

ĐENĐI VAŠTAG*, JELENA NAKOMČIĆ

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/ZasMat1602213V



Zastita Materijala 57 (2)
213 – 224 (2016)

Derivati tiazola i triazol kao inhibitori korozije metala, II deo

IZVOD

Rezultati literaturnog istraživanja o mogućnosti inhibicije korozije bakra u različitim sredinama primenom derivata tiazola i triazola su predstavljeni u ovom preglednom radu. Kao potencijalni inhibitori korozije bakra ispitivana su mnoga organska jedinjenja, ali kao što je dobro poznato u najvećem broju slučajeva sa dobrim inhibitorским osobinama raspoložu molekuli koji u sebi sadrže heteroatome azota i/ili sumpora. Derivati tiazola i triazol pripadaju grupi jedinjenja koji imaju mogućnost inhibicije korozije bakra u različitim sredinama.

Ključne reči: tiazoli, triazoli, inhibitori korozije, bakar.

1. UVOD

Bakar i njegove legure spadaju u važne konstrukcione materijale, usled čega je njihovo koroziono ponašanje kao i mogućnost zaštite od korozije vrlo aktuelna tema mnogih istraživanja. Dobro je poznato, da prisustvo oksidacionih sredstava, kompleksirajućih agenasa, kisele ili bazne sredine doprinosi značajnom smanjenju korozione otpornosti bakra i njegovih legura, a da se zaštita od korozije može postići na različite načine, pri čemu u jedan od najzastupljenijih vidova zaštite spada primena korozionih inhibitora.

2. TRIAZOLI KAO INHIBITORI KOROZIJE BAKRA

Kao potencijalni inhibitori korozije bakra pretežno su proučavani derivati triazola, organska jedinjenja koja poseduju –SH grupu, imidazoli, derivati tiouree, azoli itd [1], a u novije vreme derivati purina, aminokiselina kao i ekstrakti različitih biljaka i prirodni proizvodi [2]. Za sve njih je zajedničko da u svom molekulu imaju prisutan heteroatom azota i/ili sumpora. Pri tome zanimljivo je istaći da radovi posvećeni koroziji bakra i mogućnosti njegove inhibicije u kiselj sredini, za razliku od radova koji se odnose na koroziju u neutralnoj sredini su relativno malo zastupljeni. U literaturi veliku zastupljenost kao inhibitora korozije bakra u sredinama različite kiselosti imaju derivati triazola i tiazola.

Autor za korespondenciju: Đenđi Vaštag

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

Rad primljen: 11. 01. 2016.

Rad prihvaćen: 04. 03. 2016.

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

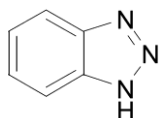
Među prve koji u istraživanja uvodi derivate triazola kao potencijalne inhibitore korozije bakra u kiselj sredini spada Cotton [3] ispitivajući zaštitno dejstvo benzotriazola na koroziju bakra.

Schultze [4] se u svom radu bavi proučavanjem inhibitorских osobina 3-amino-5-heptil-triazola u 0,5 mol dm⁻³ H₂SO₄ na koroziju bakra, pri čemu zaključuje da se u prisustvu ovog inhibitora u koncentraciji od 0,001 mol dm⁻³ koroziona gustina struje smanjuje dva do tri puta u odnosu na osnovni rastvor.

Elmorosi [5] u svom radu upoređuje inhibitorска svojstva dve grupe jedinjenja u 0,5 mol dm⁻³ H₂SO₄, fenilazopirazola i fenilazohidroksihinolina s jedne strane i orto-, para- i meta-bromobenzilkarboksi-1,2,3-triazola sa druge strane. Kod prve grupe jedinjenja utvrđuje da pri koncentraciji od 1x10⁻⁵ mol dm⁻³ fenilazohidroksihinolin poseduje bolje inhibitorско dejstvo na koroziju bakra pri ovim uslovima. Kod druge grupe jedinjenja najbolju efikasnost registruje kod para-bromo derivata triazola ~ 97 % i to pri najmanjoj koncentraciji od 1x10⁻⁶ mol dm⁻³.

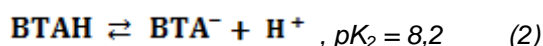
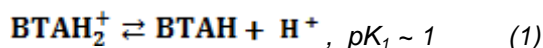
Najveću popularnost među ispitivanim organskim jedinjenjima kao potencijalnim inhibitorima korozije bakra ima benzotriazol (BTA) i njegovi derivati. Još od pedesetih godina prošlog veka dobro je poznato dejstvo 1,2,3-benzotriazola (BTA) u zaštiti bakra i njegovih legura od korozije. Od tada pa do danas se ispituje njegovo dejstvo na inhibiciju korozije bakra u različitim korozionim sredinama.

BTA je heterociklično organsko jedinjenje koje se sastoji iz benzena i triazolnog prstena (slika 1).



Slika 1 - Struktura benzotriazola

U toku istraživanja utvrđeno je da se veza sa bakrom ostvaruje preko atoma azota u triazolnom prstenu, mada tačan mehanizam zaštitnog dejstva nije u potpunosti razjašnjen ni do danas. Generalno, dva mehanizma inhibicije su opšte prihvaćena. Prema prvom mehanizmu dolazi do adsorpcije molekula benzotriazola na bakarnu površinu [6], dok drugi mehanizam podrazumeva formiranje polimernog kompleksa sa bakrom [7,8]. Osim toga, predložena je i adsorpcija i formiranje kompleksa u isto vreme, pri čemu je utvrđeno da dominantan mehanizam zavisi od primenjene koncentracije inhibitora, potencijala i pH vrednosti rastvora [9]. pH vrednost ima uticaj na naelektrisanje benzotriazola u kojem je pretežno zastupljen u rastvoru [10]:



Pri veoma niskim pH vrednostima ($\text{pH} \leq 1$) dominira protonovani oblik molekula (BTAH_2^+), u slabo kiseloj sredini neutralan molekul (BTAH), dok sa porastom pH vrednosti raste zastupljenost deprotonovanog oblika molekula (BTA^-). Analiza rezultata kompjuterskih simulacija zasnovanih na teoriji funkcionala gustine (DFT) ukazuje na znatno jače vezivanje deprotonovane forme benzotriazola za površinu bakra koja stoga predstavlja stvarnu aktivnu vrstu za inhibiciju korozije [11]. Ovaj rezultat je i eksperimentalno potvrđen, pošto benzotriazol ispoljava najmanju efikasnost u kiselim rastvorima [12,13], u kojima je i količina deprotonovanog oblika najmanja. U cilju pronalaženja mogućnosti povećanja inhibitorске efikasnosti BTA u kiseloj sredini u odnosu na koroziju bakra ispitan je uticaj različitih supstituentskih grupa na inhibitorско dejstvo osnovnog molekula benzotriazola kao sinergetsko dejstvo različitih dodataka.

Inhibitorsko dejstvo benzotriazola na koroziju bakra, kao što je već navedeno, među prvima ispituje Cotton [3]. On dolazi do zaključka da BTA formira BTA-Cu^+ kompleks koji se zatim u obliku nerastvornog filma izdvaja na bakarnoj površini. Do sličnog zaključka u svom istraživanju dolazi i Poling [14].

D. Altura [15] prati koroziju bakra u deaerisanom rastvoru H_2SO_4 ($\text{pH} = 0,3 - 2,8$) u prisustvu BTA u opsegu koncentracije od $0 - 16,7 \text{ mmol dm}^{-3}$. Pri tome uočava da povećanjem koncentracije inhibitora raste njegova efikasnost i da inhibitor svoje zaštitno dejstvo ispoljava adsorpcijom na površinu metala blokirajući pri tome aktivna mesta izdvajanja vodonika.

R. Walker [16] u svom radu zaključuje da u rastvoru sumporne kiseline ($\text{pH} = 1,2 - 1,8$) naftotriazol ispoljava bolju efikasnost (63%) od benzotriazola (32%) i triazola (16%). Značajno bolju efikasnost naftotriazola on objašnjava veličinom molekula.

Wu [17] proučava supstituisane derivate benzotriazola (BTA) u deaerizovanoj H_2SO_4 . Kao rezultat iznosi da u prisustvu $5\text{-NH}_2\text{-BTA}$, 5-COOH-BTA i 5-Cl-BTA dolazi do fizičkog blokiranja bakarne površine adsorpcijom samog organskog jedinjenja ili nerastvornog BTA-Cu^+ kompleksa što su Cotton [3] i Poling [14] već zaključili. Nalazi da efikasnost ispitivanih jedinjenja raste u sledećem nizu: $5\text{-NH}_2\text{-BTA} < 5\text{-COOH-BTA} < 5\text{-Cl-BTA}$. Takođe je uočava da se rastvaranje bakra kao i kod netretiranog metala vrši u dvoelektronskom koraku.

M. Hepel [18] koristeći kvarc-kristalnu mikrovalu ispituje inhibitorско dejstvo BTA u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ H_2SO_4 na polipirolnom filmu koji je prevučen bakrom. Pri tome uočava da BTA efektivno štiti ovaj film, ali da je korozija bakra na ovakvom kompozitu veća nego na čistom metalu.

G. Moretti [19] upoređuje inhibitorски efekat BTA i 1-OH-BTA u rastvoru sumporne kiseline pri pH vrednosti od 1,7. Nalazi da se najbolji zaštitni efekat postiže pri koncentraciji inhibitora od $0,002 \text{ mol dm}^{-3}$ i da 1-OH-BTA poseduje manji inhibitorски efekat (76 %) nego BTA (90 %) pri ovim uslovima.

N.Huynh i V. Otieno-Alego [20] ispituju inhibitorско dejstvo 5-COOH-BTA i 4-COOH-BTA u kiselu-sulfatnoj sredini ($\text{pH} = 0 - 4$) na koroziju bakra. Porastom koncentracije inhibitora uočavaju porast njegove efikasnosti. Najbolju zaštitnu moć autori registruju pri koncentraciji od $7 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, i da pri tome 5-COOH-BTA ispoljava znatno veću efikasnost ($\sim 70 \%$) nego 4-COOH-BTA ($\sim 20 \%$). Zanimljivo je još istaći da pri višoj pH-vrednosti rastvora registruju nižu inhibitorскую efikasnost ispitivanih jedinjenja.

Svoja istraživanja N.Huynh [21] nastavlja koristeći smešu 4-COOH-BTA i 5-COOH-BTA (CBTA) kao inhibitora korozije bakra u sistemima gde se pH - vrednost kreće u opsegu od $0 - 8$. Pri tome dolazi do zaključka da u odnosu na BTA čija je efikasnost u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ H_2SO_4 pri $\text{pH} = 0$ približno 50 %, ova smeša u koncentraciji od $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ postiže inhibitorскую efikasnost čak do 98 %. N.Huynh [22] u svoja istraživanja uključuje i 4 i 5-alkilestare COOH-BTA pri već navedenim uslovima. Pri tome konstatuje da se kao najefikasniji inhibitor korozije bakra pokazao oktilestar- COOH-BTA sa efikasnošću od 95 %, dok najmanju zaštitu bakru pri ovim uslovima pruža metilderivat COOH-BTA , jedva 30 %.

Huynh i saradnici [23] takođe proučavaju i seriju alkil estara (metil-, butil-, heksil- i oktill-) CBTA

sinetisanih iz smeše 4-karboksibenzotriazola i 5-karboksibenzotriazola (4-CBTA i 5-CBTA), kao potencijalne inhibitore korozije bakra u kiselom, aerisanom $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvoru Na_2SO_4 (pH ~ 0). Kao što je i očekivano, dobili su da inhibitorska efikasnost protonovanih estara ($\text{CBTAH}_2^+\text{-R}$) raste sa porastom dužine ugljovodoničnog lanca prisutnog u molekulu. Povećanje inhibitorske efikasnosti objašnjavaju jačom fizičkom adsorpcijom sa povećanjem broja metilenskih grupa. Naime, svako jedinjenje se hemisorbuje na površini bakra preko azota triazolnog prstena, a fizisorbuje preko ugljovodoničnog lanca. Usled čega u kiseloj sredini inhibitorske efikasnosti svih ispitivanih estara veće su ili jednake efikasnosti BTAH, pri čemu najbolje zaštitno dejstvo pokazuje oktil-estara (98 %).

U približno neutralnom sulfatnom rastvoru (pH~8) situacija je obrnuta [24], efikasnost inhibicije estara opada sa porastom dužine ugljovodoničnog lanca. Na višim pH vrednostima inhibicija se ostvaruje formiranjem neuređenog polimernog kompleksnog filma, pri čemu sterna prenapregnutost smanjuje zaštitno dejstvo filma. U približno neutralnoj sredini inhibitorske efikasnosti ispitivanih estara manje su u poređenju sa BTA, ali su ipak dovoljno visoke za njihovu praktičnu primenu ($\geq 75 \%$).

Ista grupa autora bavila se i ispitivanjem inhibitorskog dejstva prevlaka formiranih uranjanjem bakra u rastvore alkil estara CBTA. Dobijeni rezultati ukazuju na to da zaštitno dejstvo prevlake zavisi od temperature, vremena uranjanja i rastvarača korišćenog u rastvoru za oblaganje. Nađeno je da više temperature i duže vreme uranjanja smanjuju zaštitno dejstvo prevlake kao i to da bakar obložen korišćenjem alkohola ili acetona kao rastvarača je manje zaštićen, nego kada je obložen uranjanjem u vodeni rastvor. Utvrđeno je i da efikasnost inhibicije zaštitnih prevlaka u kiseloj, kao i u približno neutralnoj sulfatnoj sredini raste sa porastom dužine alkalnog lanca primenjenih estara. Prevlake formirane butil-, heksil- i oktil- estrima pružaju bolju zaštitu od onih formiranih od BTA [25].

BTA se pokazao takođe kao jedan od najboljih inhibitora u zaštiti bakarnih arheoloških artefakta od korozije [26,27].

Interesovanje za inhibitorska svojstva derivata BTA na koroziju bakra ne jenjava ni u novije vreme. Autori se pretežno koncentrišu na ispitivanje uticaja prisustva različitih supstituenata u osnovnom molekulu BTAH kao i na njegove inhibitorske karakteristike u odnosu na koroziju bakra u različitim sredinama. Tako na primer A. Frignani i saradnici [28, 29] ispituju dejstvo BTA i njegovih 5-alkil-derivata (metil-, butil-, heksil-, oktil- i dodecil-) na korozionu otpornost bakra u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvoru Na_2SO_4 i NaCl (pH 2,5), u cilju utvrđivanja uticaja dužine alifatičnog lanca na inhibitorsku efikasnost BTA. Zaključuju pri tome, da prisustvo supstituenta u položaju 5 benzenovog prstena povećava inhi-

bitorsku efikasnost osnovnog molekula sa povećanjem dužine lanca do šest ugljenikovih atoma, kao i da dovodi do povećanja brzine formiranja debljeg, manje defektnog, hidrofobnijeg i otpornijeg filma na površini bakra. Utvrdili su da pri nižim koncentracijama inhibitora dolazi do usporavanja katodne reakcije, dok se pri višim koncentracijama inhibitora ($>10 \mu\text{mol dm}^{-3}$ za butil- i heksil- derivate; $> 100 \mu\text{mol dm}^{-3}$ za BTA i metil derivate) cela površina bakra prekriva zaštitnim filmom što dovodi do usporavanja i anodne reakcije.

A. Arancibia i saradnici [30] analizirali su koroziono ponašanje bakra u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvoru HCl u prisustvu BTA i njegovih derivata: 5-metil BTA i 5-hloro BTA, u cilju utvrđivanja uticaja elektron donorskih ($-\text{CH}_3$) i elektron akceptorskih ($-\text{Cl}$) supstituenata na zaštitna svojstva BTA. Uočeno je da inhibitorska efikasnost ispitivanih jedinjenja opada po sledećem nizu: 5-hloro BTA > 5-metil BTA > BTA. Ovakvo ponašanje ispitivanih jedinjenja autori tumače na sledeći način: elektron-akceptorske osobine hlora na položaju pet benzenovog prstena utiču na kiselost vodonikovog atoma na položaju dva (uslovljavajući povećanje kiselosti 5-hloro BTA). Nakon otpuštanja vodonikovog atoma (moguće usled povećane kiselosti) atom azota u položaju dva predstavlja mesto interakcije sa površinom bakra, što dovodi do formiranja Cu-BTA. U slučaju 5-metil BTA i BTA dolazi do formiranja potpuno protonovane vrste (BTAH_2^+) koja stupa u interakciju sa bakrom. Elektron-donorske osobine metil grupe dodatno smanjuju mogućnost formiranja Cu-BTA.

K.F. Khaled sa saradnicima [31-33] u svojim radovima proučava dejstvo različitih derivata BTA (karboksamid, acetonitril, karbonil hlorid [31], fenilsulfonil, piridinilsulfonil [32], karbotioamid [33]) na korozionu otpornost bakra u $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvoru HNO_3 . Našli su da u azotnoj kiselini ispitivana jedinjenja na površini bakra mogu formirati različite intermedijere, tip nastalog intermedijera su odredili na osnovu potencijal-pH dijagrama. Kako se H^+ jon neprekidno troši prilikom rastvaranja bakra u kiseloj sredini, pH vrednost u blizini bakarne elektrode raste, usled čega autori zastupaju mišljenje da je Cu_2O metastabilno formiran na bakarnoj površini. Prisustvo Cu_2O olakšava adsorpciju molekula inhibitora formiranjem vodoničnih veza. Utvrđeno je da je sposobnost formiranja vodonične veze sa oksidovanom površinom metala proporcionalna broju NH veza u molekulu kao i da ima direktan uticaj na povećanje inhibitorske efikasnosti.

Antonijević [34] sa saradnicima ispituje zaštitnu funkciju BTA filma formiranog na bakarnoj površini u rastvoru natrijum tetraborata koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Autori dolaze do zaključka da u opsegu ispitivane koncentracije BTA ($8,4 \times 10^{-7}$ do $8,4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) i vremena uranjanja elektrode u rastvor BTA (15 min, 1h, 4h i 48h) inhibitorska efikasnost raste kao što je i očekivano i sa poratom concen-

tracije triazola kao i sa vremenom uranjanja elektrode. Takođe uočavaju da se mnogo bolji zaštitni efekt postiže ako se elektroda prvo tretira sa BTA i nakon toga izloži dejstvu korozione sredine nego kada se BTA direktno doda u ispitivani rastvor. Autori ista istraživanja sprovode i u prisustvu hloridnih jona u opsegu koncentracije od 0,01-0,5 mol dm⁻³ sa bakarnom elektrodom koja je prethodno 1 sat bila uronjena u rastvor BTA koncentracije 1,7x10⁻² mol dm⁻³ i pri tome uočavaju da sa porastom koncentracije hloridnih jona dolazi do pomeranja „breakdown“ potencijala ka negativnijim vrednostima.

Naučnike, takođe, privlači mogućnost pronalazjenja optimalnog sinergetskog dodatka u cilju povećanja inhibitorске efikasnosti derivata BTA u odnosu na koroziju bakra u različitim sredinama. Tako na primer, Wu [35] u svom radu ispituje kako dodatak KI utiče na inhibitorско dejstvo BTA u 0,5 mol dm⁻³ H₂SO₄. Pri tome konstatuje da se pri istim koncentracijama BTA i KI od 0,01 mol dm⁻³ efikasnost zaštite povećava za 15 %.

D. Jope [36] sa saradnicima proverava sinergetski efekat KI na benzotriazol (BTA), tolitriazol (TTA) i karboksitriazol (CBT) u 0,1 mol dm⁻³ Na₂SO₄ pri pH = 2,95 koristeći kvarc-kristalnu mikrovagu. Pri tome nalazi da se dodatkom KI rastvorima ovih organskih jedinjenja javlja sinergizam. Najbolji efekat registruje prilikom kombinacije TTA i KI. Utvrđuje još da u prisustvu samog BTA dolazi do stvaranja trodimenzionalnog filma na bakarnoj površini, dok se u prisustvu smeše KI i BTA formira film debljine svega nekoliko molekula.

R. F. V. Villamil [37,38] sa saradnicima prati sinergetski efekat natrijum-dodecilsulfata na inhibitorско dejstvo benzotriazola u rastvoru sumporne kiseline. Dok se Gelman [39] bavi proučavanjem osobina zaštitnog filma koji nastaje kao rezultat udruženog dejstva dva inhibitora, 1,2,3-benzotriazola i kalijum-sorbata. Dolazi do zaključka da ova-ko formiran film obezbeđuje bakarnoj površini bolju zaštitu u rastvoru kalijum-sulfata, nego pri individualnom dejstvu inhibitora.

Gopi i saradnici [40] ispituju inhibitorско dejstvo benzotriazola (BTA), 1-(2-pirolkarbonil) benzotriazola (PBTA) i 1-(2-tienilkarbonil) benzotriazola (TBTA) na koroziju bakra u podzemnoj vodi kao i sinergetski efekat natrijumdodecilsulfata (SDS) i molibdena na navedene inhibitore, primenom polarizacionih merenja, ciklične voltametrije, elektrohemijske impedansne spektroskopije (EIS) i skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM). Autori na osnovu dobijenih rezultata zaključuju da inhibitorска efikasnost raste u nizu BTA<PBTA<TBTA; da SDS za razliku od molibdena ispoljava sinergetski efekat na ispitivane inhibitore i dovodi do povećanja njihove efikasnosti, a da se najbolji efekat zaštite uočava kada se ispitivanim inhibitorima doda i SDS i molibden.

U novije vreme, takođe, ne jenjava popularnost derivata triazola kao potencijalnih inhibitora korozije bakra u sredinama različite agresivnosti. Ono što se može uočiti je da se i dalje ispituje uticaj različitih supstancija na inhibitorскую efikasnost derivata triazola kao i kinetički i termodinamički parametri njihovog inhibitorског dejstva u cilju upoznavanja mehanizma delovanja. Tako na primer, Hu sa saradnicima [41] ispituje inhibitorске osobine dva derivata triazola: dinikonzola ((E-1-(2,4-dihlorofenil)-4,4-dimetil-2-(1,2,4-triazol-1-il)-1-pent-3-enil-ol) i triadimefona (1-(4-hlorofenoksi-3,3-dimetil-1-(1H-1,2,3-triazol-1-il)-2-butanon)) u 3,5% NaCl u funkciji koncentracije primenom gravimetrijske, polarizacione metode i SEM-a. Dobijeni rezultati pokazuju da oba jedinjenja ispoljavaju vrlo sličnu inhibitorскую efikasnost koja raste sa porastom primenjenе koncentracije (čak i do 98 %). Autori zaključuju da oba jedinjenja zaštitnu ulogu ostvaruju hemisorpcijom na bakarnu površinu koja se odigrava po mehanizmu Langmirove izoterme.

Ispitivanjem komercijalnih amino derivata triazola: 1,2,4-triazol (TR), 3-amino-1,2,4-triazol (ATA) i 2-4-diamino-1,2,4-triazol (DTA) kao potencijalnih inhibitora korozije bakra u kiseloj sulfatnoj sredini (1 mol dm⁻³ H₂SO₄) bavi se Soumoue sa saradnicima [42]. Primenom različitih metoda: gravimetrijske, potenciodinamičke polarizacione i EIS autori utvrđuju da se ispitivana jedinjenja adsorbuju na bakarnoj površini i da im efikasnost opada u nizu: DTA>ATA>TR, a zavisi, takođe, i od vremena izlaganja inhibitorском rastvoru.

Tao i saradnici [43] proučavaju inhibitorске osobine jednog složenog triazola: 2-(4-hlorofenil)-3-ciklopropil-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)butan-2-ola (CPA) na koroziju bakra u 0,5 mol dm⁻³ H₂SO₄ u opsegu koncentracija od 10⁻⁵-10⁻³ mol dm⁻³ primenom polarizacionih merenja, EIS i SEM u opsegu temperature od 288-303K. Na osnovu rezultata zaključuju da inhibitorска efikasnost primenjenog jedinjenja pri datim uslovima raste sa porastom njegove koncentracije, dok porast temperature iznad 298 K dovodi do opadanja njegove zaštitne funkcije. Protekcija se ostvaruje adsorpcijom inhibitora na bakarnoj površini koja se odvija po Bokris-Svinkelsovom mehanizmu.

Zarrouk sa saradnicima [44] ispituje triazol koji u bočnom nizu sadrži atom sumpora: 4-amino-3-hidrazino-5-merkpto-1,2,4-triazol, kao potencijalni inhibitor bakra u jako kiseloj sredini (2 mol dm⁻³ HNO₃), u opsegu koncentracija od 10⁻⁵ mol dm⁻³-10⁻³ mol dm⁻³ i temperature od 303-343 K. Nalaze da ispitivano jedinjenje raspolaže dobrim inhibitorским osobinama, koje su u funkciji primenjene koncentracije i temperature korozione sredine. Na osnovu dobijenih rezultata autori određuju kinetičke i termodinamičke parametre procesa korozije bakra pri datim uslovima, na osnovu čega predlažu mehanizam delovanja ovog merkpto triazola.

Huiwen Tian i saradnici [45], takođe, ispituju inhibitorska svojstva dva derivata triazola koji u sebi sadrže i atom sumpora: 4-amino-5-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol (APTT) i 4-amino-5-nitrofenil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol (ANTT) u opsegu koncentracije od 5 do 100 mg dm⁻³ na koroziju bakra u 3,5% NaCl primenom gravimetrijskih, elektrohemijskih merenja, SEM-a i kvantno-hemijskih proračuna. Zaključuju da se ispitivani derivati ponašaju kao mešoviti inhibitori koji se po Langmirovoj izotermi adsorbuju na bakarnu površinu pri čemu im sa porastom koncentracije raste i inhibitorska efikasnost (>90%). Dok na osnovu teoretskih proračuna utvrđuju da inhibitorska efikasnost raste sa porastom E-HOMO i smanjenjem sa E-LUMO-E-HOMO.

3. TIAZOLI KAO INHIBITORI KOROZIJE BAKRA

Prisustvo atoma sumpora u molekulu inhibitora u većini slučajeva doprinosi povećanju efikasnost zaštite bakra od korozije, bilo da se on nalazi u bočnom nizu (tiol, merkaptani, itd.) ili u samom heterocikličnom prstenu (tiazoli). Bolja inhibitorska efikasnost tumači se povećanjem polarizabilnosti i smanjenjem rastvorljivosti jedinjenja koja sadrže sumpor.

Početak proučavanja mogućnosti zaštite bakra od korozije primenom derivata koji u sebi sadrže i atom sumpora – tiazola, može se svesti negde na 70-te godine dvadesetog veka. Prva detaljnija ispitivanja dejstva derivata tiazola na koroziju bakra vezuju se za Trabenellia i saradnike [46,47]. Oni ispituju mogućnost zaštite bakra od korozije u hloridnoj sredini različite kiselosti (pH 1,2-8,5) primenom sledećih derivata tiazola: 2-amino-1,3-tiazol (AT), 2-(N-metilamino)-1,3-tiazol (Me-AT), 2-(N,N-dimetilamino)-1,3-tiazol (DiMe-AT), 2-(N-fenilamino)-1,3-tiazol (PAT), 2-(N-4-metoksifenilamino)-1,3-tiazol (PMPAT), 2-(N-4-nitrofenilamino)-1,3-tiazol (NPAT) i 2-amino-benzo-1,3-tiazol (2-ABT) [46]. Pri čemu su inhibitorsko dejstvo ispitivanih jedinjenja registrovali samo u manje kiseloj sredini (pH>5). Najbolji efekat od 95 % pri tome uočen kod 2-(N-4-metoksifenilamino)-1,3-tiazola pri koncentraciji od 1x10⁻⁴ mol dm⁻³, pri pH vrednosti rastvora od 5,7. Trabanelli sa saradnicima [47], takođe, ispituje i mogućnost primene N-2-aminotiazol-salicilidenimida (NNS) i N-2-aminobenzotiazol-salicilidenimida (NNSB) u zaštiti bakra i njegovih legura od korozije u 5 % HCl, međutim dobijeni rezultati ukazuju na da data jedinjenja u kiseloj hloridnoj sredini ne pružaju bakru dobru korozionu zaštitu.

Ponašanje bakra u česmenskoj vodi pri pH vrednostima 5, 7 i 9 na temperaturi 50°C u prisustvu različitih koncentracija 2-amino-tiazola (ATZ) i 2-amino-4,6-dimetil-pirimidina (ADMP) primenom foto-elektron spektroskopije X-zracima i polarizacionim merenjima ispitivali su F.H. Al-Hajjar i F.M. Al-Kharafi [48]. Autori su zaključili da se inhibicija

korozije bakra ostvaruje formiranjem kompleksnog zaštitnog sloja na metalnoj površini. Utvrdili su da u kiseloj i neutralnoj sredini ATZ formira komplekse i sa Cu(II) i Cu(I) jonima, dok ADMP formira kompleks sa Cu(II), a u manjoj meri i sa Cu(I) jonima. U prisustvu oba inhibitora sa porastom baznosti rastvora koncentracija kompleksa sa Cu(I) jonima raste. Molekuli inhibitora formiraju kompleks sa bakrom preko slobodnog elektronskog para azota. Obrazovanje Cu₂O se ne isključuje, iako se smatra da je prisutna koncentracija zanemarljivo mala. Dobijeni rezultati potvrđuju da ATZ i ADMP inhibiraju koroziju bakra u česmenskoj vodi pri svim ispitivanim pH vrednostima.

U svom radu I.H.R. Tomi i saradnici [49] su ispitivali derivate tiazola: 2-amino-4-(4-hlorofenil)-tiazol (1), 2-amino-4-(4-bromofenil)-tiazol (2), 4-(2-aminotiazol-4-il)-fenol (3); i derivate tiadiazola: 5,5'-(etan-1,2-diildisulfanediil) bis (1,3,4-tiadiazol-2-amin) (4), 5,5'-(propan-1,3-diildisulfanediil) bis (1,3,4-tiadiazol-2-amin) (5) kao inhibitore korozije bakra u 1,0 mol dm⁻³ HNO₃ merenjem gubitka mase. Utvrđeno je da navedena jedinjenja smanjuju gubitak mase metala, čime inhibiraju koroziju bakra u 1,0 mol dm⁻³ HNO₃. Uočeno je da u ispitivanom temperaturnom opsegu (30–60 °C) nakon 3 sata izlaganja, efikasnost inhibicije svih ispitivanih jedinjenja opada sa porastom temperature, a raste u zavisnosti od hemijske strukture nizu: 1 < 2 < 3 < 4 < 5. Razliku u efikasnosti inhibitora autori objašnjavaju prisutvom različitih supstituenata na fenil prstenu. Naime, prisustvo elektron donorske grupe (-OH) u jedinjenju 3 dovodi do povećanja inhibitorske efikasnosti u odnosu na jedinjenja 1 i 2 koja sadrže elektron akceptorske grupe (-Cl i -Br). Bolju inhibitorsku efikasnost tiadiazola u poređenju sa tiazolima objašnjavaju povećanjem broja aktivnih centara. Oba derivata tiadiazola sadrže kao aktivne centre četiri atoma sumpora i šest atoma azota, dok su kod derivata tiazola prisutni jedan atom sumpora i dva atoma azota.

F. Zucchi i saradnici [50] su ispitivali uticaj razmene toplote na efikasnost inhibicije korozije bakra različitim heterocikličnim derivatima u 3,5% NaCl. Ispitivana je inhibitorska efikasnost i derivata tiadiazola: 2-merkpto-5-metil-tiadiazol (2Mc-5Met-TDA), 2-amino-5-merkpto-tiadiazol (2Am-5Mc-TDA), 2-amino-5-trifluorometil-tiadiazol (2Am-5CF₃-TDA); derivata tiazolina: 2-merkpto-tiazolin (2Mc-Tiazolin), 2-amino-tiazolin (2Am-Tiazolin); derivata tiazola: 2-amino-tiazol (2Am-Tiazol), 2-amino-4-metil-tiazol (2Am-4Met-Tiazol) i 2-tioidantoina (2Tio); pri koncentracijama od 1,0x10⁻³ i 1,0x10⁻⁴ mol dm⁻³ elektrohemijским merenjima 1 sat nakon uranjanja bakarne elektrode u ispitivane rastvore. Eksperimenti su vršeni na konstantnoj temperaturi (t = 35 °C) i u uslovima toplotne razmene (Δt = 60 °C). Od svih ispitivanih jedinjenja, 2Mc-5Met-TDA i 2Am-5Mc-TDA su ispoljili najbolja zaštitna svojstva pri datim eksperimentalnim uslovima (tabela 1).

Tabela 1 - Efikasnost inhibicije korozije bakra različitim heterocikličnim derivatima

	t = 35 °C		Δt = 60 °C	
	Koncentracija / mol dm ⁻³			
	1,0x10 ⁻³	1,0x10 ⁻⁴	1,0x10 ⁻³	1,0x10 ⁻⁴
	η / (%)			
3,5% NaCl	-	-	-	-
2Mc-5Met-TDA	99,90	96,00	99,90	99,80
2Am-5Mc-TDA	99,80	47,60	99,90	68,60
2Am-5CF3-TDA	60,70	47,20	87,30	53,60
2Mc-Tiazolin	99,20	98,70	98,80	96,60
2Am-Tiazolin	98,40	71,70	89,40	62,40
2Tio	90,70	86,80	97,80	87,10
2Am-Tiazol	87,40	-	46,90	-
2Am-4Met-Tiazol	89,60	-	63,80	-

Autori su zaključili da supstitucija tri vodonikova atoma metil grupe u položaju pet kod 2Am-5Mc-TDA sa tri atoma fluora dovodi do smanjenja inhibitorске efikasnosti, naročito pri uslovima razmene toplote. Od tiazolin derivata, 2Mc-Tiazolin je ispoljio visoku efikasnost inhibicije na konstantnoj temperaturi kao i pri toplotnoj razmeni, dok se zaštitna svojstva 2Am-Tiazolin smanjuju u uslovima toplotne razmene. Ponašanje slično 2Am-Tiazolin uočeno je kod 2Tio. Toplotna razmena imala je negativan uticaj na sve derivate tiazola, pri tim uslovima njihova inhibitorска svojstva su snažno redukovana.

Takođe, praćena je i promena brzine korozije bakra sa vremenom u 3,5 % rastvoru NaCl u odsustvu i prisustvu inhibitora pri koncentraciji od 1,0x10⁻³ mol dm⁻³ u uslovima razmene toplote

polarizacionim merenjima u 100 časovnom testu. Rezultati su pokazali da samo 2Mc-5Met-TDA, 2Am-5Mc-TDA, 2Mc-Tiazolin i 2Am-Tiazolin ne gube inhibitorска svojstva sa vremenom, naime na kraju testa jedino 2Mc-5Met-TDA i 2Am-5Mc-TDA zadržavaju visoku inhibitorску efikasnost.

E.M. Sherif je ispitivao uticaj 2-amino-5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazola na koroziju bakra u 3,0% rastvoru NaCl [51] i u aerisanom rastvoru 0,5 mol dm⁻³ HCl [52] kao i 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazola u 3,0% rastvoru NaCl [53] i u 0,5 mol dm⁻³ rastvoru HCl [54], primenom gravimetrijskih merenja i različitih elektrohemijskih i mikroskopskih tehnika. Dobijene vrednosti efikasnosti inhibicije prikazane su u Tabeli 2a i Tabeli 2b.

Tabela 2a - Rezultati efikasnosti inhibicije korozije bakra korišćenjem derivata 2-amino-5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazola

Inhibitor	Rastvor		c (inh) mmol dm ⁻³	Gubitak mase		Pol. merenja	EIS	
				η / (%)				
2-amino-5-(etiltio)-1,3,4-tiadiazol	3,0% NaCl	deaerisan	-	-		-	-	
			1,0	-		~ 58,00	~ 96,00	
			5,0	-		~ 68,00	~ 98,00	
		aerisan	-	-		-	-	
			1,0	2 dana	~ 83,00	~ 71,00	~ 97,00	
			10 dana	~ 92,00				
	5,0	2 dana	~ 84,00	~ 82,00	~ 98,00			
	10 dana	~ 93,00						
	Obogaćen sa O ₂	-	-		-	-		
		1,0	-		~ 84,00	~ 99,00		
	0,5 mol dm ⁻³ HCl		1,0	-	-		-	-
				2 h	~ 22,00	47,20	54,80	
			12 h	~ 40,00				
			5,0	2 h	~ 43,00	66,70	70,80	
12 h				~ 59,00				
10,0			2 h	~ 60,00	73,30	78,50		
	12 h	~ 77,00						

Tabela 2b - Rezultati efikasnosti inhibicije korozije bakra korišćenjem 2-amino-5-etil- 1,3,4-tiadiazola

Inhibitor	Rastvor		c (inh) /mmol dm ⁻³	Gubitak mase	Pol. merenja		EIS
				η / (%)			
2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazol	3,0% NaCl	deaerisan	-	-	-	-	-
			1,0	-	25,00	84,00	
			5,0	-	41,70	95,00	
		Aerisan	-	-	-	-	
			1,0	2 dana	~ 66,00	60,00	87,90
				10 dana	~ 100,00		
			5,0	2 dana	~ 60,00	71,40	99,00
				10 dana	~ 97,00		
			Obogaćen sa O ₂	-	-	-	-
	1,0	-		81,00	93,80		
	5,0	-		87,40	99,60		
	0,5 mol dm ⁻³ HCl	-	-	-	-		
		1,0	2 h	~ 39,00	44,50	61,50	
			12 h	~ 38,00			
		5,0	2 h	~ 49,00	56,70	79,70	
2 h			~ 55,00				

Takođe, može se uočiti da su vrednosti efikasnosti inhibicije dobijene merenjima impedanse znatno veće od onih dobijenih polarizacionim merenjima pri svim koncentracijama inhibitora. Kao razlog za to autori navode uranjanje bakarne elektrode u ispitivan rastvor jedan sat pre izvođenja merenja impedanse, što omogućava formiranje inhibitorskog filma na bakarnoj površini, dok su polarizaciona merenja rađena odmah nakon uranjanja elektrode u ispitivani rastvor. SEM i EDAX istraživanja pokazala su da ispitivani tiadiazoli inhibiraju koroziju bakra adsorpcijom na površinu metala, čime smanjuju mogućnost formiranja bakar hloridnih i oksihloridnih kompleksa preko kojih se odvija rastvaranje bakra.

Tang sa saradnicima [55] proučava uticaj fenil supstituisanih amino tiadiazola: 5-fenil-2-amino-1,3,4-tiadiazol (APT), 5-(4-metoksifenil)-2-amino-1,3,4-tiadiazol (AMPT) i 5-(4-nitrofenil)-2-amino-1,3,4-tiadiazol (ANPT), na korozionu otpornost bakra u 0,5 mol dm⁻³ H₂SO₄, potenciodinamičkom polarizacijom i elektrohemijomskom impedansnom spektroskopijom. Dobijeni rezultati ukazuju na to da ispitivana jedinjenja inhibiraju koroziju bakra u 0,5 mol dm⁻³ H₂SO₄ sa porastom efikasnosti koja prati redosled: ANPT < APT < AMPT. Mehanizam dejstva je fizisorpcija koja se odigrava prema modelu Langmirove adsorpcione izoterme.

Ekstrakt dobijen iz lišća nima (Azadirachta indica), (AI), ispitivan je kao inhibitor korozije bakra u 0,5 mol dm⁻³ H₂SO₄ [56]. Nađeno je da AI ekstrakt sadrži nekoliko hiljada jedinjenja među kojima

su: azadirahthin, azadiron, gedunin, nimbin, nimbadiol, nimbinen, nimbolid, nimonol, nimbolin, salanin, margolon, melianol, vilasanin, flavanoide i strukturno slična jedinjenja [57,58]. Većina jedinjenja ima komplikovanu molekulsku strukturu i veliku molekulsku masu. Stoga je očekivano da AI ekstrakt pokaže dobru sposobnost inhibicije korozije bakra. Dobijeni rezultati su upoređeni sa dejstvom 2-acetamino-5-merkaptio-1,3,4-tiadiazola (AAMTDA) i BTAH kao klasičnim inhibitorima korozije bakra. Najbolja efikasnost inhibicije ostvarena je sa AAMTDA (92,7%), dok je AI (86,4%) pokazao malo bolju efikasnost od BTAH (85,5%). Rezultati ukazuju na dvojni prirodu mehanizma inhibicije, nađeno je sa jedne strane da BTAH inhibira aktivnu koroziju bakra, pri čemu mu je inhibitorско dejstvo naglašenije u pasivnoj oblasti, a sa druge strane zaštitno dejstvo AAMTDA i AI je izraženije u oblasti aktivne korozije, dok je poboljšanje pasivacije manje prisutno. Zaključeno je da se ispitivani inhibitori adsorbuju na bakarnu površinu po zakonitostima Frumkinove adsorpcione izoterme, koja sugerše hemisorpciju kao mehanizam inhibitorског dejstva.

Analizom navedenih literaturnih podataka može se uočiti da bez obzira na veliki broj jedinjenja koji su ispitivani kao potencijalni inhibitori korozije bakra, adekvatnu zaštitu u kiseloj sredini ostvaruje samo limitirani broj. Takođe, uočljivo je da prisustvo sumporovog atoma pored azota u inhibitorском molekulu u većini slučajeva dovodi do porasta zaštitne funkcije inhibitora. Iz navedenih razloga istraživačka grupa Vaštag i saradnika odlučila se

na ispitivanje mogućnosti zaštite bakra od korozije u kiseloj (pH 3) sulfatnoj sredini ($0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$) primenom derivata koji u sebi pored atoma azota sadrže i atom sumpora.

Istraživanja na navedenu temu su započeta ispitivanjem mogućnosti primene derivata merkaptotetrazola: 5-merkpto-1-fenil-tetrazol, koji je već bio poznat kao dobar inhibitor korozije bakra u neutralnoj sredini [59,60] kao potencijalnog inhibitora korozije bakra u kiselu-sulfatnoj sredini [61, 62]. Potenciostatskim polarizacionim merenjima autori nalaze da se ispitivano jedinjenje ponaša kao mešoviti korozioni inhibitor u odnosu na bakar u kiselu sulfatnoj sredini, pri čemu njegova inhibitorska efikasnost raste u funkciji porasta koncentracije. Koncentracija od $0,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ registrovana je kao optimalna. Dalja ispitivanja rađena su pri ovoj koncentraciji primenom kvarc kristalne mikrovage (QCM) i skenirajućeg tunelirajućeg miroskopa (STM) u ravnotežnom stanju i pri polarizaciji bakarne elektrode (EC-STM i EC-QCM). Merenja kvarc kristalnom mikrovagom na potencijalu otvorenog kola (QCM) ukazuju na to da se dato jedinjenje bakarnu površinu štiti od korozije putem monoslojne adsorpcije (2D), pri čemu dolazi i do značajne promene morfologije bakarne površine u odnosu na korozionu sredinu (STM merenja). Dok se u korozionoj sredini registruje prisustvo značajne količine oksida, kao i korozionih oštećenja, u prisustvu inhibitora uočava se manje hrapava površina koja na sebi sadrži kompaktni inhibitorski film, čija se struktura ne menja značajno sa vremenom.

In-situ merenja pri polarizaciji bakarne elektrode ukazuju na to da inhibitor smanjuje gubitak mase bakarne elektrode i pri polarizaciji, a ujedno dovodi i do pomeranja „breakdown“ potencijala ka pozitivnijim vrednostima. Odsustvo redukcionog pika u reversnom katodnom skenu u prisustvu inhibitora za razliku od korozione sredine takođe predstavlja dokaz prisustva adsorbovanog inhibitora na bakarnoj površini. Praćenja morfologije bakarne elektrode pri polarizaciji elektrode (EC-STM) potvrđuju prisustvo inhibitorskog filma na bakarnoj površini u oblasti potencijala dvojnog sloja pa sve do -400 mV . *In-situ* promene morfologije bakarne površine takođe ukazuju na različiti mehanizam rastvaranja monokristala bakra (111), dok u kiselu sulfatnoj sredini bez prisustva inhibitora rastvaranje bakra počinje na ivicama kristalnih podova i nastavlja se niz stepenice, u prisustvu ispitivanog derivata tetrazola rastvaranje počinje od terasa pošto molekul inhibitora blokira ivice kristala.

Istraživanja ova istraživačka grupa nastavlja proučavanjem inhibitorskog dejstva serije derivata tiazola [63-72]. Osnovni cilj im je prilikom toga da utvrde uticaj koncentracije inhibitora kao i njegovih

hemijskih osobina na inhibitorsku efikasnost. Pored toga ispitivanjem kinetičkih i termodinamičkih parametra procesa korozije bakra u odsustvu i prisustvu ovih derivata autori teže pronalaznju mehanizam rastvaranja bakra odnosno glavnih faktora koji imaju uticaj na brzinu korozije bakra pri datim uslovima. Do sada su u svoja istraživanja uključili sledeće derivate tiazola: 5-benziliden-2,4-dioksotetrahidro-1,3-tiazol (BDT) [63-67], 5-(4'-izopropilbenziliden)-2,4-dioksotetrahidro-1,3-tiazol (IPBDT) [63-67], 5-(3'-teniliden)-2,4-dioksotetrahidro-1,3-tiazol (TDT), 5-(3',4'-dimetoksibenziliden)-2,4-dioksotetrahidro-1,3-tiazol (MBDT) [64-67] 5-(5'-metilfurfuriliden-2')-2,4-dioksotetrahidro-1,3-tiazol (MFDT) i 2-tiono-5-(4'-etoksibenziliden)-4-okso-tetrahidro-1,3-tiazol (TEBOT) [68], 5-(4'-dimetilaminobenziliden)-2,4-dioksotetrahidro-1,3-tiazol, (DABDT) [69, 70] koji se međusobno razlikuju po hemijskom sastavu odnosno supstituentu u položaju pet.

Rezultati dobijeni gravimetrijskim merenjima, polarizacionim merenjima, elektrohemijskom impedansnom spektroskopijom, kvarc kristalnom mikrovagom i skenirajućim elektronskim mikroskopom, su u međusobno dobroj saglasnosti. Sumirano kao glavni rezultati njihovih dosadašnjih istraživanja mogu se navesti:

- Polarizacionim merenjima je utvrđeno da ispitivana jedinjenja pretežno inhibiraju katodnu reakciju redukcije kiseonika, dok IPBDT inhibira i anodnu reakciju rastvaranja bakra [65, 67, 71].
- Efikasnost inhibicije ispitivanih derivata opada po sledećem nizu: IPBDT > DABDT > BDT > TDT > MBDT > TEBOT > MFDT [64, 66-68]. Najbolja efikasnost registrovana je u slučaju dva jaka elektrondonorska substituenta: izopropil (IPBDT) i dimetilamin (DABDT) grupe. Ove grupe poseduju pozitivni induktivni i pozitivni rezonantni efekat, koji su praćeni još i efektom hiperkonjugacije kod izopropil grupe. Navedeni efekti dovode do toga da se gustina elektronskog oblaka u molekulu IPBDT i DABDT derivata u većoj meri koncentriše u okolini atoma aktivnog centra (sumpor) [63], kiseonika na atomu C2 i dvostruke veze između ugljenika C2 i azota, preko kojih se ostvaruje veza sa bakrom. Boljoj efikasnosti IPBDT derivata doprinosi i njegova voluminoznost kao i linearna konfiguracija [71]. Od svih ispitivanih jedinjenja jedino IPBDT zadržava zaštitno dejstvo tokom dužeg vremenskog perioda usled formiranja kompaktnog filma na površini bakra [72].
- Kod većine jedinjenja ispitivana je i inhibitorska efikasnost u funkciji primenjene koncentracije. U svim slučajevim je utvrđeno da porast koncentracije dovodi do porasta inhibitorske efikasnosti [65,67-71]. Na osnovu dobijenih zavis-

nosti određene su i adsorpcione izoterme kao i promena slobodne Gibsove energije procesa adsorpcije. U slučaju IPBDT i DABDT utvrđeno je da se oni na bakarnu površinu adsorbuju prateći Langmirovu izotemu pri čemu formiraju koordinacionu vezu sa bakrom. Kod ostalih do sada ispitivanih jedinjenja se pokazalo da se njihova adsorpcija pretežno odigrava po Bokris-Svinkelsovoj izotermi i da se zaštita ostvaruje putem fizičke adsorpcije, pa samim tim oni ispoljavaju slabiju inhibitorску efikasnost nego IPBDT i DABDT.

- Merenja kvarc kristalnom mikrovagom otkrivaju da adsorbovani molekuli inhibitora na površini metala formiraju dvodimenzionalni monosloj koji sprečava koroziju bakra, čak i nakon otklanjanja inhibitora iz rastvora [64]. Merenja pri polarizacije bakarne elektrode u prisustvu do sada ispitivanih jedinjenja (BDT, IPBDT, MBDT i TDT) ukazuju na to da se rastvaranje bakra u prisustvu datih jedinjenja značajno smanjenjo a i da počinje na pozitivnijem potencijalu u odnosu na korozionu sredinu (pozitivniji „break-down“ potencijal), što predstavlja indikaciju o prisustvu kompaktnog inhibitorskog filma na površini bakarne elektrode. Takođe, dokaz o prisustvu tog filma je i odsustvo redukcionog pika u reversnom skenu koji je inače prisutan u korozionim rastvoru [66].
- Merenja elektrohemijske impedansne spektroskopije takođe daju informacije o karakteristikama inhibitorskog filma na bakarnoj površini i mehanizmu odigravanja reakcije rastvaranja bakra pri datim uslovima. Utvrđeno je da se u korozionoj sredini rastvaranje bakra odvija pod difuzionom kontrolom dok u prisustvu derivata tiazola otpor prenosu naelektrisanja preuzima dominantnu ulogu pri koroziji bakra u datim uslovima. Takođe, uočeno je da u prisustvu inhibitora dolazi do smanjenja nehomogenosti elektrodne površine, odnosno do porasta polarizacionog otpora kao i do smanjenja kapaciteta dvojnog sloja sistema. Svi navedni faktori pokazatelji su zaštitne funkcije datih derivata [64,65,70,72].
- Istraživanja su nastavljena proučavanjem uticaja temperature korozione sredine na ponašanje bakra u odsustvu kao i u prisustvu ispitivanih derivata tiazola, i to u cilju određivanja kinetičkih i termodinamičkih parametara datih procesa. Nađeno je da sa porastom temperature raste i inhibitorска efikasnost ispitivanih derivata. Kinetički parametri ukazuju da u prisustvu inhibitora dolazi do smanjenja energije aktivacije, kao i entalpije i entropije aktivacije korozionog procesa bakra pri datim uslovima [67,68].

- Izračunati termodinamički parametri procesa adsorpcije derivata tiazola (promena slobodne energije, entalpije i entropije adsorpcije) ukazuju na to da se proces adsorpcije ovih jedinjenja odigrava kao spontani endotemni proces konkurentan adsorpciji molekula vode na bakarnoj površini.

4. ZAKLJUČAK

Rezultati literaturnog pregleda koja se odnose na mogućnost zaštite bakra od korozije u sredinama različite agresivnosti primenom derivata triazola i tiazola ukazuju na sledeće:

- Derivati tiazola i triazol pružaju zadovoljavajuću zaštitu bakru od korozije. U većini slučajeva mnogo bolja inhibitorска efikasnost je registrovana u sredinama manje kiselosti i niže temperature.
- Efikasnot inhibicije u najvećoj meri zavisi od hemijskih osobina funkcionalnih grupa prisutnih u osnovnom molekulu triazola i tiazola, kao i od primenjene koncentracije inhibitora i temperature korozione sredine
- Novije i savremenije tehnike rada koje se sve više primenjuju u korozionim istraživanjima pružaju mogućnost lakšeg detektovanja mehanizam delovanja ispitivanih jedinjenja, a samim tim i pronalaženja optimalnih uslova rada u cilju pružanja bolje zaštite bakru od korozije u sredinama različite agresivnosti.

Zahvalnica

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

5. REFERENCE

- [1] M.Antonijević, M.Petrović (2008) Copper corrosion inhibitors. A review, International Journal of Electrochemical Science, 3(1), 1-28.
- [2] M.B.Petrović Mihajlović, M.M.Antonijević (2015) Copper Corrosion Inhibitors. Period 2008-2014. A Review, International Journal of Electrochemical Science, 10(2), 1027 -1053.
- [3] J.B.Cotton, I.R.Scholes (1967) Benzotriazole and Related Compounds as Corrosion Inhibitors For Copper, British Corrosion Journal, 2(1), 1-5.
- [4] J.W.Schultze, K.Wippermann (1987) Inhibition of electrode processes on copper by AHT in acid solutions, Electrochimica Acta, 32(5), 823-831.
- [5] M.A. Elmorsi, A.M. Hassanein (1999) Corrosion inhibition of copper by heterocyclic compounds, Corrosion Science, 41(12), 2337-2352.
- [6] M.M. Musiani, G. Mengoli, M. Fleischmann, R.B. Lowry (1987) An electrochemical and SERS investigation of the influence of pH on the effectiveness of some corrosion inhibitors of copper, Journal of Electroanalytical Chemistry, 217(1), 187-202.

- [7] G.Xue, J.Ding (1990) Chemisorption of a compact polymeric coating on copper surfaces from a benzotriazole solution, *Applied Surface Science*, 40(4), 327-332.
- [8] V.Brusic, M.A. Frisch, B.N. Eldridge, F.P. Novak, F.B. Kaufman, B.M. Rush, G.S. Frankel (1991) Copper Corrosion With and Without Inhibitors, *Journal of the Electrochemical Society*, 138(8), 2253-2259.
- [9] R.Youda, H.Nishihara, K.Aramaki (1990) SERS and impedance study of the equilibrium between complex formation and adsorption of benzotriazole and 4-hydroxybenzotriazole on a copper electrode in sulphate solutions, *Electrochimica Acta*, 35(6), 1011-1017.
- [10] M.Scendo, J.Malyszko (2000) Influence of Benzotriazole and Tolytriazole on the Copper Electrodeposition on Polycrystalline Platinum from Acidic Chloride Solutions, *Journal of the Electrochemical Society*, 147(5), 1758-1762.
- [11] A.Kokalj, S.Peljhan, M.Finšgar, I.Milošev (2010) What Determines the Inhibition Effectiveness of ATA, BTAH, and BTAOH Corrosion Inhibitors on Copper? *Journal of the American Chemical Society*, 132(46), 16657-16668.
- [12] L.Tommesani, G.Brunoro, A.Frignani, C.Monticelli, M.D.Colle (1997) On the Protective Action of 1,2,3-Benzotriazole Derivative Films against Copper Corrosion, *Corrosion Science*, 39(7), 1221-1237.
- [13] M.Metikoš-Huković, R.Babić, I.Paić (2000) Copper corrosion at various pH values with and without the inhibitor, *Journal of Applied Electrochemistry*, 30(5), 617-624.
- [14] G.W.Poling (1970) Reflection infra-red studies of films formed by benzotriazole on Cu, *Corrosion Science*, 10(5), 359-370.
- [15] D.Altura, K.Nobe (1972) Hydrogen Evolution on Copper in H₂ SO₄ Containing Benzotriazole, *Corrosion*, 28(9), 345-347.
- [16] R.Walker (1975) Triazole, Benzotriazole and Naphthotriazole as Corrosion Inhibitors for Copper, *Corrosion*, 31(3), 97-100.
- [17] J.S.Wu, K.Nobe (1981) Effects of Substituted Benzotriazoles on the Electrochemical Behavior of Copper in H₂SO₄, *Corrosion*, 37(4), 223-225.
- [18] M.Hepel, E.Cateforis, T.Hepel (1996) Eurocorr'96, Nice, France, proceedings, p.16.1-16.6.
- [19] G.Moretti, V.V.Molokanov, G.Quartarone, A.Zingales (1998) In-Situ Contact Electrical Resistance Technique for Investigating Corrosion Inhibitor Adsorption on Copper Electrodes, *Corrosion*, 54(2), 135-144.
- [20] V.Otieno-Alego, N.Huynh, T.Notoya, S.E.Bottle, D.P.Schweinsberg (1999) Inhibitive effect of 4- and 5-carboxybenzotriazole on copper corrosion in acidic sulphate and hydrogen sulphidesolutions, *Corrosion Science*, 41(4), 685-697.
- [21] N.Huynh, S.E.Bottle, T.Notoya, D.P.Schweinsberg (2000) Inhibitive action of the octyl esters of 4- and 5-carboxybenzotriazole for copper corrosion in sulphate solutions, *Corrosion Science*, 42(2), 259-274.
- [22] N.Huynh, S.E.Bottle, T.Notoya, D.P.Schweinsberg (2002) Inhibitive action of the octyl esters of 4- and 5-carboxybenzotriazole for copper corrosion in sulphate solutions, *Corrosion Science*, 44(11) 2583-2596.
- [23] J.Bartley, N.Huynh, S.E.Bottle, H.Flitt, T.Notoya, D.P.Schweinsberg (2003) Computer simulation of the corrosion inhibition of copper in acidic solution by alkyl esters of 5-carboxybenzotriazole, *Corrosion Science*, 45(1), 81-96.
- [24] N.Huynh, S.E.Bottle, T.Notoya, A.Trueaman, B.Hinton, D.P.Schweinsberg (2002) Studies on alkyl esters of carboxybenzotriazole as inhibitors for copper corrosion, *Corrosion Science*, 44(6), 1257-1276.
- [25] N.Huynh, S.E.Bottle, T.Notoya, D.P.Schweinsberg (2002) Inhibition of copper corrosion by coatings of alkyl esters of carboxybenzotriazole, *Corrosion Science*, 44(11), 2583-2596.
- [26] R.Walker (1980) Benzotriazole a Corrosion Inhibitor for antiques: Some practical surface chemistry, *Journal of Chemical Education*, 57(11), 789-791.
- [27] R.B.Faltermeier (1999) A corrosion inhibitor test for copper-based artifacts, *Studies in Conservation*, 44(2), 121-128.
- [28] A.Frignani, L.Tommesani, G.Brunoro, C.Monticelli, M.Fogagnolo (1999) Influence of the alkyl chain on the protective effects of 1,2,3-benzotriazole towards copper corrosion. Part I: inhibition of the anodic and cathodic reactions, *Corrosion Science*, 41(6), 1205-1215.
- [29] A.Frignani, M.Fonsati, C. Monticelli, G.Brunoro (1999) 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.
- [30] A. Arancibia, J.Henriquez-Roman, M.A.Paez, L. Padilla-Campos, J.H.Zagal, J.Costamagna, G. Cardenas-Jiron (2006) Influence of 5-chloro and 5-methyl benzotriazole on the corrosion of copper in acid solution: an experimental and a theoretical approach, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 10(11), 894-904.
- [31] K.F.Khaled, M.A.Amin (2009) Dry and wet lab studies for some benzotriazole derivatives as possible corrosion inhibitors for copper in 1.0 M HNO₃, *Corrosion Science*, 51(9), 2098-2106.
- [32] K.F.Khaled, S.A.Fadl-Allah, B.Hammouti (2009) Some benzotriazole derivatives as corrosion inhibitors for copper in acidic medium: Experimental and quantum chemical molecular dynamics approach, *Materials Chemistry and Physics*, 117(1), 148-155.
- [33] K.F.Khaled, M.A.Amin, N.A.Al-Mobarak (2010) On the corrosion inhibition and adsorption behaviour of some benzotriazole derivatives during copper corrosion in nitric acid solutions: a combined experimental and theoretical study, *Journal of Applied Electrochemistry*, 40(3), 601-613.
- [34] S.M.Milić, M.M.Antonijević (2009) Some aspects of copper corrosion in presence of benzotriazole and chloride ions, *Corrosion Science*, 51(1), 28-34.

- [35] Y.C.Wu, P.Zhang, H.W.Pickering, D.L.Allara (1993) Effect of KI on Improving Copper Corrosion Inhibition Efficiency of Benzotriazole in Sulfuric Acid Electrolytes, *Journal of The Electrochemical Society*, 140(10), 2791-2800.
- [36] D.Jope, J.Sell, H.W.Pickering, K.G.Weil (1995) Application of a Quartz Crystal Microbalance to the Study of Copper Corrosion in Acid Solution Inhibited by Triazole - Iodide Protective Films, *Journal of The Electrochemical Society*, 142(7), 2170-2173.
- [37] R.F.V.Villamil, P.Corio, S.M.L.Agostinho, J.C.Rubim (1999) Effect of sodium dodecylsulfate on copper corrosion in sulphuric acid media in the absence and presence of benzotriazole, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 472(2), 112-119.
- [38] R.F.V.Villamil, G.G.O.Cordeiro, J.Matos, E.D'Elia, S.M.L.Agostinho (2002) Effect of sodium dodecylsulfate and benzotriazole on the interfacial behavior of Cu/Cu(II), H₂SO₄, *Materials Chemistry and Physics*, 78(2), 448-452.
- [39] D.Gelman, D.Starosvetsky, Y.Ein-Eli (2014) Copper corrosion mitigation by binary inhibitor compositions of potassium sorbate and benzotriazole, *Corrosion Science*, 82, 271-279.
- [40] D.Gopi, E.S.M.Seriff, M.Surendiran, D.M.Angeline Sakila, L.Kavitha (2015) Corrosion inhibition by benzotriazole derivatives and sodium dodecyl sulphate as corrosion inhibitors for copper in ground water at different temperatures, *Surface and Interface Analysis*, 47(5), 618-625.
- [41] L.Hu, S.Zhang, W.Li, B.Hou (2010) Electrochemical and thermodynamic investigation of diniconazole and triadimefon as corrosion inhibitors for copper in synthetic seawater, *Corrosion Science*, 52(9), 2891-2896.
- [42] A.Soumou, B.El Ibrahim, S.El Issami, L.Bazzi (2012) Some triazolic compounds as corrosion inhibitors for copper in sulphuric acid, *International Journal of Science and Research*, 3(8), 349-354.
- [43] Z.Tao, W.He, S.Wang, G.Zhou (2013) Electrochemical study of cyproconazole as novel corrosion inhibitor for copper in acidic solution, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52(50), 17891-17899.
- [44] A.Zarrouk, B.Hammouti, A.Dafali, F.Bentiss (2013) Inhibitive properties and adsorption of Purpald as corrosion inhibitor for copper in nitric acid medium, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52(7), 2560-2568.
- [45] H.Tian, W.Li, B.Hou (2013) Electrochemical and Theoretical Investigation of Triazole Derivatives as Corrosion Inhibitors for Copper in 3.5% NaCl Solution, *International Journal of Electrochemical Science*, 8(6), 8513-8529.
- [46] G.Trabanelli, G.Brunoro, C.Monticelli, M.Fogagnolo (1984) 9th International Congress on Metallic Corrosion, Toronto, proceedings, 134-138.
- [47] I.H.Omar, F.Zucchi, G.Trabanelli (1986) Schiff bases as corrosion inhibitors of copper and its alloys in acid media, *Surface and Coatings Technology*, 29(2), 141-151.
- [48] F.H.Al-Hajjar, F.M.Al-Kharafi (1988) 2-aminothiazole and 2-amino-4,6-dimethyl-pyrimidine as corrosion inhibitors for copper, *Corrosion Science*, 28(2), 163-171.
- [49] I.H.R.Tomi, A.H.R.Al-Daraji, S.A.Aziz (2015) Synthesis, Characterization, and Study the Inhibitory Effect of Thiazole and Thiadiazole Derivatives Toward the Corrosion of Copper in Acidic Media, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 45(4), 605-613.
- [50] F.Zucchi, M.Fonsati, G.Trabanelli (1998) Influence of the heat exchange on the inhibiting efficiency of some heterocyclic derivatives against copper corrosion in 3.5% NaCl solutions, *Corrosion Science*, 40(11), 1927-1937.
- [51] E.S.M.Sherif (2006) Effects of 2-amino-5-(ethylthio)-1,3,4-thiadiazole on copper corrosion as a corrosion inhibitor in 3% NaCl solutions, *Applied Surface Science*, 252(24), 8615-8623.
- [52] E.M.Sherif, S.M.Park (2006) Effects of 2-amino-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazole on copper corrosion as a corrosion inhibitor in aerated acidic pickling solutions, *Electrochimica Acta*, 51(28), 6556-6562.
- [53] E.M.Sherif, S.M.Park (2006) 2-Amino-5-ethyl-1,3,4-thiadiazole as a corrosion inhibitor for copper in 3.0% NaCl solutions, *Corrosion Science*, 48(12), 4065-4079.
- [54] E.S.M.Sherif (2012) Inhibition of Copper Corrosion Reactions in Neutral and Acidic Chloride Solutions by 5-Ethyl-1,3,4-thiadiazol-2-amine as a Corrosion Inhibitor, *International Journal of Electrochemical Science*, 7(4), 2832-2845.
- [55] Y.M.Tang, W.Z.Yang, X.S.Yin, Y.Liu, R.Wan, J.T.Wang (2009) Phenyl-substituted amino thiadiazoles as corrosion inhibitors for copper in 0.5M H₂SO₄, *Materials Chemistry and Physics*, 116(2-3), 479-483.
- [56] L.Valek, S.Martinez (2007) Copper corrosion inhibition by *Azadirachta indica* leaves extract in 0.5 M sulphuric acid, *Materials Letters*, 61(1), 148-151.
- [57] G.Brahmachari (2004) *Neem-An Omnipotent Plant: A Retrospection*, *ChemBioChem*, 5(4), 408-421.
- [58] B.S.Siddiqui, F.Afshan, S.Faizi (2001) Three novel tetracyclic triterpenoids of biogenetic interest from the leaves of *Azadirachta indica*, *Tetrahedron*, 57(52), 10281-10286.
- [59] F.Zucchi, G.Trabanelli, M.Fonsati (1996) Tetrazole derivatives as corrosion inhibitors for copper in chloride solutions, *Corrosion Science*, 38(11), 2019-2029.
- [60] M.Fonsati, F.Zucchi, G.Trabanelli (1998) Study of corrosion inhibition of copper in 0.1 M NaCl using the EQCM technique, *Electrochimica Acta*, 44 (2-3), 311-322.
- [61] E.Szöcs, Gy.Vastag, A.Shaban, G.Konczos, E.Kálmán (1999) Investigation of copper corrosion inhibition by STM and EQCM techniques, *Journal of Applied Electrochemistry*, 29(11), 1339-1345.
- [62] E.Szöcs, Gy.Vastag, A.Shaban, E. Kálmán (2005) Electrochemical behaviour of an film formed on copper surface, *Corrosion Science*, 47(4), 893-908.

- [63] Gy.Vastag, E.Szőcs, A.Shaban, I.Bertoti, K.Popov-Pergal, E.Kálmán (2001) Adsorption and corrosion protection behavior of thiazole derivatives on copper surfaces, *Solid State Ionics*, 141-142, 87-91.
- [64] Gy.Vastag, E.Szőcs, A.Shaban, E.Kálmán (2001) New inhibitors for copper corrosion, *Pure and Applied Chemistry*, 73(12), 1861-1869.
- [65] Gy.Vastag, A.Shaban, I.Felhósi, E.Kálmán (2012) Study of inhibition properties of some thiazole derivatives against copper corrosion, *Zaštita Materijala*, 53(1), 29-32.
- [66] A.Shaban, Gy.Vastag, L.Nyikos (2015) Piezogravimetric investigation of heterocyclic compounds as potential inhibitors against copper corrosion in acidic media, *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 4(4), 328-337.
- [67] Đ.Vaštag (2012) XIV YUCORR International Conference, Tara, Serbia, Plenarno predavanje, Proceedings, p.1-10.
- [68] J.Nakomčić, Gy.Vastag, A.Shaban, L.Nyikos (2015) Effect of Thiazole Derivatives on Copper Corrosion in Acidic Sulphate Solution, *International Journal of Electrochemical Science*, 10(7), 5365-5381.
- [69] Dj.Vaštag, S.Apostolov, M.Hadžistević, M.Sekulić (2013) The possibility of copper corrosion protection in acidic media using a thiazole derivative, *Materials and Technology*, 47(3), 329-333.
- [70] Đ.Vaštag, J.Nakomčić, S.Apostolov, B.Matijević, A.Shaban (2015) Inhibicija korozije bakra primenom derivata tiazola, *Zaštita materijala*, 56(4), 429-434.
- [71] Đ.Vaštag, J.Nakomčić, S.Apostolov, B.Matijević (2013) Inhibitorske karakteristike derivata tiazola na koroziju bakra u kiseljoj sredini, *Zaštita Materijala*, 54(4), 371-376.
- [72] A.Shaban, Gy.Vastag, A.Pilbáth, I.Kék, L.Nyikos (2016) Electrochemical study of copper corrosion inhibition in acidic environment by 5-(4-isopropylbenzylidene)-2,4-dioxotetrahydro-1,3-thiazole, *Journal of Materials and Environmental Science*, in print.

ABSTRACT

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

The result of the literature survey about the possibility inhibition of copper corrosion in different conditions using thiazole and triazole derivatives are presented in this review. As potential inhibitors for copper corrosion several organic molecules have been investigated, but as it is well known, in the most cases, molecules which contain hetero atoms as nitrogen, sulfur exhibit good inhibition properties against copper corrosion. Thiazole and triazole derivatives belong to the group of compounds which exhibits inhibition properties against copper corrosion in different media.

Keywords: thiazoles, triazoles, corrosion inhibitors, copper

Review paper

Paper received: 11. 01. 2016.

Paper accepted: 04. 03. 2016.

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