

Ana Simonović*, Milan Radovanović,
Marija Petrović Mihajlović, Milan Antonijević

Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, Bor

Naučni rad

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC:620.197.3:669.5

doi:10.5937/ZasMat1701055S



Zastita Materijala 58 (1)
55 - 64 (2017)

Jedinjenja iz grupe imidazola kao inhibitori korozije bakra u kiselom rastvoru natrijum-sulfata

IZVOD

Da bi se utvrdio uticaj 2-merkpto-1-metilimidazola i 4(5)metil-imidazola na elektrohemijsko ponašanje bakarne elektrode u 0,5 moldm⁻³ rastvoru Na₂SO₄ pH vrednosti 3, korišćene su sledeće metode: merenje potencijala otvorenog kola, potenciodinamička polarizacija i hronoamperometrija. Potenciodinamička merenja su pokazala da se ispitivani inhibitori mogu koristiti kao inhibitori korozije bakra u kiselom 0,5 moldm⁻³ rastvoru Na₂SO₄. Porast koncentracije inhibitora vodi ka većoj efikasnosti inhibicije korozije. Ovi rezultati potvrđeni su hronoamperometrijskim merenjima. Adsorpcija 2-merkpto-1-metilimidazola i 4(5)metil-imidazola prati Lengmirovu adsorpcionu izotermu.

Ključne reči: bakar, 2-merkpto-1-metilimidazol i 4(5)metil-imidazol, inhibicija korozije, anodno rastvaranje, polarizacija

1. UVOD

Zbog svojih fizičkih i hemijskih osobina bakar je našao široku primenu u mnogim oblastima industrije i građevinarstva. Otporan je na uticaj atmosfere, kao i mnogih hemikalija. Pored toga u određenim agresivnim sredinama dolazi do korozije bakra. Da bi se sprečilo njegovo rastvaranje koriste se inhibitori iz različitih grupa jedinjenja. Kao najbolji inhibitori pokazali su se molekuli iz organskih grupa jedinjenja. Posebno su se istakli, kao inhibitori korozije bakra i legura bakra pri različitim pH vrednostima sredine, jedinjenja iz grupe azola [1-9]. Ali se isto tako pokazalo da su ova jedinjenja toksična. Zato se pokušava sa iznalaženjem inhibitora korozije bakra i njegovih legura koji su netoksični, biorazgradivi tj. "zeleni inhibitori" [10-13]. Najbolje zaštitne osobine pokazala su jedinjenja koja u svojoj strukturi sadrže heteroatome kao što su azot i sumpor. Ova jedinjenja su se pokazala kao dobri inhibitori u sredinama koje sadrže i hloridne i sulfatne jone.

Jedan od bitnih faktora koji značajno utiču na koroziju metala je pH vrednost medija. Dobra inhibitorska svojstva u kiseloj sredini pokazala su mnoga jedinjenja od amino kiselina do azola [14-19].

Takođe i sulfatna kiselina spada u veoma agresivne medije te je veoma zanimljiva za proučavanje [20, 21].

U grupu organskih jedinjenja koja su pokazala dobre inhibitorske sposobnosti u kiselim sredinama spadaju i jedinjenja iz grupe imidazola. Imidazoli su netoksična organska jedinjenja. Molekuli imidazola su se pokazali kao dobri inhibitori korozije zbog toga što poseduju dve pozicije pogodne za vezivanje sa površinom metala: azotov atom sa usamljenim sp² elektronskim parom i aromatični prsten [22]. Imidazol je poznat po jakoj adsorpciji na zlatu, srebru i bakru [17]. Derivati imidazola su pokazali bolja inhibitorska svojstva prema metalima i legurama u odnosu na sam imidazol [23-29]. Jedan od derivata imidazola koji je pokazao dobra inhibirajuća svojstva prema metalima i legurama metala je 2-merkpto-1-metilimidazol [30-33, 25]. Nađeno je u literaturi [31] da je prisustvo atoma sumpora odogovorno za hemisorpciju 2-merkpto-1-metilimidazola MMI na površinu bakra. Atom sumpora iz molekula MMI se jako adsorbuje na površini bakra. Utvrđeno je i da uvođenje merkpto grupe u heterociklično jedinjenje može da poboljša inhibitorski efekat na koroziju bakra u rastvoru HCl [34]. Takođe, prisustvo metil grupe može da unapredi inhibitorske osobine organskih jedinjenja.

U ovom radu vršena su ispitivanja u kiselom prirodno aerisanom rastvoru (pH 3) 0,5 moldm⁻³ natrijum-sulfata u prisustvu različite koncentracije 2-merkpto-1-metilimidazola i 4(5)-metilimidazola

*Autor za korespondenciju: Ana Simonović

E-mail: asimonovic@tf.bor.ac.rs

Rad primljen: 27. 06. 2016.

Rad prihvaćen: 22. 08. 2016.

Rad je dostupan na sajtu: www.idk.org.rs/casopis

kao inhibitora korozije bakra. 2-merkaptio-1-metilimidazol sadrži i merkaptio i amino grupu. Kako je već poznato, atom sumpora i atom azota mogu biti mesta vezivanja površine bakra i molekula 2-merkaptio-1-metilimidazola. 4(5)-metilimidazol (4MI), takođe, predstavlja derivat imidazola i može se očekivati da i ovo jedinjenje pokaže dobre rezultate u datoj sredini.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

2.1. Priprema elektrode

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

2.2. Reagensi

Rastvori su pravljani od 2-merkaptio-1-metilimidazola p.a. čistoće (Sigma-Aldrich) i natrijum-sulfata (Zorka Farmacy, Šabac). Osnovni rastvor je bio $0,5 \text{ moldm}^{-3}$ vodeni rastvor Na_2SO_4 . MMI je rastvoren u rastvoru natrijum-sulfata i dobijena je koncentracija od $1 \cdot 10^{-2} \text{ moldm}^{-3}$. Ovaj rastvor je razblažen i dobijena je serija rastvora u koncentracijskom opsegu od $1 \cdot 10^{-3}$ do $1 \cdot 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$. 4(5)-metilimidazol (Sigma Aldrich) je dodat u osnovni rastvor natrijum-sulfata (Zorka Farmacy, Šabac) čija je koncentracija $0,5 \text{ moldm}^{-3}$, pa je dobijena serija rastvora čija je koncentracija od $1 \cdot 10^{-2}$ do $5 \cdot 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$. pH vrednost rastvora (pH 3) podešena je dodatkom H_2SO_4 .

2.3. Metode

Za ispitivanje elektrohemijškog ponašanja bakarne elektrode korišćen je potencioostat koji je

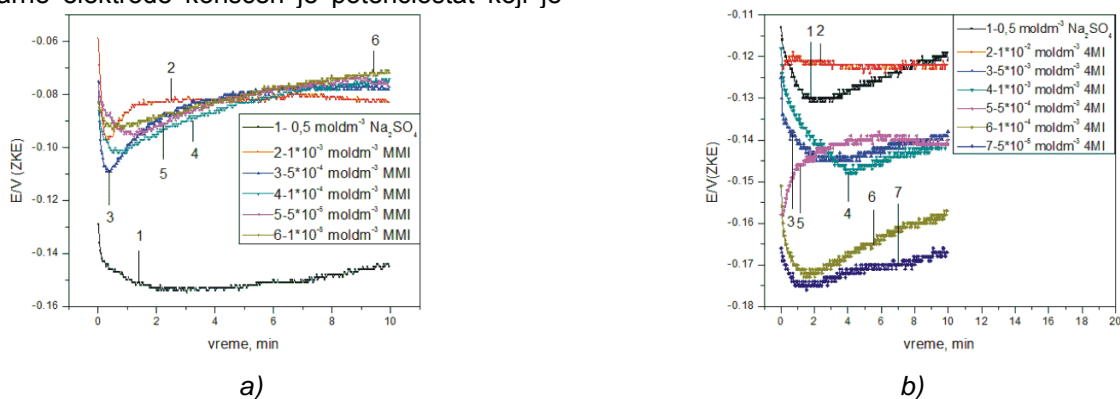
direktno povezan sa kompjuterom preko AD kartice (Polarographic Analyzer PA2, Laboratorni Pribroje Prague, Čehoslovačka). Korišćene su sledeće elektrohemijske metode: merenje potencijala otvorenog kola (POK), ciklična voltametrija, potenciodinamička polarizacija, hronoamperometrija. Vrednosti potencijala otvorenog kola zabeležene su tokom 10 minuta. Ciklična voltametrija je sprovedena u osnovnom $0,5 \text{ moldm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ rastvoru u opsegu potencijala $-1,000 \text{ V}$ do $1,000 \text{ V}$ (ZKE) pri brzini promene potencijala od 10 mVs^{-1} . Potenciodinamička polarizacija vršena je od potencijala otvorenog kola do $\pm 0,500 \text{ V}$ (ZKE) u katodnom i anodnom smeru u kiselom sulfatnom rastvoru. Hronoamperometrijska merenja zabeležena su tokom 5 minuta na vrednostima potencijala $0,000$; $0,050$; $0,100$ i $0,200 \text{ V}$ (ZKE). Potenciodinamička merenja izvođena su pri brzini promene potencijala od 1 mVs^{-1} . Sva merenja vršena su na sobnoj temperaturi. Vrednosti potencijala prikazane su u odnosu na zasićenu kalomelovu elektrodu (ZKE). Sve vrednosti pH merene su korišćenjem pH-metra CyberScan pH 510 Eutech.

3. REZULTATI

3.1. Potencijal otvorenog kola

Potencijal otvorenog kola, bakarne elektrode, koji je snimljen tokom 10 minuta u $0,5 \text{ moldm}^{-3}$ rastvoru natrijum sulfata u prisustvu različitih vrednosti koncentracija potencijalnih inhibitora MMI i 4MI prikazan je na slici 1. S obzirom da izmerene vrednosti potencijala otvorenog kola mogu da variraju prikazani rezultati predstavljaju srednju vrednost tri merenja.

Dobijene vrednosti potencijala otvorenog kola u sulfatnom rastvoru sa i bez prisustva pomenutih inhibitora daju nam uvid u ponašanje bakarne elektrode i uticaju inhibitora.



Slika 1. Vrednosti potencijala otvorenog kola u rastvoru $0,5 \text{ moldm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ u prisustvu određene koncentracije inhibitora a) MMI i b) 4MI

Figure 1. Open circuit potential values in $0,5 \text{ moldm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ solution with addition of certain inhibitor concentration a) MMI and b) 4MI

Vrednosti potencijala otvorenog kola bakarne elektrode u kiselom rastvoru Na_2SO_4 , koje su prikazane na slici 1 pokazuju da su promene neznatne sa dodatkom različitih koncentracija 2-merkpto-1-metilimidazola. Pokazalo se da sa dodatkom inhibitora potencijal postaje pozitivniji. Dok sa vremenom vrednost potencijala prvo postaje negativnija, a onda se nakon određenog vremena vrednost potencijala ustali, što je posledica formiranja adsorbovanog sloja na površini elektrode i ukazuje na usporavanje anodnog procesa [35]. S obzirom na neznatno pomeranje vrednosti potencijala otvorenog kola ispitivani inhibitor u kiselom sulfatnom rastvoru se može okarakterisati i kao anodni i kao katodni inhibitor korozije bakra jer je za preciznu kategorizaciju inhibitora kao anodni ili katodni inhibitor potrebna promena vrednosti potencijala od 85 mV, u odnosu na osnovni rastvor [36].

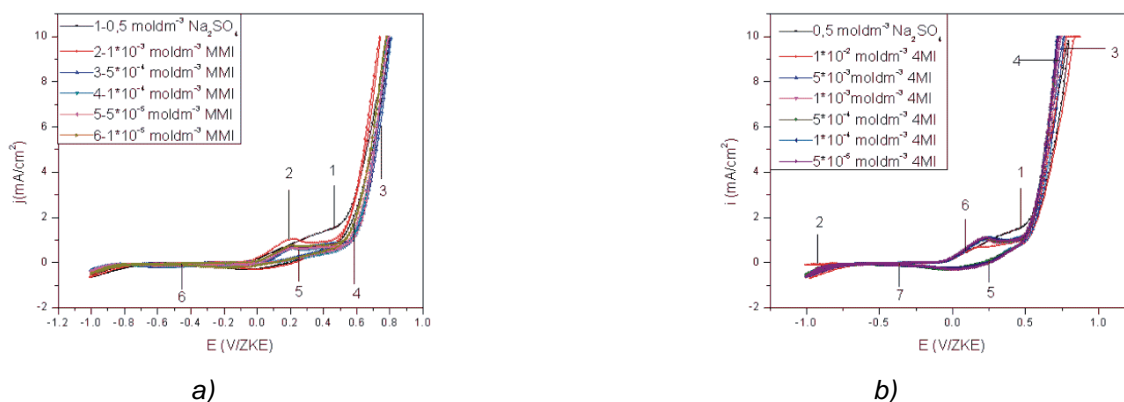
Dobijene vrednosti potencijala otvorenog kola u sulfatnom rastvoru sa i bez prisustva 4(5)-metilimidazola daju podatke o ponašanju bakarne elektrode u osnovnom rastvoru i u prisustvu ovog inhibitora. Prisustvo 4(5)-metilimidazola pomera potencijal otvorenog kola ka negativnijim vrednostima u odnosu na vrednost potencijala u osnovnom rastvoru. Mada, ovo pomeranje vrednosti potencijala nije značajno izraženo. Tokom desetominutnog merenja potencijala otvorenog kola pokazalo se da se vrednost potencijala prvo pomera ka negativnijim vrednostima, a zatim ustali. Ovakvo ponašanje pripisuje se formiranju adsorbovanog sloja na površini bakarne elektrode [36] jer nema zaštitnog filma da spreči rastvaranje metala u trenutku uranjanja elektrode u ispitivani rastvor, dok se nakon

uranjanja elektrode u rastvor formira film na površini elektrode što vodi ka zaštiti površine. U ovakvim slučajevima smatra se i da katodni procesi dominiraju nad anodnim [37].

Na osnovu podataka dobijenih merenjem potencijala otvorenog kola u rastvoru Na_2SO_4 u prisustvu odabranih inhibitora MMI i 4MI može se zaključiti da u oba slučaja, s obzirom da se sa vremenom potencijal najpre pomera ka negativnijim vrednostima, a zatim dostigne određenu ustaljenu vrednost, dolazi do formiranja adsorbovanog sloja na površini elektrode što obezbeđuje zaštitu površine elektrode.

3.2. Ciklična voltametrija

Ciklična voltametrija bakra u kiselom prirodno aerisanom $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvoru Na_2SO_4 vršena je sa i bez prisustva 2-merkpto-metilimidazola i 4(5)-metilimidazola i dijagram je prikazan na slici 2. Merenje je započeto pri vrednosti potencijala od $-1,000 \text{ V}$ (ZKE) i zabeležen je deo gde se na površini bakarne elektrode adsorbuju molekuli inhibitora što doprinosi inhibiciji korozije [38]. Nekoliko studija je zabeležilo adsorbovanje SO_4^{2-} jona na glatkoj površini bakra u kiseloj sredini [39, 40]. U anodnom delu bakar se rastvara i dospeva u rastvor u obliku Cu^+ jona, gde se vrednost gustine struje povećava sa povećanjem vrednosti potencijala [41]. Tokom katodnog procesa uočavaju se dva pika, prvi kao "rame", dok se drugi nastavlja kao jasan pik, što ukazuje na redukciju rastvorenih vrsta koja se odvija u dva koraka i odgovara redukciji Cu(II) do Cu(I) , a onda Cu(I) do Cu .



Slika 2. Ciklična voltametrija u kiselom rastvoru Na_2SO_4 uz dodatak inhibitora a) MMI u različitim koncentracijama i b) 4MI u različitim koncentracijama

Figure 2. Cyclic voltammetric curves in acidic solution of Na_2SO_4 with addition of inhibitor a) MMI different concentration and b) 4MI different concentration

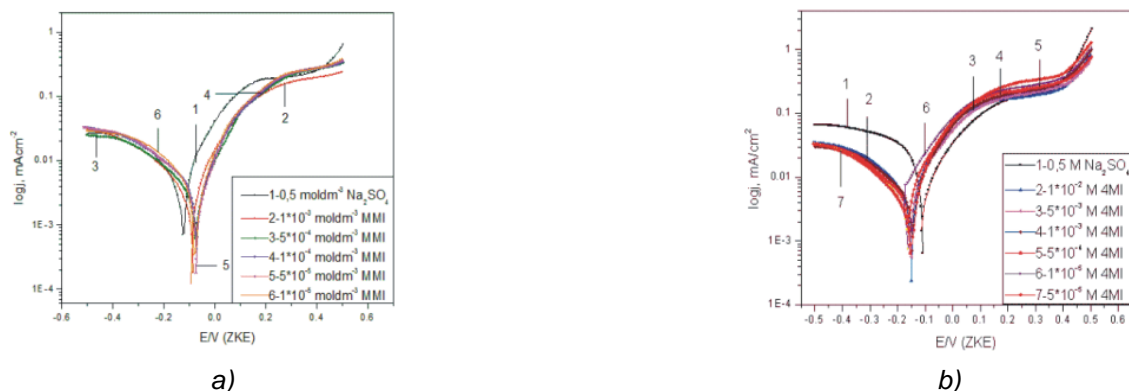
3.3. Potenciodinamička polarizacija

Katodna i anodna polarizacija bakarne elektrode rađena je u kiselom rastvoru $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ natrijum-sulfata i u prisustvu različitih koncentracija MMI kao i u prisustvu 4MI. Ponašanje bakarne elektrode

može se razmatrati na osnovu potenciodinamičkih krivih koje su prikazane na slici 3. Sa polarizacionih krivih mogu se očitati sledeći elektrohemijski parametri koji su određeni i predstavljeni u tabeli 1: korozioni potencijal (E_{kor}), gustina struje korozije

(j_{kor}) koja je određena ekstrapolacijom anodnog i katodnog Tafelovog nagiba do korozionog potencijala, anodni Tafelov nagib (b_a), katodni Tafelov nagib (b_c), stepen pokrivenosti površine elektrode i

efikasnost inhibicije (EI) koja se računa kao procentualno smanjenje vrednosti korozivne gustine struje.



Slika 3. Polarizacione krive bakra u kiselom $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvoru Na_2SO_4 u prisustvu različitih koncentracija a) 2-merkpto-1-metilimidazola; b) 4(5)-metilimidazola

Figure 3. Potentiodynamic polarization curves of copper in acidic $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ Na_2SO_4 solution in presence of different concentration of a) 2-mercapto-1-methylimidazole; b) 4(5)-methylimidazole

Mnogo je studija koje se bave proučavanjem bakra u različitim rastvorima i rastvorima različite pH vrednosti, na osnovu kojih se može reći da se katodna reakcija, na ispitivanim vrednostima potencijala, odvija na sledeći način [42]:



Uobičajena reakcija tokom anodne polarizacije bakarne elektrode u kiselim sulfatnim rastvorima je oksidacija bakra koja se može predstaviti sledećim reakcijama [43]:



Pri čemu reakcija (3) određuje brzinu procesa. Bakarni joni su u ravnoteži preko prve reakcije, ali očigledno oni ostaju na površini bakra i ne difunduju u rastvor. Ipak, mala koncentracija bakarnih jona može biti nađena u rastvoru prema jednačini:



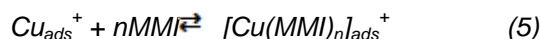
Sa slike 3 se najpre može videti da povećanje koncentracije inhibitora vodi ka smanjenju i katodne i anodne gustine struje u opsegu potencijala koji je ispitivan $\pm 500 \text{ mV}$ (ZKE). Što ukazuje da prisustvo inhibitora u osnovnom rastvoru natrijum-sulfata utiče na smanjenje vrednosti gustine struje.

Prisustvo inhibitora MMI u osnovnom rastvoru utiče na smanjenje vrednosti gustine struje i anodno rastvaranje metala, a takođe MMI ima izražen uticaj i na redukciju kiseonika. Sa slike 3a se može zapaziti da dodatak 2-merkpto-1-metilimidazola ne menja oblik polarizacionih krivih, tj. ne menja se mehanizam rastvaranja bakra, već dolazi do formiranja zaštitnog sloja na površini bakarne elektrode.

Ukoliko se posmatraju krive dobijene katodnom polarizacijom bakarne elektrode u kiselom rastvoru

natrijum-sulfata vidi se da postoji razlika u vrednosti gustine struje kada je u rastvoru prisutan i inhibitor tj. 2-merkpto-1-metilimidazol. Naime, u prisustvu inhibitora vidi se da je gustina struje znatno smanjena u odnosu na vrednost gustine struje u rastvoru natrijum-sulfata. Ovakav trend krivih naročito je izražen u blizini korozionog potencijala. Međutim, na višim vrednostima potencijala krive se približavaju krivoj koja opisuje ponašanje bakara bez prisustva inhibitora, što pokazuje da je došlo do razaranja zaštitnog filma na površini bakra i da vrednosti gustine struje rastu.

U prisustvu MMI bakar se oksiduje do Cu^+ pa je moguće da gradi slabo rastvorni kompleks $[\text{Cu}(\text{MMI})_n]_{\text{ads}}^+$ kao glavni elektrooksidacioni produkt na površini [32, 44]. Kinetika rastvaranja bakra u kiselim sulfatnim rastvorima odvija se kroz reakcije (2) i (3), a 2-merkpto-1-metilimidazol učestvuje u formiranju intermedijera $[\text{Cu}(\text{MMI})_n]_{\text{ads}}^+$, u zavisnosti od hemijske stabilnosti i oksidacione osobine adsorbovanog kompleksa.



Na osnovu krivih na slici 3a vidi se da prisustvo inhibitora pomera korozioni potencijal prema pozitivnijim vrednostima, što može biti objašnjeno manjom dominacijom anodne reakcije.

Ukoliko se posmatraju katodne krive na slici 3b, koje su dobijene potenciodinamičkom polarizacijom može se uočiti da su vrednosti gustine struje značajno manje kada je u osnovnom rastvoru prisutan inhibitor. Veće količine 4(5)-metilimidazola u kiselom rastvoru $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ Na_2SO_4 obezbeđuju bolju zaštitu bakarne elektrode. Oblik krivih se ne

menja sa dodatkom veće količine inhibitora što vodi do zaključka da 4MI ne utiče na mehanizam rastvaranja bakra, kao i u slučaju kada je u rastvoru prisutan inhibitor MMI. Odnosno može se zaključiti da se formira zaštitni film na površini elektrode.

Na osnovu podataka dostupnih sa E-pH dijagrama [45] može se reći da su u ispitivanoj sredini stabilni joni bakra i $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Naime, na vrednostima potencijala koje su približne vrednostima korozionog potencijala stabilne su vrste Cu^+ i Cu^{2+} . Cu^{2+} je stabilniji na pozitivnijim vrednostima potencijala. Dalje, tokom anodne polarizacije formira se $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Ovi rezultati su u saglasnosti sa rezultatima drugih autora koji takođe potvrđuju da se zaštita bakarne elektrode u kiselom sulfatnom rastvoru pH (3) zasniva na reakciji, tj. formiranju kompleksa između Cu^+ jona i inhibitora.

Sa slike 3b se može uočiti da 4MI pomera vrednost korozionog potencijala ka negativnijim vrednostima, što vodi do zaključka da se pomenuti inhibitor ponaša kao katodni inhibitor.

Efikasnost organskog inhibitora zavisi od stepena pokrivenosti površine metala. Adsorpcija zavisi od strukture inhibitora i naelektrisanja površine metala, kao i od vrste inhibitora. Vrednosti elektrohemijjskih parametara i efikasnosti inhibicije date su u tabeli 1. Gde se efikasnost inhibicije računa na sledeći način:

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

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

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

Table 1. Values of corrosion parameters: corrosion potential (E_{corr}), current density (j_{corr}), cathodic and anodic Tafel slope and inhibition efficiency in presence of certain concentration of 4MI and MMI in sodium sulphate solution pH 3

C_{MMI} (mol dm^{-3})	E_{kor} (V/ZKE)	$-b_c/V$	b_a/V	j_{kor} (mAcm^{-2})	EI (%)
/	-0,111	0,147	0,209	0,0167	/
$1 \cdot 10^{-5}$	-0,077	0,153	0,087	0,0035	79,04
$5 \cdot 10^{-4}$	-0,076	0,199	0,123	0,0032	80,84
$1 \cdot 10^{-4}$	-0,074	0,134	0,085	0,0031	81,44
$5 \cdot 10^{-4}$	-0,078	0,271	0,139	0,0023	86,22
$1 \cdot 10^{-3}$	-0,089	0,253	0,124	0,0018	89,22
C_{4MI} (mol dm^{-3})	E_{kor}/V (ZKE)	$-b_c/V$	b_a/V	j_{kor} (mAcm^{-2})	EI (%)
/	-0,111	0,147	0,209	0,014	/
$5 \cdot 10^{-5}$	-0,163	0,193	0,100	0,0094	32,86
$1 \cdot 10^{-4}$	-0,174	0,312	0,110	0,0085	39,29
$5 \cdot 10^{-4}$	-0,149	0,363	0,124	0,0077	45,00
$1 \cdot 10^{-3}$	-0,144	0,437	0,148	0,0064	54,29
$5 \cdot 10^{-3}$	-0,154	0,519	0,212	0,0044	68,57
$1 \cdot 10^{-2}$	0,149	0,609	0,209	0,0039	72,14

Prikazane vrednosti efikasnosti inhibicije pokazuju da porast koncentracije 4MI i MMI dovodi do povećanja efikasnosti inhibicije.

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

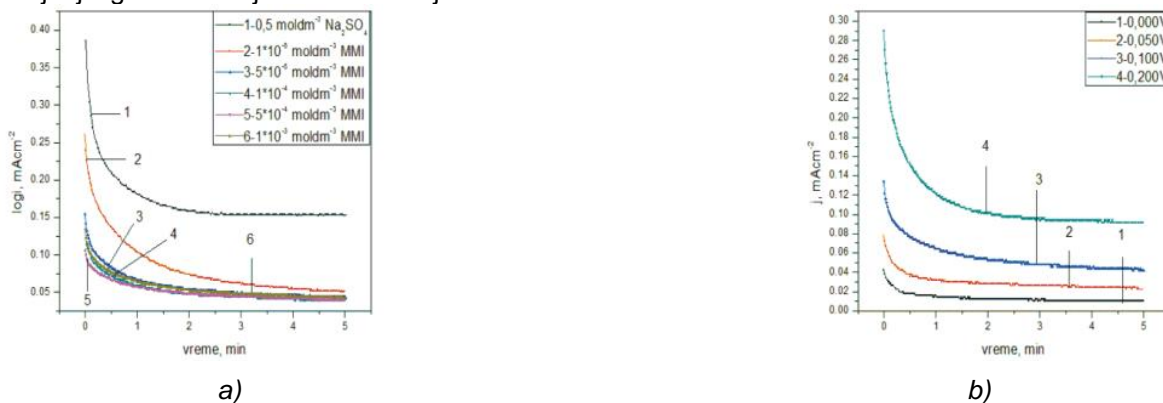
3.4. Hronoamperometrija

U cilju istraživanja ponašanja bakarne elektrode u kiselom $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvoru natrijum-sulfata bez i u prisustvu 2-merkpto-1-metilimidazola i 4(5)-metilimidazola rađena su i hronoamperometrijska merenja. Merenja su vršena tokom 5 minuta, tokom kojih je elektroda bila izložena, u kiselom rastvoru Na_2SO_4 , konstantnoj vrednosti potencijala. Krive su snimane u rastvorima sa

različitim vrednostim koncentracije organskih inhibitora. Primenjene vrednosti potencijala na kojima su vršena merenja su: 0,000; 0,050; 0,100; 0,200 V (ZKE).

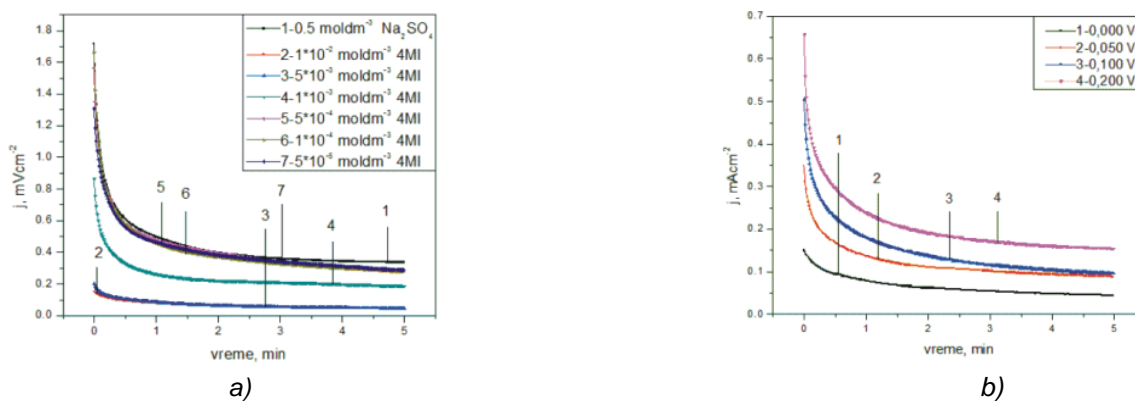
Sa primenom MMI kao inhibitora u kiselom rastvoru natrijum-sulfata smanjuju se vrednosti gustine struje i to tako što se sa povećanjem koncentracije smanjuje vrednost gustine struje. Takođe se sa slike 4a može videti da i na pozitivnijim vrednostima potencijala primena inhibitora uslovljava smanjenje gustine struje. Primećeno je i da krive

imaju isti oblik bez obzira da li je u pitanju osnovni rastvor ili rastvor sa određenom koncentracijom inhibitora. Rezultati koji su prikazni pokazuju da je na početku eksperimenta vrednost gustine struje veća, mada jako brzo opada, a onda nakon nekog vremena dostiže konstantnu vrednost što može biti potvrda formiranja zaštitnog filma na površini bakarne elektrode u prisustvu 2-merkpto-1-metilimidazola, koji sprečava dalje rastvaranje bakarne elektrode [46].



Slika 4. a) Hronoamperometrijske krive zabeležene u kiselom 0,5 mol dm^{-3} rastvoru Na_2SO_4 i sa različitim sadržajem 2-merkpto-1-metilimidazola na potencijalu 0,100 V (ZKE); b) Hronoamperometrijska merenja sprovedena u kiselom 1·10⁻³ mol dm^{-3} rastvoru 2-merkpto-1-metilimidazola na različitim vrednostima potencijala

Figure 4. a) Chronoamperometric curves recorded in acidic 0.5 mol dm^{-3} Na_2SO_4 solution with different concentration of 2-mercapto-1-methylimidazole on potential value of 0.100 V (SCE); b) Chronoamperometric measurements conducted in acidic 1·10⁻³ mol dm^{-3} solution of 2-mercapto-1-methylimidazole on different potential values



Slika 5. a) Hronoamperometrijske krive zabeležene u kiselim sulfatnim rastvorima koji sadrže različite koncentracije 4(5)-metilimidazola na potencijalu 0,100 V (ZKE), tokom 5 min; b) hronoamperometrijske krive zabeležene u kiselom sulfatnom rastvoru koji sadrži 1·10⁻² mol dm^{-3} 4(5)-metilimidazol na potencijalima 0,000; 0,050; 0,100 i 0,200 V (ZKE)

Figure 5. a) Chronoamperometric curves recorded in acidic sulphate solutions with different concentration of 4(5)-methylimidazole on potential value of 0.100 V (SCE), for 5 minutes b) chronoamperometric curves recorded in acidic sulphate solution in presence of 1·10⁻² mol dm^{-3} 4(5)-methylimidazole on potential values of 0.000; 0.050; 0.100 and 0.200 V (SCE)

Snimljene hronoamperometrijske krive u kiselom rastvoru Na_2SO_4 sa dodatkom različitih koncentracija MMI, koje su prikazane na slici 4a, ukazuju

na adsorpciju molekula inhibitora na površini elektrode [16] i formiranje zaštitnog sloja [47]. Može se

reći da su rezultati dobijeni potenciodinamičkim merenjima potvrđeni.

Rezultati koji su dobijeni hronoamperometrijskim merenjima u kiselom rastvoru natrijum-sulfata u prisustvu 4(5)-metilimidazola prikazani su na slikama 5a) i 5b), odakle se može zaključiti da sa porastom vrednosti potencijala dolazi i do porasta vrednosti gustine struje. Može se uočiti, da manje koncentracije 4(5)-metilimidazola tj. $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ i $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ nisu dovoljne da spreče rastvaranje bakra, a samim tim ne utiču ni na smanjenje vrednosti gustine struje. U prisustvu većih koncentracija 4(5)-metilimidazola primećeno je znatno smanjenje gustine struje, što je u skladu sa rezultatima koji su dobijeni potenciodinamičkom polarizacijom. Takođe, predstavlja potvrdu da se primenjeni inhibitor adsorbuje na površini bakarne elektrode formirajući zaštitni film. Do sličnih rezultata došli su i drugi autori [48, 49].

3.5. Mehanizam adsorpcije

Inhibitorski efekat može biti dodveden u vezu sa fizičkom i hemijskom adsorpcijom inhibitora na površini elektrode. Da bi došlo do fizičke adsorpcije površina elektrode mora biti naelektrisana i naelektrisane čestice moraju biti prisutne u masi rastvora [50]. Da bi došlo do hemijske adsorpcije potrebno je da postoji prazna elektronska orbitala sa niskom energijom u strukturi metala i inhibitora sa relativno slabo vezanim elektronima u molekulu ili heteroatom sa slobodnim elektronskim parom [50].

Interakciju između inhibitora i površine metala može da objasni i adsorpciona izoterma koja je direktno vezana za stepen pokrivenosti elektrode θ . Ispitivana je Lengmirova adsorpciona izoterma za procenu mehanizma adsorpcije. Lengmirova adsorpciona izoterma je dobijena na bazi sledeće relacije:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = AC \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = KC \quad (7)$$

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

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

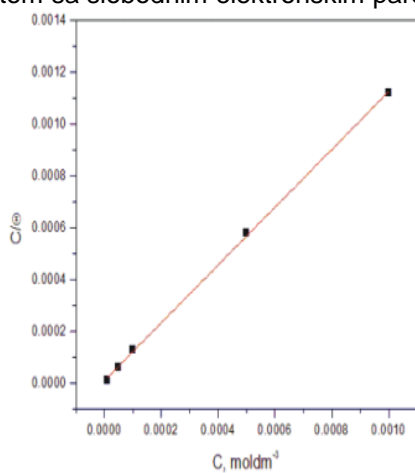
Konstanta adsorpcije ovog procesa - K može se izraziti prema sledećoj jednačini:

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

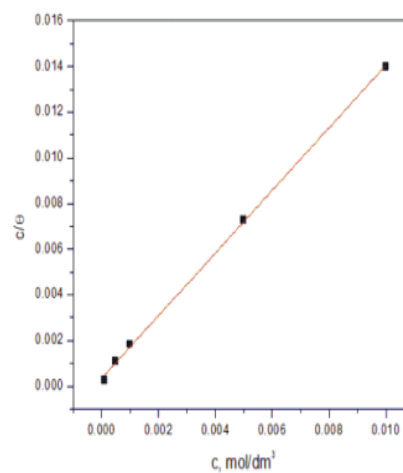
$$\ln K - \frac{\ln 1}{55,55} = -\frac{\Delta G}{RT} \quad (10)$$

$$\Delta G = \left(\ln K - \frac{\ln 1}{55,55}\right) \quad (11)$$

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



a)



b)

Slika 6. a) Lengmirova adsorpciona izoterma za bakar u kiselom $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvoru Na_2SO_4 koji sadrži određene koncentracije 2-merkpto-1-metilimidazola; b) Lengmirova adsorpciona izoterma dobijena na osnovu podataka o ponašanju bakra u kiselom $0,5 \text{ M}$ sulfatnom rastvoru u prisustvu različitih koncentracija 4(5)-metilimidazola

Figure 6. a) Langmuir adsorption isotherm for copper in acidic 0.5 mol dm^{-3} Na_2SO_4 solution with certain concentration of 2-mercapto-1-methylimidazole; b) Langmuir adsorption isotherm obtained from data of copper behavior in acidic 0.5 mol dm^{-3} sulphate solution in presence of different concentration of 4(5)-methylimidazole

Postoje dva osnovna tipa interakcije između inhibitora i površine metala i to fizička i hemijska adsorpcija. Vrsta adsorpcije uslovljena je hemijskom strukturom inhibitora, vrstom elektrolita, naelektrisanjem i prirodom metala. Zavisnost C/θ koncentracije MMI i 4MMI prikazana je na slici 6a) i 6b). Odakle se može videti da je odnos ovih veličina linearan što potvrđuju i korelacioni koeficijenti $R_{MMI}^2=0,9995$ i $R_{4MI}^2=0,9991$.

Nagib prave je u prisustvu inhibitora MMI u osnovnom rastvoru 0,9995 što ukazuje da adsorpcija 2-merkaptio-1-metilimidazola na površini bakra prati Lengmirovu adsorpcionu izotermu. Pa se na osnovu ovih rezultata može zaključiti da svaki molekul MMI zamenjuje jedan molekul vode na površini elektrode. Dobijeni podaci omogućili su da se izračuna vrednost Gibsove slobodne energije čija je vrednost $-37,87 \text{ kJmol}^{-1}$. Kada je u osnovnom rastvoru prisutan inhibitor 4(5)-metilimidazol na osnovu podataka koji su dobijeni sa grafika na slici 6b) izračunata vrednost Gibsove slobodne energije je $-29,22 \text{ kJmol}^{-1}$. Vrednost Gibsove slobodne energije koja je manja od -40 kJmol^{-1} ukazuje na fizičku adsorpciju molekula 4MI, a može se reći i da se MMI jako adsorbuje na površini bakarne elektrode. Slične rezultate u rastvoru sumporne kiseline predstavili su i Stupnišek-Lisac i saradnici [17]. Naime veći molekuli derivata imidazola pokazuju i bolju efikasnost u inhibiciji korozije, a i vrednost slobodne Gibsove energije ukazuje na hemisorpciju. Ova grupa autora potvrdila je i da supstitucija vodonikovog atoma u molekulu imidazola metil grupom na poziciji 4 povećava efikasnost inhibicije imidazola do 65 %. Takođe, Benali i saradnici [30] su ispitivanjem MMI u rastvoru HClO_4 na čeliku, našli da se ovaj inhibitor adsorbuje na površinu metala u vidu neutralnog molekula putem hemisorpcije, uključujući deljenje elektrona između atoma azota, sumpora i metala. Kovalentna veza sa metalom je najverovatnije formirana između nesparenih elektrona atoma sumpora koji je bolji donator elektrona od atoma azota. Adsorpcija MMI može da se ostvari i preko interakcije π elektrona imidazolnog prstena i praznih d-orbitala površine metala.

4. ZAKLJUČAK

2-merkaptio-1-metilimidazol i 4(5)-metilimidazol imaju inhibirajući efekat na koroziju bakra u kiselom rastvoru natrijum-sulfata. Pri čemu je MMI tokom potenciodinamičkih ispitivanja pokazao da je inhibitor mešovitog tipa, dok je 4MI izraženiji uticaj imao na katodnu reakciju. Pokazalo se i da je vrednost gustine struje u prisustvu MMI manja u odnosu na vrednost gustine struje kada je u osnovnom rastvoru prisutan 4MI. Isto je pokazala i izračunata efikasnost inhibicije. Smanjenje vred-

nosti gustine struje u prisustvu inhibitora u osnovnom rastvoru pokazala su i hronoamperometrijska merenja.

Inhibitorska svojstva ispitivanih inhibitora potiču od adsorpcije na površini ispitivane bakarne elektrode, koja prati Lengmirovu adsorpcionu izotermu, ali gde je MMI pokazao jaču adsorpciju na površini metala.

Zahvalnica

Rad je deo projekta 172031, koji finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

5. LITERATURA

- [1] M. Finšgar, I. Milošev (2010) Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review, *Corrosion Science* 52, 2737–2749.
- [2] L. Tommesani, G. Brunoro, A. Frignani, C. Monticelli, M. Dal Colle (1997) On the protective action of 1, 2,3-benzotriazole derivative films against copper corrosion, *Corrosion Science*, 39, 1221–1237.
- [3] W. Yan, H.C. Lin, C.N. Cao (2000) Investigation of inhibition of 2- mercaptobenzoxazole for copper corrosion, *Electrochimica Acta*, 45, 2815–2821.
- [4] M. M. Antonijević, S. M. Milić, M. B. Radovanović, M. B. Petrović, A. T. Stamenković (2009) *International Journal of Electrochemical Science*, 4 (12), 1719-1734.
- [5] D. Gopi, K.M. Govindaraju, V. Collins Arun Prakash, D.M. Angeline Sakila, L. Kavitha (2009) A study on new benzotriazole derivatives as inhibitors on copper corrosion in ground water, *Corrosion Science*, 51, 2259–2265.
- [6] M. Finšgar (2013a) 2-Mercaptobenzimidazole as a copper corrosion inhibitor: Part I. Long-term immersion, 3D-profilometry, and electrochemistry, *Corrosion Science*, 72, 82–89.
- [7] M. Finšgar (2013b) 2-Mercaptobenzimidazole as a copper corrosion inhibitor: Part II. Surface analysis using X-ray photoelectron spectroscopy, *Corrosion Science*, 72, 90–98.
- [8] M. M. Antojinević, S. M. Milić (2009) Electrochemical behavior of $\text{Cu}_{24}\text{Zn}_5$ Al alloy in alkaline medium in the presence of chloride ions and benzotriazole, *Materials Chemistry and Physics*, 118 (2-3), 385-391.
- [9] M.M. Antonijević, S.M. Milić, M.B. Petrović (2009) Films formed on copper surface in chloride media in the presence of azoles, *Corrosion Science* 51, 1228– 1237.
- [10] M. B. Petrović, M. B. Radovanović, A. T. Simonović, S. M. Milić, M. M. Antonijević (2012) The effect of cysteine on the behavior of copper in neutral and alkaline sulphate solutions, *International Journal of Electrochemical Science*, 7 (10), 9043-9057.

- [11] M. B. Radovanović, A. T. Simonović, M. B. Radovanović, S. M. Milić, M. M. Antonijević (2012) Influence of purine on copper behavior in neutral and alkaline sulfate solutions, *Chemical Papers*, 66 (7), 664-676.
- [12] M. B. Radovanovic, M. B. Petrovic, A. T. Simonovic, S.M. Milic, M. M. Antonijevic (2013) Cysteine as a green corrosion inhibitor for Cu37Zn brass in neutral and weakly alkaline sulphate solutions, *Environmental Science and Pollution research*, 20(7), 4370-4381.
- [13] M. B. Petrović, A.T. Simonović, M. B. Radovanović, S. M. Milić, M. M. Antonijević (2012) Influence of purine on copper behavior in neutral and alkaline sulfate solutions, *Chemical Papers*, 66 (7), 664-676.
- [14] A. T. Simonović, M. B. Petrović, M. B. Radovanović, S. M. Milić, M. M. Antonijević (2014) Inhibition of copper corrosion in acidic sulphate media by eco-friendly acid compound, *Chemical Papers*, 68 (3), 362-371.
- [15] J. B. Matos, L. P. Pereira, S. M. L. Agostinho, O. E. Barcia., G. G. O. Cordeiro, E. D'Elia (2004) Effect of cysteine on the anodic dissolution of copper in sulfuric acid medium, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 570(1), 91-94.
- [16] M. Scendo (2007) Inhibitive action of the purine and adenine for copper corrosion in sulphate solutions, *Corrosion Science*, 49, 2985–3000.
- [17] E. Stupnišek-Lisac, A. Gazivoda M. Madžarac (2002) Evolution of non-toxic corrosion inhibitors for copper in sulphuric acid, *Electrochimica Acta*, 47 4189-4194.
- [18] F. Altaf, R. Quershi, S. Ahmed (2011), Surface protection of copper by azoles in borate buffer-voltametric and impedance analysis, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 659(2), 134-142.
- [19] A. Laliitha, S. Ramesh, S. Rajeswari (2005) Surface protection of copper in acidic medium by azoles and surfactants, *Electrochimica Acta* 51(1), 47-55.
- [20] A. Frignani, L. Tommesani, G. Brunoro, C. Monticelli, M. Fogagnolo (1999a) Influence of the alkyl chain on the protective effects of 1,2,3-benzotriazole towards copper corrosion. Part I: Inhibition of the anodic and cathodic reactions, *Corrosion Science*, 41(6), 1205-1215.
- [21] A. Frignani, M. Fonsati, C. Monticelli, G. Brunoro (1999b) Influence of the alkyl chain on the protective effects of 1,2,3-benzotriazole towards copper corrosion. Part II: formation and characterization of the protective films, *Corrosion Science*, 41(6), 1217-1227.
- [22] R. Holze(1993) The electrosorption of imidazole on a gold electrode as studied with spectroelectrochemical methods, *Electrochimica Acta*, 38(7), 947-956.
- [23] G. K. Gomma (1998) Effect of azole compounds on corrosion of copper in acidic medium, *Materials Chemistry and Physics*, 56, 27-34.
- [24] A. Ghanbari, M.M. Attar, M. Mahdavian (2010) Corrosion inhibition performance of three imidazole derivatives on mild steel in 1 M phosphoric acid, *Materials Chemistry and Physics*, 124, 1205-1209.
- [25] H. B. Ouici, O. Benali, Y. Harek, S.S. Al-Deyab, L. B. Larabi (2012) Hammouti Influence of the 2-Mercapto-1-Methyl Imidazole (MMI) on the Corrosion Inhibition of Mild Steel in 5% HCl, *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 2304-2319.
- [26] H. Otmacic Curkovic, E. Stupnisek-Lisac, H. Takenouti (2010) The influence of pH value of imidazole based corrosion inhibitors of copper, *Corrosion Science*, 52, 398-405.
- [27] H. S. Patel, S. Jauhari, G. N. Mehta (2010) The Inhibition of Mild Steel Corrosion in 1N HCl Imidazole Derivatives, *Acta Chimica Slovenica*, 57, 297-304.
- [28] R. Gašparac, C.R. Martin, E. Stupnišek- Lisac (2000) In situ studies of imidazole and its derivatives as copper corrosion inhibitors I. Activation energies and thermodynamics of adsorption, *Journal of the Electrochemical Society*, 147(2), 548-551.
- [29] S. N. Raicheva, B. V. Aleksiev, E. I. Sokolova (1993) The effect of the chemical structure of some nitrogen- and sulphur- organic compounds on their corrosion inhibiting action, *Corrosion Science*, 34(2), 343-350.
- [30] O. Benali, L. Larabi, M. Traisnel, L. Gengembre, Y. Harek (2007) Electrochemical, theoretical and XPS studies of 2-mercapto-1-methylimidazole adsorption on carbon steel in 1 M HClO₄, *Applied Surface Science*, 253(14), 6130–6139.
- [31] L. Larabi, O. Benali, S. M. Mekelleche, Y. Harek (2006) 2-Mercapto-1-methylimidazole as corrosion inhibitor for copper in hydrochloric acid, *Applied Surface Science*, 253(3), 1371–1378.
- [32] O. Benali, L. Larabi, Y. Harek (2010) Inhibiting effects of 2-mercapto-1-methylimidazole on copper corrosion in 0.5 M sulfuric acid, *Journal of Saudi Chemical Society*, 14(2), 231-235.
- [33] O. Benali, M. Ouazene (2011) Inhibition of cold rolled steel corrosion in sulphuric acid solution by 2-mercapto-1-methylimidazole: Time and temperature effects treatments, *Arabian Journal of Chemistry*, 4(4), 443–448.
- [34] D. Q. Zhang, L. X. Gao, G. D. Zhou (2004) Inhibition of copper corrosion in aerated hydrochloric acid solution by heterocyclic compounds containing a mercapto group, *Corrosion Science*, 46, 3031-3040.
- [35] H. Saifi, M. C. Bernard, S. Joiret, K. Rahmouni, H. Takenouti, B. Talhi (2010) Corrosion inhibitive action of cysteine on Cu-30Ni alloy in aerated 0.5 M H₂SO₄, *Materials Chemistry and Physics*, 120, 661-669.
- [36] E. E. Oguzie, Y. Li, F. H. Wang (2007) Effect of 2-amino-3-mercapto propanoic acid (cysteine) on the corrosion behavior of low carbon steel in sulphuric acid, *Electrochimica Acta*, 53, 909-914.
- [37] S. M. Abd El Haleem, E. E., Abd El Aal, A. M. Atia, (2005) Behaviour of the Copper Electrode in Alkaline-Sulfide Solutions under Natural Corrosion Conditions, *Corrosion*, 61(9), 838 -846.

- [38] M. Rice-Jackson, G. Horanyi, A. Wieckowski (1991) Radiotracer study of adsorption of HSO_4^- and SO_4^{2-} ions on a smooth copper electrode in acid and neutral media, *Electrochimica Acta*, 36 (5/6), 753-757.
- [39] S. Magaino (1997) Corrosion rate of copper rotating-disc-electrode in simulated acid rain, *Electrochimica Acta*, 42(3), 377-382.
- [40] A. Jardy, L. A. Lasalle-Molin, M. Keddam, H. Takenouti (1992) Copper Dissolution in Acidic Sulphate Media Studied by QCM and rrde Under ac Signal, *Electrochimica Acta*, 37(12), 2195-2201.
- [41] W. A. Badaway, K. M. Ismail, A. M. Fathi (2009) The influence of the copper/nickel ratio on the electrochemical behavior of Cu-Ni alloys in acidic sulfate solutions, *Journal of Alloys and Compounds*, 484, 365-370.
- [42] K. F. Khaled (2008) Adsorption and inhibitive properties of a new synthesized guanidine derivative on corrosion copper in 0.5 M H_2SO_4 , *Applied Surface Science*, 255, 1811-1818.
- [43] G. Quartarone, T. Bellomi, A. Zingales (2003) Inhibition of copper corrosion by isatin in aerated 0.5 M H_2SO_4 , *Corrosion Science*, 45, 715-733.
- [44] G. Moretti, F. Guidi, G. Grion (2004) Tryptamine as a green iron corrosion inhibitor in 0.5 M deaerated sulphuric acid, *Corrosion Science*, 46 (2), 387-403.
- [45] D. Tromans, J.C. Silva (1997) Behavior of Copper in Acidic Sulfate Solution: Comparison with Acidic Chloride, *Corrosion*, 53(3), 171-178.
- [46] I. Mabile, A. Bertrand, E. M. M. Sutter, C. Fiaud (2003) Mechanism of dissolution of a Cu-13Sn alloy in low aggressive conditions, *Corrosion Science*, 45, 855-866.
- [47] M. ELbakri, R. Touir, M. Ebn Touhami, A. Srhiri, M. Benmessaoud (2008) Electrosynthesis of adherent poly(3-amino-1,2,4-triazole) films on brass prepared in nonaqueous solvents, *Corrosion Science*, 50(6), 1538-1545.
- [48] F. X. Perrin, M. Wery, J. Paggeti (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.
- [49] E.-S. M. Sherif (2010) Corrosion mitigation of copper in acidic chloride pickling solutions by 2-amino-5-ethyl-1,3,4-thiadiazole, *Journal of materials Engineering and Performanc*, 19(6), 873-879.
- [50] M. Scendo, J. Trela (2013) Inhibition effect of N-(2-chlorobenzildene)-4-acetylaniline on the corrosion of stainless steel, *International Journal of Electrochemical Science*, 8 (10), 11951-11971.

ABSTRACT

COMPOUNDS FROM THE IMIDAZOLE GROUP AS COPPER CORROSION INHIBITOR IN ACIDIC SODIUM SULPHATE SOLUTION

To estimate influence of 2-mercapto-1-methylimidazole and 4(5)methyl-imidazole on electrochemical behaviour of copper electrode in 0.5 moldm⁻³ Na₂SO₄ solution, pH 3, following methods were used: open circuit potential measurements, potentiodynamic polarization, chronoamperometry. Potentiodynamic measurements showed that investigated inhibitors can be used as copper corrosion inhibitor in acidic 0.5 moldm⁻³Na₂SO₄ solution. Increase of concentrations leads to better inhibitor efficiency. These results were confirmed using the chronoamperometry. Adsorption of 2-mercapto-1-methylimidazole and 4(5)methyl-imidazole obeys Langmuir adsorption isotherm.

Keywords: copper, 2-mercapto-1-methylimidazole and 4(5)methyl-imidazole, corrosion inhibition, anodic dissolution, polarization.

Scientific paper

Paper received: 27. 06. 2016.

Paper accepted: 22. 08. 2016.

Paper is available on the website: www.idk.org.rs/journal