

JELENA NAKOMČIĆ, ĐENĐI VAŠTAG*

Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet,
Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine,
Novi Sad, Srbija

Pregledni rad

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC:620.193.4

doi:10.5937/ZasMat1602183N



Zastita Materijala 57 (2)
183 - 193 (2016)

Derivati tiazola i triazol kao inhibitori korozije metala, I deo

IZVOD

Ovaj pregledni rad rezultat je literaturnog istraživanja o mogućnosti zaštite čelika i legura aluminijuma od korozije u različitim sredinama primenom organskih jedinjenja. Kao što je poznato, u najvećem broju slučajeva, molekuli koji sadrže heteroatome azota, sumpora i kiseonika ispoljavaju dobra inhibitorstva na koroziju metala. Derivati tiazola i triazol pripadaju grupi jedinjenja koja raspolazu inhibitorima svojstvima na koroziju metala u različitim sredinama. U novije vreme primenjuju se novije i savremenije tehnike rada, novi istraživački pristupi kao i nove mogućnosti aplikacije inhibitora u korozionu sredinu.

Ključne reči: tiazoli, triazoli, inhibitori korozije, čelik, aluminijum.

1. UVOD

Savremena industrija, kao i svakodnevni život ljudi podrazumeva upotrebu velikih količina različitih materijala, koji usled uticaja spoljne sredine vremenom podležu većem ili manjem stepenu degradacije, koroziji. Štete koje nastaju usled korozije materijala predstavljaju jedan od uzroka značajnih gubitaka u privredi razvijenih zemalja. Naime, poznato je da su direktni troškovi korozije - održavanje, zamena korodirane opreme, sprovođenje zaštitnih mera na osnovu istraživanja koja su sprovedana u SAD 2001. godine iznosili 276 milijardi dolara. Do 2010. godine registrovano je znatno povećanje ovih troškova (578 milijardi \$), dok najnoviji podaci ukazuju na to da direktni troškovi korozije u SAD u 2015. godini iznose čak oko 1,3 biliona dolara [1]. Prilikom toga mora se uzeti u obzir da ove procene u sebi ne sadrže indirektno troškove korozije kao što su gubitak proizvoda, zaustavljanje proizvodnih pogona, lične povrede, zagađenje okoline, propadanje kulturne baštine, itd, a za koje se procenjuje da su približno istog reda veličine kao i direktni troškovi. Dominantni udeo u koroziji materijala imaju metali. U cilju smanjenja propadanja metala usled korozije, primenjuju se različite mere zaštite. U jedan od vidova zaštite koji se koristi za smanjenje stepena degradacije metala je primena korozionih inhibitora.

*Autor za korespondenciju: Đenđi Vaštag

E-mail: djendji.vastag@dh.uns.ac.rs

Rad primljen: 25. 12. 2015.

Rad prihvaćen: 22. 02. 2016.

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

2. INHIBITORI KOROZIJE METALA

Savremena industrija, kao i svakodnevni život ljudi podrazumeva upotrebu velikih količina različitih materijala, koji usled uticaja spoljne sredine vremenom podležu većem ili manjem stepenu degradacije, koroziji. Štete koje nastaju usled korozije materijala predstavljaju jedan od uzroka značajnih gubitaka u privredi razvijenih zemalja. Naime, poznato je da su direktni troškovi korozije - održavanje, zamena korodirane opreme, sprovođenje zaštitnih mera na osnovu istraživanja koja su sprovedana u SAD 2001. godine iznosili 276 milijardi dolara. Do 2010. godine registrovano je znatno povećanje ovih troškova (578 milijardi \$), dok najnoviji podaci ukazuju na to da direktni troškovi korozije u SAD u 2015. godini iznose čak oko 1,3 biliona dolara [1]. Prilikom toga mora se uzeti u obzir da ove procene u sebi ne sadrže indirektno troškove korozije kao što su gubitak proizvoda, zaustavljanje proizvodnih pogona, lične povrede, zagađenje okoline, propadanje kulturne baštine, itd, a za koje se procenjuje da su približno istog reda veličine kao i direktni troškovi.

Dominantni udeo u koroziji materijala imaju metali. U cilju smanjenja propadanja metala usled korozije, primenjuju se različite mere zaštite. U jedan od vidova zaštite koji se koristi za smanjenje stepena degradacije metala je primena korozionih inhibitora. Korozioni inhibitori se definišu kao supstance ili smeše koje dodate u malim koncentracijama u agresivnu sredinu inhibiraju ili minimiziraju brzinu korozije metala. O upotrebi inhibitora kao načinu suzbijanja korozije metala postoje dokazi još od prve polovine XIX veka, ali tek od polovine

XX veka počinje značajan napredak u razvoju tehnologije korozionih inhibitora u cilju zaštite metalnih konstrukcija. Danas se ovaj vid zaštite metala od korozije primenjuje u mnogim industrijskim postrojenjima kao što su rashladni sistemi, kotlovi i postrojenja za obradu voda, cevovodi, skladišta hemikalija, naftne i gasne jedinice, rafinerijska postrojenja, itd.

Kao što je dobro poznato inhibitori korozije mogu uticati na smanjenje brzine korozije metala na dva načina: mogu promeniti koroziono okruženje u manje agresivno kroz reakcije sa korozionim vrstama ili stupati u interakcije sa metalnom površinom i na taj način obezbediti zaštitu. Stoga, na osnovu tipa interakcije, postoje dve široke klase inhibitora: modifikatori sredine i adsorpcioni inhibitori.

Prema svom hemijskom sastavu inhibitori korozije dele se na neorganske i organske. Još jedna vrlo često korišćena podela inhibitora korozije je prema mehanizmu njihovog delovanja na elektrohemijski proces korozije, prema kojoj mogu biti anodni, katodni i mešoviti. Oksianjoni, kao što su hromati, molibdati, volframati, ali i nitriti su poznati kao dobri anodni inhibitori (neorganski inhibitori). Ovaj tip inhibitora formira ili olakšava formiranje pasivnog filma koji inhibira anodnu reakciju rastvaranja metala [2]. Jedinjenja arsena, bizmuta i antimona u kiselj sredini se ponašaju kao katodni inhibitori usporavajući reakciju izdvajanja vodonika [3], dok u približno neutralnim i alkalnim rastvorima neorganski joni kao što su fosfati, silikati i borati formiraju zaštitni film koji usporava katodnu reakciju limitiranjem difuzije kiseonika do metalne površine. Druga jedinjenja, kao što su karbonati kalcijuma i magnezijuma, usled ograničene rastvorljivosti, talože se na površini metala i na taj način smanjuju površinu katodnih delova metala. Oko 80 % inhibitora korozije su organska jedinjenja koja se ne mogu specifično označiti kao anodni ili katodni inhibitori i poznata su kao mešoviti inhibitori.

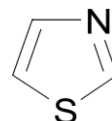
Zaštita metala primenom organskih inhibitora korozije obuhvata modifikaciju metalne površine putem adsorpcije molekula inhibitora. Pri tome adsorbovani molekuli mogu da podlegnu površinskim reakcijama, što rezultuje formiranjem inhibitoriskog filma. Inhibicija je efikasna samo kada je nastali film adherentan i nerastvoran kako bi efikasno mogao sprečavati kontakt rastvor/ metal.

U poslednjih 30-tak godina primena organskih inhibitora korozije metala postaje dominantna u odnosu na neorganske. Dugogodišnja ispitivanja organskih jedinjenja kao potencijalnih inhibitora korozije metala, pokazala su da organski molekuli koja sadrže hetero atome, kao što su kiseonik, azot, sumpor i fosfor, kao i nezasićene veze i aromatične prstenove, uglavnom pružaju efikasnu zaštitu metalima od korozije [4].

3. TIAZOLI I TRIAZOLI

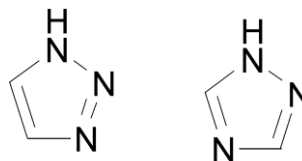
U grupu organskih jedinjenja koja se u velikoj meri ispituje na potencijalno inhibitorско dejstvo u odnosu na različite metale i legure u različitim korozionim sredinama spadaju i derivati tiazola i triazola. Ova jedinjenja poseduju pogodne osobine u procesima inhibicije korozije metala, usled prisustva aromatičnog prstena u svojoj strukturi kao i atoma azota (i sumpora).

Tiazoli su heterociklična organska jedinjenja koja se sastoje od petočlanog prstena u čiji sastav ulaze tri ugljenika, jedan sumpor i jedan atom azota (1,3 tiazol), pri čemu je tiazolni prsten planaran i aromatičan (slika 1).



Slika 1 - Struktura 1,3-tiazola

Triazoli su takođe heterociklična jedinjenja sa petočlanim prstenom koji se sastoje od dva atoma ugljenika i tri atoma azota. Raspored azotovih atoma može biti različit: 1,2,3- triazol ili 1,2,4-triazol (Slika 2).



Slika 2 - Struktura 1,2,3- i 1,2,4-triazola

U toku poslednjih godina pored intenzivnog ispitivanja derivata tiazola i triazola kao potencijalnih inhibitora korozije metala i legura u sredinama različite agresivnosti, može se registrovati i povećano interesovanje za proučavanje kinetičkih i termodinamičkih parametara njihovih dejstava. Poznavanje kinetičkih i termodinamičkih parametara korozionih procesa u odsustvu i prisustvu inhibitora u mnogome doprinosi boljem upoznavanju mehanizma delovanja ovih jedinjenja, a samim tim i do pronalaženja optimalnih uslova rada pri kojima se ostvaruje najefikasnija zaštita metala i legura od korozije u sredinama različite agresivnosti.

4. TIAZOLI KAO INHIBITORI KOROZIJE ČELIKA

Trabanelli sa saradnicima [5] među prvima ispituje mogućnost primene derivata tiazola kao potencijalnih inhibitora korozije metala u kiselj sredini. Autori su proučavali seriju jedinjenja koja u sebi sadrže atom azota i/ili sumpora na koroziju čelika u 0,5 mol dm⁻³ H₂SO₄ i 1,7 mol dm⁻³ HF-u, među kojim je bio i 2-merkpto-benzotiazol. Nalaze da ovaj derivat tiazola ostvaruje dobru inhibitorisku efikasnost u zaštiti čelika od korozije u HF-u ($\eta > 90\%$).

A. Gupta [6] proučava inhibitorске osobine sledećih derivata tiazola: 2-amino[4-p-hlorofenil]tiazol, N-2-[4-p-hlorofenil]2-tiazol]tiokarbamid, N-2-[4-p-hlorofeni1]5-fenil azotiazol]]tiokarbamid, N-2-[4-p-hlorofeni1]5-o-metil fenil azotiazoli tiokarbamid, N-2-[4-p-hlorofenil] 5-o-metoksifenil-azotiazol]tiokarbamid, na korozionu otpornost mekog čelika u 20% mravljoj kiselini, u opsegu koncentracije od 50- 250 ppm na tri temperature: 25, 35 i 45 °C, primenom gravimetrijskih merenja i polarizacionih tehnika. Za sva jedinjenja zaključuje da deluju kao mešoviti inhibitori pri čemu registruje porast inhibitorске efikasnosti sa porastom i koncentracije i temperature. Najbolji stepen zaštite zabeležio je kod N-2-[4-p-hlorofenil] 5-o-metoksi fenil azotiazol] tiokarbamida.

M. A. Quraishi [7-9] je takođe ispitivao inhibitorска svojstva derivata aminotiazola: 2-amino-4-feniltiazol (APT), 2-cinamiliden amino-4-feniltiazol (CAPT), 2-vaniliden amino-4-feniltiazol (VAPT) i 2-saliciliden amino-4-feniltiazol (SAPT) na korozionu otpornost mekog čelika u 1,0 mol dm⁻³ HCl na temperaturama 40–60 °C [7]; kao i dejstvo 2-benzilidenamino-4-feniltiazola (BAPT), 2-cinamilidenamino-4-feniltiazola (CAPT), 2-dimetilaminobenzilidenamino-4-feniltiazola (DAPT), 2-furfurilidenamino-4-feniltiazola (FAPT) i 2-salicilidenamino-4-feniltiazola (SAPT) u 15 % ključaloj HCl (105 °C) [8]; ponašanje 2-(N,N-dimetilamino) benziliden imino-4-(4-metil fenil)-1,3-tiazola (DIMPT), 2-benziliden imino-4-(4-metil fenil)-1,3-tiazola (BIMPT), 2-saliciliden imino-4-(4-metil fenil)-1,3-tiazola (SIMPT) i 2-cinamiliden imino-4-(4-metil fenil)-1,3-tiazola (CIMPT) u organskim kiselinama, kao što su 20% mravlja i 20% sirćetna kiselina, na temperaturama 30–50 °C [9]. Selekciju jedinjenja vršio je na osnovu sledećih razmatranja: 1) da se mogu konvencionalno sintetisati od relativno jeftinih sirovina; 2) da pored tiazolnog prstena, sadrže i π-veze u azometin grupi kao i fenil grupe koje indukuju jaču adsorpciju molekula inhibitora na metalnoj površini; 3) prisustvo elektron donorskih supstituenata (-OH, -N(CH₃)₂, -OCH₃), koji dodatno mogu poboljšavati inhibiciju povećanjem dostupnosti elektrona. Sva ispitivana jedinjenja pri svim eksperimentalnim uslovima pokazala su dobru inhibitorску efikasnost. Kao najefikasniji inhibitor korozije čelika pokazao se CAPT u 1,0 mol dm⁻³ HCl pri koncentraciji od 300 ppm na temperaturi 40 °C sa efikasnošću od 99,5 %, dok najmanju zaštitu čeliku pružao je SAPT u 1,0 mol dm⁻³ HCl pri koncentraciji od 300 ppm na temperaturi 35 °C, svega 42,9 %. Utvrđeno je da se svi ispitivani derivati ponašaju kao mešoviti inhibitori. Nađeno je da im inhibitorска efikasnost raste sa porastom koncentracije, a opada sa porastom temperature (izuzetak je CAPT), što se može objasniti desorpcijom molekula inhibitora sa metalne površine na višim temperaturama. Inhibiciju korozije autor tumači teorijom da u kiselim

rastvorima derivati tiazola mogu postojati u protonovanom obliku, pri čemu se nastali katjoni adsorbuju na katodnim mestima mekog čelika i na taj način smanjuju brzinu izdvajanja vodonika. Adsorpcija na anodnim mestima ostvaruje se preko slobodnog elektronskog para azota i sumpora, π-elektrona fenil i tiazolnog prstena kao i azometin grupe, dovodeći do smanjenja i anodnog rastvaranja mekog čelika.

Inhibitorsko dejstvo 2-aminotiazola na koroziju ugljeničnog čelika u 0,1 mol dm⁻³ rastvoru HCl proučava i F.Y.Cui [10] primenom različitih eksperimentalnih tehnika kao i kvantno-hemijskim proračunima. Na osnovu rezultata zaključuje da se u opsegu koncentracija od 200 mg dm⁻³ - 600 mg dm⁻³ ovo jedinjenje ponaša kao mešoviti inhibitor koji svoje zaštitno dejstvo ostvaruje putem spontane fizičke adsorpcije (po Langmirovoj izotermi) na površinu čelika, što dovodi do značajnog povećanja otpora prenosu naelektrisanja u odnosu na korozionu sredinu. Najbolju inhibitorску efikasnost od 90,34% autor beleži pri koncentraciji od 500 mg dm⁻³. Rezultati kvantno-hemijskih proračuna su u dobroj saglasnosti s eksperimentalno dobijenim rezultatima.

Tri aminoderivata tiazola: 2-amino-4-(p-tolil)tiazol (APT), 2-metoksi-1,3-tiazol (MTT) i tiazol-karboksialdehid (TCA) kao inhibitora korozije mekog čelika u rastvoru 0,5 mol dm⁻³ H₂SO₄ su ispitivana od strane K.F.Khaled i saradnika [11] u opsegu koncentracija od 10⁻⁵ mol dm⁻³ - 10⁻² mol dm⁻³ na temperaturi od 25 °C, primenom gravimetrijske metode, Tafelove polarizacione metode i elektrohemijske impedansne spektroskopije. Elektrohemijska frekventna modulacija (EFM) je takođe korišćena za određivanje stepena korozije i kao test validnosti Tafelove ekstrapolacione metode. Rezultati dobijeni svim primenjenim eksperimentalnim tehnikama su u dobroj međusobnoj saglasnosti. Za sve inhibitore je utvrđeno da na koroziju čelika u datoj sredini deluju kao mešoviti inhibitori, čija efikasnost raste sa porastom primenjene koncentracije. Najbolja inhibitorска efikasnost je registrovana kod APT derivata.

A.S.Fouda [12] testira mogućnost zaštite ugljeničnog čelika od korozije u rastvoru 1 mol dm⁻³ HCl primenom gravimetrijskih određivanja, potenciodinamičkih merenja, elektrohemijske impedansne spektroskopije i elektrohemijske frekventne modulacije. U svoja istraživanja uključuje sledeće derivate tiazola: 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol (1), 2-amino-5-tetabutil-1,3,4-tiadiazol (2), 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazol (3), 2-amino-1,3,4-tiadiazol (4), u opsegu koncentracije od 5x10⁻⁶ - 21x10⁻⁶ mol dm⁻³. Dobija vrlo slične rezultate koji su navedeni za prethodne radove: sa porastom koncentracije ispitivanih derivata registruje rast njihove inhibitorске

efikasnosti, dok sa porastom temperature ona opada. Derivati putem spontane fizičke adsorpcije koja prati mehanizam Langmireve izoterme štite čelik od korozije. Izračunati kinetički i termodinamički parametri procesa korozije čelika u odsustvu i prisustvu derivata tiazola potvrđuju navedene zaključke. Inhibitorska efikasnost u funkciji strukture analiziranih derivata opda u nizu $1 > 2 > 3 > 4$.

Korozionu otpornost ugljeničnog čelika u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ na $40 \text{ }^\circ\text{C}$ u prisustvu poliamida na bazi tiazola koji sadrže diarilidencikloheksanon grupu ispitivali su K.I. Aly i M.A. Husseina [13]. Odredili su pri tome inhibitorska svojstva tiazol monomera, bis(2-aminotiazol-4-ilbenziliden)cikloheksanon (3), i poliamida (5d i 5f) sintetisanih u reakciji polimerizacije monomera 3 i tereftaloil dihlorida (poliamid 5d) i bifenil dikarbonil dihlorida (poliamid 5f) primenom NMP u prisustvu anhidrovanog LiCl kao katalizatora. Inhibitorska efikasnost monomera 3 se kretala u rasponu $6,98 - 80,24 \%$ za primenjeni opseg koncentracija od $0,1-1000 \text{ mg dm}^{-3}$. Najbolja efikasnost je ostvarena pri koncentraciji $0,2 \text{ mg dm}^{-3}$ i iznosila je $80,24 \%$. Nađeno je da se pri nižim koncentracijama ovo jedinjenje ponaša kao anodni inhibitor, dok pri višim koncentracijama ima osobine mešovito inhibitora sa tendencijom anodne dominacije. Vrednosti inhibitorske

efikasnosti poliamida 5f kretao se u intervalu od $75,0 \pm 13,0 \%$ za dati opseg koncentracija $0,1-1,0 \text{ mg dm}^{-3}$ i pokazivao je tendenciju opadanja na višim koncentracijama. Najviša vrednost inhibicije iznosila je $87,75 \%$ pri koncentraciji $0,5 \text{ mg dm}^{-3}$. Efikasnost inhibicije polimera 5d je bila u opsegu od $82,0 \pm 6,0 \%$ u okviru primenjenog opsega koncentracija $0,1-50 \text{ mg dm}^{-3}$. Najviša vrednost inhibicije od $89,24 \%$ ostvarena je pri koncentraciji $1,0 \text{ mg dm}^{-3}$. Poliamid 5d pokazao se kao najbolji inhibitor korozije čelika pri datim uslovima, pri svim primenjenim koncentracijama.

A.A. Al-Sarawy sa saradnicima [14] je ispitivao efekat sledećih derivata tiazola: 2-(acetil-etoksi karbonil-metilen)-3-fenil-4-(fenilhidrazono)-1,3-tiazolidin-5-on (A), 2-(acetil-etoksi karbonil-metilen)-3-fenil-4-(2-metoksifenilhidrazono)-1,3-tiazolidin-5-on (B), 2-(acetil-etoksi karbonil-metilen)-3-fenil-4-(3-metoksifenilhidrazono)-1,3-tiazolidin-5-on (C), 2-(acetil-etoksi karbonil-metilen)-3-fenil-4-(4-metoksifenilhidrazono)-1,3-tiazolidin-5-on (D); na koroziju ugljeničnog čelika u $2,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ merenjem gubitka mase (Δm) i galvanostatskim polarizacionim merenjima. Sumirani rezultati njihovih istraživanja dati su u tabeli 1.

Tabela 1 - Efikasnost inhibicije u prisustvu $21 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ tiazola u $2,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ na 30°C

Inhibitor	Metoda	$\eta / (\%)$	
A	Polarizacija	49,0	
	Δm nakon 1 h	52,0	
B	Polarizacija	58,0	
	Δm nakon 1 h	60,0	
C	Polarizacija	54,0	
	Δm nakon 1 h	56,1	
D	Polarizacija	62,0	
	Δm nakon 1 h	64,2	
D	+ $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Δm nakon 1 h	81,52
	+ $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Δm nakon 1 h	73,51
	+ $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Δm nakon 1 h	69,55
	+ $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$	Δm nakon 1 h	66,55

Kao što se iz podataka prikazanih u tabeli 1 može videti efikasnost inhibicije ispitivanih jedinjenja smanjuje se po redosledu: $D > B > C > A$ i zavisi od položaja elektron donorskog supstituenta, $-\text{OCH}_3$. Efikasnost inhibicije je najviša za jedinjenje D, koje poseduje $-\text{OCH}_3$ grupu u para položaju. Poznato je da elektron-donorski supstituenti u para i orto položaju smanjuju slobodnu energiju, tj. aktiviraju molekul. Osim toga, rezonantni efekat raste kada se supstituent nalazi u para i orto položaju, više nego u meta položaju. Jedinjenje B se nalazi kao drugi u nizu usled sterne prenapregnutosti supstituenta orto položaja. Ova sferna pre-

napregnutost predstavlja čistu fizičku barijeru nukleofilnom napadu $-\text{OCH}_3$ grupe na metalnu površinu. Nakon jedinjenja D i B sledi jedinjenje C, usled smanjene rezonance. Jedinjenje koje ima najmanju efikasnost inhibicije je jedinjenje A usled odsustva $-\text{OCH}_3$ grupe.

Autori su, takođe, ispitivali i sinergetski efekat Cu(II) , Ni(II) , Co(II) i Ca(II) jona na inhibiciju korozije ugljeničnog čelika u $2,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ sa već navedenim derivatima tiazola. Utvrđeno je da dodatak ovih katjona poboljšava inhibitorsko dejstvo derivata tiazola (tabela 1). Kao objašnjenje autori navode da ispitivani derivati formiraju kom-

plekse sa Cu(II), Ni(II) i Co(II) katjonima, pri čemu se dva liganda i dva molekula vode koordiniraju sa svakim metalnim jonom gradeći visokospinske deformisane oktaedarske komplekse [15]. Joni Ca(II), takođe, formiraju komplekse sa ligandima [16] koji se nakon toga adsorbuju na ugljeničnom čeliku preko π -veze heterocikličnog prstena u bidentatnoj formi, horizontalno orijentisani prema površini, pri čemu se postiže prekrivanje većeg dela površine čelika u poređenju sa molekulom tiazola. Adsorpciona sposobnost kompleksa opada u nizu: Cu(II) > Ni(II) > Co(II) > Ca(II), kao i stabilnost kompleksa.

A.S. Fouda i A.S. Ellithy [17] su testirali metilamino derivate benzotiazola: 2-metilamino-5-(4-metoksiazobenzen)-4-fenil-tiazol(1), 2-metilamino-5-(4-metilazobenzen)-4-fenil-tiazol(2), 2-metilamino-5-(4-bromoazobenzen)-4-fenil-tiazol(4), 2-metilamino-5-(4-nitroazobenzen)-4-fenil-tiazol(5), kao inhibitore korozije 304L nerđajućeg čelika u 3,0 mol dm⁻³ HCl merenjem gubitka mase i galvanostatskom tehnikom. Sumirani rezultati njihovih istraživanja prikazani su u tabeli 2.

Tabela 2 - Efikasnost inhibicije u prisustvu 11x10⁻⁶ mol dm⁻³ derivata 4-feniltiazola u 3,0 mol dm⁻³ HCl na 30°C

Inhibitor	Metoda	η (%)
1	Polarizacija	69,40
	Δm nakon 1 h	70,40
+ 1,0 · 10 ⁻³ mol dm ⁻³ KSCN	Δm nakon 1 h	92,70
	2	Polarizacija
Δm nakon 1 h		68,30
+ 1,0 · 10 ⁻³ mol dm ⁻³ KSCN	Δm nakon 1 h	90,50
	3	Polarizacija
Δm nakon 1 h		56,10
+ 1,0 · 10 ⁻³ mol dm ⁻³ KSCN	Δm nakon 1 h	88,50
	4	Polarizacija
Δm nakon 1 h		50,40
+ 1,0 · 10 ⁻³ mol dm ⁻³ KSCN	Δm nakon 1 h	86,80
	5	Polarizacija
Δm nakon 1 h		46,10
+ 1,0 · 10 ⁻³ mol dm ⁻³ KSCN	Δm nakon 1 h	85,50

Kao što se iz prikazanih rezultata u tabeli 2 može uočiti inhibitoriska efikasnost opada u nizu od jedinjenja 1 do 5. Autori su takođe posmatrali i učinak dodatka tiocijanatnog jona na inhibitorisku efikasnost ispitivanih derivata. Našli su da u slučaju svih derivata dolazi do povećanja inhibitoriske efikasnosti dodatkom tiocijanatnog jona pri datim uslovima. Sinergetski efekat između tiocijanatnih jona i molekula inhibitora objašnjavaju činjenicom da tiocijanatni jon stabilizuje adsorpciju derivata tiazola na površini čelika. Pretpostavlja se da je

stabilizacija uzrokovana interakcijom između derivata tiazola i tiocijanatnih jona.

Kao dobri inhibitori korozije čelika u sredinama različite agresivnosti pokazali su se i derivati benzotiazola.

Al-Mayouf [18] sa saradnicima među prvima uključuje u koroziona istraživanja derivate benzotiazola. Prilikom proučavanja mogućnosti zaštite nerđajućeg čelika od korozije u 2,0 mol dm⁻³ H₂SO₄ oni u istraživanju pored 2-metilbenzoselenazola (2-MBS), 2-metilbenzoazola (2-MBO) i 2-metilbenzimidazola uključuju i derivat 2-metilbenzotiazol (2-MBT). Nalaze da mu je inhibitoriska efikasnost samo u odnosu na 2-MBS bolja i da zaštitu čelika pri datim uslovima ostvaruje putem adsorpcije koja prati mehanizam Frumkinove izoterme.

A.Manivel i saradnici [19] su ispitivali mogućnost primene (S)-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[d]tiazol-2,6-diamina (TDA) kao potencijalnog inhibitora korozije mekog čelika u 1,0 mol dm⁻³ HCl. Inhibitorske efikasnosti ovog derivata određene metodom gubitka mase, Tafelovom polarizacionom metodom i elektrohemijском impedansom bili su međusobno u dobroj saglasnosti. Maksimalna inhibitoriska efikasnost od 86,0 % postignuta je primenom TDA pri koncentraciji od 160 ppm na 25 °C, pri čemu dalji porast koncentracije nije doprineo značajnom poboljšanju inhibitoriske efikasnosti. Zaključili su da inhibitor svoje dejstvo ostvaruje adsorpcijom na površinu mekog čelika po modelu Langmirove adsorpcione izoterme. Predloženi mehanizam adsorpcije je kombinacija fizisorpcije i hemisorpcije sa dominantnom fizisorpcijom.

Inhibicija korozije niskougljeničnog čelika u industrijskoj vodi u prisustvu parno-faznog inhibitora korozije 2-hidrazino-4,7-dimetilbenzotiazola (HMBT), ispitivana je od strane Badiea [20] merenjem gubitka mase, potenciodinamičkom polarizacijom i elektrohemijском impedansom spektroskopijom. Utvrđeno je da optimalna koncentracija HMBT iznosi 3,86x10⁻³ mol dm⁻³, da ona obezbeđuje efikasnost od 81,78%, i da se pri tome inhibitor hemisorpcijom vezuje na metalnu površinu po modelu Flory-Huggins-ove adsorpcione izoterme. Autori tumače dobru inhibitorisku efikasnost sa mogućnošću vezivanja ispitivanog inhibitora za metalnu površinu preko više tačaka: atoma sumpora, slobodnog elektronskog para azota hidrazina kao i preko *p*-orbitala benzenovog prstena koje se mogu preklapati sa *d*-orbitalama metala.

Inhibicija korozije ugljeničnog čelika ispitivana je i u slabo alkalnoj sredini (1,0·10⁻³ mol dm⁻³ NH₃) na sobnoj temperaturi u prisustvu 2-merkaptobenzotiazola (MBT) [2]. Uticaj inhibitora na poboljšanje formiranja pasivnog filma u slučaju opšte korozije ugljeničnog čelika u amonijačnoj sredini ispitivan je merenjem gubitka mase i elektrohemijским merenjima. Površinska analiza uzorka

izvršena je mikroskopski i korišćenjem Mosbauer spektrometrije. Utvrđeno je da pri koncentraciji inhibitora od $1,0 \times 10^{-2}$ moldm⁻³ efikasnost inhibicije iznosi približno 94,0 %, što ukazuje na veoma jaku adsorpciju ispitivanog jedinjenja na čeličnoj površini. Mikroskopska analiza je pokazala da se intenzitet korozivnih mrlja smanjuje istovremeno sa porastom koncentracije MBT, što sugerše da deluje kao adsorpcioni inhibitor na čeličnoj površini. Mosbauer merenja ukazuju na postojanje površinskog inhibitora filma na elektrodi, dok osobine filma sugeršu na mogućnost formiranja kompleksa između MBT molekula i katjona metala koji se nalaze u sastavu čelika.

A.S.Fouda sa saradnicima [21] se, takođe, uključuje u ispitivanje derivata benzotiazola: 5-amino-4-(benzo[d]tiazol-2-il)-1-p-tolil-1H-pirol-3-ol (A), 5-amino-4-(benzo[d]tiazol-2-il)-1-(4-hlorofenil)-1H-pirol-3-ol (B) i 5-amino-4-(benzo[d]tiazol-2-il)-1-(2-bromo-4,6-dinitrofenil)-1H-pirol-3-ol (C) kao potencijalnih inhibitora korozije ugljeničnog čelika u rastvoru 1 mol dm⁻³ H₃PO₄. Pri radu koriste iste tehnike rada kao i u rastvoru HCl [17]. Ispitivanja sprovode u opsegu koncentracije inhibitora od 10⁻⁶ moldm⁻³ - 25x10⁻⁶ moldm⁻³ i u opsegu temperature korozione sredine od 25-55°C. Rezultati pokazuju da se zaštitno dejstvo ispitivanih jedinjenja ostvaruju pretežno fizičkom adsorpcijom na metalnoj površini koja se odvija po mehanizmu Temkinove izoterme; efikasnost im raste sa porastom koncentracija a opada sa porastom temperature, pri čemu svi deluju kao mešoviti inhibitori. Efikasnost im pri tome raste u nizu: C < B < A i ogleda se u porastu polarizacionog otpora sistema kao i u smanjenju kapaciteta dvojnog sloja. Na osnovu dobijenih rezultata autori određuju kinetičke i termodinamičke parametre procesa korozije čelika i adsorpcije inhibitora pri datim uslovima. Izračunati parametri ukazuju da se adsorpcija ovih jedinjenja na površini čelika odvija kao spontani egzoterman proces, što dovodi do porasta energije aktivacije i povećanja neuređenosti sistema.

K.Parameswari sa saradnicima [22], takođe, proučava dejstvo tri derivata benzotiazola: benzotiazol-2-amin (ABT), benzotiazol-2-il-tiokarbohidrazid (TCHBT) i benzotiazol-2-il-tiosemikarbazid (TSCBT) u opsegu koncentracije od 0,5 mmoldm⁻³ - 5 mmoldm⁻³, na temperaturi od 30°C na koroziju mekog čelika u 1 mol dm⁻³ H₂SO₄, kao i sinergetski efekat halogenidnih jona. Istraživanja sprovode primenom gravimetrijske analize, potenciodinamičke polarizacione metode i elektrohemijske impedansne spektroskopije (EIS). Dobijeni rezultati ukazuju da se ispitivana jedinjenja pri datim uslovima ponašaju kao katodni inhibitori čija efikasnost linearno raste sa povećanjem koncentracije a opada sa porastom temperature. EIS rezultati potvrđuju da inhibitori štite metalnu površinu od korozije pu-

tem adsorpcije koja se odvija po mehanizmu Langmirove izoterme što je praćeno porastom otpora prenosu naelektrisanja i smanjenjem kapaciteta dvojnog sloja. Inhibitorska efikasnost im opada u nizu: TCHBT > TSCBT > ABT.

Hojat Jafari [23] sa saradnicima ispituje uticaj amino odnosno merkaptio funkcionalne grupe na inhibitora efikasnost derivata benzotiazola ispitujući: 2-merkaptobenzotiazol (MBT) i 2-aminobenzotiazol (ABT) na koroziono ponašanje ugljeničnog čelika u 1 mol dm⁻³ HCl, primenom elektrohemijske impedansne spektroskopije. Zaključuje da oba jedinjenja ispoljavaju inhibitora osobine na koroziju čelika pri datim uslovima, pri čemu kod MBT registruje znatno bolju zaštitnu moć u odnosu na ABT. U slučaju oba jedinjenja beleži povećanje efikasnosti u funkciji vremena izlaganja inhibitoru, šta povezuje sa porastom otpora prenosu naelektrisanja u sistemu kao i smanjenju kapaciteta dvojnog sloja.

R.Solmaza sa saradnicima [24] ispituje mogućnost primene 2-merkaptotiazolina (2MT) kao potencijalnog inhibitora korozije mekog čelika u rastvoru 0,5 mol dm⁻³ HCl primenom potenciodinamičke polarizacije, elektrohemijske impedansne spektroskopije, kao i merenjem linearnog polarizacionog otpora sistema, dok je morfologija metalne površine praćena skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) i mikroskopom na bazi međuatomske sile (AFM). Rezultati dobijeni različitim elektrohemijskim tehnikama su u dobroj međusobnoj saglasnosti i ukazuju da ispitivano jedinjenje ispoljava dobre inhibitora osobine na koroziju čelika pri datim uslovima, koja je u funkciji primenjene koncentracije i vremena izlaganja inhibitoru. Zaključeno je da se zaštitna čelične površine ostvaruje putem fizičke adsorpcije jedinjenja na metalnu površinu. Izračunati termodinamički parametri potvrđuju da se adsorpcija inhibitora vrši spontano po Langmirovoj izotermi i to kao egzoterman proces. AFM i SEM analize ukazuju da se u korozionoj sredini odigrava pitting korozija, a da u prisustvu derivata tiazola dolazi do formiranja zaštitnog inhibitora filma na metalnoj površini. Termogravimetrijska ispitivanja potvrđuju dobru termo stabilnost formiranog inhibitora filma.

Doner sa saradnicima [25] je, takođe, ispitivao inhibitora osobine 2-merkaptotiazolina (2MT) na koroziju mekog čelika kao i R.Solmaza primenom istih elektrohemijskih tehnika ali u drugoj korozionoj sredini: 1,0 mol dm⁻³ H₂SO₄. U svoja ispitivanja uključuje i 2-amino-5-merkaptio-1,3,4-tiadiazol (2A5MT). Dobija vrlo slične rezultate kao i Solmaza: oba derivata tiazola poseduje dobre inhibitora osobine (mešoviti) na koroziju čelika u datoj sredini, čija se efikasnost je u funkciji primenjene koncentracije. Zaštitni efekat se i u ovoj korozionoj sredini ostvaruje putem njihove fizičke adsorpcije na čeličnu površinu takođe po mehanizmu

Langmirove izoterme. Ono što je značajno istaći da Doner registruje u $1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ bolju inhibitorsku efikasnost 2MT u odnosu na efikasnost koju Solmaza meri u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ pri istoj koncentraciji. Autor takođe zaključuje da dodatni azotov atom i amino grupa u 2A5MT molekulu dovode do malog povećanja inhibitorske efikasnosti u odnosu na 2MT derivat.

N. Abdulwali [26] sa saradnicima ispituje dva derivata tiazola: 1-heksadecil-1H-benzo[d]imidazol-2-il)triazol (TBZ1), 1,3-diheksadecil-2-(triazol-4-il)-1H-benzo[d]imidazol-3-ium bromid (TBZ2) u $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ na ugljeničnom čeliku pri temperaturi od 303 K, primenom gravimetrijske, polarizacione metode i impedansne spektroskopije. U opsegu koncentracije od 10^{-5} – $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ autori dobijaju uobičajne efekte koji su karakteristični za derivate tiazola na koroziju čelika u kiselj sredini: sa povećanjem koncentracije raste inhibitorska efikasnost jedinjenja, zaštita se ostvaruje putem adsorpcije na metalnu površinu koja se odvija po mehanizmu Langmirove izoterme. Formirani inhibitorski film na površini čelika dovodi do porasta otpora prenosu naelektrisanja kao i do smanjenja kapaciteta dvojnog sloja. U slučaju TBZ2 se registruje malo bolja inhibitorska efikasnost (95%)

5. TRIAZOLI KAO INHIBITORI KOROZIJE ČELIKA

Derivati triazola takođe su vrlo popularni u naučnim krugovima kao potencijalni inhibitori korozije čelika u korozionim sredinama različitog sastava i agresivnosti.

Bentis sa saradnicima [27] ispituje mogućnost zaštite mekog čelika od korozije u $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ i $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ primenom 4H-triazola i 4-amino triazola. Zaključuje da se ispitivana jedinjenja adsorbuju na površini čelika prateći Langmirovu izotermu i da se bolja efikasnost postiže primenom 4-amino derivata kao i da je efikasnost oba jedinjenja veća u HCl. Istraživanja autori [28] nastavljaju u $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ novim derivatima triazola: 3,5-difenil-4-amino-1,2,4-triazola (DAT) i 3,5-dibenzil-4-amino-1,2,4-triazola (BAT) u opsegu koncentracije od 10^{-5} – $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, primenom različitih elektrohemijskih metoda. Dobijeni rezultati ukazuju da se ispitivana jedinjenja ponašaju kao mešoviti inhibitori pri datim uslovima i da DAT poseduje bolje inhibitorske osobine u odnosu na BAT što autori objašnjavaju njegovom većom planarnošću.

Quraishi i Sardar [29] ispituju inhibitorske osobine aromatičnih merkaptotriazola: 3-hidroksifenil-4-fenil-5-merkaptotriazol (HPMT), 3-amino-fenil-4-fenil-5-merkaptotriazol (APMT), 3,4-difenil-5-merkaptotriazol (DPMT) i 3-cinamil-4-fenil-5-merkaptotriazol (CPMT), na koroziju mekog čelika u $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ i $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Autori registruju u obe korozione sredine dobro inhibitorsko dejstvo ispitivanih jedinjenja, efikasnost im pri tome zavisi od primenjene koncentracije, temperature i vremena uronjenosti.

Ouraishi [30] nastavlja svoja istraživanja u istim korozionim medijumima ispitujući mehanizam dejstva novih tiolnih derivata triazola: 4-fenil-5-undecil-4H-1,2,4-triazol-3-tiola (PUTT), heptadecil-8-enil-4-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-tiola (HPTT) i 5-dec-9-enil-4-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-tiola (DPTT). Nalazi da oni štite čelik od korozije adsorbujući se na njegovoj površini po pravilima Langmirove izoterme i da pri tome deluju kao mešoviti inhibitori. Inhibitorska efikasnost kod svih ispitivanih jedinjenja se pokazala boljom u sulfatnoj sredini u odnosu na hloridnu, dok je efikasnost opadala u nizu: DPTT>HPTT>PUTT. U daljem radu Quraishi [31] proučava inhibitorske osobine i drugih derivata triazol-tiola: 4-amino-5-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-tiola (APTT), 4-amino-5-(2-hidroksi)fenil-4H-1,2,4-triazol-3-tiola, (AHPTT), 4-amino-5-stiril-4H-1,2,4-triazol-3-tiola, (ASTT), na koroziju mekog čelika u $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$. Mogućnost zaštite čelika od korozije u HCl proučava, takođe, Hui-Long Wang primenom metil, etil i fenil derivata merkaptotriazola [32], Gopi primenom: vanilidin, furfuliden i anislidin derivata-3,5-diamino-1,2,4-triazola [33], Ouici [34] ispituje inhibitorske osobine: 5-(2-metoksifenil)-1,2,4-triazol-3-tiona (2MTT) i 5-(3-metoksifenil)-1,2,4-triazol-3-tiona (3MTT), dok Desai [35] proučava hidrosibenzotriazol i 3-(piperazin-1-il)benzol(d)isotiazol u istoj sredini kao i K.R Ansari [36] koji ispituje efekat 4-amino-5-(piridin-4-il)-4H-1,2,4-triazol-3-tiola (APTT) na koroziono ponašanje mekog čelika $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$. U svim navedenim radovima autori se pretežno fokusiraju na određivanje zavisnosti inhibitorske efikasnosti od primenjene koncentracije ispitivanih jedinjenja, uticaja prisutnog supstituenta i radne temperature na efikasnost, kao i na pronalaženju odgovarajuće adsorpcione izoterme.

Lin Wang [37-39] se pretežno bavi proučavanjem mogućnosti zaštite čelika od korozije u rastvoru fosforne kiseline primenom: 2-merkaptobenzoksazola [37], 3,5-Bis (n-piridil)-4-amino-1,2,4-triazola (n-PAT) [38], 3-fenil-4-amino-5-merkaptotriazol-1,2,4-triazola [39]. On u svojim radovima dolazi do vrlo sličnih zaključaka kao i pri primeni derivata triazola u rastvoru HCl.

Tao se sa saradnicima bavi proučavanjem mogućnosti zaštite čelika od korozije u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ primenom: fenilamida 4,4-dimetil-3-okso-2-1,2,4-triazol-1-il-pentantiolne kiseline [40], 2-(5-((1H-1,2,4-triazol-1-il)metil)-1,3,4-oksadiazol-2-iltio) - 1(4-metoksifenil) etanona [41], 2-(1,2,4)-triazolmetil-4-acetil-5-nitofenil-(1,3,4)-oksodiazola [42] u istoj korozionj sredini Ahmad sa saradnicima [43] proučava inhibitorske osobine derivata triazola: 4-amino-1,2,4-triazol-3-tiola, 4-amino-5-metil-triazol-3-tiola i 4-amino-5-etil-triazol-3-tiola.

Kao sumarni zaključak navedenih radova bez obzira u kojoj sredini su vršena određivanja može se istaći sledeće: ispitivani derivati triazola u rastvoru HCl, H_3PO_4 kao i u H_2SO_4 se pretežno po-

našaju kao mešoviti inhibitori, čija efikasnost raste sa porastom primenjene koncentracije. Ova jedinjenja štite čelik od korozije putem spontane fizičke adsorpcije, koja se u većini slučajeva odigrava po mehanizmu Langmirove izoterme. Formiraju inhibitorski film na površini čelika usled čega dolazi do porasta otpora prenosu naelektrisanja u sistemu kao i do smanjenja kapaciteta dvojnog sloja.

Hazazi sa saradnicima [44] pored derivata 4-amino-5-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiola (AMTT) uključuje u ispitivanje i sinergetski efekat Cu^{2+} jona na koroziju mekog čelika u 0,5 mol dm^{-3} H_2SO_4 , u prisustvu i odsustvu hloridnih jona, primenom po-

tenciodinamičkih polarizacionih merenja i elektro-hemijske impedansne spektroskopije. Merenja rade pri konstantnoj koncentraciji inhibitora od $2,5 \times 10^{-6}$ mol dm^{-3} dok koncentraciju Cu^{2+} jona (10^{-5} – 2×10^{-4} mol dm^{-3}) i Cl^- jona (10^{-6} – 3×10^{-4} mol dm^{-3}) variraju. Na osnovu dobijenih rezultata zaključuju da prisustvu samo Cu^{2+} jona dovodi do povećanja inhibitorske efikasnosti AMTT-a sa 26% na 64% pri najvećoj korišćenoj koncentraciji jona bakra. Obe primenjene metode daju skoro identične rezultate. Sumirani rezultati njihovih istraživanja o ukupnom sinergetskom efektu i jona bakra i hloridnog jona u kombinaciji prikazani su u tabeli 3.

Tabela 3 - Inhibitorska efikasnost $2,5 \times 10^{-6}$ mol dm^{-3} AMTT u prisustvu bakarnih i hloridnih jona

Inhibitor	η (%)
$2,5 \times 10^{-6}$ mol dm^{-3} AMTT	26
AMTT + 1×10^{-5} mol dm^{-3} Cu^{2+}	37
AMTT + 1×10^{-5} mol dm^{-3} Cu^{2+} + 1×10^{-4} mol dm^{-3} Cl^-	50
AMTT + 1×10^{-5} mol dm^{-3} Cu^{2+} + 2×10^{-4} mol dm^{-3} Cl^-	59
AMTT + 1×10^{-5} mol dm^{-3} Cu^{2+} + 3×10^{-4} mol dm^{-3} Cl^-	67
1×10^{-6} mol dm^{-3} Cl^-	13
AMTT + 1×10^{-6} mol dm^{-3} Cl^-	43
AMTT + 1×10^{-6} mol dm^{-3} Cl^- + 1×10^{-4} mol dm^{-3} Cu^{2+}	50
AMTT + 1×10^{-6} mol dm^{-3} Cl^- + 2×10^{-4} mol dm^{-3} Cu^{2+}	56
AMTT + 1×10^{-6} mol dm^{-3} Cl^- + 3×10^{-4} mol dm^{-3} Cu^{2+}	60

Kao što se iz podataka prikazanih u tabeli 3 vidi sinergetski efekat hloridnog jona takođe zavisi od primenjene koncentracije. Najbolje zaštitno dejstvo od 67% autori sa obe primenjene tehnike registruju pri kombinaciji inhibitora sa 1×10^{-5} mol dm^{-3} Cu^{2+} i 2×10^{-4} mol dm^{-3} Cl^- .

Shuangkou Chen sa saradnicim [45] se bavi teorijskom analizom zavisnosti inhibitorske efikasnosti pet derivata merkaptotriazola: 4-aminobenziliden-5-merkpto-1,2,4-triazol (ABMT), 3-metil-4-aminobenziliden-5-merkpto-1,2,4-triazol (MABMT), 3-etil-4-aminobenziliden-5-merkpto-1, 2,4-triazol (EABMT), 3-propil-4-aminobenziliden-5-merkpto-1,2,4-triazol (PABMT) i 3-fenil-4-aminobenziliden-5-merkpto-1,2,4-triazol (PhABMT) od njihovih molekularnih električnih osobina. Oni primenom kvantno-hemijskih proračuna uspostavljaju zavisnost između inhibitorskih osobina ispitivanih derivata i njihovih kvantno-hemijskih parametara. Primenom linearne regresione analize predviđaju kvantno-hemijske parametre koji imaju najveći uticaj na inhibitorsku efikasnost ispitivanih jedinjenja. Utvrdili su da je inhibitorska efikasnost datih jedinjenja u bliskoj vezi sa HOMO E graničnim orbitalnim nivoom energije, a da ne zavisi od Muliken i NBO naboja, pri čemu nalaze da je HOMO orbitala pretežno delokalizovana oko triazolnog prstena. Analizom molekularnog elektrostatičkog potencijala površine svakog jedinjenja registruju da je najnegativniji potencijal koncentrisan na trizaolonom prstenu R2 i jedan manji deo na benzenovom prstenu

R1, usled čega na osnovu njihovog zaključka R2 ima glavnu, a R1 sinergetičku ulogu u procesu adsorpcije ispitivanih jedinjenja na metalnu površinu samim tim i na inhibitorsku efikasnost. Dobijeni rezultati mogu biti od velikog značaja u okviru teorijskog predviđanja osobina novi potencijalnih korozionih inhibitora.

6. TIAZOLI I TRIAZOLI KAO INHIBITORI KOROZIJE LEGURA ALUMINIJUMA

M.A. Páez [46] sa saradnicima među prvima ispituje mogućnost zaštite legure aluminijuma (3,5% Cu) primenom benzotriazola. Oni zaključuju da do datak benzotriazola u koncentraciji od 10 g dm^{-3} u 0,1 mol dm^{-3} rastvor amonijum pentaborata u značajnoj meri doprinosi povećanju zaštitnog svojstva anodnog filma koji se formira na površini ove legure. Autori ovu pojavu objašnjavaju formiranjem polimernog Cu-BTA filma na površini legure, usled čega dolazi do značajnog smanjenja inače visoke stope evolucije kiseonika. Korozionu otpornost legure aluminijuma AA2024 u rastvoru NaCl u prisustvu 1,2,4-triazola, 3-amino-1,2,4-triazola, benzotriazola i 2-merkptobenzotiazola proučavali su DC polarizacijom, elektrohemijom impedansnom spektroskopijom i mikroskopskim tehnikama M.L. Zheludkevich i saradnici [47]. Zaključili su da sva ispitivana jedinjenja formiraju tanak organski sloj na metalnoj površini čime obezbeđuju AA2024 leguri aluminijuma zaštitu od korozije. Benzotriazol i 2-

merkaptobenzotiazol pri tome ispoljavaju bolju korozionu zaštitu u poređenju sa druga dva jedinjenja. Inhibitori deluju na smanjenje brzine katodne reakcije redukcije kiseonika i anodne reakcije rastvaranja metala. Pri tome je takođe uočeno da inhibiranje katodne reakcije otežava rastvaranje bakra, glavne komponente intermetalnih primesa legure na kome se odigrava redukcija kiseonika.

A.N. Khramov [48], takođe, proučava dva potencijalna inhibitora atmosferske korozije legure aluminijuma AA 2024-T3, merkaptobenzotiazol (MBT) i merkaptobenzimidazol (MBI), ali ih za razliku od ostalih primenjuje u inkapsuliranom obliku, obavijene u organo-keramičke mreže. Koristi dva inkapsulirana oblika, onaj koji sadrži slobodne molekule inhibitora kao i onaj u kome je inhibitor kompleksiran sa β -ciklodekstrinom. Istraživanja sprovede primenom potenciodinamičke metode i skenirajućim vibrirajućim elektrodnim tehnikama. Dokazali su da inhibitori u inkapsuliranom obliku raspoložu boljom efikasnošću nego slobodni molekuli, takođe, registruju da formulacije u kojima je inhibitor vezan za p-ciklodekstrin ispoljavaju superiorne zaštitne karakteristike pri datim uslovima, što тумаче sporijim otpuštanjem inhibitora iz kompleksa.

Hai Yang sa saradnicima [49] proučava mogućnost povećanja inhibitorске efikasnosti 1,2,4-triazola na koroziju AA2024-T3 legure polimerizacijom inhibitora. Primenom elektrohemijske impedansne spektroskopije i imerzionim testom autori demonstriraju da se dobijeni inkapsulirani inhibitor postepeno otpušta u sredinu i na taj način pruža dugotajniju i efikasniju zaštitu leguri od korozije u odnosu na komercijalni proizvod.

Wafaa Qafsaoui [50], takođe, proučava mogućnost zaštite 2024 T3 legure aluminijuma od korozije u hloridnim rastvorima (koji u sebi sadrže i sulfatne jone) korišćenjem 1,2,3-benzotriazola (BTA) merenjem elektrohemijske buke i primenom skenirajućeg elektronskog mikroskopa. Pri visokim hloridnim koncentracijama autori nalaze da BTA smanjuje uniformnu koroziju ove legure, štiteći bakrom bogata mesta. To se odražava na smanjenje fluktuacije amplitude potencijala kao i struje nakon dodatka BTA i uočava se, takođe, promena i na SEM slikama, međutim nije registrovano pri merenju otpora buke i impedansne buke. Pri nižim koncentracijama hloridnih jona u korozionoj sredini u prisustvu BTA sve primenjene tehnike registruju promene u ponašanju legure. W. Qafsaoui [51] nastavlja svoja istraživanja uključivanjem elektro polimerizovanog 3-amino-1,2,4-triazola na istoj leguri aluminijuma u sličnoj korozionoj sredini ($0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 10^3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$). Autor nalazi da se inhibitor u polimernom obliku vezuje na bakrom bogata mesta. Formirani film poseduje dobre zaštitne osobine prevashodno smanjujući evoluciju kiseonika koja se inače odigrava na površini legure koja su bogata bakrom.

7. ZAKLJUČAK

Na osnovu rezultata literaturnog pregleda koja se odnosi na mogućnost zaštite čelika i legure aluminijuma od korozije u različitim korozionim sredinama primenom derivata triazola i tiazola može se zaključiti sledeće:

- sintezom novih derivata tiazola i triazola (različite funkcionalne grupe, polimeri, itd.) pruža se mogućnost većeg izbora novi potencijalnih inhibitora, koji pri manjoj koncentraciji i u agresivnijim sredinama pružaju ispitivanim legurama bolju, efikasniju i dugotrajniju zaštitu od korozije.
- pronalazjenje novijih metoda aplikacije inhibitora u korozionu sredinu (kao polimeri, inkapsulirani, itd.), takođe, u velikoj meri doprinosi boljoj korozionoj zaštiti čelika i legura aluminijuma.
- zahvaljujući novijim i savremenijim tehnikama rada koja se primenjuju u korozionim istraživanjima pruža se mogućnost boljeg uvida u mehanizam delovanja ispitivanih jedinjenja, a samim tim i do pronalazjenja optimalnih uslova rada pri kojima se ostvaruje najbolja zaštita legura od korozije u sredinama različite agresivnosti.

Zahvalnica

Ovaj rad je finansijski podržan od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

8. REFERENCE

- [1] http://www.corrosion.org/wco_media/nowisthetime.pdf 10.12.2015.
- [2] A.Samide, I.Bibicu, M.Rogalski, M.Preda (2005) A study of the corrosion inhibition of carbon-steel in diluted ammonia media using 2-mercaptobenzothiazol (MBT), Acta Chimica Slovenica, 51, 127-136.
- [3] M.R.Louthan Jr. (2008) Hydrogen Embrittlement of Metals: A Primer for the Failure Analyst, Journal of Failure Analysis and Prevention, 8(3), 289-307.
- [4] E.S.Ivanov (1986) Inhibitors for Metal Corrosion in Acid Media, Metallurgy, Moscow,
- [5] G.Trabanelli, F.Zucchi, A.Frignani, G.Brunoro, C.Monticelli, M.Zucchini (1988) Corrosion Prevention in the Process Industries Proceedings, NACE, 145.
- [6] A.Gupta, M.M. Singh (1999) Inhibition of mild steel corrosion in formic acid by thiourea, 2-amino [4-p-chloro phenyl] thiazole and different derivatives of their condensation products, Portugaliae Electrochimica Acta, 17, 21-43.
- [7] M.A.Quraishi, M.WajidKhan, M.Ajmal, S.Muralidharan, S.Venkatakrishna Iyer (1996) Influence of some thiazole derivatives on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid, Anti-Corrosion Methods and Materials, 43(2), 5-8.
- [8] M.A.Quraishi, S.Ahmad, G.Venkatachari (2002) Corrosion inhibition of mild steel in boiling

- hydrochloric acid by some thiazole derivatives, *Bulletin of Electrochemistry*, 18(9), 399-402.
- [9] M.A.Quraishi, H.K. Sharma (2005) Thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in formic and acetic acid solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, 35(1), 33-39.
- [10] F.Y.Cui, L.Guo, S.T.Zhang (2014) Experimental and theoretical studies of 2-amino thiazole as an inhibitor for carbon steel corrosion in hydrochloric acid, *Materials and Corrosion*, 65(12), 1194- 1201.
- [11] K.F.Khaled, M.A. Amin (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.
- [12] A.S.Fouda, K.Shalabi, R.Ezzat (2015) Evaluation of some thiadiazole derivatives as acid corrosion inhibitors for carbon steel in aqueous solution, *Journal of Materials and Environmental Science*, 6(4), 1022-1039.
- [13] K.I.Aly, M.A. Hussein (2015) Synthesis, characterization and corrosion inhibitive properties of new thiazole based polyamides containing diarylidene-cyclohexanone moiety, *Chinese Journal of Polymer Science*, 33(1), 1-13.
- [14] A.A.Al-Sarawy, A.S.Fouda, W.A.S.El-Dein (2008) Some thiazole derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in acidic medium, *Desalination*, 229(1-3), 279-293.
- [15] S.Saydam, C.Alkan (2001) Synthesis and Characterization of a New Thiazole Schiff Base 5-Bromo-2-hydroxybenzylidene-2-aminobenzothiazole and Its Complexes with Co(II), Cu(II) and Ni(II), *Polish Journal of Chemistry*, 75(1), 29-33.
- [16] V.S.Bhat, V.S.Ijeri, A.K.Srivastava (2004) Coated wire lead(II) selective potentiometric sensor based on 4-tert butylcalix[6]arene, *Sensors and Actuators, B:Chemical*, 99(1), 98-105.
- [17] A.S.Fouda, A.S.Ellithy (2009) Inhibition effect of 4-phenylthiazole derivatives on corrosion of 304L stainless steel in HCl solution, *Corrosion Science*, 51(4), 868-875.
- [18] A.M.Al-Mayouf, A.A.Al-Suhybani, A.K.Al-Ameery (1998) Corrosion inhibition of 304SS in sulfuric acid solution by methylbenzazole derivatives, *Desalination*, 116(1), 25-33.
- [19] A.Manivel, S.Ramkumar, J.J.Wu, A.M.Asiri, S. Anandan (2014) Exploration of (S)-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[d]thiazole-2,6-diamine as feasible corrosion inhibitor for mild steel in acidic media, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 463-470.
- [20] A.M.Badiea, K.N.Mohana (2009) Effect of temperature and fluid velocity on corrosion mechanism of low carbon steel in presence of 2-hydrazino-4,7-dimethylbenzothiazole in industrial water medium, *Corrosion Science*, 51(9), 2231-2241.
- [21] A.S.Fouda, M.Diab, A.El-Sonbati, Sh.A.Hassan (2013) Benzothiazole derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in 1 M phosphoric acid (H₃PO₄) solutions, *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, 7(2), 67-78.
- [22] K.Parameswari, S.Chitra, A.Selvaraj, S.Brindha, M. Menaga (2012) Investigation of Benzothiazole Derivatives as Corrosion Inhibitors for Mild Steel, *Portugaliae Electrochimica Acta*, 30(2), 89-98.
- [23] H.Jafari, K.Akbarzade, I.Danaee (2014) Corrosion inhibition of carbon steel immersed in a 1 M HCl solution using benzothiazole derivatives, *Arabian Journal of Chemistry*, doi:10.1016/j.arabjc.2014.11.018.
- [24] R.Solmaz, G.Kardaş, M.Çulha, B.Yazıcı, M.Erbil (2008) Investigation of adsorption and inhibitive effect of 2-mercaptobenzothiazole on corrosion of mild steel in hydrochloric acid media, *Electrochimica Acta*, 53(20), 5941-5952.
- [25] A.Döner, R.Solmaz, M.Özcan, G.Kardaş (2011) Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution, *Corrosion Science*, 53(9) 2902-2913.
- [26] N.Abdulwali, F.Mohammed, A.Al subari, H.Ghaddar, A.Guenbour, A.Bellaouchou, E.M. Essassi, R.A.Cottis (2014) Effect of Thiazole Derivatives on the Corrosion of Mild Steel in 1 M HCl Solution, *International Journal of Electrochemical Science*, 9(11), 6402-6415.
- [27] F.Bentiss, M.Traisnel, M.Lagreneee (2000) Inhibitor effects of triazole derivatives on corrosion of mild steel in acidic media, *British Corrosion Journal*, 35(4), 315-320.
- [28] F.Bentiss, M.Traisnel, H.Vezin, M. Lagreneee, Electrochemical study of substituted triazoles adsorption on mild steel, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39(10), 3732-3736.
- [29] M.A.Quraishi, R.Sardar (2002) Aromatic triazoles as corrosion inhibitors for mild steel in acidic environmental, *Corrosion*, 58(9), 748-755.
- [30] M.A.Quraishi, D.Jamal (2002) Inhibition of mild steel corrosion in the presence of fatty acid triazoles, *Journal of Applied Chemistry*, 32(4), 425-430.
- [31] M.A.Quraishi, Sudheer, K.R.Ansari, E.E.Ebenso (2012) 3-Aryl Substituted Triazole Derivatives as New and Effective Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution, *International Journal of Electrochemical Science*, 7(8), 7476-7492.
- [32] H.L.Wang, R.B.Liu, J.Xin (2004) Inhibiting effects of some mercapto-triazole derivatives on the corrosion of mild steel in 1.0 M HCl medium, *Corrosion Science*, 46(10), 2455-2466.
- [33] D.Gopi, K.M.Govindaraju, L.Kavitha (2010) Investigation of triazole derivatived Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid medium, *Journal of Applied Chemistry*, 40(7), 1349-1356.
- [34] H.B.Ouici, O.Benali, Y.Harek, L.Larabi, B.Hammouti, A.Guendouzi (2013) The effect of some triazole derivatives as inhibitors for the corrosion of mild steel in 5% hydrochloric acid, *Research on Chemical Intermediates*, 39(7), 3089-3103.
- [35] P.S.Desai, N.S.Indorwala (2015) Inhibitory action of Thiazole and Triazole on mild Steel Corrosion in Hydrochloric acid solution, *Research Journal of Chemical Sciences*, 5(3), 30-36.
- [36] K.R.Ansari, D.K.Yadav, E.E.Ebenso, M.A.Quraishi (2012) Novel and Effective Pyridyl Substituted 1, 2,

- 4-Triazole as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Acid Solution, International Journal of Electrochemical Science, 7(5), 4780-4799.
- [37] L.Wang, G.Y.Yin, Q.F.Zhang, J.X.Pu (2000) Corrosion inhibition of low-carbon steel in phosphoric acid solution by 2-mercaptobeneoxazole, Corrosion Science, 56(11), 1083-1085.
- [38] L.Wang (2006) Inhibition of mild steel corrosion in phosphoric acid solution by triazole derivatives, Corrosion Science, 48(3), 608-616.
- [39] L.Wang, M.J.Zhu, F.C.Yang, C.W.Gao (2012) Study of triazole derivatives as corrosion inhibitor for mild steel in phosphoric acid solution, International Journal of Corrosion, 2012, 1-6.
- [40] Z.Tao, S.Zhang, W.Li, B.Hou (2009) Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by some oxo-triazole derivatives, Corrosion Science, 51(11), 2588-2595.
- [41] S.Zhang, Z.Tao, S.Liao, F.Wu (2010) Substitutional adsorption isotherms and corrosion inhibitive properties of some oxadiazol-triazole derivative in acidic solution, Corrosion Science, 52(9), 3126-3132.
- [42] Z.Tao, W.He, S.Wang, S.Zhang, G.Zhou (2012) A study of differential polarization curves and thermodynamic properties for mild steel in acidic solution with nitrophenyltriazole derivative, Corrosion Science, 60, 205-213.
- [43] Y.H.Ahmad, A.S.Mogoda, A.G.Gadallh (2012) Investigation of the inhibition effect of some triazole derivatives for the corrosion of mild steel in 1 mol dm⁻³ H₂SO₄ solution, International Journal of Electrochemical Science, 7(6), 4929-4941.
- [44] O.A.Hazazi, A.Fawzy, M.R.Shaaban, M. I.Awad (2014) Enhanced 4-amino-5-methyl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol Inhibition of Corrosion of Mild Steel in 0.5 M H₂SO₄ by Cu(II), International Journal of Electrochemical Science, 9(3), 1378-1389.
- [45] S.Chen, S.Scheiner, T.Kar, U.Adhikari (2012) Theoretical Study on Relationship Between Structure of Mercapto-Triazole Derivatives and Inhibition Performance, International Journal of Electrochemical Science, 7(8), 7128-7139.
- [46] M.A.Páez, J.H.Zagal, O.Bustos, M.J.Aguirre, P.Skeldon, G.E.Thompson (1997) Effect of benzotriazole on the efficiency of anodizing of Al-Cu alloys, Electrochimica Acta, 42(23-24), 3453-3459.
- [47] M.L.Zheludkevich, K.A.Yasakau, S.K.Poznyak, M.G.S.Ferreira (2005) Triazole and thiazole derivatives as corrosion inhibitors for AA2024 aluminium alloy, Corrosion Science, 47(12), 3368-3383.
- [48] A. N. Khramov, N. N. Voevodin, V. N. Balbyshev, M.S.Donley (2004) Hybrid organo-ceramic corrosion protection coatings with encapsulated organic corrosion inhibitors, Thin Solid Films, 447-448, 549-557.
- [49] H.Yang, W.J.Van Ooij (2004) Plasma-treated triazole as a novel organic slow-release paint pigment for corrosion control of AA2024-T3, Progress in Organic Coatings, 50(3), 149-161.
- [50] W.Qafsaoui, F.Huet, H.Takenouti (2009) Analysis of the Inhibitive Effect of BTAA on Localized Corrosion of Al 2024 from Electrochemical Noise Measurements, Journal of the Electrochemical Society, 156(2), C67-C74.
- [51] W.Qafsaoui, H.Takenouti (2010) Corrosion protection of 2024-T3 aluminium alloy by electro-polymerized 3-amino-1,2,4-triazole in sulphate solution containing chloride, Corrosion Science, 52(11), 3667-3676.

ABSTRACT

THE THIAZOLE AND TRIAZOLE DERIVATIVES AS INHIBITORS OF METAL CORROSION, PART I

This review is a result of the literature survey concerning the possibility of inhibition of steel and aluminum alloy corrosion in different conditions using organic compounds. As it is well known, in the most cases, molecules which contain hetero atoms as nitrogen, sulfur and oxygen exhibit good inhibition properties against metal corrosion. Thiazole and triazole derivatives belong to the group of compounds which exhibits inhibition properties against metal corrosion in different media. There are some new investigation techniques as well as the new research approaches and new methods of inhibitor application that are developed recently.

Keywords: thiazoles, triazoles, corrosion inhibitors, steel, aluminium.

Review paper

Paper received: 25. 12. 2015.

Paper accepted: 22. 02. 2016.

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