Uticaj želatina na koroziono ponašanje bakra u kiseloj sredini

Dragiša A. Todorović¹, Dragan D. Milenković¹, Milutin M. Milosavljević², Dragan A. Marković³

¹Visoka hemijsko–tehnološka škola strukovnih studija, Kruševac, Srbija

²Univerzitet u Prištini, Fakultet tehničkih nauka, Kosovska Mitrovica, Srbija

³Fakultet za primenjenu ekologiju "Futura", Beograd, Srbija

Izvod

U ovom radu izvršena su ispitivanja inhibitorskog delovanja želatina i benzotriazola (BTA) na bakru u kiseloj sredini, metodom gubitka mase. Ispitivanja su izvršena u rastvoru limunske kiseline (1, 5 i 20%) na temperaturi 293 K. Pod navedenim uslovima želatin je pokazao veću efikasnost korozione zaštite bakra od BTA. Dobijeni rezultati adsorpcije želatina na bakarnoj podlozi pokoravaju se Langmuirovom modelu adsorpcione izoterme. Podaci dobijeni korišćenjem modela Gibbsove i Langmuirove adsorpcione izoterme pokazali su da je adsorpcija želatina na bakarnoj podlozi spontan proces. Polarizaciona merenja pokazuju pomeranje potencijala pune pasivizacije ka negativnijim vrednostima i povećanje struje korozije u oba slučaja, s tim što je to kod BTA nešto izraženije.

Ključne reči: želatin; benzotriazol; bakar; inhibitor; korozija.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: http://www.ache.org.rs/HI/

U antikorozionoj zaštiti, pod pojmom inhibicija podrazumeva se smanjivanje korozionih efekata pod uticajem raznih agenasa na površini metala [1]. Prema načinu delovanja inhibitori se mogu svrstati u katodne, anodne i mešovite, a prema hemijskom sastavu na organske i neorganske. Organski inhibitori svoje delovanje ostvaruju putem adsorpcije, pasivizacije i precipitacije. Za sve inhibitore je karakteristično da u svojoj strukturi imaju jednu i više funkcionalnih grupa (–OH, –CHO, –COOH, –CN, –SN, –CO, –SO₃) preko kojih ostvaruju vezu sa površinom metala. Najčešće korišćeni inhibitori su jedinjenja iz grupe azola, amina, aminokiselina i tiola. Daleko najveću pažnju istraživača iz ove oblasti privlače jedinjenja iz grupe azola.

Tako su u radovima [2,3] prikazana istraživanja uticaja 2-amino-5-etiltio-1,3,4-tiadiazola (AETD) na koroziju bakra u aerisanom rastvoru HCl kao i uticaj 2-amino-5-etiltio-1,3,4-tiadiazola (AETD) [4], 2-amino-5-etil--1,3,4-tiadiazola (AETDA) [5] i 5-fenil-4H-1,2,4-triazol-3--tiola (PTAT) [3] u rastvoru NaCl. Očekivano je da ova jedinjenja pokažu visoku efikasnost inhibicije jer su heterociklična i sadrže više donorskih atoma. Pokazalo se da su AETD, AETDA i PTAT dobri inhibitori korozije bakra mešovitog tipa pri čemu se efikasnost inhibicije povećava sa koncentracijom inhibitora [2-5], vremenom izlaganja [2,3,5] i sadržajem kiseonika u rastvoru [4,5]. Molekuli AETD, AETDA i PTAT su jako adsorbovani na bakru, pri čemu formiraju komplekse sa jonima bakra i onemogućavaju formiranje bakar(II)-hlorida i oksihloridnih kompleksa.

Prepiska: D.D. Milenković, Visoka hemijsko-tehnološka škola strukovnih studija, Kosančićeva 36, 37000 Kruševac, Srbija. E-pošta: dragan956@gmail.com Rad primljen: 16. jun, 2011.

Rad prihvaćen: 2. novembar, 2011.

NAUČNI RAD

UDK 544.7:66:669.35:620.193.4

Hem. Ind. 66 (2) 193-200 (2012)

doi: 10.2298/HEMIND110616089T

Vastag je ispitivao derivate tiazola: 5-benziliden-2,4dioksotetrahidro-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 M rastvoru natrijum-sulfata pri pH 2,94. Najbolje inhibitorsko delovanje je ispoljio IPBDT. Pokazano je da ispitivani derivati tiazola (naročito IPBDT) imaju potencijala da zamene toksične inhibitore koji se primenjuju u zatvorenim sistemima [6].

Sherif i Park su proučavali uticaj 1-fenil-5-merkapto--1,2,3,4-tetrazola (PMT) na korozionu otpornost bakra u 0,1 M HNO₃ [7]. Dejstvo PMT 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 (AT) i 1--fenil-1,2,3,4-tetrazol (PT). Pokazano je da je mehanizam inhibitorskog dejstva ovih jedinjenja na bakru hemisorpcija na površini bakra i da odgovara modelu Langmuir-ove adsorpcione izoterme. Efekat inhibicije korozije bakra prati sledeći redosled: TTZ<AT<PT<PMT. Efikasnost inhibicije korozije bakra raste sa povećanjem koncentracije ovih jedinjenja i smanjuje se sa porastom temperature adsorpcije inhibitora od 25 do 50 °C. Takođe, efikasnost zavisi i od vremena izlaganja korozionoj sredini. Efikasnost se povećava sa vremenom izlaganja bakra i dostiže maksimalnu vrednost nakon 48 h, a zatim se smanjuje.

Dobra inhibitorska svojstva na bakru pokazuju i triazoli. Tako su Antonijević i saradnici [8] ispitivali koroziono ponašanje bakra i mesinga u prisustvu hlorida pri različitim pH vrednostima uz inhibitor BTA. Pokazano je da se adsorpcija inhibitora na površini mesinga odvija prema Langmuir-ovoj adsorpcionoj izotermi. Adsorpcija inhibitora se odvija spontano, uz formiranje zaštitnog sloja inhibitora na površini mesinga. U poslednje vreme aktuelna su istraživanja u oblasti primene tzv. "zelenih inhibitora" kod kojih se kao ključni kriterijum za primenu postavlja njhova ekološka prihvatljivost. Kao neke od prihvatljivih supstanci pokazale su se: tanini, prirodni polimeri, vitamini i ekstrakti bilja, vanilin [9].

U ovom radu ispitan je uticaj želatina na korozono ponašanje bakra u kiseloj sredini. Želatin je čist i bezbojan nutritivni sastojak. Nastaje kao produkt hidrolize kolagena. Kao i ostali proteini, želatin ima amfoterna svojstva. Na određenoj vrednosti pH, molekul želatina pokazuje isti broj pozitivnih i negativnih naboja (slika 1). Želatin se dobija kuvanjem životinjskih koža, vezivnog tkiva ili kostiju.

S obzirom na hemijsku strukturu želatina, tj. da u strukturi molekul poseduje veći broj heteroatoma (elektron donora), očekuje se da pokaže dobra inhibitorska svojstva.

EKSPERIMENT

Merenje gubitka mase

Za ispitivanja inhibitorskog dejstva želatina i BTA na bakru korišćeni su sledeći materijali:

- 1% rastvor BTA, C₆H₄N₃H,
- 1, 2, 4 i 8% rastvor želatina,
- 15% rastvor H₂SO₄,
- limunska kiselina (1, 5 i 20%) i
- destilovana voda.

Sva merenja mase vršena su na elektronskoj analitičkoj vagi sa tačnošću $\pm 10^{-7}$ kg, model Chyo SK-200. Merenja pH vršena su na pehametru Pracitronic MV--870.

Priprema površine bakarnih pločica dimenzija 3 cm×4 cm izvršena je odmašćivanjem i hemijskim uklanjanjem oksidnog sloja u vodenom rastvoru H₂SO₄ (15%). Pločice su zatim ispirane destilovanom vodom i sušene. Tretiranje pločica sa BTA vršeno je prema uputstvu proizvođača, pri uslovima koji obezbeđuju maksimalni efekat inhibicije, a to su: koncentracija BTA, 1%, temperatura, 50 °C i vreme tretiranja, 5 min. Tretiranje bakarnih pločica želatinom vršeno je pod uslovima pri kojima se dobijaju maksimalni efekti inhibicije, a to su: koncentracija želatina, 2%, temperatura rastvora želatina, 30 °C i vreme tretiranja, 10 min. Nakon vađenja iz rastvora inhibitora, uzorci su sušeni na sobnoj temperaturi, a zatim odlagani u eksikator radi zaštite od atmosferskog uticaja.

Ispitivanje efikasnosti želatina i BTA kao inhibitora korozije bakra u kiseloj sredini vršeno je potapanjem predhodno inhibiranih pločica u rastvor limunske kiseline koncentracija: 1, 5 i 20% u trajanju od 1, 8 i 24 h na temperaturi 25 °C. Uzorci su zatim ispirani u destilovanoj vodi i sušeni na sobnoj temperaturi. Utvrđivanje mase korozionih produkata vršeno je mehaničkim i hemijski postupkom njihovog uklanjanja sa površine bakra u 5% sumpornoj kiselini na temperaturi 25 °C, kako je opisano u literaturi [10] Nakon skidanja korozionih produkata uzorci su ponovo mereni. Radi eliminisanja kontaktnog potencijala, manipulacija pločicama tokom eksperimenta vršena je pomoću bakarnih nosača i staklenim štapićem.

Ravnotežna merenja

Opšti oblik Gibsove adsorpcione izoterme je:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\gamma}{dc}$$
(1)

gde je: Γ – masa adsorptiva po jedinici površine, mol·m⁻²; c – koncentracija adsorptiva u rastvoru, mol·m⁻³; T – apsolutna temperatura; γ – površinski napon, N·m⁻¹.

Za analizu eksperimentalnih podataka modelom Gibbs-ove adsorpcione izoterme, na četiri uzorka bakarnih pločica, nanošen je želatin iz rastvora koncentracija $6,25 \times 10^{-2}, 12,5 \times 10^{-2}, 25 \times 10^{-2}$ i 50×10^{-2} mol·dm⁻³. Ravnotežna merenja rađena su na temperaturi 293 K. Vreme zadržavanja u rastvorima do postizanja ravnoteže bilo je 10 min. Nakon sušenja pločice su merene, a prirast mase određivan je iz razlike mase posle i pre tretmana sa želatinom [10,11].

Jedan od oblika Langmuir-ove adsorpcione izoterme ima oblik:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = Ac_{\rm e} \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) \tag{2}$$

gde je: θ – relativni stepen pokrivenosti površine, $c_{\rm e}$ –



Slika 1. Hemijska struktura molekula želatina. Figure 1. Chemical structure of gelatine molecule.

ravnotežna koncentracija inhibitora u rastvoru, A - faktor učestanosti (parametar koji odgovara vibracionoj frekvenciji slabe veze između inhibitora i površine metala), ΔG – Gibsova slobodna energija adsorpcije, R univerzalna gasna konstanta, T – apsolutna temperatura. Pri konstantnoj temperaturi adsorpcije, izraz (2) može se transformisati u oblik:

$$\frac{c_e}{\theta} = \frac{1}{\kappa} + c_e \tag{3}$$

gde je:

$$K = A \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) \tag{4}$$

Logaritmovanjem izraza (2) i prevođenjem u linearni oblik dobija se:

$$\ln \frac{\theta}{1-\theta} = \ln Ac_e - \frac{\Delta G}{R} \frac{1}{T}$$
(5)

Faktor učestanosti, *A*, određen je iz podatka o vrednosti odsečka na ordinatnoj osi zavisnosti $\ln(\theta/(1-\theta)) =$ = f(1/T). Na osnovu vrednosti *A* za četiri grupe merenja i vrednosti konstante adsorpcije, *K*, dobijene grafičkim predstavljanjem izraza (3), određuje se Gibbsova slobodna energija adsorpcije koristeći izraz:

$$\Delta G = RT(\ln K - \ln A) \tag{6}$$

Određivanje Langmuir-ove adsorpcione izoterme vršeno je potapanjem pripremljenih bakarnih pločica u rastvor želatina koncentracije $6,25 \times 10^{-2}$, $12,5 \times 10^{-2}$, 25×10^{-2} i 50×10^{-2} mol dm⁻³ u trajanju od deset minuta na temperaturama: 293, 313, 333 i 353 K. Nakon sušenja pločice su merene i potapane u rastvor limunske kiseline koncentracije 20 mas.%, u trajanju od 24 časa. Posredno određivanje stepena pokrivenosti θ , vršeno je na osnovu činjenice da je stepen pokrivenosti površine bakra inhibitorom u obrnutoj srazmeri sa gubitkom mase bakra usled korozije a prema metodologiji koju su autori primenili u ranijem radu [11].

Polarizaciona merenja

Za polarizaciona merenja pripremljeni su uzorci bakarnog lima dimenzija 2,9 mm×3,6 mm. Pločice su zatim tretirane u rastvoru želatina koncentracije 2% na temperaturi 30 °C i BTA koncentracije 1% na temperaturi 50 °C. Nakon tretiranja u rastvoru odgovarajućeg inhibitora, pločice su ispirane destilovanom vodom, sušene i odlagane u eksikator. Polarizaciona merenja su izvršena na potenciostatu Corrosion Measurement System, model 331-1 [8].

REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati merenja korozije bakra (gubitka mase) u rastvoru limunske kiseline prikazani su u tabelama 1 i 2. Iz datih podataka uočava se da je gubitak mase bakra u svim vremenskim intervalima veći kada se kao inhibitor koristi BTA u odnosu na slučajeve kada se kao inhibitor koristi želatin. Ovo jasno potvrđuje veću efikasnost želatina kao inhibitora korozije bakra u odnosu na BTA pri svim kocentracijama i vremenu držanja uzoraka u rastvoru limunske kiseline.

Zapaža se da pločice zaštićene želatinom u 1% rastvoru limunske kiseline u vremenu do 8 h ne pokazuju gubitak mase. Ovo znači da je pod ovim uslovima želatin u potpunosti zaštitio bakarnu površinu od korozije. Analizom stepena efikasnosti ispitivanih inhibitora, pri istom vremenu tretiranja u rastvoru limunske kiseline, uočava se da razlika u efikasnosti inhibitora opada sa porastom koncentracije kiseline. Najveća razlika stepena efikasnosti između BTA i želatina uočava se pri koncentraciji limunske kiseline 1% i iznosi 24% (99–75%) [11,12].

U tabeli 3 prikazani su rezultati merenja korozije na uzorcima bakra tretiranih u rastvoru limunske kiseline koji je pored odgovarajuće kocentracije kiseline sadržavao i 2% želatina (želatin nije predhodno adsorpcijom

Tabela 1. Korozija bakra u rastvoru limunske kiseline sa BTA koji je predhodno nanet na površinu bakra (c – koncentracija limunske kiseline; a – brzina korozije; I – stepen korozije; w – stepen efikasnosti inhibitora; Δm – gubitak mase uzorka) Table 1. Copper corrosion in citric acid solution with BTA, which was previously applied to the surface of copper (c – concentration of the citric acid; a – corrosion rate; I – corrosion degree, w – degree of effectiveness of inhibitors, Δm – mass loss of the sample)

| c / mas.% | τ/h — | N | Neinhibirani uzorci | | | Inhibirani uzorci | | |
|-----------|-------|----------------|---------------------|-------------------------|----------------|-------------------|---|-------|
| | | Δm / g | 1/% | $a / g m^{-2} dan^{-1}$ | Δm / g | 1/% | $a /\mathrm{g}\mathrm{m}^{-2}\mathrm{dan}^{-1}$ | W / % |
| 1 | 1 | 0,0008 | 0,0135 | 18,39 | 0,0002 | 0,0031 | 4,60 | 77,27 |
| | 8 | 0,0008 | 0,0129 | 2,29 | 0,0002 | 0,0032 | 0,58 | 75,96 |
| | 24 | 0,0016 | 0,0256 | 1,53 | 0,0004 | 0,0064 | 0,38 | 75,06 |
| 5 | 1 | 0,0024 | 0,0381 | 55,17 | 0,0006 | 0,0094 | 13,8 | 75,32 |
| | 8 | 0,0040 | 0,0636 | 11,50 | 0,0010 | 0,0158 | 2,88 | 75,15 |
| | 24 | 0,0060 | 0,0957 | 5,75 | 0,0018 | 0,0287 | 1,73 | 70,01 |
| 20 | 1 | 0,0038 | 0,0613 | 87,36 | 0,0010 | 0,0162 | 22,99 | 73,60 |
| | 8 | 0,0058 | 0,0960 | 16,67 | 0,0016 | 0,0258 | 4,60 | 73,11 |
| | 24 | 0,0094 | 0,1488 | 9,00 | 0,0028 | 0,046 | 2,68 | 69,03 |

| <i>c</i> / mas.% | - / h | Neinhibirani uzorci | | | Inhibirani uzorci | | | / 0/ |
|------------------|--------------|---------------------|--------|--------------------------------------|-------------------|--------|-------------------------|---------------|
| | <i>τ</i> / n | Δm / g | 1/% | $a / \mathrm{g m^{-2} dan^{-2}}$ | Δ <i>m</i> / g | 1/% | $a / g m^{-2} dan^{-1}$ | <u>-1</u> W/% |
| 1 | 1 | 0,0008 | 0,0135 | 18,39 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 100,00 |
| | 8 | 0,0008 | 0,0129 | 2,00 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 100,00 |
| | 24 | 0,0016 | 0,0216 | 1,53 | 0,0004 | 0,0001 | 0,3830 | 99,54 |
| 5 | 1 | 0,0024 | 0,0381 | 55,17 | 0,0002 | 0,0030 | 4,6000 | 92,39 |
| | 8 | 0,0040 | 0,0636 | 12,00 | 0,0006 | 0,0096 | 1,7300 | 84,83 |
| | 24 | 0,0060 | 0,0957 | 5,75 | 0,0010 | 0,0162 | 0,96 | 83,12 |
| 20 | 1 | 0,0038 | 0,0613 | 87,36 | 0,0004 | 0,0064 | 9,20 | 89,58 |
| | 8 | 0,0059 | 0,0960 | 16,96 | 0,0010 | 0,0161 | 2,87 | 83,27 |
| | 24 | 0,0093 | 0,1488 | 8,91 | 0,0014 | 0,0256 | 1,34 | 82,80 |

Tabela 2. Korozija bakra u rastvoru limunske kiseline sa želatinom koji je predhodno nanet na površinu bakra (c – koncentracija limunske kiseline; a – brzina korozije; I – stepen korozije; w – stepen efikasnosti inhibitora; Δm – gubitak mase uzorka) Table 2. Copper corrosion in citric acid solution, with gelatine which was previously applied to the surface of copper (c – concentration of the citric acid; a – corrosion rate; I – corrosion degree, w – degree of effectiveness of inhibitors, Δm – mass loss of the sample)

nanošen na pločice). Poređenjem dobijenih rezultata sa podacima u tabeli 2 jasno se uočava da gubitak mase odgovara neinhibiranim uzorcima. Ovo pokazuje da se inhibitorsko delovanje želatina ostvaruje formiranjem adsorpcionog sloja na površini bakra. Grafički prikaz Gibbsove adsorpcione izoterme želatina na bakru dat je na slici 2. Zapaža se da sa porastom kocentracije rastvora želatina raste i sadržaj želatina u adsorpcionom sloju. U početnoj oblasti koncentracija, do 4%, porast koncentracije želatina u adsorpcionom

Tabela 3. Brzina korozije bakra u 2% rastvoru želatina u limunskoj kiselini (c – koncentracija limunske kiseline; m_1 , m_2 – masa bakarne pločice pre i nakon izlaganja koroziji, I – procentualni gubitak mase usled korozije, a – brzina korozije) Table 3. The corrosion rate on copper in the presence of 2% gelatine in the citric acid solution (c – concentration of the citric acid, m_1 , m_2 – mass of copper plates before and after exposure to corrosion, I – percentage mass loss due to corrosion, a – corrosion rate)

| <i>c</i> / mas.% | рН | au / h | <i>m</i> ₁ /g | <i>m</i> ₂ / g | 1/% | $a /\mathrm{g}\mathrm{m}^{-2}\mathrm{dan}^{-1}$ |
|------------------|------|--------|--------------------------|---------------------------|-------|---|
| | 2.06 | 1 | 6,2386 | 6,2380 | 0,010 | 13,790 |
| 1 | | 8 | 6,2148 | 6,2142 | 0,010 | 1,724 |
| | | 24 | 6,2020 | 6,2010 | 0,016 | 0,961 |
| | 1.72 | 1 | 6,1864 | 6,1846 | 0,029 | 41,380 |
| 5 | | 8 | 6,1700 | 6,1670 | 0,049 | 8,620 |
| | | 24 | 6,2722 | 6,2678 | 0,070 | 4,220 |
| | 1.60 | 1 | 6,2576 | 6,2546 | 0,048 | 68,971 |
| 20 | | 8 | 6,1872 | 6,1826 | 0,074 | 13,220 |
| | | 24 | 6,1620 | 6,1536 | 0,136 | 8,046 |



Slika 2. Gibbsova adsorpciona izoterma želatina na bakru. Figure 2. Gibbs adsorption isotherm of gelatine on copper.

sloju je veoma mali, nakon čega naglo raste. Iz datog dijagrama uočava se da bi maksimalna koncentracija želatina iznad koje nema smisla povećavati je oko 10%.

Grafički prikaz Langmuirove adsorpcione izoterme prikazan je na slici 3. S obzirom na to da sve eksperimentalne tačke leže na pravoj liniji (jednačina (2)) očigledno se adsorpcija želatina na bakru pokorava Langmuir-ovom modelu adsorpcione izoterme. Ovo je u skladu sa rezultatima dobijenim u radovima nekih autora koji su pratili adsorpciju BTA na bakru [12].

Očitavanjem vrednosti odsečka na ordinatnoj osi određena je konstanta adsorpcije $K = 250 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Slične rezultate pri adsorpciji BTA na mesingu u kiselom

rastvoru dobili su Antonijević i saradnici [12]. Vrednosti Gibbsove slobodne energije adsorpcije želatina na bakru, prikazani u tabeli 4 i nalaze se u intervalu od –46,3 do –53,8 kJ mol⁻¹, što navodi na zaključak da je prvi korak u interakciji želatina i bakra hemisorpcija želatina na površini bakra. Vrednost Gibbsove slobodne energije adsorpcije želatina na bakru od –53,8 kJ mol⁻¹ pokazuje da je najveća stabilnost adsorpcionog sloja dobijenog u 2% rastvoru želatina, što je potvrđeno u literaturi [10–12].

Rezultati polarizacionih merenja su prikazani na slikama 4–6 i u tabeli 5.



Slika 3. Langmuirova adsorpciona izoterma želatina na bakru. Figure 3. Langmuir adsorption isotherm of gelatine on copper.

Table 4. Equilibrium parameters of gelatine adsorption of copper surface (c – concentration of gelatine, θ – relative degree of surface coverage, ΔG – Gibbs free energy of adsorption)

| С | | ρ | τ/v | a10 | θ | 4×10^{11} / c^{-1} | $\Delta C / k mol^{-1}$ |
|-------|---------------------|-------|-------|--------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|
| mas.% | mol/dm ³ | 0 | 7 / K | 270 | $m \overline{1 - \theta}$ | A×10 / S | ΔG / KJ MOI |
| 1 | 0,0625 | 1,000 | 293 | 0,0625 | | 3,27 | -52,0 |
| | | 0,926 | 313 | 0,0675 | 2,526 | | |
| | | 0,504 | 333 | 0,1240 | 0,016 | | |
| | | 0,409 | 353 | 0,1530 | -0,368 | | |
| 2 | 0,125 | 1,000 | 293 | 0,1250 | | 6,77 | -53,8 |
| | | 0,927 | 313 | 0,1350 | 2,540 | | |
| | | 0,470 | 333 | 0,2660 | -0,120 | | |
| | | 0,375 | 353 | 0,3300 | -0,511 | | |
| 4 | 0,250 | 1,000 | 293 | 0,2500 | | 5,10 | -47,4 |
| | | 0,954 | 313 | 0,2620 | 3,030 | | |
| | | 0,627 | 333 | 0,3990 | 0,519 | | |
| | | 0,533 | 353 | 0,4690 | 0,132 | | |
| 8 | 0,500 | 1,000 | 293 | 0,5000 | | 3,27 | -46,3 |
| | | 0,959 | 313 | 0,5610 | 3,152 | | |
| | | 0,648 | 333 | 0,7720 | 0,610 | | |
| | | 0,553 | 353 | 0,9040 | 0,213 | | |

Tabela 4. Ravnotežni podaci adsorpcije želatina na bakru (c – koncentracija želatina, θ – relativni stepen pokrivenosti površine, ΔG – slobodna Gibbsova energija adsorpcije)

Iz dobijenih dijagrama uočava se da kod inhibiranih uzoraka dolazi do pomeranja potencijala korozije u levo tj. ka negativnijim vrednostima. U isto vreme intenzitet struje u momentu otpočinjanja procesa korozije je povećan kod inhibiranih uzoraka. Zapaža se razlika u efikasnosti inhibicije korozije bakra u limunskoj kiselini između želatina i BTA ako se ona ocenjuje na osnovu eksperimentalnih podataka o gubitku mase bakra i po-



Slika 4. Dijagram napon–struja pri ispitivanju korozije bakra u 20% rastvoru limunske kiseline sa želatinom kao inhibitorom. Figure 4. Potential–current diagram of copper inhibited with gelatine in 20% solution of citric acid.



Slika 5. Dijagram napon–struja pri ispitivanju korozije bakra u 20% rastvoru limunske kiseline sa BTA kao inhibitorom. Figure 5. Potential–current diagram of copper inhibited with BTA in 20% solution of citric acid.



Slika 6. Dijagram napon–struja pri ispitivanju korozije bakra u 20% rastvoru limunske kiseline bez inhibitora. Figure 6. Potential–current diagram of copper without inhibitors in 20% solution of citric acid.

dataka pri polarizacionim merenjima tj. pomeranja struje pasivizacije. Efikasnost inhibitorskog delovanja želatina je veća od BTA na osnovu podataka o gubitku mase bakra u limunskoj kiselini. Istovremeno, na osnovu podataka o polarizacionim merenjima, veća je efikasnost inhibitorsakog delovanja korozije bakra u limunskoj kiselini kada se kao inhibitor primeni BTA. Razlog za ovo je najverovatnije manja stabilnost želatina u uslovima povećanog električnog potencijala pri ovim merenjima. Ovo upućuje na zaključak da u praksi, pri izboru jednog od ova dva inhibitora, treba voditi računa o uslovima u kojima će biti primenjeni.

Tabela 5. Rezultati polarizacionih merenja u rastvoru limunske kiseline, c = 20 mas.% (E_p – napon pasivizacije, E_c – napon korozije, I_c – struja korozije)

Table 5. Results of the polarization measurements in citric acid solution, c = 20 mass% (E_p – voltage of passivation, E_c – voltage of corrosion, I_c – strength of corrosion current)

| Inhibitor | E _p / mV | <i>E</i> _c / mV | I _c / mA |
|----------------|---------------------|----------------------------|---------------------|
| BTA | 92,5 | 137,5 | 4,3 |
| Želatin | 98 | 137,5 | 3,2 |
| Bez inhibitora | 105 | 137,5 | 3,0 |

ZAKLUČAK

Na osnovu dobijenih rezultata mogu se izvesti sledeći zaključci:

1. Želatin kao inhibitor korozije na bakru pokazuje veću efikasnost od BTA u svim koncentracijama limunske kiseline i pri svim vremenima tretiranja, mereno metodom gubitka mase.

 Efekat inhibicije korozije bakra izostaje kada se želatin primenjuje iz rastvora limunske kiseline što navodi na zaključak da je želatin adsorpcioni inhibitor i da je najefikasniji u 2% limunske kiseline

3. Polarizaciona merenja su pokazala efekat primene inhibitora tako što se korozioni potencijal pomera prema negativnijim vrednostima. Nešto izraženiji pozitivan efekat inhibicije korozije bakra pokazala su ispitivanja sa BTA što se može tumačiti razlikom u stabilnosti adsorpcionih slojeva ova dva inhibitora

4. Poređenje BTA i želatina sa stanovišta ekološke prihvatljivosti, posebno u pogledu toksičnosti, dostupnosti i cene koštanja, želatinu daju apsolutnu prednost. Iz tih razloga treba nastaviti ispitivanja sa želatonom kao inhibitorom kako bi se utvrdili njegovi krajnji dometi za ove namane.

Zahvalnost

Ovaj rad finansiski je pomoglo Ministarstvo prosvete i nauke Republike Srbije (Projekat broj 34008).

LITERATURA

- M.B. Šeban, M.T. Klašnja, The kinetics of chromium(VI) adsorption from water on some natural materials, Acta Periodic. Technol. **33** (2002) 101–108.
- [2] E.M. Sherif, S.-M. Park, Effects of 2-amino-5-ethylthio--1,3,4-thiadiazole on copper corrosion as a corrosion inhibitor in aerated acidic pickling solutions, Electrochim. Acta 51 (2006) 6556–6562.
- [3] E.M. Sherif, A.M. Shamy, M.M. Ramia, A.O.H. El Nazhawy, 5-(phenyl)4h-1,2,4-triazole-3-thiol as a corrosion inhibitor for copper in 3.5% NaCl solutions, Mater. Chem. Phys. **102** (2007) 231–239.
- [4] E.M. Sherif, Effects of 2-amino-5-(ethylthio)-1,2,4-thiadiazole on copper corrosion as a corrosion in 3% NaCl solutions, Appl. Surf. Sci. 252 (2006) 8615–8623.
- [5] E.M. Sherif, S.-M. Park, 2-amino-5-ethyl-1,3,4-thiadiazole as a corrosion inhibitor for copper in 3% NaCl solutions, Corros. Sci. 48 (2006) 4065–4079.
- [6] G. Vastag, E. Szocs, A. Shaban, E. Kalman, New inhibitors for copper corrosion, Pure Appl. Chem. **73** (2001)1861– -1869.
- [7] E.M. Sherif, Su-Moon Park, Effect of 2-Amino-5- Ethylthio-1,3,4-Thiadiazole on Copper Corrosion Aerated Acidic Pickling Solutions, Electrochem. Acta, **51** (2006) 6556–6572.
- [8] M.M. Antonijević, M. Radovanović, S.M. Šerbula, Elektrohemijsko ponašanje mesinga u prisustvu benzotriazola-uticaj pH i hlorida, Zaštita materijala 47(4) (2006) 14–15.
- [9] L. Valek., S. Martinez, Copper corrosion inhibition by Azadirachta indica leaves extract, in 0.5 M sulphuric acid, Mater. Lett. 61 (2007) 148–151.
- [10] D. Todorović, Z. Dražić, Lj.M. Ignjatović, D.A. Marković, The determination of the gelatin adsorption degree on the Copper and brass, Međunarodni kongres fiziko-hemičara, Beograd, 2004.
- [11] D. Todorović, Z. Dražić-Janković, D.A. Marković, Determination of the degree of adsorption on copper and brass tins by changing the temperature on the corrosion parameters, Metalurgija – J. Metall. 14 (2008) 285–293
- [12] M.M. Antonijević, M. Petrović, Inhibitori korozije bakra, Zaštita materijala 48(3) (2007) 3–20.

SUMMARY

INFLUENCE OF GELATINE ON CORROSION BEHAVIOR OF COPPER IN ACIDIC MEDIA

Dragiša A. Todorović¹, Dragan D. Milenković¹, Milutin M. Milosavljević², Dragan A. Marković³

¹High Chemical Technological School, Kruševac, Serbia

²University of Priština, Faculty of Technical Science, Kosovska Mitrovica, Serbia ³Faculty of Applied Ecology "Futura", Belgrade, Serbia

(Scientific paper)

This paper presents the results of gelatin and benzotriazole (BTA) inhibitory action on copper in the acid medium by the method of weight loss. The investigation was carried out in the citric acid solution (1, 5 and 20%) at the temperature of 293 K. Under such conditions, the gelatin showed higher efficiency of corrosion protection in comparison to BTA. The results, obtained through the Gibbs and Langmuir adsorption isotherm, show that gelatin adsorption on copper surface obey the Langmuir adsorption isotherm model, as well as that the adsorption in a spontaneous process. The polarization measurements show the potential of full passivation shift towards more negative values, and the increase of corrosion current in both cases but being more pronounced with the BTA. The results obtained in this paper indicate that the inhibition gelatin can be used as the BTA substitute for the copper corrosion protection.

Keywords: Gelatine • Benzotriazole • Copper • Inhibitor • Corrosion