

JAGODA RADOSEVIC*, RATKO MIMICA*,
SANJA-SLAVICA MATEŠIĆ**, IGOR JANJATOVIC***

Originalni naučni rad
UDC:620.197.3

Inhibicija korozije CuNiFe slitine pomoću gensitinske i p-kumarinske kiseline izolirane iz vodenog ekstrakta ružmarina

*Ispitana je mogućnost inhibicije korozije CuNiFe slitine u 0,5 mol/dm³ NaCl otopini pri 25⁰C pomoću gensitinske i p-kumarinske kiseline. Prisustvo ovih kiselina ustanovljeno je u prvoj kiseloj podfrakciji vodenog ekstrakta lišća ružmarina (*Rosmarius officinalis* L).*

Potenciodinamičkom polarizacijskom metodom i metodom linearne polarizacije određeni su elektrokemijski parametri koji ukazuju na ponašanje CuNiFe slitine u neinhibiranim i inhibiranim NaCl otopinama. Iz dobivenih rezultata izračunata je prekrivenost površine, djelotvornost inhibicije te standardna slobodna energija adsorpcije. Rezultati ispitivanja također su pokazali da se ispitivani spojevi adsorbiraju na površini slitine prema Freundlichovoj adsorpcijskoj izotermi, a dobivene vrijednosti standardne slobodne energije adsorpcije ukazuju na fizikalnu adsorpciju. Iz polarizacijskih krivulja može se zaključiti da ispitivane fenolne kiseline djeluju kao katodni tip inhibitora korozije CuNiFe slitine.

Ključne riječi: CuNiFe slitina, inhibicija korozije, gensitinska kiselina, p-kumarinska kiselina

UVOD

CuNiFe slitine pokazuju visoku otpornost prema koroziji, eroziji, kavitaciji, habanju i obraštanju [1]. Primjenjuju se kao konstrukcijski materijali u kloridnim otopinama, morskoj vodi, pri izradi kondenzatorskih cijevi, brodskih cjevovoda, postrojenja za desalinizaciju, rezervoara za morsku i vodu za piće, te za postrojenja koja djeluju pod visokim tlakom [2]. Dobra otpornost CuNiFe slitina prema koroziji se pripisuje svojstvima zaštitnog filma koji se formira na površini slitine koja se nalazi u korozivnom mediju. Formirani površinski zaštitni film sastoji se od unutarnjeg čvrsto prijanjajućeg tankog sloja i debljeg poroznog vanjskog sloja. U debljem poroznom vanjskom sloju prevladava Cu₂(OH)₃Cl, a u tankom unutarnjem prevladava CuO₂. Oksidni legirani elementi Ni i Fe su koncentrirani u srednjem dijelu poroznog zaštitnog filma. Spomenuti porozni sloj je odgovoran za inhibiciju anodne reakcije. Jako inhibicijsko djelovanje koje se pripisuje tankom unutarnjem sloju je posljedica niske vodljivosti elektrona. Tanki unutarnji sloj usporava katodnu reakciju redukcije kisika [3]. Transport iona kroz vanjski porozni sloj (Cl⁻ ili CuCl₂⁻) difundiraju kroz elektrolit unutar pora i odgovoran je za smanjenje brzine anodne reakcije.

Adrese autora: FESB, Department of Mechanical Technology, Split, Croatia*, Head of Enviromental protection office at Šibensko-Kninska country **, NEXE Group d.d., Našice, Croatia***

Rad primljen: 20. 05. 2011.

Unutrašnji sloj je propustan za Cu, Ni i Fe ione. U prisustvu velike koncentracije Cl⁻ iona dolazi da stvaranja spoja CuCl₂⁻ i viših kompleksa uz metalnu površinu. Međutim ukoliko je otopina neutralna dolazi do njihove hidrolize i stvaranja Cu₂O [4].

Povećana briga za očuvanje okoliša i zdravlja ljudi dovela je do strožih normi u pogledu primjene spojeva koji se mogu koristiti kao inhibitori, što je bio poticaj za intenzivnijim istraživanjima na pronalženju novih organskih inhibitora korozije koji bi bili ekološki prihvatljivi. Zbog toga se sve više istražuju inhibitora svojstva raznih tvari dobivenih iz prirode, kao što su ekstrati biljaka i sl. [5-10]. Fenolne kiseline su prirodni antioksidansi, a neki iz te grupe spojeva pokazuju antibakterijsko i antigljivično djelovanje [11].

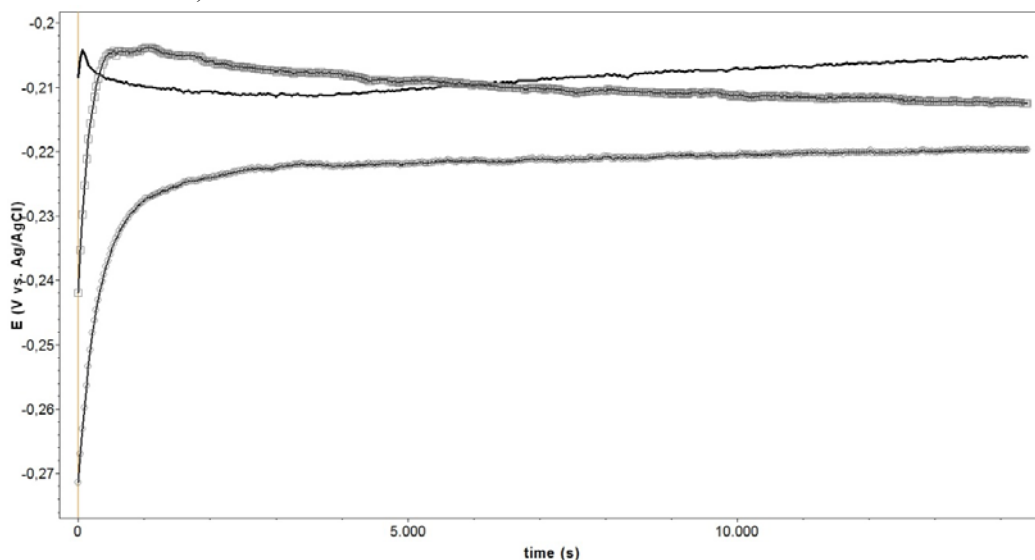
EKSPERIMENTALNI DIO

Kao radna elektroda koristila se CuNiFe slitina sastava Cu 87.7%, Ni 9.9% i Fe 2.4%. Prije svakog mjerenja površina radne elektrode je mehanički obrađena brušenjem s brusnim papirom različite finoće, odmašćena u etanolu i isprana destiliranom i redestiliranom vodom, te odmah postavljena u elektrokemijski reaktor. U svim mjerenjima poslužio je standardni elektrokemijski reaktor s protuelektrodom od grafita i i referentnom Ag/AgCl elektrodom. Elektrokemijska mjerenja dobivena su pomoću potencio-stata/galvanostata BioLogic Science Instruments SP-150 upravljano pomoću softvera EC-Lab, v.9.55. Reaktor je imao dvostruke stijenke i na taj način omogućavao termostatiranje otopine. Ispitivanja su

provedena u deaeriranoj $0,5 \text{ mol/dm}^3$ NaCl otopini pri temperaturi od $25 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ bez i uz dodatak gentisinske i p-kumarinske kiseline u koncentracijama od $1 \times 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$ do $1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$. Morfologija površine je promatrana optičkim mikroskopom (OPTON Axioscop povećanja 20×10 , s izmjenjivim lećama) a snimke su dobivene s kamerom (JVC KY – F1030; KY – Link Softver).

REZULTATI I RASPRAVA

Na slici 1 prikazana je vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga (OCP) za CuNiFe slitine u $0,5 \text{ mol/dm}^3$ NaCl otopini bez i uz dodatak gentisinske i p-kumarinske kiseline u koncentraciji $1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$.

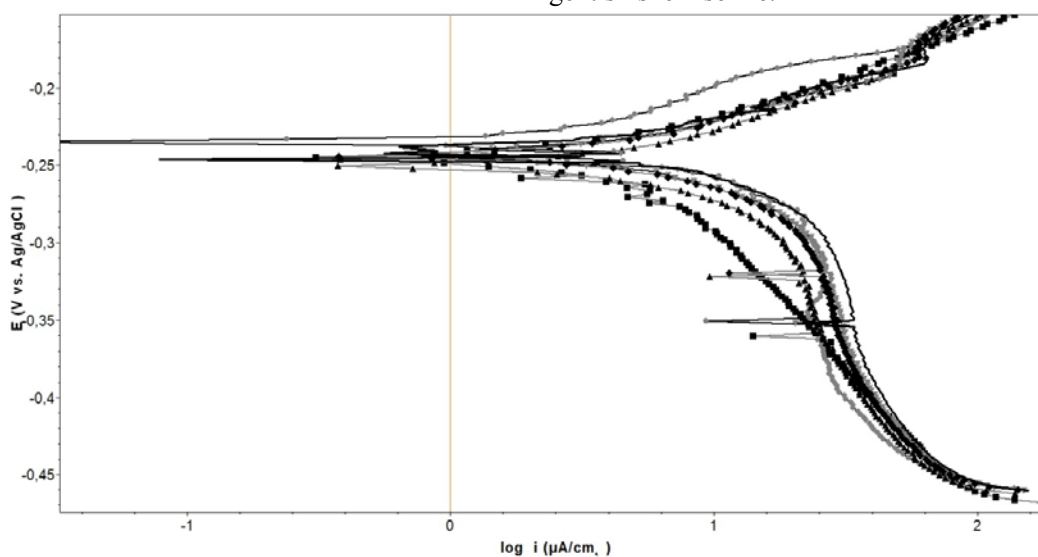


Slika 1. Vremenska ovisnost (OCP) za CuNiFe slitinu u $0,5 \text{ mol/dm}^3$ NaCl otopini (-) i uz dodatak gentisinske kiseline (□) i p-kumarinske (○) u koncentraciji od $1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Kao što se iz slike može vidjeti, u prvih nekoliko minuta od uranjanja elektrode u otopinu elektrolita, dolazi do znatne promjene potencijala prema pozitivnijim vrijednostima i za vremenski period od otprilike 4 sata za gentisinsku kiselinu poprima vrijednost od -

213 mV, a za p-kumarinsku kiselinu -220 mV prema Ag/AgCl elektrodi.

Na slici 2 prikazane su potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuNiFe slitinu u $0,5 \text{ mol/dm}^3$ NaCl otopini s dodatkom različitih koncentracija gentisinske kiseline.



Slika 2. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuNiFe slitinu u $0,5 \text{ mol/dm}^3$ NaCl otopini u prisutnosti različitih koncentracija gentisinske kiseline: (■) 1×10^{-3} , (●) 1×10^{-4} , (▲) 1×10^{-5} , (▼) 1×10^{-6} , (◆) 1×10^{-7} i bez nje (-)

Iz slike 2 može se vidjeti da dodatak gentsitinske kiseline izaziva promjene u polarizacijskim ponašanjima ispitivane slitine. Dolazi do smanjenja katodne gustoće struje te blagog pomicanja korazijskog potencijala prema negativnijim vrijednostima, dok je utjecaj na anodnu reakciju otapanja metala zanemariv. Pri potencijalima pozitivnijim od oko -230 mV, anodni dijelovi polarizacijskih krivulja neinhibirane i inhibirane otopine gotovo su identični. Navedene promjene ukazuju da gentsitinska kiselina djeluje kao katodni inhibitor korozije CuNiFe slitine.

Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuNiFe slitinu u 0,5 mol/dm³ NaCl otopini s dodatkom različitih koncentracija p-kumarinske kiseline prikazane su na slici 3.

Dodatak inhibitora izaziva značajne promjene u polarizacijskom ponašanju CuNiFe slitine. Uočljivo je smanjenje katodne gustoće struje, i najviše je izraženo kod najveće koncentracije inhibitora. Korazijski potencijal se također neznatno negativira.

Djelotvornost inhibicije η te pokrivenost površine Θ za ispitivane fenolne kiseline određene su iz gustoća korazijskih struja prema jednađbi:

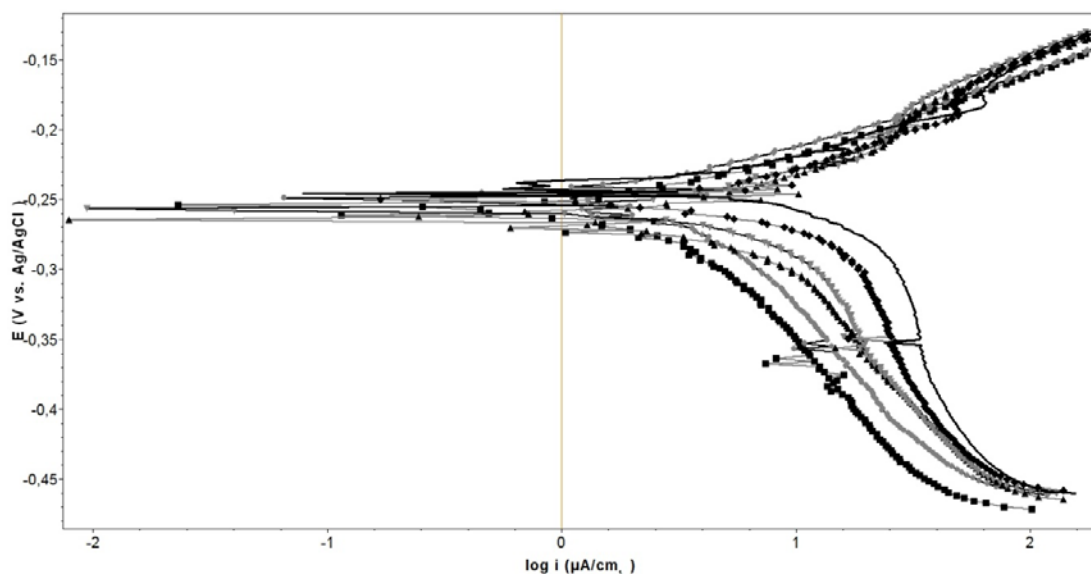
$$\eta = \theta \cdot 100 = \frac{i_{kor} - (i_{kor})_{inh}}{i_{kor}} \cdot 100 \quad (1)$$

Gdje je i_{kor} gustoća korazijske struje u neinhibiranoj, a $(i_{kor})_{inh}$ u inhibiranoj otopini. Dobivene vrijednosti prikazane su u tablici 1.

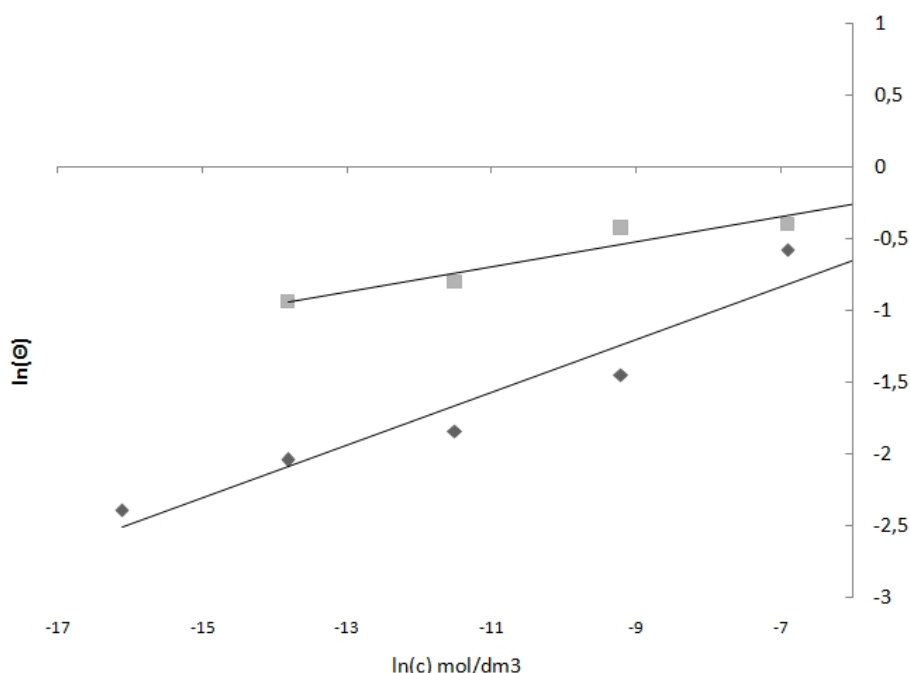
Tablica 1. Elektrokemijske veličine i pokrivenost površine za CuNiFe slitinu u 0,5 mol/dm³ NaCl otopini u prisutnosti različitih koncentracija gentsitinske i p-kumarinske kiseline.

c [mol/dm ³]	i_{kor} [μA/cm ²]	E_{kor} [mV]	Θ
gentsitinska kiselina			
blank	46,8	-239	
1x10 ⁻³	20,4	-248	0,564103
1x10 ⁻⁴	35,8	-234	0,235043
1x10 ⁻⁵	39,4	-249	0,15812
1x10 ⁻⁶	40,7	-243	0,130342
1x10 ⁻⁷	42,5	-243	0,09188
p-kumarinska kiselina			
blank	46,8	-239	
1x10 ⁻³	15,3	-259	0,673077
1x10 ⁻⁴	16,1	-251	0,655983
1x10 ⁻⁵	25,8	-264	0,448718
1x10 ⁻⁶	28,5	-256	0,391026
1x10 ⁻⁷	41,6	-251	0,111111

Uočene promjene vrijednosti Θ kao funkcija koncentracije ispitivanih kiseline u 0,5 mol/dm³ NaCl otopini prikazane su na slici 4.



Slika 3. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za CuNiFe slitinu u 0,5 mol/dm³ NaCl otopini u prisutnosti različitih koncentracija p-kumarinske kiseline: (■)1x10⁻³, (●)1x10⁻⁴, (▲)1x10⁻⁵, (▼)1x10⁻⁶, (◆)1x10⁻⁷ i bez nje (-)



Slika 4. Adsorpcijske krivulje za gentisinsku (♦) i p-kumarinsku (■) kiselinu na CuNiFe slitini u 0,5 mol/dm³ NaCl otopini

Ponašanje ovih kiselina može se najbolje opisati Freundlichovom adsorpcijskom izotermom [12].

$$\theta = K \cdot c^n \text{ gdje je } 0 < n < 1. \quad (2)$$

Ili u obliku jednačbe:

$$\ln \theta = \ln K + n \ln c \quad (3)$$

Gdje je K konstanta adsorpcijske ravnoteže, a c koncentracija inhibitora.

Dijagram $\ln \theta - \ln c$ za obe kiseline obilježava pravac s odsječkom $\ln K$. Pomoću jednačbe

$$K = \frac{1}{55,5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}^0}{RT}\right) \quad (4)$$

Određena je standardna slobodna energija adsorpcije ΔG_{ads}^0 . Vrijednost 55,5 u jednačbi predstavlja koncentraciju vode u otopini izraženu u mol/dm³, R je opća plinska konstanta, a T je apsolutna temperatura. Prema iznosu standardne slobodne energije adsorpcije moguće je procijeniti način adsorpcije inhibitora na površini metala. Vrijednosti ΔG_{ads}^0 niže od -20 KJ/mol ukazuju na elektrostatsko privlačenje, odnosno fizikalnu adsorpciju, dok kod kemisorpcije vrijednosti ΔG_{ads}^0 kreću se iznad -40 KJ/mol. U tablici 2 prikazane su konstante adsorpcijske ravnoteže (K) i standardna slobodna energija adsorpcije (ΔG_{ads}^0) za CuNiFe slitinu u 0,5 mol/dm³ NaCl otopini u prisutnosti gentisinske i p-kumarinske kiseline.

Tablica 2. Konstante adsorpcijske ravnoteže (K) i standardna slobodna energija adsorpcije (ΔG_{ads}^0) za CuNiFe slitinu u 0,5 mol/dm³ NaCl otopini u prisutnosti gentisinske i p-kumarinske kiseline.

	K [dm ³ /mol]	ΔG_{ads}^0 [KJ/mol]
gentisinska kiselina	1,5793	-10,59
p-kumarinska kiselina	1,3034	-11,06

Rezultati ispitivanja metodom linearne polarizacije ukazuju da povećanje koncentracije inhibitora dovodi do povećanja polarizacijskog otpora. Djelotvornost inhibicije izračunata je iz vrijednosti polarizacijskog otpora prema jednačbi (5).

$$\eta = \left(\frac{R_{pi} - R_p}{R_{pi}}\right) \cdot 100 \quad (5)$$

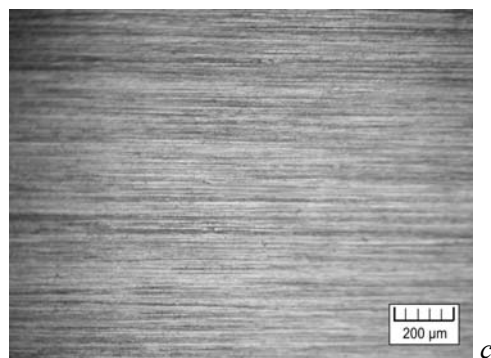
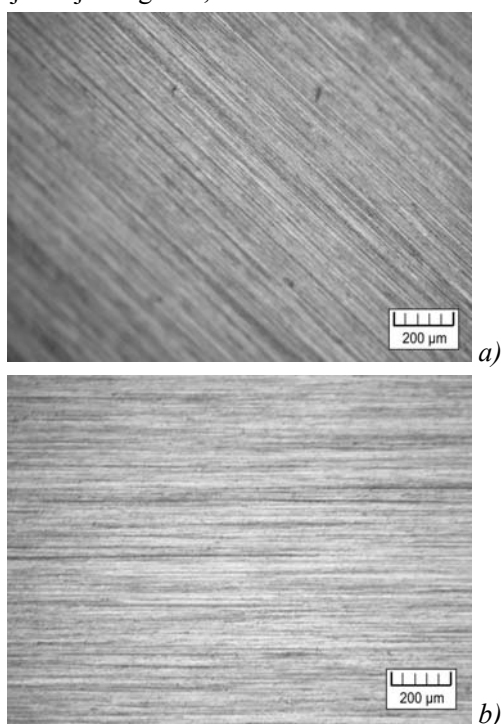
Gdje R_{pi} i R_p predstavljaju vrijednosti polarizacijskog otpora bez i u prisustvu inhibitora.

U tablici 3. prikazane su vrijednosti pokrivenosti površine i djelotvornosti inhibicije za gentisinsku i p-kumarinsku kiselinu izračunate iz vrijednosti polarizacijskog otpora.

Tablica 3. Vrijednosti pokrivenosti površine i djelotvornost inhibicije u prisutnosti različitih koncentracija gentsitinske i p-kumarinske kiseline izračunate iz vrijednosti polarizacijskih otpora

c [mol/dm ³]	R _p [KΩcm ²]	Θ	η
gentsitinska kiselina			
blank	557		
1x10 ⁻³	1277	0,5638215	56,4
1x10 ⁻⁴	728	0,2348901	23,5
1x10 ⁻⁵	662	0,1586103	15,9
1x10 ⁻⁶	640	0,1296875	13,0
1x10 ⁻⁷	613	0,091354	9,1
p-kumarinska kiselina			
blank	557		
1x10 ⁻³	1705	0,6733138	67,3
1x10 ⁻⁴	1614	0,6548947	65,5
1x10 ⁻⁵	1008	0,4474206	44,7
1x10 ⁻⁶	914	0,3905908	39,1
1x10 ⁻⁷	626	0,1102236	11,0

Proces korozije praćen je optičkim mikroskopom pri katodnoj polarizaciji uzorka slitini CuNiFe na potencijalu od -0,325 V prema Ag/AgCl elektrodi u trajanju od jednog sata, što se vidi iz slike 5.



Slika 5. Slitina CuNiFe: bez inhibitora (a), inhibirana s gentsitinskom kiselinom (b) i inhibirana s p-kumarinskom kiselinom (c)

ZAKLJUČAK

Rezultati polarizacijskih mjerenja pokazali su da se gentsitinska i p-kumarinska kiselina ponašaju kao katodni inhibitori korozije CuNiFe slitine u 0,5 mol/dm³ otopini NaCl. prisustvo ovih fenolnih kiselina utječe na smanjenje katodne gustoće struje i pomicanje korozijskog potencijala prema negativnijim vrijednostima. Utjecaj na anodnu reakciju metala je zanemariv.

Adsorpcijsko ponašanje ovih inhibitora može se opisati Freundlichovom adsorpcijskom izotermom. Dobivene vrijednosti standardne slobodne energije adsorpcije ukazuju na fizikalnu adsorpciju ispitivanih supstanci na elektrodnu površinu i iznose za gentsitinsku kiselinu -10,59 KJ/mol, a za p-kumarinsku -11,06 KJ/mol.

Navedene supstance adsorbiraju se na površinu CuNiFe slitine stvarajući površinski film koji povećava polarizacijski otpor i postiže bolju pokrivenost površine.

LITERATURA

- [1] C.A.Powell, Oebalia 19 (1993) 323.
- [2] A.Cohen, „Copper and copper base alloy“ in Process Industries Corrosion, (1988) 479.
- [3] C.Kato, B.G.Ateya, J.E.Castle and H.W.Pickering, J. Electrochem. Soc., 127 (1980) 1980
- [4] A.L.Bacarella and J.C.Griess, J. Electrochem. Soc., 120 (1973) 461
- [5] Z.Pilić, Magistarski Rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split (1998)
- [6] J.Radošević, M.Kliškić, A.Višekruna, Kem. Ind., 50 (2001) 537
- [7] M.Kliškić, J.Radošević, S.Gudić, V.Katalinić, J. Appl. Electrochem, 30 (2000) 823

- [8] J.Mabrou, J.Akssira, M.Azzi, M.Zertoubi, N.Saib, A.Messaoudi, A.Albizane, A.\$Tahiri S, Corros. Sci., 46 (2004)
- [9] E.E. Oquzie, Corros. Sci., 49 (2007) 1527
- [10] A.Bouyanzer, B.Hammouti, L.Majidi, Mater. Lett., 60 (2006) 2840
- [11] J.Pokorny, N.Yanishlieva, A.M.Gordon, Antioxidants in food, Woodhead Publishing Limited, Cambridge England, 2001
- [12] B.B.Damaskin, O.A.Petree, V.V.Batnikov, Adsorption of Organic Compounds on electrodes, Plenum Press, NewYork (1971)

ABSTRAKT

CORROSION INHIBITION OF CuNiFe ALLOY BY MEANS OF GENTISIC ACID AND p-COUMARIC ACID ISOLATED FROM THE AQUEOUS EXTRACT OF ROSEMARY

This study examined the possibility of corrosion inhibition of CuNiFe alloy in 0,5 mol/dm³ NaCl solution at 25°C, by means of gentisic and p-coumaric acid. The presence of these acids was found in the first acid phenolic subfraction of aqueous extract of rosemary leaves (Rosmarinus officinalis L).

Potentiodynamic polarization and linear polarisation method were used to obtain electrochemical parameters which characterise a behavior of CuNiFe alloy in noninhibited and inhibited NaCl solutions. Surface coverage, inhibition efficiency and standard free energy of adsorption were calculated for investigated compounds. These results have indicated that investigated phenolic acids adsorb on the alloy surface according to Freundlich adsorption isotherm, and the values obtained for the standard free energy of adsorption indicate physical adsorption. From the polarisation curves may be concluded that gentisic and p-coumaric acid acts as cathodic type corrosion inhibitor for CuNiFe alloy.

Keywords: CuNiFe alloy, corrosion inhibition, gentisic acid, p-coumaric acid