, kao jedinjenja koja će biti ispitivana, odabrana su na osnovu njihove molekulske strukture i hemijskog sastava. Oba pomenuta jedinjenja sadrže heteroatome, kao što su azot i sumpor, za koje je dokazano da imaju veliki afinitet prema bakru i olakšavaju adsorpciju i građenje zaštitnih filmova na površini bakra i njegovih legura.

Cilj ovog rada je ispitivanje mogućnosti primene pomenutih jedinjenja kao inhibitora korozije bakra u rastvorima natrijum-sulfata, neutralnim i slabo alkalnim, pri čemu će glavni akcenat biti dat na alkalnoj sredini. Kako bi se bolje razumela potreba za iznalaženjem jedinjenja koja imaju to dejstvo, kao i mehanizmi njihovog delovanja, nameće se potreba za kraćim zadržavanjem na ponašanju bakra u rastvorima koji sadrže sulfatne jone. Primećeno je da sulfatni joni, čak i u slučaju da se ne formiraju rastvorni kompleksi sa bakrom, pojačavaju koroziju bakra, što se objašnjava adsorpcijom sulfatnih jona na oksidima bakra [Ismail i dr., 2004a, 2004b; Souto i dr., 1994; Tromans i Sun, 1992]. Stoga, dolazi do uništavanja zaštitnog filma, što se zapaža na osnovu naglog porasta gustine struje tokom elektrohemijskih ispitivanja. Modestov i saradnici [1995] primetili su da u prisustvu sulfatnih jona u slabo alkalnoj sredini dolazi do proboja zaštitnog filma u oblasti potencijala oko 0,2 V(ZKE) i da se formira film Cu_2O dopingovan prisutnim SO_4^{2-} anjonima. U mnogim slučajevima javlja se korozija u

obliku pitinga [Edwards i dr., 1994; Duthil i dr., 1996]. Christy i saradnici [2004] ispitivali su uticaj različitih anjona na pojavu piting korozije bakra i pokazalo se da sulfatni joni imaju najjači uticaj na pojavu i rast pitova usled formiranja rastvornih jedinjenja bakra, kao što su prosti sulfati bakra, pri čemu ne dolazi do blokiranja pitova. Na osnovu literaturnih podataka koji opisuju ponašanje bakra u neutralnim rastvorima koji sadrže sulfatne jone može se reći da generalno, kao što je već pomenuto, tokom anodne polarizacije bakra dolazi do oksidacije bakra i formiranja Cu_2O i CuO pri čemu se površina pasivira. Međutim, ovaj sloj ne pruža dovoljnu zaštitu od uticaja agresivnih sulfatnih jona koji potiskuju formiranje adsorbovanog sloja koji se formira preko reakcija metala sa vodom i što uslovljava dalje rastvaranje bakra kroz sloj. Aktivno rastvaranje bakra u neutralnim sulfatnim rastvorima odigrava se preko formiranja adsorbovanih vrsta, kao što su $\text{Cu}(\text{SO}_4)_{\text{ads}}^{2-}$ i/ili $\text{Cu}(\text{OH})_{\text{ads}}^-$, na površini elektrode na osnovu sledećih reakcija [Ismail i dr., 2004b]:



Porast anodne struje može se pripisati procesu rastvaranja adsorbovanog sloja i formiranju $\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_{\text{aq}}$.



Ispitivani su i slojevi koji nastaju na površini bakra nakon izlaganja rastvoru natrijum-sulfata. Noli i saradnici [2003] ispitivali su prirodnim i veštačkim putem nastale patine na površini bakra. Kako bi dobili patinu veštačkim putem koristili su elektrohemijski tretman u rastvoru $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$. Zaključili su da se tokom tog tretmana korozija odvija preko reakcija rastvaranja metala i redukcije rastvorenog kiseonika. Anodni pik je pripisan formiranju hidratisanog sloja Cu(I)-oksida ($2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$; $E^0 \sim 0,46 \text{ V(SVE)}$), a analiza površine pokazala je da se površinski sloj sastoji od kuprita Cu_2O , antlerita $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ i brohantita $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$. Maurice i saradnici [2003] proučavali su adsorpciju i formiranje oksida na površini bakra u kiselim, neutralnim i slabo alkalnim rastvorima sulfata. Pokazalo se da uticaj sulfatnih jona zavisi i od pH vrednosti rastvora. Dolazi do kompetitivne adsorpcije ovih jona pri čemu se na višim pH ($\sim 10,5$) pokazalo da se javlja jača interakcija sa hidroksilnim u odnosu na sulfatne jone. Mehanizam kompetitivne adsorpcije, koji utiče na formiranje

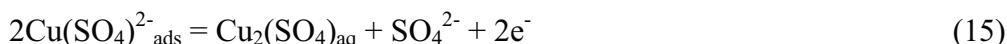
oksidnog sloja, opisali su Souto i saradnici [1994] sledećim reakcijama kojima se objašnjava porast gustine struje usled rastvaranja bakra u sulfatnim rastvorima:



Adsorbovane forme su prekursori za oksidaciju bakra preko Cu_2O , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ i rastvornih oblika Cu. Obim korozije i pojava piting korozije zavise od odnosa koncentracija hidroksilnih i sulfatnih jona [Maurice i dr., 2003; Souto i dr., 1994]. Mehanizam koji opisuje ponašanje bakra tokom anodne polarizacije u alkalnom sulfatnom rastvoru dao je Ismail sa saradnicima [2004a], koji smatraju da postoji prelazna oblast pre anodnog rastvaranja koja je opisana reakcijama:



Nakon toga sa porastom potencijala dolazi do rastvaranja:

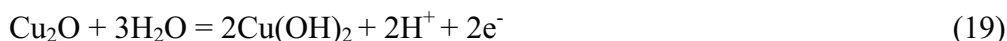


Izdvajaju se i dva pika anodne struje koji odgovaraju reakcijama:

I pik



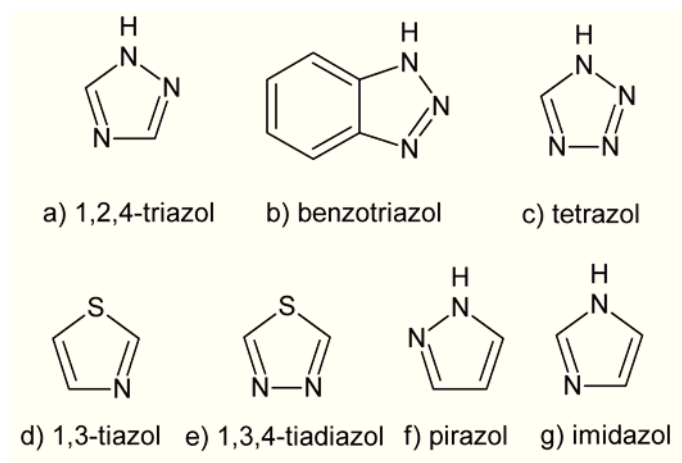
II pik



Primećeno je i da se javlja jedan anodni pik tokom polarizacije u rastvoru pH vrednosti 9 koji sadrži sulfatne jone, za razliku od uobičajena dva pika na višim pH vrednostima [Souto i dr., 1994]. Kada su u pitanju produkti koji se formiraju na površini elektrode uglavnom se smatra, kao što je i očekivano na osnovu E-pH dijagrama [Tromans i Silva, 1997a], da je na višim pH vrednostima CuO stabilan oblik, a ne sulfati bakra [Fitzgerald i dr., 1998; Martens i dr., 2003].

1.2. Azoli

Azoli su grupa organskih jedinjenja koja u strukturi molekula imaju azotove atome sa slobodnim elektronskim parovima. Ovi elektronski parovi predstavljaju potencijalna mesta preko kojih se ostvaruje veza sa bakrom što omogućava inhibitorsko dejstvo. Takođe, postoji mogućnost uvođenja i drugih heteroatoma i grupa u molekule ovih jedinjenja, pa postoji širok dijapazon derivata koji su se pokazali kao dobri inhibitori korozije bakra. Radi jednostavnijeg pregleda njihovog dejstva mogu se podeliti u nekoliko grupa: triazoli, tetrazoli, tiazoli, tiadiazoli, pirazoli, imidazoli. Ispitivana jedinjenja predstavljena su na Slici 1.



Slika 1. Struktura a) 1,2,4-triazola, b) benzotriazola, c) tetrazola, d) 1,3-tiazola, e) 1,3,4-tiadiazola, f) pirazola i g) imidazola

Kao što se na Slici 1 vidi, ima više grupa azolnih jedinjenja, ali neke karakteristike su zajedničke, tako da se može govoriti u nekoj meri uopšteno o strukturi kompleksa koje azoli formiraju sa bakrom. Na osnovu ispitivanja strukture Cu(I)-azol kompleksa [Zhang J.-P. i dr., 2005] i Cu(II)-azol kompleksa [Cotton i dr., 1998; Edsall i dr., 1954; Itabashi i dr., 1982; Lane i dr., 1960; Nozaki i dr., 1957; Prins i dr., 1985], zaključeno je da se veza sa bakrom formira preko N atoma, dok i drugi prisutni heteroatomi, kao što je sumpor, takođe mogu učestvovati u vezivanju [Fonsati i dr., 1998; Larabi i dr., 2006], i da koordinacioni broj može biti do četiri. Kako su ovi ligandi planarni, nameću planarnu strukturu koordinacionim jedinjenjima. Ipak, u nekim slučajevima kompleks ne može postojati u planarnom obliku bez znatne promene

dimenzija usled sternog efekta što se može izbeći rotiranjem ravni nekih od liganada [Edsall i dr., 1954; Itabashi i dr., 1982; Lane i dr., 1960; Nozaki i dr., 1957; Prins i dr., 1985; Zhang J.-P. i dr., 2005]. Međutim, u slučaju da postoji znatna rezonanca jednostruka-dvostruka veza u Cu-N vezi, to će imati tendenciju da stabilizuje potpuno planarnu konfiguraciju [Edsall i dr., 1954]. Usled sternog efekta može se javiti negativna interakcija između liganada, što može dovesti do porozne strukture kompleksa [Zhang J.-P. i dr., 2005]. Ipak, kristalna struktura kompleksa može biti dalje stabilizovana dejstvom intramolekulskih i intermolekulskih vodničnih veza [Prins i dr., 1985]. Primećeno je da azoli imaju sposobnost da deluju kao polidentatni ligandi [Edsall i dr., 1954; Itabashi i dr., 1982; Prins i dr., 1985]. Sastri i saradnici [2008] su primenili teoriju ligandnog polja na inhibiciju korozije usled formiranja kompleksa bakra Cu(II) sa anilinom ili benzimidazolom. Postoji energetski jaz između d orbitala nižeg i višeg energetskog stanja u oktaedarskoj konfiguraciji liganda ili inhibitora, zavisno od prirode liganada. Takođe, to ukazuje na σ ili π vezivanje u metal-inhibitor kompleksu. Jačina polja inhibitora i efikasnost inhibicije rastu u prisustvu više N atoma, što može objasniti prethodno primećen [Sastri i dr., 2005] značaj vezivanja bakra i inhibitora (M-N veza) preko N atoma imidazola sa velikom gustinom naelektrisanja i njegovu ulogu u procesu inhibicije. Uticaj na formiranje kompleksa ima i oksidaciono stanje bakra. Lewis i saradnici [1993] su poredili bakar-benzimidazol (BIM) komplekse koji sadrže Cu(I) ili Cu(II). Podrazumevajući da je σ veza slična, javlja se jače π vezivanje u jedinjenju $d^{10}\text{Cu(I)}$ u poređenju sa $d^9\text{Cu(II)}$ jedinjenjem, odgovorno za povećanje ukupne jačine veze u Cu(I) kompleksu. Korozija primećena na površini tretiranoj BIM može se povezati sa Cu(II) mestima ili defektima izazvanim Cu(II) u Cu(I) polimernom omotaču. Pozicija supstituenata takođe može da utiče na interakciju između metala i organskog jedinjenja. Bakar(I) kompleksi koordinisani sa homologim ligandima su proučavani [Kitagawa i dr., 1984] i rezultati pokazuju da je u seriji kompleksa piridina (PY) redosled porasta mogućnosti prihvatanja π -elektrona $4\text{-Me-PY} < 3\text{-Me-PY} = \text{PY}$.

1.2.1. Triazoli

Ispitivana su mnogobrojna triazolna jedinjenja. Proučavan je efekat 1,2,4-triazola (TA) [El Issami i dr., 2007] i njegovih amino derivata: 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiola (ATT) [Sherif i dr., 2007a], 3-amino-1,2,4-triazola (ATA) [El Issami i dr., 2007, Sherif i dr., 2007b, 2007c; Lalitha i dr., 2005], 3,5-diamino-1,2,4-triazola (DTA) [El Issami i dr., 2007], 3-amino-5-merkpto-1,2,4-triazola (AMT), 3-amino-5-metiltio-1,2,4-triazola (AMTT) [Lalitha i dr., 2005], na koroziju bakra u hloridnoj sredini. Rezultati su pokazali da se molekuli snažno adsorbuju – hemisorbuju na površini Cu u hloridnom rastvoru, stvaraju kompleks sa Cu(I) i inhibiraju koroziju bakra sprečavajući formiranje CuCl_2^- preko koga dolazi do rastvaranja Cu. Negativno naelektrisanje na atomu azota ukazuje na to da se triazolni inhibitori adsorbuju preko N atoma na površinu Cu. Qafsaoui i saradnici [2001] ispitivali su dejstvo ATA na piting i opštu koroziju bakra u rastvoru koji je sadržao sulfatne ili hloridne jone. Pokazalo se da ATA inhibira koroziju, međutim u značajno većoj meri u prisustvu hloridnih u odnosu na sulfatne jone. Uvođenje NH_2 grupa znatno pojačava efikasnost inhibicije, usled intramolekulskog sinergetskog efekta između aktivnih delova molekula 3,5-diamino-1,2,4-triazola (DTA). Mehanizam je sledeći: elektron se kreće od molekula sa malom elektronegativnošću ka onom sa većom, do izjednačavanja hemijskih potencijala. Transfer elektrona između molekulskih orbitala HOMO (najviša okupirana molekulska orbitala) i LUMO (najniža neokupirana molekulska orbitala) je olakšan u slučaju DTA, odnosno, tu je najveći udeo prenetih elektrona, što potvrđuje da je DTA najbolji inhibitor među ispitivanim amino derivatima [El Issami i dr., 2007]. Isto je potvrđeno na osnovu efikasnosti inhibicije (EI) prikazane u Tabeli 1. Uticaj supstituentnih grupa, merkpto (3-amino-5-merkpto-1,2,4 triazol (AMT)), i metiltio (3-amino-5-metiltio-1,2,4-triazol (AMTT)), uvedenih na poziciju 5 3-amino-1,2,4-triazola (ATA) ispitivali su Lalitha i saradnici [2005]. Vrednosti EI mogu se videti u Tabeli 1. Poboljšanje inhibitorskih performansi sa uvođenjem merkpto grupe pripisano je povećanju gustine elektrona na aktivnim centrima u molekulu inhibitora koji sadrži i atome sumpora i azota. Veća efikasnost inhibicije primećena sa uvođenjem metiltio grupe u inhibitor, koji sadrži i azot i sumpor, pripisana je prisustvu više slobodnih parova elektrona, većoj mogućnosti polarizacije i sposobnosti metil grupe da otpušta elektrone. Takođe, ispitivan je i efekat dodavanja površinski aktivnih jedinjenja: cetil-trimetil-amonijum-

bromida (CTAB) i natrijum-dodecil-sulfata (SDS). U tom slučaju azolna jedinjenja adsorbuju se na površini metala formirajući hemisorbovani zaštitni film, a površinski aktivne supstance zahvaljujući hidrofobnom karakteru ugljovodoničnog lanca mogu da popune defekte filma triazola. AMTT + SDS ima najveći parametar sinergizma, a što je u skladu sa efikasnom inhibicijom koju pokazuje. Rezultati ispitivanja 5-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-tiola (PTAT) (Tabela 2), pokazuju da PTAT formira Cu(I)-PTAT i/ili Cu(I)-PTAT-H₂O komplekse koji štite površinu [Sherif i dr., 2007d]. El-Naggar [2000a] je proučavao uticaj bis-[4H-5-hidroksi-1,2,4-triazol-3-il]metana (BHTAM) i zaključio da se može koristiti kao inhibitor korozije bakra u 0,5 mol dm⁻³ Na₂SO₄. Efikasnost inhibicije prikazana je u Tabeli 3. Izlaganje bakra vazduhu, koje prethodi ispitivanjima, omogućava postizanje veće EI. Elmorsi i saradnici [1999] ispitivali su inhibiciju korozije bakra u aerisanom rastvoru 0,5 mol dm⁻³ H₂SO₄ u prisustvu derivata dve klase heterocikličnih jedinjenja: fenilazo-pirazolona (PAP) ili hidroksi-kinolina i bromobenzil-karboksi-1,2,3-triazola (BCT). Za BCT efikasnost inhibicije ima vrednosti 75 - 97 %, a za PAP 90 - 97 %, pri čemu ne postoji pravilna promena EI sa koncentracijom inhibitora. Uticaj BCT-derivata može biti rezultat formiranja π -kompleksa između adsorbovanog triazolnog prstena inhibitora i Cu-jona. Dva jedinjenja tipa triazola: bis-[4-amino-5-hidroksi-1,2,4-triazol-3-il]metan (D₁) i bis-[4-amino-5-hidroksi-1,2,4-triazol-3-il]butan (D₂), posmatrani su kao inhibitori korozije bakra u rastvoru 4,0 mol dm⁻³ HNO₃ [El-Naggar, 2000b]. Pokazalo se da inhibitori imaju uticaja na katodnu reakciju i da su efikasni tokom dužeg vremena sa efikasnošću inhibicije preko 99 %. D₁ se pokazao kao efikasniji inhibitor što se pripisuje dejstvu -CH₂- lanca, koji deluje kao zaklon, u strukturi molekula jedinjenja D₂. Efikasnost se povećava sa koncentracijom i primećena je promena mehanizma na nižim i višim koncentracijama. Formira se film koji se malo rastvara i dobro prijanja tako da sprečava prilaz komponenti rastvora do metala što omogućava optimalnu zaštitu. Ispitivano je dejstvo 3-benzilidene-amino-1,2,4-triazol-fosfonata (BATP), 3-cinamaliden-amino-1,2,4-triazol-fosfonata (CATP), 3-salicilaliden-amino-1,4,2-triazol-fosfonata (SATP), 3-paranitrobenziliden-amino-1,2,4-triazol-fosfonata (PBATP) na ponašanje bakra u neutralnoj vodenoj sredini i njihova interferencija sa molibdatima i cetil-tri-metil-amonijum-bromidom (CTAB) kao biocidom. SATP je najefikasniji zbog prisustva OH grupe koja ima mogućnost otpuštanja elektrona. PBATP ima najmanju efikasnost zbog

komplanarnosti p-NO₂ grupe sa fenilnim prstenom što uzrokuje privlačenje elektrona. U sistem su dodavani inhibitori i biocid, istovremeno i sa vremenskim razmakom. Primećeno je da je drugi način efikasniji. Najbolja efikasnost postignuta je u prisustvu 15 ppm CTAB + 4 ppm SATP + 5 ppm Mo. Što se tiče strukture zaštitnih filmova može se reći sledeće: formira se P-O-M veza, uz formiranje kompleksa metala i inhibitora, a može se i kompleks Cu(II)-CTAB deponovati kao sloj i kao deo zaštitnog filma [Ramesh i Rajeswari, 2005]. Ista grupa autora [Ramesh i dr., 2004] ispitivala je pod istim uslovima i ponašanje 3-vanilidene-amino-1,2,4-triazol-fosfonata (VATP) i 3-anisolidene-amino-1,2,4-triazol-fosfonata (AATP). Najefikasnija je bila kombinacija biocida, inhibitora i Mo, a među inhibitorima efikasniji je bio VATP.

1.2.1.1. Benzotriazol

Najpoznatiji inhibitor korozije bakra iz grupe azola je benzotriazol (BTA). Postoje izuzetno opširna ispitivanja inhibitoriskog dejstva BTA na koroziju bakra u raznim sredinama, kao što su rastvori koji sadrže hloridne jone [Abdullah i dr., 2006; Hao i dr., 1999; Zhou i dr., 1997; Zhang i dr., 2004a; Mamaş i dr., 2005], zatim preko približno neutralnih [Yu i dr., 2003; Guilminot i dr., 2000] do jako kiselih [Zhang i dr., 2003, 2004a; Villamil i dr., 2002; Bartley i dr., 2003] i jako baznih sredina [Subramanian i Lakshminarayanan, 2002], pa i pri dejstvu vlage iz vazduha [Pavlović i dr., 2004; Faltermeier, 1998]. Pored uobičajene primene pokazalo se da se može koristiti i za zaštitu arheoloških artefakata od bakra tokom procesa obrade radi prezervacije pri čemu se pokazao kao jedini efikasan inhibitor [Guilminot i dr., 2000; Faltermeier, 1998]. Iako nije najefikasniji, pokazao je određen stepen zaštite elektrodeponovanog bakarnog praha [Pavlović i dr., 2004]. Benzotriazol se sastoji od benzenovog i triazolnog prstena. Zavisno od pH postoje tri oblika benzotriazola. U jako kiseloj sredini on ima protonisan oblik BTAH₂⁺, u slabo kiseloj, neutralnoj i slabo alkalnoj sredini egzistira kao BTA, dok u jako alkalnoj sredini ima oblik BTA⁻ [Tromans i Sun, 1991]. Prema E-pH dijagramima za sistem koji sadrži Cu i BTA, koje je predstavio Tromans [1998], može se zaključiti u kojoj oblasti se može očekivati inhibitorско dejstvo. Isto je potvrđeno i rezultatima koje su dobili Hope i saradnici [1994] koji su primetili da je adsorpcija BTA na površini bakra reverzibilna ako je pH

manje od 3, i da zavisi od pH rastvora i primenjenog elektrodnog potencijala. Na nižim pH dolazi do koordinacije između Cu i BTA kao i do hemisorpcije BTAH_2^+ na površini elektrode, dok je na višim pH vrednostima na elektrodi primećen površinski sloj Cu(I)-BTA. Predložen je i mehanizam formiranja kompleksa preko sledećih reakcija [Abdullah i dr., 2006]:



gde se $\text{Cu:BTA}_{\text{ads}}$ odnosi na BTA adsorbovan na Cu površini. U prisustvu oksidanasa ili anodnom polarizacijom on se može oksidovati do kompleksa koji ima zaštitna svojstva:



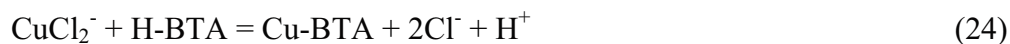
Na osnovu ove reakcije vidi se da povećanje koncentracije BTA pomera reakcije prema formiranju veće količine zaštitnog kompleksa Cu(I)-BTA [Abdullah i dr., 2006; Arancibia i dr., 2005; Bartley i dr., 2003; Faltermeier, 1998; Frignani i dr., 1999; Guilminot i dr., 2000; Mamaş i dr., 2005; Matos i dr., 2001; Tromans and Sun, 1991, Tromans, 1998; Subramanian i Lakshminarayanan, 2002], kao i da porast pH vrednosti favorizuje formiranje kompleksa [Subramanian i Lakshminarayanan, 2002]. Još 1963. godine, Dugdale i Cotton zapazili su da benzotriazol, za razliku od inhibitora koji deluju samo preko adsorpcije, deluje na osnovu pravog hemijskog vezivanja sa površinom metala ili oksida metala koji se formira na površini metala, tako da pruža dugotrajan inhibitorski efekat i ne zahteva ponavljanje tretmana. Elektrohemijska merenja pokazala su da inhibicija benzotriazolom nije rezultat samo blokirajućeg dejstva bakar-benzotriazol kompleksa. Smatra se da ovaj sloj ima još dve funkcije deluje kao katodni inhibitor za reakciju redukcije kiseonika, ali ne za evoluciju vodonika, a u kontaktu sa metalnim bakrom film pokazuje i osobine kao što je suprotstavljanje anodnoj struji dok nema uticaja na katodnu struju. Prema Tromansu i Sunu [1991], BTA može da reaguje sa čistom površinom bakra i da formira zaštitni film. Istraživanje Xue i saradnika [1991] sprovedeno na čistoj površini metala potvrdilo je da se adsorbovani BTA vezuje direktno na metal. Metalni bakar reaguje sa BTA brže i antikorozivno dejstvo je bolje nego u slučaju oksidovane površine. Predloženo je da je površinska vrsta Cu(I)-BTA^- , a izolovani produkt Cu(II)-(BTA)_2^- . Formiranje kompleksa bakra i BTA odvija se na osnovu sledećeg mehanizma. U neutralnim rastvorima BTA deluje kao ligand preko slobodnog para elektrona azotovog atoma tipa piridina. Prvi korak reakcije je formiranje kompleksa Cu(0)-BTA vezivanjem piridinskog azota BTA sa metalnim bakrom. U

Cu(0)–BTA kompleksu, i atom bakra i imino grupa su aktivirani. Sa druge strane, kada je rastvor izložen vazduhu, metalni bakar može da adsorbuje kiseonik iz rastvora i formira adsorbovane vrste kiseonika, npr. nedisosovani dikiseonik, O₂.



Koadsorbovani kiseonik ima izraženije bazne i oksidišuće osobine nego kiseonik iz vazduha ili rastvora. Pod blagim uslovima, bakar je sklon da daje elektrone i BTA može biti deprotonovan, što rezultira u formiranju kompleksa bakar(I)-benzotriazolata i vode. Dva atoma azota u benzotriazolijum anjonu se ne razlikuju i ravnopravni su u koordinaciji. Svaki kupro katjon koordiniše sa azotovim atomima dva liganda. Smatra se da je struktura bakar(I)-benzotriazolata beskrajni polimer u kome benzotriazolijum anjoni deluju kao vezujući ligandi. Treći atom azota u anjonu takođe se može vezati za površinu bakra, stvarajući polimerni zaštitni sloj. Xu i saradnici [1993] su proučavali početne stadijume reakcije BTA sa površinom bakra različitih oksidacionih stanja. Rezultati pokazuju da nakon adsorpcije verovatno dolazi do disocijacije BTA na BTA⁻ i H⁺ i pri niskim koncentracijama ([BTA] < 5·10⁻³M) početni korak reakcije BTA u rastvoru sa površinama oba oksida bakra (Cu₂O i CuO) je formiranje ne više od monosloja hemisorbovanog BTA⁻ ne mnogo debljeg mešovitog kompleksnog Cu/BTA sloja. Deprotonaciju BTA molekula nakon adsorpcije na metalu primetili su i Cao i saradnici [2002]. Oni smatraju da struktura filma zavisi od potencijala. Prvobitno formirani kompleks [Cu(I)-BTA]_n može se promeniti u [Cu(I)-BTA]₄ na negativnijim potencijalima. Koordinisani BTA⁻ anjon može se ponovo vezati sa H⁺, što može rezultirati raspadanjem površinskog polimernog filma i smanjenjem efikasnosti inhibicije. Kosec i saradnici [2007] su primetili da prisustvo BTA utiče na morfološke karakteristike površine pri čemu se smanjuje hrapavost površine. To je objašnjeno formiranjem višeslojnog filma opisanog kao Cu/Cu₂O/Cu(I)–BTA. Dalja ispitivanja [Kosec i dr., 2008] pokazala su da zaštitne osobine filma zavise od koncentracije BTA. Debljina sloja se povećava sa vremenom stajanja metala u rastvoru inhibitora i koncentracijom inhibitora. Debljina filma formiranog u rastvorima koji sadrže inhibitor je znatno manja u odnosu na one formirane u hloridnim rastvorima. Zaštitni sloj formiran na čistoj bakarnoj elektrodi sastoji se od Cu(I)–BTA sloja sa primesama Cu₂O, dok se formiranje Cu–BTA kompleksa odvija istovremeno sa formiranjem Cu₂O u masi sloja. U ovom slučaju očigledno se odvijaju kompetitivno rastvaranje bakra i rast Cu(I)–

BTA. Formiranje donjeg sloja kupro oksida potvrđeno je i u drugim ispitivanjima [Finšgar i dr., 2008]. Bratescu i saradnici [2008] smatraju da je i nepotpuno prekrivanje površine sa BTA dovoljno da znatno utiče na proces korozije koji se odvija na površini Cu_2O u dejonizovanoj vodi, zbog toga što se korozija na površini odvija prvenstveno na mestima koja imaju najveću energiju koja takođe najverovatnije učestvuju u procesu adsorpcije. Al Kharafi sa saradnicima [2007a] i Bayoumi sa saradnicima [2008], analizirali su kinetiku interakcije BTA sa površinom bakra u slanoj vodi (3,5 % NaCl). Na početku se javlja brz linearan rast Cu(I)-BTA kompleksa sa vremenom. Formira se višeslojni film čija debljina ne zavisi od koncentracije BTA u elektrolitu. Dalje vezivanje, iako sporije, BTA na film Cu(I)-BTA preko fizičke adsorpcije, pripisuje se slabim van der Valsovim silama i dejstvu π elektrona u molekulu BTA, i nastavlja se do dostizanja konstantne mase, što ukazuje na dostizanje ravnotežne debljine filma, koja se povećava sa koncentracijom BTA. Elektrohemijske aspekte formiranja filma Cu-BTA , njegovog rasta, i mehanizam pasivnosti Cu i narušavanja pasivnog filma u prisustvu BTA i hloridnih jona, ispitivali su Modestov i saradnici [1994]. Predložen je sledeći mehanizam formiranja filma Cu-BTA u prisustvu Cl^- jona:



Povećanje pH i smanjenje koncentracije Cl^- može učiniti reakciju formiranja filma nepovratnom. Nasuprot tome, u kiseloj sredini sa velikom koncentracijom Cl^- jona i niskom koncentracijom BTA, očekuje se da film Cu-BTA bude rastvoran. Sledeći model je predložen za pasivnost Cu i njeno narušavanje. Cu(I) joni nastali kao rezultat procesa korozije utroše se tokom formiranja Cu-BTA filma. Istovremeno, podsloj Cu_2O debljine nekoliko monoslojeva, formira se kao rezultat interakcije Cu(I) jona sa vodom. Njegovo formiranje je verovatno olakšano interakcijom Cu_2O sa gornjim slojem Cu-BTA . Električna otpornost Cu_2O sloja određena je njegovom čistoćom i povećava se sa porastom pH vrednosti elektrolita. Glavni deo polarizacione otpornosti pripisuje se otpornosti donjeg Cu_2O sloja, čija stabilnost se povećava u prisustvu BTA. Na višim anodnim potencijalima, povećava se fluks Cu(I) jona koji ne mogu biti uklonjeni zapreminskom difuzijom u Cu-BTA filmu. Kao rezultat, lokalna koncentracija CuCl_2^- se povećava i eventualno se javlja precipitacija CuCl između Cu_2O i Cu-BTA . Ovo rezultira naglim smanjenjem otpornosti Cu_2O sloja usled prisustva Cl^- jona. Primenjen

napon deluje na Cu-BTA sloj tako što povećava transport Cl^- jona iz rastvora kroz njega. Ovo povećava brzinu formiranja CuCl ispod sloja Cu-BTA. Kao rezultat mehaničkog naprezanja, usled formiranja CuCl ispod filma Cu-BTA, dolazi do lokalnog narušavanja Cu-BTA filma. Drugi razlog konačnog narušavanja pasivnog sloja može biti slaba adsorpcija Cu-BTA na CuCl, što dovodi do odvajanja filma Cu-BTA od površine metala.

Finšgar i saradnici [2008] poredili su efikasnost benzotriazola (BTA) i 1-hidroksibenzotriazola (BTAOH) na uzorku bakra u 3 % rastvoru hlorida i povezali je sa molekulskom strukturom i elektronskim karakteristikama. Rezultati (Tabela 2) su pokazali da BTA deluje kao inhibitor opšte korozije bakra u širokom opsegu potencijala i da je nadmoćan u odnosu na BTAOH. Film Cu-BTAOH pruža slabu zaštitu od dejstva hloridnih jona, dok je adsorpcija BTA brza i dovodi do stvaranja jakog zaštitnog filma. Jedina razlika u strukturi je ta što BTAOH ima hidroksilnu grupu vezanu za N4 azot, umesto vodonika u BTA. Nema znatne razlike između odgovarajućih elektronskih parametara u molekulima, kao što su molekulске orbitale ili dipolni momenti u BTA i BTAOH. Samo se pravci dipola razlikuju: dipol BTA je paralelan molekulskoj ravni, što nije slučaj sa BTAOH. Mada, pravci su slični ako se projektuju na molekulsku ravan. Što se tiče najpogodnijih mesta za interakciju sa površinom metala može se reći da N2 atom BTA i BTAOH poseduje znatan višak elektrona, što ukazuje na činjenicu da je to najpovoljnije mesto za interakciju sa površinom metala. Takođe, N4 i O u BTA i BTAOH, respektivno, imaju znatno naelektrisanje, ali su pasivirani H atomom. Najreaktivnije mesto za elektrofilni napad BTA i BTAOH je na N2 atomu, kao i na N3 atomu za nukleofilni napad. Zamena H u benzotriazolu OH grupom ima mali uticaj. Prema tome, zaključeno je da zbog planarne strukture BTA može da formira planarne H-vezane polimere povoljne konfiguracije za fizičku adsorpciju. Oni mogu biti pakovani na površini i formirati tanak i kompaktan sloj. S druge strane, takvo uređenje nije moguće sa BTAOH zbog neplanarne strukture OH grupe što rezultira u formiranju neplanarnog cik-cak H-vezanog polimera, što dovodi do debljeg i manje kompaktnog sloja. Konačno, zapaža se da različite konfiguracije molekula (planarna i neplanarna) mogu dovesti do različite strukture adsorbovanih slojeva, i da znatna razlika u efikasnosti inhibicije može biti objašnjena sternim efektom.

Loo sa saradnicima [1998] i Tromans i Silva [1997b] zapazili su da uvođenje metil grupe u molekul BTA, čime se formira tolitriazol (TTA), povećava hidrofobnost i pospešuje prevenciju korozije bakra. Isto je potvrđeno i tokom eksperimenata koje je sproveo Yu sa saradnicima [2003] ispitujući dejstvo BTA i TTA na inhibiciju korozije bakra u dejonizovanoj vodi.

Moretti i saradnici [1998] ispitivali su uticaj benzotriazola (BTA) i 1-hidroksibenzotriazola (BTAOH) na koroziju bakra u kiselim sulfatnim rastvorima. Pokazalo se da je BTA efikasniji inhibitor u ovim uslovima. Qafsaoui i saradnici [2001] pokazali su da benzotriazol i 1-hidroksibenzotriazol štite površinu bakra u prisustvu sulfatnih jona u alkalnom rastvoru, adsorpcijom na površini koja prethodi formiranju kompleksa. Generalno, najefikasniji je BTA u rastvorima koji sadrže sulfatne jone.

U radu koji su objavili Frignani i saradnici [1999], ispitivan je uticaj uvođenja alkil lanaca različite dužine na efikasnost inhibicije korozije bakra u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ Na_2SO_4 i $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl , pri čemu je pH vrednost iznosila 2,5. Korišćeni su 1,2,3-benzotriazol (BTA) i 5-alkil-derivati benzotriazola, metil-benzotriazol (C1-BTA), butil-benzotriazol (C4-BTA), heksil-benzotriazol (C6-BTA), oktil-benzotriazol (C8-BTA) i dodecil-benzotriazol (C12-BTA). U rastvoru Na_2SO_4 efikasnost inhibicije korozije raste sa uvođenjem alkil grupa od BTA do C6-BTA, dok C8-BTA ima približno isti efekat kao C6-BTA, a C12-BTA nije imao uticaja zbog male rastvorljivosti. U rastvoru NaCl su se samo C4-BTA i C6-BTA pokazali kao jako efikasni inhibitori, pri čemu je najefikasniji C6-BTA. Otieno-Alego [1999] ispitivao je inhibitorско dejstvo 4- i 5-karboksibenzotriazola (4- i 5-CBTA) i benzotriazola na koroziju bakra u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ Na_2SO_4 (pH 0 i 4) i u $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Primećeno je da je u rastvoru pH = 4 manja efikasnost inhibicije u odnosu na rastvor pH = 0, ali se povećava sa dužim izlaganjem. Može se reći da je optimalna koncentracija oko $7,5\cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, a u smeši 4- i 5-CBTA komponenta koja ima inhibitorско dejstvo je 5-CBTA. Mehanizam dejstva je kao i kod BTA adsorpcija i koordinacija sa bakrom, preko N atoma triazolnog prstena. Primećeno je da uvođenje grupe koja privlači elektrone (-COOH) na poziciji 4 deluje nepovoljno, dok sa uvođenjem na poziciji 5 dolazi do manjeg elektrofilnog efekta i javlja se jača hemisorpcija i bolja efikasnost inhibicije. Bartley [2003] je sa saradnicima radio ispitivanja dejstva serije alkil estara (metil (ME), butil (BU), heksil (HE) i oktil (OE)), sintetizovanih od mešavine 4-CBTA i 5-CBTA, u aerisanom rastvoru pH ~ 0. Da

bi se postigla ista pokrivenost površine smanjuje se potrebna koncentracija inhibitora što je veći molekul, što ukazuje na to da efikasnije štiti površinu. Na osnovu iznesenih podataka može se reći da je esterifikacija BTA, naročito uvođenjem dužih ugljovodoničnih lanaca, korisna. Do istih rezultata došli su i Huynh i saradnici [2002] koji su ispitivali inhibitorско dejstvo filmova formiranih uranjanjem bakra u rastvore alkil estara (metil, butil, heksil i oktil) karboksibenzotriazola (mešavina 4- i 5-CBTA, i posebno 4- i 5-CBTA-OE) u 0,5 mol dm⁻³ rastvoru Na₂SO₄, pH vrednosti 0 i 8. Kao najefikasnije pokazalo se izlaganje bakra vodenom rastvoru temperature 70 °C (koncentracije 1·10⁻⁴ mol dm⁻³). Film formiran u vodenim rastvorima inhibitora može biti stabilan u kiselom rastvoru (pH ~ 0) do tri dana, a u približno neutralnom sulfatnom rastvoru i do 10 dana. I u kiselom i u neutralnom rastvoru efikasnost inhibicije zaštitnog filma povećava se sa dužinom alkil lanca estera po sledećem redosledu: metil < butil < heksil < oktil. Može se reći da su alkil estri karboksibenzotriazola efikasni kao inhibitori korozije bakra i kada se dodaju u rastvor i kada se film formira prethodnim izlaganjem rastvoru inhibitora. Uopšteno, ispitivanja sprovedena na 5-alkil-derivatima benzotriazola [Frignani i dr., 1999] i na seriji alkil estara sintetisanih od mešavine 4- i 5-karboksibenzotriazola (4-CBTA i 5-CBTA) [Bartley i dr., 2003], dovela su do zaključka da efikasnost inhibicije raste sa dužinom ugljovodoničnog lanca. Ovo je pripisano poboljšanju fizičke adsorpcije alkil lanca sa uvođenjem više metil grupa i hemisorpciji preko N azolnog prstena. Vrednosti efikasnosti inhibicije postignute primenom derivata benzotriazola u sulfatnim rastvorima prikazane su u Tabeli 3.

Arancibia i saradnici [2006] su ispitivali uticaj BTA i njegovih derivata 5-metil BTA i 5-hloro BTA na koroziju bakra u aerisanom rastvoru 0,1 mol dm⁻³ HCl. Dejstvo BTA i 5-metil-BTA povezano je sa adsorpcijom BTAH₂⁺ na bakru. Mehanizam dejstva 5-hloro-BTA povezan je sa pasivacijom i formiranjem Cu-BTA. Hlor na poziciji 5 omogućava formiranje delimično protonisanog oblika BTAH, dok je azot odgovoran za vezivanje sa bakrom. Primećeno je (Tabela 1) da se interakcija između inhibitora i površine metala poboljšava sa supstituentima na poziciji 5 molekula inhibitora, dok elektron akceptorske grupe imaju bolje dejstvo od elektron donorskih.

Zhou i saradnici [1997] ispitivali su efekat 1-(2,3-dikarboksipropil)benzotriazola (BT-250) koji je derivat BTA, ali je manje efikasan inhibitor korozije bakra u rastvoru NaCl. Nasuprot tome, [Zhang i dr., 2004b] bis-(1-benzotriazolimetilen)-(2,5-tiadiazoli)-

disulfid (BBTD), koji sadrži dve BTA jedinice i jednu tiadiazol jedinicu, je efikasniji inhibitor korozije bakra u poređenju sa BTA (Tabele 1 i 2). Efekat je izraženiji u 3 % NaCl nego u 0,5 mol dm⁻³ HCl rastvoru, što se pripisuje stabilnosti bakar(I)-oksida u neutralnom rastvoru. Mehanizam dejstva je adsorpcija BBTD na površini Cu i formiranje zaštitnog Cu(I)–BBTD kompleksa.

Zanimljiva je pojava sinergetskog dejstva na inhibiciju korozije bakra. Zhang sa saradnicima [2003] i Wu sa saradnicima [1993] su primetili takvo ponašanje u prisustvu BTA i jodidnih jona, u rastvoru sumporne kiseline. Smatra se da sinergetski efekat rezultira od inicijalne kontaktne adsorpcije anjona jodida na bakru, praćene smanjenjem pozitivnosti metala što poboljšava adsorpciju protonisanog BTA na Cu površinu [Zhang i dr., 2003] ili zbog formiranja polimernog filma Cu(IBTA) kompleksa [Wu i dr., 1993]. Villamil i saradnici [2002] takođe su zapazili pojavu sinergizma u slučaju kada su u rastvoru sumporne kiseline prisutni benzotriazol (BTA) i natrijum-dodecilsulfat (SDS).

1.2.2. Tetrazoli

Ispitivana je inhibicija procesa korozije bakra u aerisanom 3,5 % rastvoru NaCl korišćenjem 5-(3-aminofenil)-tetrazola (APT) [Sherif i dr., 2009]. Smatralo se da će APT biti efikasan (Tabela 2) s obzirom na prisustvo četiri atoma azota i aminofenil grupe, što povećava mogućnost azota da se adsorbuje na površini bakra. Zaštitni film APT formira se preko adsorpcije i polimerizacije APT molekula na bakru, što prati formiranje Cu-APT kompleksa na površini elektrode. Ye i saradnici [1998] ispitivali su strukturu zaštitnog filma 1-fenil-5-merkaptotetrazola (PMTA) formiranog pretretmanom elektrode uranjanjem u rastvor PMTA. Film se sastoji od sloja inertnog, nerastvornog i dugotrajnog, polimernog Cu(I) kompleksa. Ovi filmovi su verovatnoagrađeni na Cu₂O sloju preko površinske reakcije PMTA i Cu(I) jona. Površina bakra tretirana sa PMTA može se opisati kao kompozitna struktura Cu(I)–PMTA/Cu₂O/Cu. Svaki molekul PMTA povezuje dva ili više Cu(I) jona preko N i S atoma. Hidrofobni kostur PMTA liganda u Cu-PMTA sprečava kontakt između hidratizanih korozivnih jona i površine metala, čime inhibira koroziju supstrata. Optimalni uslovi za tretiranje sa PMTA su: 5·10⁻³ mol dm⁻³ rastvor PMTA, pH = 3, temperatura 20 - 50 °C i 30 minuta trajanja tretmana. Pokazalo se da su filmovi koordinacionih jedinjenja formirani reakcijom

PMTA sa površinom bakra efikasniji u inhibiciji korozije (pod uticajem atmosfere, sulfida i hlorida), od onih formiranih sa TTZ (tetrazol), BTA (benzotriazol), BTAOH (hidroksibenzotriazol), MBT (2-merkaptobenzotriazol), MBI (2-merkaptobenzoimidazol), 2-AP (2-aminopirimidin), IM (imidazol) i hromatima.

Zucchi i saradnici [1996] su proučavali inhibitorsko dejstvo derivata tetrazola: tetrazol (TTZ), 5-merkapt-1-metil-tetrazol (5Mc-1Me-T), 5-merkapt(Na so)-1-metil-tetrazol (5NaMc-1Me-T), 5-merkapt-1-acetatna kiselina(Na so)-tetrazol (5Mc-1Ac-T), PMTA, 5-fenil-tetrazol (5Ph-T) i 5-amino-tetrazol (5NH₂-T), u 0,1 mol dm⁻³ NaCl rastvoru, u pH opsegu 4 - 8 (Tabela 2). Kvalitetnu zaštitu obezbedili su derivati koji sadrže fenil grupu. Tetrazol ima blago kisele osobine, zato porast pH vrednosti ima povoljno dejstvo na formiranje organskog anjona koji se adsorbuje na površini. Može se pretpostaviti da je efikasno dejstvo inhibitora posledica interakcije anjona sa površinom bakra ili jonima bakra, koja dovodi do stvaranja stabilnog kompleksa. Efekat uvođenja grupa u petu poziciju tetrazolnog prstena je sledeći: fenil grupa povećava površinu ili hidrofobnost molekula, -NH₂ grupa ima elektrondonorske osobine i mogućnost stvaranja unutrašnje soli. Jedinjenja sa egzocikličnom -SH grupom u petoj poziciji, i vodonikovim atomom u prvoj poziciji supstituisan sa -C₆H₅, -CH₃ ili -CH₂-COO⁻, se ponašaju drugačije. Aktivacija izazvana acetil derivatom pripisuje se formiranju rastvornog kompleksa. 5-merkapt-1-feniltetrazol je kiselo jedinjenje. Što je veća koncentracija anjona, to je veća pH vrednost, tako da se formira stabilan površinski adsorbat sa bakrom koji ima zaštitno dejstvo. 5-merkapt-1-metil-tetrazol ima manju vrednost efikasnosti inhibicije u poređenju sa jedinjenjem koje sadrži fenil grupu, verovatno zbog manje površine kao i zbog elektronskog uticaja metil grupe. Prethodno izlaganje u rastvoru inhibitora je efikasno jedino u slučaju PMTA, dok tokom dužeg vremena izlaganja sredini, jedino u prisustvu 5Ph-T nije primećen korozioni napad.

Proučavan je i uticaj dodavanja 1-fenil-5-merkapt-1,2,3,4-tetrazola na korozionu otpornost Cu u 0,1 mol dm⁻³ HNO₃. Dejstvo PMTA poređeno je sa dejstvom drugih organskih jedinjenja iste vrste, kao što su: 1,2,3,4-tetrazol (TTZ), 5-amino-1,2,3,4-tetrazol (5NH₂-T) i 1-fenil-1,2,3,4-tetrazol (PT). Postignute vrednosti efikasnosti inhibicije su prikazane u Tabeli 4. Ovi inhibitori se ponašaju kao mešoviti inhibitori korozije, pri čemu je mehanizam dejstva hemisorpcija na površini bakra, koja odgovara modelu Lengmirove izoterme. Efikasnost inhibicije prati sledeći redosled:

TTZ < 5NH₂-T < PT < PMTA. Efikasnost inhibicije raste sa povećanjem koncentracije i smanjuje se sa porastom temperature od 25 do 50 °C. Takođe, zavisi i od vremena izlaganja. Povećava se sa vremenom i postiže maksimalnu vrednost nakon 48 h, a zatim se smanjuje [Mihit i dr., 2006].

Szócs i saradnici [2005] ispitivali su inhibitor 5-merkpto-1-fenil-tetrazol (PMTA) u $1 \cdot 10^{-3}$ mol dm⁻³ H₂SO₄ rastvoru. Rezultati su pokazali da su gustina anodne struje i gubitak mase elektrode dvostruko manji u prisustvu $5 \cdot 10^{-4}$ mol dm⁻³ PMTA. Tokom gravimetrijskih merenja koja su vršena u tri intervala među kojima prvi podrazumeva merenje u čistom rastvoru, drugi u rastvoru koji sadrži inhibitor dok je treći ponovo u čistom rastvoru, primećena je promena mase tokom prvog intervala. U drugom i trećem intervalu nije došlo do promene mase. Efikasnosti inhibicije iznose: za drugi interval 99,93 %, a za treći 99,8 %. Zaključeno je da inhibitor stvara zaštitni film, hemisorbovan na površini.

1.2.3. Tiadiazoli

Ispitivan je uticaj različitih tiadiazolnih jedinjenja, kao što su: 2-amino-5-etiltio-1,3,4-tiadiazol (AETD) [Sherif i dr., 2006a, 2006b], 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazol (AETDA) [Sherif i dr., 2006c], 1,3,4-tiadiazol-2,5-ditiol (bizmutiol) [Baeza i dr., 2003] i 2-amino-5-merkpto-1,3,4-tiadiazol (AMTD) i 2-metil-5-merkpto-1,3,4-tiadiazol (MMTD) [Blajiev i Hubin, 2004], na koroziju bakra u hloridnoj sredini. Očekivano je da ova jedinjenja pokažu visoku efikasnost inhibicije, jer su to heterociklična jedinjenja koja sadrže više donorskih atoma. Njihova prednost je u tome što su netoksična i jeftina. Pokazalo se da su AETD i AETDA dobri inhibitori korozije bakra mešovitog tipa, pri čemu se efikasnost inhibicije povećava sa koncentracijom [Sherif i dr., 2006a, 2006b, 2006c], vremenom izlaganja [Sherif 2006a, 2006c] i sadržajem kiseonika [Sherif i dr., 2006b, 2006c]. Efikasnost inhibicije prikazana je u Tabelama 1 i 2 [Sherif i dr., 2006a, 2006b, 2006c; Baeza i dr., 2003; Blajiev i Hubin, 2004]. Zapaženo je da se molekuli inhibitora jako adsorbuju na bakru, formirajući komplekse sa jonima bakra i sprečavaju formiranje Cu hlorida i oksihloridnih kompleksa. Blajiev i Hubin [2004] fokusirali su se na interakciju između atoma bakra iz Cu₂O na površini i 2-amino-5-merkpto-1,3,4-tiadiazola (AMTD) ili 2-metil-5-merkpto-1,3,4-tiadiazola (MMTD). Hloridni joni se

adsorbuju na različitim pozicijama i menjaju konfiguraciju oksida i periodičnost raspodele gustine naelektrisanja. Dodatak molekula inhibitora u rastvor dovodi do njihove kompetitivne adsorpcije na površini oksida bakra i do modifikacije hidrolize i procesa kompleksiranja hlora sa površinom. Adsorpcija se može odvijati posredstvom dva atoma sumpora ili jednog atoma sumpora i jednog atoma azota. Nakon inicijalne adsorpcije javlja se transformacija molekula uključujući rotaciju, deformaciju ili čak i destrukciju, pri čemu su svi delovi i dalje snažno vezani za površinu. Adsorbovane strukture zajedno sa modifikovanom zapreminom oksida dovode do stvaranja lokalne heterogenosti u spoljnim slojevima oksida. Valentno naelektrisanje atoma gornjeg sloja bakra u prisustvu inhibitora se razlikuje od zvanične vrednosti za Cu_2O koja je +1, kao rezultat hemijske interakcije između atoma kiseonika i bakra u oksidu i između površine i komponenti rastvora. Poslednje vodi do hibridizacije između adsorbent-adsorbat valentnih orbitala, a time do promene stanja površine, koje je lokalnog karaktera i zavisi od lateralne i vertikalne pozicije. Stoga se ne može definisati ograničen broj tačnih konfiguracija adsorpcionih kompleksa. Umesto toga, ceo sistem površina-adsorbati mora se posmatrati kao jedan od beskonačno mnogo mogućih slučajeva. AMTD i MMTD su se u ovom slučaju pokazali kao bolji inhibitori korozije u odnosu na BTA. MMTD je predložen za praktičnu primenu u hloridnoj sredini zbog stabilnosti u vodenim rastvorima. Ispitivanje je prošireno na uticaj potencijala i uslova polarizacije na kinetiku adsorpcije i strukturu MMTD na bakru u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaF [Blajiev i dr., 2008]. Rezultati pokazuju da MMTD snažno reaguje sa bakrom, pri čemu se formira gust organski sloj adsorpcijom MMTD nastao vezivanjem tiolnog sumpora sa površinom bakra.

Baeza je sa saradnicima [2003] ispitivao inhibiciju korozije bakra pomoću 1,3,4-tiadiazol-2,5-ditiola (bizmutiol) u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl na $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Sa porastom koncentracije inhibitora raste i efikasnost inhibicije. Dolazi do hemisorpcije na površini bakra koja se pokorava Lengmirovoj izotermi, a s obzirom na pojavu pikova koji odgovaraju formiranju kompleksa Cu(I)-bizmutiol i Cu(II)-bizmutiol, zaključuje se da mehanizam inhibicije potiče od ovih kompleksa na površini metala.

Tang i saradnici [2009] koristili su derivate tiadiazola, 5-fenil-2-amino-1,3,4-tiadiazol (APT), 5-(4-metoksifenil)-2-amino-1,3,4-tiadiazol (AMPT) i 5-(4-nitrofenil)-2-amino-1,3,4-tiadiazol (ANPT), kao inhibitore korozije bakra u

0,5 mol dm⁻³ H₂SO₄. Pokazalo se da je redosled postignutih vrednosti efikasnosti inhibicije: AMPT > APTD > ANPT. Inhibitori se adsorbuju na površini u skladu sa Lengmirovom adsorpcionom izotermom, pri čemu je mehanizam fizička adsorpcija.

1.2.4. Pirazol

Geler i Azambuja [2000] imali su cilj da ispituju inhibitorsko dejstvo pirazola (Pz) na anodno rastvaranje bakra u 0,1 mol dm⁻³ HCl. Efikasnost inhibicije prikazana je u Tabeli 1. Na osnovu eksperimentalnih rezultata, inhibitorsko dejstvo Pz može se povezati sa procesom adsorpcije koji se odvija preko slobodnog para elektrona azolnog azota i/ili šest delokalizovanih π -elektrona prstena pirazola. Štaviše, prisustvo pirazola menja mehanizam rastvaranja bakra u hloridnoj sredini, smanjujući brzinu formiranja kupro vrsta i povećavajući istu za kupri vrste. Dejstvo pirazola može se fizički interpretirati kao blokiranje površine metala bakar-pirazol vrstama stvorenim tokom anodnog ispitivanja, ipak, one su slabo pričvršćene za površinu elektrode. Predloženo je korišćenje derivata Pz sa većom gustinom elektrona koja može favorizovati formiranje jako vezanih kompleksa. Isto je potvrđeno ispitivanjem koje su sproveli Vera i saradnici [2008], gde je ispitivana sposobnost tetradentatnog 1,5-bis-(4-ditiokarboksilat-1-dodecil-5-hidroksi-3-metilpirazolil)-pentana (BDTCPP), da inhibira koroziju bakra u 3,5 % rastvoru NaCl. Inhibitor sprečava koroziju bakra fizičkom adsorpcijom na površini metala, praćenom hemisorpcijom zaštitnog Cu(II)-kompleksa. BDTCPP deluje kao tetradentatni ligand i formira 1:1 Cu(II)-BDTCPP kvadratni-planarni kompleks. Sloj potpuno prekriva supstrat, čineći površinu glatkijom i homogenom, bez čistog bakra izloženog elektrolitu. Velika efikasnost inhibicije (Tabela 2) pripisuje se dobrom prijanjanju kompleksa na površinu bakra. Ove osobine mogu se povezati sa strukturnim karakteristikama liganda BDTCPP: planaran sa velikom gustinom π /slobodnih parova elektrona, konjugovanim heterocikličnim 4-ditiokarboksilat-5-hidroksi pirazolil delom, sa atomima azota i sumpora koji imaju veliki afinitet prema atomima bakra. Korozija bakra u 3 % NaCl ispitivana je [Dafali i dr., 2002] i u prisustvu N,N-bis-(3,5-dimetilpirazol-1-ilmetil)butilamina (bipy1); N,N-bis-(3,5-dimetilpirazol-1-ilmetil)-alilamina (bipy2); N,N-bis-(3,5-dimetilpirazol-1-ilmetil)etanolamina (bipy3); N,N-bis-(3,5-dimetilpirazol-1-ilmetil)cikloheksilamina (bipy4); N,N-bis-(3-karbometoksi-5-

metilpirazol-1-ilmetil)cikloheksilamina (bipy5) i N,N-bis-(3-karboetoksi-5-metilpirazol-1-ilmetil)cikloheksilamina (bipy6). Aditivi se hemisorbuju na površini bakra usled interakcije bakra sa cikličnim centrom pet atoma azota. Oni takođe imaju veliku površinu molekula, što omogućava veliku prekrivenost površine. Postoji razlika u efikasnosti inhibicije između bipy 1,2,3,4 i bipy 5,6 usled sternog efekta koji izazivaju CO₂CH₃ ili CO₂CH₂CH₃ supstituenti. Uvođenje amino grupe koja povezuje dva pirazolna prstena sa dva metil supstituenta, poboljšava dejstvo osnovnog molekula. Veća EI (Tabela 2) postignuta je ne samo povećanjem prekrivenosti površine bipirazolnim jedinjenjima, već i povećanjem dostupnosti njihovih π elektrona.

1.2.5. Imidazol

Drugo jedinjenje iz grupe azola kome je takođe posvećena veća pažnja je imidazol, kao i njegovi derivati. Imidazol je planarno, aromatično heterociklično organsko jedinjenje, koje u svom molekulu ima dva atoma N, koji ulaze u strukturu petočlanog prstena. Jedan od N atoma je tipa pirola, a drugi piridina. Na osnovu strukture, vidi se da molekul imidazola ima dva mesta pogodna za povezivanje sa površinom: N atom sa usamljenim sp² parom elektrona i aromatični prsten. Povoljnost njegove primene leži u netoksičnosti i velikoj efikasnosti inhibicije.

Mehanizam dejstva je kao i u slučaju drugih azolnih jedinjenja, adsorpcija molekula na površini bakra i formiranje zaštitnog kompleksa sa bakrom. Efikasnost se povećava sa porastom koncentracije, dok povećanje temperature utiče nepovoljno. Uvođenje grupa utiče na efikasnost, ali ne i na mehanizam inhibicije. Posebno su se povoljno pokazale fenil grupa, merkpto grupa, prisustvo više heteroatoma kao potencijalnih centara za vezivanje sa bakrom, kao i benzenov prsten.

Pokazali su se kao efikasni inhibitori korozije bakra u mnogim sredinama, kao što su: azotna kiselina [Lee, 2003], sumporna kiselina [Zhang i dr., 2003; Stupnišek Lisac i dr., 2002], hlorovodnična kiselina [Zhang i dr., 2004a, Larabi i dr., 2006], natrijum-hlorid [Otmačić i dr., 2003], atmosfera [Stupnišek Lisac i dr., 1999], natrijum-hidroksid [Subramanian i Lakshminarayanan, 2002].

Analiza reakcije između imidazola (IM) i površine bakra [Xue i dr., 1994a] otkrila je da imidazol postoji kao produkt reakcije, imidazolat metala M(I)-(IM⁻),

$M(II)-(IM^-)_2$; u hemisorbovanom sloju. Prstenovi produkta anjona imidazola (IM^-) leže na površini, moguće u polimernoj strukturi, sličnoj ranije predloženoj, mada je pre reakcije povoljan uspravan položaj prstenova na površini. Na početku se formira površinski kompleks $M-IM$ vezivanjem piridinskog azota IM sa atomima metala. U ovom površinskom kompleksu, elektroni se prenose sa metala u antivezivne π^* orbitale IM , čime se aktivira kostur prstena i omogućava slabljenje $N-H$ veze. Sa druge strane, kako je sistem izložen vazduhu, površina metala može adsorbovati kiseonik i formirati koadsorbovane kiseonične vrste, npr. nedisosovani dikiseonik. Pod blagim uslovima, metali su skloni doniranju elektrona i imino H u IM može biti eliminisan, što rezultira formiranjem kompleksa imidazola i metala i vode. Molekuli imidazola mogu lako da reaguju sa koadsorbovanim kiseonikom nakon adsorpcije. Opisano vezivanje metal-adsorbat odvija se na račun vezivanja među molekulima adsorbata. Eksperimentalno ovaj efekat je nazvan „aktivirajući efekat izazvan kompleksom“ u površinskim reakcijama serije polarnih organskih jedinjenja prelaznih metala. Scendo i Hepel [2007, 2008] proučavali su interakciju između benzimidazola (BIM) i 2-metilbenzimidazola ($MBIM$) i bakra. Benzimidazol, u zavisnosti od pH vrednosti rastvora, može egzistirati u vodenom rastvoru kao neutralni molekul, BIM , ili disosovana anjonska vrsta, BIM^- , a u kiselim rastvorima ima protonisan $HBIM^+$ oblik. Fuzija imidazolovog prstena sa benzenovim prstenom dovodi do smanjenja baznosti molekula, a time i smanjenja mogućnosti BIM liganda da interaguje sa jonima prelaznih metala i sa površinom metala u poređenju sa imidazolnim ligandom. Kompleksi $\pi_{M \rightarrow L}$ neutralnih liganada (BIM) sa $Cu(II)$ jonima se formiraju interakcijom d -orbitala bakra sa π molekulskom orbitalom na terciarnom atomu azota ($N1$) u prstenu imidazola. Moguće su do četiri supstitucije molekula vode u $Cu(II)$ vodenom kompleksu BIM ligandima, pri čemu nastaju relativno stabilni kompleksi $[Cu(II)-(BIM)_n]^{2-n}$ sa $n = 1, 2, 3$ i 4 . Dodatak metil grupe benzimidazolu, u diazolni prsten na poziciji 2, pri čemu se formira 2-metilbenzimidazol ($MBIM$), vodi do povećanja baznosti u odnosu na BIM i može se očekivati povećanje jačine $\pi_{M \rightarrow L}$ interakcije i poboljšanja sposobnosti liganda da interaguje sa jonima prelaznih metala i metalnim površinama. Ipak, zbog sternog efekta, samo se dva bakar(II) kompleksa formiraju sa ligandima $MBIM$, $[Cu(II)-(MBIM)]^{2+}$ i $[Cu(II)-(MBIM)_2]^{2+}$. Što se tiče formiranih $Cu(I)$ vrsta, samo je veoma mala frakcija inkorporirana u film inhibitora. Priroda formiranog $CuCl$ u filmu je nepoznata, ali

verovatno CuCl zatvara putanje provođenja jona, što može rezultirati u povećanju efikasnosti zaštitnog filma. Nešto manja efikasnost inhibicije MBIM, u poređenju sa BIM, može se pripisati bilo maloj gustini pakovanja usled sternog efekta ili malim promenama u uglu nagiba MBIM uzrokovanim prisustvom dodatne metil grupe. Interakcija između molekula inhibitora i bakra pripisuje se primarno prisustvu atoma azota u diazolnom prstenu, ipak, ove interakcije mogu olakšati orbitale sa slobodnim parom i vezivne π orbitale C=N veze. Ovo je potvrđeno na osnovu orijentacije molekula BIM koja je horizontalna, stoga, interakcija konjugovane π elektronske orbitale sa d-vezujućim Fermi elektronima metala, ima glavnu ulogu. Kada je prekrivenost površine veća ili električno polje jače, molekuli teže da se orijentišu bočno-vertikalno. Takođe, na nižim vrednostima pH, postoji tendencija da imaju bočno-vertikalnu ili uspravno-vertikalnu orijentaciju, zbog asimetrične raspodele naelektrisanja izazvane protonacijom BIM molekula. Negativno naelektrisanje je locirano u blizini N1 i C2 atoma dvostruke N=C veze u diazolnom prstenu. Višak pozitivnog naelektrisanja lociran je na imino azotu N3 diazolnog prstena. Prema tome, unutrašnje elektrostatičko polje u BIM molekulu je usmereno od sredine N=C grupe ka imino N3 atomu. Orijentacija MBIM u adsorbovanom filmu trebalo bi da bude slična kao kod BIM zbog slične molekulske i elektronske strukture. MBIM ima manji dipolni moment i molekul je manje polaran nego nesupstituisani BIM molekul. Stoga, orijentacija molekula na površini zavisi od naelektrisanja površine elektrode. Sa smanjenjem pH, molekulski ugao (od normale na površinu) postepeno se smanjuje, stvarajući čvršći, manje propusni film što objašnjava jaču inhibiciju u kiselijim rastvorima. To odgovara, najverovatnije nagnutoj bočno-vertikalnoj orijentaciji. Ne postoji dokaz da BIM ili MBIM formiraju filmove deblje od monosloja.

Zapaženo je da uvođenje supstituenata [Stupnišek Lisac i dr., 1998] (-CH₂OH, -COOH, -COOC₂H₅, -CHO) u 4-metilimidazol, ne poboljšava inhibitorско dejstvo 4-metilimidazola, jer je on pokazao najbolje karakteristike (Tabela 1), verovatno zbog sternog efekta koji se javlja prilikom adsorpcije supstituisanih molekula. Ipak, svi derivati osim 4-metil-5-imidazolkarbaldehida inhibiraju koroziju bakra u HCl. Poređenje efikasnosti imidazola, 4-metilimidazola, 4-metil-5-imidazolkarbaldehida, etil-4-metil-imidazolkarboksilata, 4-metil-1(4-metoksifenil)imidazola, 1-(p-tolil)-4-metilimidazola i 1-fenil-4-metilimidazola, kao inhibitora korozije bakra u 3 % NaCl

[Otmačić i Stupnišek Lisac, 2003], omogućilo je da se zaključi, da jedinjenja sa većom molekulskom masom imaju bolje dejstvo kao inhibitori (Tabela 2). Ovo se može objasniti činjenicom da ona deluju preko mehanizma zasnovanog na fizičkoj adsorpciji. Primećeno je različito ponašanje inhibitora, sa i bez fenilnog prstena. Inhibitori koji ne sadrže fenilni prsten ponašaju se kao inhibitori mešovitog tipa sa nešto jačim uticajem na katodnu reakciju, dok oni koji sadrže fenil grupu mnogo više utiču na anodnu reakciju. Primećeno je i da promena temperature ima veći uticaj na jedinjenja koja sadrže fenil grupu. Efikasna inhibicija korozije bakra postignuta je primenom 4-metil-1-fenilimidazola. Proučavanje karakteristika 1H-imidazola (IM), 1-metilimidazola (MI), imidazolin-2-ona (D), 4-(imidazol-1-il)acetofenona (AI), 4-(imidazol-1-il)fenola (PI) i L-histidina (H), kao inhibitora korozije bakra u 0,1 mol dm⁻³ HCl [Bereket i dr., 2007], dublje razjašnjava interakciju između bakra i derivata imidazola. Prisustvo AI, PI, MI i H umanjuje koroziju, dok, usled odsustva piridinskog N, imidazolin-2-on ima malu vrednost EI i ponekad deluje kao aktivator (Tabela 1). Povećanje efikasnosti inhibicije sa koncentracijom, objašnjava se povećanjem adsorpcije, koja je spontan proces, a interakcija između molekula dovodi do povećanja energije adsorpcije sa prekrivenošću površine. U kiseloj sredini molekuli su protonisani, tako da se protonisana forma derivata imidazola ili koadsorbuje sa CuCl₂⁻ ili se adsorbuje na katodnim delovima elektrode, što je u skladu sa tim da se ponašaju kao katodni inhibitori. Kada započne reakcija korozije moguće je da alkalnost stvorena na katodnim mestima usled redukcije H⁺ jona favorizuje slobodnu bazu:



gde InH⁺ predstavlja protonisanu formu derivata imidazola, In neprotonisanu formu, a Cu:In predstavlja proizvod hemisorpcije. U prvom stepenu javlja se fizička adsorpcija na bakru preko zajedničkih elektrona, dok kasnije hemisorpcija postaje dominantna. Larabi i saradnici [2006] ispitivali su inhibiciju korozije bakra u HCl primenom 2-merkpto-1-metilimidazola (MMI). Efikasnost inhibicije prikazana je u Tabeli 1. U prisustvu malih koncentracija, adsorpcija se prvenstveno odigrava na katodnim mestima na površini bakra, iznad neke određene koncentracije. Dalja adsorpcija se uglavnom odvija na anodnim mestima. MMI se može adsorbovati u obliku neutralnog molekula, pri čemu se javlja zamena molekula vode na površini metala i deljenje elektrona između atoma N i S molekula inhibitora i površine metala. Adsorpcija MMI može se odvijati

preko interakcije π elektrona imidazolne grupe molekula i površine i takođe, elektrostatičkom interakcijom između pozitivno naelektrisanog dela molekula i negativno naelektrisane površine metala. Usled adsorpcije, molekuli inhibitora blokiraju reakciona mesta i smanjuju brzinu korozione reakcije. S atom u MMI, koji ima jak nukleofilni karakter, uključen je u hemijsku interakciju ovog molekula sa površinom metala, dok N atom najverovatnije ne učestvuje u reakciji. Uticaj merkapto grupe na inhibiciju korozije bakra u kiselom hloridnom rastvoru, korišćenjem MMI, može se uglavnom pripisati hemijskoj adsorpciji S atoma. Efekat uvođenja pravog alkil lanca na sposobnost inhibicije korozije je proučavan [Zhang i dr., 2008a] korišćenjem imidazola (IM) i 1-n-undecilimidazola (UDIM). Rezultati (Tabela 1) pokazuju da UDIM ima bolje zaštitno dejstvo, što je u vezi sa većim E_{HOMO} i E_{LUMO} , većim negativnim naelektrisanjem na N atomu i većom gustinom elektrona prstena. Sveukupno, ovo ispitivanje pokazalo je da uvođenje undecil grupe u IM prsten, poboljšava inhibitorsko dejstvo na koroziju bakra u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvoru HCl.

Sinergizam je postao jedan od najvažnijih efekata u procesu inhibicije i služi kao baza za sve moderne formulacije inhibicije korozije. Zhang [2003] je ispitivao sa saradnicima dejstvo MBI i KI na koroziju bakra u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ sumpornoj kiselini. Rezultati ukazuju na to da MBI i KI imaju sinergetski efekat u sprečavanju korozije bakra. Ovaj efekat se može pripisati formiranju kompleksa kuprojodida CuI_2 , koji je relativno stabilan. Kupro joni mogu da reaguju sa protonisanim MBI i formiraju Cu(I)-MBI film sa najboljom zaštitom od korozije. Stoga se može reći da formiranje inhibitorskog filma Cu(I)-MBI može teći kroz sledeće korake:



Jodid nije ugrađen u inhibitorski film MBI na površini bakra. Sinergetski efekat rezultira od inicijalne kontaktne adsorpcije anjona jodida na bakru, praćene smanjenjem pozitivnosti metala, što poboljšava adsorpciju protonisanog MBI na Cu površini. Organski molekul MBI ima bolji inhibitorski efekat na koroziju bakra u poređenju sa BTAH u aerisanom rastvoru sumporne kiseline, a efikasniji je za oko 20 %.

Iskorišćena je i sposobnost koordinacije derivata imidazola sa metalima kako bi se konstruisala uređena hijerarhijska mezostruktura većeg obima [Zhao i dr., 2006]. U

ovu svrhu upotrebljen je 4,5-difenilimidazol (DPI). Na ovaj način mogu se postići različite karakteristike zavisno od uslova. Mezostruktura može učiniti površinu bakra superhidrofobnom i mnogo bolje inhibirati koroziju bakra. Pokazalo se da kompleks formiran koordinacijom DPI i Cu ima važnu ulogu i obezbeđuje centar nukleacije i rasta sloja.

1.2.6. Tiazoli

U svom radu Vastag i saradnici [2001] ispitivali su derivate tiazola: 5-benziliden-2,4-dioksotetrahidro-1,3-tiazol (BDT); 5-(4-izopropilbenziliden)-2,4-dioksotetrahidro-1,3-tiazol (IPBDT); 5-(3-teniliden)-2,4-dioksotetrahidro-1,3-tiazol (TDT) i 5-(3,4-dimetoksibenziliden)-2,4-dioksotetrahidro-1,3-tiazol (MBDT), kao inhibitore korozije bakra u 0,1 mol dm⁻³ rastvoru natrijum-sulfata, pH = 2,94. Rezultati su prikazani u Tabeli 3, iz koje se vidi da je najbolja zaštita sa IPBDT, što je i očekivano nakon analize strukture tj. zbog prisustva izopropil grupe. Pokazalo se da ispitivani derivati tiazola, naročito IPBDT, imaju potencijala da zamene toksične inhibitore (kao što su triazoli) koji se primenjuju u zatvorenim sistemima.

Marconato je sa saradnicima [1998] ispitivao uticaj 2-merkaptobenzotiazola, u rastvoru etanola. Korišćen je rastvor HClO₄ koncentracije 1·10⁻² mol dm⁻³ u etanolu. Kada je dodat MBT, primećena je inhibicija i anodnog rastvaranja bakra i katodne reakcije izdvajanja vodonika. Prisustvo 1·10⁻³ mol dm⁻³ MBT dovelo je do smanjenja gustine struje četiri puta, što je povezano sa formiranjem kompleksa između jona metala i inhibitora. MBT se oksidiše do 2,2'-ditiobis-(benzotiazola) i/ili 2,2'-tiobis-(benzotiazola) i formira kompleks u kome učestvuju njegova jonizovana tiolna forma i joni bakra Cu(II). Proučavane su i karakteristike adsorpcije i uticaj merkaptobenzotiazola (MBT) i tetrazola (TTZ) na rast oksidnog filma na bakru u 0,1 mol dm⁻³ NaOH [Subramanian i Lakshminarayanan, 2002]. Efikasnost inhibicije jako zavisi od strukture i hemijskih osobina vrsta formiranih pod određenim eksperimentalnim uslovima. MBT ima tri atoma dostupna za koordinaciju: N i S atome prstena i S atom tiokarbonil grupe. S atom tiokarbonil grupe (C=S), koji je jonizovan u baznoj sredini, može da reaguje sa Cu i formira debeo polimerni film, pri čemu

prekrivenost površine iznosi 0,89, što je najviša vrednost zabeležena od svih ispitivanih jedinjenja. TTZ ne deluje kao inhibitor korozije bakra u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaOH.

2-aminotiazol je heterociklično jedinjenje koje u molekulu ima 2 atoma azota i atom sumpora i deo aromatičnog prstena, pogodne za vezivanje sa površinom metala, pa se smatra pogodnim za upotrebu kao inhibitor korozije. Ispitivano je njegovo dejstvo na koroziju legure Zn-Al-Cu, a rezultati su pokazali da je najefikasniji u alkalnoj sredini, nešto manje u neutralnoj, dok se u kiseloj nije pokazao kao dobar inhibitor korozije [Mazhar i dr., 2008]. Vrednosti postignute efikasnosti inhibicije u prisustvu $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 2-aminotiazola imaju sledeći redosled 26,10 % u $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl < 75,50 % u $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ Na₂SO₄ < 79,70 % u $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ NaOH.

1.2.7. Uporedna analiza uticaja jedinjenja različitih grupa azola

Cilj rada Finšgara i saradnika [2007] bio je da se ispita interakcija BTA i ATA sa bakrom, u 3 % rastvoru NaCl. Poređenje rezultata prikupljenih u prisustvu ATA i BTA, pokazalo je da se mehanizmi inhibicije razlikuju. Površinski sloj formiran u prisustvu BTA pruža dobru i dugotrajnu zaštitu, dok se isti formiran u prisustvu ATA lako rastvara. Rezultati do kojih su došli Zhou i saradnici [2000], pokazuju da je BTA superioran u odnosu na benzojevu kiselinu (BA). Carron i saradnici [1991] poredili su sposobnost BIM i BTA u sprečavanju procesa oksidacije. Redosled stepena zaštite od oksidacije pod normalnim atmosferskim uslovima je: BTA > BIM. Struktura površinskog filma opisana je kao $-\text{[Cu(BTA}^{-})_2]-$ ili $-\text{[Cu(BIM}^{-})_2]-$ površinski polimer. BTA se može vezivati preko dva ili tri atoma azota. Predložena struktura se sastoji od približno planarnog reda BTA⁻ vezanog za bakar preko svakog od atoma azota. Pretpostavlja se da je bakar u deformisanoj tetraedarnoj konfiguraciji. Četvrto koordinaciono mesto deformisane tetraedarne konfiguracije bakra, usmereno je van ravni i mesto je za vezujući BTA⁻. Vezujući BTA⁻ je sprečen usled pojave sternog efekta od daljeg vezivanja preko N₂ atoma. Može delovati kao most preko koga se može formirati sledeći planarni sloj. Ovo može objasniti zapažanje da je BTA⁻ dominantno ravan na površini i postojanje dve vrste BTA koje sadrže BTA⁻ vezane preko 2 ili 3 atoma azota. BIM⁻ može graditi planarni kompleks, pri čemu je jedno tetraedarno mesto uspravno na površinu, dok su svi molekuli BIM identični i vezuju se

preko oba azotova atoma. Stoga je, BTA^- , superioran inhibitor u poređenju sa BIM^- , koji sadrži otvoreno mesto na kome se kiseonik može adsorbovati direktno na bakar i inicirati korozioni proces. Zatim dolazi do transporta Cu(I) do površine, usled negativnog potencijala izazvanog Cu(I) prazninama, koje se javljaju kada se O_2 adsorbuje i disosuje na površini bakra. Tanki filmovi kompleksa Cu -inhibitor sposobni su da zaustave koroziju i zaključeno je da efikasnost inhibicije zavisi od broja mesta na površini bakra koja su blokirana inhibitorom i elektronegativnosti heteroatoma. Ammeloot i saradnici [1997] ispitivali su uticaj BTA , merkaptobenzotiazola (MBT) i merkaptobenzoksazola (MBO), na fotoelektrohemijsko ponašanje bakarne elektrode. Kada se koncentracija BTA povećava, povećava se stabilnost filma, dok je debljina oksidnog sloja manja u prisustvu BTA u poređenju sa neinhibiranim rastvorom. U slučaju MBT i MBO kada je koncentracija niska, sloj je deblji nego kada nema inhibitora, a na višim koncentracijama ponašanje je slično kao sa BTA . Eksperimentalni rezultati ukazuju na to da efikasan inhibitor korozije bakra favorizuje formiranje Cu(I) -oksidnog podsloja sa simultanom p-n konduktivnošću. Kupro oksidni sloj sa p-n konduktivnošću, p-tip na površini film/elektrolit i n-tip na površini metal/film, je heterogeni sloj koji karakteriše višak Cu(I) jona u blizini metal/film površine i katjonske praznine u spoljnom sloju. Formiranje dvojnog sloja je verovatno rezultat blokirajućeg dejstva inhibitora prema rastvaranju bakra. Sutter sa saradnicima [1999] proučavao je komplekse koje bakar formira sa merkaptobenzoksazolom (MBO), merkaptobenzimidazolom (MBI), merkaptobenzotiazolom (MBT) i benzotriazolom (BTA). Rezultati za Cu(I)-BTA ili Cu(I)-MBI odgovaraju formiranju Cu(I) kompleksa u kome je pozitivno naelektrisanje na metalu stabilisano delimičnim prenosom naelektrisanja, σ i/ili π veza, sa liganda na metal. Ipak, Cu(I)-MBT i Cu(I)-MBO pokazuju ponašanje nalik na so. Suprotno ponašanje MBO i MBT sa jedne i BTA i MBI sa druge strane, ukazuje na različitu prirodu vezivanja između Cu(I) i organskih jedinjenja. Jonsku u slučaju MBT i MBO , molekulsku sa formiranjem kompleksa u slučaju BTA i MBI . Potvrđeno je da je u slučaju korozije, za razumevanje mehanizma dejstva inhibitora neophodno uzeti u obzir površinski oksid bakra, zato što je inhibicija korozije bakra verovatno posledica komplementarnog dejstva inhibitora i bakar(I)-oksida. Prema rezultatima do kojih je došao Lakshminarayanan sa saradnicima [1994],

relativne efikasnosti inhibicije korozije imaju sledeći redosled: benzotriazol (BTA) > merkaptobenzotriazol (MBT) > benzimidazol (BIM) > imidazol (IM) (Tabela 2).

Najpogodniji parametar za procenu značaja inhibitora je efikasnost inhibicije. Vrednosti EI do kojih su došli istraživači u radovima diskutovanim u prethodnom delu sumirane su u Tabelama 1 - 4. Na osnovu vrednosti EI, zaključeno je da su najbolji rezultati inhibicije korozije bakra u rastvoru NaCl postignuti korišćenjem BTA, fenil derivata tetrazola i bipirazola i na osnovu rezultata pomenutih napred [Blajiev i Hubin, 2004], MMTD, i u rastvorima HCl korišćenjem 5-hloro-BTA, DTA i metilimidazola. U sulfatnim rastvorima najbolji rezultati postignuti su primenom alkil derivata benzotriazola i alkil estara karboksibenzotriazola.

Najveći deo inhibitora su mešovito tipa, ipak, neki, kao što su imidazol [Otmačić i Stupnišek Lisac, 2003; Bereket i dr., 2007], amino derivati triazola [El Issami i dr., 2007] i pirazol [Geler i Azambuja, 2000] su inhibitori katodnog tipa, a neki kao što je benzotriazol [Finšgar i dr., 2008] kao i metil [Stupnišek Lisac i dr., 1998] i fenil [Otmačić i Stupnišek Lisac, 2003] derivati imidazola, su anodni inhibitori. Međutim, postoje i slučajevi koji se odnose na derivate BTA [Arancibia i dr., 2006] i imidazola [Larabi i dr., 2006] gde postoji promena, korišćenjem nižih koncentracija, inhibitori deluju kao katodni, a u prisustvu viših koncentracija, kao anodni inhibitori.

U nekim slučajevima, zadovoljavajući efekat postiže se istovremenom upotrebom različitih azolnih jedinjenja. Koadsorbovani poli(benzimidazol) i benzotriazol imaju sinergetsko dejstvo na inhibiciju korozije površine bakra na visokim temperaturama. Benzotriazol reaguje sa metalnim bakrom i formira se kupro benzotriazolat koji je sposoban da popuni praznine koje ostavlja poli(benzimidazol), koji je termootporan, ali propustljiv za kiseonik, tako da film deluje kao barijera koja znatno smanjuje proces oksidacije [Xue i dr., 1994b].

Strani joni mogu takođe imati uticaj na efikasnost inhibicije korozije azolnim jedinjenjima u hloridnoj sredini, pa su Al Kharafi i saradnici [2007b] i Rahmouni i saradnici [2007], ispitivali uticaj sulfidnih jona S^{2-} . Primećeno je da sulfidni joni smanjuju efikasnost benzotriazola u hloridnoj sredini ekstrakcijom Cu(I) jona iz Cu(I)-BTA kompleksa, što vodi narušavanju zaštitnog filma i formiranju sulfida bakra [Al Kharafi i dr., 2007b]. Ipak, prisustvo 3-metil-1,2,4-triazol-5-tiona (MTS), stabilizuje površinski film formiran u sredini koja sadrži sulfid i efekat je izraženiji kada je

koncentracija MTS veća. Film se formira od kompleksa koji grade produkti korozije (Cu_2S , CuOH , Cu_2O)–MTS [Rahmouni i dr., 2007].

Tabela 1. Vrednosti efikasnosti inhibicije korozije bakra u prisustvu azola, u rastvorima HCl

Inhibitor	Koncentracija	Sredina	EI, %	Literatura
MMI	$1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	$0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$	87,50 ^a	Larabi i dr. [2006]
	$1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	$1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$	70,50 ^a	
IM	$1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$		33,00 ^a	
TMI	$1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$		54,00 ^a	
ATT	$5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	$0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$	84,80 ^a	Sherif i dr. [2007a]
ATA	$5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	$0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$	93,80 ^a	Sherif i dr. [2007b]
TA	$1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$	$0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$	24,00 ^a	El Issami [2007]
ATA	$1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$		89,00 ^a	
DTA	$1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$		98,00 ^a	
ATA	100ppm	KH ftalat +HCl; pH=2	63,08 ^a	Lalitha i dr. [2005]
AMT	100ppm		70,00 ^a	
AMTT	100ppm		79,23 ^a	
BTA	$1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$	$0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$	90,80 ^a	Arancibia i dr. [2006]
5-metil-BTA	$1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$		97,87 ^a	
5-hloro-BTA	$1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$		99,79 ^a	
BBTD	$1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	$0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$	79,20 ^a	Zhang i dr. [2004b]
AETD	$10 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	$0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$	73,30 ^a	Sherif i dr. [2006a]
Bizmutiol	$80 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$	$0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$	84,10 ^a	Baeza i dr. [2003]
Pz	$1 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$	$0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$	74,00 ^a	Geler i Azambuja [2000]
4-metilimidazol	$1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$	$1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$	89,60 ^a	Stupnišek-Lisac i dr. [1998]
5-hidroksimetil-4-metilimidazol	$1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$		84,10 ^a	
4-metil-5-imidazolkarboksilna kiselina	$1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$		71,10 ^a	
etil-4-metil-5-imidazolkarboksilat	$1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$		53,70 ^a	
4-metil-5-imidazolkarbaldehid	$1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$		/	
BTA	$1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$		84,30 ^a	
IM	$1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$	$0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$	-14,90 ^a	Bereket i dr. [2007]
MI	$1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$		27,50 ^a	
D	$1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$		8,70 ^a	
AI	$1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$		51,00 ^a	
PI	$1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$		49,80 ^a	
H	$1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$		40,50 ^a	
IM	$2 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	$0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$	37,20 ^c	Zhang i dr. [2008a]
UDIM	$2 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$		72,40 ^c	
BTA	$1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	$0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$	26,20 ^c	Zhang i dr. [2004a]
MBO	$1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	$0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$	35,00 ^c	
MBI	$1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	$0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$	91,60 ^c	

Vrednosti su proračunate na osnovu podataka dobijenih korišćenjem:

^a potenciodinamičkih krivih; ^b EIS; ^c gubitka mase

Tabela 2. Vrednosti efikasnosti inhibicije korozije bakra u prisustvu azola, u rastvorima NaCl i KCl

Inhibitor	Koncentracija	Sredina	EI, %	Literatura
ATA	$1 \cdot 10^{-3}$ mol dm ⁻³	3,5 % NaCl	94,40 ^a	Sherif i dr. [2007c]
PTAT	1500 ppm	3,5 % NaCl	87,00 ^a	Sherif i dr. [2007d]
BTA	$1 \cdot 10^{-4}$ mol dm ⁻³	0,1 mol dm ⁻³ KCl	70,40 ^a	Cao i dr. [2002]
BTA	$1 \cdot 10^{-2}$ mol dm ⁻³	0,5 mol dm ⁻³ NaCl	97,50 ^a	Kosec i dr. [2007]
BTA	$1 \cdot 10^{-2}$ mol dm ⁻³	0,5 mol dm ⁻³ NaCl	>99,90 ^b	Kosec i dr. [2008]
BTAOH	$5 \cdot 10^{-3}$ mol dm ⁻³	3 % NaCl	38,54 ^b	Finšgar i dr. [2008]
BTA	$5 \cdot 10^{-3}$ mol dm ⁻³		89,32 ^b	
ATA	$1 \cdot 10^{-4}$ mol dm ⁻³	Boratni pufer pH=9 0,01 mol dm ⁻³ hlorida	95,00 ^d	Qafsaoui i dr. [2001]
BTA	$1 \cdot 10^{-4}$ mol dm ⁻³		49,00 ^d	
BTAOH	$1 \cdot 10^{-4}$ mol dm ⁻³		11,00 ^d	
BBTD	$1 \cdot 10^{-3}$ mol dm ⁻³	3 % NaCl	87,60 ^a	Zhang i dr. [2004b]
APT	$5 \cdot 10^{-3}$ mol dm ⁻³	3,5 % NaCl	92,60 ^a	Sherif i dr. [2009]
TTZ	$1 \cdot 10^{-3}$ mol dm ⁻³	0,1 mol dm ⁻³ NaCl	53,50 ^b	Zucchi i dr. [1996]
5Ph-T	$1 \cdot 10^{-3}$ mol dm ⁻³		99,40 ^b	
PMTA	$1 \cdot 10^{-3}$ mol dm ⁻³		98,40 ^b	
5Mc-1Me-T	$1 \cdot 10^{-3}$ mol dm ⁻³		93,40 ^b	
5NH ₂ -T	$1 \cdot 10^{-3}$ mol dm ⁻³		85,30 ^b	
5NaMc-1Me-T	$1 \cdot 10^{-3}$ mol dm ⁻³		66,20 ^b	
5-Mc-1Ac-T	$1 \cdot 10^{-3}$ mol dm ⁻³		-110,00 ^b	
AETD	$5 \cdot 10^{-3}$ mol dm ⁻³	3 % NaCl	94,00 ^c	Sherif i dr. [2006b]
AETDA	$5 \cdot 10^{-3}$ mol dm ⁻³	3 % NaCl	71,40 ^a	Sherif i dr. [2006c]
BDTCPP	1 g/1·10 ⁻² dm ⁻³	3,5 % NaCl	92,70 ^a	Vera i dr. [2008]
Bipy 1	$1 \cdot 10^{-3}$ mol dm ⁻³	3 % NaCl	99,50 ^a	Dafali i dr. [2002]
Bipy 2	$1 \cdot 10^{-3}$ mol dm ⁻³		99,00 ^a	
Bipy 3	$1 \cdot 10^{-3}$ mol dm ⁻³		99,40 ^a	
Bipy 4	$1 \cdot 10^{-3}$ mol dm ⁻³		98,90 ^a	
Bipy 5	$1 \cdot 10^{-3}$ mol dm ⁻³		94,40 ^a	
Bipy 6	$1 \cdot 10^{-3}$ mol dm ⁻³		94,60 ^a	
IM	$1 \cdot 10^{-4}$ mol dm ⁻³	3 % NaCl	49,79 ^a	Otmačić i Stupnišek-Lisac [2003]
4-metilimidazol	$1 \cdot 10^{-4}$ mol dm ⁻³		63,31 ^a	
4-metil-5- imidazolkarbaldehid	$3 \cdot 10^{-4}$ mol dm ⁻³		71,24 ^a	
etil-4-metil- imidazolkarboksilat	$1 \cdot 10^{-3}$ mol dm ⁻³		80,50 ^a	
1-fenil-4-metilimidazol	$5 \cdot 10^{-3}$ mol dm ⁻³		94,31 ^a	
1-(p-tolil)-4-metilimidazol	$7 \cdot 10^{-4}$ mol dm ⁻³		93,03 ^a	
4-metil-1(4- metoksifenil)imidazol	$2 \cdot 10^{-4}$ mol dm ⁻³		83,95 ^a	
BTA	10 ppm	3 % NaCl	72,20 ^a	Lakshminarayanan i dr. [1994]
MBT	10 ppm		64,40 ^a	
BIM	10 ppm		60,00 ^a	
IM	10 ppm		20,00 ^a	

Vrednosti su proračunate na osnovu podataka dobijenih korišćenjem:

^a potenciodinamičkih krivih; ^b EIS; ^c gubitka mase; ^d piting eksperimenata

Tabela 3. Vrednosti efikasnosti inhibicije korozije bakra u prisustvu azola, u sulfatnim rastvorima

Inhibitor	Koncentracija	Sredina	EI, %	Literatura	
BTA	$1 \cdot 10^{-2}$ mol dm ⁻³	0,1 mol dm ⁻³ Na ₂ SO ₄ ; pH=2,5; 3h izloženosti	99,00 ^a	Frignani i dr. [1999]	
	$1 \cdot 10^{-5}$ mol dm ⁻³		83,30 ^a		
C1-BTA	$1 \cdot 10^{-2}$ mol dm ⁻³		99,70 ^a		
	$1 \cdot 10^{-5}$ mol dm ⁻³		83,30 ^a		
C4-BTA	$1 \cdot 10^{-3}$ mol dm ⁻³		99,80 ^a		
	$1 \cdot 10^{-5}$ mol dm ⁻³		97,30 ^a		
C6-BTA	$1 \cdot 10^{-4}$ mol dm ⁻³		99,80 ^a		
	$1 \cdot 10^{-5}$ mol dm ⁻³		99,30 ^a		
C8-BTA	Zasićen rastvor		99,00 ^a		
4-CBTA	$7 \cdot 10^{-4}$ mol dm ⁻³		0,1 mol dm ⁻³ Na ₂ SO ₄ ; pH=0; 3 dana		20,00 ^c
5-CBTA	$7 \cdot 10^{-4}$ mol dm ⁻³		70,00 ^c		
4-CBTA	$5 \cdot 10^{-4}$ mol dm ⁻³	0,1 mol dm ⁻³ Na ₂ SO ₄ ; pH=4; 10 dana	10,00 ^c		
5-CBTA	$5 \cdot 10^{-4}$ mol dm ⁻³		55,00 ^c		
BTA	$1 \cdot 10^{-4}$ mol dm ⁻³	0,5 mol dm ⁻³ Na ₂ SO ₄ pH=0	45,10 ^a	Huynh i dr. [2002]	
CBTA-ME	$1 \cdot 10^{-4}$ mol dm ⁻³	0,5 mol dm ⁻³ Na ₂ SO ₄ pH=8	63,40 ^a		
		0,5 mol dm ⁻³ Na ₂ SO ₄ pH=0	30,20 ^a		
CBTA-BU	$1 \cdot 10^{-4}$ mol dm ⁻³	0,5 mol dm ⁻³ Na ₂ SO ₄ pH=8	60,20 ^a		
		0,5 mol dm ⁻³ Na ₂ SO ₄ pH=0	58,20 ^a		
CBTA-HE	$1 \cdot 10^{-4}$ mol dm ⁻³	0,5 mol dm ⁻³ Na ₂ SO ₄ pH=0	76,20 ^a		
		0,5 mol dm ⁻³ Na ₂ SO ₄ pH=8	63,60 ^a		
CBTA-OE	$1 \cdot 10^{-4}$ mol dm ⁻³	0,5 mol dm ⁻³ Na ₂ SO ₄ pH=8	86,80 ^a		
		0,5 mol dm ⁻³ Na ₂ SO ₄ pH=0	95,10 ^a		
4-CBTA-OE	$1 \cdot 10^{-4}$ mol dm ⁻³	0,5 mol dm ⁻³ Na ₂ SO ₄ pH=8	99,00 ^a		
		0,5 mol dm ⁻³ Na ₂ SO ₄ pH=0	94,80 ^a		
5-CBTA-OE	$1 \cdot 10^{-4}$ mol dm ⁻³	0,5 mol dm ⁻³ Na ₂ SO ₄ pH=8	99,10 ^a		
		0,5 mol dm ⁻³ Na ₂ SO ₄ pH=0	95,10 ^a		
ATA	$1 \cdot 10^{-4}$ mol dm ⁻³	Boratni pufer pH=9 0,01 mol dm ⁻³ sulfata	86,00 ^d	Qafsaoui i dr. [2001]	
BTA	$1 \cdot 10^{-4}$ mol dm ⁻³		97,00 ^d		
BTAOH	$1 \cdot 10^{-4}$ mol dm ⁻³		94,00 ^d		
BHTAM	$1 \cdot 10^{-2}$ mol dm ⁻³	0,5 mol dm ⁻³ Na ₂ SO ₄	70,80 ^a	El-Naggar, [2000a]	
BTA	$1 \cdot 10^{-3}$ mol dm ⁻³	0,5 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄	58,20 ^c	Zhang i dr. [2003]	
BTA + KJ	$5 \cdot 10^{-4}$ mol dm ⁻³ + $5 \cdot 10^{-4}$ mol dm ⁻³		67,60 ^c		
MBI	$1 \cdot 10^{-3}$ mol dm ⁻³		74,20 ^c		
MBI + KJ	$7,5 \cdot 10^{-4}$ M mol dm ⁻³ + $2,5 \cdot 10^{-4}$ M mol dm ⁻³		95,30 ^c		
APTD	$6 \cdot 10^{-3}$ mol dm ⁻³	0,5 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄	87,10	Tang i dr. [2009]	
AMPT	$6 \cdot 10^{-3}$ mol dm ⁻³		90,00		
ANPT	$6 \cdot 10^{-3}$ mol dm ⁻³		73,40		
4-metilimidazol	$1 \cdot 10^{-2}$ mol dm ⁻³	1 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄	70,30 ^a	Stupnišek- Lisac i dr. [1998]	
5-hidroksimetil-4-metilimidazol	$1 \cdot 10^{-2}$ mol dm ⁻³		63,30 ^a		
4-metil-5-imidazolkarboksilna kiselina	$1 \cdot 10^{-2}$ mol dm ⁻³		77,30 ^a		
etil-4-metil-5-imidazolkarboksilat	$1 \cdot 10^{-2}$ mol dm ⁻³		39,10 ^a		
4-metil-5-imidazolkarbaldehid	$1 \cdot 10^{-2}$ mol dm ⁻³		50,80 ^a		
BTA	$1 \cdot 10^{-2}$ mol dm ⁻³		72,90 ^a		
1-(p-tolil)-4-metilimidazol	0,05 mol dm ⁻³		0,5 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄		86,00 ^a
1-fenil-4-metilimidazol	0,50 mol dm ⁻³	94,30 ^a			
4-metil-5-hidroksimetilimidazol	0,30 mol dm ⁻³	65,40 ^a			
Imidazol	0,50 mol dm ⁻³	44,00 ^a			
IPBDT		0,1 mol dm ⁻³ rastvor natrijum- sulfata, pH=2,94	89,00 ^c	Vastag i dr. [2001]	
			93,00 ^b		
BDT			86,00 ^c		
			86,00 ^b		
TDT			65,00 ^c		
			80,00 ^b		
MBDT			73,00 ^c		
		71,00 ^b			
BTA	$2 \cdot 10^{-3}$ mol dm ⁻³	H ₂ SO ₄ +Na ₂ SO ₄ pH=1,7; [SO ₄ ²⁻]=0,1 mol dm ⁻³	90,40 ^a	Moretti i dr. [1998]	
BTAOH			76,10 ^a		

Vrednosti su proračunate na osnovu podataka dobijenih korišćenjem:

^a potenciodinamičkih krivih; ^b EIS; ^c gubitka mase; ^d piting eksperimenata

Tabela 4. Vrednosti efikasnosti inhibicije korozije bakra u prisustvu azola, u različitim sredinama

Inhibitor	Koncentracija	Sredina	EI, %	Literatura		
BATP	4 ppm	jezerska voda	71,25 ^a	Ramesh i Rajeswari [2005]		
			+ Mo 5ppm		72,50 ^a	
	istovremeno				73,12 ^a	
	inhibitor dodat posle 24 h (*)		+ CTAB 15 ppm		81,25 ^a	
CATP	4 ppm				73,12 ^a	
			+ Mo 5 ppm		74,37 ^a	
	istovremeno		+ CTAB 15 ppm		75,62 ^a	
	(*)				82,50 ^a	
SATP	4 ppm				75,00 ^a	
			+ Mo 5 ppm		76,25 ^a	
	istovremeno		+ CTAB 15 ppm		78,12 ^a	
	(*)				83,75 ^a	
PBATP	5 ppm		62,50 ^a			
		+ Mo 5 ppm	65,62 ^a			
	istovremeno	+ CTAB 15 ppm	71,25 ^a			
	(*)		76,25 ^a			
CTAB	15 ppm		77,50 ^a			
Mo	5 ppm		50,40 ^a			
VATP	4 ppm	jezerska voda	76,87 ^a	Ramesh, Rajeswari i Maruthamuthu [2004]		
			+ Mo 5 ppm		79,37 ^a	
	istovremeno		+ CTAB 15 ppm		81,25 ^a	
	(*)				87,50 ^a	
AATP	4 ppm				76,25 ^a	
			+ Mo 5 ppm		78,12 ^a	
	istovremeno		+ CTAB 15 ppm		80,00 ^a	
	(*)				86,25 ^a	
BTA	10 ppm	Dejonizovana voda	84,48 ^c	Yu i dr. [2003]		
TTA	10 ppm		95,48 ^c			
BTA	1·10 ⁻⁴ mol dm ⁻³	pH = 0	58,00 ^c	Bartley i dr. [2003]		
CBTA-ME	1·10 ⁻⁴ mol dm ⁻³		57,00 ^c			
CBTA-BU	1·10 ⁻⁴ mol dm ⁻³		67,50 ^c			
CBTA-HE	1·10 ⁻⁴ mol dm ⁻³		85,00 ^c			
CBTA-OE	1·10 ⁻⁴ mol dm ⁻³		98,00 ^c			
BTA	0,1 mol dm ⁻³		99,00 ^c			
AMTD	Zasićen	~100% RH 24 h	84,00 ^c	Faltermeier [1998]		
2-aminopirimidin	0,1 mol dm ⁻³		0,00 ^c			
5,6-dimetilbenzimidazol	0,1 mol dm ⁻³		88,00 ^c			
MBI	0,1 mol dm ⁻³		98,00 ^c			
MBO	0,1 mol dm ⁻³		92,00 ^c			
MBT	0,1 mol dm ⁻³		97,00 ^c			
2-merkaptopirimidin	Zasićen		38,00 ^c			
TTZ	1·10 ⁻³ mol dm ⁻³		0,1 mol dm ⁻³ HNO ₃		31,50 ^c	Mihit i dr. [2006]
5NH ₂ -T		29,80 ^a				
		56,40 ^c				
PT		59,60 ^a				
		94,50 ^c				
PMT		93,70 ^a				
	97,50 ^c					
BTA	2·10 ⁻³ mol dm ⁻³	0,1 mol dm ⁻³ NaOH	64,00 ^a	Subramanian i Lakshminarayanan [2002]		
MBT	2·10 ⁻³ mol dm ⁻³		89,00 ^a			
BIMD	2·10 ⁻³ mol dm ⁻³		82,00 ^a			
MBIMD	2·10 ⁻³ mol dm ⁻³		74,00 ^a			
IMD	2·10 ⁻³ mol dm ⁻³		46,00 ^a			

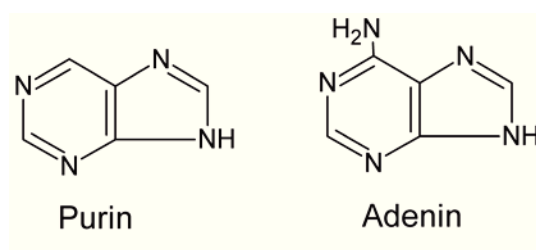
Vrednosti su proračunate na osnovu podataka dobijenih korišćenjem:

^a potenciodinamičkih krivih; ^b EIS; ^c gubitka mase

1.3. Purin i adenin

Scendo [2007a, 2008a] je proučavao dejstvo purina (PU) [Scendo, 2007a] i adenina (AD) [Scendo, 2008a], čija je struktura prikazana na Slici 2, na koroziju bakra u 1,0 mol dm⁻³ NaCl rastvoru čiji je pH = 6,8. Inhibitorski efekat (Tabela 5) u približno neutralnim rastvorima određen je formiranjem [Cu–inhibitor]_{ads} zaštitnog filma na Cu površini. Molekul inhibitora može stupiti u reakciju sa bakrom, CuCl_{ads} ili CuCl₂⁻. Taj proces se može fizički interpretirati kao prekrivanje površine bakra. Adsorpcija se može javiti preko formiranja bakar-azot koordinatne veze ili interakcijom između π–elektrona aromatičnog prstena i bakra. Primećen je sinergetski efekat u prisustvu hloridnih jona i može se pretpostaviti da se adsorpcija takođe javlja usled elektrostatičke interakcije između negativno naelektrisane površine, usled specifično adsorbovanih hloridnih anjona na bakru i parcijalnog pozitivnog naelektrisanja na atomu azota (N9). Pretpostavlja se da su molekuli AD i PU hemisorbovani na površini bakra preko zajedničkog elektronskog para, atoma azota sa d orbitalom bakra. Ali, nagrađeni film ne prekriva čvrsto površinu bakra i stoga je ne štiti u zadovoljavajućoj meri.

Vrednost EI nađena na osnovu polarizacionih krivih je manja u odnosu na onu dobijenu na osnovu merenja gubitka mase, što se objašnjava različitom interakcijom sa površinom metala tokom anodnog ili spontanog rastvaranja bakra. Adenin se pokazao kao bolji inhibitor korozije, naročito tokom anodnog rastvaranja bakra.



Slika 2. Struktura purina i adenina

Ispitivano je i ponašanje purina i adenina u sulfatnim [Scendo, 2007b, 2007c] i nitratnim [Scendo 2008b] rastvorima. Efikasnosti inhibicije prikazane su u Tabeli 5. Primećeno je da efikasnost zavisi od pH vrednosti sredine [Scendo, 2007b], jer se u zavisnosti od pH AD i PU u vodenom rastvoru mogu nalaziti kao protonisani katjon, neutralni molekul ili anjon [Scendo, 2008b]. Oba jedinjenja obezbeđuju veći stepen

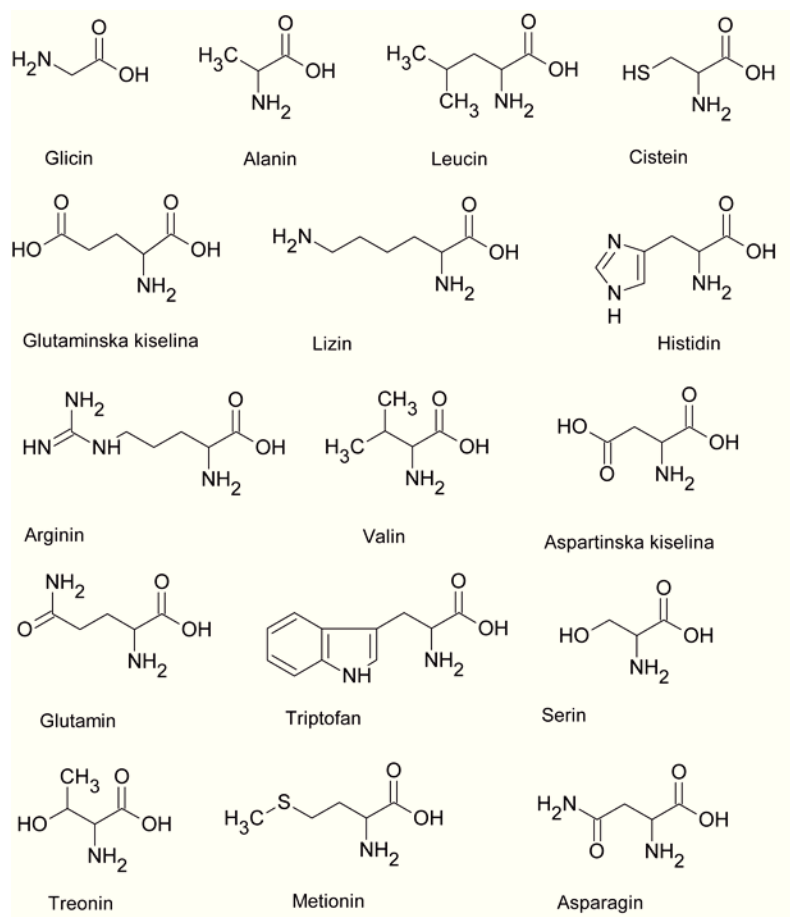
zaštite površine bakra kada su primenjena u neutralnim rastvorima, u poređenju sa korišćenjem u kiselim rastvorima [Scendo 2007b]. Dolazi do hemisorpcije, koja se može dobro opisati Lengmirovom izotermom, i formiranja kompleksa sa bakrom na površini metala, oksida ili hidroksida. Purin i adenin imaju uticaja i na katodnu i na anodnu reakciju. Adenin je u svim slučajevima efikasniji od purina.

Tabela 5. Vrednosti efikasnosti inhibicije korozije bakra u prisustvu purina i adenina

Inhibitor	Koncentracija	Sredina	Stepen pokrivenosti površine (gubitak mase)	Stepen pokrivenosti površine (polarizacija)	Literatura
Purin	$1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$	$1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$		0,76	Scendo [2007a]
Adenin	$1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$	$1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$		0,92	Scendo [2008a]
Purin	$1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$	$0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ pH = 6,8	0,91		Scendo [2007b]
Adenin			0,94		
Purin		$0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ pH = 1,0	0,79		
Adenin			0,88		
Purin	$1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$	$0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ pH = 6,8		0,76	Scendo [2007c]
Adenin				0,91	
Purin	$1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$	$0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$	0,91	0,90	Scendo [2008b]
Adenin			0,96	0,91	

1.4. Amino kiseline

Amino kiseline su interesantne kao mogući inhibitori korozije, jer su dostupne, relativno se lako dobijaju i netoksične su. Neke od njih prikazane su na Slici 3.



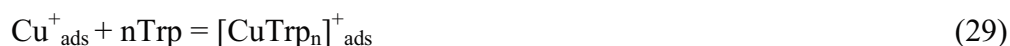
Slika 3. Struktura nekih amino kiselina

Ispitivan je uticaj alifatičnih amino kiselina (glicin, alanin i leucin), amino kiselina koje sadrže sumpor (cistein), kiselih amino kiselina (glutaminska kiselina) i baznih amino kiselina (lizin i histidin), na ponašanje legura sa različitim sadržajem Cu i Ni u kiselim sulfatnim rastvorima [Badawy i dr., 2005] i u neutralnim hloridnim rastvorima [Badawy i dr., 2006]. Primećeno je da amino kiseline nemaju značajan uticaj na koroziju u kiselim rastvorima, imaju ili malu efikasnost inhibicije ili deluju kao aktivatori, dok u neutralnim rastvorima efikasno inhibiraju koroziju legure Cu i Ni. Povećanje dužine lanca amino kiselina povećava efikasnost inhibicije u kiseljoj sredini. U razgranatim molekulima karbonilna i amino grupa, nisu u istoj ravni usled rotacije

karboksilne grupe oko veze između α ugljenikovog atoma i ugljenika karboksilne grupe, što smanjuje sposobnost adsorpcije, pa je stoga lizin najefikasniji inhibitor. S druge strane, prisustvo heterocikličnog prstena i/ili π elektrona, poboljšava adsorpciju molekula (cistein) na površini u neutralnoj sredini. Najveća EI u prisustvu cisteina pripisana je tome što amino kiselina koja sadrži sumpor može biti adsorbovana kao bidentatni ligand, pri čemu se koordinacija odvija i preko amino grupe (ili karboksilne grupe) i $-SH$ grupe. Javlja se sinergetski efekat između hlorida [Badawy i dr., 2006] ili KI [Badawy i dr., 2005] i amino kiselina. Efikasnost cisteina pokazala se i u slučaju čistog bakra. Uticaj cisteina (cys) na anodno rastvaranje bakra u sumpornoj kiselini [Matos i dr., 2004], kao i na ponašanje u $0,6 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ i $1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ rastvorima [Ismail 2007], ispitivan je primenom elektrohemijskih metoda. Cistein je katodni inhibitor [Ismail 2007], međutim ima uticaj i na anodno ponašanje [Matos i dr., 2004]. Inhibitorsko dejstvo primećeno je na nižim anodnim potencijalima (do -300 mV vs. SSE (zasićena $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4|\text{SO}_4^{2-}\text{aq}$)), što ukazuje na to da je inhibicija nastala posredstvom $\text{Cu(I)}_{\text{ads}}$ koji je dominantan u ovoj oblasti potencijala, a i film je najverovatnije Cu(I)-cys . Na višim potencijalima $\text{Cu(II)}_{\text{ads}}$ je značajniji i nepovoljno deluje na adsorpciju cisteina, tako da u toj oblasti potencijala cistein ne inhibira koroziju. Adsorpcija se odvija u skladu sa Lengmirovom adsorpcionom izotermom i slobodna energija ukazuje na jaku fizičku adsorpciju. Javlja se sinergetski efekat sa hloridnim jonima koji vezuju atome metala i pozitivno naelektrisane amino kiseline. Cistein sadrži i $-SH$ grupu tako da deluje kao bidentatni ligand i vezuje se i preko amino i $-SH$ grupe. Prisustvo Cu(II) u $1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ povećava EI. U ovom slučaju dolazi do formiranja i depozicije Cu(I)-cistein kompleksa usled redukcije Cu(II) do Cu(I) koji reaguje sa cisteinom i kompleks inhibira katodnu reakciju. Ispitivani su arginin (Arg), cistein (Cys), glicin (Gly), lizin (Lys) i valin (Val), kao inhibitori korozije bakra u $1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HNO}_3$ [Barouni i dr., 2008]. Pokazalo se da dejstvo amino kiselina zavisi od strukture, a da sve deluju kao katalizatori u anodnoj oblasti. Valin i glicin povećavaju koroziju zbog alifatičnog radikala, a u prisustvu heteroatoma N ili S korozija je smanjena, kao u prisustvu Cys, Lys i Arg. Korozioni potencijal pomera se u negativnom smeru. EI je najveća u slučaju Cys i sledi redosled: $\text{Cys} > \text{Lys} > \text{Arg} > \text{Gly} > \text{Val}$. Zhang i saradnici [2005] ispitivali su uticaj DL-alanina i DL-cisteina na koroziju bakra u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ rastvoru i poredili ga sa BTA. Pokazalo se da deluju kao

anodni inhibitori, pri čemu je DL-cistein najefikasniji, što se pripisuje adsorpciji preko merkapto grupe. Zhang i saradnici [2008b, 2008c, 2009] ispitivali su efikasnost serina, treonina i glutaminske kiseline [Zhang i dr., 2008b], aspartinske kiseline (Asp), glutaminske kiseline (Glu), asparagina (Asn), glutamina (Gln) [Zhang i dr., 2008c] i metionina (MTI) [Zhang i dr., 2009], kao inhibitora korozije bakra u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$. Mehanizam dejstva je fizička adsorpcija usled interakcija preko heteroatoma, N ili O, na površini metala koja odgovara Lengmirovoj izotermi [Zhang i dr., 2008c]. Rezultati ispitivanja [Zhang i dr., 2008b] pokazali su da su treonin i glutaminska kiselina dobri inhibitori korozije pod ovim uslovima koji deluju kao katodni inhibitori, pri čemu glutaminska kiselina ima veću efikasnost zbog većeg negativnog naelektrisanja na kiseoniku. Takođe, rezultati [Zhang i dr., 2008c] su pokazali da efikasnost prati sledeći redosled: $\text{Gln} > \text{Asn} > \text{Glu} > \text{Asp}$. Ispitivana jedinjenja deluju kao mešoviti inhibitori, ne menjaju mehanizam anodne i katodne reakcije, već samo blokiraju reakciona mesta na površini. Glutamin i asparagin su kao imino derivati glutaminske i asparaginske kiseline, efikasniji od Glu i Asp usled adsorpcije preko više atoma azota, a Gln je efikasniji od Asn zbog više metilena u molekularnoj strukturi. Zaštita nije dovoljna da bi se smatrali inhibitorima korozije bakra. Joni halogenih elemenata poboljšavaju adsorpciju delujući kao intermedijarni mostovi između pozitivno naelektrisane površine metala i pozitivnog dela organskog inhibitora, tako da se javlja sinergetski efekat, a najveća efikasnost postignuta je u prisustvu $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ KI}$ i $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ glutamina, i iznosila je 93,74 %. Metionin je amino kiselina koja u strukturi ima i $-\text{NH}_2$ i $-\text{S-CH}_3$ grupe, sprečava oksidaciju Cu(I) do rastvornog Cu(II) i time inhibira koroziju. Dodatak Zn^{2+} povećava EI. Istovremeno dolazi do promene u mehanizmu redukcije, stvara se kompleks cinka i metionina koji se adsorbuje na površini i inhibira katodnu reakciju, pri čemu se u prisustvu cinka stvara kompaktniji film nego u prisustvu samo MTI. Gomma i Wahdan [1994] ispitivali su dejstvo nekih amino kiseline na koroziju bakra u $1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$. Povećanje koncentracije amino kiseline utiče na povećanje EI osim u slučaju L-lizina koji na koncentracijama preko $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ pojačava koroziju. Najveća EI postignuta je na temperaturi $25 \text{ }^\circ\text{C}$, u prisustvu $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Redosled EI je: $\alpha\text{-alanin} > \text{L-glutamin} > \text{aspartinska kiselina} > \text{L-lizin}$, a u prisustvu $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ se menja u: $\text{L-lizin} > \alpha\text{-alanin} > \text{aspartinska kiselina} > \text{L-glutamin}$. Kao i u prethodnim slučajevima, adsorpcija je opisana Lengmirovom

izotermom, a primećeno je i da funkcionalne grupe imaju znaćajan uticaj na interakciju između adsorbovanih molekula. Efekat izazvan amino grupom, koja ima bazni karakter, je jaći od onog izazvanog karboksilnom grupom. Organska jedinjenja ispitivana u ovom radu su toksićna i inhibiraju koroziju bakra zbog prisustva slobodnih elektrona na atomu azota. Triptofan (Trp) je netoksićna amino kiselina i ispitivana je mogućnost njegove primene kao inhibitora korozije bakra u 0,5 mol dm⁻³ aerisanoj sumpornoj kiselini, u temperaturnom opsegu od 20 do 50 °C [Moretti i dr., 2002]. On deluje kao katodni inhibitor. Povećanje koncentracije deluje povoljno na efikasnost, a povišena temperatura nepovoljno. Triptofan se adsorbuje na površini bakra pod odrećenim uglom pri ćemu se može javiti fizićka ili hemijska adsorpcija, a sledi Bokris-Svinkelovu izotermu sa x=2. Mehanizam rastvaranja bakra se menja tako da se Cu oksiduje primarno do Cu(I) koji formira malo rastvoran [Cu-Trp_n]⁺_{ads} kompleks koji smanjuje koncentraciju Cu(I), ćineći dalju oksidaciju do Cu(II) neznatnom. U prisustvu inhibitora može se posredno formirati [Cu⁺_{ads}] zavisno od hemijske stabilnosti i oksidativnih osobina adsorbovanog [Cu-Trp_n]⁺_{ads} kompleksa:



Inhibicija se odrćava dok je kompleks adsorbovan. Iako triptofan podleće odrećenom procesu fotodegradacije, molekuli inhibitora su dobro adsorbovani na aktivnim mestima metala i/ili pasivnog sloja na 20 °C, na šta ukazuje i procenat inhibicije (PI) koji je iznosio 80 %, kako za rastvore drćane u mraku, tako i za one izloćene svetlu.

Efikasnost pojedinih ispitivanih amino kiselina prikazana je u Tabeli 6.

Amino kiseline i njihovi derivati su se pokazali i kao dobri inhibitori korozije gvoćđa [Moretti i dr., 2004], ćelika [Ashassi Sorkhabi i dr., 2004; Morad, 2005; Oguzie i dr., 2007; Olivares i dr., 2006], aluminijuma [Ashassi Sorkhabi i dr., 2005; El Shafei i dr., 1997], kao i legura [Bereket i Yurt, 2001; Ghasemi i Tizpar, 2006]. Mogu biti katodni, anodni ili mešoviti inhibitori. Takoće, potvrćen je povoljan uticaj prisustva heteroatoma, aromatićnog prstena kao i velike površine molekula. I u ovim slućajevima joni halogenih elemenata i amino kiseline pokazuju sinergetsko dejstvo na inhibiciju korozije metala.

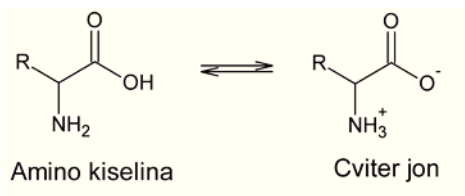
Tabela 6. Efikasnost inhibicije korozije bakra u prisustvu amino kiseline

Inhibitor	Koncentracija	Sredina	EI, %	Literatura
Val	1·10 ⁻³ M	1 mol dm ⁻³ HNO ₃	-20,00 ^a	Barouni i dr. [2008]
Gly			-01,00 ^a	
Arg			46,00 ^a	
Lys			56,00 ^a	
Cys			58,00 ^a	
Cys	16·10 ⁻³ mol dm ⁻³	0,6 mol dm ⁻³ NaCl	76,55 ^a	Ismail [2007]
	18·10 ⁻³ mol dm ⁻³	1 mol dm ⁻³ HCl	84,13 ^a	
	18·10 ⁻³ mol dm ⁻³ + 1·10 ⁻⁴ mol dm ⁻³ Cu ²⁺		89,52 ^a	
α-alanin	1·10 ⁻³ mol dm ⁻³	1 mol dm ⁻³ HCl 25°C	94,00 ^a	Gomma i Wahdan [1994]
Aspartinska kiselina			52,00 ^a	
L-Glutamin			55,00 ^a	
L-Lizin			74,00 ^a	
Trp	0,01 mol dm ⁻³ 1h	0,5 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄ 20 °C	86,90 ^a	Moretti i Guidi [2002]
Serin	1·10 ⁻³ mol dm ⁻³ 1h	0,5 mol dm ⁻³ HCl	83,10 ^b	Zhang i dr. [2008b]
Treonin			87,70 ^b	
Glutaminska kiselina			94,50 ^b	
DL-alanin	1·10 ⁻⁵ mol dm ⁻³	0,5 mol dm ⁻³ HCl	42,70 ^c	Zhang i dr. [2005]
DL-cistein			58,70 ^c	
BTA			36,20 ^c	
Metionin	12·10 ⁻³ mol dm ⁻³	0,5 mol dm ⁻³ HCl	76,70 ^b	Zhang i dr. [2009]
	12·10 ⁻³ mol dm ⁻³ MTI + 5·10 ⁻⁴ mol dm ⁻³ Zn ²⁺		91,96 ^a 87,07 ^b	
Asp	0,1 mol dm ⁻³	0,5 mol dm ⁻³ HCl	56,88 ^b	Zhang i dr. [2008c]
Glu			59,70 ^b	
Asn			65,26 ^b	
Gln			73,50 ^b	
Gln + KI	1·10 ⁻² mol dm ⁻³ + 5·10 ⁻³ mol dm ⁻³		93,74 ^b	

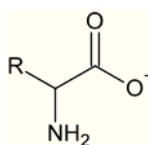
Vrednosti su proračunate na osnovu podataka dobijenih korišćenjem:

^a potenciodinamičkih krivih; ^b EIS; ^c gubitka mase

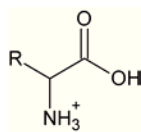
Što se tiče uticaja pH sredine, može se reći [Bereket i Yurt, 2001] da na izoelektričnoj tački amino kiseline imaju oblik cviter jona:



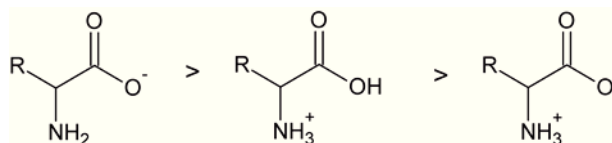
u baznoj sredini oblik amino kiseline je:



dok je u kiseljoj sredini:



Vrednost dipolnih momenata sledi redosled:



Na pH vrednostima u blizini izoelektrične tačke inhibitorsko dejstvo je minimalno, dok je u baznim rastvorima dipolni momenat veći i inhibicija jača. U kiselim rastvorima gde je pH ispod izoelektrične tačke, EI je veća usled porasta procentualnog udela vrsta sa većim dipolnim momentom.

1.5. Rezime

Na osnovu pregleda dostupnih podataka o dejstvu azolnih i nekih drugih grupa organskih jedinjenja, kao što su amino kiseline i purin i adenin, kao inhibitora korozije bakra zapaža se:

1. Triazoli se hemisorbuju na površini bakra i formiraju komplekse sa Cu(I) jonima. U rastvorima HCl triazoli su slabi inhibitori korozije bakra, ipak njihov derivat DTA, je dobar inhibitor korozije bakra. U svakom slučaju, iako je efikasnost BTA mala u kiseljoj sredini njegov derivat 5-hloro-BTA pruža najbolju zaštitu u ovoj sredini. U rastvorima NaCl primećeno je da je ATA bolji inhibitor korozije od PTAT, ali i da je BTA pokazao najbolje dejstvo među triazolima.
2. Tetrazoli formiraju zaštitne komplekse sa Cu(I) jonima, a inhibitorsko dejstvo favorizovano je visokom pH vrednošću. Njihova efikasnost je proučavana u rastvoru NaCl i pokazalo se da su tetrazoli koji sadrže fenil grupu superiorni u odnosu na ostale.
3. Tiadiazoli se vezuju za površinu bakra i smanjuju korozioni proces. Među ispitivanim tiadiazolima u rastvorima NaCl, AETD i MMTD pokazuju obećavajuće rezultate, a bizmutiol u hlorovodoničnoj kiselini.

4. Pirazol je slab inhibitor korozije bakra u HCl, ali bpirazoli su efikasni u rastvorima NaCl.
5. Imidazoli formiraju komplekse sa Cu(I) i Cu(II) jonima. 4-metilimidazol i MMI imaju visoku EI u HCl, a 1-fenil- i 1-(p-tolil)-4-metilimidazol u rastvorima NaCl.
6. Derivati tiazola pokazali su se kao efikasni inhibitori korozije bakra u kiseloj sulfatnoj sredini, naročito IPBDT. Dok u alkalnoj sredini koroziju bakra efikasno inhibira MBT, a legure bakra i 2-aminotiazol.
7. Purin i adenin deluju na koroziju bakra formiranjem filma [Cu-inhibitor]_{ads} i efikasniji su u neutralnoj u poređenju sa kiselom sredinom. Javlja se sinergetski efekat u prisustvu hloridnih jona. Adenin je efikasniji od purina.
8. Ispitivano je dejstvo amino kiselina i pokazalo se da su efikasnije u neutralnoj u odnosu na kiselu sredinu. Prisustvo jona halogenih elemenata poboljšava dejstvo amino kiselina. Efikasnije amino kiseline sadrže heteroatome, aromatični prsten ili imaju veliku površinu molekula.

Na osnovu pregleda postojeće literature iz oblasti korozije bakra i inhibicije korozije, može se zaključiti da je ponašanje bakra u alkalnoj sredini u prisustvu inhibitora korozije, kao što su azoli, purin, adenin i amino kiseline, nedovoljno ili čak nimalo ispitivano. Prezentovani podaci ukazuju na to da bi se mogli očekivati zaista dobri rezultati primenom ovih jedinjenja kao inhibitora.

1.6. Literatura

- Abdullah, A. M., Al-Kharafi, F. M., & Ateya, B. G. (2006), Intergranular corrosion of copper in the presence of benzotriazole, *Scripta Materialia*, 54(9) 1673-1677. doi:10.1016/j.scriptamat.2006.01.014
- Al Kharafi, F.M., Abdullah, A.M., & Ateya, B.G. (2007a), A quartz microbalance study of the kinetics of interaction of benzotriazole with copper, *Journal of Applied Electrochemistry*, 37 1177-1182.
- Al Kharafi, F.M., Abdullah, A.M., Ghayad, I.M., & Ateya, B.G. (2007b), Effect of sulfide pollution on the stability of the protective film of benzotriazole on

- copper, *Applied Surface Science*, 253(22) 8986-8991.
doi:10.1016/j.apsusc.2007.05.017
- Ammeloot, F., Fiaud, C., & Sutter, E.M.M. (1997), Application of photoelectrochemical methods for the characterization of Cu(I) oxide layers modified in the presence of corrosion inhibitors, *Electrochimica Acta*, 42(23-24) 3565-3574.
doi:10.1016/S0013-4686(97)00018-2
- Antonijević, M. M., & Petrović, M. B. (2008), Copper Corrosion Inhibitors . A review, *International Journal of Electrochemical Science*, 3 1 - 28.
- Antonijević, M. M., Alagić, S. C., Petrović, M. B., Radovanović, M. B., & Stamenković, A. T. (2009a), The Influence of pH on Electrochemical Behavior of Copper in Presence of Chloride Ions, *International Journal of Electrochemical Science*, 4 516 - 524.
- Antonijević, M. M., Bogdanović, G. D., Radovanović, M. B., Petrović, M. B., & Stamenković, A. T. (2009b), Influence of pH and Chloride Ions on Electrochemical Behavior of Brass in Alkaline Solution, *International Journal of Electrochemical Science*, 4 654 - 661.
- Antonijević, M. M., Milić, S. M., & Petrović, M. B. (2009c), Films formed on copper surface in chloride media in the presence of azoles, *Corrosion Science*, 51(6) 1228-1237. doi:10.1016/j.corsci.2009.03.026
- Antonijević, M.M., Milić, S.M., Dimitrijević, M.D., Petrović, M.B., Radovanović, M.B., & Stamenković, A.T. (2009e), The influence of pH and chlorides on electrochemical behavior of copper in the presence of benzotriazole, *International Journal of Electrochemical Science*, 4 962-979.
- Antonijević, M.M., Milić, S.M., Radovanović, M.B., Petrović, M.B., & Stamenković, A.T. (2009f), Influence of pH and chlorides on electrochemical behavior of brass in presence of benzotriazole, *International Journal of Electrochemical Science*, 4 1719-1734.
- Arancibia, A., Henriquez-Roman, J., Páez, M.A., Padilla-Campos, L., Zagal, J.H., Costamagna, J., & Cárdenas-Jirón, G. (2006), Influence of 5-chloro and 5-methyl benzotriazole on the corrosion of copper in acid solution: An experimental and theoretical approach, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 10 894-904.

- Ashassi-Sorkhabi, H., Majidi, M.R., & Seyyedi, K. (2004), Investigation of inhibition effect of some amino acids against steel corrosion in HCl solution, *Applied Surface Science*, 225(1-4) 176-185. doi:10.1016/j.apsusc.2003.10.007
- Ashassi-Sorkhabi, H., Ghasemi, Z., & Seifzadeh, D. (2005), The inhibition effect of some amino acids towards the corrosion of aluminum in 1M HCl+1M H₂SO₄ solution, *Applied Surface Science*, 249(1-4) 408-418. doi:10.1016/j.apsusc.2004.12.016
- Asselin, F. J., & Rohrman, F. A. (1940), Corrosion of Copper by Sodium Halide Solutions, *Industrial and Engineering Chemistry*, 32(7) 1015-1016.
- Badawy, W. A., Ismail, K. M., & Fathi, A. M. (2005), Environmentally safe corrosion inhibition of the Cu – Ni alloys in acidic sulfate solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, 35 879-888. doi:10.1007/s10800-005-4741-6
- Badawy, W. A., Ismail, K. M., & Fathi, A. M. (2006), Corrosion control of Cu – Ni alloys in neutral chloride solutions by amino acids, *Electrochimica Acta*, 51 4182-4189. doi:10.1016/j.electacta.2005.11.037
- Baeza, H., Guzman, M., Ortega, P., & Vera, L. (2003), Corrosion inhibition of copper in 0.5 M hydrochloric acid by 1,3,4-thiadiazole-2,5-dithiol, *Journal of the Chilean Chemical Society*, 48 23-26.
- Barouni, K., Bazzi, L., Salghi, R., Mihit, M., Hammouti, B., Albourine, A., & Issami, S. E. (2008), Some amino acids as corrosion inhibitors for copper in nitric acid solution, *Materials Letters*, 62 3325-3327. doi:10.1016/j.matlet.2008.02.068
- Bartley, J., Huynh, N., Bottle, S. E., Flitt, H., Notoya, T., & Schweinsberg, D. P. (2003), Computer simulation of the corrosion inhibition of copper in acidic solution by alkyl esters of 5-carboxybenzotriazole, *Corrosion Science*, 45(1) 81-96. doi:10.1016/S0010-938X(02)00051-3
- Bayoumi, F.M., Abdullah, A.M., & Attia, B. (2008), Kinetics of corrosion inhibition of benzotriazole to copper in 3.5% NaCl, *Materials and Corrosion*, 59 691-696.
- Bereket, G., Pakdil, S., & Öğretir, C. (2007), Determination of inhibition effects of various imidazole derivatives on copper corrosion in 0.1M HCl media, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 42(3) 253-259. doi:10.1179/174327807X214563

- Bereket, G., & Yurt, A. (2001), The inhibition effect of amino acids and hydroxy carboxylic acids on pitting corrosion of aluminum alloy 7075, *Corrosion Science*, 43(6) 1179-1195. doi:10.1016/S0010-938X(00)00135-9
- Blajiev, O., & Hubin, A. (2004), Inhibition of copper corrosion in chloride solutions by amino-mercapto-thiadiazol and methyl-mercapto-thiadiazol: an impedance spectroscopy and a quantum-chemical investigation, *Electrochimica Acta*, 49 2761-2770.
- Blajiev, O., Breugelmans, T., Pintelon, R., Terry, H., & Hubin, A. (2008), Potentiodynamic EIS investigation of the 2-methyl-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole adsorption on copper, *Electrochimica Acta*, 53(25) 7451-7459. doi:10.1016/j.electacta.2008.01.048
- Bratescu, M., Allred, D., Saito, N., Sarikaya, M., & Takai, O. (2007), Attenuated total reflectance spectroscopy of simultaneous processes: Corrosion inhibition of cuprous oxide by benzotriazole, *Applied Surface Science*, 254 2960-2966. doi:10.1016/j.apsusc.2007.10.048
- Cao, P. G., Yao, J. L., Zheng, J. W., Gu, R. a., & Tian, Z. Q. (2002), Comparative Study of Inhibition Effects of Benzotriazole for Metals in Neutral Solutions As Observed with Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, *Langmuir*, 18(1) 100-104. doi:10.1021/la010575p
- Carron, K. T., Xue, G., & Lewis, M. L. (1991), A surface enhanced Raman spectroscopy study of the corrosion-inhibiting properties of benzimidazole and benzotriazole on copper, *Langmuir*, 7 2-4.
- Christy, A.G., Lowe, A., Otieno-Alego, V., Stoll, M., & Webster, R. D. (2004), Voltammetric and Raman microspectroscopic studies on artificial copper pits grown in simulated potable water, *Journal of Applied Electrochemistry*, 34(2) 225-233. doi:10.1023/B:JACH.0000009923.35223.f8
- Cotton, F.A., Murillo, C.A., & Wang, X. (1998), Trinuclear complexes of copper, cobalt and iron with N, N'-di(2-pyridyl)formamidinate ligands, $[M_3(DPyF)_4][PF_6]_2$, *Inorganic Chemistry Communications*, 1 281-283.
- Dafali, A., Hammouti, B., Touzani, R., Kertit, S., Ramdani, A., & Kacemi, K. E. (2002), Corrosion inhibition of copper in 3 per cent NaCl solution by new

- bipyrazolic derivatives, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 49(2) 96-104.
doi:10.1108/00035590210419335
- Dugdale, I., & Cotton, J.B. (1963), An electrochemical investigation on the prevention of staining of copper by benzotriazole, *Corrosion Science*, 3 69-74.
- Duthil, J.-P., Mankowski, G., & Giusti, A. (1996), The synergetic effect of chloride and sulphate on pitting corrosion of copper, *Corrosion Science*, 38(10) 1839-1849.
doi:10.1016/S0010-938X(96)88250-3
- Edsall, J.T., Felsenfeld, G., Goodman, D.S., & Gurd, F.R.N. (1954), The association of imidazole with the ions of zinc and cupric copper, *Journal of the American Chemical Society*, 76 3054-3061.
- Edwards, M., Rehring, J., & Meyer, T. (1994), Inorganic Anions and Copper Pitting, *Corrosion*, 50 366-372.
- Elmorsi, M. A., & Hassanein, A.M. (1999), Corrosion inhibition of copper by heterocyclic compounds, *Corrosion Science*, 41(12) 2337-2352.
doi:10.1016/S0010-938X(99)00061-X
- El-Naggar, M.M. (2000a), Bis-triazole as a new corrosion inhibitor for copper in sulfate solution. A model for synergistic inhibition action, *Journal of Materials Science*, 35 6189-6195.
- El-Naggar, M.M. (2000b), Bis-aminoazoles corrosion inhibitors for copper in 4.0 M HNO₃ solutions, *Corrosion Science*, 42(5) 773-784. doi:10.1016/S0010-938X(99)00066-9
- El-Shafei, A.A., Moussa, M.N., & El-Far, A.A. (1997), Inhibitory effect of amino acids on Al pitting corrosion in 0.1 M NaCl, *Journal of Applied Electrochemistry*, 27 1075-1078.
- Faltermeier, R. B. (1998), A corrosion inhibitor test for copper-based artifacts, *Studies in Conservation*, 44(February) 121-128.
- Finšgar, M., Milošev, I., & Pihlar, B. (2007), Inhibition of copper corrosion studied by electrochemical and EQCN techniques, *Acta Chimica Slovenica*, 54 591-597.
- Finšgar, M., Lesar, A., Kokalj, A., & Milošev, I. (2008), A comparative electrochemical and quantum chemical calculation study of BTAH and BTAOH as copper corrosion inhibitors in near neutral chloride solution, *Electrochimica Acta*, 53(28) 8287-8297. doi:10.1016/j.electacta.2008.06.061

- Fitzgerald, K. P., Nairn, J., & Atrens, A. (1998), The chemistry of copper patination, *Corrosion Science*, 40(12) 2029-2050. doi:10.1016/S0010-938X(98)00093-6
- Fonsati, M., Zucchi, F., & Trabanelli, G. (1998), Study of corrosion inhibition of copper in 0.1 M NaCl using the EQCM technique, *Electrochimica Acta*, 44 311-322.
- Frignani, A., Tommesani, L., Brunoro, G., Monticelli, C., & Fogagnolo, M. (1999), Influence of the alkyl chain on the protective effects of 1,2,3-benzotriazole towards copper corrosion. Part I: inhibition of the anodic and cathodic reactions, *Corrosion Science*, 41 1205-1215.
- Geler, E., & Azambuja, D. S. (2000), Corrosion inhibition of copper in chloride solutions by pyrazole, *Corrosion Science*, 42(4) 631-643. doi:10.1016/S0010-938X(99)00080-3
- Ghasemi, Z., & Tizpar, A. (2006), The inhibition effect of some amino acids towards Pb–Sb–Se–As alloy corrosion in sulfuric acid solution, *Applied Surface Science*, 252(10) 3667-3672. doi:10.1016/j.apsusc.2005.05.043
- Gomma, G.K., & Wahdan, M. H. (1994), Effect of temperature on the acidic dissolution of copper in the presence of amino acids, *Materials Chemistry and Physics*, 39 142-148.
- Guilminot, E., Dalard, F., Degryny, C., Hiron, X., & Antique, L. A. (2000), Benzotriazole as inhibitor for copper with and without corrosion products in aqueous polyethylene glycol, *Journal of Applied Electrochemistry*, 30 21-28.
- Hao, Y.-Z., Yang, M.-Z., Yu, C., Cai, S.-M., & Zhou, G.-D. (1999), The effects of chloride ions and benzotriazole on photoresponses of copper electrodes, *Thin Solid Films*, 347(1-2) 289-294. doi:10.1016/S0040-6090(98)01745-3
- Hope, G.A., Schweinsberg, D.P., & Fredericks, P.M. (1994), Application of FT-Raman spectroscopy to the study of the benzotriazole inhibition of acid copper corrosion, *Spectrochimica Acta*, 50A 2019-2026.
- Huynh, N., Bottle, S. E., Notoya, T., & Schweinsberg, D. P. (2002), Inhibition of copper corrosion by coatings of alkyl esters of carboxybenzotriazole, *Corrosion Science*, 44(11) 2583-2596. doi:10.1016/S0010-938X(02)00014-8
- Ingelgem, Y. V., Hubin, A., & Vereecken, J. (2007), Investigation of the first stages of the localized corrosion of pure copper combining EIS , FE-SEM and FE-

- AES, *Science And Technology*, 52 7642-7650.
doi:10.1016/j.electacta.2006.12.039
- Ingelgem, Y.V., Tourwé, E., Vereecken, J., & Hubin, A. (2008), Application of multisine impedance spectroscopy, FE-AES and FE-SEM to study the early stages of copper corrosion, *Electrochimica Acta*, 53 7523-7530.
- Ismail, K. M., Fathi, A. M., & Badawy, W. A. (2004a), The Influence of Ni Content on the Stability of Copper–Nickel Alloys in Alkaline Sulphate Solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, 34(8) 823-831.
doi:10.1023/B:JACH.0000035612.66363.a3
- Ismail, K.M., Elsherif, R.M., & Badawy, W.A. (2004b), Effect of Zn and Pb contents on the electrochemical behavior of brass alloys in chloride-free neutral sulfate solutions, *Electrochimica Acta*, 49(28) 5151-5160. doi: 10.1016/j.electacta.2004.06.028.
- Ismail, K. (2007), Evaluation of cysteine as environmentally friendly corrosion inhibitor for copper in neutral and acidic chloride solutions, *Electrochimica Acta*, 52(28) 7811-7819. doi:10.1016/j.electacta.2007.02.053
- Issami, S. E., Bazzi, L., Mihit, M., Hammouti, B., Kertit, S., Addi, E. A., & Salghi, R. (2007), Triazolic compounds as corrosion inhibitors for copper in hydrochloric acid, *Pigment & Resin Technology*, 36(3) 161-168.
doi:10.1108/03699420710749027
- Itabashi, M., Shoji, K., & Itoh, K. (1982), Raman Spectra of Copper(II)-Histamine (1:2) and Nickel(II)-Histamine (1:2) Aqueous Solutions, *Inorganic Chemistry*, 21 3484-3489.
- Josefowicz, J. Y., Xie, L., & Farrington, G. C. (1993), Observation of Intermediate CuCl Species during the Anodic Dissolution of Cu Using Atomic Force Microscopy, *The Journal of Physical Chemistry*, 97(46) 11995-11998.
- Kear, G., Barker, B.D., & Walsh, F.F. (2004), Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media—a critical review, *Corrosion Science*, 46(1) 109-135. doi:10.1016/S0010-938X(02)00257-3
- Kilinçeker, G., & Galip, H. (2008), The effects of acetate ions (CH₃COO⁻) on electrochemical behavior of copper in chloride solutions, *Materials Chemistry and Physics*, 110(2-3) 380-386. doi:10.1016/j.matchemphys.2008.02.026

- Kitagawa, S., & Munakata, M. (1984), ^{63}Cu NMR studies of copper(I) complexes. Relationship between ^{63}Cu chemical shift and metal-ligand bonding, *Inorganic Chemistry*, 23 4388-4390.
- Kosec, T., Milošev, I., & Pihlar, B. (2007), Benzotriazole as an inhibitor of brass corrosion in chloride solution, *Applied Surface Science*, 253(22) 8863-8873. doi:10.1016/j.apsusc.2007.04.083
- Kosec, T., Merl, D., & Milošev, I. (2008), Impedance and XPS study of benzotriazole films formed on copper, copper–zinc alloys and zinc in chloride solution, *Corrosion Science*, 50(7) 1987-1997. doi:10.1016/j.corsci.2008.04.016
- Lakshminarayanan, V., Kannan, R., & Rajagopalan, S. R. (1994), Cyclic voltammetric behavior of certain copper-azole systems using carbon paste electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 364(1-2) 79-86. doi:10.1016/0022-0728(93)02924-7
- Lalitha, A., Ramesh, S., & Rajeswari, S. (2005), Surface protection of copper in acid medium by azoles and surfactants, *Electrochimica Acta*, 51(1) 47-55. doi:10.1016/j.electacta.2005.04.003
- Lane, T.J., C.S.C., & Quinlan, K.P. (1960), Metal binding of the benzimidazoles, *Journal of the American Chemical Society*, 82 2994-2997.
- Larabi, L., Benali, O., Mekelleche, S., & Harek, Y. (2006), 2-Mercapto-1-methylimidazole as corrosion inhibitor for copper in hydrochloric acid, *Applied Surface Science*, 253(3) 1371-1378. doi:10.1016/j.apsusc.2006.02.013
- Lee, W. (2003), Inhibiting effects of imidazole on copper corrosion in 1 M HNO_3 solution, *Materials Science and Engineering A*, 348(1-2) 217-226. doi:10.1016/S0921-5093(02)00734-7
- Lewis, M. L., Ledung, L., & Carron, K. T. (1993), Surface structure determination of thin films of benzimidazole on copper using surface enhanced Raman spectroscopy, *Langmuir*, 9(1) 186-191. doi:10.1021/la00025a037
- Loo, B. H., Ibrahim, A., & Emerson, M. T. (1998), Analysis of surface coverage of benzotriazole and 6-tolyltriazole mixtures on copper electrodes from surface-enhanced Raman spectra, *Chemical Physics Letters*, 287(3-4) 449-454. doi:10.1016/S0009-2614(98)00058-X

- Mamaş, S., Kıyak, T., Kabasakaloğlu, M., & Koç, A. (2005), The effect of benzotriazole on brass corrosion, *Materials Chemistry and Physics*, 93(1) 41-47. doi:10.1016/j.matchemphys.2005.02.012
- Mankowski, G., Duthil, J. P., & Giusti, A. (1997), The pit morphology on copper in chloride- and sulphate-containing solutions, *Corrosion Science*, 39(1) 27-42. doi:10.1016/S0010-938X(96)00100-X;
- Marconato, J.C., Bulhões, L.O., & Temperini, M.L. (1998), A spectroelectrochemical study of the inhibition of the electrode process on copper by 2-mercaptopbenzothiazole in ethanolic solutions, *Electrochimica Acta*, 43(7) 771-780.
- Martens, W., Frost, R. L., Klopogge, J. T., & Williams, P. A. (2003), Raman spectroscopic study of the basic copper sulphates-implications for copper corrosion and “bronze disease“, *Journal of Raman Spectroscopy*, 34(2) 145-151. doi:10.1002/jrs.969
- Matos, J. B., Elia, E. D., Barcia, O. E., Mattos, O. R., Pébère, N., & Tribollet, B. (2001), Rotating disc and hemispherical electrodes for copper dissolution study in hydrochloric solution in the presence of benzotriazole, *Electrochimica Acta*, 46 1377- 1383.
- Matos, J. B., Pereira, L. P., Agostinho, S. M. L., Barcia, O. E., Cordeiro, G. G. O., & D’Elia, E. (2004), Effect of cysteine on the anodic dissolution of copper in sulfuric acid medium, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 570(1) 91-94. doi:10.1016/j.jelechem.2004.03.020
- Maurice, V., Klein, L.H., Strehblow, H.-H., & Marcus, P. (2003), In Situ STM Study of the Initial Stages of Anodic Oxidation of Cu(111) in the Presence of Sulfates, *Journal of The Electrochemical Society*, 150(7) B316-B324.
- Mazhar, A. A., Salih, S.A., Gad-Allah, A. G., & Tammam, R. H. (2007), Corrosion Inhibition of Zn-Al-Cu Alloy by 2-Aminothiazole, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 17(2) 260-270. doi:10.1007/s11665-007-9137-9
- Mihit, M., Salghi, R., Issami, S. E., Bazzi, L., Hammouti, B., Addi, E. A., & Kertit, S. (2006), A study of tetrazoles derivatives as corrosion inhibitors of copper in nitric acid, *Pigment & Resin Technology*, 35(3) 151-157. doi:10.1108/03699420610665184

- Modestov, A.D., Zhou, G.-D., Wu, Y.-P., Notoya, T., & Schweinsberg, D.P. (1994), A study of the electrochemical formation of Cu(I)-BTA films on copper corrosion inhibition in aqueous chloride/benzotriazole solutions, *Corrosion Science*, 36 1931-1946.
- Modestov, A.D., Zhou, G.-D., Ge, H.-H., & Loo, B. H. (1995), A study by voltammetry and the photocurrent response method of copper electrode behavior in acidic and alkaline solutions containing chloride ions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 380(1-2) 63-68. doi:10.1016/0022-0728(94)03577-P
- Morad, M. S. (2005), Effect of amino acids containing sulfur on the corrosion of mild steel in phosphoric acid solutions containing Cl⁻, F⁻ and Fe³⁺ ions: Behavior under polarization conditions, *Journal of Applied Electrochemistry*, 35(9) 889-895. doi:10.1007/s10800-005-4745-2
- Moretti, G., Molokanov, V. V., Quartarone, G., & Zingales, A. (1998), In-Situ Contact Electrical Resistance Technique for Investigating Corrosion Inhibitor Adsorption on Copper Electrodes, *Corrosion*, 54(2) 135. doi:10.5006/1.3284837
- Moretti, G., & Guidi, F. (2002), Tryptophan as copper corrosion inhibitor in 0.5 M aerated sulfuric acid, *Corrosion Science*, 44(9) 1995-2011. doi:10.1016/S0010-938X(02)00020-3
- Moretti, G., Guidi, F., & Grion, G. (2004), Tryptamine as a green iron corrosion inhibitor in 0.5 M deaerated sulphuric acid, *Corrosion Science*, 46(2) 387-403. doi:10.1016/S0010-938X(03)00150-1
- Munoz, A., Anton, J., Guinon, J., & Herranz, V. (2004), Comparison of inorganic inhibitors of copper, nickel and copper-nickels in aqueous lithium bromide solution, *Electrochimica Acta*, 50(4) 957-966. doi:10.1016/j.electacta.2004.07.048
- Noli, F., Misaelides, P., Hatzidimitriou, A., Pavlidou, E., & Kokkoris, M. (2003), Investigation of artificially produced and natural copper patina layers, *Journal of Materials Chemistry*, 13(1) 114-120. doi:10.1039/b206773k
- Nozaki, Y., Gurd, F.R.N., Chen, R.F., & Edsall, J.T. (1957), The association of 4-methylimidazole with the ions of cupric copper and zinc; with some observations on 2,4-dimethylimidazole, *Journal of the American Chemical Society*, 79 2123-2129.

- Núñez, L., Reguera, E., Corvo, F., González, E., & Vasquez, C. (2005), Corrosion of copper in seawater and its aerosols in a tropical island, *Corrosion Science*, 47(2) 461-484. doi:10.1016/j.corsci.2004.05.015
- Oguzie, E. E., Li, Y., & Wang, F. H. (2007), Corrosion inhibition and adsorption behavior of methionine on mild steel in sulfuric acid and synergistic effect of iodide ion, *Journal of colloid and interface science*, 310(1) 90-8. doi:10.1016/j.jcis.2007.01.038
- Olivares, O., Likhanova, N.V., Gómez, B., Navarrete, J., Llanos-Serrano, M.E., Arce, E., & Hallen, J.M. (2006), Electrochemical and XPS studies of decylamides of α -amino acids adsorption on carbon steel in acidic environment, *Applied Surface Science*, 252 2894-2909.
- Otieno-Alego, V., Huynh, N., Notoya, T., Bottle, S. E., & Schweinsberg, D. P. (1999), Inhibitive effect of 4- and 5-carboxybenzotriazole on copper corrosion in acidic sulphate and hydrogen sulphide solutions, *Corrosion Science*, 41(4) 685-697. doi:10.1016/S0010-938X(98)00138-3
- Otmačić, H., & Stupnišek-Lisac, E. (2003), Copper corrosion inhibitors in near neutral media, *Electrochimica Acta*, 48(8) 985-991. doi:10.1016/S0013-4686(02)00811-3
- Pavlović, M.G., Pavlović, Lj.J., Doroslovački, I.D., & Nikolić, N.D. (2004), The effect of benzoic acid on the corrosion and stabilisation of electrodeposited copper powder, *Hydrometallurgy*, 73(1-2) 155-162. doi:10.1016/j.hydromet.2003.08.005
- Prins, R., Birker, P.J.M.W.L., Haasnoot, J.G., Verschoor, G.C., & Reedijk, J. (1985), Magnetic properties of dimeric disubstituted – triazole copper(II) compounds. X-ray structure of bis[μ -3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazolato- N^1, N^2, N^3]-bis[aqua(trifluoromethanesulfonato-O)copper(II)], *Inorganic Chemistry*, 24 4128-4133.
- Qafsaoui, W., Blanc, Ch., Roques, J., Pébère, N., Srhiri, A., Mijoule, C., & Mankowski, G. (2001), Pitting corrosion of copper in sulphate solutions : inhibitive effect of different triazole derivative inhibitors, *Journal of Applied Electrochemistry*, 31 223-231.

- Rahmouni, K., Hajjaji, N., Keddami, M., Srhiri, A., & Takenouti, H. (2007), The inhibiting effect of 3-methyl 1,2,4-triazole 5-thione on corrosion of copper in 3% NaCl in presence of sulphide, *Electrochimica Acta*, 52(27) 7519-7528. doi:10.1016/j.electacta.2006.12.079
- Ramesh, S., Rajeswari, S., & Maruthamuthu, S. (2004), Corrosion inhibition of copper by new triazole phosphonate derivatives, *Applied Surface Science*, 229(1-4) 214-225. doi:10.1016/j.apsusc.2004.01.063
- Ramesh, S., & Rajeswari, S. (2005), Evaluation of inhibitors and biocide on the corrosion control of copper in neutral aqueous environment, *Corrosion Science*, 47(1) 151-169. doi:10.1016/j.corsci.2004.05.013
- Sastri, V.S., Elboujdaini, M., & Perumareddi, J.R. (2005), Utility of quantum chemical parameters in the rationalization of corrosion inhibition efficiency of some organic inhibitors, *Corrosion*, 61 933-942.
- Sastri, V. S., Perumareddi, J. R., Lashgari, M., & Elboujdaini, M. (2008), Application of ligand field theory in corrosion inhibition, *Corrosion*, 64(4) 283-288. doi:10.5006/1.3278472
- Scendo, M. (2007a), The effect of purine on the corrosion of copper in chloride solutions, *Corrosion Science*, 49(2) 373-390. doi:10.1016/j.corsci.2006.06.022
- Scendo, M. (2007b), Corrosion inhibition of copper by purine or adenine in sulphate solutions, *Corrosion Science*, 49 3953-3968. doi:10.1016/j.corsci.2007.03.037
- Scendo, M. (2007c), Inhibitive action of the purine and adenine for copper corrosion in sulphate solutions, *Corrosion Science*, 49(7) 2985-3000. doi:10.1016/j.corsci.2007.01.002
- Scendo, M. (2008a), The influence of adenine on corrosion of copper in chloride solutions, *Corrosion Science*, 50(7) 2070-2077. doi:10.1016/j.corsci.2008.04.007
- Scendo, M. (2008b), Inhibition of copper corrosion in sodium nitrate solutions with nontoxic inhibitors, *Corrosion Science*, 50(6) 1584-1592. doi:10.1016/j.corsci.2008.02.015
- Scendo, M., & Hepel, M. (2007), Inhibiting properties of benzimidazole films for Cu(II)/Cu(I) reduction in chloride media studied by RDE and EQCN techniques, *Corrosion Science*, 49 3381-3407. doi:10.1016/j.corsci.2007.03.022

- Scendo, M., & Hepel, M. (2008), Inhibiting properties of benzimidazole films for Cu(II)/Cu(I) reduction in chloride media studied by RDE and EQCN techniques, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 613(1) 35-50.
doi:10.1016/j.jelechem.2007.10.014
- Sherif, E.-S.M., & Park, S.-M. (2006a), Effects of 2-amino-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazole on copper corrosion as a corrosion inhibitor in aerated acidic pickling solutions, *Electrochimica Acta*, 51 6556-6562.
- Sherif, E. (2006b), Effects of 2-amino-5-(ethylthio)-1,3,4-thiadiazole on copper corrosion as a corrosion inhibitor in 3% NaCl solutions, *Applied Surface Science*, 252(24) 8615-8623. doi:10.1016/j.apsusc.2005.11.082
- Sherif, E.S.M., & Park, S.-M. (2006c), 2-Amino-5-ethyl-1,3,4-thiadiazole as a corrosion inhibitor for copper in 3.0% NaCl solutions, *Corrosion Science*, 48 4065-4079.
doi:10.1016/j.corsci.2006.03.011
- Sherif, E.-S. M., Erasmus, R. M., & Comins, J. D. (2007a), Corrosion of copper in aerated acidic pickling solutions and its inhibition by 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol, *Journal of colloid and interface science*, 306(1) 96-104.
doi:10.1016/j.jcis.2006.10.029
- Sherif, E.-S. M., Erasmus, R. M., & Comins, J. D. (2007b), Effects of 3-amino-1,2,4-triazole on the inhibition of copper corrosion in acidic chloride solutions, *Journal of colloid and interface science*, 311(1) 144-151.
doi:10.1016/j.jcis.2007.02.064
- Sherif, E.-S.M., Erasmus, R. M., & Comins, J. D. (2007c), Corrosion of copper in aerated synthetic sea water solutions and its inhibition by 3-amino-1,2,4-triazole, *Journal of colloid and interface science*, 309 470-477.
doi:10.1016/j.jcis.2007.01.003
- Sherif, E.-S.M, El Shamy, A.M., Ramla, M.M., & El Nazhawy, A.O.H. (2007d), 5-(Phenyl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol as a corrosion inhibitor for copper in 3.5% NaCl solutions, *Materials Chemistry and Physics*, 102(2-3) 231-239.
doi:10.1016/j.matchemphys.2006.12.009
- Sherif, E.-S.M., Erasmus, R.M., & Comins, J.D. (2009), Inhibition of corrosion processes on copper in aerated sodium chloride solutions by 5-(3-aminophenyl)-tetrazole, *Journal of Applied Electrochemistry*, 39 83-91.

- Souto, R.M., González, S., Salvarezza, R.C., & Arvia, A.J. (1994), Kinetics of copper passivation and pitting corrosion in Na₂SO₄ containing dilute NaOH aqueous solution, *Electrochimica Acta*, 39(17) 2619-2628. doi: 10.1016/0013-4686(94)00204-5.
- Stupnišek-Lisac, E., Božić, A.L., & Cafuk, I. (1998), Low-Toxicity Copper Corrosion Inhibitors, *Corrosion*, 54(9) 713-720. doi:10.5006/1.3284890
- Stupnišek-Lisac, E., Cinotti, V., & Reichenbach, D. (1999), Atmospheric corrosion inhibitors for copper in the electronics industry, *Journal of Applied Electrochemistry*, 29 117-122.
- Stupnišek-Lisac, E., Brnada, A., & Mance, A.D. (2000), Secondary amines as copper corrosion inhibitors in acid media, *Corrosion Science*, 42(2) 243-257. doi:10.1016/S0010-938X(99)00065-7
- Stupnišek-Lisac, E., Gazivoda, A., & Madžarac, M. (2002), Evaluation of non-toxic corrosion inhibitors for copper in sulphuric acid, *Electrochimica Acta*, 47(26) 4189-4194. doi:10.1016/S0013-4686(02)00436-X
- Subramanian, R., & Lakshminarayanan, V. (2002), Effect of adsorption of some azoles on copper passivation in alkaline medium, *Corrosion Science*, 44(3) 535-554. doi:10.1016/S0010-938X(01)00085-3
- Sutter, E.M.M., Ammeloot, F., Pouet, M.J., Fiaud, C., & Couffignal, R. (1999), Heterocyclic compounds used as corrosion inhibitors: correlation between ¹³C and ¹H NMR spectroscopy and inhibition efficiency, *Corrosion Science*, 41 105-115.
- Szőcs, E., Vastag, G., Shaban, a, & Kalman, E. (2005), Electrochemical behaviour of an inhibitor film formed on copper surface, *Corrosion Science*, 47(4) 893-908. doi:10.1016/j.corsci.2004.06.029
- Tang, Y.-M., Yang, W.-Z., Yin, X.-S., Liu, Y., Wan, R., & Wang, J.-T. (2009), Phenyl-substituted amino thiadiazoles as corrosion inhibitors for copper in 0.5M H₂SO₄, *Materials Chemistry and Physics*, 116(2-3) 479-483. doi:10.1016/j.matchemphys.2009.04.018
- Tromans, D., & Sun, R.-H. (1991), Anodic polarization behavior of copper in aqueous chloride/benzotriazole solutions, *Journal of the Electrochemical Society*, 138 3235-3244.

- Tromans, D., & Sun, R.-H. (1992), Anodic behavior of copper in weakly alkaline solutions, *Journal of the Electrochemical Society*, 139(7) 1945-1951. doi: 10.1149/1.2069527.
- Tromans, D., & Silva, J.C. (1997a), Behavior of Copper in Acidic Sulfate Solution: Comparison with Acidic Chloride, *Corrosion (Houston)*, 53(3) 171-178. doi: 10.5006/1.3280457.
- Tromans, D., & Silva, J.C. (1997b), Anodic behavior of copper in chloride/tolytriazole and chloride/benzotriazole solutions, *Corrosion*, 53(1) 16-25.
- Tromans, D. (1998), Aqueous potential-pH equilibria in copper-benzotriazole systems, *Journal of the Electrochemical Society*, 145 L42-L45.
- Vastag, G., Szöcs, E., Shaban, A., & Kálmán, E. (2001), New inhibitors for copper corrosion, *Pure and Applied Chemistry*, 73(12) 1861-1869. doi:10.1351/pac200173121861
- Vera, R., Bastidas, F., Villarroel, M., Oliva, A., Molinari, A., Ramirez, D., & Delrio, R. (2008), Corrosion inhibition of copper in chloride media by 1,5-bis(4-dithiocarboxylate-1-dodecyl-5-hydroxy-3-methylpyrazolyl)pentane, *Corrosion Science*, 50(3) 729-736. doi:10.1016/j.corsci.2007.10.004
- Villamil, R.F.V., Cordeiro, G.G.O., Matos, J., D'Elia, E., & Agostinho, S.M.L. (2002), Effect of sodium dodecylsulfate and benzotriazole on the interfacial behavior of Cu/Cu(II), H₂SO₄, *Materials Chemistry and Physics*, 78(2) 448-452. doi:10.1016/S0254-0584(02)00347-4
- Warraky, A. E., Shayeb, H.A.E., & Sherif, E.-S.M. (2004), Pitting corrosion of copper in chloride solutions, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 51 52-61.
- Wu, Y-C., Zhang, P., Pickering, H.W., & Allara, D.L. (1993), Effect of KI on Improving Copper Corrosion Inhibition Efficiency of Benzotriazole in Sulfuric Acid Electrolytes, *Journal of the Electrochemical Society*, 140(10) 2791-2800. doi.org.proxy.kobson.nb.rs:2048/10.1149/1.2220912
- Xu, Z., Lau, S., & Bohn, P. W. (1993), The role of nitrogen and sulfur heterocycles in corrosion inhibition. 1. Initial steps in the adsorption of benzotriazole at copper(I) and copper(II) oxides, *Langmuir*, 9(4) 993-1000. doi:10.1021/la00028a019

- Xue, G., Ding, J., Lu, P., & Dong, J. (1991), SERS, XPS, and electroanalytical studies of the chemisorption of benzotriazole on a freshly etched surface and an oxidized surface of copper, *The Journal of Physical Chemistry*, 95(19) 7380-7384. doi:10.1021/j100172a050
- Xue, G., Dong, J., & Sun, Y. (1994a), Complex-Induced Activating Effect on Surface Species: Reactions of Imidazole on Zero Oxidation State Metal Surfaces, *Langmuir*, 10(5) 1477-1481. doi:10.1021/la00017a026
- Xue, G., Lu, Y., & Zhang, J. (1994b), Stable SERS substrates used for in situ studies of the polymer-metal interface at elevated temperature, *Macromolecules*, 27 809-813.
- Ye, X.R., Xin, X.Q., Zhu, J.J., & Xue, Z.L. (1998), Coordination compound films of 1-phenyl-5-mercaptotetrazole on copper surface, *Applied Surface Science*, 135(1-4) 307-317. doi:10.1016/S0169-4332(98)00301-8
- Yu, P., Liao, D.-M., Luo, Y.-B., & Chen, Z.-G. (2003), Studies of Benzotriazole and Tolytriazole as Inhibitors for Copper Corrosion in Deionized Water, *Corrosion*, 59(4) 314. doi:10.5006/1.3277563
- Zhang, D.-Q., Gao, L.-X., & Zhou, G.-D. (2003), Synergistic effect of 2-mercapto benzimidazole and KI on copper corrosion inhibition in aerated sulfuric acid solution, *Journal of Applied Electrochemistry*, 33 361-366.
- Zhang, D.-Q., Gao, L.-X., & Zhou, G.-D. (2004a), Inhibition of copper corrosion in aerated hydrochloric acid solution by heterocyclic compounds containing a mercapto group, *Corrosion Science*, 46(12) 3031-3040. doi:10.1016/j.corsci.2004.04.012
- Zhang, D.-Q., Gao, L.-X., & Zhou, G.-D. (2004b), Inhibition of copper corrosion by bis-(1-benzotriazolymethylene)-(2,5-thiadiazoly)-disulfide in chloride media, *Applied Surface Science*, 225(1-4) 287-293. doi:10.1016/j.apsusc.2003.10.016
- Zhang, D.-Q., Gao, L.-X., & Zhou, G.-D. (2005), Inhibition of copper corrosion in aerated hydrochloric acid solution by amino-acid compounds, *Journal of Applied Electrochemistry*, 35(11) 1081-1085. doi:10.1007/s10800-005-9009-7

- Zhang, D.-Q., Gao, L.-X., Zhou, G.-D., & Lee, K.Y. (2008a), Undecyl substitution in imidazole and its action on corrosion inhibition of copper in aerated acidic chloride media, *Journal of Applied Electrochemistry*, 38 71-76
- Zhang, D.-Q., Cai, Q.-R., Gao, L.-X., & Lee, K.Y. (2008b), Effect of serine, threonine and glutamic acid on the corrosion of copper in aerated hydrochloric acid solution, *Corrosion Science*, 50(12) 3615-3621.
doi:10.1016/j.corsci.2008.09.007
- Zhang, D.-Q., Cai, Q.-R., He, X.-M., Gao, L.-X., & Zhou, G.-D. (2008c), Inhibition effect of some amino acids on copper corrosion in HCl solution, *Materials Chemistry and Physics*, 112 353-358. doi:10.1016/j.matchemphys.2008.05.060
- Zhang, D.-Q., Cai, Q.-R., He, X.-M., Gao, L.-X., & Kim, G. S. (2009), Corrosion inhibition and adsorption behavior of methionine on copper in HCl and synergistic effect of zinc ions, *Materials Chemistry and Physics*, 114(2-3) 612-617. doi:10.1016/j.matchemphys.2008.10.007
- Zhang, J.-P., Lin, Y.-Y., Huang, X.-C., & Chen, X.-M. (2005), Copper(I) 1,2,4-triazolates and related complexes: studies of the solvothermal ligand reactions, network topologies, and photoluminescence properties, *Journal of the American Chemical Society*, 127(15) 5495-506. doi:10.1021/ja042222t
- Zhao, Y. S., Yang, W., Zhang, G., Ma, Y., & Yao, J. (2006), A hierarchical self-assembly of 4,5-diphenylimidazole on copper, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 277(1-3) 111-118.
doi:10.1016/j.colsurfa.2005.11.020
- Zhou, A., Xie, B., & Xie, N. (2000), Comparison of polarization curve—and electrochemical quartz crystal microbalance methods for determination of copper corrosion rate, *Corrosion Science*, 42(3) 469-480. doi:10.1016/S0010-938X(99)00060-8
- Zhou, G.-D., Shao, H., & Loo, B. H. (1997), A study of the copper electrode behavior in borax buffer solutions containing chloride ions and benzotriazole-type inhibitors by voltammetry and the photocurrent response method, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 421(1-2) 129-135. doi:10.1016/S0022-0728(96)04838-3

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

2. Cilj rada

Opsežan pregled literature koja se bavi ponašanjem bakra u različitim sredinama i mogućnosti sprečavanja dejstva negativnih uticaja na postojanost bakra, sprovedena je u cilju upoznavanja sa do sada postignutim rezultatima i pronalaženja mogućnosti otvorenih za nova istraživanja. Pokazalo se da je jako malo pažnje posvećeno uticaju alkalne sulfatne sredine na ponašanje bakra, a samim tim i uticaju potencijalnih inhibitora korozije u toj oblasti.

Radi sprovođenja istraživanja biće korišćene elektrohemijske metode, praćene u pojedinim slučajevima i vizuelnom procenom stanja površine elektrode nakon različitih tretmana. Od elektrohemijskih metoda ispitivanja biće primenjene: određivanje potencijala otvorenog kola, potenciodinamička polarizacija i hronoamperometrijska merenja.

Koroziono ponašanje bakra u ovom radu biće ispitivano u prisustvu potencijalnih inhibitora korozije, predstavnika više grupa organskih jedinjenja: purina, cisteina, 2-aminotiazola i 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazola. Odabrani su na osnovu njihove molekulske strukture i hemijskog sastava, jer sadrže heteroatome kao što su azot i sumpor, za koje je dokazano da imaju veliki afinitet prema bakru i olakšavaju adsorpciju i građenje zaštitnih filmova na površini bakra. U procesu odabira su takođe uzeti u obzir i literaturni podaci koji su ukazali na to, da se pomenuta jedinjenja mogu u nekim slučajevima koristiti kao inhibitori korozije.

Elektrohemijska ispitivanja će omogućiti iznalaženje mehanizama njihove interakcije sa površinom bakra. Rezultat interakcije može biti adsorpcija molekula inhibitora na površini elektrode ili formiranje kompleksa, što dovodi do stvaranja zaštitne barijere između površine metala i agresivnih jona iz rastvora. Eksperimenti će biti izvođeni u širokom opsegu koncentracija ovih jedinjenja kako bi se ispitaio uticaj koncentracije inhibitora na stepen pokrivenosti površine i efikasnost inhibicije korozije. Dobijeni podaci se mogu iskoristiti u ispitivanju odgovarajućeg mehanizma adsorpcije i odabiru adsorpcione izoterme, a zatim i određivanju slobodne energije adsorpcije.

3. Uticaj purina na ponašanje bakra u neutralnim i alkalnim sulfatnim rastvorima

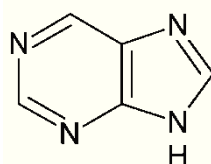
3.1. Uvod

Bakar i njegove legure zbog svojih dobrih osobina imaju veoma široku primenu u mnogim oblastima industrije. Otporni su na uticaj atmosfere i mnogih hemikalija. Međutim, poznato je da u nekim agresivnim sredinama podležu koroziji [Antonijević i dr., 2009a, 2009b]. Dolazi do rastvaranja bakra, i taj je proces opisan u literaturi [Scendo, 2007a], a može se predstaviti sledećim reakcijama:



Kada su u rastvoru prisutni sulfatni joni, prva reakcija je znatno brža od druge [Scendo, 2007a]. Posledica toga je pojava korozije, koja je u mnogim slučajevima u obliku pitinga [Edwards i dr., 1994]. Zavisno od uslova, kao rezultat reakcije bakra i sulfatnih jona formiraju se različiti proizvodi. Proučavajući patine formirane na bakru tretmanom sa $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, Noli i saradnici [2003] došli su do saznanja da u sastav produkata ulaze kuprit, Cu_2O , i hidroksisulfati bakra, antlerit, $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$, i brohantit, $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$. Ukoliko su otvoreni pitovi prisutni na površini, isti ukazuju na formiranje rastvornih jedinjenja (kao što su prosti sulfati bakra) i nesmetano rastvaranje bakra [Christy i dr., 2004]. Takođe, mora se imati u vidu da na procese koji se odvijaju na površini bakra utiče i pH vrednost rastvora. Poznato je da se obično u alkalnoj sredini javlja pasivacija, usled formiranja oksida bakra [Feng i dr., 1997]. Isto je potvrđeno i u istraživanjima gde su u sistemu bili prisutni i sulfatni joni. Dakle, na višim pH vrednostima (u alkalnim rastvorima) stabilan oblik je CuO , a ne sulfati bakra [Fitzgerald i dr., 1998; Martens i dr., 2003; Tromans i Silva, 1997]. U slučajevima kada se javlja korozija neophodno je koristiti neko sredstvo prevencije, tako da su do sada ispitani mnogi potencijalni inhibitori korozije [Antonijević i Petrović, 2008; Antonijević i dr., 2009c]. Na osnovu prethodnih istraživanja, pokazalo se da značajnu primenu ima benzotriazol koji se pokazao i kao efikasan inhibitor korozije bakra i njegovih legura u alkalnoj sredini [Antonijević i dr., 2005, 2009d, 2009e; Milić i dr., 2008; Milić i Antonijević, 2009]. Pored toga, Qafsaoui i saradnici [2001] pokazali su da benzotriazol (BTA) i 1-hidroksibenzotriazol (BTAOH) štite površinu bakra u alkalnom rastvoru u

kome su prisutni i sulfatni joni, pri čemu dolazi do adsorpcije BTA, odnosno BTAOH, što je dalje praćeno formiranjem kompleksa. El-Naggar [2000] proučavao je bis-[4H-5 hidroksi-1,2,4-triazol-3-il]metan (BHTAM) i zaključio da se može koristiti kao inhibitor korozije bakra u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$. Međutim, glavni nedostatak nekih od pomenutih jedinjenja je toksičnost, a kako raste svest o ekološkim normama, povećava se i potreba da se iznađu netoksični ekološki inhibitori. Purin je relativno jeftin, jednostavno se dobija veoma čist i što je najvažnije, biorazgradiv je i netoksičan. Struktura purina (PU) prikazana je na Slici 1.



Slika 1. Struktura purina

Purin [Amin i dr., 2009] i njegovi derivati [Yan i dr., 2008; Abdel Rehim i dr., 2008] proučavani su kao inhibitori korozije aluminijuma [Amin i dr., 2009] i čelika [Yan i dr., 2008; Abdel Rehim i dr., 2008]. Dalje, proučavan je i uticaj purina na koroziju bakra u hloridnim [Scendo, 2007b], nitratnim [Scendo, 2008] i neutralnim i kiselim sulfatnim rastvorima [Scendo, 2007a, 2007c]. Međutim, nema rezultata istraživanja njegovog uticaja u alkalnoj sredini. Cilj ovog rada je da se ispita ponašanje bakarne elektrode u sulfatnom rastvoru i uticaj purina kao inhibitora korozije bakra. Eksperimenti su vršeni u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ rastvoru, na $\text{pH} = 7$ i $\text{pH} = 9$, sa dodatkom različitih količina purina, tako da su koncentracije bile u opsegu $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$. Korišćene su metode: određivanje potencijala otvorenog kola, potenciodinamička polarizacija i hronoamperometrija. Pored toga, pod mikroskopom je posmatrana površina elektrode nakon različitih tretmana.

3.2. Eksperimentalni podaci

3.2.1. Priprema elektrode

Radna elektroda je napravljena od bakarne žice dobijene metodom livenja u vis. Pripremljena je na sledeći način: žica je isečena i zatopljena hladnom masom za zatapanje na bazi metil-metakrilata. Radna površina Cu elektrode iznosi $0,49 \text{ cm}^2$. Pre svakog merenja Cu elektroda je polirana korišćenjem glinice (Al_2O_3) krupnoće čestica $0,3 \text{ }\mu\text{m}$, zatim ispirana destilovanom vodom i sušena. Referentna elektroda je bila zasićena kalomelova elektroda (ZKE), a pomoćna je bila od platine.

3.2.2. Rastvori

Korišćeni su rastvori: $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ (Zorka Pharmacy Šabac, Srbija) kao osnova pri čemu je pH vrednost rastvora regulisana dodavanjem NaOH (Zorka Pharmacy Šabac, Srbija). Osnovni rastvor $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ imao je pH vrednost ~ 7 , a rastvor pH ~ 9 dobijan je dodavanjem NaOH. Purin (Sigma-Aldrich, Nemačka) je dodavan direktno u rastvor natrijum-sulfata, kako bi se dobio rastvor koncentracije purina $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, čijim se razblaživanjem dobijala serija rastvora, pri čemu su koncentracije purina iznosile: $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$; $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$.

3.2.3. Procedura

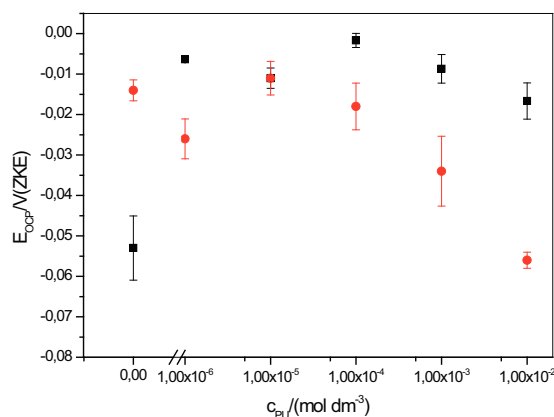
Aparatura koja je korišćena tokom elektrohemijskih ispitivanja sastojala se od potenciostata, Polarographic Analyzer PA2 (Laboratorní Přístroje Prag, Češka), koji je direktno povezan na kompjuter preko AD kartice. Primenjene su metode: merenje potencijala otvorenog kola (POK), linearna voltometrija i hronoamperometrija, kao metode potenciodinamičke i potenciostatske polarizacije. Potencijal otvorenog kola određivan je tokom 10 min, što je bilo dovoljno da se postigne konstantna vrednost. Zatim su polarizacione krive snimane od potencijala otvorenog kola do $-0,450 \text{ V(ZKE)}$ u katodnom ili do $0,500 \text{ V(ZKE)}$ u anodnom smeru. Merenja su izvođena pri brzini

promene potencijala 1 mV s^{-1} . Hronoamperometrijska merenja izvedena su na potencijalima 0,000, 0,100 i 0,200 V(ZKE) tokom 5 minuta. Sva merenja su vršena na sobnoj temperaturi u prirodno aerisanim rastvorima. Potencijal je izražavan u odnosu na zasićenu kalomelovu elektrodu (ZKE). Za određivanje pH vrednosti rastvora korišćen je pH-metar MA5740 (ISKRA - Slovenija). Za posmatranje površine elektrode korišćen je metalografski mikroskop Carl Zeiss Jena 413609 Epytip 2 (Nemačka), i zabeležene digitalne fotografije (vreme ekspozicije 1/160 s) površine elektrode.

3.3. Rezultati i diskusija

3.3.1. Potencijal otvorenog kola i potenciodinamička polarizacija

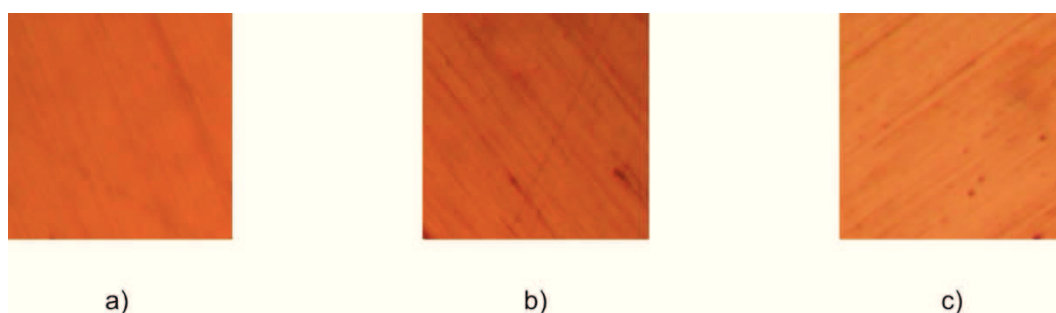
Vrednosti potencijala otvorenog kola bakarne elektrode u približno neutralnim sulfatnim rastvorima neznatno se menjaju sa dodavanjem različite koncentracije purina u rastvor. Uopšteno dodatak purina čini POK pozitivnijim u odnosu na vrednost POK zabeleženu u rastvoru sulfata bez purina. Takvo ponašanje ukazuje na izraženiji uticaj inhibitora na anodnu u odnosu na katodnu reakciju. Slično ponašanje bakra primećeno je i ranije [Scendo, 2007a], a i u slučajevima kada je korišćen drugi inhibitor korozije bakra [El-Naggar, 2000]. U slabo alkalnim rastvorima ($\text{pH} \sim 9$) koji sadrže sulfatne jone, dodatak purina čini POK negativnijim u odnosu na vrednost zabeleženu u rastvoru bez dodatka purina. Vrednosti potencijala otvorenog kola, dobijene kao srednja vrednost tri merenja, i odgovarajuće vrednosti standardne greške prikazane su na Slici 2.



Slika 2. Vrednosti potencijala otvorenog kola bakarne elektrode u sulfatnim rastvorima sa i bez dodatka purina; $\text{pH} = 7$ (■), $\text{pH} = 9$ (●).

Verovatno dolazi do pojave izraženijeg efekta inhibitora na katodnu reakciju u alkalnoj sredini, i otud promena u ponašanju i vrednosti POK. Slično ponašanje se može primetiti i na polarizacionim krivama, prikazanim na Slikama 4 i 5, a što je i analizirano u daljoj diskusiji. Purin značajnije utiče na smanjenje gustina katodne struje u alkalnoj, nego u neutralnoj sredini. Ipak, i u neutralnoj i u alkalnoj sredini, varijacije POK su relativno male, tako da inhibitor deluje kao inhibitor mešovitog tipa u obe sredine, sa izraženijim uticajem na katodnu ili anodnu reakciju. Pored toga, u alkalnoj sredini favorizovano je formiranje oksida bakra, usled čega je rastvaranje bakra potisnuto. Time se može objasniti manje izražen uticaj purina na anodnu reakciju u alkalnim rastvorima.

Fotografije površine elektrode nakon poliranja i nakon merenja potencijala otvorenog kola u rastvoru sulfata i rastvoru sulfata koji sadrži purin, prikazane su na Slici 3. Primetna je promena boje elektrode, dok površina ostaje glatka i sjajna. Ovo je indikacija formiranja zaštitnog sloja na površini elektrode u prisustvu purina.

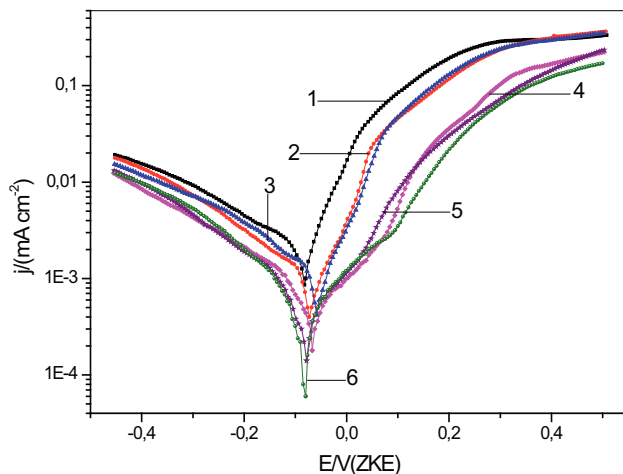


Slika 3. Površina bakarne elektrode posmatrana pod mikroskopom sa uvećanjem 200 puta nakon a) poliranja, b) merenja POK tokom 10 min u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ pH = 9, c) merenja POK tokom 10 min u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ pH = 9 sa $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ purina

Na Slici 4 prikazane su potenciodinamičke krive snimljene tokom katodne i anodne polarizacije bakra u rastvorima sulfata. Proces korozije u ovom sistemu uključuje i anodnu reakciju rastvaranja metala, kao i katodnu reakciju redukcije rastvorenog kiseonika [Noli i dr., 2003]:



Očigledno je da dodatak purina ima nekog uticaja na katodnu reakciju, ali mnogo je izraženiji efekat koji ima na anodnu reakciju. Ponašanje bakra tokom anodne polarizacije karakteriše formiranje hidratisanog sloja Cu_2O :

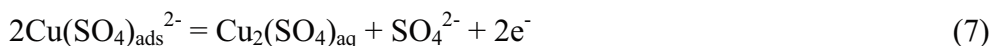


Slika. 4. Krive potenciodinamičke polarizacije bakra u neutralnom $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ Na_2SO_4 rastvoru (kriva 1) i sa dodatkom različite koncentracije; $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ (kriva 2), $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ (kriva 3), $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ (kriva 4), $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ (kriva 5) i $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ (kriva 6); purina, $dE/dt = 1 \text{ mV s}^{-1}$

Kao posledica formiranja oksida bakra dolazi do pasivacije površine [Bertrand i dr., 2000]. Međutim, ovaj sloj ne pruža dovoljnu zaštitu od uticaja agresivnih sulfatnih jona u čijem prisustvu je potisnuto formiranje adsorbovanog sloja koji nastaje kao rezultat reakcije bakra sa vodom. Nastavlja se rastvaranje bakra kroz taj sloj [Sidot i dr., 2006], što se manifestuje na polarizacionoj krivoj kao porast gustine struje sa porastom vrednosti potencijala. Aktivno rastvaranje bakra u neutralnim sulfatnim rastvorima odigrava se preko formiranja adsorbovanih vrsta kao što su $\text{Cu}(\text{SO}_4)_{\text{ads}}^{2-}$ i/ili $\text{Cu}(\text{OH})_{\text{ads}}^-$ na površini elektrode. Taj se proces može predstaviti reakcijama [Ismail i dr., 2004a]:



Porast gustine anodne struje može se pripisati procesu rastvaranja adsorbovanog sloja i formiranju $\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_{\text{aq}}$ po reakcijama:





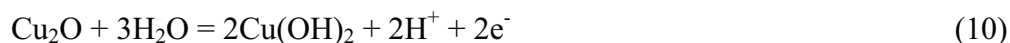
Kako bi se suzbilo rastvaranje bakra i smanjile gustine struje, u sulfatne rastvore dodavan je purin. Koncentracija je bila u opsegu $1 \cdot 10^{-6}$ mol dm⁻³ - $1 \cdot 10^{-2}$ mol dm⁻³, a korozioni parametri proračunati na osnovu polarizacionih krivih prikazani su u Tabeli 1. Krive snimljene u rastvorima koji sadrže nisku koncentraciju purina imaju oblik vrlo sličan krivoj zabeleženoj bez prisustva purina u rastvoru, a i gustine struje su veoma bliske. Stoga se može reći da niska koncentracija purina (do $1 \cdot 10^{-5}$ mol dm⁻³) ima određenog efekta na ponašanje bakra u neutralnom sulfatnom rastvoru, ali nedovoljnog da obezbedi zadovoljavajuću zaštitu. Međutim, kako se povećava koncentracija, efekat postaje značajniji. Na početku polarizacione krive zapaža se oblast potencijala gde gustina struje sporo raste sa porastom potencijala. Ta oblast potencijala postaje šira što je viša koncentracija purina u rastvoru. Nakon što je ta oblast potencijala prevaziđena, gustina struje brže raste. Ipak, u celom ispitivanom opsegu koncentracija purina, kada potencijal pređe približno 0,100 V(ZKE), dodatak purina ne obezbeđuje zaštitu bakra od korozije.

Potenciodinamičke polarizacione krive snimljene u neutralnom i alkalnom rastvoru sulfata, prikazane su na Slici 4 (kriva 1) i Slici 5 (kriva 1). U alkalnom rastvoru, ponašanje bakra je slično kao u neutralnom, ali je gustina struje manja. To je u skladu sa kompetitivnom adsorpcijom hidroksilnih i sulfatnih jona, gde usled veće koncentracije hidroksilnih jona i njihove jače interakcije sa bakrom, dolazi do suzbijanja adsorpcije sulfatnih jona i njihovog uticaja na rastvaranje bakra [Maurice i dr., 2003]. Formiranje oksida bakra, koji takođe imaju zaštitni efekat, je u ovom slučaju favorizovano.

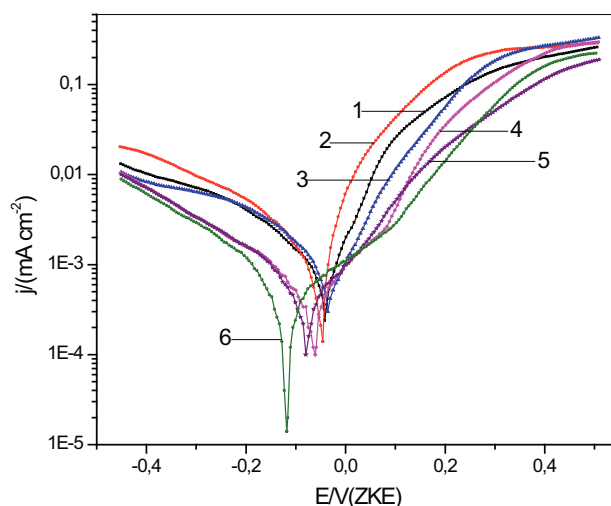
Tokom anodne polarizacije u alkalnoj sredini, površina bakra prekriva se oksidima, Cu₂O i CuO, i hidroksidima bakra [Huynh i dr., 2002; Souto i dr., 1994; Ismail i dr., 2004b; Mankowski i dr., 1997]. Ovaj proces može se opisati sledećim reakcijama [Tromans i Sun, 1992]:



a na višim potencijalima:



U ovim reakcijama dolazi do izdvajanja protona i ukoliko elektrolit nema sposobnost da održi vrednost pH, dolazi do lokalnog smanjenja pH vrednosti, što olakšava rastvaranje bakra.

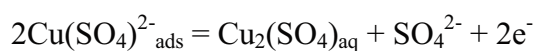
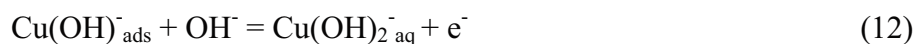


Slika 5. Krive potenciodinamičke polarizacije bakra u alkalnom $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ rastvoru (kriva 1) i sa dodatkom različite koncentracije; $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ (kriva 2), $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ (kriva 3), $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ (kriva 4), $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ (kriva 5) i $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ (kriva 6); purina, $dE/dt = 1 \text{ mV s}^{-1}$.

Sulfatni joni prisutni u rastvoru mogu se umešati i uticati na procese koji se odvijaju na površini elektrode. Pored oksida bakra koji formira pasivni film, mogu se i SO_4^{2-} anjoni naći u filmu Cu_2O . Oni mogu dopingovati oksidni film [Modestov i dr., 1995] ili se adsorbovati na oksidu bakra [Ismail i dr., 2004a, 2004b; Souto i dr., 1994; Tromans i Sun, 1992]. Uz to bakarni joni iz rastvora mogu u interakciji sa sulfatnim jonima formirati bakar-hidroksisulfate. Uticaj sulfatnih jona na proces oksidacije bakra zapaža se već u inicijalnim stupnjevima. Na početku polarizacione krive, pre anodnog rastvaranja bakra, postoji prelazna oblast u kojoj se odvija adsorpcija [Ismail i dr., 2004b]:



Adsorbovane vrste su prekursori oksidacije Cu preko Cu_2O , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ i rastvornih Cu vrsta. Porast gustine struje koja potiče od rastvaranja Cu u sulfatnim rastvorima mogu objasniti sledeće reakcije. Rastvaranje se odvija prema reakcijama:



Cu_2O se formira prema sledećim reakcijama:



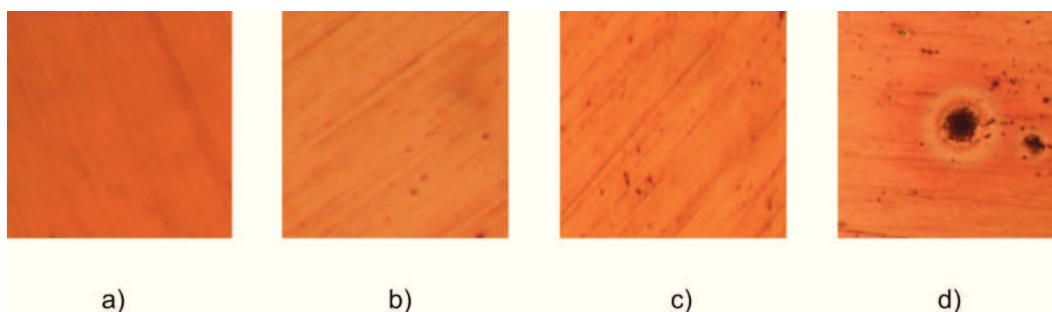
Uticaj sulfatnih jona na ponašanje bakra tokom anodne polarizacije može se videti na Slici 6. Na površini bakra uočavaju se produkti zelene boje što može ukazivati na to, da su po sastavu uglavnom bakar sulfatna jedinjenja, sa moguće malim udelom i bakar hidroksi karbonata. Braon boja produkata koja se takođe zapaža na slici može se pripisati oksidima bakra.



Slika 6. Površina bakarne elektrode posmatrana pod mikroskopom sa uvećanjem 200 puta nakon anodne polarizacije do 0,500 V(ZKE) u 0,5 mol dm⁻³ Na₂SO₄ pH = 9

Purin je dodavan u rastvore natrijum-sulfata, tako da je koncentracija bila u intervalu 1·10⁻⁶ mol dm⁻³ - 1·10⁻² mol dm⁻³ i vršena je potenciodinamička polarizacija u tim rastvorima. Kao što se može videti na Slici 5, dodatak purina utiče na ponašanje bakra podvrgnutog polarizaciji u alkalnom sulfatnom rastvoru. Analiza katodne grane polarizacionih krivih ukazuje na to da su podeljene u dve grupe. Jednu čine krive snimljene u čistom sulfatnom rastvoru i u rastvorima koji su sadržali 1·10⁻⁶ mol dm⁻³ i 1·10⁻⁵ mol dm⁻³ purina, a drugu, krive zabeležene u prisustvu više koncentracije purina. Dakle, može se reći da purin inhibira katodnu reakciju ali samo u slučaju kada je koncentracija 1·10⁻⁴ mol dm⁻³ ili viša. S druge strane, gustina anodne struje postepeno se smanjuje sa dodatkom purina. Izuzetak je primećen samo u prisustvu najniže koncentracije, 1·10⁻⁶ mol dm⁻³ purina, gde nakon uske početne oblasti potencijala, gustina struja nadmašuje vrednosti zabeležene u rastvoru bez purina. Ovakvo ponašanje nije neuobičajeno kada je u rastvoru prisutna niska koncentracija inhibitora [Antonijević i dr., 2005]. Svakako, inhibitorski efekat je očigledan i progresivno se povećava kada je

koncentracija purina viša. Purin se adsorbuje na površini bakra, smanjuje se adsorpcija agresivnih jona na površini i time se ublažava njihov napad. Rezultat toga je i umanjeno rastvaranje bakra. Oblast potencijala u kojoj je značajan uticaj purina postaje šira kako se povećava koncentracija purina. Kada koncentracija iznosi $1 \cdot 10^{-2}$ mol dm^{-3} , oblast potencijala u kojoj je efekat purina izražen prostire se do 0,200 V(ZKE). Kada se premaši ta vrednost potencijala, gustina struje počinje naglo da raste i ponašanje bakarne elektrode približava se ponašanju u rastvoru bez purina. Ponašanje opisano potenciodinamičkim krivama je jasno prikazano i na fotografijama površine elektrode snimljenim pod mikroskopskim uvećanjem od 200 puta, Slika 7.

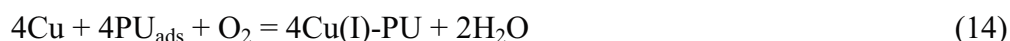


Slika 7. Površina bakarne elektrode posmatrana pod mikroskopom sa uvećanjem 200 puta nakon: a) poliranja, b) merenja POK tokom 10 min; polarizacije do: c) 0,200 V(ZKE) i d) 0,500 V(ZKE) u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ pH = 9 sa $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ purina

Može se videti da se boja površine elektrode menja kada je izložena rastvoru koji sadrži $1 \cdot 10^{-2}$ mol dm^{-3} purina tokom 10 min merenja POK. To ukazuje na formiranje tankog sloja na površini. Fotografije su snimljene i nakon polarizacije do potencijala 0,200 V(ZKE) i 0,500 V(ZKE). Nakon polarizacije do 0,200 V(ZKE) površina je još čista i nepromenjene boje, što je u skladu sa rezultatima prikazanim na polarizacionim krivama, gde se vidi da je gustina struje veoma niska. To je još oblast potencijala gde nema vidljivih znakova korozije elektrode, bilo na polarizacionim krivama ili na fotografijama. Dalje povećanje potencijala do 0,500 V(ZKE) dovodi do porasta gustine struje. To se i na površini elektrode manifestuje kao lokalizovana korozija i vidljivi su pitovi, dok je ostatak površine i dalje sjajan i čist. Pojava piting korozije umesto opšte korozije u prisustvu visoke koncentracije inhibitora je poznat

fenomen [Abdullah i dr., 2006]. Kada je u rastvoru prisutna niža koncentracija purina, efekat nije tako očigledan. Postoje vidljivi tragovi formiranja oksida bakra, jer purin ne prekriva potpuno površinu elektrode, tako da se nastavlja oksidacija bakra. Svakako, na osnovu rezultata polarizacije, može se zaključiti da purin definitivno obezbeđuje izvesni stepen zaštite površine od korozije.

Mehanizam dejstva organskih inhibitora je adsorpcija na površini metala. Ona može biti fizičke ili hemijske prirode, a može biti praćena i formiranjem kompleksa. U pH oblasti koja je proučavana u ovom istraživanju, dominantan oblik purina je neutralan molekul [Scendo, 2007a, 2007b]. Tako da se uticaj purina na rastvaranje bakra može pripisati adsorpciji molekula purina na površini bakra:



Kada potencijal postane pozitivniji dolazi do narušavanja zaštitnog sloja i gustina anodne struje brzo raste, ukazujući na rastvaranje bakra. Najpogodniji parametar za procenjivanje uticaja inhibitora je efikasnost inhibicije (EI) koja je izračunavana na osnovu jednačine:

$$EI = (j_{\text{kor}} - j_{\text{kor(inh)}}) / j_{\text{kor}} \cdot 100 [\%] \quad (15)$$

gde su: j_{kor} i $j_{\text{kor(inh)}}$ - vrednosti gustine korozione struje, bez i sa dodatkom inhibitora, respektivno. Vrednosti EI i drugih korozionih parametara kao što su korozioni potencijal (E_{kor}), katodni (b_k) i anodni (b_a) Tafelov nagib, prikazane su u Tabeli 1.

Proučavanjem rezultata, kao što su vrednosti gustine struje korozije i efikasnosti inhibicije, dobijenih u neutralnim i alkalnim rastvorima, dolazi se do zaključka da je purin efikasan inhibitor korozije bakra i u neutralnoj i u alkalnoj sredini. Promene i katodnog i anodnog Tafelovog nagiba i pomeranje E_{kor} ukazuju na to da je purin inhibitor mešovitog tipa, pri čemu se na osnovu polarizacionih krivih uočava da ima izraženiji efekat na anodnu reakciju.

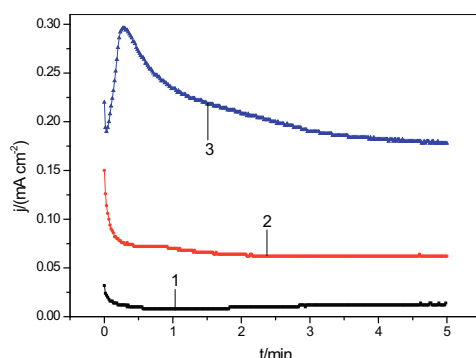
Tabela 1. Vrednosti korozionih parametara dobijenih sa polarizacionih krivih snimljenih u prisustvu različite koncentracije purina u neutralnim i slabo alkalnim sulfatnim rastvorima

$c_{\text{PU}}/(\text{mol dm}^{-3})$	0	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$
pH = E_{kor} vs ZKE/V	-0,082	-0,073	-0,058	-0,067	-0,078	-0,080
7 $j_{\text{kor}}/(\mu\text{A cm}^{-2})$	3,700	2,300	1,300	0,830	0,700	0,330
$-b_{\text{k}}/V$	0,522	0,421	0,302	0,352	0,303	0,122
b_{a}/V	0,120	0,123	0,094	0,157	0,162	0,139
IE (%)	0	37,84	64,86	77,57	81,08	91,08
pH = E_{kor} vs ZKE/V	-0,042	-0,046	-0,036	-0,061	-0,080	-0,119
9 $j_{\text{kor}}/(\mu\text{A cm}^{-2})$	3,200	1,600	1,060	0,585	0,381	0,356
$-b_{\text{k}}/V$	0,699	0,302	0,264	0,326	0,164	0,149
b_{a}/V	0,151	0,084	0,134	0,147	0,157	0,253
IE (%)	0	50,00	66,88	81,72	88,09	88,88

c_{PU} – koncentracija purina, E_{kor} – korozioni potencijal, j_{kor} – gustina korozione struje, b_{k} – katodni Tafelov nagib, b_{a} – anodni Tafelov nagib, IE – efikasnost inhibicije

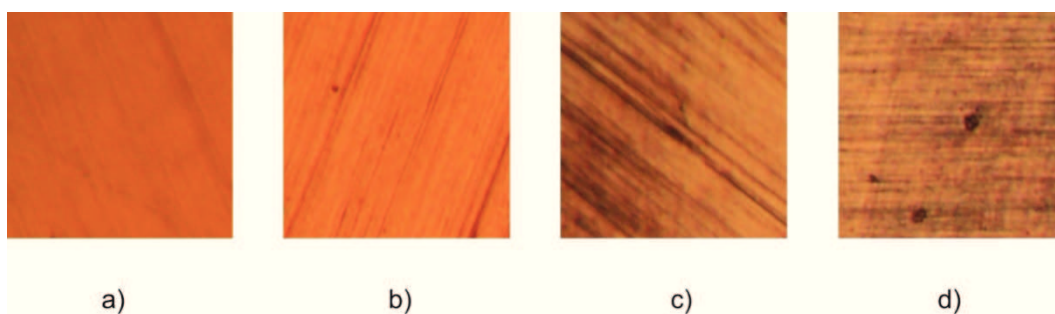
3.3.2. Hronoamperometrija

Ponašanje bakra uočeno tokom potenciodinamičkih merenja, potvrđeno je i hronoamperometrijskim merenjima sprovedenim na potencijalima 0,000, 0,100 i 0,200 V(ZKE). Rezultati ukazuju na slično ponašanje i u neutralnim i u alkalnim rastvorima. Gustina struje je niska na potencijalu 0,000 V(ZKE), a povećava se na višim potencijalima, kao što se može videti na primeru prikazanom na Slici 8.



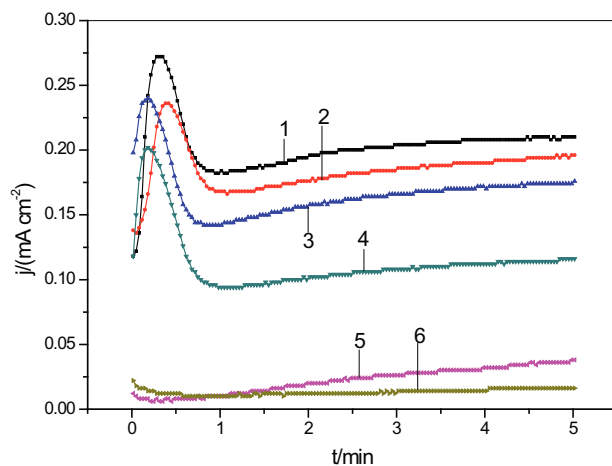
Slika 8. Hronoamperometrijske krive snimljene na potencijalima 0,000 (kriva 1), 0,100 (kriva 2) i 0,200 V(ZKE) (kriva 3) u alkalnim rastvorima $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$

Na osnovu fotografija površine elektrode, prikazanih na Slici 9, snimljenih nakon 5 min hronoamperometrijskog merenja u alkalnom sulfatnom rastvoru, mogu se doneti neki zaključci. Tokom polarizacije na potencijalu 0,000 V(ZKE) ne dolazi do znatne promene izgleda elektrode. Ovaj potencijal je jako blizak potencijalu otvorenog kola, tako da se uočeno ponašanje može i očekivati. Ipak, smanjenje gustine struje na početku ukazuje na adsorpciju ili formiranje oksida i na tom potencijalu, ali to na fotografijama nije vidljivo. Nakon toga, gustina struje zadržava konstantnu vrednost. Opisano ponašanje, koje karakteriše visoka gustina struje ili pik struje na početku i kasnije smanjenje gustine struje, primećeno je kada su primenjeni viši potencijali. Međutim, kada je potencijal viši i iznosi 0,100 i 0,200 V(ZKE), pojavljuje se bakar(I)-oksid koji se može i videti na površini elektrode, a količina je veća što je potencijal viši.



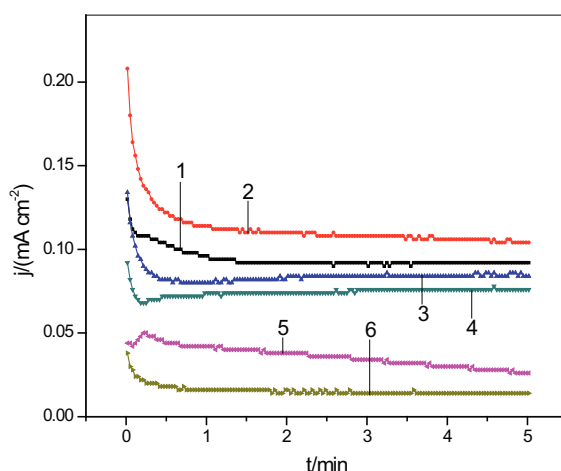
Slika 9. Površina bakarne elektrode posmatrana pod mikroskopom sa uvećanjem 200 puta nakon: a) poliranja, hronoamperometrijskog merenja tokom 5 min u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ pH = 9 na potencijalima od b) 0,000 V(ZKE), c) 0,100 V(ZKE) i d) 0,200 V(ZKE)

Hronoamperometrijske krive zabeležene na potencijalu 0,100 V(ZKE) u neutralnim $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ Na_2SO_4 rastvorima bez i u prisustvu različite koncentracije purina, prikazane su na Slici 10.



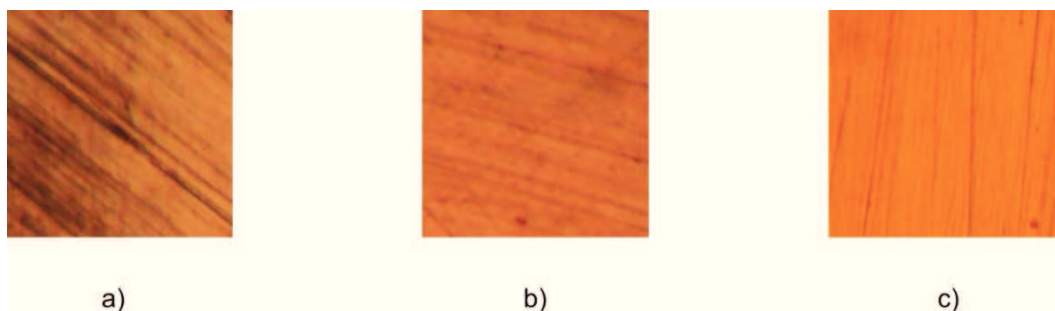
Slika 10. Hronoamperometrijske krive snimljene na potencijalu 0,100 V(ZKE) u neutralnom rastvoru $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ Na_2SO_4 bez (kriva 1) i sa $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ (kriva 2); $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ (kriva 3); $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ (kriva 4); $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ (kriva 5) i $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ (kriva 6) purina

Javlja se porast struje na početku eksperimenta, zatim gustina struje opada i dostiže minimalnu vrednost, nakon koje ponovo počinje da raste do dostizanja neke konstantne vrednosti. Ovakvo ponašanje može se objasniti time da izlaganjem elektrode tom potencijalu dolazi do oksidacije, rastvaranja bakra, što se manifestuje kao porast gustine struje na početku merenja. Nakon toga, usled formiranja produkata koji štite površinu od dalje korozije, dolazi do smanjenja vrednosti gustine struje. U prisustvu visoke koncentracije purina, ne pojavljuje se pik struje usled zaštitnog efekta purina. U prisustvu purina dolazi do adsorpcije molekula purina na površini oksida bakra, što sprečava koroziju [Scendo, 2007a] i kao rezultat beleži se i niža vrednost gustine struje.



Slika 11. Hronoamperometrijske krive snimljene na potencijalu 0,100 V(ZKE) u alkalnom rastvoru $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ bez (kriva 1) i sa $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ (kriva 2); $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ (kriva 3); $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ (kriva 4); $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ (kriva 5) i $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ (kriva 6) purina

Hronoamperometrijske krive snimljene na potencijalu 0,100 V(ZKE) u alkalnom rastvoru $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ bez i sa dodatkom različite koncentracije purina, prikazane su na Slici 11. Vrlo su slične krivama snimljenim u neutralnim rastvorima. Na početku gustina struje opada, do konstantne vrednosti koju zadržava do kraja merenja. Kada je prisutna niska koncentracija purina u rastvoru, do $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, ponašanje je blisko ponašanju bakra u čistom alkalnom sulfatnom rastvoru. Kada koncentracija purina u rastvoru iznosi $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ili $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, struja ima značajno nižu vrednost i inhibitorski efekat je izraženiji. Smanjenje struje u prisustvu inhibitora se obično pripisuje formiranju zaštitnog sloja na površini bakarne elektrode [Assouli i dr., 2001; Elbakri i dr., 2008; Perrin i dr., 1997]. Isti zaključak se postiže na osnovu vizuelnog posmatranja površine elektrode nakon izvršenih hronoamperometrijskih merenja. Na Slici 12 može se videti da dodatak purina umanjuje oksidaciju bakra i da u prisustvu više koncentracije, u ovom slučaju $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, na potencijalu 0,100 V(ZKE) površina elektrode ostaje sjajna i čista.



Slika 12. Površina bakarne elektrode posmatrana pod mikroskopom sa uvećanjem 200 puta nakon hronoamperometrijskog merenja tokom 5 min na potencijalu 0,100 V(ZKE) u 0,5 mol dm⁻³ Na₂SO₄ pH = 9: a) čistom, b) sa 1·10⁻⁶ mol dm⁻³ purina i c) sa 1·10⁻⁴ mol dm⁻³ purina

3.3.3. Adsorpciona izoterma

Rezultati prikupljeni primenom elektrohemijskih merenja mogu biti objašnjeni adsorpcijom purina na površini bakra. Iz tog razloga treba bliže ispitati koji mehanizam adsorpcije najviše odgovara podacima. Mehanizam adsorpcije purina na površini bakra ispitan je primenom Lengmirove izoterme. Osnovna jednačina je:

$$\theta/(1-\theta) = Ac \cdot \exp((-ΔG)/RT) = Kc \quad (16)$$

$$\theta = (j_{kor} - j_{kor(inh)})/j_{kor} \quad (17)$$

gde je: K – konstanta procesa adsorpcije (dm³ mol⁻¹), A – predeksponencijalni faktor (dm³ mol⁻¹), ΔG – energija adsorpcije (J mol⁻¹), c – koncentracija purina (mol dm⁻³) i θ – stepen pokrivenosti površine. Jednačina 16 može se predstaviti i u obliku:

$$c/\theta = 1/K + c \quad (18)$$

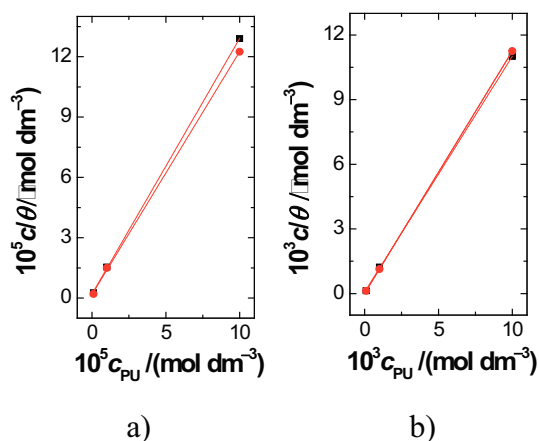
Odnos između konstante adsorpcije i energije adsorpcije (jednačina 19) vodi do jednačine 20:

$$K = (1/55,55) \exp((-ΔG_{ads})/RT) \quad (19)$$

$$-ΔG = RT(\ln K - \ln(1/55,55)) \quad (20)$$

gde je: R - univerzalna gasna konstanta (J K⁻¹ mol⁻¹), a T - termodinamička temperatura (293 K). Na osnovu stepena pokrivenosti površine i odgovarajuće koncentracije purina, proučavan je odnos između c/θ i c. Zbog širokog opsega koncentracije, podaci su podeljeni u dve grupe: jedna sadrži podatke koji se odnose na koncentracije u opsegu 1·10⁻⁶ – 1·10⁻⁴ mol dm⁻³, a druga obuhvata podatke koji se

odnose na opseg koncentracije $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$. Na Slici 13 može se videti da postoji linearna zavisnost c/θ od c , što ukazuje na to, da se adsorpcija purina na površini bakra odvija u skladu sa Lengmirovom izotermom. To znači, da svaki molekul purina zamenjuje jedan molekul vode na površini bakra. To važi i za neutralne i alkalne $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ rastvore.



Slika 13. Lengmirova adsorpciona izoterma za bakar u neutralnom (■) i alkalnom (●) $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ rastvoru koji sadrži različitu koncentraciju purina: a) opseg koncentracije $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, b) opseg koncentracije $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$

Proračunate vrednosti Gibsove slobodne energije adsorpcije ukazuju na spontanu adsorpciju koja je po prirodi jaka fizička adsorpcija sa učešćem hemijske adsorpcije. Vrednosti ΔG prikazane su u Tabeli 2.

Tabela 2. Vrednosti Gibsove slobodne energije adsorpcije purina na bakru u rastvoru natrijum-sulfata

$c_{\text{PU}} / \text{mol dm}^{-3}$	Neutralan rastvor		Alkalan rastvor	
	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$
$\Delta G / (\text{kJ mol}^{-1})$	-42	-33	-42	-38
R^2	0.9998	0.9998	0.9995	1.0000

Rezultati su slični onima koje je predstavio Scendo [2007a], gde se u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ adsorpcija purina odvijala u skladu sa Lengmirovom izotermom, a

slobodna energija adsorpcije bila je -30 kJ mol^{-1} . Inhibitorsko dejstvo rezultat je formiranja zaštitnog filma $[\text{Cu-inhibitor}]_{\text{ads}}$ na površini Cu koji fizički blokira napad na površinu bakra. Kako je uticaj sulfatnih jona na rastvaranje bakra pripisan njihovoj adsorpciji na površini bakra, verovatno dolazi do kompetitivne adsorpcije između purina i sulfatnih jona na površini bakra i otud inhibitorski efekat purina. Adsorpcija se može odvijati posredstvom koordinativne veze bakar-azot ili interakcije između π -elektrona aromatičnog prstena i bakra. Pretpostavlja se da se molekuli PU adsorbuju na površini bakra preko zajedničkog para elektrona atoma azota i d orbitale bakra [Scendo, 2007a, 2007c].

3.4. Zaključak

Potencijal otvorenog kola (POK) bakarne elektrode u sulfatnim rastvorima menja se u prisustvu purina. U neutralnim rastvorima POK dobija pozitivnije vrednosti sa dodatkom purina, a u alkalnim dodatak purina pomera POK ka negativnijim vrednostima.

Rezultati potenciodinamičke polarizacije pokazuju da purin deluje kao inhibitor korozije bakra u alkalnim sulfatnim rastvorima, kao i u neutralnim. Efikasnost inhibicije povećava se kako se povećava i koncentracija purina.

Rezultati hronoamperometrije prate isti trend kao i rezultati prikupljeni primenom potenciodinamičke polarizacije. Gustina struje smanjuje se sa porastom koncentracije purina. Nasuprot tome, gustina struje povećava se sa povećanjem primenjenog potencijala. Kada potencijal dostigne približno 0,100 V(ZKE), postaje izraženija razlika u efektu različite koncentracije purina u rastvoru, pri čemu se sa povećanjem koncentracije povećava i efikasnost inhibicije.

Adsorpcija purina na površini bakra odvija se prema Lengmirovoj adsorpcionoj izotermi. Izračunate vrednosti Gibsove slobodne energije adsorpcije ukazuju na jaku fizičku adsorpciju, pri čemu postoji i doprinos hemijske adsorpcije.

Vrednost efikasnosti inhibicije korozije bakra u rastvoru natrijum-sulfata iznosi približno 90% u prisustvu $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ purina, a najvažnija prednost primene purina je njegov ekološki i neškodljiv karakter.

3.5. Literatura

- Abdel Rehim, S.S., Hazzazi, O.A., Amin, M.A., & Khaled, K.F. (2008), On the corrosion inhibition of low carbon steel in concentrated sulphuric acid solutions. Part I: Chemical and electrochemical (AC and DC) studies, *Corrosion Science*, 50(8) 2258-2271. doi: 10.1016/j.corsci.2008.06.005.
- Abdullah, A.M., Al-Kharafi, F.M., & Ateya, B.G. (2006), Intergranular corrosion of copper in the presence of benzotriazole, *Scripta Materialia*, 54(9) 1673-1677. doi: 10.1016/j.scriptamat.2006.01.014.
- Amin, M.A., Mohsen, Q., & Hazzazi, O.A. (2009), Synergistic effect of I⁻ ions on the corrosion inhibition of Al in 1.0 M phosphoric acid solutions by purine, *Materials Chemistry and Physics*, 114(2-3) 908-914. doi: 10.1016/j.matchemphys.2008.10.057.
- Antonijević, M.M., Milić, S.M., Šerbula, S.M., & Bogdanović, G.D. (2005), The influence of chloride ions and benzotriazole on the corrosion behavior of Cu₃₇Zn brass in alkaline medium, *Electrochimica Acta*, 50(18) 3693-3701. doi: 10.1016/j.electacta.2005.01.023.
- Antonijević, M.M., & Petrović, M.B. (2008), Copper corrosion inhibitors. A review, *International Journal of Electrochemical Science*, 3(1) 1-28.
- Antonijević, M.M., Alagić, S.C., Petrović, M.B., Radovanović, M.B., & Stamenković, A.T. (2009a), The Influence of pH on Electrochemical Behavior of Copper in Presence of Chloride Ions, *International Journal of Electrochemical Science*, 4(4) 516-524.
- Antonijević, M.M., Bogdanović, G.D., Radovanović, M.B., Petrović, M.B., & Stamenković, A.T. (2009b), Influence of pH and chloride ions on electrochemical behavior of brass in alkaline solution, *International Journal of Electrochemical Science*, 4(5) 654-661.
- Antonijević, M.M., Milić, S.M., & Petrović, M.B. (2009c), Films formed on copper surface in chloride media in the presence of azoles, *Corrosion Science*, 51(6) 1228-1237. DOI: 10.1016/j.corsci.2009.03.026.
- Antonijević, M.M., Milić, S.M., Radovanović, M.B., Petrović, M.B., & Stamenković, A.T. (2009d), Influence of pH and chlorides on electrochemical behavior of

- brass in presence of benzotriazole, *International Journal of Electrochemical Science*, 4(12) 1719-1734.
- Antonijević, M.M., Milić, S.M., Dimitrijević, M.D., Petrović, M.B., Radovanović, M.B., & Stamenković, A.T. (2009e), The influence of pH and chlorides on electrochemical behavior of copper in the presence of benzotriazole, *International Journal of Electrochemical Science*, 4(7) 962-979.
- Assouli, B., Ait Chikh, Z.A., & Srhiri, A. (2001), Electrosynthesis of adherent poly(2-mercaptobenzimidazole) films on brass prepared in nonaqueous solvents, *Polymer*, 42(6) 2449-2454. doi: 10.1016/S0032-3861(00)00578-4.
- Bertrand, G., Rocca, E., Savall, C., Rapin, C., Labrune, J.-C., & Steinmetz, P. (2000), In-situ electrochemical atomic force microscopy studies of aqueous corrosion and inhibition of copper, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 489(1) 38-45. doi: 10.1016/S0022-0728(00)00163-7.
- Christy, A.G., Lowe, A., Otieno-Alego, V., Stoll, M., & Webster, R.D. (2004), Voltammetric and Raman microspectroscopic studies on artificial copper pits grown in simulated potable water, *Journal of Applied Electrochemistry*, 34(2) 225-233. doi: 10.1023/B:JACH.0000009923.35223.f8.
- Edwards, M., Rehring, J., & Meyer, T. (1994), Inorganic Anions and Copper Pitting, *Corrosion*, 50(5) 366-372. DOI: 10.5006/1.3294345.
- Elbakri, M., Tourir, R., Ebn Touhami, M., Srhiri, A., & Benmessaoud, M. (2008), Electrosynthesis of adherent poly(3-amino-1,2,4-triazole) films on brass prepared in nonaqueous solvents, *Corrosion Science*, 50(6) 1538-1545. doi: 10.1016/j.corsci.2008.02.014.
- El-Naggar, M.M. (2000), Bis-triazole as a new corrosion inhibitor for copper in sulfate solution. A model for synergistic inhibition action, *Journal of Materials Science*, 35(24) 6189-6195. doi: 10.1023/A:1026725110344.
- Feng, Y., Siow, K.-S., Teo, W.-K., Tan, K.-L., & Hsieh, A.-K. (1997), Corrosion mechanisms and products of copper in aqueous solutions at various pH values, *Corrosion*, 53(5) 389-398. doi: 10.5006/1.3280482.
- Fitzgerald, K.P., Nairn, J., & Atrens, A. (1998), The chemistry of copper patination, *Corrosion Science*, 40(12) 2029-2050. doi: 10.1016/S0010-938X(98)00093-6.

- Huynh, N., Bottle, S.E., Notoya, T., & Schweinsberg, D.P. (2002), Inhibition of copper corrosion by coatings of alkyl esters of carboxybenzotriazole, *Corrosion Science*, 44(11) 2583-2596. doi: 10.1016/S0010-938X(02)00014-8.
- Ismail, K.M., Elsherif, R.M., & Badawy, W.A. (2004a), Effect of Zn and Pb contents on the electrochemical behavior of brass alloys in chloride-free neutral sulfate solutions, *Electrochimica Acta*, 49(28) 5151-5160. doi: 10.1016/j.electacta.2004.06.028.
- Ismail, K.M., Fathi, A.M., & Badawy, W.A. (2004b), The influence of Ni content on the stability of copper-nickel alloys in alkaline sulphate solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, 34(8) 823-831. doi: 10.1023/B:JACH.0000035612.66363.a3.
- Mankowski, G., Duthil, J.P., & Giusti, A. (1997), The pit morphology on copper in chloride- and sulphate-containing solutions, *Corrosion Science*, 39(1) 27-42. doi: 10.1016/S0010-938X(96)00100-X.
- Martens, W., Frost, R.L., Kloprogge, J.T., & Williams, P.A. (2003), Raman spectroscopic study of the basic copper sulphates – implications for copper corrosion and „bronze disease“, *Journal of Raman Spectroscopy*, 34(2) 145-151. doi: 10.1002/jrs.969.
- Maurice, V., Klein, L.H., Strehblow, H.-H., & Marcus, P. (2003),. In situ STM study of the initial stages of anodic oxidation of Cu(111) in the presence of sulfates, *Journal of Electrochemical Society*, 150(7) B316-B324. doi: 10.1149/1.1576225.
- Milić, S.M., Antonijević, M.M., Šerbula, S.M., & Bogdanović, G.D. (2008), Influence of benzotriazole on corrosion behaviour of CuAlNiSi alloy in alkaline medium, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 43(1) 30-37. doi: 10.1179/174327808X286329.
- Milić, S.M., & Antonijević, M.M. (2009), Some aspects of copper corrosion in presence of benzotriazole and chloride ions, *Corrosion Science*, 51(1) 28-34. doi: 10.1016/j.corsci.2008.10.007.
- Modestov, A.D., Zhou, G.-D., Ge, H.-H., & Loo, B.H. (1995), A study by voltammetry and the photocurrent response method of copper electrode behavior in acidic and

- alkaline solutions containing chloride ions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 380(1-2) 63-68. doi: 10.1016/0022-0728(94)03577-P.
- Noli, F., Misaelides, P., Hatzidimitrou, A., Pavlidou, E., & Kokkoris, M. (2003), Investigation of artificially produced and natural copper patina layers, *Journal of Materials Chemistry*, 13(1) 114-120. doi: 10.1039/b206773k.
- Perrin, F.X., Wery, M., & Pagetti, J. (1997), Electropolymerization of 2-hydroxybenzothiazole (2-OHBT) in water-methanol media: electrochemical behavior in NaCl (3%) solution, *Journal of Applied Electrochemistry*, 27(7) 821-830. doi: 10.1023/A:1018424912752.
- Qafsaoui, W., Blanc, Ch., Roques, J., Pébère, N., Srhiri, A., Mijoule, C., & Mankowski, G. (2001), Pitting corrosion of copper in sulphate solutions: inhibitive effect of different triazole derivative inhibitors, *Journal of Applied Electrochemistry*, 31(2) 223-231. doi: 10.1023/A:1004127706145.
- Scendo, M. (2007a), Inhibitive action of the purine and adenine for copper corrosion in sulphate solutions, *Corrosion Science*, 49(7) 2985-3000. doi: 10.1016/j.corsci.2007.01.002.
- Scendo, M. (2007b), The effect of purine on the corrosion of copper in chloride solutions, *Corrosion Science*, 49(2) 373-390. doi: 10.1016/j.corsci.2006.06.022.
- Scendo, M. (2007c), Corrosion inhibition of copper by purine or adenine in sulphate solutions, *Corrosion Science*, 49(10) 3953-3968. doi: 10.1016/j.corsci.2007.03.037.
- Scendo, M. (2008), Inhibition of copper corrosion in sodium nitrate solutions with nontoxic inhibitors, *Corrosion Science*, 50(6) 1584-1592. doi: 10.1016/j.corsci.2008.02.015.
- Sidot, E., Souissi, N., Bousselmi, L., Triki, E., & Robbiola, L. (2006), Study of the behavior of Cu-10Sn bronze in aerated Na₂SO₄ aqueous solution, *Corrosion Science*, 48(8) 2241-2257. doi: 10.1016/j.corsci.2005.08.020.
- Souto, R.M., González, S., Salvarezza, R.C., & Arvia, A.J. (1994), Kinetics of copper passivation and pitting corrosion in Na₂SO₄ containing dilute NaOH aqueous solution, *Electrochimica Acta*, 39(17) 2619-2628. doi: 10.1016/0013-4686(94)00204-5.

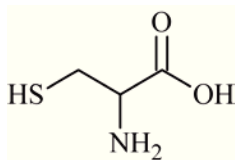
- Tromans, D., & Silva, J.C. (1997), Behavior of Copper in Acidic Sulfate Solution: Comparison with Acidic Chloride, *Corrosion (Houston)*, 53(3) 171-178. doi: 10.5006/1.3280457.
- Tromans, D., & Sun, R.-H. (1992), Anodic behavior of copper in weakly alkaline solutions, *Journal of the Electrochemical Society*, 139(7) 1945-1951. doi: 10.1149/1.2069527.
- Yan, Y., Li, W., Cai, L., & Hou, B. (2008), Electrochemical and quantum chemical study of purines as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl solution, *Electrochimica Acta*, 53(20) 5953-5960. doi: 10.1016/j.electacta.2008.03.065.

4. Uticaj cisteina na ponašanje bakra u neutralnim i alkalnim sulfatnim rastvorima

4.1. Uvod

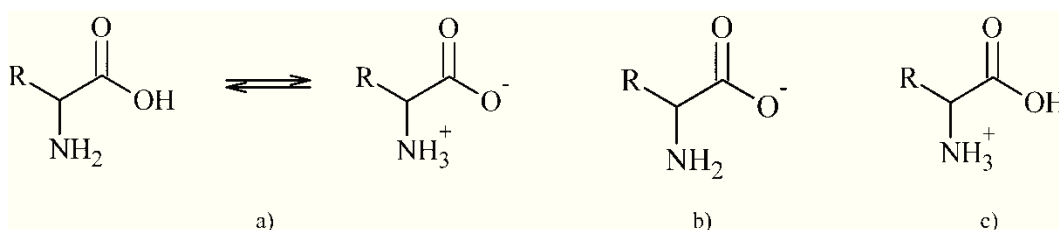
Bakar i njegove legure imaju širok spektar primene u mnogim granama industrije zahvaljujući njihovim dobrim osobinama. Ipak, brojni literaturni podaci ukazuju na to da pod određenim uslovima mogu biti podložni koroziji [Antonijević i dr., 2009a, 2009b]. Obično, u alkalnoj sredini dolazi do pasivacije, usled formiranja oksida bakra [Feng i dr., 1997], ali u prisustvu sulfatnih jona javlja se korozija koja je u mnogim slučajevima u obliku pitinga [Edwards i dr., 1994]. Iz tog razloga mnogi se naučnici bave prevencijom korozije i mnogi su potencijalni inhibitori ispitivani [Antonijević i Petrović, 2008; Antonijević i dr., 2009c]. Ranija istraživanja pokazala su da benzotriazol ima značajnu primenu i pokazao se kao efikasan inhibitor korozije bakra i njegovih legura u alkalnim sredinama [Antonijević i dr., 2005, 2009d, 2009e; Milić i dr., 2008; Milić i Antonijević, 2009], kao i u alkalnim sredinama u kojima su prisutni sulfatni joni [Qafsaoui i dr., 2001]. Inhibitorsko svojstvo u sulfatnim rastvorima potvrđeno je i kada su u pitanju bis-[4H-5 hidroksi-1,2,4-triazol-3-il]metan (BHTAM) [El-Naggar, 2000] i purin i adenin [Scendo, 2007a; 2007b]. Inače, mnoga jedinjenja koja se koriste kao inhibitori korozije imaju druga nepoželjna svojstva, kao što je toksičnost, pa se u poslednje vreme više pažnje posvećuje pronalaženju netoksičnih i ekoloških inhibitora. Amino kiseline su zato kao dostupna, netoksična i jedinjenja koja se lako proizvode, interesantne kao potencijalni inhibitori korozije bakra i njegovih legura. Mehanizam delovanja amino kiselina kao inhibitora korozije metala, podrazumeva adsorpciju na površini metala [Ghasemi i Tizpar, 2006; El-Rabiee i dr., 2008]. Imajući to u vidu, pokazalo se da prisustvo aromatičnog prstena i heteroatoma, kao što su sumpor i azot, u strukturi aminokiseline uzrokuje značajan porast efikasnosti inhibicije [Ghasemi i Tizpar, 2006; Morad, 2008; Barouni i dr., 2008; Zhang i dr., 2005]. Naročito su amino kiseline koje sadrže sumpor, pokazale superiornu efikasnost inhibicije, koja se pripisuje upravo prisustvu atoma sumpora, usled čega one imaju mogućnost adsorpcije kao bidentatni ligandi, pri čemu se koordinacija odigrava preko amino ili karboksilne grupe i –SH [Badawy i dr., 2006; Ismail, 2007; Kiani i dr., 2008,

Morad, 2005, Barouni i dr., 2008]. Jedna od njih je i cistein (cys) čija je struktura prikazana na Slici 1.



Slika 1. Struktura cisteina

Što se tiče uticaja vrednosti pH [Bereket i Yurt, 2001], može se reći da na izoelektričkoj tački amino kiseline imaju oblik cviter jona, Slika 2a, u alkalnoj sredini oblik anjona, Slika 2b, a u kiseljoj sredini oblik katjona, Slika 2c.



Slika 2. Oblik amino kiseline u zavisnosti od pH vrednosti sredine

U zavisnosti od pH vrednosti sredine razlikuje se procentni udeo dominantnog oblika amino kiseline. Kvantno mehanički proračuni koje su sprovedeli Bereket i Yurt [2001] koristeći PC MODEL, pokazuju da vrednosti dipolnog momenta imaju sledeći redosled: anjon > katjon > cviter jon. U oblasti pH u blizini izoelektričke tačke, efekat inhibicije je minimalan, dok je u alkalnoj sredini dipolni moment veći i inhibicija jača. Struktura cviter jona cisteina je dominantna u oblasti pH = 1,91 - pH = 8,16. Ispod i iznad ovih vrednosti dominantne forme su katjonska i anjonska, respektivno [Silva i dr., 2006; Matos i dr., 2004]. Cistein se pokazao kao dobar inhibitor korozije bakra u rastvorima HCl [Ismail, 2007; Zhang i dr., 2005], NaCl [Ismail, 2007], azotne [Barouni i dr., 2008] i sumporne [Matos i dr., 2004] kiseline. Ipak, do sada, nisu sprovedena istraživanja uticaja cisteina na ponašanje bakra u neutralnim i alkalnim sulfatnim rastvorima. Na osnovu ranije prikazanog uticaja pH na oblik molekula cisteina i rezultata istraživanja koje su sprovedeli El-Rabiee i saradnici [2008], koje je pokazalo da se amino kiseline ponašaju kao inhibitori korozije metala u neutralnim i alkalnim sredinama, može se

pretpostaviti da će cistein delovati kao inhibitor korozije bakra u tim sredinama. To ispitivanje je i predmet ovog rada. Eksperimenti su izvedeni u 0,5 mol dm⁻³ Na₂SO₄ rastvorima pH = 7 i pH = 9 sa dodatkom različite količine cisteina, tako da je koncentracija iznosila od 1·10⁻⁶ mol dm⁻³ do 1·10⁻² mol dm⁻³. Ponašanje bakra u ovim rastvorima ispitivano je određivanjem potencijala otvorenog kola i primenom potenciodinamičke i potenciostatske polarizacije. Praćene su i promene koje se odvijaju na površini elektrode. Nakon merenja površina elektrode posmatrana je pod mikroskopom i snimljene su fotografije površine.

4.2. Eksperimentalni podaci

4.2.1. Priprema elektrode

Radna elektroda je napravljena od bakarne žice dobijene metodom livenja uvis. Pripremljena je tako što je žica isečena i zatopljena hladnom masom za zatapanje na bazi metil-metakrilata. Radna površina Cu elektrode je iznosila 0,49 cm². Pre svakog merenja Cu elektroda je polirana korišćenjem glinice (Al₂O₃) krupnoće čestica 0,3 μm, zatim ispirana destilovanom vodom i sušena. Referentna elektroda je bila zasićena kalomelova elektroda (ZKE), a pomoćna je bila od platine.

4.2.2. Reagensi

Korišćeni su rastvori: 0,5 mol dm⁻³ Na₂SO₄ (Zorka, Šabac) kao osnova pri čemu je pH vrednost rastvora regulisana dodavanjem NaOH (Zorka, Šabac). Korišćeni su rastvori pH ~ 7 i pH ~ 9. Cistein (Merck) je dodavan direktno u rastvor natrijum-sulfata, pri čemu je pravljen rastvor koncentracije cisteina 1·10⁻² mol dm⁻³ koji je dalje razblaživan, kako bi se dobila serija rastvora čije su koncentracije iznosile: 1·10⁻³ mol dm⁻³; 1·10⁻⁴ mol dm⁻³; 1·10⁻⁵ mol dm⁻³; 1·10⁻⁶ mol dm⁻³.

4.2.3. Procedura

Aparatura koja je korišćena tokom elektrohemijskih ispitivanja sastojala se od potenciozata, Polarographic Analyzer PA2 (Laboratorní Přístroje Prag, Češka), koji je

direktno povezan na kompjuter preko AD kartice. Primenjene su metode: merenje potencijala otvorenog kola (POK), potenciodinamička polarizacija u obliku tehnike linearne voltametrije i hronoamperometrija. Potencijal otvorenog kola određivan je tokom 10 min, a zatim su polarizacione krive snimane od potencijala otvorenog kola do 0,500 V(ZKE) u anodnom smeru i do -0,500 V(ZKE) u katodnom smeru. Merenja su izvođena pri brzini promene potencijala 1 mV s^{-1} . Hronoamperometrijska merenja vršena su tokom 5 min na potencijalima 0,000, 0,100 i 0,200 V(ZKE). Sva merenja su vršena na sobnoj temperaturi, u prirodno aerisanim rastvorima. Potencijal je izražavan u odnosu na zasićenu kalomelovu elektrodu (ZKE). pH vrednosti rastvora određivane su korišćenjem pH metra CyberScan pH 510 Eutech. Površina elektrode proučavana je uz pomoć metalografskog mikroskopa, Carl Zeiss Jena 413609 Epytip 2 i snimane digitalne fotografije.

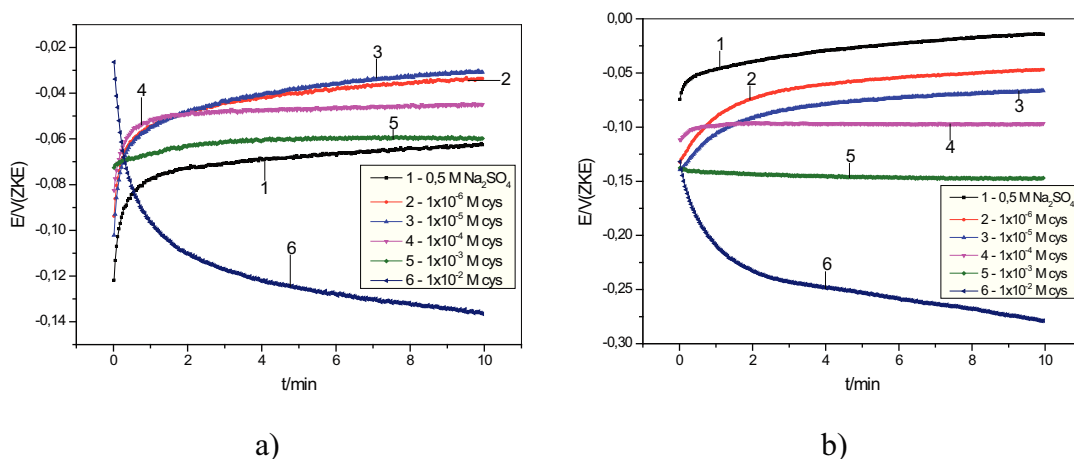
4.3. Rezultati i diskusija

4.3.1. Određivanje potencijala otvorenog kola

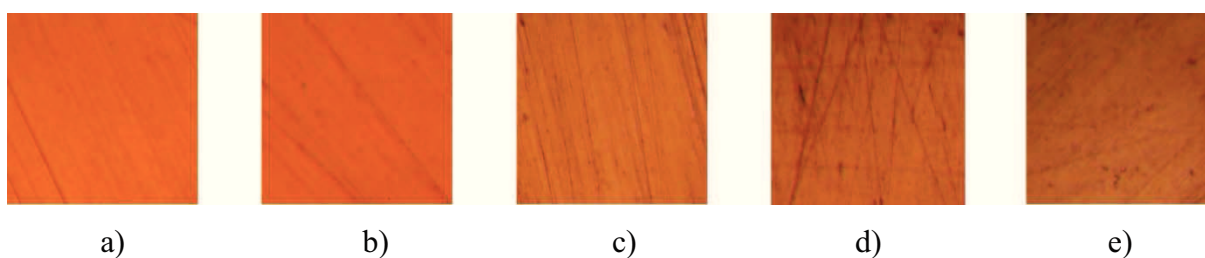
Sa Slike 3, gde su predstavljene srednje vrednosti pet merenja potencijala otvorenog kola, vidi se da, u prisustvu nižih koncentracija cisteina u neutralnom rastvoru natrijum-sulfata, vrednost potencijala je pozitivnija u odnosu na čist rastvor sulfata, pri čemu vrednosti sa porastom koncentracije postaju negativnije, tako da je vrednost potencijala otvorenog kola u prisustvu $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ cisteina negativnija od one zabeležene u čistom rastvoru. Kada su u pitanju alkalni rastvori trend je vrlo jasan i kako sa uvođenjem cisteina u sistem, tako i sa porastom njegove koncentracije dolazi do pomeranja potencijala otvorenog kola ka negativnijim vrednostima.

Takođe, slike površine elektrode posmatrane ispod mikroskopa prikazane na Slici 4, potvrđuju da dolazi do promene ponašanja bakra u prisustvu cisteina. Vidi se da dolazi do promene boje površine elektrode, što ukazuje na formiranje filma na površini. Promena je sve veća kako koncentracija cisteina raste. Pomeranje potencijala otvorenog kola može se pripisati adsorpciji molekula cisteina na površini metala [Ismail, 2007; Saifi i dr., 2010, Badawy i dr., 2006, Oguzie i dr., 2007a] ili formiranju kompleksa koji u svom sastavu ima bakar i cistein [Matos i dr., 2004]. U prisustvu manjih koncentracija

cisteina u rastvoru potencijal tokom vremena postaje pozitivniji, a kada rastvor sadrži veće koncentracije cisteina, $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, potencijal postaje negativniji s vremenom. Početni porast potencijala ukazuje na usporavanje katodnog procesa, najverovatnije usled inhibitorškog uticaja amino kiseline i deponovanja produkata korozije. S druge strane negativno pomeranje potencijala znak je usporavanja anodnog procesa usled formiranja adsorbovanog sloja [Saifi i dr., 2010].



Slika 3. Vrednosti potencijala otvorenog kola bakarne elektrode u: a) neutralnom i b) alkalnom rastvoru sulfata, sa i bez dodatka cisteina. Prikazane su srednje vrednosti pet merenja



Slika 4. Površina elektrode nakon: a) poliranja, merenja potencijala otvorenog kola tokom 10 min u rastvoru b) $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ pH = 9 i sa dodatkom: c) $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ d) $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ i e) $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ cisteina (uvećanje 400 puta)

Može se zaključiti da cistein utiče i na katodni i na anodni proces na površini elektrode, tako da deluje kao mešoviti inhibitor. Takođe, zapaža se da razlika između potencijala izmerenog bez i sa inhibitorom, u neutralnom sulfatnom rastvoru, ne premašuje 85 mV, tako da se i po tom kriterijumu cistein može svrstati u inhibitore

mešovito dejstva [Ferreira i dr., 2004]. Međutim, kada se posmatraju vrednosti potencijala otvorenog kola zabeležene u alkalnom rastvoru, može se reći da cistein dominantno utiče na katodni proces pri tim uslovima.

4.3.2. Potenciodinamička polarizacija

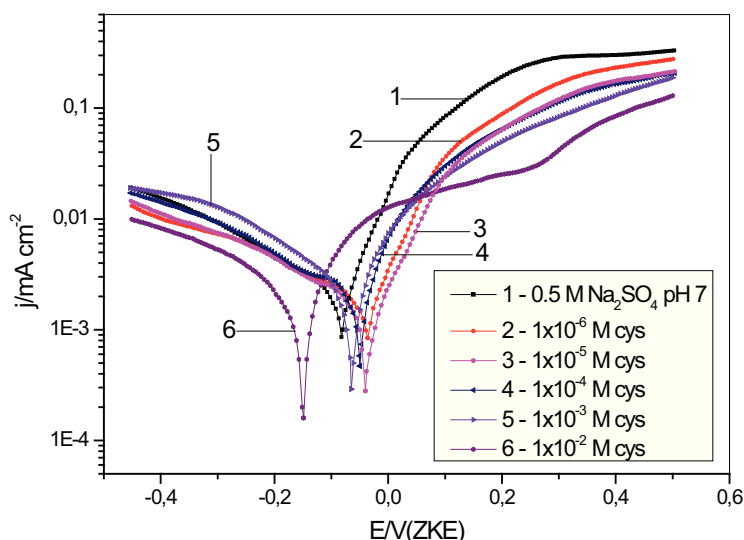
Proučavano je ponašanje bakra tokom katodne i anodne potenciodinamičke polarizacije u sulfatnim rastvorima, sa i bez dodatka cisteina. U uslovima bez inhibitora, tokom anodne polarizacije, bakar podleže rastvaranju [Scendo, 2007a; Moretti i Guidi, 2002; Hamed, 2010] na osnovu sledećih reakcija:



a katodna reakcija u ovim uslovima je redukcija kiseonika koja se odvija prema sledećoj jednačini:



Međutim, sredina i njena pH vrednost imaju veliki uticaj na ponašanje i rastvaranje bakra. To se može uočiti na Slikama 5 i 6 (kriva 1), gde su prikazane krive potenciodinamičke polarizacije snimljene korišćenjem bakarne elektrode u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvorima natrijum-sulfata $\text{pH} = 7$ i $\text{pH} = 9$.

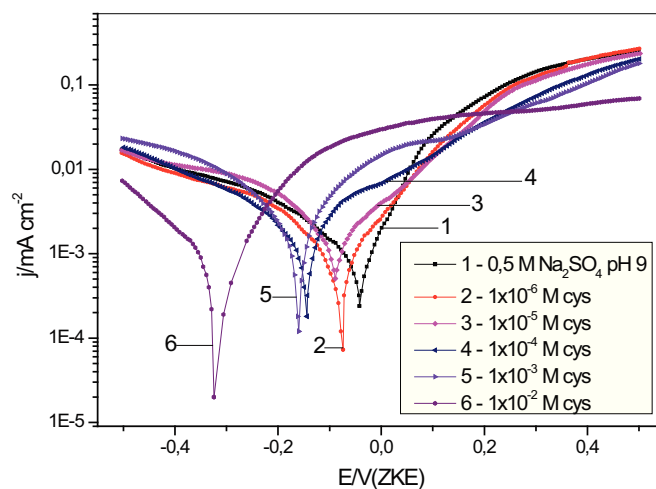


Slika 5. Krive potenciodinamičke polarizacije bakra u neutralnom $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ rastvoru sa različitom koncentracijom cisteina

Najpre se uočava da su krive sličnog oblika, pri čemu je veća gustina struje zabeležena u neutralnom rastvoru. Anodna polarizacija bakra, i u neutralnom i u alkalnom rastvoru, vodi nastajanju Cu(I)-oksida. Stvaranje oksida bakra na površini elektrode dovodi do pasivacije i sprečava dalju koroziju bakra [Bertrand i dr., 2000; Huynh i dr., 2002; Souto i dr., 1994; Ismail i dr., 2004a; Mankowski i dr., 1997; Tromans i Sun, 1992]. Međutim, na graficima polarizacije ne uočava se smanjenje gustine struje sa daljim porastom potencijala. Pre se može zapaziti strujni plato, koji ukazuje na to, da se rastvaranje bakra nastavlja kroz sloj koji sadrži produkte oksidacije [Sidot i dr., 2006]. Ovo bi moglo da se protumači na sledeći način. Poznato je da sulfatni joni imaju sklonost da se adsorbuju na površini bakra [Tromans i Sun, 1992; Souto i dr., 1994; Ismail i dr., 2004a, 2004b], tako da se javlja kompetitivna adsorpcija hidroksilnih i sulfatnih jona na površini. Takođe, odvijaju se i paralelne reakcije bakra sa hidroksilnim i sulfatnim jonima, pri čemu sulfatni joni adsorbovani na površini bakra potiskuju reakciju stvaranja oksida bakra. To je i razlog za manje vrednosti gustine anodne struje u alkalnim u poređenju sa neutralnim rastvorom, jer u alkalnoj sredini postoji veća koncentracija hidroksilnih jona koji imaju i veći afinitet za vezivanje s bakrom [Maurice i dr., 2003].

Ponašanje bakra tokom anodne polarizacije menja se kada se rastvoru natrijum-sulfata doda cistein. To se može videti na Slikama 5 i 6. Prvo zapažanje je da uticaj cisteina zavisi od pH rastvora i njegove koncentracije u rastvoru. Inhibitorski efekat cisteina je izraženiji u prisustvu nižih koncentracija u alkalnim, u poređenju sa neutralnim rastvorima. Zapaža se da proces oksidacije bakra počinje na negativnijim potencijalima, što je koncentracija cisteina u rastvoru veća i da je taj potencijal negativniji nego u rastvorima koji ne sadrže cistein u alkalnoj sredini. U neutralnim rastvorima prisustvo cisteina u koncentraciji manjoj od $1 \cdot 10^{-2}$ mol dm⁻³ utiče na ponašanje bakra, naročito u blizini korozionog potencijala, zbog adsorpcije na površini elektrode. Kako potencijal raste, gustina struje teži vrednosti zabeleženoj u rastvoru koji ne sadrži cistein. Kada je koncentracija cisteina $1 \cdot 10^{-2}$ mol dm⁻³, javlja se strujni plato usled formiranja kompleksa Cu(I)-cistein. Tada je elektrohemijski proces koji se odigrava kontrolisan prenosom mase kroz površinski film. U oblasti katodne polarizacije u prisustvu niske koncentracije cisteina, javlja se mali strujni pik u blizini korozionog potencijala, koji se može objasniti redukcijom produkata oksidacije bakra

formiranih usled stajanja elektrode u rastvoru sulfata tokom merenja potencijala otvorenog kola [Saifi i dr., 2010; Moretti i Guidi, 2002; Quartarone i dr., 2003]. Kada se u rastvoru nalazi $1 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3} cisteina, gustina struje zabeležena pri katodnoj polarizaciji veća je nego u rastvoru bez cisteina, usled redukcije kompleksa Cu(I)-cys [Dursun i Nišli, 2004].



Slika 6. Krive potenciodinamičke polarizacije bakra u alkalnom $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ rastvoru sa različitom koncentracijom cisteina

U alkalnim rastvorima manja koncentracija cisteina dovoljna je da se formira stabilan kompleks Cu(I)-cistein. To se može videti na krivama potenciodinamičke polarizacije kao strujni plato koji obuhvata širi opseg potencijala kako se povećava koncentracija cisteina. Dalji porast potencijala dovodi do povećanja gustine struje i krive se približavaju onoj koja se odnosi na čist rastvor natrijum-sulfata. Objašnjenje se može predložiti na osnovu rezultata koje su objavili Dursun i Nisli [2004]. Naime, oni su utvrdili da na $\text{pH} = 9,2$ cistein gradi kompleks sa Cu(I) pre nego sa Cu(II), jer na višim potencijalima, gde se formira Cu(II), uslovi su nepovoljni za efikasno dejstvo cisteina.

Kada se sumiraju prikupljeni podaci dolazi se do zaključka, da inhibitorsko delovanje cisteina potiče od interakcije sa $\text{Cu(I)}_{\text{ads}}$, koji je dominantan u oblasti nižih anodnih potencijala i da je građenje filma Cu(I)-cistein rezultat te interakcije.



Usled velike konstante stabilnosti [Rigo i dr., 2004; El-Deab, 2011], ovaj kompleks obezbeđuje i visoku efikasnost inhibicije korozionih procesa. Na višim anodnim potencijalima, javlja se $\text{Cu(II)}_{\text{ads}}$ koji nepovoljno utiče na adsorpciju. Ovakvo ponašanje primećeno je i tokom istraživanja Matosa i saradnika [2004]. Cu(II) takođe utiče na oksidaciju cisteina vezanog u kompleks sa Cu(I) [Rigo i dr., 2004]. Velika efikasnost inhibicije procesa koji se odigravaju na bakru tokom anodne polarizacije, koju ispoljavaju amino kiseline koje sadrže atom sumpora, može se pripisati njihovoj adsorpciji na anodnim mestima na površini koja se odvija preko atoma sumpora [Morad, 2008]. Imajući u vidu da je način na koji deluje cistein adsorpcija na površini elektrode, može se izračunati stepen pokrivenosti površine (θ):

$$\theta = \frac{j_{kor} - j_{kor(inh)}}{j_{kor}} \quad (5)$$

Vrednosti su prikazane u Tabeli 2. Najpogodniji parametar kojim se može opisati efekat cisteina na proces rastvaranja bakra tokom anodne polarizacije je efikasnost inhibicije (EI). Računa se prema sledećoj jednačini:

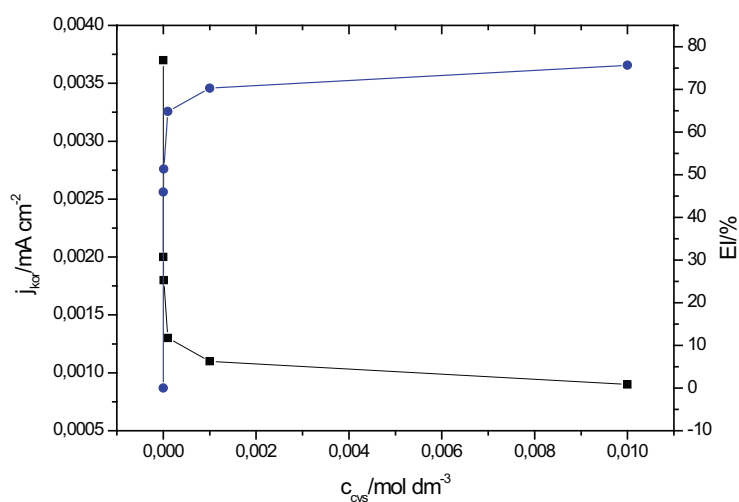
$$EI = \frac{j_{kor} - j_{kor(inh)}}{j_{kor}} \cdot 100 [\%] \quad (6)$$

gde su: j_{kor} i $j_{kor(inh)}$ - gustine korozione struje sa i bez inhibitora, respektivno. Vrednosti dobijene na osnovu podataka sa grafika prikazanih na Slikama 5 i 6 su sumirane u Tabeli 1. Uopšteno, povećanje koncentracije cisteina poboljšava efikasnost inhibicije i ona je nešto veća u alkalnim nego u neutralnim rastvorima.

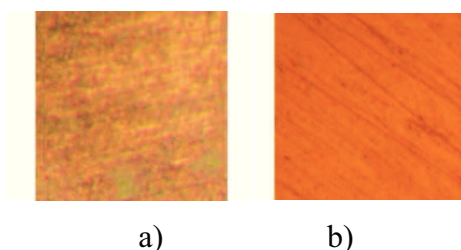
Tabela 1. Korozioni parametri dobijeni na osnovu polarizacionih krivih prikazanih na Slikama 5 i 6

$c_{\text{cys}}/\text{mol dm}^{-3}$	$E_{kor}/\text{V (ZKE)}$	$j_{kor}/\mu\text{A cm}^{-2}$	$-b_c/\text{V}$	b_a/V	EI, (%)	$E_{kor}/\text{V (ZKE)}$	$j_{kor}/\mu\text{A cm}^{-2}$	$-b_c/\text{V}$	b_a/V	EI, (%)
	pH = 7					pH = 9				
0	-0,080	3,700	0,522	0,120	0	-0,042	3,200	0,699	0,151	0
$1 \cdot 10^{-6}$	-0,036	2,000	0,472	0,094	45,95	-0,074	1,300	0,329	0,166	59,37
$1 \cdot 10^{-5}$	-0,040	1,800	0,396	0,122	51,35	-0,092	1,100	0,135	0,158	65,62
$1 \cdot 10^{-4}$	-0,050	1,300	0,120	0,070	64,86	-0,144	0,830	0,138	0,081	74,06
$1 \cdot 10^{-3}$	-0,065	1,100	0,089	0,065	70,27	-0,162	0,800	0,087	0,066	75,00
$1 \cdot 10^{-2}$	-0,149	0,900	0,120	0,080	75,68	-0,323	0,379	0,077	0,105	88,16

Ako se posmatra odnos između koncentracije cisteina i gustine struje i stepena pokrivenosti površine, ili efikasnosti inhibicije, Slika 7, može se zaključiti da gustina struje eksponencijalno opada, dok se stepen pokrivenosti površine eksponencijalno povećava, sa povećanjem koncentracije cisteina. Ovo ukazuje na to, da površina postaje zasićena adsorbovanim molekulima cisteina, tako da dalje povećanje koncentracije ne dovodi do povećanja efikasnosti inhibicije. Takođe, u nekim istraživanjima pokazalo se da u prisustvu velikih koncentracija cisteina dolazi do smanjenja efikasnosti inhibicije [Ismail 2007; Badawy i dr., 2006].



Slika 7. Zavisnost gustine korozijske struje (■) i efikasnosti inhibicije (●) od koncentracije cisteina u neutralnom rastvoru $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ natrijum-sulfata



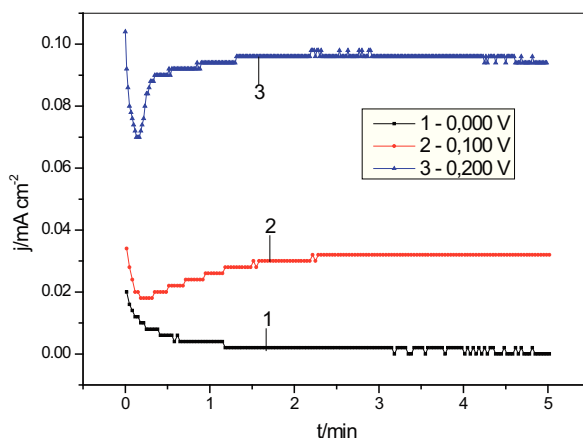
Slika 8. Površina elektrode nakon anodne polarizacije do $0,500 \text{ V}$ (ZKE) u rastvoru a) $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ pH = 9 i b) sa dodatkom $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ cisteina (uvećanje 400 puta)

Na Slici 8 su prikazane fotografije površine elektrode posmatrane pod mikroskopom nakon različitih tretmana. Može se zapaziti da tokom anodne polarizacije

u rastvoru natrijum-sulfata i $\text{pH} = 9$, dolazi do promena na površini. Dodavanje cisteina u rastvor utiče na ponašanje bakra i uticaj je izraženiji kako se povećava njegova koncentracija u rastvoru. Kada koncentracija cisteina iznosi $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, nema vidljivih promena na površini bakra nakon anodne polarizacije.

4.3.3. Hronoamperometrija

Hronoamperometrija je korišćena da se ispita uticaj konstantnog potencijala nametnutog bakarnoj elektrodi uronjenoj u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvor natrijum-sulfata sa i bez cisteina. Eksperimenti su izvedeni i u neutralnim i u alkalnim rastvorima. Hronoamperometrijske krive snimane su na potencijalima $0,000$, $0,100$ i $0,200 \text{ V(ZKE)}$. Može se zapaziti da što je potencijal kome se izlaže elektroda viši to je i gustina struje veća. To važi za rastvore koji ne sadrže i koji sadrže inhibitor, kao i za neutralne i alkalne rastvore. Na Slici 9 su prikazane hronoamperometrijske krive snimljene na različitim potencijalima, u alkalnom sulfatnom rastvoru koji sadrži $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ cisteina.

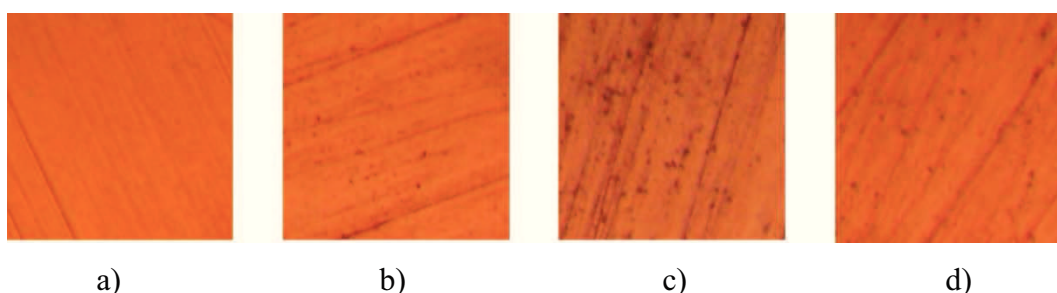


Slika 9. Hronoamperometrijske krive zabeležene u alkalnom sulfatnom rastvoru koji sadrži $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ cisteina na potencijalima $0,000$, $0,100$ i $0,200 \text{ V(ZKE)}$ tokom 5 min

Kada se posmatraju krive hronoamperetrije zabeležene u rastvoru $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ cisteina i slike površine elektrode snimljene nakon merenja, prikazane na Slici 10, može se zapaziti da su rezultati međusobno komplementarni. Naime, gustina struje je

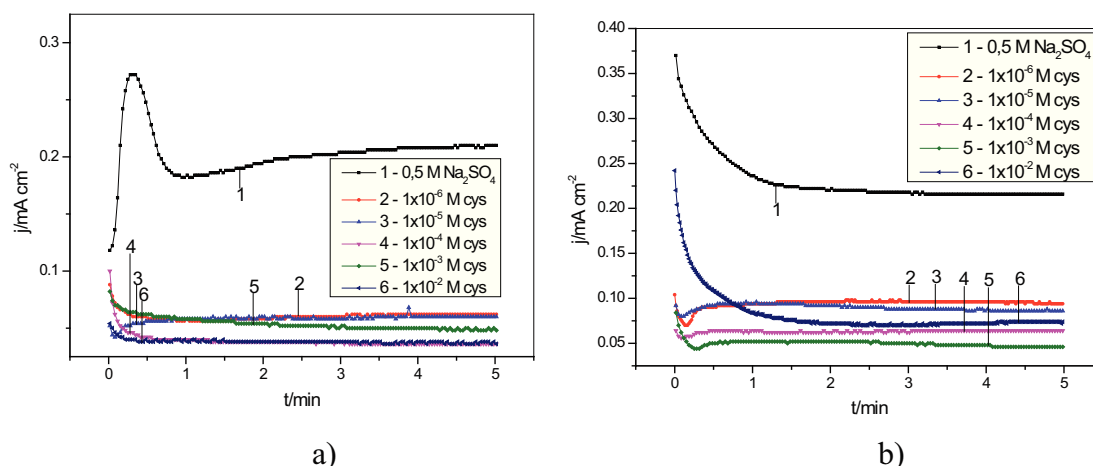
veća, što je viši potencijal kome je izložena elektroda, dok se istovremeno na slikama zapaža da se formira više produkata korozije na površini elektrode.

Prilikom polarizacije na potencijalu 0,000 V(ZKE) koji je jako blizu potencijala otvorenog kola, zapaža se da na početku struja ima nešto veću vrednost, koja jako brzo opada usled formiranja zaštitnog filma koji sprečava dalje rastvaranje. Struja dostiže konstantnu vrednost koju zadržava do kraja merenja i koja je jako mala, što pokazuje da ne dolazi do izraženog korozionog procesa na primenjenom potencijalu. Gustina struje na potencijalima 0,100 i 0,200 V(ZKE) ima visoku vrednost na početku, a zatim dolazi do njenog opadanja usled formiranja zaštitnog filma. Međutim, kako se zapaža, nakon toga dolazi do porasta vrednosti struje, što ukazuje na rastvaranje, jer površinski sloj ne pruža dovoljnu zaštitu. Struja ubrzo dostiže konstantnu vrednost koja se zadržava do kraja merenja tokom 5 minuta. Slično ponašanje zapaženo je i ranije [Mabille i dr., 2003].



Slika 10. Površina elektrode nakon: a) poliranja, hronoamperometrije tokom 5 min u rastvoru $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ pH = 9 i sa dodatkom $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ cisteina na potencijalu: b) 0,000 V(ZKE), c) 0,100 V(ZKE) i d) 0,200 V(ZKE) (uvećanje 400 puta)

Dodavanje cisteina smanjuje gustinu struje na svim potencijalima i u svim rastvorima. Efekat je izraženiji kako koncentracija raste. Ipak, ima nekih izuzetaka koji se javljaju u prisustvu najveće koncentracije cisteina, $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, u alkalnim sulfatnim rastvorima. Međutim, kako je izračunata EI za te uslove visoka, ne može se to pripisati aktivacionom efektu, već je mnogo verovatnije da je to posledica mnogo negativnije vrednosti korozionog potencijala nego u drugim rastvorima.



Slika 11. Hronoamperometrijske krive snimljene u a) neutralnom rastvoru sulfata koji sadrži različite koncentracije cisteina na potencijalu 0,100 V(ZKE) i b) alkalnom rastvoru sulfata koji sadrži različite koncentracije cisteina na potencijalu 0,200 V(ZKE)

Kao primer na Slici 11. prikazane su hronoamperometrijske krive snimljene u neutralnim i alkalnim $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ rastvorima koji sadrže različite koncentracije cisteina na potencijalu od 0,100 i 0,200 V(ZKE), respektivno. Smanjenje gustine struje u prisustvu inhibitora uglavnom se pripisuje adsorpciji molekula inhibitora [Scendo, 2007a; Sherif i dr., 2008] i formiranju zaštitnog sloja na površini elektrode [Assouli i dr., 2001; Elbakri i dr., 2008; Perrin i dr., 1997].

4.3.4. Mehanizam adsorpcije

Cistein se adsorbuje na površini bakra. Jedan od modela koji potencijalno opisuju način adsorpcije je Lengmirova adsorpciona izoterma. Više literaturnih podataka [Kiani i dr., 2008; Morad, 2008; Ismail, 2007; Badawy i dr., 2006] ukazuje upravo na to, da se adsorpcija cisteina odigrava u skladu sa Lengmirovom izotermom. Glavna jednačina koja opisuje Lengmirovu adsorpcionu izotermu je:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = ACe^{\frac{-\Delta G}{RT}} = KC \quad (7)$$

gde je K - konstanta adsorpcije, ΔG - energija adsorpcije, C - koncentracija cisteina (mol dm^{-3}), a θ – stepen pokrivenosti površine. Jednačina se može napisati i kao:

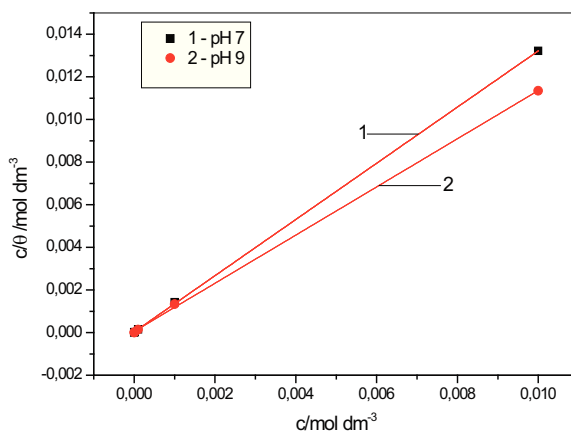
$$\frac{c}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (8)$$

Odnos između konstante adsorpcije i energije adsorpcije je:

$$K = \frac{1}{55,55} e^{\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}} \quad (9)$$

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

gde je R - univerzalna gasna konstanta, a T - termodinamička temperatura (293 K). Podaci prikupljeni tokom elektrohemijskih eksperimenata su proučavani i primećeno je da postoji linearna zavisnost između koncentracije cisteina dodate u 0,5 mol dm⁻³ Na₂SO₄ rastvor i odnosa koncentracije cisteina i pokrivenosti površine (θ), kako u neutralnim tako i u alkalnim rastvorima (Slika 12). Ovo znači da svaki molekul cisteina zamenjuje jedan molekul vode na površini bakra. Takođe, u idealnom slučaju smatra se da ne postoji interakcija između molekula adsorbovanih na površini metala. Nagib Lengmirove izoterme koji odgovara obrađenim podacima, malo odstupa od 1, što je karakteristično za idealni slučaj. To je posledica interakcije među adsorbovanim molekulima [Scendo, 2007c; Touhami i dr., 2000]. Na osnovu postavljenog modela adsorpcije moguće je izračunati Gibsovu slobodnu energiju adsorpcije. Rezultati su prikazani u Tabeli 2.



Slika 12. Lengmirova adsorpciona izoterma dobijena na osnovu podataka o ponašanju bakra u neutralnim i alkalnim 0,5 mol dm⁻³ Na₂SO₄ rastvorima u kojima se nalaze različite koncentracije cisteina

Tabela 2. Vrednosti Gibsove slobodne energije adsorpcije i R^2 cisteina na bakru u rastvoru natrijum-sulfata

	Neutralan rastvor	Alkalan rastvor
$\Delta G /(\text{kJ mol}^{-1})$	-35	-34
R^2	0,99993	0,99961

Može se videti da su vrednosti u intervalu između -30 i -40 kJ mol^{-1} , što ukazuje na jaku fizičku adsorpciju sa udelom hemijske adsorpcije cisteina na površini bakra, pod ovim uslovima. Ovakvo ponašanje može se očekivati ako se obrati pažnja na strukturu i oblik cisteina u neutralnim i alkalnim rastvorima. Karakteristično je za amino kiseline koje sadrže sumpor da se mogu adsorbovati kao bidentatni ligandi, gde je S atom jedan od centara za adsorpciju, a karboksilna ili amino grupa drugi. Dostupnost karboksilne ili amino grupe zavisi od pH rastvora. U neutralnim rastvorima, amino kiselina je u obliku cviter jona i može biti privučena na anodna mesta na površini metala, preko karboksilne grupe, jer slobodni par elektrona atoma azota nije dostupan, i da time blokira mesta koja su aktivna za koroziju. Kada su u pitanju alkalni rastvori, amino kiselina je u obliku anjona, tako da u procesu adsorpcije na površini elektrode mogu učestvovati i amino grupa i karboksilna grupa [El-Rabiee i dr., 2008].

4.4. Zaključak

Smisao ovog istraživanja bio je da se ispita uticaj cisteina, u opsegu koncentracije $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, na elektrohemijско ponašanje bakra u neutralnom, $\text{pH} = 7$, i alkalnom, $\text{pH} = 9$, $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvoru natrijum-sulfata. Korišćene su metode: određivanje potencijala otvorenog kola, potenciodinamička i potenciostatska polarizacija.

Dodatak cisteina pomera potencijal otvorenog kola ka negativnijoj oblasti potencijala. Cistein utiče na ponašanje bakarne elektrode tokom anodne potenciodinamičke polarizacije u blizini korozionog potencijala, dok se na višim potencijalima bakar ponaša slično kao u rastvoru bez cisteina. Ovo se može pripisati inhibitorском dejstvu preko $\text{Cu(I)}_{\text{ads}}$, koji je dominantna vrsta u oblasti nižih anodnih potencijala, i formiranju filma Cu(I)-cys na površini. Na višim anodnim potencijalima,

javlja se $\text{Cu(II)}_{\text{ads}}$, koji ne pogoduje adsorpciji cisteina. Uopšteno porast koncentracije cisteina poboljšava efikasnost inhibicije.

Rezultati dobijeni na osnovu hronoamperometrije pokazuju, da što je viši potencijal kome se izlaže elektroda, to je i gustina struje veća. Dodatak cisteina smanjuje gustinu struje na svim potencijalima i u svim rastvorima.

Adsorpcija cisteina na površini bakra u neutralnim i alkalnim rastvorima natrijum-sulfata, odigrava se u skladu sa Lengmirovom adsorpcionom izotermom.

4.5. Literatura

- Antonijević, M.M., Milić, S.M., Šerbula, S.M., & Bogdanović, G.D. (2005), The influence of chloride ions and benzotriazole on the corrosion behavior of Cu37Zn brass in alkaline medium, *Electrochimica Acta*, 50(18) 3693-3701. doi: 10.1016/j.electacta.2005.01.023.
- Antonijević, M.M., & Petrović, M.B. (2008), Copper corrosion inhibitors. A review, *International Journal of Electrochemical Science*, 3(1) 1-28.
- Antonijević, M.M., Alagić, S.C., Petrović, M.B., Radovanović, M.B., & Stamenković, A.T. (2009a), The influence of pH on electrochemical behavior of copper in presence of chloride ions, *International Journal of Electrochemical Science*, 4(4) 516-524.
- Antonijević, M.M., Bogdanović, G.D., Radovanović, M.B., Petrović, M.B., & Stamenković, A.T. (2009b), Influence of pH and chloride ions on electrochemical behavior of brass in alkaline solution, *International Journal of Electrochemical Science*, 4(5) 654-661.
- Antonijević, M.M., Milić, S.M., & Petrović, M.B. (2009c), Films formed on copper surface in chloride media in the presence of azoles, *Corrosion Science*, 51(6) 1228-1237. doi: 10.1016/j.corsci.2009.03.026.
- Antonijević, M.M., Milić, S.M., Radovanović, M.B., Petrović, M.B., & Stamenković, A.T. (2009d), Influence of pH and chlorides on electrochemical behavior of brass in presence of benzotriazole, *International Journal of Electrochemical Science*, 4(12) 1719-1734.

- Antonijević, M.M., Milić, S.M., Dimitrijević, M.D., Petrović, M.B., Radovanović, M.B., & Stamenković, A.T. (2009e), The influence of pH and chlorides on electrochemical behavior of copper in the presence of benzotriazole, *International Journal of Electrochemical Science* 4(7), 962-979.
- Assouli, B., Ait Chikh, Z.A., & Srhiri, A. (2001), Electrosynthesis of adherent poly(2-mercaptobenzimidazole) films on brass prepared in nonaqueous solvents, *Polymer*, 42(6) 2449-2454. doi: 10.1016/S0032-3861(00)00578-4.
- Badawy, W. A., Ismail, K. M., & Fathi, A. M. (2006), Corrosion control of Cu – Ni alloys in neutral chloride solutions by amino acids, *Electrochimica Acta*, 51 4182-4189. doi:10.1016/j.electacta.2005.11.037
- Barouni, K., Bazzi, L., Salghi, R., Mihit, M., Hammouti, B., Albourine, A., & Issami, S. E. (2008), Some amino acids as corrosion inhibitors for copper in nitric acid solution, *Materials Letters*, 62 3325-3327. doi:10.1016/j.matlet.2008.02.068
- Bereket, G., & Yurt, A. (2001), The inhibition effect of amino acids and hydroxy carboxylic acids on pitting corrosion of aluminum alloy 7075, *Corrosion Science*, 43(6) 1179-1195. doi:10.1016/S0010-938X(00)00135-9
- Bertrand, G., Rocca, E., Savall, C., Rapin, C., Labrune, J.-C., & Steinmetz, P. (2000), In-situ electrochemical atomic force microscopy studies of aqueous corrosion and inhibition of copper, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 489(1) 38-45. doi: 10.1016/S0022-0728(00)00163-7.
- Dursun, Z., & Nişli, G. (2004), Voltammetric behavior of copper(I)oxide modified carbon paste electrode in the presence of cysteine and ascorbic acid, *Talanta*, 63(4) 873-878. doi:10.1016/j.talanta.2003.12.049
- Edwards, M., Rehring, J., & Meyer, T. (1994), Inorganic Anions and Copper Pitting, *Corrosion*, 50(5) 366-372. doi: 10.5006/1.3294345.
- Elbakri, M., Tourir, R., Ebn Touhami, M., Srhiri, A., & Benmessaoud, M. (2008), Electrosynthesis of adherent poly(3-amino-1,2,4-triazole) films on brass prepared in nonaqueous solvents, *Corrosion Science*, 50(6) 1538-1545. doi: 10.1016/j.corsci.2008.02.014.
- El-Deab, M. S. (2011), Interaction of cysteine and copper ions on the surface of iron: EIS, polarization and XPS study, *Materials Chemistry and Physics*, 129(1-2) 223-227. doi:10.1016/j.matchemphys.2011.03.083

- El-Naggar, M.M. (2000), Bis-triazole as a new corrosion inhibitor for copper in sulfate solution. A model for synergistic inhibition action, *Journal of Materials Science*, 35(24) 6189-6195. doi: 10.1023/A:1026725110344.
- El-Rabiee, M. M., Helal, N. H., El-Hafez, G. M. A., & Badawy, W. A. (2008), Corrosion control of vanadium in aqueous solutions by amino acids, *Journal of Alloys and Compounds*, 459(1-2) 466-471. doi:10.1016/j.jallcom.2007.04.293
- Feng, Y., Siow. K.-S., Teo, W.-K., Tan, K.-L., & Hsieh, A.-K. (1997), Corrosion mechanisms and products of copper in aqueous solutions at various pH values, *Corrosion*, 53(5) 389-398. doi: 10.5006/1.3280482.
- Ferreira, E. S., Giacomelli, C., Giacomelli, F.C., & Spinelli, A. (2004), Evaluation of the inhibitor effect of L-ascorbic acid on the corrosion of mild steel, *Materials Chemistry and Physics*, 83(1) 129-134. doi:10.1016/j.matchemphys.2003.09.020
- Ghasemi, Z., & Tizpar, A. (2006), The inhibition effect of some amino acids towards Pb–Sb–Se–As alloy corrosion in sulfuric acid solution, *Applied Surface Science*, 252(10) 3667-3672. doi:10.1016/j.apsusc.2005.05.043
- Hamed, E. (2010), Studies of the corrosion inhibition of copper in Na₂SO₄ solution using polarization and electrochemical impedance spectroscopy, *Materials Chemistry and Physics*, 121(1-2) 70-76. doi:10.1016/j.matchemphys.2009.12.044
- Huynh, N., Bottle, S.E., Notoya, T., & Schweinsberg, D.P. (2002), Inhibition of copper corrosion by coatings of alkyl esters of carboxybenzotriazole, *Corrosion Science*, 44(11) 2583-2596. doi: 10.1016/S0010-938X(02)00014-8.
- Ismail, K.M., Fathi, A.M., & Badawy, W.A. (2004a), The influence of Ni content on the stability of copper-nickel alloys in alkaline sulphate solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, 34(8) 823-831. doi: 10.1023/B:JACH.0000035612.66363.a3.
- Ismail, K.M., Elsherif, R.M., & Badawy, W.A. (2004b), Effect of Zn and Pb contents on the electrochemical behavior of brass alloys in chloride-free neutral sulfate solutions, *Electrochimica Acta*, 49(28) 5151-5160. doi: 10.1016/j.electacta.2004.06.028.

- Ismail, K. (2007), Evaluation of cysteine as environmentally friendly corrosion inhibitor for copper in neutral and acidic chloride solutions, *Electrochimica Acta*, 52(28) 7811-7819. doi:10.1016/j.electacta.2007.02.053
- Kiani, M. A., Mousavi, M. F., Ghasemi, S., Shamsipur, M., & Kazemi, S. H. (2008), Inhibitory effect of some amino acids on corrosion of Pb–Ca–Sn alloy in sulfuric acid solution, *Corrosion Science*, 50(4) 1035-1045. doi:10.1016/j.corsci.2007.11.031
- Mabille, I., Bertrand, A., Sutter, E. M. M., & Fiaud, C. (2003), Mechanism of dissolution of a Cu–13Sn alloy in low aggressive conditions, *Corrosion Science*, 45(5) 855-866. doi:10.1016/S0010-938X(02)00207-X
- Mankowski, G., Duthil, J.P., & Giusti, A. (1997), The pit morphology on copper in chloride- and sulphate-containing solutions, *Corrosion Science*, 39(1) 27-42. doi: 10.1016/S0010-938X(96)00100-X.
- Matos, J. B., Pereira, L. P., Agostinho, S. M. L., Barcia, O. E., Cordeiro, G. G. O., & D'Elia, E. (2004), Effect of cysteine on the anodic dissolution of copper in sulfuric acid medium, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 570(1) 91-94. doi:10.1016/j.jelechem.2004.03.020
- Maurice, V., Klein, L.H., Strehblow, H.-H., & Marcus, P. (2003), In situ STM study of the initial stages of anodic oxidation of Cu(111) in the presence of sulfates, *Journal of Electrochemical Society*, 150(7) B316-B324. doi: 10.1149/1.1576225.
- Milić, S.M., Antonijević, M.M., Šerbula, S.M., & Bogdanović, G.D. (2008), Influence of benzotriazole on corrosion behaviour of CuAlNiSi alloy in alkaline medium, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 43(1) 30-37. doi: 10.1179/174327808X286329.
- Milić, S.M., & Antonijević, M.M. (2009), Some aspects of copper corrosion in presence of benzotriazole and chloride ions, *Corrosion Science*, 51(1) 28-34. doi: 10.1016/j.corsci.2008.10.007.
- Morad, M. S. (2005), Effect of amino acids containing sulfur on the corrosion of mild steel in phosphoric acid solutions containing Cl⁻, F⁻ and Fe³⁺ ions: Behavior under polarization conditions, *Journal of Applied Electrochemistry*, 35(9) 889-895. doi:10.1007/s10800-005-4745-2

- Morad, M. S. (2008), Corrosion inhibition of mild steel in sulfamic acid solution by S-containing amino acids, *Journal of Applied Electrochemistry*, 38 1509-1518. doi:10.1007/s10800-008-9595-2
- Moretti, G., & Guidi, F. (2002), Tryptophan as copper corrosion inhibitor in 0.5 M aerated sulfuric acid, *Corrosion Science*, 44(9) 1995-2011. doi:10.1016/S0010-938X(02)00020-3
- Oguzie, E.E., Li, Y., & Wang, F.H. (2007a), Effect of 2-amino-3-mercaptopropanoic acid (cysteine) on the corrosion behaviour of low carbon steel in sulphuric acid, *Electrochimica Acta*, 53 909-914.
- Perrin, F.X., Wery, M., & Pagetti, J. (1997), Electropolymerization of 2-hydroxybenzothiazole (2-OHBT) in water-methanol media: electrochemical behavior in NaCl (3%) solution, *Journal of Applied Electrochemistry*, 27(7)821-830. doi: 10.1023/A:1018424912752.
- Qafsaoui, W., Blanc, Ch., Roques, J., Pébère, N., Srhiri, A., Mijoule, C., & Mankowski, G. (2001), Pitting corrosion of copper in sulphate solutions: inhibitive effect of different triazole derivative inhibitors, *Journal of Applied Electrochemistry*, 31(2) 223-231. doi: 10.1023/A:1004127706145.
- Quartarone, G., Bellomi, T., & Zingales, A. (2003), Inhibition of copper corrosion by isatin in aerated 0.5 M H₂SO₄, *Corrosion Science*, 45(4) 715-733. doi:10.1016/S0010-938X(02)00134-8
- Rigo, A., Corazza, A., di Paolo, M. L., Rossetto, M., Ugolini, R., & Scarpa, M. (2004), Interaction of copper with cysteine: stability of cuprous complexes and catalytic role of cupric ions in anaerobic thiol oxidation, *Journal of inorganic biochemistry*, 98(9) 1495-501. doi:10.1016/j.jinorgbio.2004.06.008
- Saifi, H., Bernard, M. C., Joiret, S., Rahmouni, K., Takenouti, H., & Talhi, B. (2010), Corrosion inhibitive action of cysteine on Cu–30Ni alloy in aerated 0.5M H₂SO₄, *Materials Chemistry and Physics*, 120(2-3) 661-669. doi:10.1016/j.matchemphys.2009.12.011
- Scendo, M. (2007a), Inhibitive action of the purine and adenine for copper corrosion in sulphate solutions, *Corrosion Science*, 49(7) 2985-3000. doi: 10.1016/j.corsci.2007.01.002.

- Scendo, M. (2007b), Corrosion inhibition of copper by purine or adenine in sulphate solutions, *Corrosion Science*, 49(10) 3953-3968. doi: 10.1016/j.corsci.2007.03.037.
- Scendo, M. (2007c), The effect of purine on the corrosion of copper in chloride solutions, *Corrosion Science*, 49(2) 373-390. doi: 10.1016/j.corsci.2006.06.022.
- Sherif, E.-S.M., Erasmus, R.M., & Comins, J.D. (2008), Inhibition of copper corrosion in acidic chloride pickling solutions by 5-(3-aminophenyl)-tetrazole as a corrosion inhibitor, *Corrosion Science*, 50 3439-3445.
- Sidot, E., Souissi, N., Bousselmi, L., Triki, E., & Robbiola, L. (2006), Study of the corrosion behaviour of Cu–10Sn bronze in aerated Na₂SO₄ aqueous solution, *Corrosion Science*, 48(8) 2241-2257. doi:10.1016/j.corsci.2005.08.020
- Silva, A. B., Agostinho, S. M. L., Barcia, O. E., Cordeiro, G. G. O., & D'Elia, E. (2006), The effect of cysteine on the corrosion of 304L stainless steel in sulphuric acid, *Corrosion Science*, 48(11) 3668-3674. doi:10.1016/j.corsci.2006.02.003
- Souto, R.M., González, S., Salvarezza, R.C., & Arvia, A.J. (1994), Kinetics of copper passivation and pitting corrosion in Na₂SO₄ containing dilute NaOH aqueous solution, *Electrochimica Acta*, 39(17) 2619-2628. doi: 10.1016/0013-4686(94)00204-5.
- Touhami, F., Aouniti, A., Abed, Y., Hammouti, B., Kertit, S., Ramdani, A., & Elkacemi, K. (2000), Corrosion inhibition of armco iron in 1 M HCl media by new bipyrazolic derivatives, *Corrosion Science*, 42(6) 929-940. doi:10.1016/S0010-938X(99)00123-7
- Tromans, D., & Sun, R.-H. (1992), Anodic behavior of copper in weakly alkaline solutions, *Journal of the Electrochemical Society*, 139(7) 1945-1951. doi: 10.1149/1.2069527.
- Zhang, D.-Q., Gao, L.-X., & Zhou, G.-D. (2005), Inhibition of copper corrosion in aerated hydrochloric acid solution by amino-acid compounds, *Journal of Applied Electrochemistry*, 35(11) 1081-1085. doi:10.1007/s10800-005-9009-7

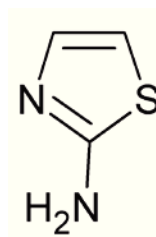
5. Ponašanje bakra u alkalnom rastvoru natrijum-sulfata u prisustvu 2-aminotiazola

5.1. Uvod

Bakar i njegove legure imaju veliku primenu u mnogim oblastima. Prvenstveno zahvaljujući dobrim mehaničkim, termičkim i električnim karakteristikama, zatim i zbog mogućnosti da se lako oblikuju u željeni profil. Pokazalo se da su postojani materijali, otporni na uticaje sredine. Međutim, pod uticajem hloridnih i sulfatnih jona često dolazi do pojave korozije i to uglavnom u obliku pitinga [Mankowski i dr., 1997; Jia i dr., 2010]. Nasuprot tome, neka istraživanja pokazala su da dodatak sulfatnih jona u alkalni hloridni rastvor, može dovesti do smanjenja korozije i pasivacije površine legure bakra, usled adsorpcije $\text{Cu}(\text{SO}_4)_{\text{ads}}^{2-}$ [Badawy, 2009]. Može se zaključiti, da će ponašanje bakra i legura zavisiti i od koncentracije sulfatnih jona. Kako je primetio El-Meligi [2002], kada je koncentracija sulfata jako niska, mala je i gustina struje, ali sa porastom koncentracije dolazi i do povećanja gustine struje i do promene kontrole procesa koji se odigravaju na površini elektroda/elektrolit. Proces koji je bio pod glavnim uticajem precipitacije, pre svega Cu_2O , postaje proces u kome je glavni uticaj rastvaranje. Slično ponašanje, gustina struje raste sa porastom koncentracije sulfatnih jona u rastvoru, primećeno je i u radu koji je objavio Hamed [2010]. Pod takvim uslovima neophodno je pronaći način da se površina metala zaštiti i korozija suzbije. Jedan od načina je primena inhibitora korozije. Kada je u pitanju bakar, do sada je ispitan veliki broj potencijalnih inhibitora, pri čemu su to najčešće organska jedinjenja koja u svojoj strukturi sadrže heteroatome ili prsten sa delokalizovanim elektronima. Najčešće se koriste inhibitori iz grupe azola [Antonijević i dr., 2008; 2009]. Tiazol i derivati pokazali su se i kao inhibitori korozije legura aluminijuma [Zheludkevich, 2005], čelika [Solmaz, 2011; Döner, i dr., 2011] kao i bakra i njegovih legura [Marconato, 1998; Helal i dr., 2006; Mazhar i dr., 2007]. Jedinjenje čije inhibitorsko dejstvo je ispitivano u ovom radu je 2-aminotiazol (2-AT). Što se njegovog dejstva tiče, primećeno je u istraživanjima čije rezultate su objavili Zucchi i saradnici [1998] i Cruz i saradnici [2003], da treba obratiti pažnju na koncentraciju jedinjenja, jer u prisustvu male koncentracije inhibitorsko dejstvo nije izraženo [Zucchi i dr., 1998], a čak može

imati i negativan efekat, bar kada je u pitanju inhibicija korozije čelika [Cruz i dr., 2003]. Ispitivanje koje su sprovedi Helal i saradnici [2006], pokazalo je da se među ispitivanim jedinjenjima, 2-aminotiazol pokazao kao najbolji inhibitor korozije legure Cu-Fe i Cu-Al-Fe u sumpornoj kiselini. Mazhar sa saradnicima [2007] ispitivao je uticaj 2-aminotiazola na ponašanje legure bakra u kiselim, neutralnim i alkalnim rastvorima. Prilikom tog istraživanja pokazalo se da 2-aminotiazol pruža zadovoljavajuću zaštitu u neutralnoj i alkalnoj sredini, tako da se očekuju dobri rezultati i tokom ovog ispitivanja. Sa druge strane, u kiseloj sredini, 2-aminotiazol se nije pokazao kao dobar inhibitor korozije bakra. Međutim, to može biti usled protonizacije molekula u kiseloj sredini, pa efikasnost opada sa smanjenjem pH [Rehan, 1993]. Drugi derivati tiazola pokazali su se efikasni kao inhibitori korozije bakra u kiselom rastvoru natrijum-sulfata [Vastag i dr., 2001a], pri čemu deluju preko adsorpcije, tokom koje ne dolazi do značajnih transformacija u adsorbovanim molekulima [Vastag i dr., 2001b].

U ovom radu ispitivan je uticaj 2-aminotiazola na ponašanje bakra prilikom izlaganja alkalnom rastvoru natrijum-sulfata. Molekul ovog jedinjenja sadrži atome azota kao i atom sumpora, kao što se može videti na Slici 1, gde je prikazana njegova struktura. Ti atomi mogu biti i mesta povezivanja površine bakra i molekula 2-aminotiazola. Poznato je da imaju slobodne parove elektrona, takođe tu su prisutni i elektroni prstena, a poznato je i da sumpor ima veliki afinitet za vezivanje sa bakrom, koji sa druge strane ima nepopunjene d orbitale. Ispitivanja su pokazala da su baš ti atomi S i N, i elektroni aromatičnog prstena odgovorni za adsorpciju i inhibiciju korozije u prisustvu tiazola [Khaled i Amin, 2009; Helal i dr., 2006; Ramji i dr., 2008].



Slika 1. Struktura 2-aminotiazola

5.2. Eksperimentalni podaci

5.2.1. Priprema elektrode

Radna elektroda je napravljena od bakarne žice dobijene metodom livenja uvis. Pripremljena je tako što je žica isečena i zatopljena hladnom masom za zatapanje na bazi metil-metakrilata. Radna površina Cu elektrode je iznosila $0,49 \text{ cm}^2$. Pre svakog merenja Cu elektroda je polirana korišćenjem glinice (Al_2O_3) krupnoće čestica $0,3 \text{ }\mu\text{m}$, zatim ispirana destilovanom vodom i sušena. Referentna elektroda je bila zasićena kalomelova elektroda (ZKE), a pomoćna je bila od platine.

5.2.2. Reagensi

Korišćeni su rastvori: $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ Na_2SO_4 (Alkaloid, Skopje) kao osnova pri čemu je pH vrednost rastvora regulisana dodavanjem NaOH (Zorka, Šabac). Korišćen je rastvor pH ~ 9 . Jedinjenje čije inhibitorsko dejstvo je ispitivano, 2-aminotiazol (Merck), je dodavano direktno u rastvor natrijum-sulfata, pri čemu je pravljen rastvor koncentracije $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$. Od tog rastvora dalje je pravljena serija rastvora 2-aminotiazola u natrijum-sulfatu, čije su koncentracije iznosile $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$; $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$.

5.2.3. Procedura

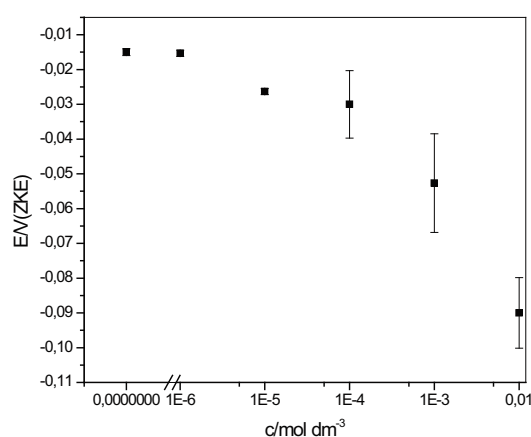
Aparatura koja je korišćena tokom elektrohemijskih ispitivanja sastojala se od potenciostata, Polarographic Analyzer PA2 (Laboratorní Přístroje Prag, Češka), koji je direktno povezan na kompjuter preko AD kartice. Primenjene su metode: merenje potencijala otvorenog kola, linearna voltometrija, kao metoda koja podrazumeva potenciodinamičku polarizaciju i hronoamperometrija. Potencijal otvorenog kola određivan je tokom 10 min, a zatim su polarizacione krive snimane od potencijala otvorenog kola do $0,500 \text{ V(ZKE)}$ u anodnom smeru i do $-0,500 \text{ V(ZKE)}$ u katodnom smeru. Hronoamperometrijska merenja vršena su na potencijalima $0,000$, $0,100$ i $0,200 \text{ V(ZKE)}$, tokom 5 minuta. Potenciodinamička merenja su izvođena pri brzini promene

potencijala 1 mV s^{-1} . Sva merenja su vršena na sobnoj temperaturi, u prirodno aerisanim rastvorima. Potencijal je izražavan u odnosu na zasićenu kalomelovu elektrodu (ZKE). pH vrednosti rastvora određivane su korišćenjem pH metra CyberScan pH 510 Eutech.

5.3. Rezultati i diskusija

5.3.1. Određivanje potencijala otvorenog kola

Potencijal otvorenog kola snimljen nakon uranjanja bakarne elektrode u rastvor natrijum-sulfata prikazan je na slici. Vrednosti prikazane na Slici 2 predstavljaju srednju vrednost podataka iz tri merenja.



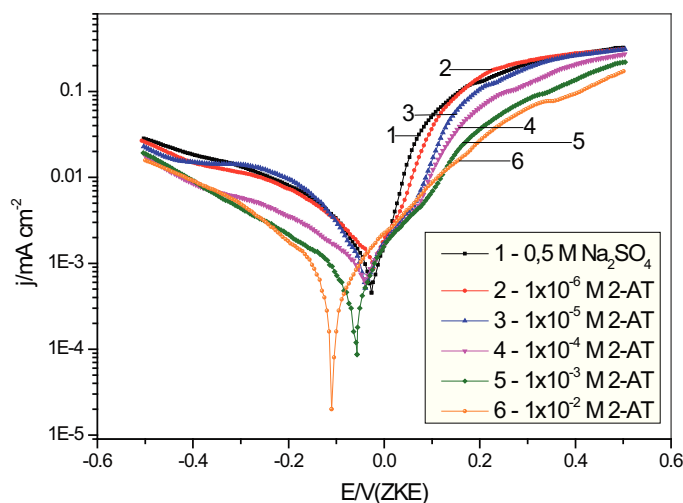
Slika 2. Vrednosti potencijala otvorenog kola bakarne elektrode u sulfatnim rastvorima sa i bez dodatka 2-aminotiazola

Zapaženo je da potencijal postaje pozitivniji tokom merenja, dok se ne ustali na nekoj vrednosti, što se i dešava u roku od 10 min. To ukazuje na činjenicu da u trenutku uranjanja, nema dovoljno oksida ili zaštitnog filma, zavisno od rastvora kome se elektroda izlaže, da spreči dalje odvijanje proces na površini elektrode, pa se na površini elektrode formira ili raste film, dok ne dođe do pasivacije površine. Smatra se i da u tom slučaju katodni procesi dominiraju nad anodnim [Abd El Haleem i dr., 2005]. Takođe, može se reći da dodatak 2-aminotiazola dovodi do pomeranja potencijala otvorenog kola ka negativnijim vrednostima. Pomeranje je izraženije kako je koncentracija 2-

aminotiazola u rastvoru veća. Međutim, ako se ima u vidu da je u literaturi prihvaćeno, da se u slučaju da promena potencijala ne prelazi 85 mV jedinjenje smatra inhibitorom mešovitog tipa [Ferreira, 2004], može se reći da 2-aminotiazol ne utiče značajno na pomeranje potencijala otvorenog kola bakarne elektrode, i deluje kao inhibitor korozije bakra mešovitog tipa.

5.3.2. Potenciodinamička polarizacija

Ponašanje bakra tokom katodne i anodne polarizacije u rastvoru natrijum-sulfata u prisustvu 2-aminotiazola, može se analizirati na osnovu krivih prikazanih na Slici 3. Vidi se da dodatak 2-aminotiazola dovodi do smanjenja gustine struje u celom opsegu potencijala koji je ispitivan, tj. od potencijala otvorenog kola do $\pm 0,500$ V(ZKE). Oblik krivih se ne menja sa porastom koncentracije inhibitora pa se može reći da 2-aminotiazol ne utiče na sam mehanizam rastvaranja bakra, već da formira neki zaštitni film na površini elektrode.



Slika 3. Krive potenciodinamičke polarizacije bakra u alkalnom $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ rastvoru sa različitom koncentracijom 2-aminotiazola

Brojne studije bavile su se izučavanjem ponašanja bakra u rastvorima različitih sastava, pre svega različitih pH vrednosti. Uglavnom se rezultati slažu u smislu da je

pod uslovima ispitivanim u ovom istraživanju zastupljena katodna reakcija redukcija kiseonika, koja se odvija prema sledećoj jednačini:



Kada se potencijal pomera dalje ka katodnoj oblasti, dolazi i do odvijanja reakcije redukcije vodonika, međutim ona nije zastupljena u ispitivanoj oblasti potencijala [Amin, 2010]. Posmatranjem krivih zabeleženih prilikom katodne polarizacije bakarne elektrode u prisustvu 2-aminotiazola zapaža se da postoji razlika u ponašanju u zavisnosti od koncentracije inhibitora. Naime, u prisustvu 2-aminotiazola, pri čemu koncentracija ne prelazi $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, ponašanje je gotovo istovetno kao u osnovnom rastvoru natrijum-sulfata. Sa porastom koncentracije zapaženo je značajnije smanjenje gustine struje, naročito u okolini korozionog potencijala. Sa daljom polarizacijom kriva se i u tim slučajevima približava onoj koja opisuje ponašanje bakra bez prisustva 2-aminotiazola. Na osnovu prethodnih zapažanja može se zaključiti da 2-aminotiazol u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvoru natrijum-sulfata, $\text{pH} = 9$, deluje kao inhibitor katodne reakcije koja se odvija u tom sistemu.

Nasuprot ovoj reakciji, anodna reakcija koja se odvija u ispitivanom sistemu je oksidacija bakra. Taj se proces može jednostavno predstaviti sledećim jednačinama:

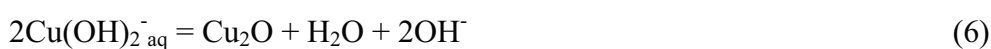


Kao rezultat navedenih reakcija, na površini elektrode formiraju se oksidi i hidroksidi bakra, u različitom odnosu, količini i strukturi, zavisno od sredine i primenjenog potencijala [Metikoš-Huković i dr., 2000; Zerbino i Gassa, 2003; He i dr., 2006]. Prethodnica ovim reakcijama je proces adsorpcije koji se odvija na površini bakra, gde se u aerisanim rastvorima treba uzeti u obzir i prisustvo kiseonika [Lu i dr., 2010], mada kako su pokazali rezultati Maurice i saradnika [2000] u alkalnoj sredini, ipak je dominantna adsorpcija hidroksida i hidroksilnih jona. Adsorpcija hidroksilnih jona koja se odvija na potencijalima negativnijim u odnosu na formiranje oksida, potvrđena je i istraživanjima Strehblow i saradnika [2001]. Takođe, drugi anjoni iz rastvora mogu se nadmetati za adsorpciona mesta na površini elektrode, kako je primećeno u radu Ismail i saradnika [2004], koji su ispitivali ponašanje bakra i Cu-Ni legure u alkalnom rastvoru natrijum-sulfata, što može dovesti do pasivacije ili intenziviranja rastvaranja. Souto i saradnici [1994] potvrdili su postojanje kritičnog

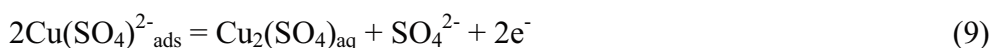
odnosa koncentracija hidroksilnih i sulfatnih jona koji utiče na ponašanje bakra u alkalnom rastvoru koji sadrži sulfate, a usled kompetitivne adsorpcije prisutnih jona. Na osnovu literaturnih podataka [Ismail i dr., 2004] i prikazanih polarizacionih krivih koje opisuju ponašanje bakra u datim uslovima, može se predložiti mehanizam formiranja oksida bakra i rastvaranja bakra. U oba slučaja prvi korak je adsorpcija anjona prisutnih u rastvoru na površini elektrode, koja se može opisati jednačinama:



Adsorpcija dalje može voditi do formiranja oksida bakra:



ili do rastvaranja bakra koje se odigrava prema sledećim reakcijama:



Zapaža se da je u vrlo uskoj oblasti u blizini korozionog potencijala gustina anodne struje reda nekoliko $\mu\text{A cm}^{-2}$, što ukazuje na usporavanje procesa korozije usled formiranja Cu_2O . Nakon toga dolazi do bržeg rasta struje sa porastom potencijala što ukazuje na aktivno rastvaranje bakra. Slično ponašanje je zapaženo i opisano u radovima čiji su autori Abelev i saradnici [2007a, 2007b]. Može se videti, da se na krivoj, prikazanoj na Slici 3, nalazi samo naznaka jednog razvučenog anodnog pika struje, nasuprot uobičajenoj slici, gde se na krivoj anodne polarizacije bakra izdvajaju jasno definisani pikovi, pripisani oksidaciji bakra do različitih oksidacionih stanja. Međutim, takvo ponašanje primećeno je i ranije, kako je i objavljeno u radu čiji su autori Souto i saradnici [1994]. Plato struje, koji se zapaža na krivoj anodne polarizacije bakra, može se objasniti formiranjem oksida bakra, pri čemu ipak dolazi i do daljeg rastvaranja bakra kroz pasivni sloj. Slično ponašanje bakra zabeleženo je i u radu koji su objavili Sidot i saradnici [2006]. Dodatak 2-aminotiazola utiče na smanjenje gustine struje. Uticaj je naročito izražen u blizini korozionog potencijala. Kako se potencijal povećava, krive se približavaju onoj koja je snimljena u rastvoru sulfata koji nije sadržao 2-aminotiazol. U blizini korozionog potencijala javlja se oblast u kojoj struja sporo raste sa promenom potencijala i formira neki oblik strujnog platoa koji obuhvata širu oblast potencijala kako se povećava koncentracija 2-aminotiazola u rastvoru. Ovo

se najverovatnije može pripisati formiranju kompleksa Cu(I) i tiazola. Još ranije rezultati istraživanja koja su sprovedi Lakshminarayanan i saradnici [1994] na bakru, i Ramji i saradnici [2008] na mesingu, pokazali su da je efekat inhibicije korozije u prisustvu merkaptobenzotiazola, posledica formiranja kompleksa merkaptobenzotiazola i Cu(I), a ne Cu(II). To može biti i razlog što sa porastom potencijala, efekat inhibicije postaje sve manje izražen.

Mehanizam zaštite bakra od korozije u prisustvu 2-aminotiazola je adsorpcija istog i formiranje zaštitnog filma na površini elektrode, tako da se na osnovu vrednosti gustine struje može izračunati stepen pokrivenosti površine (θ):

$$\theta = \frac{j_{kor} - j_{kor(inh)}}{j_{kor}} \quad (10)$$

gde su j_{kor} i $j_{kor(inh)}$ - gustine korozivne struje sa i bez inhibitora, respektivno. Vrednosti su prikazane u Tabeli 1. Najpogodniji parametar kojim se može opisati efekat inhibitora, u ovom slučaju 2-aminotiazola, na proces rastvaranja bakra tokom anodne polarizacije, je efikasnost inhibicije (EI). Izračunava se prema sledećoj jednačini:

$$EI = \frac{j_{kor} - j_{kor(inh)}}{j_{kor}} \cdot 100 [\%] \quad (11)$$

Tabela 1. Vrednosti korozionih parametara: korozionog potencijala (E_{kor}), gustine korozivne struje (j_{kor}), katodnog (b_k) i anodnog (b_a) Tafelovog nagiba, stepena pokrivenosti površine i efikasnosti inhibicije, dobijenih na osnovu podataka sa krivih potenciodinamičke polarizacije

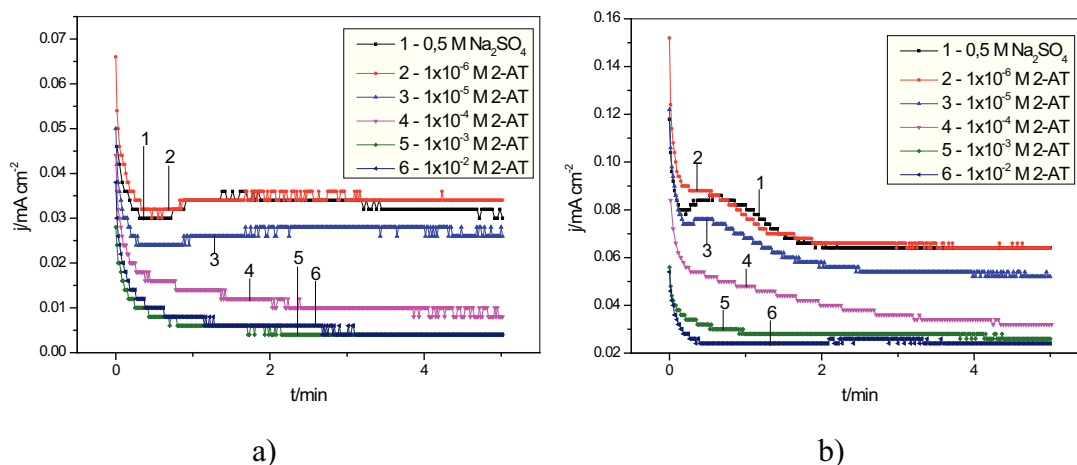
$c_{2-AT}/ \text{mol dm}^{-3}$	$E_{kor}/ \text{V(ZKE)}$	$j_{kor}/ \mu\text{A cm}^{-2}$	$-b_k$	b_a	θ	EI, %
0	-0,026	3,100	0,415	0,097	/	/
$1 \cdot 10^{-6}$	-0,023	2,700	0,390	0,105	0,1290	12,90
$1 \cdot 10^{-5}$	-0,039	1,100	0,135	0,156	0,6452	64,52
$1 \cdot 10^{-4}$	-0,039	1,000	0,291	0,153	0,6774	67,74
$1 \cdot 10^{-3}$	-0,057	0,820	0,3125	0,160	0,7355	73,55
$1 \cdot 10^{-2}$	-0,110	0,370	0,122	0,103	0,8806	88,06

Na osnovu vrednosti efikasnosti inhibicije može se zaključiti da porast koncentracije 2-aminotiazola, dovodi do povećanja efikasnosti inhibicije. Kako nije velika razlika u vrednosti korozionog potencijala, inhibitor je mešovito tipa. Do sličnih

rezultata došli su Quraishi i Sharma [2005] vršeći ispitivanja na čeliku, u prisustvu derivata tiazola, kao i Ramji i saradnici [2008], ispitujući dejstvo merkaptobenzotiazola na mesing.

5.3.3. Hronoamperometrija

Korišćena je i metoda hronoamperetrije, kako bi se ispitaio uticaj 2-aminotiazola na ponašanje bakarne elektrode u alkalnom rastvoru natrijum-sulfata. Snimane su krive tokom 5 minuta hronoamperometrijskih merenja i prikazane su na Slikama 4a i 4b. Merenja su vršena na potencijalima 0,000, 0,100 i 0,200 V(ZKE). Koncentracija 2-aminotiazola u rastvoru bila je u opsegu $1 \cdot 10^{-6}$ mol dm^{-3} - $1 \cdot 10^{-2}$ mol dm^{-3} .



Slika 4. Hronoamperometrijske krive zabeležene u alkalnim sulfatnim rastvorima koji sadrže različite koncentracije 2-aminotiazola na potencijalima: a) 0,100 i b) 0,200 V(ZKE) tokom 5 min

Analizom rezultata prikazanih na slikama, može se zaključiti, da što je potencijal na kome se vrši polarizacija elektrode viši, zabeležena gustina struje je veća. To je ponašanje uniformno u svim ispitivanim slučajevima. U pogledu uticaja 2-aminotiazola, pre svega mora se reći, da se isti dosta razlikuje na različitim potencijalima polarizacije. Na potencijalu 0,000 V ponašanje je praktično isto sa i bez prisustva 2-aminotiazola u rastvoru. To se može objasniti jako malim strujama u svim slučajevima i blizinom

korozionog potencijala. Kako se primenjuje viši potencijal tako postaju izraženije razlike u ponašanju. Generalno, može se reći da koncentracija 2-aminotiazola od $1 \cdot 10^{-6}$ mol dm⁻³, nije dovoljna da spreči oksidaciju bakra i da utiče na smanjenje gustine struje. Takođe, kako u čistom sulfatnom rastvoru, tako i u rastvoru koji sadrži $1 \cdot 10^{-6}$ mol dm⁻³ 2-aminotiazola, primećeno je formiranje pika struje na početku hronoamperometrijskih merenja, što ukazuje na to, da najverovatnije najpre dolazi do oksidacije bakra i formiranja oksida na površini, pa tek tako formirani film utiče na stabilizaciju vrednosti gustine struje usled zaštitnog dejstva. Slično je ponašanje i u $1 \cdot 10^{-5}$ mol dm⁻³ rastvoru 2-aminotiazola. Povećanje koncentracije dovodi do smanjenja gustine struje. Međutim, značajan efekat primećen je tek u prisustvu $1 \cdot 10^{-3}$ mol dm⁻³ i $1 \cdot 10^{-2}$ mol dm⁻³ 2-aminotiazola u rastvoru. U ovim slučajevima dolazi do naglog smanjenja gustine struje na početku merenja usled formiranja zaštitnog sloja, nakon čega se zadržava konstantna vrednost struje do kraja merenja. Slično ponašanje, smanjenje gustine struje zabeležene prilikom hronoamperometrijskih merenja u prisustvu 2-hidroksibenzotiazola, zabeleženo je i u radu koji su objavili Perrin i saradnici [1997] i pripisano je formiranju filma na površini elektrode bakra.

5.3.4. Mehanizam adsorpcije

Ispitivano je više potencijalnih adsorpcionih izoterma kako bi se našla ona koja bi najbolje opisala proces koji se odvija na površini bakarne elektrode. U radu Mazhar i saradnika [2007] zaključeno je da pod ispitivanim uslovima proces adsorpcije 2-aminotiazola, najbolje opisuju Frojndlihova, Flori-Haginsova adsorpciona izoterma i kinetičko-termodinamički model. Rehan [1993] i Helal sa saradnicima [2006], smatraju da se adsorpcija odvija prema Temkinovom modelu. Međutim, u ispitivanom i opisanom slučaju, podaci se ne uklapaju u te predložene modele i ima znatnih odstupanja od linearnosti. U nekim slučajevima to se možda može pripisati širem opsegu koncentracija koji je ispitivan, jer se u toj užoj oblasti koncentracija može naći linearnost i primenom pomenutih modela. Ipak, vršene su provere i drugih modela adsorpcije tj. modela koji opisuje Lengmirova adsorpciona izoterma. Glavna jednačina koja opisuje Lengmirovu adsorpcionu izotermu je:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = ACe^{\frac{-\Delta G}{RT}} = KC \quad (12)$$

gde je: K - konstanta adsorpcije, ΔG - energija adsorpcije, C - koncentracija 2-aminotiazola (mol dm^{-3}), a θ – stepen pokrivenosti površine. Jednačina se može napisati i kao:

$$\frac{c}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (13)$$

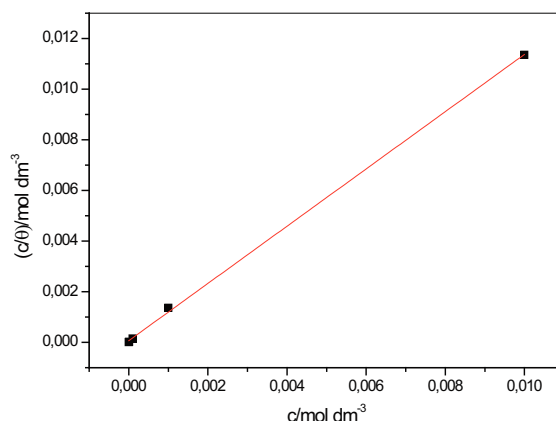
Odnos između konstante adsorpcije i energije adsorpcije je:

$$K = \frac{1}{55,55} e^{\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}} \quad (14)$$

$$\text{što vodi do: } -\Delta G = \left(\ln K - \ln \frac{1}{55,55} \right) RT \quad (15)$$

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

Posmatran je odnos između koncentracije 2-aminotiazola i količnika vrednosti koncentracije 2-aminotiazola i stepena pokrivenosti površine. Pokazalo se da postoji linearna zavisnost između tih veličina ($R^2 = 0,99952$), što ukazuje na to, da se adsorpcija može objasniti modelom Lengmirove izoterme.



Slika 5. Lengmirova adsorpciona izoterma dobijena na osnovu podataka o ponašanju bakra u alkalnim $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ rastvorima, u kojima se nalaze različite koncentracije 2-aminotiazola

Pokazalo se da Lengmirova izoterma odgovara adsorpciji merkaptobenzotiazola na mesingu [Ramji i dr., 2008] i bakru [Shahrabi i dr., 2007; Subramanian i Lakshminarayanan, 2002] i više derivata tiazola na čeliku [Quraishi i Sharma, 2005], gde je zapaženo da se adsorpcija na anodnim mestima na površini, odvija preko π elektrona i slobodnih elektrona atoma N i S. Na osnovu podataka sa grafika koji predstavlja Lengmirovu izotermu, Slika 5, može se odrediti vrednost Gibsove slobodne

energije adsorpcije. U ovom slučaju ona iznosi -33 kJ mol^{-1} , što ukazuje na jaku fizičku adsorpciju ili hemijsku adsorpciju. Adsorpcija se najverovatnije odvija preko heteroatoma, a mogu doprineti i vodonične veze koje se mogu formirati između površine metala, tj. oksida metala i vodonikovih atoma u molekulu inhibitora [Amin, 2010].

5.4. Zaključak

2-aminotiazol deluje kao inhibitor korozije bakra u alkalnom rastvoru natrijum-sulfata.

Na osnovu potencijala otvorenog kola i korozionog potencijala može se reći da je on inhibitor mešovitog tipa.

Gustina katodne i anodne gustine struje koja je zabeležena tokom potenciodinamičke polarizacije smanjuje se u prisustvu 2-aminotiazola.

Efikasnost inhibicije korozije povećava se sa koncentracijom 2-aminotiazola u rastvoru.

Inhibitorsko dejstvo 2-aminotiazola potiče od adsorpcije na površini bakarne elektrode, koja se odvija prema Lengmirovoj adsorpcionoj izotermi.

5.5. Literatura

- Abd El Haleem, S. M., Abd El Aal, E. E., & Atia, A. M. (2005), Behavior of the Copper Electrode in Alkaline-Sulfide Solutions under Natural Corrosion Conditions, *Corrosion*, 61(9) 838. doi:10.5006/1.3280653
- Abelev, E., Starosvetsky, D., & Eineli, Y. (2007a), Potassium sorbate—A new aqueous copper corrosion inhibitor Electrochemical and spectroscopic studies, *Electrochimica Acta*, 52(5) 1975-1982. doi:10.1016/j.electacta.2006.08.012
- Abelev, E., Starosvetsky, D., & Ein-Eli, Y. (2007b), Enhanced copper surface protection in aqueous solutions containing short-chain alcanoic acid potassium salts, *Langmuir*, 23(22) 11281-11288. doi:10.1021/la701434e

- Amin, M. A. (2010), Role of dissolved oxygen reduction in improvement inhibition performance of ascorbic acid during copper corrosion in 0.50mol/L sulphuric acid, *Chinese Chemical Letters*, 21(3) 341-345. doi:10.1016/j.ccllet.2009.10.026
- Antonijević, M. M., & Petrović, M. B. (2008), Copper Corrosion Inhibitors. A review, *International Journal of Electrochemical Science*, 3(1) 1-28.
- Antonijević, M. M., Milić, S. M., & Petrović, M. B. (2009), Films formed on copper surface in chloride media in the presence of azoles, *Corrosion Science*, 51(6) 1228-1237. doi:10.1016/j.corsci.2009.03.026
- Badawy, W. A., El-Sherif, R. M., & Shehata, H. (2009), Electrochemical stability of Cu-10Al-5Ni alloy in chloride-sulfate electrolytes, *Electrochimica Acta*, 54(19) 4501-4505. doi:10.1016/j.electacta.2009.03.040
- Cruz, J., Garcia-Ochoa, E., Castro, M. (2003), Experimental and theoretical study of the 3-amino-1,2,4-triazole and 2-aminothiazole corrosion inhibitors in carbon steel, *Journal of the Electrochemical Society*, 150(1) B26-B35
- Döner, A., Solmaz, R., Özcan, M., & Kardaş, G. (2011), Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution, *Corrosion Science*, 53(9) 2902-2913. doi:10.1016/j.corsci.2011.05.027
- El-Meligi, A. A. (2002), Corrosion behaviours of copper alloy in solutions containing Na₂SO₄ and NaCl with different concentrations, *Journal of Materials Science and Technology*, 18(6) 549-551.
- Ferreira, E. (2004), Evaluation of the inhibitor effect of L-ascorbic acid on the corrosion of mild steel, *Materials Chemistry and Physics*, 83(1) 129-134. doi:10.1016/j.matchemphys.2003.09.020
- Hamed, E. (2010), Studies of the corrosion inhibition of copper in Na₂SO₄ solution using polarization and electrochemical impedance spectroscopy, *Materials Chemistry and Physics*, 121(1-2) 70-76. doi:10.1016/j.matchemphys.2009.12.044
- He, J., Lu, D., & Jin, G. (2006), Potential dependence of cuprous/cupric duplex film growth on copper electrode in alkaline media, *Applied Surface Science*, 253(2) 689-697. doi:10.1016/j.apsusc.2005.12.159

- Helal, N. H., El-fiky, H. E., & Negem, M. R. (2006), Effect of some organic inhibitors on the corrosion behaviour of Cu-Fe and Cu –Al–Fe alloys in sulphuric acid solution, *Journal of Corrosion Science and Engineering*, 10(June) 1-36.
- Ismail, K. M., Fathi, A. M., & Badawy, W. A. (2004), The influence of Ni content on the stability of copper–nickel alloys in alkaline sulphate solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, 34(8) 823-831.
doi:10.1023/B:JACH.0000035612.66363.a3
- Jia, Z., Du, C., Zhang, D., & Li, X. (2010),. Analysis of Copper Pitting Failure in Drinking Water Distribution System, *Journal of Failure Analysis and Prevention*, 11(2) 152-157. doi:10.1007/s11668-010-9415-y
- Khaled, K. F., & Amin, M. A. (2009), Corrosion monitoring of mild steel in sulphuric acid solutions in presence of some thiazole derivatives – Molecular dynamics, chemical and electrochemical studies, *Corrosion Science*, 51(9) 1964-1975. Elsevier Ltd. doi:10.1016/j.corsci.2009.05.023
- Lakshminarayanan, V., Kannan, R., & Rajagopalan, S. R. (1994), Cyclic voltammetric behavior of certain copper-azole systems using carbon paste electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 364(1-2) 79-86. doi:10.1016/0022-0728(93)02924-7
- Lu, Y., Wang, W., Xu, H., Kong, X., & Wang, J. (2010), Copper corrosion and anodic electrodisolution mechanisms in naturally aerated stagnant 0.5M H₂SO₄, *Corrosion Science*, 52(3) 780-787. doi:10.1016/j.corsci.2009.10.037
- Mankowski, G., Duthil, J. P., & Giusti, A. (1997), The pit morphology on copper in chloride- and sulphate-containing solutions, *Corrosion Science*, 39(1) 27-42. doi:10.1016/S0010-938X(96)00100-X;
- Marconato, J.C., Bulhões, L.O., & Temperini, M.L. (1998), A spectroelectrochemical study of the inhibition of the electrode process on copper by 2-mercaptobenzothiazole in ethanolic solutions, *Electrochimica Acta*, 43(7) 771-780.
- Maurice, V., Strehblow, H.-H., & Marcus, P. (2000), In situ STM study of the initial stages of oxidation of Cu(111) in aqueous solution, *Surface Science*, 458(1-3) 185-194. doi:10.1016/S0039-6028(00)00442-8

- Mazhar, A. A., Salih, S. A., Gad-Allah, A. G., & Tammam, R. H. (2007), Corrosion inhibition of Zn-Al-Cu alloy by 2-aminothiazole, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 17(2) 260-270. doi:10.1007/s11665-007-9137-9
- Metikoš-Huković, M., Babić, R., & Paić, I. (2000), Copper corrosion at various pH values with and without the inhibitor, *Journal of Applied Electrochemistry*, 30 617-624.
- Perrin, F. X., Wery, M., & Pagetti, J. (1997), Electropolymerization of 2-hydroxybenzothiazole (2-OHBT) in water - methanol media: electrochemical behaviour in NaCl (3 %) solution, *Journal of Applied Electrochemistry*, 27(7) 821-830.
- Quraishi, M. A., & Sharma, H. K. (2005), Thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in formic and acetic acid solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, 35(1) 33-39. doi:10.1007/s10800-004-2055-8
- Ramji, K., Cairns, D., & Rajeswari, S. (2008), Synergistic inhibition effect of 2-mercaptobenzothiazole and Tween-80 on the corrosion of brass in NaCl solution, *Applied Surface Science*, 254(15) 4483-4493. doi:10.1016/j.apsusc.2008.01.031
- Rehan, H. H. (1993), 2-Aminothiazole derivatives as adsorption inhibitors for corrosion of commercial copper and brass in acid solutions, *Materials Science and Engineering Technology (Materialwissenschaft und Werkstofftechnik)*, 24(8) 304–308. doi: 10.1002/mawe.19930240810
- Shahrabi, T., Tavakholi, H., & Hosseini, M. G. (2007), Corrosion inhibition of copper in sulphuric acid by some nitrogen heterocyclic compounds, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 54(5) 308-313. doi:10.1108/00035590710822161
- Sidot, E., Souissi, N., Bousselmi, L., Triki, E., & Robbiola, L. (2006), Study of the corrosion behaviour of Cu–10Sn bronze in aerated Na₂SO₄ aqueous solution, *Corrosion Science*, 48(8) 2241-2257. doi:10.1016/j.corsci.2005.08.020
- Solmaz, R. (2011), Electrochemical synthesis of poly-2-aminothiazole on mild steel and its corrosion inhibition performance, *Progress in Organic Coatings*, 70(2-3) 122-126. doi:10.1016/j.porgcoat.2010.11.003
- Souto, R.M., González, S., Salvarezza, R.C., & Arvia, A.J. (1994), Kinetics of copper passivation and pitting corrosion in Na₂SO₄ containing dilute NaOH aqueous

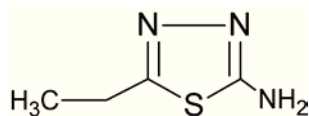
- solution, *Electrochimica Acta*, 39(17) 2619-2628. doi: 10.1016/0013-4686(94)00204-5.
- Strehblow, H., Maurice, V., & Marcus, P. (2001), Initial and later stages of anodic oxide formation on Cu, chemical aspects, structure and electronic properties, *Electrochimica Acta*, 46(24-25) 3755-3766. doi:10.1016/S0013-4686(01)00657-0
- Subramanian, R., & Lakshminarayanan, V. (2002), Effect of adsorption of some azoles on copper passivation in alkaline medium, *Corrosion Science*, 44(3) 535-554. doi:10.1016/S0010-938X(01)00085-3
- Vastag, Gy., Szöcs, E., Shaban, A., & Kálmán, E. (2001a), New inhibitors for copper corrosion, *Pure and Applied Chemistry*, 73(12) 1861-1869. doi:10.1351/pac200173121861
- Vastag, G., Szöcs, E., Shaban, A., Bertóti, I., Popov-Pergal, K., & Kálmán, E. (2001b), Adsorption and corrosion protection behavior of thiazole derivatives on copper surfaces, *Solid State Ionics*, 141-142 87-91. doi:10.1016/S0167-2738(01)00725-1
- Zerbino, J. O., & Gassa, L. M. (2003), Electrochemical impedance spectroscopy study of cuprous oxide films formed on copper: effect of pH and sulfate and carbonate ions, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 7 177-182. doi:10.1007/s10008-002-0283-6
- Zheludkevich, M. L., Yasakau, K. a, Poznyak, S. K., & Ferreira, M. G. S. (2005,. Triazole and thiazole derivatives as corrosion inhibitors for AA2024 aluminium alloy, *Corrosion Science*, 47(12) 3368-3383. doi:10.1016/j.corsci.2005.05.040
- Zucchi, F., Fonsati, M., & Trabanelli, G. (1998), Influence of the heat exchange on the inhibiting efficiency of some heterocyclic derivatives against copper corrosion in 3.5% NaCl solutions, *Corrosion Science*, 40(11) 1927-1937. doi:10.1016/S0010-938X(98)00092-4

6. Uticaj 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazola na ponašanje bakra u alkalnom sulfatnom rastvoru

6.1. Uvod

U današnje vreme u mnogim oblastima života, izuzetno je velika zastupljenost metala koji se koriste u najrazličitije svrhe. Među njima značajno je mesto zauzeo bakar, koji je zbog svoje relativne postojanosti pogodan za primenu u različitim uslovima eksploatacije. Tako da se bakar ili njegove legure primenjuju npr. za vodovodne sisteme u stambenim objektima [Reyes i dr., 2008], sistemima distribucije pijaće vode [Jia i dr., 2010], proizvodnju cevi u kojima se odvija kondenzacija u postrojenjima za desalinaciju [El-Dahshan, 2001]. Međutim, primećeno je da tokom eksploatacije može doći do pojave formiranja naslaga i korozije, što nepovoljno utiče na trajanje sistema. Pojava i brzina korozije naročito u obliku pitinga zavisi i od prisutnih jona [Ha i dr., 2011]. Poznato je da u alkalnoj sredini dolazi do formiranja rastvornih vrsta i nerastvornih vrsta, odnosno oksida bakra [Ganzha i dr., 2011]. Tokom anodne polarizacije bakra u alkalnoj sredini, bliže su ispitani pojedini stupnjevi koji čine mehanizam oksidacije i zaključeno je da dolazi do adsorpcije hidroksilnih jona, a zatim formiranja bakar(I) i bakar(II) oksida i hidroksida [Maurice i dr., 2000; Strehblow i dr., 2001]. Stabilnost oksidnih filmova u tom slučaju zavisi kako od potencijala na kome dolazi do njihovog formiranja [Naseer i Khan, 2011; Naseer i Khan, 2010; He i dr., 2006], tako i od sredine, tj. pH [Feng i dr., 1997] i prisustva različitih anjona [Kvashnina i dr., 2007]. Primećeno je da sulfatni joni utiču na korozione procese koji se odvijaju kako na bakru tako i njegovim legurama [Badawy i dr., 1995; Šatović i dr., 2009; Ismail i dr., 2004], a mogu učestvovati i u formiranju patine, ali isto tako i da utiču na njeno rastvaranje [Marušić i dr., 2009]. Naročito je primećeno da se bakar sulfatna jedinjenja nalaze u sastavu patine u zagađenim oblastima [Núñez i dr., 2005]. Jedan od načina da se površina metala zaštiti od spoljnih uticaja koji menjaju njena svojstva, je primena inhibitora korozije, među kojima su se naročito istakli azoli [Antonijević i dr., 2008;2009]. Kao jedna od podgrupa, mogu se izdvojiti i posmatrati različiti tiadiazolo derivati koji su se pokazali kao efikasni inhibitori korozije bakra [Tang i dr., 2009; Blajiev, 2004; Blajiev i dr., 2008; Qin i dr., 2011; Bastidas i Otero, 1996], bronzе [Varvara i dr., 2008], mesinga [Raj i Rajendran, 2011; Xavier, i dr.,

2012] i čelika [Rafiquee i dr., 2007; Palomar-Pardavé i dr., 2012; Quraishi i Khan, 2005]. U tu grupu jedinjenja spada i 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazol (AETDA), čiji uticaj na ponašanje bakra u alkalnom sulfatnom rastvoru je ispitivan tokom ovog istraživanja. Na osnovu literaturnih podataka, kao što su oni prikazani u radu koji su objavili Sherif i Park [Sherif i Park, 2006; Sherif, 2010], koji su ispitivali uticaj AETDA na ponašanje bakra u rastvoru NaCl i HCl, gde se pokazao kao efikasan inhibitor korozije, može se očekivati dobar rezultat i u ispitivanom slučaju. Poznato je, sa druge strane, da na efikasnost inhibitora utiče i sredina i jačina veza koje se formiraju između molekula inhibitora, bakra, i anjona u rastvoru, tako da dobar inhibitor u jednoj sredini nije efikasan u drugoj, kako su pokazali Qafsaoui i saradnici [2001], neophodno je dobiti eksperimentalnu potvrdu takvih očekivanja. Kako su njihovi rezultati pokazali, energija veze između sulfatnih jona i bakra, mnogo je veća, nego kada su u pitanju hloridni joni. Takođe, i struktura molekula ovog jedinjenja ukazuje na mogućnost povoljne interakcije molekula AETDA i bakra i efikasne inhibicije korozije. Kao što se vidi na Slici 1, 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazol je jedinjenje koje sadrži u svom molekulu amino grupu, aromatični heterociklični prsten i hidrofobnu alkil grupu, koji olakšavaju adsorpciju molekula na površini metala i inhibiciju korozije [Palomar-Pardavé i dr., 2012; Rafiquee i dr., 2007; Quraishi i Khan, 2005]. Pri tom, poznato je da heteroatomi u molekulu organskog jedinjenja, kao što su azot i sumpor, imaju veliki afinitet za vezivanje sa bakrom [Ouellette i dr., 2006; Manceau i Matynia, 2010; Hanton i dr., 2000]. Kadirova i saradnici [2007], pokazali su da dolazi i do formiranja kompleksa bakra i AETDA, pri čemu se vezivanje odvija preko N atoma prstena.



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

Međutim, detaljna ispitivanja koja su sproveli Kokalj i saradnici [Kokalj i Peljhan, 2010a; Kokalj, 2010b; Kokalj i dr., 2010c], pokazala su da i sama struktura molekula, mogućnost adsorpcije i formiranja kompleksa, nisu dovoljni da se pouzdano predvidi ponašanje u sistemu, već se moraju u obzir uzeti i interakcije molekula sa površinom; intermolekularne interakcije molekula inhibitora na površini; efekti usled

rastvaranja; uticaj električnog polja dvostrukog sloja na vezivanje molekula i površine; poređenje vezivanja inhibitora i površine i agresivnih anjona, a što sve ukazuje na neophodnost eksperimentalnih ispitivanja.

6.2. Eksperimentalni podaci

6.2.1. Priprema elektrode

Radna elektroda je napravljena od bakarne žice dobijene metodom livenja uvis. Pripremljena je tako što je žica isečena i zatopljena hladnom masom za zatapanje na bazi metil-metakrilata. Radna površina Cu elektrode je iznosila $0,49 \text{ cm}^2$. Pre svakog merenja Cu elektroda je polirana korišćenjem glinice (Al_2O_3) krupnoće čestica $0,3 \text{ }\mu\text{m}$, zatim ispirana destilovanom vodom i sušena. Referentna elektroda je bila zasićena kalomelova elektroda (ZKE), a pomoćna je bila od platine.

6.2.2. Reagensi

Korišćeni su rastvori: $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ (Zorka, Šabac) kao osnova pri čemu je pH vrednost rastvora regulisana dodavanjem NaOH (Zorka, Šabac). Korišćeni su rastvori pH ~ 9 . 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazol (Sigma Aldrich) je dodavan direktno u rastvor natrijum-sulfata, pri čemu je pravljen rastvor koncentracije $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, koji je dalje razblaživan, kako bi se dobila serija rastvora AETDA čije su koncentracije iznosile: $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ i $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$.

6.2.3. Procedura

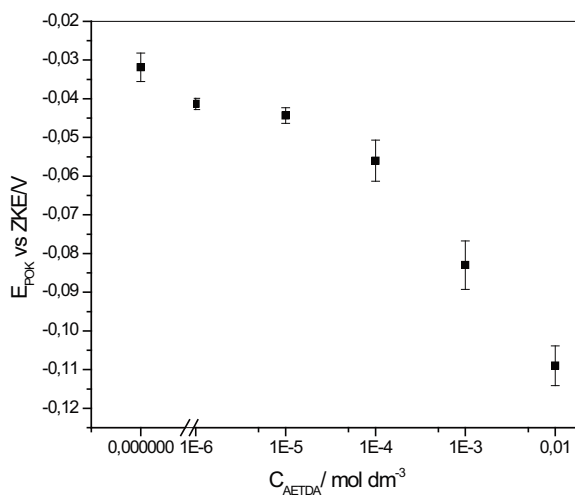
Aparatura koja je korišćena tokom elektrohemijskih ispitivanja sastojala se od potenciostata, Polarographic Analyzer PA2 (Laboratorní Přístroje Prag, Češka), koji je direktno povezan na kompjuter, preko AD kartice. Primenjene su metode: merenje potencijala otvorenog kola (POK), potenciodinamička polarizacija u obliku tehnike linearne voltametrije i hronoamperometrija. Potencijal otvorenog kola određivan je tokom 10 min, a zatim su polarizacione krive snimane od potencijala otvorenog kola do

0,500 V(ZKE) u anodnom smeru i do -0,500 V(ZKE), u katodnom smeru. Merenja su izvođena pri brzini promene potencijala od 1 mV s^{-1} . Hronoamperometrijska merenja vršena su tokom 5 min na potencijalima 0,000, 0,100 i 0,200 V(ZKE). Sva merenja su vršena na sobnoj temperaturi, u prirodno aerisanim rastvorima. Potencijal je izražavan u odnosu na zasićenu kalomelovu elektrodu (ZKE). pH vrednosti rastvora određivane su korišćenjem pH metra, CyberScan pH 510 Eutech.

6.3. Rezultati i diskusija

6.3.1. Određivanje potencijala otvorenog kola

Ponašanje bakra u alkalnom rastvoru natrijum-sulfata ispitivano je primenom više elektrohemijskih metoda. Najpre je određivan potencijal otvorenog kola, i kako je za POK karakteristično da može varirati, prikazani su rezultati koji predstavljaju srednju vrednost tri merenja. Vrednosti potencijala otvorenog kola sa odgovarajućom standardnom greškom merenja, prikazani su na Slici 2.



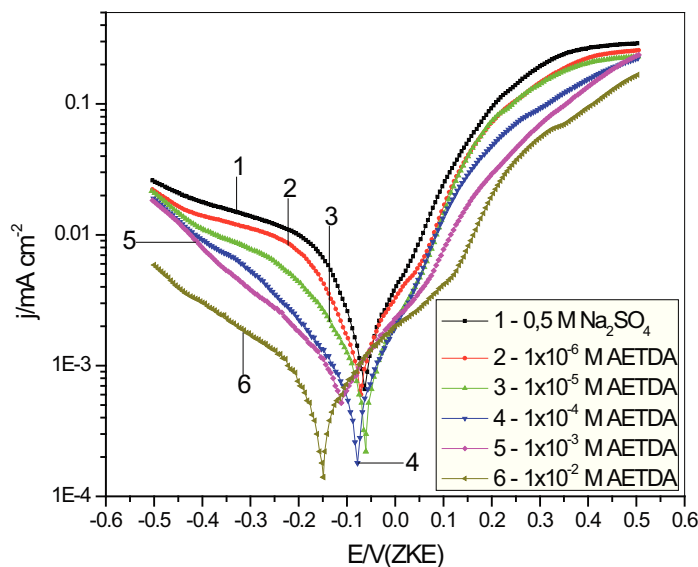
Slika 2. Vrednosti potencijala otvorenog kola bakarne elektrode u sulfatnim rastvorima sa i bez dodatka 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazola

Posmatranjem vrednosti koje potencijal otvorenog kola ima u ispitivanim sistemima, može se doći do nekih zaključaka o ponašanju bakra i uticaju 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazola. U prisustvu 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazola potencijal otvorenog kola

ima negativnije vrednosti nego u osnovnom rastvoru. Pomeranje potencijala nije jako izraženo u prisustvu niske koncentracije AETDA. Efekat koji AETDA ima na ponašanje bakra u ispitivanom sistemu, a koji se ogleda u promeni potencijala otvorenog kola, postaje izraženiji kako se koncentracija AETDA u rastvoru povećava. Pomeranje ka negativnijoj oblasti potencijala, ukazuje na dominantni uticaj na katodnu reakciju. Međutim, kako je ukupno pomeranje potencijala otvorenog kola, naročito u prisustvu manjih koncentracija prilično malo, treba imati u vidu da se AETDA pre može svrstati u inhibitore mešovitog tipa.

6.3.2. Potenciodinamička polarizacija

Krive zabeležene tokom potenciodinamičke polarizacije prikazane su na Slici 3. U slabo alkalnoj sredini, kakva je zastupljena u ispitivanom sistemu, katodna reakcija se može opisati sledećom jednačinom:



Slika 3. Krive potenciodinamičke polarizacije bakra u alkalnom $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ rastvoru sa različitom koncentracijom AETDA

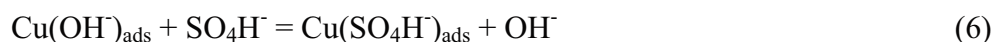
Pored te reakcije, moguće je da na veličinu katodne struje takođe utiče i reakcija redukcije oksida bakra. U radu koji su objavili Bertrand i saradnici [2000], prikazano je

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.

Reakcija koja se odvija tokom anodne polarizacije bakarne elektrode je oksidacija bakra i može se opisati sledećim reakcijama:



Kao što se vidi, bakar prelazi u više oksidaciono stanje i u alkalnoj sredini očekivalo bi se da dolazi do formiranja Cu(I)- i Cu(II)-oksida. To se i može pretpostaviti na osnovu E-pH dijagrama [Zhang i dr., 1999; Tromans i Silva, 1997] koji ukazuju na to da su u ispitivanoj oblasti pH stabilni oksidi, a ne sulfati bakra, tako da se ne bi očekivalo njihovo formiranje. Međutim, ponašanje bakra je pod značajnim uticajem više parametara, tako da se ne može pojednostaviti. Poznato je da se sulfatni joni adsorbuju na površinu bakra i oksida bakra, tako da utiču na procese koji se na njoj odvijaju [Magnussen, 2002]. Kao rezultat tih interakcija mogu dopingovati film oksida bakra koji se formira [Modestov i dr., 1995; Zerbino i Gassa, 2003] ili sa bakrom graditi rastvorna ili nerastvorna sulfatna jedinjenja [Christy i dr., 2004; Mankowski i dr., 1997]. Međutim, kako je u pitanju alkalna sredina, tokom razmatranja procesa na površini elektrode, mora se uzeti u obzir i adsorpcija hidroksilnih jona [Protopopoff i Marcus, 2005], koja se pokazalo da može uticati i na adsorpciju sulfatnih jona [Niaura i Malinauskas, 1998]. Sumiranjem dolazi se do zaključka, da u alkalnoj sredini dolazi do kompetitivne adsorpcije OH^- i SO_4^{2-} jona na površini bakra, a procesi koji se tom prilikom odvijaju, mogu se opisati sledećim jednačinama [Souto i dr., 1994]:



U prisustvu AETDA dolazi do smanjenja gustine struje i u katodnoj i anodnoj oblasti potencijala, najverovatnije usled kompetitivne adsorpcije molekula AETDA i sulfatnih jona na površini metala [Hamed, 2010]. Mala efikasnost inhibicije u prisustvu niske koncentracije AETDA u rastvoru može biti posledica neravnomerne prekrivenosti površine, tako da postoje oblasti gde je AETDA jako adsorbovan i sprečava dejstvo agresivnih anjona, dok je na drugim mestima adsorbovan u tankom sloju. Rezultati

SEM i EDX ispitivanja koja su sproveli Sherif i Park [2006] o uticaju AETDA na koroziju bakra u NaCl rastvoru i Sherif [2010] u rastvoru HCl, potvrđuju takvo ponašanje. Takođe, može se tokom elektrooksidacije bakra formirati zaštitni adsorbovani kompleks $\text{Cu}^+(\text{AETDA})^-$ [Sherif 2010], a na osnovu sledeće reakcije:



što objašnjava i porast efikasnosti inhibicije u prisustvu veće količine AETDA u rastvoru. Formiranje takvog kompleksa potvrdili su rezultati ispitivanja UV-Vidljivog apsorpcionog spektra, koji su pokazali da se formira kompleks Cu(I)-AETDA [Sherif, 2010]. U adsorpciji mogu učestvovati slobodni elektronski parovi N i S i d orbitale Cu, dok se formiranje kompleksa odvija na osnovu vezivanja metala i amino grupe molekula AETDA [Sherif, 2010; Raj i Rajendran, 2011; Xavier i dr., 2012], a moguća je i koordinacija prstena na površini metala [Raj i Rajendran, 2011; Xavier i dr., 2012].

Kako bi se ocenilo inhibitorsko dejstvo AETDA izračunavana je efikasnost inhibicije (EI) prema formuli:

$$EI = \frac{j_{kor} - j_{kor(inh)}}{j_{kor}} \cdot 100 [\%] \quad (8)$$

gde su j_{kor} i $j_{kor(inh)}$ - gustine korozijske struje sa i bez inhibitora, respektivno. Vrednosti EI i ostalih parametara dobijenih na osnovu podataka sa krivih potenciodinamičke polarizacije prikazane su u Tabeli 1.

Tabela 1. Vrednosti korozijskih parametara: korozijskog potencijala (E_{kor}), gustine korozijske struje (j_{kor}), katodnog (b_k) i anodnog (b_a) Tafelovog nagiba i efikasnosti inhibicije, dobijenih na osnovu podataka sa krivih potenciodinamičke polarizacije

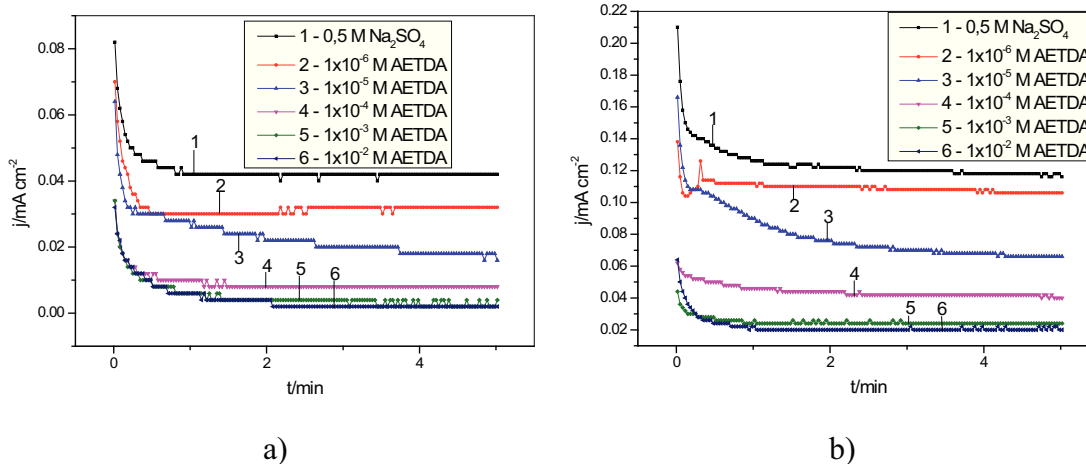
$c_{\text{AETDA}}/\text{mol dm}^{-3}$	E_{kor} vs ZKE/V	$j_{kor}/\mu\text{A cm}^{-2}$	$-b_k$	b_a	EI, %
0	-0,063	3,4	0,293	0,175	/
$1 \cdot 10^{-6}$	-0,071	2,4	0,273	0,177	29,41
$1 \cdot 10^{-5}$	-0,061	1,4	0,301	0,146	58,82
$1 \cdot 10^{-4}$	-0,079	0,85	0,375	0,222	75,00
$1 \cdot 10^{-3}$	-0,112	0,84	0,231	0,256	75,30
$1 \cdot 10^{-2}$	-0,149	0,60	0,285	0,281	82,35

Može se zapaziti da se korozioni potencijal pomera ka negativnijim vrednostima, što je koncentracija AETDA u rastvoru veća. Takav trend u skladu je sa ponašanjem primećenim tokom određivanja potencijala otvorenog kola. Takođe, to ukazuje na uticaj inhibitora na smanjenje brzine katodne reakcije koja se odvija u sistemu. Sherif i Park [2006] i Sherif [2010], zabeležili su sličan uticaj AETDA na ponašanje bakra u rastvorima NaCl i HCl. Dolazi do promena Tafelovih nagiba, pri čemu se katodni nepravilno menja sa promenom koncentracije AETDA u rastvoru, a kod anodnog se može uočiti trend povećanja nagiba sa porastom koncentracije AETDA. Slične rezultate zabeležili su i drugi autori [Raj i Rajendran, 2011; Sherif i Park, 2006; Sherif, 2010]. Kako se zapaža, postoji uticaj AETDA i na katodnu i na anodnu reakciju, pri čemu svakako dolazi do smanjenja gustine struje. Može se reći da je AETDA inhibitor korozije bakra koji deluje kao inhibitor mešovitog tipa, što je u skladu sa rezultatima koje su dobili Sherif i Park [2006] i Raj i Rajendran [2011].

6.3.3. Hronoamperometrija

Uticaj AETDA na ponašanje bakra u alkalnom sulfatnom rastvoru ispitivan je i primenom metode hronoamperometrije. Rezultati se mogu videti na krivama prikazanim na Slici 4, na kojoj su prikazane hronoamperometrijske krive zabeležene na potencijalima 0,100 i 0,200 V u prisustvu različitih koncentracija AETDA.

Kako je već pomenuto, kada u rastvoru nije prisutan inhibitor, čak i na potencijalu otvorenog kola, bakarnu elektrodu prekriva oksidni film. Kada je elektroda izložena pozitivnijem potencijalu u odnosu na POK, tokom hronoamperometrijskih merenja dolazi takođe do formiranja Cu(I)- i Cu(II)-oksida, a na još pozitivnijim potencijalima zapravo dolazi do formiranja bakar(I)-oksida i Cu(II) jona odnosno rastvaranja bakra [Bertrand i dr., 2000].



Slika 4. Hronoamperometrijske krive zabeležene u alkalnim sulfatnim rastvorima koji sadrže različite koncentracije AETDA na potencijalima: a) 0,100 i b) 0,200 V(ZKE), tokom 5 min

U prisustvu AETDA u rastvoru primećeno je znatno smanjenje gustine struje, koje je izraženije što je koncentracija AETDA viša. Ovakvo ponašanje je u skladu sa rezultatima potenciodinamičke polarizacije i još je jedna potvrda mogućnosti AETDA da se adsorbuje na površini bakra i formira zaštitni film. Slične rezultate dobili su i drugi autori [Sherif, 2010; Sherif i Park, 2006].

6.3.4. Mehanizam adsorpcije

Elektrohemijska ispitivanja ukazala su na to da mehanizam dejstva AETDA na koroziju bakra u alkalnoj sulfatnoj sredini, uključuje adsorpciju na metalnoj površini. Kako bi se bliže ispitao sam mehanizam adsorpcije, određivana je adsorpciona izoterma koja bi najviše odgovarala dobijenim eksperimentalnim podacima. Rezultati istraživanja više grupa autora [Raj i Rajendran, 2011; Rafiquee i dr., 2007; Palomar-Pardavé i dr., 2012], pokazali su da se 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazol adsorbuje na površinu metala, i da taj proces najbolje opisuje Lengmirova adsorpciona izoterma, čija je jednačina:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = ACe^{\frac{-\Delta G}{RT}} = KC \quad (9)$$

gde je K - konstanta adsorpcije, ΔG - energija adsorpcije, C - koncentracija 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazola (mol dm^{-3}), R - univerzalna gasna konstanta, T - termodinamička

temperatura (293 K), a θ - stepen pokrivenosti površine, koji se računa na osnovu sledeće formule:

$$\theta = \frac{j_{kor} - j_{kor(inh)}}{j_{kor}} \quad (10)$$

Jednačina 9 se može napisati i kao:

$$\frac{c}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (11)$$

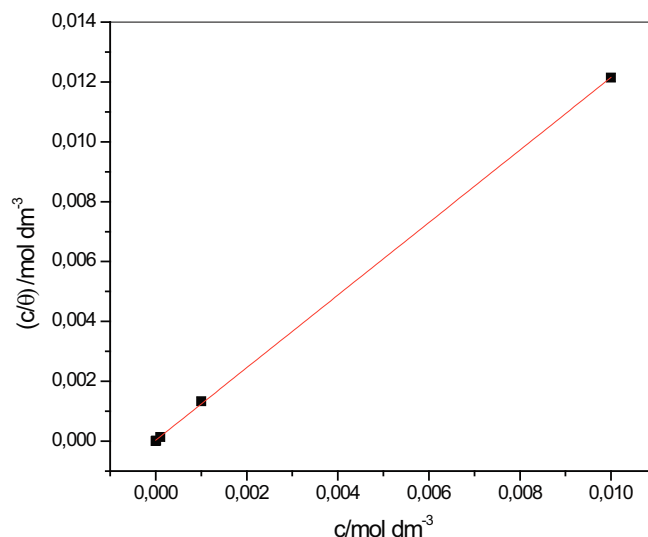
Odnos između konstante adsorpcije i energije adsorpcije je:

$$K = \frac{1}{55,55} e^{\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}} \quad (12)$$

što vodi do:

$$-\Delta G = \left(\ln K - \ln \frac{1}{55,55} \right) RT \quad (13)$$

Na Slici 5 prikazana je zavisnost odnosa koncentracije AETDA i stepena pokrivenosti površine od koncentracije AETDA.



Slika 5. Lengmirova adsorpciona izoterma dobijena na osnovu podataka o ponašanju bakra u alkalnim $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ rastvorima, u kojima se nalaze različite koncentracije AETDA

Kao što se može videti postoji linearna zavisnost c/θ i c ($R^2 = 0,99989$), što ukazuje na činjenicu da se adsorpcija AETDA na bakru može opisati Lengmirovom adsorpcionom izotermom. Na osnovu toga može se izračunati Gibsova slobodna energija adsorpcije. Negativna vrednost ΔG ukazuje na spontanu adsorpciju AETDA na površini bakra, pri čemu veličina od -35 kJ mol^{-1} sugeriše, da je adsorpcija fizičke

prirode. Kako su za proračun korišćene vrednosti gustine korozione struje, rezultati se slažu sa ranije predloženim mehanizmom po kome se najpre odvija adsorpcija na površini, a tokom polarizacije dolazi do formiranja kompleksa AETDA i bakra.

6.4. Zaključak

Potencijal otvorenog kola u prisustvu 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazola ima negativnije vrednosti u odnosu na vrednost zabeleženu u čistom alkalnom rastvoru natrijum-sulfata. Pomeranje potencijala postaje izraženije što je viša koncentracija AETDA u rastvoru.

Dodatak AETDA dovodi do smanjenja gustine struje i u katodnoj i anodnoj oblasti potencijala, a usled adsorpcije AETDA na površini bakarne elektrode. Tokom anodne polarizacije može doći do formiranja zaštitnog adsorbovanog kompleksa $\text{Cu}^+(\text{AETDA})^-$.

Kako se na osnovu vrednosti korozionih parametara zapaža uticaj AETDA i na katodnu i na anodnu reakciju, pri čemu svakako dolazi do smanjenja gustine struje, može se reći da je AETDA inhibitor korozije bakra koji deluje kao inhibitor mešovito tipa.

U prisustvu AETDA u rastvoru, primećeno je znatno smanjenje gustine struje dobijene tokom hronoamperometrijskih ispitivanja, koje je izraženije što je koncentracija AETDA viša. Ovakvo ponašanje je u skladu sa rezultatima potenciodinamičke polarizacije i još je jedna potvrda mogućnosti AETDA da se adsorbuje na površini bakra i formira zaštitni film.

Adsorpcija AETDA na površini bakra, u alkalnom sulfatnom rastvoru, može se opisati Lengmirovom adsorpcionom izotermom.

6.5. Literatura

Antonijević, M. M., & Petrović, M. B. (2008), Copper Corrosion Inhibitors. A review, *International Journal of Electrochemical Science*, 3 1 - 28.

- Antonijević, M. M., Milić, S. M., & Petrović, M. B. (2009), Films formed on copper surface in chloride media in the presence of azoles, *Corrosion Science*, 51(6) 1228-1237. doi:10.1016/j.corsci.2009.03.026
- Badawy, W.A., El-Egamy, S.S., & El-Azab, A.S. (1995), The electrochemical behaviour of leaded brass in neutral Cl^- and SO_4^- media, *Corrosion Science*, 37(12) 1969-1979. doi: 0010-938x(95)00083-6
- Bastidas, J.M., & Otero, E. (1996), A comparative study of benzotriazole and 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole as copper corrosion inhibitors in acid media, *Materials and Corrosion*, 47 333-337.
- Bertrand, G., Rocca, E., Savall, C., Rapin, C., Labrune, J.-C., & Steinmetz, P. (2000), In-situ electrochemical atomic force microscopy studies of aqueous corrosion and inhibition of copper, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 489(1-2) 38-45. doi:10.1016/S0022-0728(00)00163-7
- Blajiev, O. (2004), Inhibition of copper corrosion in chloride solutions by amino-mercapto-thiadiazol and methyl-mercapto-thiadiazol: an impedance spectroscopy and a quantum-chemical investigation, *Electrochimica Acta*, 49(17-18) 2761-2770. doi:10.1016/j.electacta.2004.01.037
- Blajiev, O., Breugelmans, T., Pintelon, R., Terryn, H., & Hubin, A. (2008), Potentiodynamic EIS investigation of the 2-methyl-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole adsorption on copper, *Electrochimica Acta*, 53(25) 7451-7459. doi:10.1016/j.electacta.2008.01.048
- Christy, A. G., Lowe, A., Otieno-Alego, V., Stoll, M., & Webster, R. D. (2004), Voltammetric and Raman microspectroscopic studies on artificial copper pits grown in simulated potable water, *Journal of Applied Electrochemistry*, 34(2) 225-233. doi:10.1023/B:JACH.0000009923.35223.f8
- El-Dahshan, M.E. (2001), Corrosion and scaling problems present in some desalination plants in Abu Dhabi, *Desalination*, 138(May) 371-377.
- Feng, Y., Siow, K.-S., Teo, W.-K., Tan, K.-L., & Hsieh, A.-K. (1997), Corrosion Mechanisms and Products of Copper in Aqueous Solutions at Various pH Values, *Corrosion*, 53(5) 389. doi:10.5006/1.3280482
- Ganzha, S. V., Maksimova, S. N., Grushevskaya, S. N., & Vvedenskii, A. V. (2011), Formation of oxides on copper in alkaline solution and their

- photoelectrochemical properties, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 47(2) 191-202. doi:10.1134/S2070205111020080
- Ha, H., Taxen, C., Williams, K., & Scully, J. (2011), Effects of selected water chemistry variables on copper pitting propagation in potable water, *Electrochimica Acta*, 56(17) 6165-6183. doi:10.1016/j.electacta.2011.04.008.
- Hamed, E. (2010), Studies of the corrosion inhibition of copper in Na₂SO₄ solution using polarization and electrochemical impedance spectroscopy, *Materials Chemistry and Physics*, 121(1-2) 70-76. doi:10.1016/j.matchemphys.2009.12.044
- Hanton, L. R., Turnbull, J. M., Richardson, C., & Robinson, W. T. (2000), Thiophene S-binding of a conformationally constrained thiophenophane leading to the formation of a copper(I) coordination polymer, *Chemical Communications*, 191(24) 2465-2466. doi:10.1039/b007579p
- He, J., Lu, D., & Jin, G. (2006), Potential dependence of cuprous/cupric duplex film growth on copper electrode in alkaline media, *Applied Surface Science*, 253(2) 689-697. doi:10.1016/j.apsusc.2005.12.159
- Ismail, K. M., Fathi, A. M., & Badawy, W. A. (2004), The influence of Ni content on the stability of copper–nickel alloys in alkaline sulphate solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, 34(8) 823-831. doi:10.1023/B:JACH.0000035612.66363.a3
- Jia, Z., Du, C., Zhang, D., & Li, X. (2010), Analysis of copper pitting failure in drinking water distribution system, *Journal of Failure Analysis and Prevention*, 11(2) 152-157. doi:10.1007/s11668-010-9415-y
- Kadirova, S. A., Ishankhodzhaeva, M. M., Parpiev, N. A., Karimov, Z., Tozhiboev, A., & Tashkhodzhaev, B. (2007), A five-coordinate complex of copper chloride with 2-amino-5-ethyl-1,3,4-thiadiazole, *Russian Journal of General Chemistry*, 77(10) 1799-1801. doi:10.1134/S1070363207100210
- Kokalj, A., & Peljhan, S. (2010a), Density functional theory study of ATA, BTAH, and BTAOH as copper corrosion inhibitors: adsorption onto Cu(111) from gas phase, *Langmuir*, 26(18) 14582-14593. doi:10.1021/la1019789

- Kokalj, A. (2010b), Is the analysis of molecular electronic structure of corrosion inhibitors sufficient to predict the trend of their inhibition performance, *Electrochimica Acta*, 56(2) 745-755. doi:10.1016/j.electacta.2010.09.065
- Kokalj, A., Peljhan, S., Finšgar, M., & Milošev, I. (2010c), What determines the inhibition effectiveness of ATA, BTAH, and BTAOH corrosion inhibitors on copper? *Journal of the American Chemical Society*, 132 16657-16668.
- Kvashnina, K. O., Butorin, S. M., Modin, A., Soroka, I., Marcellini, M., Guo, J.-H., Werme, L., & Nordgren, L. (2007), Changes in electronic structure of copper films in aqueous solutions, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(22) 226002 (13pp). doi:10.1088/0953-8984/19/22/226002
- Magnussen, O. M. (2002), Ordered anion adlayers on metal electrode surfaces, *Chemical reviews*, 102(3) 679-725.
- Manceau, A., & Matynia, A. (2010), The nature of Cu bonding to natural organic matter, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(9) 2556-2580. doi:10.1016/j.gca.2010.01.027
- Mankowski, G., Duthil, J. P., & Giusti, A. (1997), The pit morphology on copper in chloride- and sulphate-containing solutions, *Corrosion Science*, 39(1) 27-42. doi:10.1016/S0010-938X(96)00100-X
- Marušić, K., Otmačić-Ćurković, H., Horvat-Kurbegović, Š., Takenouti, H., & Stupnišek-Lisac, E. (2009), Comparative studies of chemical and electrochemical preparation of artificial bronze patinas and their protection by corrosion inhibitor, *Electrochimica Acta*, 54(27) 7106-7113. doi:10.1016/j.electacta.2009.07.014
- Maurice, V., Strehblow, H.-H., & Marcus, P. (2000), In situ STM study of the initial stages of oxidation of Cu(111) in aqueous solution, *Surface Science*, 458(1-3) 185-194. doi:10.1016/S0039-6028(00)00442-8
- Naseer, A., & Khan, A. Y. (2010), Electrochemical impedance spectroscopic studies of the passive layer on the surface of copper as a function of potential, *Turkish Journal of Chemistry*, 34 815-824. doi:10.3906/kim-0908-176
- Naseer, A., & Khan, A. Y. (2011), Stability study of passive film on copper surface as a function of anodic potential, *Turkish Journal of Chemistry*, 35 225-235. doi:10.3906/kim-1007-758

- Niaura, G., & Malinauskas, A. (1998), Surface-enhanced Raman spectroscopy of ClO_4^- and SO_4^{2-} anions adsorbed at a Cu electrode, *Journal of The Chemical Society, Faraday Transactions*, 94(15) 2205-2211.
- Núñez, L., Reguera, E., Corvo, F., González, E., & Vasquez, C. (2005), Corrosion of copper in seawater and its aerosols in tropical island, *Corrosion Science*, 47 461-484.
- Ouellette, W., Prosvirin, A. V., Chieffo, V., Dunbar, K. R., Hudson, B., & Zubieta, J. (2006), Solid-State Coordination Chemistry of the Cu / Triazolate / X System. (X = F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , and SO_4^{2-}), *Inorganic Chemistry*, 45(23) 9346-9366.
- Palomar-Pardavé, M., Romero-Romo, M., Herrera-Hernández, H., Abreu-Quijano, M. A., Likhanova, N. V., Uruchurtu, J., & Juárez-García, J. M. (2012), Influence of the alkyl chain length of 2 amino 5 alkyl 1,3,4 thiadiazole compounds on the corrosion inhibition of steel immersed in sulfuric acid solutions, *Corrosion Science*, 54 231-243. doi:10.1016/j.corsci.2011.09.020
- Protopopoff, E., & Marcus, P. (2005), Potential–pH diagrams for hydroxyl and hydrogen adsorbed on a copper surface, *Electrochimica Acta*, 51(3) 408-417. doi:10.1016/j.electacta.2005.04.036
- Qafsaoui, W., Blanc, Ch., Roques, J., Pébère, N., Srhiri, A., Mijoule, C., & Mankowski, G. (2001), Pitting corrosion of copper in sulphate solutions: inhibitive effect of different triazole derivative inhibitors, *Journal of Applied Electrochemistry*, 31(2) 223-231. doi: 10.1023/A:1004127706145.
- Qin, T. T., Li, J., Luo, H. Q., Li, M., & Li, N. B. (2011), Corrosion inhibition of copper by 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole monolayer in acidic solution, *Corrosion Science*, 53(3) 1072-1078. doi:10.1016/j.corsci.2010.12.002
- Quraishi, M. A., & Khan, S. (2005), Thiadiazoles-A potential class of heterocyclic inhibitors for prevention of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution, *Indian Journal of Chemical Technology*, 12(September) 576-581.
- Rafiquee, M. Z. A, Khan, S., Saxena, N., & Quraishi, M. A. (2007), Influence of some thiadiazole derivatives on corrosion inhibition of mild steel in formic and acetic acid media, *Portugaliae Electrochimica Acta*, 25(4) 419-434. doi:10.4152/pea.200704419

- Raj, X.J., & Rajendran, N. (2011), Corrosion inhibition effect of substituted thiadiazoles on brass, *International Journal of Electrochemical Science*, 6(2) 348-366.
- Reyes, A., Letelier, M., Delaiglesia, R., Gonzalez, B., & Lagos, G. (2008), Microbiologically induced corrosion of copper pipes in low-pH water, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 61(2) 135-141.
doi:10.1016/j.ibiod.2007.06.001
- Sherif, E., & Park, S. (2006), 2-Amino-5-ethyl-1,3,4-thiadiazole as a corrosion inhibitor for copper in 3.0% NaCl solutions, *Corrosion Science*, 48(12) 4065-4079.
doi:10.1016/j.corsci.2006.03.011
- Sherif, E.-S. M. (2010), Corrosion mitigation of copper in acidic chloride pickling solutions by 2-amino-5-ethyl-1,3,4-thiadiazole, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 19(6) 873-879. doi:10.1007/s11665-009-9542-3
- Souto, R.M., González, S., Salvarezza, R.C., & Arvia, A.J. (1994), Kinetics of copper passivation and pitting corrosion in Na₂SO₄ containing dilute NaOH aqueous solution, *Electrochimica Acta*, 39(17) 2619-2628. doi: 10.1016/0013-4686(94)00204-5.
- Strehblow, H., Maurice, V., & Marcus, P. (2001), Initial and later stages of anodic oxide formation on Cu, chemical aspects, structure and electronic properties, *Electrochimica Acta*, 46(24-25) 3755-3766. doi:10.1016/S0013-4686(01)00657-0
- Šatović, D., Žulj, L. V., Desnica, V., Fazinić, S., & Martinez, S. (2009), Corrosion evaluation and surface characterization of the corrosion product layer formed on Cu-6Sn bronze in aqueous Na₂SO₄ solution, *Corrosion Science*, 51(8) 1596-1603. doi:10.1016/j.corsci.2009.04.002
- Tang, Y.-M., Yang, W.-Z., Yin, X.-S., Liu, Y., Wan, R., & Wang, J.-T. (2009), Phenyl-substituted amino thiadiazoles as corrosion inhibitors for copper in 0.5M H₂SO₄, *Materials Chemistry and Physics*, 116(2-3) 479-483.
doi:10.1016/j.matchemphys.2009.04.018
- Tromans, D., & Silva, J.C. (1997), Behavior of copper in acidic sulfate solution: comparison with acidic chloride, *Corrosion (Houston)*, 53(3) 171-178. doi: 10.5006/1.3280457.

- Varvara, S., Muresan, L. M., Rahmouni, K., & Takenouti, H. (2008), Evaluation of some non-toxic thiadiazole derivatives as bronze corrosion inhibitors in aqueous solution, *Corrosion Science*, 50(9) 2596-2604. doi:10.1016/j.corsci.2008.06.046
- Xavier, J. R., Nanjundan, S., & Rajendran, N. (2012), Electrochemical adsorption properties and inhibition of brass corrosion in natural seawater by thiadiazole derivatives: experimental and theoretical investigation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(1) 30-43. doi:10.1021/ie1016464
- Zerbino, J. O., & Gassa, L. M. (2003), Electrochemical impedance spectroscopy study of cuprous oxide films formed on copper: effect of pH and sulfate and carbonate ions, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 7 177-182. doi:10.1007/s10008-002-0283-6
- Zhang, C., Liu, H., Zeng, D., & Li, C. (1999), A new method of computing multi-component E-pH diagrams, *Journal of Central South University of Technology*, 6(1) 23-27. doi:10.1007/s11771-999-0025-3

7. Zaključak

Smisao ovog istraživanja bio je da se ispita uticaj purina, cisteina, 2-aminotiazola i 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazola, u opsegu koncentracije $1 \cdot 10^{-6}$ mol dm⁻³ - $1 \cdot 10^{-2}$ mol dm⁻³, na elektrohemijsko ponašanje bakra u alkalnom, pH = 9, 0,5 mol dm⁻³ rastvoru natrijum-sulfata. Efekat purina i cisteina na ponašanje bakra ispitivan je i u neutralnom rastvoru sulfata. Korišćene su metode: određivanje potencijala otvorenog kola, potenciodinamička i potenciostatska polarizacija.

Potencijal otvorenog kola (POK) bakarne elektrode, u sulfatnim rastvorima, menja se u prisustvu ispitivanih organskih jedinjenja.

- ◆ Purin u neutralnim rastvorima pomera POK ka pozitivnijim vrednostima, a u alkalnim, ka negativnijim vrednostima.
- ◆ Dodatak cisteina pomera potencijal otvorenog kola ka negativnijoj oblasti potencijala.
- ◆ Potencijal otvorenog kola u prisustvu 2-aminotiazola ili 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazola, ima negativnije vrednosti u odnosu na vrednost zabeleženu u čistom alkalnom rastvoru natrijum-sulfata.

Rezultati potenciodinamičke polarizacije pokazuju da sva ispitivana jedinjenja utiču na smanjenje gustine struje, odnosno deluju kao inhibitori korozije bakra u ispitivanim uslovima.

- ◆ Svi ispitivani inhibitori deluju i na katodnu i na anodnu reakciju koje se odvijaju u sistemu, pri čemu može biti izraženiji uticaj na jednu od njih.
- ◆ Inhibitorski efekat potiče od adsorpcije molekula organskih jedinjenja na površini bakra, a u slučaju cisteina i 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazola može doći i do formiranja adsorbovanog kompleksa sa Cu(I). U svakom slučaju, formira se zaštitni sloj na površini elektrode.
- ◆ Na osnovu podataka prikupljenih elektrohemijskim ispitivanjima može se odrediti efikasnost inhibicije koja se postiže primenom pojedinih inhibitora. U svim slučajevima efikasnost se povećava sa porastom koncentracije inhibitora u rastvoru. U alkalnom 0,5 mol dm⁻³ Na₂SO₄ rastvoru u prisustvu $1 \cdot 10^{-2}$ mol dm⁻³ inhibitora, njena vrednost opada prema redosledu: purin (88,88 %) > cistein (88,16 %) > 2-aminotiazol

(88,06 %) > 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazol (82,35 %). U neutralnom sulfatnom rastvoru efikasnost inhibicije opada istim redosledom: purin (91,08 %) > cistein (75,68 %).

Rezultati hronoamperometrije prate isti trend kao i rezultati prikupljeni primenom potenciodinamičke polarizacije. Gustina struje smanjuje se sa porastom koncentracije inhibitora. Nasuprot tome, gustina struje povećava se sa povećanjem primenjenog potencijala.

Adsorpcija ispitivanih inhibitora na površini bakra može se opisati Lengmirovom adsorpcionom izotermom. Kada je pronađen odgovarajući model procesa adsorpcije, može se odrediti vrednost Gibsove slobodne energije adsorpcije. Dobile vrednosti Gibsove slobodne energije u intervalu između -30 i -40 kJ mol⁻¹, ukazuju na jaku fizičku adsorpciju, pri čemu jačini interakcije doprinosi u određenom stepenu i hemijska adsorpcija.

Na osnovu prethodno iznesenih podataka može se zaključiti, da se bilo koje od ispitivanih organskih jedinjenja može iskoristiti kao inhibitor korozije bakra u ispitivanim uslovima, pri čemu se purin izdvojio kao najefikasniji.

8. Biografija

Ime i prezime: Marija Petrović

Datum rođenja: 04.12.1982. godine

Mesto rođenja: Bor, Srbija

Obrazovanje:

- 1989.-1997. Osnovna škola "3. oktobar" u Boru
- 1997.-2001. Gimnazija "Bora Stanković" u Boru
- 2001.-2006. Tehnički fakultet u Boru, Univerzitet u Beogradu
Odsek za tehnologiju, smer – neorganska hemijska tehnologija
- 02.-25.09.2006. Stručna praksa na Univerzitetu u Halu, Ujedinjeno Kraljevstvo
Velike Britanije i Severne Irske.
- 28.09.2006. Odbranjen diplomski rad na Tehničkom fakultetu u Boru sa
temom "Uticaj pH i hlorida na elektrohemijsko ponašanje bakra u
prisustvu benzotriazola"
2006. Upisane doktorske akademske studije na odseku za tehnologiju
Tehničkog fakulteta u Boru, Univerziteta u Beogradu.
- 01.-30.04.2010. Boravak na Fakultetu za hemiju i farmaciju, Univerzitet u
Regensburgu, Nemačka, radi istraživanja u oblasti elektrohemije i
korozije

Radno iskustvo:

- 2007.-danas 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.-danas Angažovanje na projektu iz oblasti osnovnih nauka „Neki aspekti
rastvaranja metala i prirodnih minerala“ (broj projekta 172031)
Rad na TEMPUS MCHM projektu i radne posete:
- 08.-13.01.2012. Univerzitet u Novoj Gorici, Slovenija
- 26.02.-02.03.2012. Univerzitet u Ahenu, Nemačka

9. Spisak naučnih radova proisteklih iz doktorske disertacije

1. M. M. Antonijević, S. M. Milić, **M. B. Petrović**, Films formed on copper surface in chloride media in the presence of azoles, *Corrosion Science* (ISSN 0010-938X), 51 (6) (2009) 1228-1237 (IF=2,316, Materials science, multidisciplinary 42/214, M21)
2. **Marija B. Petrović**, Ana T. Simonović, Milan B. Radovanović, Snežana M. Milić, Milan M. Antonijević, Influence of purine on copper behavior in neutral and alkaline sulfate solutions, *Chemical papers* (ISSN 0366-6352 (Print), 1336-9075 (Online)), 66 (7) (2012) 664-676, doi: 10.2478/s11696-012-0174-y (IF(2011)=1,096, Chemistry, multidisciplinary 85/152, M23)

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 Марија Петровић

број уписа 2/2006

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Корозионо понашање бакра у сулфатној средини у присуству органских инхибитора

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

Потпис докторанда

У Београду, 09.07.2012.

Марија Петровић

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Марија Петровић

Број уписа 2/2006

Студијски програм Технолошко инжењерство

Наслов рада Корозионо понашање бакра у сулфатној средини у присуству
органичних инхибитора

Ментор др Милан Антонијевић, редовни професор

Потписани Марија Петровић

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, 09.07.2012.

Марија Петровић

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Корозионо понашање бакра у сулфатној средини у присуству органских инхибитора

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

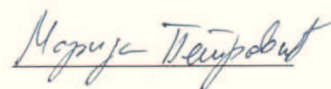
5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

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

Потпис докторанда

У Београду, 09.07.2012.



1. Ауторство - Дозвољаваате 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. Дозвољаваате 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. Дозвољаваате 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. Дозвољаваате 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. Дозвољаваате 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. Дозвољаваате 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.