

J. RADOŠEVIĆ

Originalni naučni rad  
UDC:620.197.3 :669.715'3

## Ekološki prihvatljivi inhibitori korozije legura aluminija i bakra

*Sve veća briga za očuvanje okoliša dovela je do postavljanja strožih odredbi u pogledu korištenja kemikalija koje mogu imati štetan utjecaj na okoliš, što je dovelo do potpunog smanjivanja ili potpunog prestanka upotrebe određenog broja vrlo djelotvornih korozijskih inhibitora. Tako su kromati uklonjeni s liste tehnički primjenjivih inhibitora uslijed svoje toksičnosti, a smanjena je upotreba i polifosfata jer je nađeno da njihovo ispuštanje u prirodne vodotokove može dovesti do pretjeranog razvoja algi. Zbog toksičnosti ograničena je upotreba amina, a oksidi arsena i propargil alkohola morali su se potpuno zamijeniti s manje toksičnim inhibitorima. Istraživanja su se usmjerila na ispitivanje organskih spojeva koji se mogu dobiti iz biljnog materijala (*Rosmarinus officinalis L.*). U izlaganju će se prikazati neki rezultati inhibicije aluminija i njegovih legura pomoću vodenog ekstrakta ružmarina kao i kunifer legure. Nadalje, prikazat će se rezultati inhibicije bakra i bronce pomoću ekološko prihvatljivog imidazola i njegovih derivata.*

**Ključne riječi:** Al, Al-Mg legure, Cu, CuNiFe i Cu-Sn6 legure, inhibicija korozije, ekološko prihvatljivi inhibitori

### 1. UVOD

Korozijsko djelovanje agresivnih komponenata u elektrolitu u praksi se vrlo često smanjuje primjenom inhibitora korozije metala. Inhibitori korozije se definiraju kao tvari koje dodane u malim količinama u agresivni medij mogu u velikoj mjeri smanjiti brzinu korozije metala. Odabir inhibitora ovisi o metalu koji se štiti, sredini u kojoj se nalazi, uvjetima koji vladaju u korozijskoj sredini, prirodi inhibitora, njegovoj djelotvornosti, toksičnosti i cijeni. Postoji više klasifikacija inhibitora [1], a jedna od njih s obzirom na elektrokemijsku prirodu korozijskog procesa:

- anodni, katodni ili miješani.

Prema kemijskoj prirodi:

- tvari organskog ili anorganskog podrijetla.

Prema kemijskim svojstvima:

- oksidirajući i neoksidirajući spojevi.

I dodatne podijele; prema pH vrijednosti otopina u kojima se primjenjuju:

- za kisele, neutralne i alkalne otopine.

Uz ovu opću podijelu, možemo spomenuti parnofazne inhibitore (*Vapour Phase Inhibitors, VPI*), koji se najčešće koriste za sprječavanje atmosferske korozije u zatvorenim prostorima za vrijeme skladištenja; uglavnom su to alifatski ili ciklički amini, karboksilati, diciklogvanidini itd. Komponente parnofaznog

inhibitora moraju imati dovoljno visok tlak pare i mogućnost stvaranja stabilne veze s metalima preko elektronskog para (dušika ili sumpora) u organskom spoju. Nadalje, postoje i inhibitori topljivi u mineralnim uljima (oksidirajući pasivatori ili adsorpcijski).

Procesom adsorpcije površina metala se prekriva inhibitorom čime se usporava korozija metala. Za opisivanje adsorpcijskih ravnoteža razvijene su različite adsorpcijske izoterme. Vrijednosti  $\Delta G^\circ_{ads}$  niže od -20 KJmol<sup>-1</sup> ukazuju na elektrostatsko privlačenje, odnosno fizikalnu adsorpciju, dok kod kemisorpcije vrijednosti  $\Delta G^\circ_{ads}$  se kreću iznad - 40 KJmol<sup>-1</sup>.

Sve veća briga za očuvanje okoliša dovela je do postavljanja strožih odredbi u pogledu korištenja kemikalija koje mogu imati štetan utjecaj na okoliš, što je dovelo do potpunog smanjivanja ili potpunog prestanka upotrebe određenog broja vrlo djelotvornih korozijskih inhibitora. Tako su kromati uklonjeni s liste tehnički primjenjivih inhibitora uslijed svoje toksičnosti, a smanjena je upotreba i polifosfata jer je nađeno da njihovo ispuštanje u prirodne vodotokove može dovesti do pretjeranog razvoja algi (eutrofikacija). Zbog toksičnosti, ograničena je upotreba amina koji su se koristili kao inhibitori korozije u parnim kotlovima. Spojevi koji su se koristili kao inhibitori korozije naftnih bušotina kao oksidi arsena i propargil alkohola zbog svoje velike otrovnosti morale su se potpuno zamijeniti s manje toksičnim inhibitorima.

Pariškim protokolom pod nazivom PARCOM 1990. godine, propisane su odredbe kojima je cilj razvijanje uskladenog pristupa testiranja štetnih utjecaja na okoliš. Protokolom su utvrđena 3 testa standardnog ekološkog ispitivanja kemikalija:

Adresa autora: University of Split; Faculty of Electrical Engineering, Mechanical Engineering and Naval Architecture, Ruđera Boškovića 32, Split, Croatia

Rad primljen: 02. 09. 2012.

1. Testiranje toksičnosti
2. Testiranje biorazgradljivosti
3. Testiranje na bioakumulaciju određivanjem koeficijenata raspodijele.

Toksičnost se izražava pomoću latentne koncentracije inhibitora pri kojoj dolazi do ugibanja 50% ukupnog broja vrste izložene djelovanjem inhibitora ( $LC_{50}$ ), ili pomoću efektivne koncentracije inhibitora koja štetno utječe na 50% populacije ( $EC_{50}$ ). Rezultati se iskazuju u  $mg\text{dm}^{-3}$  fluida ili  $mg\text{kg}^{-1}$ , za vrijeme izlaganja od 24 do 48 sati. Testiranje toksičnosti određenog spoja mora se izvršiti na određenim vrstama na različitim nivoima hranidbenog lanca (obuhvaćeni su proizvođači, potrošači i razlagači).

Ispitivanjem biorazgradnje dobiju se podaci o tome koliko određena kemikalija može opstati u okolišu. Da bi se inhibitor mogao klasificirati kao netoksičan, njegova biorazgradnja ili biološka potrošnja kisika mora biti najmanje 60%. Ispitivanjem se dobiju podaci o biorazgradnji nakon 28 dana.

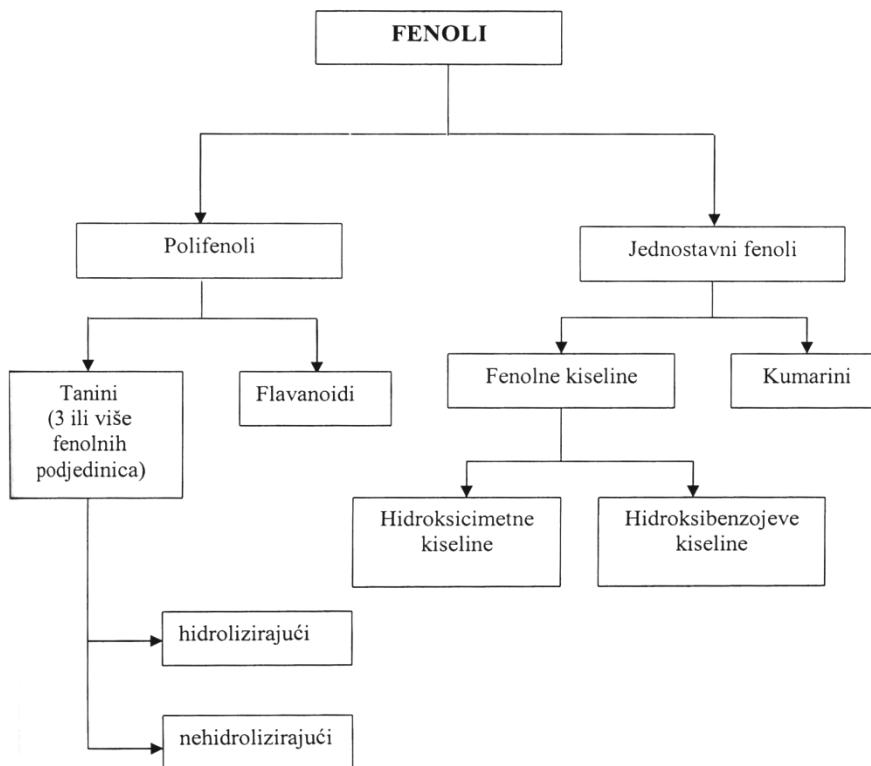
Ispitivanje bioakumulacije provodi se mjerenjem koeficijenata raspodijele kemijskih spojeva između

oktanola i vode, budući da granica faza oktanol/voda može simulirati granicu faza stanična membrana/voda;

$$S_{o/w} = \frac{\text{konzentracija u oktanolu}}{\text{konzentracija u vodi}}$$

Veće vrijednosti koeficijenata raspodijele ukazuju na veću preraspodijelu kemijskih spojeva iz vode kroz staničnu membranu, te veću bioakumulaciju u stanici.

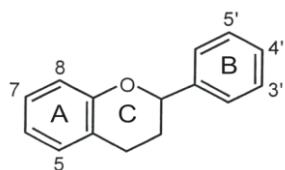
Veliki broj ispitivanja bio je usmjeren na prirodne organske spojeve koji se mogu dobiti iz biljnog materijala [2,3,4,5]. Biljni ekstrakti sadrže velik broj organskih spojeva, a jedan od mnogih su fenolni spojevi. Imaju važnu ulogu u stvaranju boje, trpkosti, gorčine i arome voća i voćnih prerađevina. Utvrđeno je da neki od njih posjeduju antikancerogena i antimutagena svojstva kao i antioksidacijska svojstva [6,7]. Neki od njih iskazuju mogućnost stvaranja kelatnih kompleksa s metalima. Na slici 1. prikazat ćemo klasifikacijsku shemu fenola prema broju fenolnih podjedinica.



Slika 1 - Klasifikacijska shema fenola prema broju fenolnih podjedinica  
Figure - Phenols classification scheme according to the number of phenol subunits

Jedna od važnih grupa fenolnih spojeva su flavanoidi. Nalaze se u svim dijelovima biljke, a najviše u nadzemnim dijelovima cvjetajuće biljke. Osnovna

struktura sastoji se od dva aromatska prstena (A i B) i heterocikličkog prstena (C) koji sadrži kisik.



Slika 2 - Struktura flavanskih spojeva  
Figure 2 - Flavanic compounds structure

Prema supstituentima u aromatskim prstenovima, flavanski spojevi se mogu grupirati u više serija. Biljne vrste umjerene zone najčešće sadrže spojeve serije katehina i galokatehina.

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

Za određivanje osnovnih parametara, koji ukazuju na djelotvornost ispitivanih tvari kao inhibitora korozije, eksperimentalna mjerena su izvršena u standardnom elektrokemijskom reaktoru s protuelektrodom od platine te referentnom zasićenom kalomel elektdrom. Dvostrukе stijenke reaktora omogućavale su termostatiranje i održavanje sustava na temperaturi  $\pm 25^{\circ}\text{C}$ .

Prije svakog mjerena radna površina ispitivanih materijala mehanički je obrađena brušenjem brusnim papirima različite finoće, odmašćena u etanolu i ispirana redestiliranom vodom. Ispitivanja su provedena u deaeriranoj  $w = 3\%$  NaCl otopini, kojoj je dodan biljni ekstrakt u različitim koncentracijama. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje dobivene su mjerjenjem pomoću potenciostata (PAR model 273 i BioLogic Science Instruments SP-150) vođenih računalom s odgovarajućim software-ima.

Potenciodinamička polarizacijska mjerena provodila su se promjenom potencijala od  $-200\text{ mV}$  od koroziskog potencijala u katodnom smjeru, do  $+150\text{ mV}$  od koroziskog potencijala u anodnom smjeru. Brzina promjene potencijala bila je  $2\text{mVs}^{-1}$ .

Vrijednosti polarizacijskog otpora ( $R_p$ ) određene su iz nagiba linearnih dijelova polarizacijskih krivulja dobivenih mjerenjima metodom linearne polarizacije u području potencijala  $\pm 15\text{ mV}$  prema potencijalu otvorenog strujnog kruga.

Za identifikaciju pojedinih komponenata biljnog materijala korištena je visokotlačna tekućinska kromatografija na reverznoj fazi (HPCL-RP) i AFM (Atomic Force Microscope) za uvid u topografske promjene promatranih površina metala.

## 3. REZULTATI I RASPRAVA

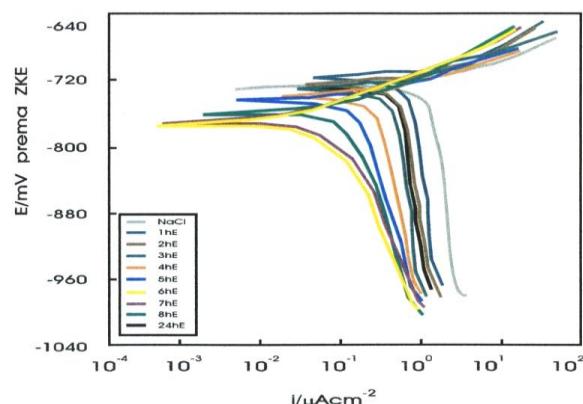
Godine 1995. usmjerili smo naša istraživanja u pronašanju netoksičnih inhibitora budući da smo do tada ispitivali inhibiciju aluminija s piridinom i derivatima piridina za koje smo ustvrdili da ne zadovoljavaju PARCOM protokol. Odabrali smo RUŽMARIN (*Rosmarinus officinalis L.*)



Slika 3/ Figure 3 - *Rosmarinus officinalis L.*

Priprema ukupnog ekstrakta ružmarina i frakcioniranje ukupnog ekstrakta (Euk)

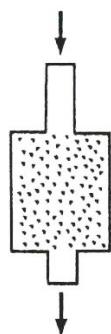
Osušeno lišće ružmarina samljeli smo u fini prah. Odvagano je 10 g praha i preliveno s 100 ml redest.  $\text{H}_2\text{O}$  sobne temperature. Zatim je ekstrakt filtriran preko naboranog filter papira. Talog je odbačen, a filtrat, u likovku za odjeljivanje ekstrahiran dietil eterom. Ekstrakcija s eterom je izvršena 2 puta uzastopce. Poslije prve ekstrakcije s 30 ml etera, eterska frakcija je odbačena, a vodena ponovo ekstrahirana s 20 ml etera. I nakon druge ekstrakcije, odbačena je eterska frakcija, dok je vodena frakcija propuhivana inertnim plinom do potpunog uklanjanja zaostalog etera. Nakon propuhivanja, dobiveni ekstrakt predstavlja ukupni voden ekstrakt ( $E_{\text{uk}}$ ). Također smo odredili optimalno vrijeme maceracije.



Slika 4 - Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za Al-2,5Mg leguru u 3% NaCl otopini bez i sa dodatkom ekstrakta ružmarina i različitim vremenom maceracije na  $25^{\circ}\text{C}$

Figure 4 - Potentiodynamic polarization curves for the Al-2,5Mg alloy in 3% NaCl solution without and with rosemary extract supplement and various maceration periods at  $25^{\circ}\text{C}$

Iz ukupnog vodenog ekstrakta izvršeno je razdvajanje neutralnih i kiselih fenolnih spojeva primjenom ekstrakcije na krutoj fazi (*Solid Phase Extraction, SPE*) - Sep Pak C18 kolona, slika 5.



Slika 5 - Solid Phase Extraction – shema  
Figure 5 - Solid Phase Extraction scheme

#### Frakcioniranje fenolnih spojeva

Frakcionirano je 10 ml ( $E_{uk}$ ) propuštanjem kap po kap kroz kolonu. Nakon ekstrakta, istom brzinom kroz kolonu je propušteno 10 ml redestilirane vode radi uklanjanja kiselih fenola. Na taj način dobivena je ukupna kiselinska frakcija ( $K_{uk}$ ). Kolona je osušena u strujni argona prije ispiranja neutralne frakcije. Propuštanjem kap po kap, 10 ml etil acetata, eluirana je neutralna fenolna frakcija koja sadrži katechine i procijanidin dimere.

#### Obrada etil acetatne frakcije

Etil acetatna frakcija je uparena do suhog u vakuum uparivaču pri temperaturi od 30 °C. Suhi ostatak je otopljen u odgovarajućoj količini redestilirane vode. Dobivena je ukupna neutralna frakcija ( $N_{uk}$ ).

#### Podfrakcioniranje ukupne kiselinske frakcije ( $K_{uk}$ )

Ova frakcija ukupnog volumena 10 ml podijeljena je u 5 dijelova od po 2 mL. Svaka 2 ml redestilirane  $H_2O$  posebno su propuštena kroz kolonu, a dobivene kiselinske podfrakcije označene su redom:

- prva 2 ml kiselinske frakcije (K1),
- druga 2 ml kiselinske frakcije (K2),
- treća 2 ml kiselinske frakcije (K3),
- četvrta 2 ml kiselinske frakcije (K4),
- peta 2 ml kiselinske frakcije (K5).

#### Subfrakcioniranje ukupne neutralne frakcije ( $N_{uk}$ )

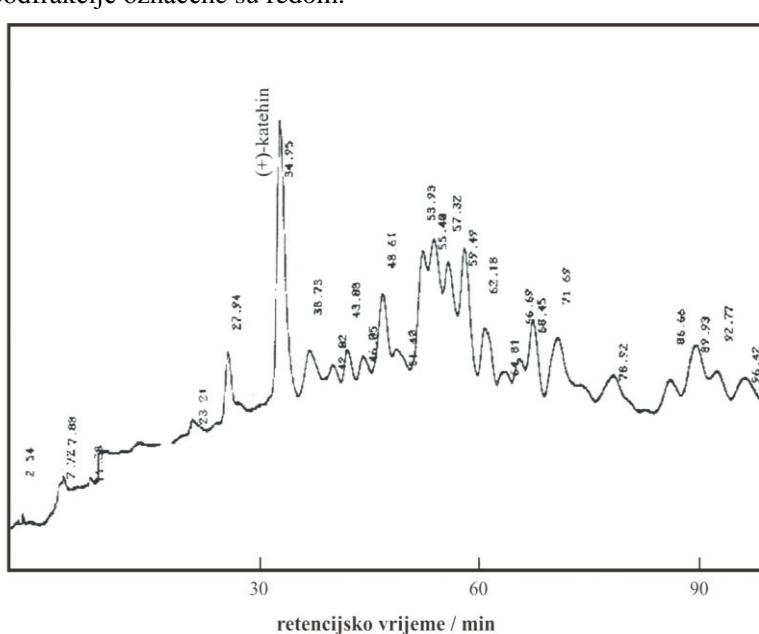
Na isti način kao i ukupna kiselinska frakcija ( $K_{uk}$ ), podfrakcionirana je i ukupna neutralna frakcija ( $N_{uk}$ ). Etil acetat, kojim su eluirani neutralni fenolni spojevi trakođer je podijeljen u 5 jednakih dijelova od po 2 ml. Propuštanjem svaka 2 ml etil acetata zasebno kroz kolonu dobiveno je 5 etil acetatnih podfrakcija. Ove podfrakcije su uparene do suhog pri temperaturi od 30 °C, a suhi ostatak preuzet s 2 ml redestilirane  $H_2O$ .

Dobivene neutralne podfrakcije označene su na slijedeći način:

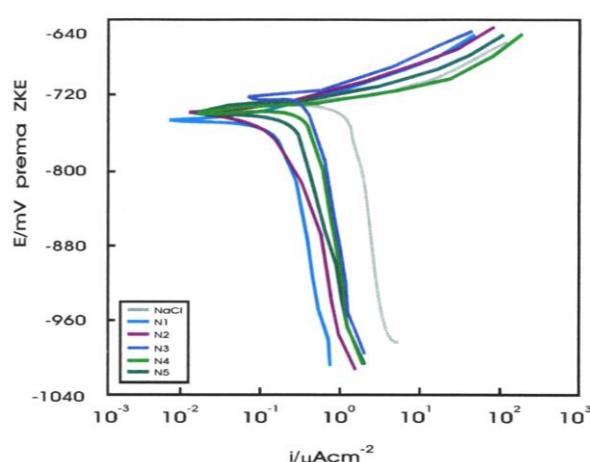
- prva 2 ml etil acetatne frakcije (N1),
- druga 2 ml etil acetatne kiselinske frakcije (N2),
- treća 2 ml etil acetatne frakcije (N3),
- četvrta 2 ml etil acetatne frakcije (N4),
- peta 2 ml etil acetatne frakcije (N5).

Zasebno su uparene etil acetatne podfrakcije za ispitivanje sastava, pomoću visokotlačne tekućinske kromatografije na reverznoj fazi (HPLC – RP).

Temeljem retencijskog vremena standardne tvari (metoda vanjskog standarda), izvršena je identifikacija pika (+)-catechina na HPLC kromatogramu u ukupnoj neutralnoj frakciji (slika 6).



Slika 6 - HPLC – kromatogram za ukupnu neutralnu frakciju ekstrakta ružmarina  
Figure 6 - HPLC – total rosemary extract neutral fraction chromatogram



Slika 7 - Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za Al-2,5Mg leguru u 3% NaCl otopini bez i s dodatkom neutralnih podfrakcija N1, N2, N3, N4 i N5

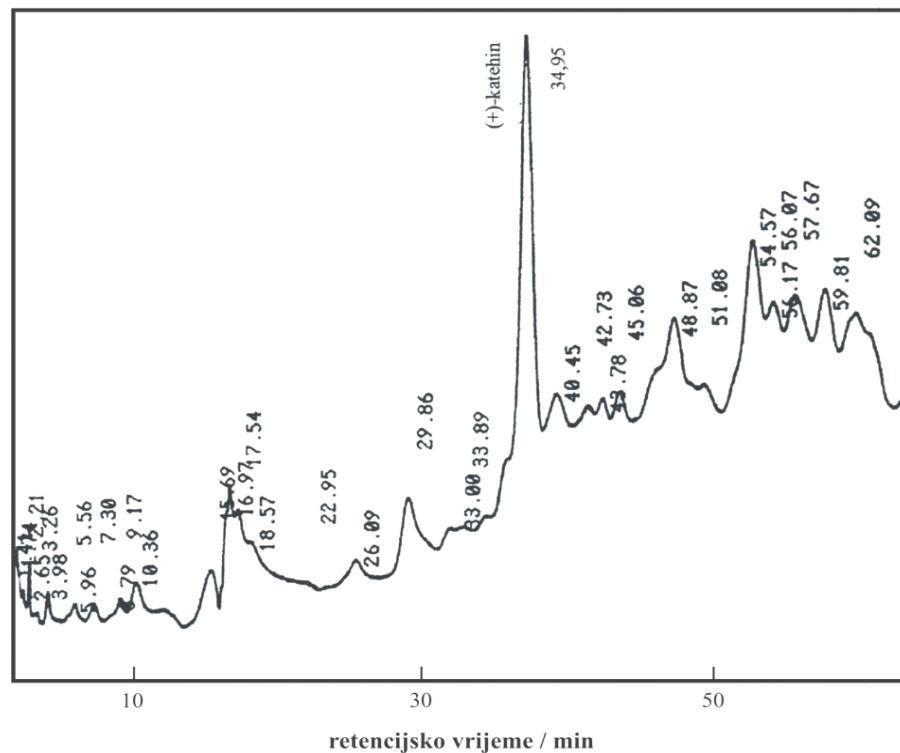
Figure 7 - Potentiodynamic polarization curves for the Al-2,5Mg alloy in 3% NaCl solution without and with the supplement of neutral subfractions N1, N2, N3, N4 and N5

Na slici 7 predložene su polarizacijske krivulje za Al-2,5 Mg leguru u 3 %-tnoj otopini NaCl bez i s dodatkom neutralnih podfrakcija N1, N2, N3, N4, N5.

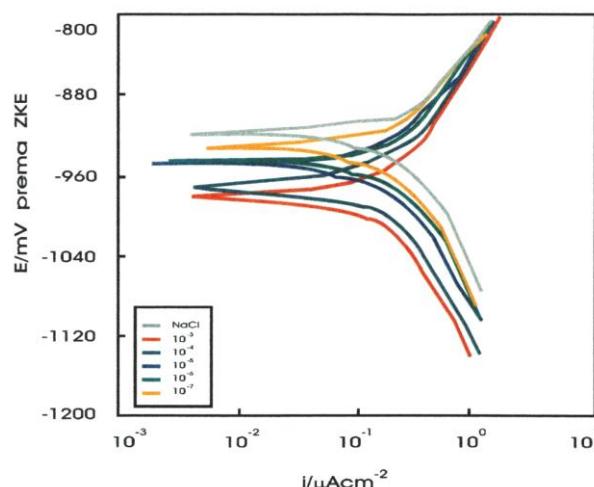
Analiza polifenolnog sastava prve neutralne podfrakcije pokazala je kako se (+)-catehin u najvećoj mjeri nalazi u ovoj podfrakciji. Dobiveni rezultati predloženi su na slici 8.

Nakon izolacije i identifikacije (+)- catehina ispitala se i mogućnost inhibicije Al (99,999%) u 3 %-tnoj otopini NaCl. Na slici 9 predložene su polarizacijske krivulje.

Elektrokemijska istraživanja provedena na Al i Al-2,5 Mg leguri pokazuju kako polifenoli u biljnem materijalu znatno inhibiraju katodni proces izlučivanja vodika i izazivaju pomak koroziskog potencijala u negativnom smjeru. Polarizacijske krivulje nisu pokazale inhibicijske učinke na anodni proces. Djelotvornost je izraženija za leguru Al-2,5 Mg. Vrijednosti  $\Delta G^\circ_{ads}$  izračunate iz adsorpcijskih izotermi ukazuju na fizikalnu adsorpciju organskog inhibitora na površini metala. U takvim slučajevima debljina adsorpcijskog filma je nekoliko monoslojeva. Adsorbirane organske tvari u tom slučaju djeluju i kao mehaničke zapreke, štiteći dio površine od utjecaja koroziskog medija. Inhibicijom korozije aluminija (legure) pomoću (+)-catehina moguće je objasniti kompleksiranjem ovog spoja s trovalentnim Al ionima, pri čemu nastaje Al-kelat. Pretpostavlja se kako kelat nastaje povezivanjem kateholne jezgre u B prstenu catehina s Al<sup>3+</sup> ionima (slika 10).



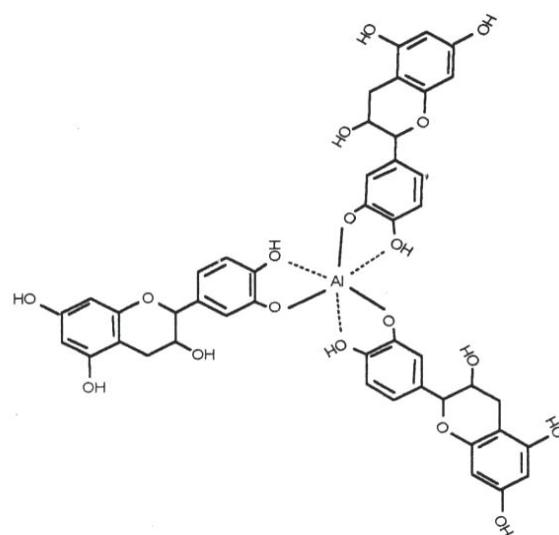
Slika 8 - HPLC – kromatogram za prvu neutralnu podfrakciju  
Figure 8 - HPLC – first neutral subfraction chromatogram



Slika 9 - Potentidinamičke polarizacijske krivulje za 5N Al u 3%-tnoj otopini NaCl za različite koncentracije (+)-catehina

Figure 9 - Potentiodynamic polarization curves for the 5N Al in 3% NaCl solution for various (+)-catechin concentrations

Inhibicija ovim tvarima (slika 10) odvija se istovremeno reakcijama s metalom i oksidnim slojem ili pojedinim komponentama tog sloja.



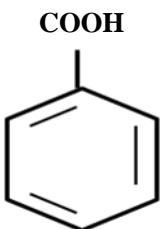
Slika 10 - Molekulska struktura Al(III) – kelata  
Figure 10 - Al(III)- chelate molecular structure

Identifikacija kiselinskih podfrakcija provedena je pomoću visokotlačne tekućinske kromatografije na reverznoj fazi (HPLC-RP) temeljem retencijskog vremena standardne tvari uz pomoć metode vanjskog standarda. Dobiveni rezultati i prikazani su u tablici 1.

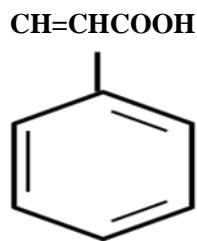
Tablica 1 - Identifikacija kiselinskih podfrakcija

Table 1 - Acidic subfractions identification

Redni broj	Kiselina	Uzorak K1 (mg/l)	Uzorak K2 (mg/l)	Uzorak K3 (mg/l)	Uzorak K5 (mg/l)
1	galna	-	-	-	-
2	protokatehinska	4.15	-	-	-
3	gensitinska	5.23	2.09	-	7.35
4	p-OH-benzojeva	3.57	-	-	-
5	vanilinska	2.88	-	-	-
6	kafeinska (kafa)	2.93	-	-	-
7	p-kumarinska	1.79	-	2.4	-
8	sinapinska	37.6	4.23	-	-
9	ferulična	0.51	0.037	44.8	0.023

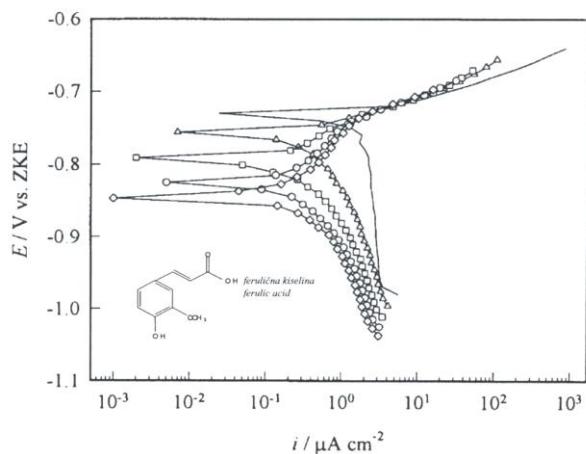


Kiseline br. 1, 2, 3, 4 i 5 predstavljaju derivate benzoeve kiseline.



Kiseline br. 6, 7, 8 i 9 predstavljaju derivate cimetne kiseline.

Sve izolirane kiseline pokazale su se kao pogodne supstance za inhibiciju korozije legura Al-2,5 Mg i Al-0,8 Mg. Legura Al-2.5Mg služi kao ambalažni materijal u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji. Primjer te inhibicije prikazan je na slici 11.



*Slika 11 - Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za Al - 2,5 Mg leguru u 3% NaCl otopini u prisutnosti različitih koncentracija treće kisele fenolne podfrakcije: (◊)  $1 \cdot 10^{-3}$ , (○)  $1 \cdot 10^{-4}$ , (□)  $1 \cdot 10^{-5}$  i (Δ)  $1 \cdot 10^{-6}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  i bez nje (-).*

*Figure 11 - Potentiodynamic polarization curves for the Al - 2.5 Mg alloy in 3% NaCl solution without (-) and in presence of different concentrations of the third acidic phenolic subfraction: (◊)  $1 \cdot 10^{-3}$ , (○)  $1 \cdot 10^{-4}$ , (□)  $1 \cdot 10^{-5}$  and (Δ)  $1 \cdot 10^{-6}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ .*

Iz slike 11 može se vidjeti da dodatak ferulične kiseline izaziva bitne promjene u polarizacijskom po-

našanju ispitivane legure a odnose se na smanjenje katodne gustoće struje i pomak koroziskog potencijala prema negativnijim vrijednostima, bez utjecaja na "pitting" potencijal, koji odgovara koroziskom potencijalu u 3% otopini NaCl. Najveći pomak koroziskog potencijala (približno 120 mV), primjećen je kod najveće koncentracije inhibitora. Takvo ponašanje uobičajeno je za supstance koje inhibiraju lokalni koroziski napad. U tom je slučaju razlika  $E_{\text{pit}} - E_{\text{corr}} = \Delta E$  pogodna veličina za procjenu inhibicijskog djelovanja supstancije na lokalnu koroziju.

Djelotvornost inhibicije i za koncentracije od  $1 \times 10^{-6}$  je veća od 66%.

Izolirane i identificirane spojeve iz lišća ružmarina (kiselinske frakcije) ispitivali smo mogućnost njihove primjene kao inhibitore korozije na leguri bakra tj. kunifer leguri sastava 87.62% Cu, 9.83% Ni, 2.40% Fe. Kunifer legura primjenjuje se kao konstrukcijski materijal pri izradi kondenzatorskih cijevi, brodskih cjevovoda, postrojenja za desalinizaciju. Dobra otpornost CuNiFe legure prema koroziji se pripisuje svojstvima zaštitnog filma koji se formira na površini legure koja se nalazi u korozivnom mediju. Formirani površinski zaštitni film sastoji se od unutarnjeg čvrsto prijedajućeg tankog sloja i debljeg poroznog vanjskog sloja. U debljem poroznom vanjskom sloju prevladava  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ , a u tankom unutarnjem prevladava  $\text{CuO}_2$ .

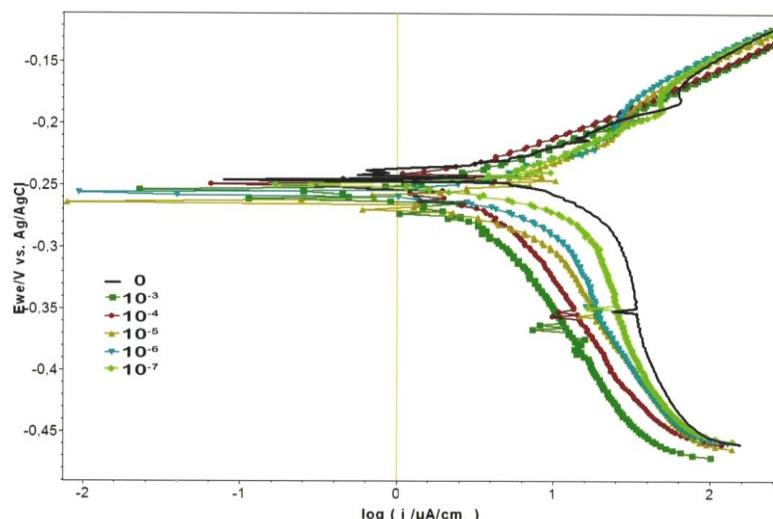
Oksidni legirni elementi Ni i Fe su koncentrirani u srednjem dijelu poroznog zaštitnog filma. Spomenuti porozni sloj je odgovoran za inhibiciju anodne reakcije. Jako inhibicijsko djelovanje koje se pripisuje tankom unutarnjem sloju posljedica je niske vodljivosti elektrona. Tanki unutarnji sloj usporava katodnu reakciju redukcije kisika. Transport iona kroz vanjski porozni sloj  $/\text{Cl}^-$  ili  $\text{CuCl}_2^-$  difundiraju kroz elektrolit unutar pora i odgovoran je za smanjenje brzine anodne reakcije. Unutrašnji sloj je propustan za Cu, Ni i Fe ione. U prisustvu velike koncentracije,  $\text{Cl}^-$  iona dolazi do stvaranja spoja  $\text{CuCl}_2^-$  i viših kompleksa uz metalnu površinu.

Na slici 12 prikazane su potenciodinamičke polarizacijske krivulje za kunifer leguru u  $0,5 \text{ mol}/\text{dm}^3$  NaCl otopini s dodatkom različitih koncentracija p-kumarinske kiseline.

Djelotvornost inhibicije izračunata je iz vrijednosti polarizacijskih otpora dobivenih metodom linearne polarizacije i iznosi preko 65%, a dobivene vrijednosti standardne slobodne energije adsorpcije ukazuju na fizikalnu adsorpciju s iznosom:

$$\Delta G^\circ_{\text{ads}} = -11.06 \text{ KJ/mol.}$$

(Freundlich adsorp. izoterma).



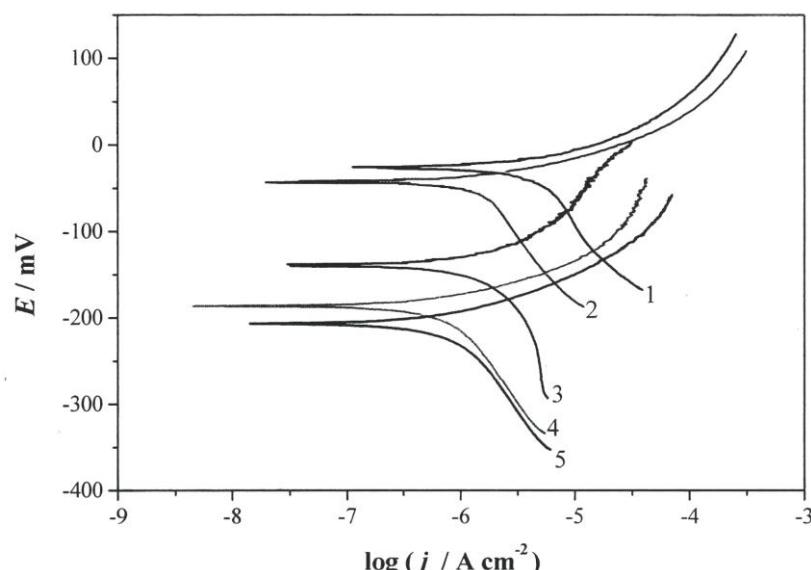
Slika 12 - Potenciodynamicke polarizacijske krivulje za CuNiFe leguru u  $0.5\text{ mol}/\text{dm}^3 \text{NaCl}$  otopini u prisutnosti različitih koncentracija  $p$ -kumarinske kiseline: (■)  $1 \cdot 10^{-3}$ , (●)  $1 \cdot 10^{-4}$ , (▲)  $1 \cdot 10^{-5}$ , (▼)  $1 \cdot 10^{-6}$ , (◆)  $1 \cdot 10^{-7}$  i bez nje (-).

Figure 12 - Potentiodynamic polarization curves for the CuNiFe alloy in  $0.5\text{ mol}/\text{dm}^3 \text{NaCl}$  solution in the presence of different concentrations of  $p$ -cumaric acid: (■)  $1 \cdot 10^{-3}$ , (●)  $1 \cdot 10^{-4}$ , (▲)  $1 \cdot 10^{-5}$ , (▼)  $1 \cdot 10^{-6}$ , (◆)  $1 \cdot 10^{-7}$  and without (-).

Netoksični inhibitori mogu se i sintetizirati. Grupa istraživača prof. Emre Stupinšek – Lisac s Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije iz Zagreba istraživala je mogućnost inhibicije bronce i bakra pomoću derivata imidazola (4-methyl-imidazol) [8]. Ovaj spoj je nus-prodукт u farmaceutskoj industriji što je ekonomski prihvatljivo. Predmeti izrađeni od bronce (CuSn6), kao što su spomenici i umjetnička djela, vrlo su često izloženi korozivnom djelovanju atmo-

sfere. U nezagađenoj atmosferi na površini bronce nastaje sloj stabilnih korozijskih produkata, patina, koji sprječavaju daljnju koroziju bronce. Dušikovi i sumporni oksidi koji nastaju izgaranjem u industriji i prometu, dovode do pojave padalina niske pH vrijednosti, kiselih kiša, koje uzrokuju otapanje zaštitnog sloja patine, ali i same bronce.

Na slici 13 prikazane su potenciodynamicke polarizacijske krivulje za broncu.



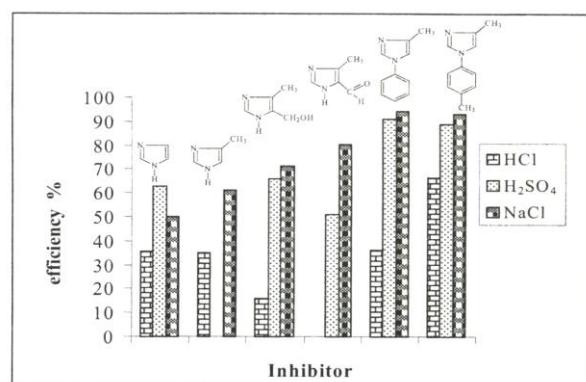
Slika 13 - Anodne i katodne krivulje polarizacije bronce u: 1) otopini  $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH}=3$ ); i uz dodatak 1-fenil-4-metilimidazola u različitim koncentracijama: 2)  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ; 3)  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ; 4)  $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ; 5)  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ .

Figure 13 - Anodic and cathodic polarization curves for bronze in: 1)  $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH}=3$ ) solution with the supplement of 1-phenyl-4-methylimidazole in various concentrations; 2)  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ; 3)  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ; 4)  $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ; 5)  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ .

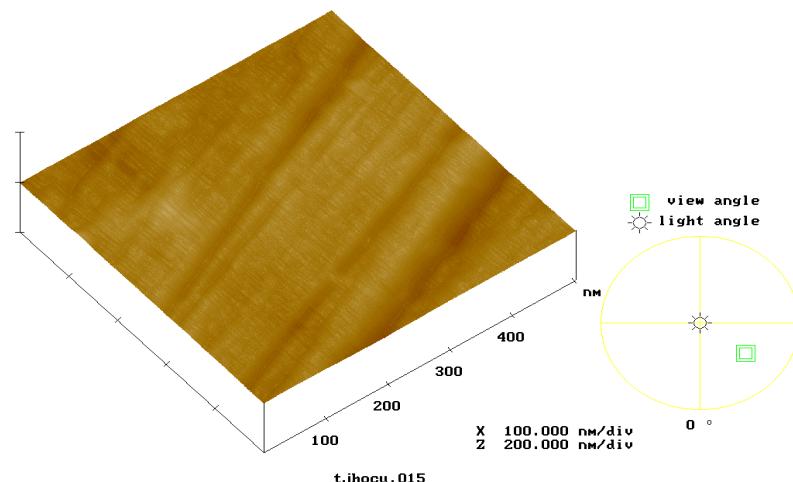
Polarizacijske krivulje bronce snimljene u karbonatnoj sulfatnoj otopini uz dodatak 1-fenil-4-metil imidazola, pokazuju smanjenje iznosa korozijskih struja, tj. smanjenje brzine korozije bronce. S porastom koncentracije inhibitora dolazi do pomicanja koroziskog potencijala prema negativnijim vrijednostima. Može se uočiti da ovaj imidazolni spoj djeluje kao mješoviti inhibitor s izraženijim utjecajem na katodnu reakciju s visokom djelotvornošću inhibicije od 84%.

Također, ispitivali su efikasnost inhibicije deriva-ta imidazola na bakru (99.98%) u različitim sredinama što je prikazano na slici 14.

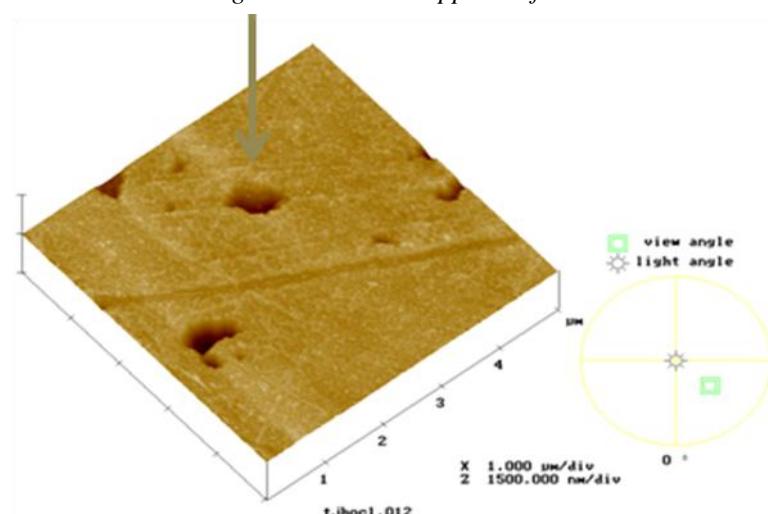
Na kraju, prikazat će moći topografske promjene bakrene površine u 3 dimenzije, inhibicijskog sloja površine koristeći *Atomic Force Microscope* (AFM).



Slika 14 - Učinkovitosti inhibicije imidazola na koroziju bakra u 0.5 M HCl, 0.5 M  $H_2SO_4$  i 3% NaCl  
 Figure 14 - Inhibiting efficiencies of imidazoles for copper corrosion in 0.5 M HCl, 0.5 M  $H_2SO_4$  and 3% NaCl

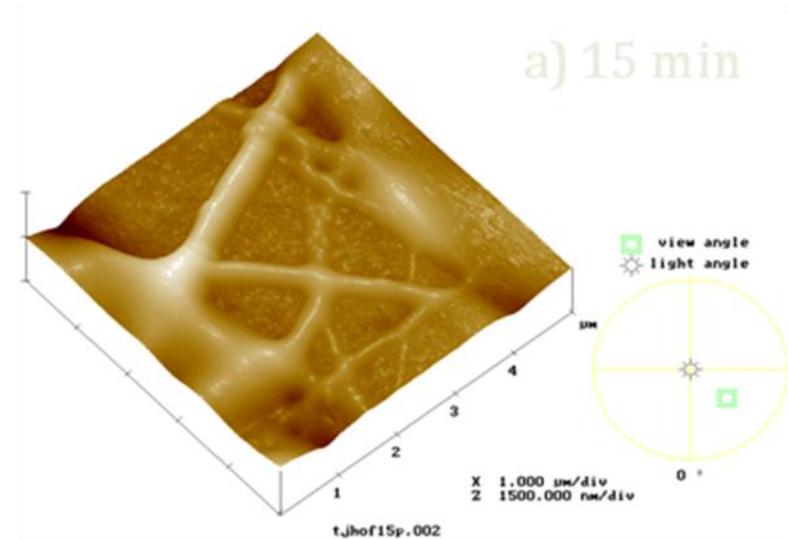


Slika 15 - Čista površina bakra  
 Figure 15 - Clear copper surface

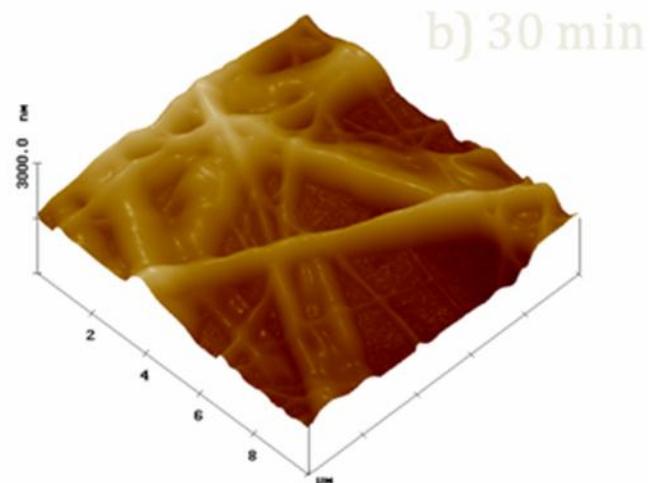


Slika 16 - Bakar u 3%-tnoj NaCl nakon 3 sata uranjanja. Uočljivi su duboki pitovi (jamice) na površini bakra uronjenog 2h u otopinu 3% NaCl

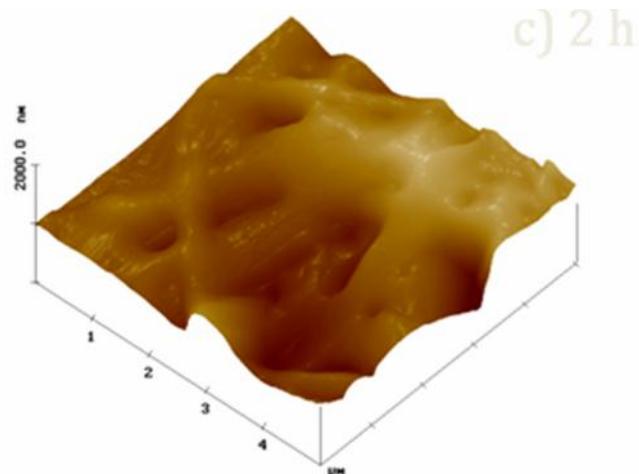
Figure 16 - Copper in 3% NaCl solution after 3 hours of immersion. Deep pits visible on the copper surface merged for 2 h. in NaCl solution



Slika 17 - Stanje površine bakra nakon dodanog inhibitora u vremenu od 15 min.  
Figure 17 - Copper surface condition after inhibitor application in period of 15 min.



Slika 18 - Stanje površine bakra nakon dodanog inhibitora u vremenu od 30 min.  
Figure 18 - Copper surface condition after inhibitor application in period of 30 min.



Slika 19 - Stanje površine bakra nakon dodanog inhibitora u vremenu od 2 h.  
Figure 19 - Copper surface condition after inhibitor application in period of 2 h.

I na kraju, želim posebno istaknuti važnost redoslijeda postupaka u pronalaženju tzv. „zelenih“ inhibitora korozije. Kao prvo, potrebno je napraviti ispravnu - učinkovitu izolaciju određenih komponenata biljnog materijala, zatim njihovu identifikaciju, a potom ispitati da li su ti spojevi učinkoviti inhibitori.

#### 4. ZAKLJUČCI

- Primjenom ekstrakcije na krutoj fazi dobiveni su djelotvorni inhibitori, (kiselinska i neutralna fenolna frakcija) vodenog ekstrakta lišća ružmarina.
- Subfrakcioniranjem i razdjeljivanjem ukupne kiselinske ( $K_{uk}$ ) i ukupne neutralne podfrakcije ( $N_{uk}$ ) dobiveni su spojevi koji su primjenom visokotekućinske kromatografije prikladno identificirani.
- Rezultati polarizacijskih mjerena ukazuju da izolirani spojevi djeluju kao inhibitori korozije za Al, Al-2.5Mg, CuNiFe.
- Ispitivani inhibitori na ovim materijalima djeluju kao katodni inhibitori, slijedeći Freundlich-ovu adsorpcijsku izotermu.
- Dobivene vrijednosti  $\Delta G^\circ_{ads}$  ukazuju na fizikalnu adsorpciju ispitivanih tvari na površini metala.
- Derivati imidazola inhibiraju koroziju bakra (Cu) i CuSn6 s visokom djelotvornošću i djeluju kao mješoviti tip inhibitora, slijedeći Langmuirovu izotermu a standardna energija adsorpcije iznosi  $-41,9 \text{ KJmol}^{-1}$ .

#### ABSTRACT

#### ENVIRONMENTALLY ACCEPTABLE INHIBITOR ALLOYS ALUMINUM AND COPPER

*Growing concern for environment preservation has led towards establishing more rigorous regulations regarding chemical exploitation that could have a disastrous impact on the environment and set the course to total reduction or total exploitation termination of certain number of highly efficient corrosion inhibitors. Therefore, chromates have been removed from the list of technically applicable inhibitors for the reason of its toxicity, while polyphosphate exploitation has been reduced due to discovery of possible excessive algae development in natural watercourses where they are exhausted. Due to its toxicity, the exploitation of amines has been reduced, while arsenic and propargil alcohol oxides had to be completely replaced with less toxic inhibitors. The research has been focused on testing of organic compounds that could be obtained from herbal material (*Rosmarinus officinalis* L.) In presentation, some results of aluminium and its alloys inhibition by rosemary water extracts as well as CuNiFe alloys inhibition will be shown. Furthermore, the results of copper and bronze inhibition by non toxic imidazole and its derivatives will be shown.*

**Key words:** Al, Al-Mg alloys, Cu, CuNiFe and Cu-Sn6 alloys, corrosion inhibition, non-toxic inhibitors

Paper received: 02. 09. 2012.

Scientific paper

#### Zahvala

*Sva ova istraživanja bila su potpomognuta finančiranjem Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa kroz projekte „Elektrokemijski procesi na granici faza i fizikalna svojstva površina“ (ELGRAFA - I, II, III).*

#### LITERATURA

- [1] Yurü J. Kuznetsov, *Organic Inhibitors of Corrosion of Metals*, Plenum Press, New York, (1996) 107
- [2] Z. Pilić, Magistarski rad, Sveučilište u Splitu, Tehnološki fakultet Split (1998)
- [3] M. Kliškić, J. Radošević, S. Gudić, V. Katalinić, *J. Appl. Electrochem.*, 30 (2000) 823
- [4] J. Radošević, M. Kliškić, A. Višekruna, *Kem. Ind.* 50 (10) (2001) 537
- [5] L. Vrsalović, M. Kliškić, J. Radošević, S. Gudić, *J. Appl. Electrochem.*, 35 (2005) 1059
- [6] M. T. Huang, T. Ferraro, „*Phenolic Compounds in Food and Health II: Antioxidants and Cancer Prevention*“ Edited by M. T. Huang, C. T. Ho, C. Y. Lee, American Chemical Society, Washington DC, (1992) 8
- [7] J. Pokorny, N. Yanishlieva, M. Gordon, „*Antioxidants in food - Practical applications*“, Woodhead Publishing Ltd. (2001) 48
- [8] H. Otmačić, E. Stupinšek - Lisac, *Electrochim. Acta.*, 48 (2003) 985.