

Utjecaj kumarinske kiseline na koroziju željeza

Podrug, Marta

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:336516>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-28**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

UTJECAJ KUMARINSKE KISELINE NA KOROZIJU ŽELJEZA

ZAVRŠNI RAD

MARTA PODRUG

Matični broj: 979

Split, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE
TEHNOLOGIJE
KEMIJSKO INŽENJERSTVO

UTJECAJ KUMARINSKE KISELINE NA KOROZIJU ŽELJEZA

ZAVRŠNI RAD

MARTA PODRUG

Matični broj: 979

Split, rujan 2019.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
CHEMICAL ENGINEERING

THE EFFECT OF COUMARIC ACID ON CORROSION OF IRON

BACHELOR THESIS

MARTA PODRUG

Parent number: 979

Split, September 2019.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Studij: Preddiplomski studij kemijske tehnologije

Smjer: Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Tema rada je prihvaćena na 19. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta.

Mentor: Doc. dr. sc. Ivana Škugor Rončević

Pomoć pri izradi:

UTJECAJ KUMARINSKE KISELINE NA KOROZIJU ŽELJEZA

Marta Podrug, 979

Sažetak: U radu su prikazani rezultati ispitivanja utjecaja otopina fenolnih derivata cimetine kiseline, *o*-kumarinske kiseline i *p*-kumarinske kiseline na korozijsko ponašanje željeza. Derivati cimetine kiseline, kao potencijalni inhibitori korozije, na elektrodu od željeza formirani su samoorganiziranjem pomoću metode urona te dodatkom 5 mL 0,1 M alkoholne otopine kumarinske kiseline u osnovni elektrolit (0,5 M otopina natrijevog klorida) u kojem su provedena sva ispitivanja. Korištene su metode mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga, cikličke voltametrije, linearne kvazi - potenciostatske polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Sve navedene metode pokazale su dobro djelovanje kumarinskih kiselina kao inhibitora korozije željeza. Primjenjujući optički mikroskop i FTIR spektroskopiju potvrđeno je postojanje zaštitnog filma *o*-kumarinske i *p*-kumarinske kiseline na površini elektrode od željeza.

Ključne riječi: željezo, inhibicija korozije, *o*-kumarinska, *p*-kumarinska kiselina, elektrokemijsko ponašanje

Rad sadrži: 48 stranica, 21 slika, 6 tablica, 22 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

- | | |
|---------------------------------------|-------------|
| 1. Doc. dr. sc. Ivana Smoljko | predsjednik |
| 2. Doc. dr. sc. Nives Vladislavić | član |
| 3. Doc. dr. sc. Ivana Škugor Rončević | član-mentor |

Datum obrane: 30. rujna 2019.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35.

**BASIC DOCUMENT CARD
BACHELOR THESIS**

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Study: Undergraduated study of chemical technology

Scientific area: Natural Sciences

Scientific field: Chemistry

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology session no. 19.

Mentor: Ph. D. Ivana Škugor Rončević, Assistant Professor

Tehnickal assistance:

THE EFFECT OF COUMARIC ACID ON CORROSION OF IRON

Marta Podrug, 979

Abstract:

This thesis presents results of the research on influence of phenolic derivatives of cinnamic acid, *o*-coumaric acid and *p*-coumaric acid on corrosion behavior of iron electrode. Cinnamic acid derivatives, which were used as potential inhibitors, were applied by self-assembling using the immersion method by adding 5mL of 0.1 M alcoholic solution of coumaric acid to the basic electrolyte (0.5 M NaCl solution) and in which all the tests were conducted. Electrochemical tests were performed by the open circuit potential measurements, cyclic voltammetry measurements, linear quasi potentiostatic polarization measurements and electrochemical impedance spectroscopy measurements. All the above methods have shown good performance of coumaric acids as an inhibitor of iron corrosion. By applying the optical microscope and FTIR technique the protective film of *o*-coumaric and *p*-coumaric acid was found to exist on the surface of the iron electrode.

Keywords: iron, corrosion inhibition, *o*-coumaric acid, *p*-coumaric acid, electrochemical behavior

Thesis contains: 48 pages, 21 pictures, 6 tables and 22 references

Originin: Croatian

Defence committee:

- | | |
|--|--------------|
| 1. Ph. D. Ivana Smoljko, Assistant Professor | chair person |
| 2. Ph. D. Nives Vladislavić, Assistant Professor | member |
| 3. Ph. D. Ivana Škugor Rončević, Assistant Professor | supervisor |

Defence date: 30 September 2019.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, pod mentorstvom doc. dr. sc. Ivane Škugor Rončević u razdoblju od travnja do srpnja, 2019. godine.

Veliku zahvalnost, u prvom redu, dugujem svojoj mentorici doc. dr. sc. Ivani Škugor Rončević na izdvojenom vremenu, strpljenju i pomoći pri izradi ovog rada. Željela bih se zahvaliti i ostalim djelatnicima Zavoda za opću i anorgansku kemiju koji su omogućili izradu ovog rada.

Marta Podrug

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Ispitati korozijsko ponašanje željeza metodom cikličke voltametrije u 0,5 M otopini NaCl (pH = 6).
2. Odrediti vrijednost polarizacijskog otpora metodom linearne kvazi - potenciostatske polarizacije.
3. Metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije zabilježiti spektar u području frekvencija od 100 kHz do 10 mHz s amplitudom pobudnog signala od 5 mV.
4. Mjerenja ponoviti nakon što je Fe elektroda stajala 1h u otopini kumarinske kiseline.
5. Analizirati površinu elektrode FTIR spektroskopijom te optičkim mikroskopom.
6. Navedenim postupcima ispitati i odrediti djelotvornost *o*-kumarinske i *p*-kumarinske kiseline kao potencijalnih inhibitora korozije željeza pri tim uvjetima.

SAŽETAK

U radu su prikazani rezultati ispitivanja utjecaja otopina fenolnih derivata cimetine kiseline, *o*-kumarinske kiseline i *p*-kumarinske kiseline na korozijsko ponašanje željeza. Derivati cimetine kiseline, kao potencijalni inhibitori korozije, na elektrodu od željeza naneseni su samoorganiziranjem pomoću metode urona te dodatkom 5 mL 0,1 M alkoholne otopine kumarinske kiseline u osnovni elektrolit (0,5 M otopina natrijevog klorida) u kojem su provedena sva ispitivanja. Korištene su metode mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga, cikličke voltometrije, linearne kvazi - potenciostatske polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Sve navedene metode pokazale su dobro djelovanje kumarinskih kiselina kao inhibitora korozije željeza. Primjenjujući optički mikroskop i FTIR spektroskopiju potvrđeno je postojanje zaštitnog filma *o*-kumarinske i *p*-kumarinske kiseline na površini elektrode od željeza.

Ključne riječi: željezo, inhibicija korozije, *o*-kumarinska, *p*-kumarinska kiselina, elektrokemijsko ponašanje

ABSTRACT

This thesis presents results of the research on influence of phenolic derivatives of cinnamic acid, *o*-coumaric acid and *p*-coumaric acid on corrosion behavior of iron electrode. Cinnamic acid derivatives, which were used as potential inhibitors, were applied by self-assembling using the immersion method and adding 5mL of 0.1 M alcoholic solution of coumaric acid to the basic electrolyte (0.5 M NaCl solution) in which all the tests were conducted. Electrochemical tests were performed by the open circuit potential measurements, cyclic voltammetry measurements, linear quasi potentiostatic polarization measurements and electrochemical impedance spectroscopy measurements. All the above methods have shown good performance of coumaric acids as an inhibitor of iron corrosion. By applying the optical microscope and FTIR technique the protective film of *o*-coumaric and *p*-coumaric acid was found to exist on the surface of the iron electrode.

Keywords: iron, corrosion inhibition, *o*-coumaric acid, *p*-coumaric acid, electrochemical behavior

SADRŽAJ

| | |
|---|----|
| UVOD..... | 2 |
| 1. OPĆI DIO..... | 4 |
| 1.1. ŽELJEZO..... | 4 |
| 1.2. KOROZIJA..... | 6 |
| 1.2.1. KEMIJSKA KOROZIJA..... | 6 |
| 1.2.2. ELEKTROKEMIJSKA KOROZIJA..... | 7 |
| 1.3. INHIBICIJA KOROZIJE..... | 7 |
| 1.4. KUMARINSKA KISELINA I NJEZINI DERIVATI..... | 8 |
| 1.5. ADSORPCIJSKE IZOTERME..... | 9 |
| 1.6. EKSPERIMENTALNE METODE..... | 9 |
| 1.6.1. CIKLIČKA VOLTAMETRIJA..... | 10 |
| 1.6.2. METODA LINEARNE POLARIZACIJE..... | 11 |
| 1.6.3. METODA EKSTRAPOLACIJE TAFELOVIH PRAVACA..... | 13 |
| 1.6.4. ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA..... | 14 |
| 1.6.5. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA S FOURIEROVOM TRANSFORMACIJOM..... | 17 |
| 2. EKSPERIMENTALNI DIO..... | 19 |
| 2.1. PRIPREMA RADNE ELEKTRODE..... | 19 |
| 2.2. PROTUELEKTRODA I REFERENTNA ELEKTRODA..... | 19 |
| 2.3. PRIPREMA OTOPINA..... | 20 |
| 2.4. APARATURA..... | 20 |
| 2.5. METODE MJERENJA..... | 21 |
| 3. REZULTATI I RASPRAVA..... | 20 |
| 3.1. CIKLIČKA VOLTAMETRIJA..... | 24 |
| 3.2. METODA LINEARNE POLARIZACIJE..... | 25 |
| 3.3. ELEKTROKEMIJSKA IMPENDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA..... | 27 |
| 3.4. METODA EKSTRAPOLACIJE TAFELOVIH PRAVACA..... | 31 |
| 3.5. ADSORPCIJSKE IZOTERME..... | 32 |
| 3.6. RAČUNALNO MODELIRANJE U INHIBICIJI KOROZIJE..... | 35 |
| 3.7. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA S FOURIEROVOM TRANSFORMACIJOM..... | 39 |
| 3.8. ANALIZA POVRŠINE ELEKTRODE OPTIČKIM MIKROSKOPOM..... | 42 |

| | |
|--------------------|----|
| 4. ZAKLJUČAK | 44 |
| 5. LITERATURA..... | 47 |

UVOD

UVOD

Metali ili kovine jedni su od najčešće korištenih materijala za izradu brojnih konstrukcija, strojarskih elemenata i sustava. Razlog njihove široke primjene kao konstrukcijskih materijala krije se u njihovim pogodnim fizikalnim i kemijskim karakteristikama. Pri sobnoj temperaturi, nalaze se u čvrstom agregatnom stanju (svi osim žive), imaju najčešće visoko talište i vrelište, imaju relativno veliku čvrstoću i tvrdoću, mogu se polirati do visokog sjaja te su dobri vodiči električne struje i topline. Zbog svoje široke primjene metali su izloženi brojnim nekontroliranim utjecajima atmosfere, a naglasak u ovom istraživanju stavljen je na korozijsko djelovanje elektrolita na metal.

Željezo, kao neplemeniti metal, na zraku nije stabilno i nakon nekog vremena prekrije se slojem hrđe. Reagiranje željeza se nastavlja jer hrđa ne posjeduje zaštitna svojstva. Zbog znatno slabijih svojstava korozijske otpornosti, željezo se uglavnom legira s nekim drugim elementima. Dobiveno legirano željezo s dobrim mehaničkim svojstvima i relativno niske cijene koristi za proizvodnju ambalaže u prehrambenoj industriji. Također, ima vrlo dobra tehnološka svojstva što podrazumijeva laku preradu kovanjem, valjanjem, izvlačenjem, prešanjem i savijanjem.

U ovom radu ispitivane su *o*-kumarinska (OKK) i *p*-kumarinska kiselina (PKK), ujedno i sastojci meda, kao potencijalni inhibitori korozije željeza u 0,5 M otopini NaCl. Kao inhibitori korištene su 5 mM alkoholna otopina *o*-kumarinske kiseline i 5 mM alkoholna otopina *p*-kumarinske kiseline koje su nanošene metodom samoorganizacije.

OPĆI DIO

1. OPĆI DIO

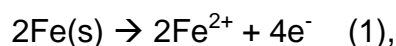
1.1. ŽELJEZO

Željezo je kemijski element osme skupine i četvrte periode, čiji je simbol Fe. Simbol Fe dolazi od ferrum, latinskog naziva za željezo. U elementarnom stanju čisto željezo je srebrnobijeli, mekan i kovak metal, kemijski dosta otporan. Također ima svojstvo feromagnetičnosti, što znači da prestankom djelovanja magnetskog polja zadržava magnetska svojstva. Kao neplemeniti metal otapa se u neoksidirajućim kiselinama.¹

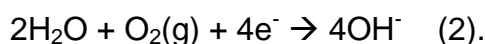


Slika 1. Željezo.²

Na zraku je nestabilno i brzo korodira, proces možemo pojednostavljeno prikazati odgovarajućim anodnim i katodnim reakcijama. Na anodi se željezo otapa prema reakciji:



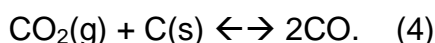
a katodnu reakciju možemo prikazati sljedećom jednadžbom:



Iz jednadžbe zaključujemo da su za katodnu reakciju potrebni voda i kisik, u protivnom se katodna reakcija zaustavi te samim time i proces stvaranja hrđe.¹

U oksidirajućim kiselinama (koncentriranoj sumpornoj i dušičnoj kiselini) željezo se ne otapa već mu se površina pasivira stvaranjem zaštitnog sloja. Kristalna mu se struktura mijenja s promjenom temperature. Elementarno željezo se javlja u tri alotropske modifikacije: alfa-, gama- i delta- željezo.

Željezo je tehnički najvažniji metal koji je u prirodi vrlo rasprostranjen. Za dobivanje željeza danas se isključivo upotrebljavaju oksidne i karbonatne rude. Glavne oksidne rude željeza jesu: magnetit (Fe_3O_4), hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) i limonit (α - i $\gamma\text{-FeOOH}$), a karbonatna ruda je siderit (FeCO_3). Sirovo željezo dobiva se u visokim pećima, redukcijom oksida željeza pomoću ugljikovog(II) oksida, odnosno koksa. Na vrhu peći nalazi se dvostruko zvono koje omogućuje dodavanje materijala bez izlaska plinova. Na dnu peći skuplja se rastaljeno željezo i troska, dok na samom dnu peći koks izgara s pregrijanim zrakom pri čemu nastaje ugljikov(II) oksid :



Ugljikov(II) oksid je glavno redukcijsko sredstvo, a oksidi željeza reduciraju se ovisno o temperaturi pojedinih zona peći.

Tablica 1. Fizikalno-kemijske karakteristike željeza.

| | |
|---|-----------------------|
| Atomski broj | 26 |
| Relativna atomska masa | 55,845 |
| Gustoća/ gdm^{-3} | 7874 |
| Molarni volumen/ $\text{m}^3\text{mol}^{-1}$ | $7,09 \times 10^{-6}$ |
| Specifična električna provodnost/ Sm^{-1} pri 20°C | $1,00 \times 10^7$ |
| Talište/ Vrelište (K) | 1811/3135 |
| Elektronegativnost | 1,83 / 4,06 eV |
| Konfiguracija zadnje ljuske | [Ar] $3d^6 4s^2$ |
| Atomski radijus/ pm | 126 |

1.2. KOROZIJA

Korozija je proces nenamjernog trošenja konstrukcijskog materijala uslijed mehaničkog, kemijskog i biološkog djelovanja okoliša.³ Izraz „korozija“ potječe od latinskog glagola *corrodere* što znači nagrizati. Proces je spontan te se ne može spriječiti, ali se može usporiti. Intenzitet i druge karakteristike korozije ovise o materijalu koji korodira te o njegovoj okolini. Proces korozije klasificira se prema: mehanizmu procesa, mediju u kojem se nalazi konstrukcijski materijal, materijalu koji korodira, vrsti postrojenja, odnosu između korozije i drugih štetnih procesa ili geometrijskom obliku korozijskog razaranja i itd. Budući da korodiraju i metalni i nemetalni konstrukcijski materijali, temeljna je podjela na koroziju metala i na koroziju nemetala.⁴ Korozija metala se prema mehanizmu procesa dijeli na kemijsku i elektrokemijsku koroziju.

1.2.1. KEMIJSKA KOROZIJA

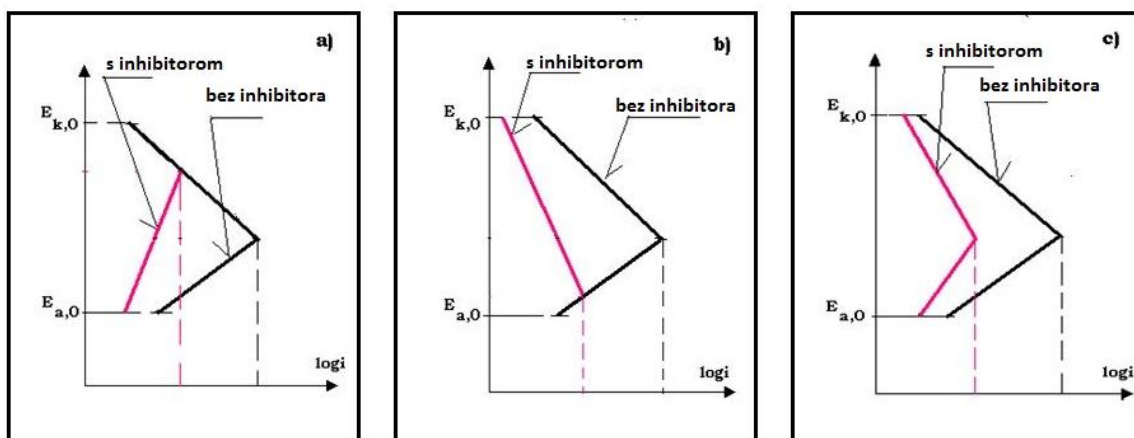
Kemijska korozija je reakcija atoma metala iz kristalne rešetke s molekulama nekog elementa ili spoja iz okoline, pri čemu izravno nastaju korozijski produkti.⁴ Najčešće su to oksidi nastali procesom oksidacije. Tijek korozijskog procesa bitno određuju svojstva nastalog oksidnog sloja. Korozijski proces sastoji se od difuzije kroz oksidni sloj i same oksidacije.³ Kemijska korozija metala zbiva se u neelektrolitima (mediji koji ne provode električnu struju), pri čemu nastaju spojevi metala s nemetalima. Vrući plinovi i organske tekućine su najvažniji neelektroliti koji u praksi izazivaju kemijsku koroziju. Plinska korozija odvija se samo uz uvjet da su plinovi suhi kako na metalu ne bi mogla nastati tekuća voda ili vodena otopina jer se tada odvija elektrokemijska korozija. Organske tekućine mogu izazvati kemijsku koroziju samo ako su bezvodne jer u protivnom dolazi do elektrokemijske korozije.

1.2.2. ELEKTROKEMIJSKA KOROZIJA

Elektrokemijska korozija odvija se tako da atomi metala, izlazeći iz kristalne rešetke u okolinu, gube elektrone, pri čemu primarno nastaju slobodni ioni, a oni tek sekundarnim procesima mogu dati spoj koji je produkt korozije. Ovaj proces zbiva se u elektrolitima, tj. medijima s ionskom vodljivošću. To je redoks proces pri kojem dolazi do oksidacije atoma metala kao reducensa u slobodni kation uz istodobnu redukciju nekog oksidansa.⁴ Tijekom procesa dolazi do pojave polarizacije. Polarizacija dovodi do kočenja procesa korozije, posljedica čega je smanjenje razlike elektrokemijskog potencijala katode i anode, kao i povećanje otpora u strujnom krugu.

1.3. INHIBICIJA KOROZIJE

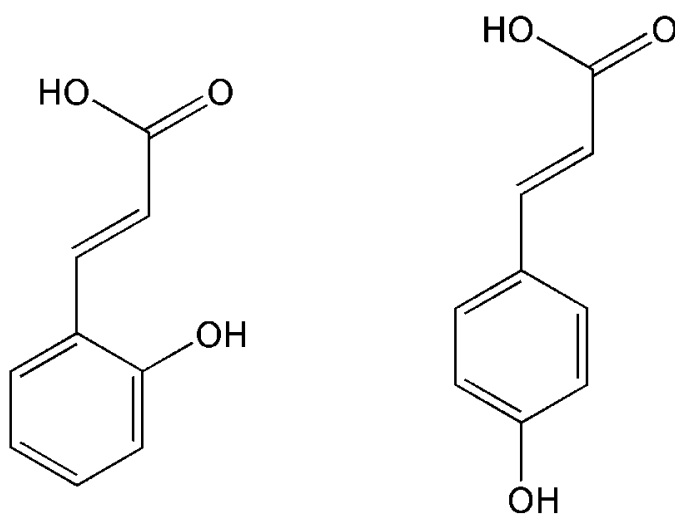
Inhibitori korozije su tvari koje dodane u korozivni okoliš uvelike smanjuju brzinu korozije.⁵ Odabir inhibitora ovisi o metalu kojeg je potrebno zaštititi i o uvjetima u kojima se nalazi, kao i o okolišu u kojem se metal nalazi. Prema kemijskom sastavu inhibitori mogu biti anorganski i organski spojevi. To su molekulski ili ionski spojevi koji se adsorbiraju na površini metala koji korodira.⁶ Razlikujemo anodne, katodne i miješane inhibitore (slika 8). Anodni inhibitori povećavaju anodnu polarizaciju metala i pomiču korozijski potencijal u pozitivnom smjeru. Nedostatak ovih inhibitora je taj što kod smanjenja njihove koncentracije može doći do nepotpune prekrivenosti površine koja tada djeluje kao anoda. Kao anodni inhibitori koriste se nitriti, benzoati, silikati i dr. Katodni inhibitori katodno polariziraju metal i pomiču korozijski potencijal u negativnom smjeru. Ovi inhibitori sprječavaju dolazak reaktanata do katodnih mjesta na korodirajućoj površini. Miješani inhibitori istovremeno anodno i katodno polariziraju metal, pri čemu se uspostavljeni miješani potencijal uglavnom ne mijenja, već se uvelike smanjuje korozijska struja.⁶ S obzirom na kemijsku prirodu inhibitore možemo podijeliti na organske i anorganske.



Slika 2. Krivulje E - $\log i$ za djelovanje inhibitora korozije; a) anodni inhibitor, b) katodni inhibitor, c) miješani inhibitor.⁷

1.4. KUMARINSKA KISELINA I NJEZINI DERIVATI

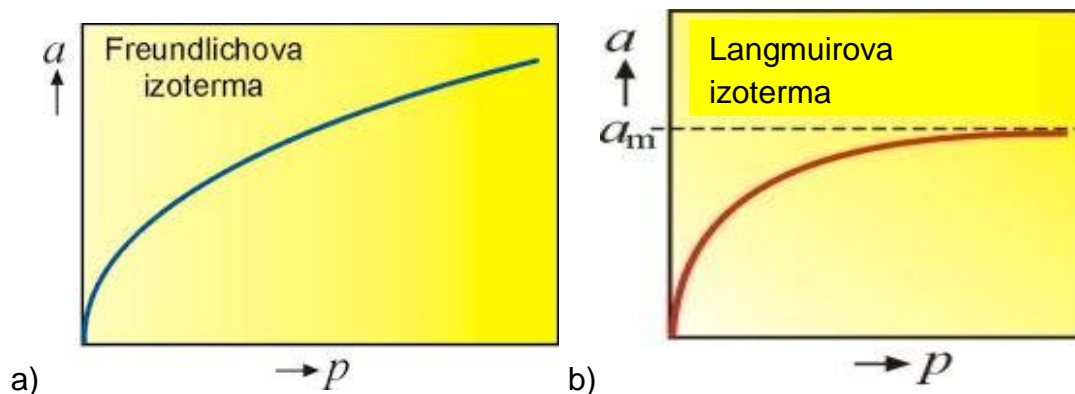
Biosinteza cimetine kiseline polazi iz aminokiseline L-fenilalanina, a njenom hidroksilacijom nastaju njeni fenolni derivati: *p*-kumarinska, kavena, ferulična i sinapinska kiselina. Kumarinska kiselina pripada skupini biljnih hormona auksina koji reguliraju rast i diferencijaciju stanica. Na slici 3 prikazane su strukturne formule *o*-kumarinske i *p*-kumarinske kiseline.



Slika 3. *o*-kumarinska i *p*-kumarinska kiselina.

1.5. ADSORPCIJSKE IZOTERME

Adsorpcija je međudjelovanje atoma, molekula ili iona iz otopine i elektrodne površine. I organske i anorganske tvari, kao i ioni i neutralne molekule, mogu se adsorbirati na površinu elektrode. Adsorpcija je jedan od važnijih fizikalnih i kemijskih procesa zbog svoje široke primjene stoga je važno poznavanje njenih svojstava i interpretacija rezultata.⁸ Pri kontaktu tekuće faze s adsorbensom, molekule otopljene tvari prelaze na površinu adsorbensa sve dok se u sustavu ne uspostavi ravnoteža. Ravnotežno stanje pri konstantnoj temperaturi izražava se količinom adsorbirane tvari po masi adsorbensa (površina adsorbensa razmjerna je njegovoj masi) u odnosu na koncentraciju otopljene tvari u otopini. S porastom koncentracije adsorpcija se povećava, a zatim ostaje konstantna. To se događa zbog toga što se površina adsorbensa zasiti molekulama adsorbirane tvari.⁹ Stupanj adsorpcije se može opisati adsorpcijskim izotermama koje se izvode iz uvjeta ravnoteže elektrokemijskih potencijala vrste u unutrašnjosti elektrolita i adsorbirane vrste. Na slici 4 prikazane su Freundlichova i Langmuirova izoterma.



Slika 4. a) Freundlichova izoterma

b) Langmuirova izoterma.

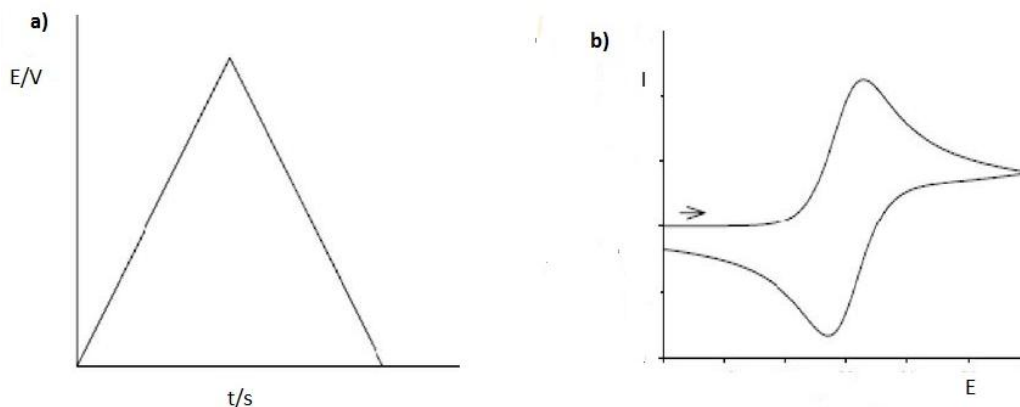
1.6. EKSPERIMENTALNE METODE

Eksperimentalne metode korištene za karakterizaciju površine radne elektrode od željeza prije i poslije nanošenja inhibitora su: ciklička voltometrija (engl. *Cyclic voltammetry*, CV), elektrokemijska impedancijska spektroskopija (engl.

Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS), metoda linearne kvazi-potenciostatske polarizacije (engl. *Stern-Geary linear polarization method*). Površina radne elektrode prije elektrokemijskih mjerenja snimljena je optičkim mikroskopom i analizirana infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (engl. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR).

1.6.1. CIKLIČKA VOLTAMETRIJA

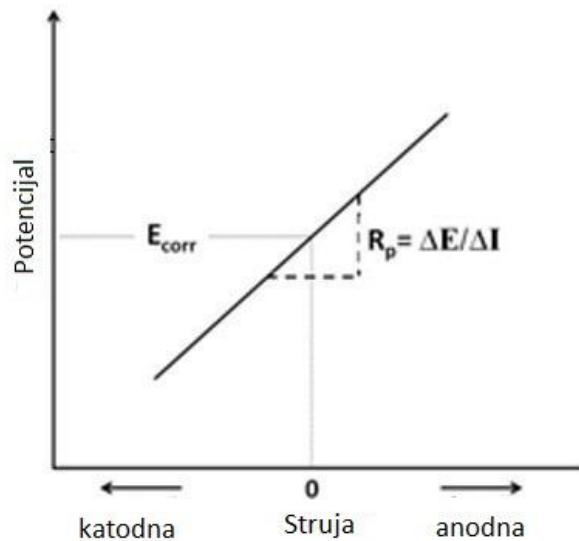
Ciklička voltametrija je elektroanalitička tehnika promjenjivog potencijala koja se sve više koristi kod preliminarnih ispitivanja mehanizama elektrokemijskih procesa, kao i stanja elektrodne površine. Primjenom ove tehnike brzo se mogu dobiti elektrokemijski parametri koji su karakteristični za određeni proces, a ujedno i identificirati paralelne homogene reakcije i ostale popratne pojave (npr. adsorpcija). Princip cikličke voltametrije sastoji se u promjeni potencijala radne elektrode u pozitivnom ili negativnom smjeru i natrag pri čemu je zabilježena struja funkcija narinutog potencijala. Potencijal radne elektrode mjeri se prema referentnoj elektrodi koja je u ovom slučaju Ag/AgCl elektroda. Signal pobude je vremenski linearno promjenjiv potencijal radne elektrode, a signal odziva je struja (slika 5). Grafički prikaz odziva naziva se ciklički voltamogram. Glavne eksperimentalne varijable koje su karakteristične za cikličku voltametriju su: granice potencijala (E_n) i smjer promjene potencijala te brzina kojom se mijenja potencijal.



Slika 5. a) signal pobude i b) signal odziva.¹⁰

1.6.2. METODA LINEARNE POLARIZACIJE

Metoda linearne polarizacije još se naziva i metoda polarizacijskog otpora jer se uobičajeno koristi za određivanje polarizacijskog otpora. Metoda linearne polarizacije je nedestruktivna metoda jer se ispitivanja strujnog odziva provode u blizini korozijskog potencijala (± 15 mV). Osnove ove metode postavili su znanstvenici Stern i Geary utvrdivši kako postoji linearna ovisnost struje i potencijala u području potencijala od 10 mV do 15 mV oko potencijala otvorenog strujnog kruga.¹¹



Slika 6. Grafički prikaz polarizacijskog otpora.¹²

Polarizacijski otpor (R_p), definira se kao nagib krivulje polarizacije u blizini korozijskog potencijala te predstavlja otpor metala prema koroziji:

$$R_p = dE / dj. \quad (5)$$

Odnos između korozijske struje i polarizacijskog otpora dan je Stern i Geary-evom jednadžbom:

$$j_{kor} = [b_a \times b_k / 2,303 (b_a + b_k)] / R_p \quad (6)$$

gdje su b_a i b_k anodni i katodni Tafelovi nagibi, a j_{kor} korozijska struja. Skraćeno se ovaj izraz može pisati:

$$j_{kor} = B / R_p. \quad (7)$$

Iz ovih zakonitosti proizlazi da je porastom vrijednosti polarizacijskog otpora vrijednost korozijske struje manja, tj. brzina korozije.

1.6.3. METODA EKSTRAPOLACIJE TAFELOVIH PRAVACA

Metoda Tafelove ekstrapolacije temelji se na Butler – Volmerovoj jednadžbi elektrokemijske kinetike:

$$j = j_o \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{-\alpha zF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (8)$$

j – gustoća struje, A/m^2

j_o – gustoća struje izmjene, A/m^2

α – koeficijent prijenosa (poprima vrijednosti od 0 do 1)

z – broj elektrona

F – Faradayeva konstanta, $F = 9,648 \times 10^4 \text{ Cmol}^{-1}$

η – prenapon, $\eta = E - E^\circ$, V

R – opća plinska konstanta, $R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

T – termodinamička temperatura, K

Kada je prenapon toliko velik da se struja redukcije može zanemariti, jednadžba poprima oblik:

$$\eta = \frac{-2,303RT}{zF(1-\alpha)} \log j_o + \frac{-2,303RT}{zF(1-\alpha)} \log j \quad (9)$$

koji se može pisati u obliku:

$$\eta = a + b \log j \quad (10)$$

$$a_a = \frac{-2,303RT}{zF(1-\alpha)} \log j_o \quad (11)$$

$$b_a = \frac{2,303RT}{zF(1-\alpha)} \quad (12)$$

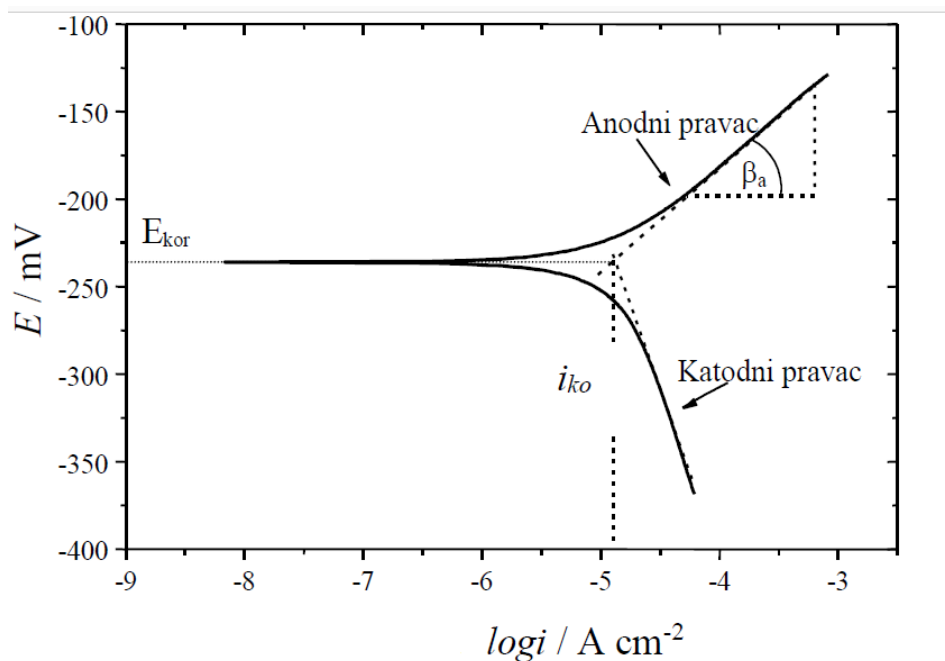
$$a_k = \frac{2,303RT}{zF\alpha} \log j_o \quad (13)$$

$$b_k = \frac{-2,303RT}{zF\alpha} \quad (14)$$

gdje parametri b_a i b_k predstavljaju nagib anodnog odnosno katodnog Tafelovog pravca, a a_a i a_k odsječak anodnog odnosno katodnog Tafelovog pravca.

Mjerenja ovom metodom provode se promjenom potencijala radne elektrode od potencijala otvorenog strujnog kruga u katodnom i anodnom smjeru.

Na slici 7, vidljivo je kako se ekstrapolacijom anodnog i katodnog dijela krivulje, u sjecištu pravaca određuje vrijednost korozijskog potencijala i gustoće korozijske struje.



Slika 7. Princip određivanja korozijskih parametara pomoću Tafelove ekstrapolacije.¹³

1.6.4. ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) je ispitivanje zasnovano na odzivu elektrode na izmjenične naponske ili strujne signale male amplitude i različitih frekvencija. EIS, je nedestruktivna tehnika *in situ*, koja se primjenjuje

za karakterizaciju različitih elektrokemijskih sustava, te se koristi u sve većem broju različitih područja, zbog vrlo jednostavne primjene, a sastoji se od: mjerenja impedancijskog spektra, modeliranja, matematičkog prilagođavanja i ekstrakcije parametara.¹⁴ Prilikom EIS mjerenja elektrokemijski sustav pobuđuje se izmjeničnim naponom (e), male amplitude, dok se kao izlazni signal bilježi izmjenična struja (i).

$$e = E \cdot \sin(\omega t) \quad (15)$$

$$i = I \cdot \sin(\omega t + \theta) \quad (16)$$

gdje je ω kutna frekvencija; $\omega = 2\pi f$, f frekvencija u Hz, a θ predstavlja fazni pomak. Ukoliko se primjeni Ohmov zakon na ovako izražene vrijednosti napona i struje dobiva se izraz za impedanciju:

$$Z(\omega) = E \cdot \sin(\omega t) / I \cdot \sin(\omega t + \theta) = Z^0 \cdot [\sin(\omega t) / \sin(\omega t + \theta)] \quad (17)$$

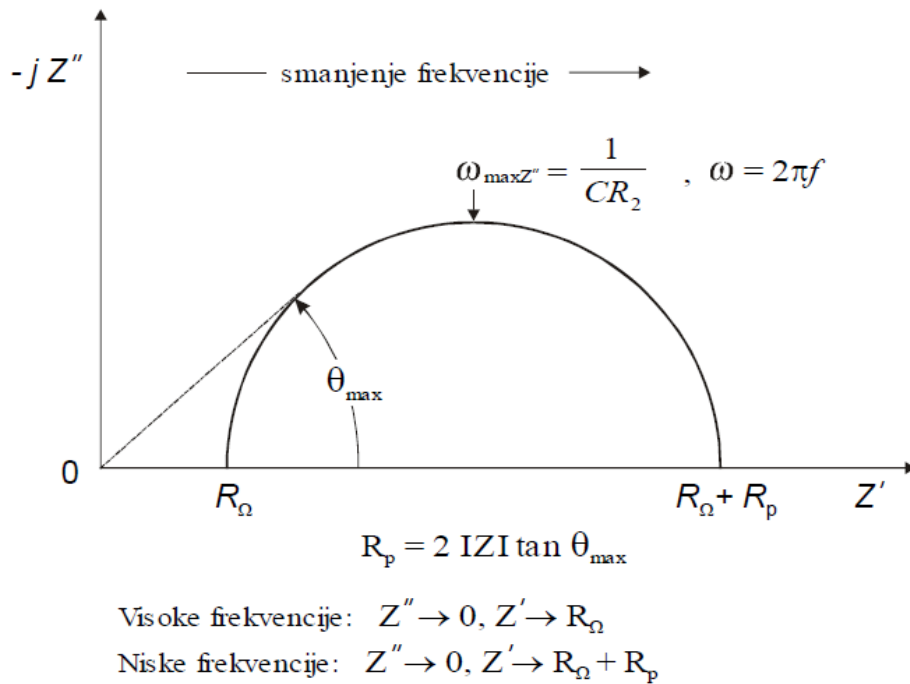
Koristeći Eulerov teorem da je:

$$\exp(j\theta) = \cos\theta + j\sin\theta \quad (18)$$

impedancija se može prikazati kao kompleksna funkcija:

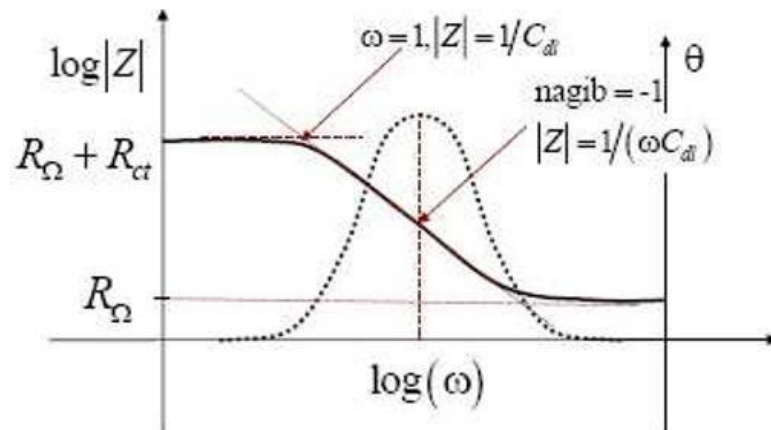
$$Z(\omega) = E/I = Z^0 \cdot \exp(j\theta) = Z^0 \cdot (\cos\theta + j\sin\theta) \quad (19)$$

Izraz za $Z(\omega)$ je sastavljen od realne, (Z_{real}), i imaginarne (Z_{imag}) komponente. Ukoliko se realna komponenta impedancije prikaže na x-osi, a imaginarna komponenta impedancije prikaže na y-osi dobivamo tzv. „Nyquistov dijagram“ (slika 8). U Nyquistovom prikazu (slika 8) svaka točka odgovara točno određenoj frekvenciji.



Slika 8. Nyquistov prikaz impedancijskog spektra.¹³

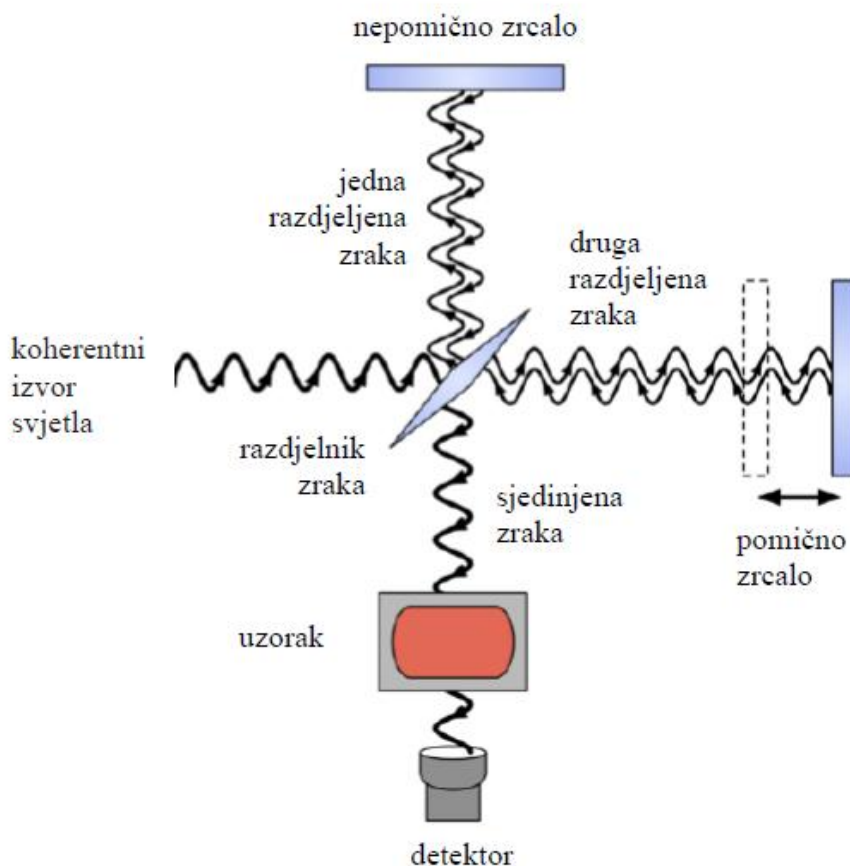
Bodeov grafički prikaz karakterističan je po tome što se frekvencija pojavljuje na jednoj osi, te se iz njega lako uoči ovisnost impedancije o frekvenciji. Kod Bodeovog prikaza obje osi su prikazane u logaritamskom mjerilu zbog razloga da se obuhvati široki raspon impedancija i frekvencija.



Slika 9. Bodeov prikaz impedancijskog spektra ekvivalentnog strujnog kruga¹⁵.

1.6.5. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA S FOURIEROVOM TRANSFORMACIJOM

Osnovna primjena spektroskopije je identifikacija nepoznatih tvari pomoću infracrvenog zračenja. Obično se promatra apsorpcija u ovisnosti o valnoj duljini. Međutim, da bi došlo do pojave spektra, atomi i molekule u uzorku moraju titrati (titranje električnog dipolnog momenta) s frekvencijama u infracrvenom dijelu elektromagnetskog spektra. Kako atomi u metalu nemaju takvih dipolnih oscilacija, metoda se ne koristi za metale. Kod "Fourier transform" spektrometara, sve frekvencije se mjere istovremeno i dobiveni interferogram se računalno obrađuje da bi se dobilo traženo frekventno područje. FTIR se može koristiti i za površinsku karakterizaciju, pogotovo poluvodičkih materijala. Koriste se valne duljine od 850 do 1300 nm, a razlučivanje površinskih defekata je oko $1\ \mu\text{m}$.¹⁶



Slika 10. Shematski prikaz FTIR spektrometra.¹⁷

EKSPERIMENTALNI DIO

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. PRIPREMA RADNE ELEKTRODE

Radna elektroda korištena u ovom završnom radu izrađena je rezanjem željeznog valjka. Tako izrezan valjak željeza zalemljen je za izoliranu bakrenu žicu koja osigurava električni kontakt. Elektroda je zatim izolirana polirepar masom sa svih strana, osim s prednje strane čija je površina iznosila $0,283 \text{ cm}^2$, a bila je u izravnom kontaktu s elektrolitom prilikom mjerenja. Prije svih mjerenja elektroda je bila brušena i polirana do zrcalnog sjaja. Brušenje se izvodilo sukcesivno pomoću vodobrusnih papira finoće: 800, 1200, 1400, 1800 i 2000. Zatim se površina ispirala destiliranom vodom i polirala pomoću polir paste. Korištena je pasta Al_2O_3 finoće $1 \text{ }\mu\text{m}$ kojom se ručno poliralo nakon čega je uslijedilo strojno poliranje pastom finoće $0,05 \text{ }\mu\text{m}$ do zrcalno sjajne površine. Elektrodu je potom trebalo ispirati u destiliranoj vodi i staviti u ultrazvučnu kupelj gdje se odmaščivala u 96% - tnom etanolu na tri minute. Nakon odmaščivanja elektrodu je bilo potrebno osušiti prije smještanja u elektrolitsku ćeliju.

2.2. PROTUELEKTRODA I REFERENTNA ELEKTRODA

Pri svim mjerenjima u ovom radu kao protuelektroda korištena je platinska žica koja je bila smještena nasuprot radnoj elektrodi čime je postignuto simetrično električno polje. Kao referentna elektroda korištena je Ag/AgCl elektroda, čiji je potencijal $+0,209 \text{ V}$ u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu. Sve vrijednosti izmjerenih potencijala u ovom radu prikazane su u odnosu na Ag/AgCl referentnu elektrodu.

2.3. PRIPREMA OTOPINA

U ovom radu kao elektrolit korištena je 0,5 M otopina NaCl koja je svježe pripremljena prije mjerenja na način da se u 1 L deionizirane vode otopi 29,2 g NaCl. Dodatkom 0,1 M otopine HCl podešena je pH vrijednost elektrolita na 6. Volumen elektrolita u elektrolitskoj ćeliji tijekom svih mjerenja iznosio je 100 mL. Za pripremu alkoholnih otopina *o*-kumarinske i *p*-kumarinske kiseline korišten je apsolutni alkohol, a koncentracije pripremljenih otopina iznosile su 5 mM. Volumen otopina kumarinskih kiselina iznosio je 50 mL.

2.4. APARATURA

Aparatura na kojoj su provedena ispitivanja sastojala se od sljedećih komponenti:

- stakleni elektrokemijski reaktor dvostrukih stjenki volumena 100 mL koji je opremljen referentnom Ag/AgCl elektrodom, Pt-protuelektrodom i radnom Fe elektrodom
- Solartron HF Frequency Response Analyzer (FRA) SI 1255 (slika 11)
- računalo.

Analiza površine radne elektrode, prije elektrokemijskih mjerenja provedena je FTIR spektrometrom "Perkin Elmer FT-IR Spectrum One Spectrometer". Površina radne elektrode prije mjerenja također je snimana optičkim mikroskopom (metalografski mikroskop, A 13.0908-A) i digitalnim fotoaparatom (Canon EOS 550 d).



Slika 11. Potenciostat/galvanostat "Solartron SI 1287" i "Solartron HF Frequency Response Analyzer (FRA) SI 1255".

2.5. METODE MJERENJA

Korozivsko ponašanje elektrode od željeza u elektrolitskoj otopini 0,5 M NaCl pri $\text{pH} = 6$ i sobnoj temperaturi ispitivano je elektrokemijskim i spektroskopijskim metodama.

Ponajprije se cikličkom voltametrijom ispitalo ponašanje željeza u elektrolitskoj otopini u rasponu potencijala od -1 V do 1,5 V prema referentnoj Ag/AgCl elektrodi uz brzinu promjene potencijala od 1 mV/s.

Prije svih elektrokemijskih mjerenja elektroda je kondicionirana na potencijalu otvorenog strujnog kruga (E_{ok}) u vremenskom periodu od 30 minuta.

Nakon kondicioniranja provedeno je mjerenje linearne kvazi - potenciostatske polarizacije u blizini potencijala otvorenog strujnog kruga (± 15 mV) promjenom brzine potencijala od 0,3 mV/s.

Potom je snimljen elektrokemijski impedancijski spektar na potencijalu otvorenog strujnog kruga u frekvencijskom području od 100 kHz do 10 mHz s amplitudom pobudnog signala od 5 mV.

Metoda potenciodinamičke polarizacije (metoda ekstrapolacije Tafelovih pravaca) je posljednja metoda koja je korištena, a provođena je u području potencijala od -250 mV u odnosu na E_{ok} do +250 mV s obzirom na E_{ok} brzinom promjene potencijala od 1 mV/s.

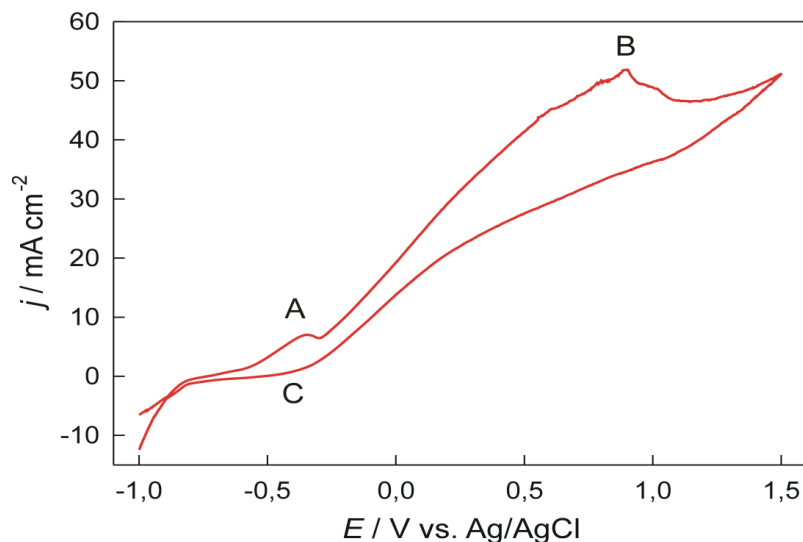
Površina radne elektrode (nezaštićene i zaštićene) prije elektrokemijskih mjerenja snimljena je optičkim mikroskopom uz uvećanje od 50 i 200 puta. Nakon elektrokemijskih mjerenja radna Fe elektroda je osušena te analizirana FTIR spektroskopijom. Sva navedena mjerenja provedena su na nezaštićenoj Fe elektrodi, a potom na zaštićenoj elektrodi. Prevlaka određene kumarinske kiseline na površinu elektrode nanosena je tako da je u otopini određene kumarinske kiseline, koncentracije 5 mM, ostavljena elektroda u vremenskom razdoblju od 1 sat te se potom pristupilo navedenim elektrokemijskim mjerenjima.

REZULTATI I RASPRAVA

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. CIKLIČKA VOLTAMETRIJA

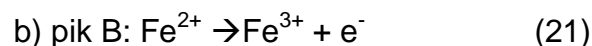
Na slici 12 prikazan je ciklički voltamogram željeza u otopini elektrolita: 0,5 M NaCl pH vrijednosti 6 pri sobnoj temperaturi snimljen u području potencijala od -1 V do +1,5 V prema Ag/AgCl brzinom promjene potencijala od 1 mV/s. Snimanju cikličkog voltamograma prethodila je stabilizacija elektrode na potencijalu otvorenog strujnog kruga (E_{ok}) u otopini elektrolita (0,5 M NaCl) u trajanju od 60 minuta.



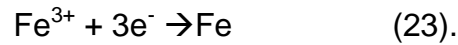
Slika 12. Ciklički voltamogram željeza u elektrolitskoj otopini 0,5 M NaCl,

pH = 6, snimljen brzinom promjene potencijala od 1 mV/s.

U anodnom području krivulje zapažena su dva izraženija porasta gustoće struje (pikovi A i B na slici 12). Ta dva porasta odgovaraju korozijskom djelovanju elektrolita na elektrodu od željeza, točnije odgovaraju otapanju željeza prema reakcijama: a) pik A: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ (20)



U povratnom dijelu cikličkog voltamograma karakterističan je porast gustoće struje (pik C na slici 12) kojem odgovara redukcija željezovog (III) kationa do željeza prema jednadžbi:



3.2. METODA LINEARNE POLARIZACIJE

Metodom linearne polarizacije snimljene su linearne polarizacijske krivulje prikazane na slici 12. Vrijednosti dobivenih polarizacijskih otpora, korozijskih potencijala i gustoća korozijskih struje su prikazane u tablici 2. Mjerenja su izvedena u uskom području korozijskog potencijala brzinom promjene potencijala od 0,3 mV/s.

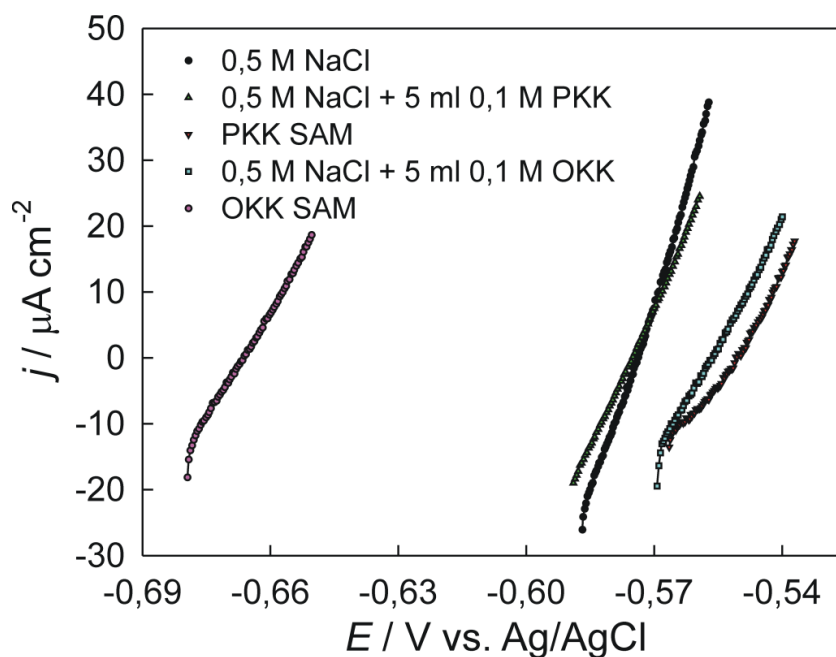
Djelotvornosti filma određene kumarinske kiseline kao potencijalnog inhibitora korozije željeza u 0,5 M otopini NaCl za rezultate dobivene Stern-Geary metodom određene su pomoću izraza:

$$\eta/\% = (R_p - R_n) / R_p \quad (24)$$

gdje je:

R_p - vrijednost polarizacijskog otpora za zaštićenu elektrodu od željeza

R_n - vrijednost polarizacijskog otpora za nezaštićenu elektrodu od željeza.



Slika 13. Linearne polarizacijske krivulje za elektrodu od željeza u 0,5 M NaCl, pH = 6 bez i uz dodatak kumarinske kiseline u otopinu (5 mM) ili modificiranu slojem određene kumarinske kiseline formiranim stajanjem elektrode u alkoholnoj otopini kiseline, brzinom promjene potencijala 0,3mV/s.

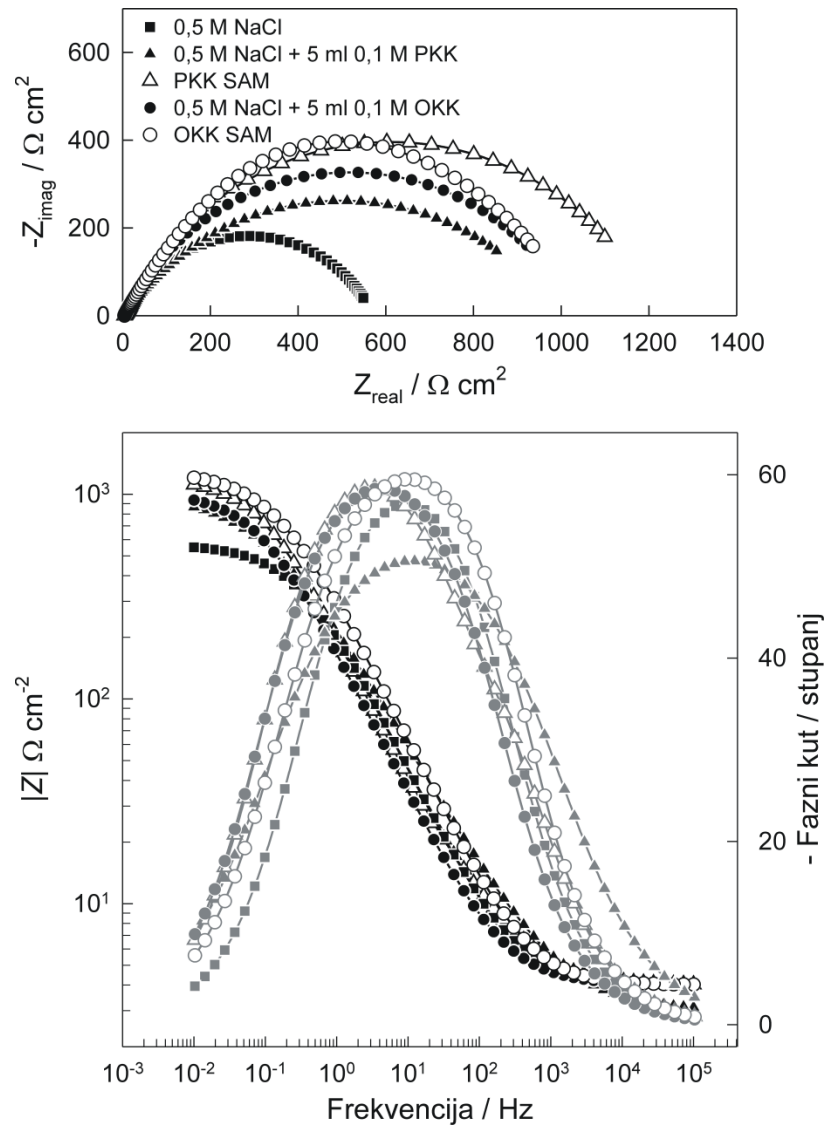
Tablica 2. Vrijednosti korozijskih potencijala, polarizacijskih otpora i gustoća korozijskih struja dobivene Stern-Geary metodom za elektrodu od željeza u 0,5 M NaCl, pH = 6 bez i uz dodatak kumarinskih kiselina u otopinu (5 mM) ili modificiranu slojem određene kumarinske kiseline formiranim stajanjem elektrode u alkoholnoj otopini kiseline.

| | $-E_{kor}/$ mV | $R_p/$ Ωcm^2 | j_{kor} $/\mu\text{A cm}^{-2}$ | $\eta/$ % |
|-------------------|-------------------|-------------------------------|-------------------------------------|--------------|
| Fe | 574 | 506 | 51,51 | / |
| Fe_ads_PKK | 575 | 704 | 37,04 | 28 |
| Fe_SAM_PKK | 550 | 945 | 27,60 | 46 |
| Fe_ads_OKK | 557 | 880 | 29,63 | 43 |
| Fe_SAM_OKK | 666 | 965 | 27,03 | 48 |

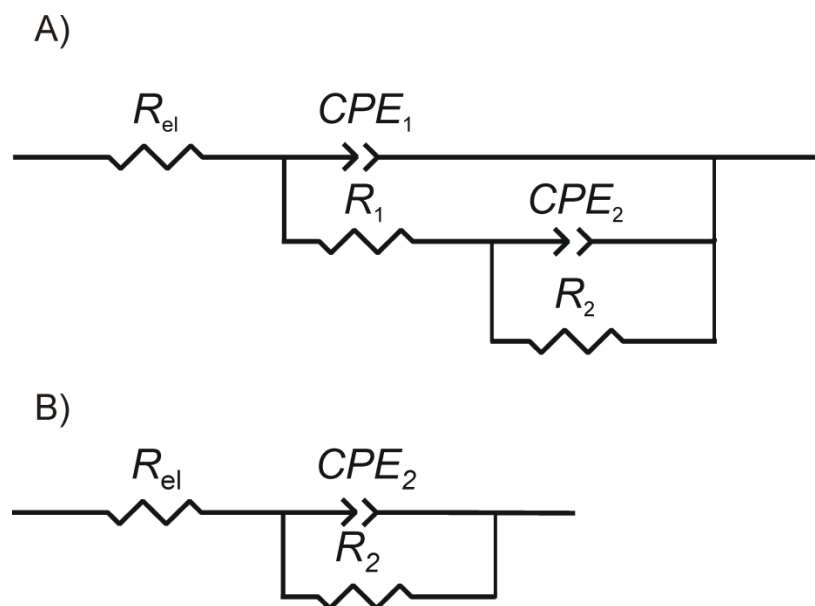
Djelotvornost korištenih inhibitora koje su prikazane u tablici 2 određene su prema izrazu (24). Iz navedenog grafičkog prikaza (slika 13) i iz tablice 2 može se zaključiti kako dodatak kumarinske kiseline povoljno utječe na korozijsku otpornost željeza (povećanje nagiba krivulje). Najveću korozijsku otpornost elektroda od željeza pokazuje kada je na njoj formiran sloj *o*-kumarinske kiseline metodom samorganiziranja.

3.3. ELEKTROKEMIJSKA IMPENDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA

Elektrokemijski impedancijski spektar snimljen u širokom području frekvencija na potencijalu otvorenog strujnog kruga prikazan je na slici 14. EIS spektri su snimljeni u 0,5 M otopini NaCl, pH = 6 pri sobnoj temperaturi u frekvencijskom području od 100 kHz do 10 mHz s amplitudom pobudnog signala od 5 mV. Rezultati su prikazani u obliku Nyquistovog i Bodeovog prikaza impedancijskih spektara. Nyquistov prikaz predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije (Z_{imag}) prema realnoj komponenti impedancije (Z_{real}), a Bodeov prikaz ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti ukupne impedancije ($\log |Z|$) te faznog kuta (θ) o logaritmu frekvencije ($\log f$). U Nyquistovom prikazu uočava se kapacitivni polukrug čiji je promjer jednak polarizacijskom otporu. Vrijednost polarizacijskog otpora je pokazatelj korozijske otpornosti koji je inverzno proporcionalan brzini korozije. Impedancijski spektri analizirani su ekvivalentnim električnim krugovima (EEK) koji su prikazani na Slici 15. Pripadajuće vrijednosti elemenata EEK dobivene matematičkim usklađivanjem prikazane su u tablici 3. U ekvivalentnom krugu A (Slika 15 A)) konstantno fazni element (CPE_1) je paralelno vezan s otpornikom (R_1) koji je u seriji s paralelno vezanim konstantno faznim elementom (CPE_2) i otpornikom (R_2). Konstantno fazni element (CPE_1) pripisuje se kapacitetu dvostrukog sloja, a R_1 otporu prijelaza naboja. CPE_2 i R_2 predstavljaju kapacitet filma i otpor putovanju iona kroz film. U ekvivalentnom krugu B (slika 15 B)) konstantno fazni element (CPE_2) je paralelno vezan s otpornikom (R_2).



Slika 14. Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskog spektra elektrode od željeza u 0,5 M NaCl, pH = 6 na potencijalu otvorenog strujnog kruga (E_{ok}) bez i uz dodatak kumarinske kiseline u otopinu (5 mM) ili modificiranu slojem određene kumarinske kiseline formiranim stajanjem elektrode u alkoholnoj otopini kiseline.



Slika 15. Prikaz ekvivalentnih električnih krugova korištenih za analizu EIS spektara.

Tablica 3. Usklađivanjem dobivene vrijednosti elemenata ekvivalentnih električnih krugova za impedancijske spektre elektrode od željeza u 0,5 M NaCl, pH = 6 na potencijalu otvorenog strujnog kruga (E_{ok}) bez i uz dodatak kumarinske kiseline u otopinu (5 mM) ili modificiranu slojem određene kumarinske kiseline formiranim stajanjem elektrode u alkoholnoj otopini kiseline.

| | $10^4 \cdot Q_1 / \Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^n$ | n_1 | $R_1 / \Omega \text{cm}^2$ | $10^4 \cdot Q_2 / \Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^n$ | n_2 | $R_2 / \text{k}\Omega \text{cm}^2$ | $\eta / \%$ |
|------------|--|-----------|----------------------------|--|-----------|------------------------------------|-------------|
| Fe | 11,08 | 0,72 5 | 567 | / | / | / | / |
| Fe_ads_PKK | 13,28 | 0,61 8 | 993 | / | / | / | 43 |
| Fe_ads_OKK | 14,99 | 0,72 0 | 1030 | / | / | / | 45 |
| Fe_SAM_OKK | 6,25 | 0,75 7 | 100 | 2,65 | 0,52 3 | 1214 | 57 |
| Fe_SAM_PKK | 7,39 | 0,74 0 | 22 | 5,05 | 0,73 7 | 1189 | 53 |

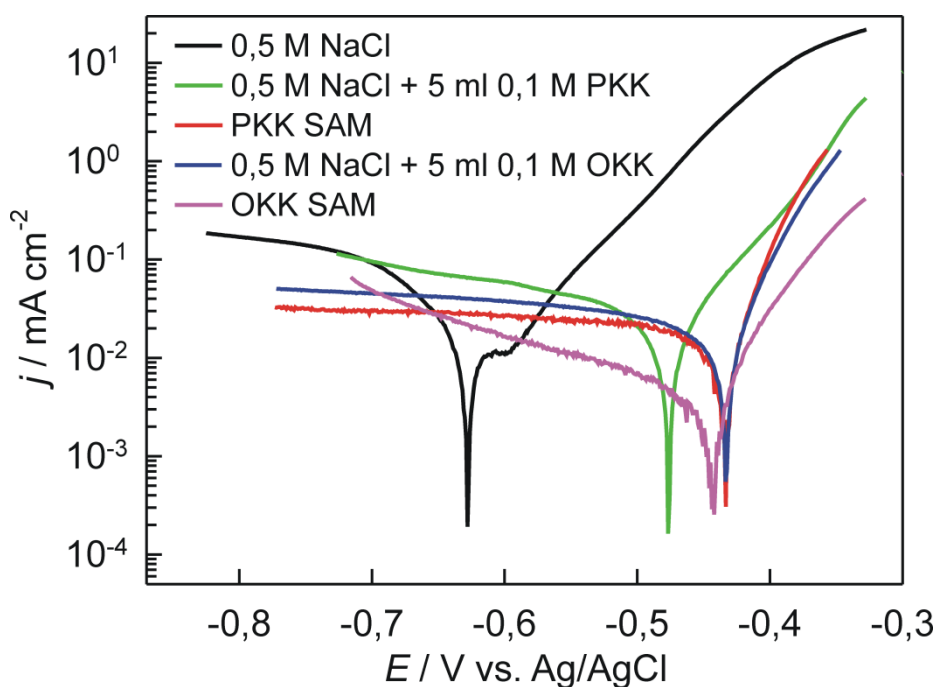
$R_{el} = 4 \Omega \text{ cm}^2$

Iz podataka navedenih u tablici 3 vidljivo je da polarizacijski otpor elektrode raste dodatkom kumarinske kiseline bilo u osnovni elektrolit (0,5 M NaCl, pH = 6) ili kao prevlaka na željezu. Također, vrijednost konstantno faznog elementa, Q_2 , koja je obrnuto proporcionalna debljini zaštitnog filma, dodatkom kumarinske kiseline opada.

3.4. METODA EKSTRAPOLACIJE TAFELOVIH

PRAVACA

Na slici 16 prikazan je Tafelov prikaz polarizacijskih krivulja nezaštićene i zaštićene elektrode od željeza u 0,5 M otopini NaCl, pH = 6. Fe elektroda zaštićena je filmom kumarinske kiseline formiranim metodom samoorganiziranja. Mjerenja su provedena u širokom području potencijala oko potencijala otvorenog strujnog kruga brzinom promjene potencijala 1 mV/s pri sobnoj temperaturi. Metodom ekstrapolacije Tafelovih pravaca određene su vrijednosti korozijskih parametara: gustoća korozijske struje (j_{kor}), korozijski potencijal (E_{kor}) te nagibi katodnog i anodnog Tafelovog pravca (b_k i b_a). Te vrijednosti prikazane su u tablici 4.



Slika 16. Tafelov prikaz polarizacijskih krivulja elektrode od željeza u 0,5 M NaCl, pH = 6 bez i uz dodatak kumarinskih kiselina u otopinu (5 mM) ili modificiranu slojem određene kumarinske kiseline formiranim stajanjem elektrode u alkoholnoj otopini kiseline, snimljene u širokom području potencijala brzinom promjene potencijala od 1 mV/s.

Tablica 4. Vrijednosti korozijskih kinetičkih parametara dobivenih ekstrapolacijom Tafelovih pravaca za i elektrodu od željeza u 0,5 M otopini NaCl, pH = 6 bez i uz dodatak kumarinskih kiselina u otopinu (5mM) ili modificiranu slojem određene kumarinske kiseline formiranim stajanjem elektrode u alkoholnoj otopini kiseline.

| | $-b_c/mV$ | b_a/mV | $j_{kor}/\mu A\ cm^{-2}$ | $-E_{kor}/mV$ | $\eta/\%$ |
|------------|-----------|----------|--------------------------|---------------|-----------|
| Fe | 92 | 55 | 23,21 | 606 | / |
| Fe_ads_PKK | 103 | 68 | 16,19 | 477 | 30 |
| Fe_SAM_PKK | 176 | 26 | 6,89 | 433 | 70 |
| Fe_ads_OKK | 162 | 34 | 9,21 | 596 | 60 |
| Fe_SAM_OKK | 188 | 52 | 4,13 | 605 | 82 |

Mjerenjima prikazanim na slici 16 i vrijednostima prikazanim u tablici 4 još jednom je potvrđeno zaštitno djelovanje kumarinskih kiselina na koroziju željeza u otopini elektrolita 0,5 M NaCl.

3.5. ADSORPCIJSKE IZOTERME

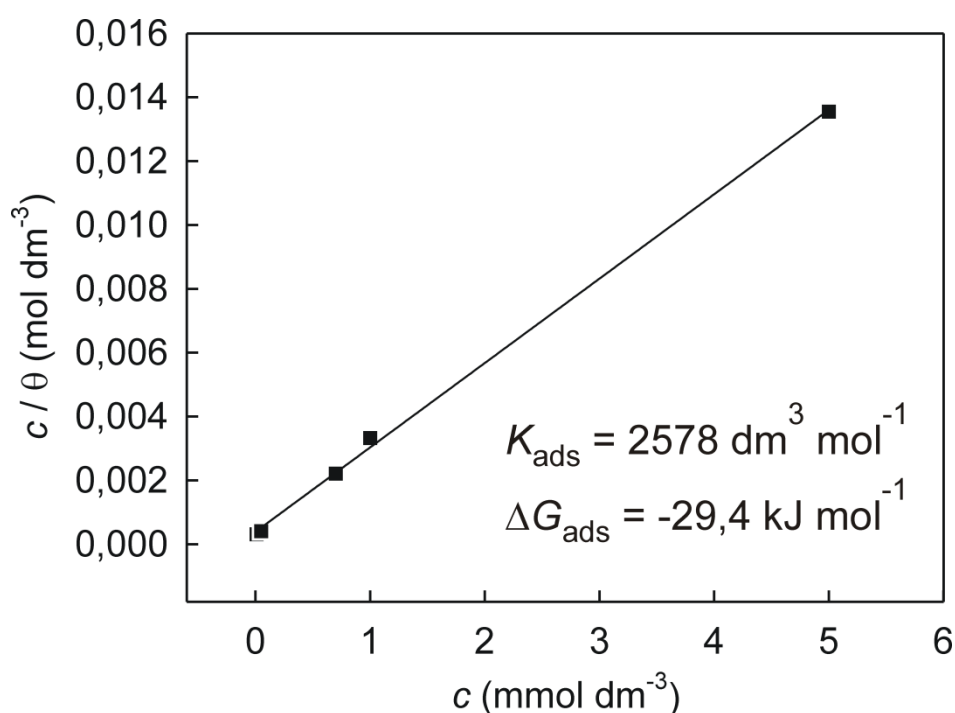
Kao aditiv za zaštitu od korozije korištena je otopina *o*-kumarinske kiseline, koja je u osnovni elektrolit 0,5 M NaCl, pH = 6, dodavana u različitim koncentracijama. Aditiv je nanesen na površinu elektrode tijekom 30 minutnog stajanja uz miješanje magnetskom miješalicom pri temperaturi 25°C. Spontano pasiviranoj i kumarinskom kiselinom zaštićenoj Fe elektrodi snimljene su linearne polarizacijske krivulje u ne miješanoj 0,5 M otopini NaCl, pH = 6. Za

mjerenje, pohranu i obradu podataka korišteni su računalni programi *CorrWare* i *CorrView*. Dobiveni rezultati analizirani su prema metodi Stern-Geary.

Iz elektrokemijskih polarizacijskih mjerenja izračunata je prekrivenost površine (Θ) Fe elektrode kumarinskom kiselinom koristeći sljedeći izraz:

$$\Theta = (j_{Fe} - j_{Fe/OKK}) / j_{Fe} \quad (25)$$

gdje je j_{Fe} i $j_{Fe/OKK}$ gustoća korozivne struje elektrode od željeza prekrivene spontano formiranim oksidnim filmom, odnosno kumarinskom kiselinom. Na slici 17 prikazana je Freundlichova izoterma elektrode od željeza zaštićena kumarinskom kiselinom.



Slika 17. Grafički prikaz Freundlichove izoterme za elektrodu od željeza u 0,5 M NaCl, pH = 6 uz dodatak *o*-kumarinske kiseline.

Tablica 5. Vrijednosti korozijskih potencijala, polarizacijskih otpora i gustoća korozijskih struja za elektrodu od željeza u 0,5 M NaCl, pH = 6 bez i uz dodatak kumarinske kiseline u otopinu (5 mM).

| Stern Geary | | | | |
|-------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|-------------------------|----------|
| $c_{\text{OKK}}/\text{mol dm}^{-3}$ | $-E_{\text{kor}}/\text{mV}$ | $j_{\text{kor}}/\mu\text{A cm}^{-2}$ | $R_p/\Omega\text{cm}^2$ | Θ |
| 0 | 649 | 43,9 | 595 | / |
| $1 \cdot 10^{-5}$ | 548 | 42,5 | 613 | 3,2 |
| $5 \cdot 10^{-5}$ | 557 | 38,5 | 638 | 12,3 |
| $7 \cdot 10^{-4}$ | 636 | 30,0 | 860 | 30,1 |
| $5 \cdot 10^{-3}$ | 590 | 42,0 | 621 | 36,9 |

Iz tablice 5 vidljivo je da prekrivenost površine raste povećanjem koncentracije kumarinske kiseline dodavane u osnovni elektrolit 0,5 M NaCl, pH = 6.

$$K_{\text{ads}} = \frac{1}{55,5} \exp \frac{-\Delta G_{\text{ads}}}{RT} \quad (26)$$

$$R = 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

$$c(\text{otapalo}) = 55,5 \text{ M}$$

$$b(0) = 3,879 \cdot 10^{-4} = 1/K_{\text{ads}}$$

$$K_{\text{ads}} = 2577,98 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$2577,98 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} = 0,018 \exp -\Delta G_{\text{ads}}/RT / \ln$$

$$7,855 = -4,017 - \Delta G_{\text{ads}}/RT$$

$$11,872 = -\Delta G_{\text{ads}}/2477,572$$

$$-\Delta G_{\text{ads}} = 29413,7 \text{ J mol}^{-1}$$

$$-\Delta G_{\text{ads}} = 29,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Izračunata je slobodna energija adsorpcije kumarinske kiseline i utvrđeno je da iznosi $-29,4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Vrijednost od -40 kJ mol^{-1} obično se prihvaća kao granična vrijednost između kemisorpcije i fizisorpcije. Izračun ukazuje na to kako se radi o fizisorpciji te kako nema kemijske interakcije između molekule aditiva i površine elektrode. Relativno niska vrijednost slobodne energije adsorpcije

može ukazivati na slabu fizičku adsorpciju kumarinske kiseline na Fe elektrodu što objašnjava relativno nisku efikasnost inhibicije korozije.

3.6. RAČUNALNO MODELIRANJE U INHIBICIJI KOROZIJE

Nedavni napredak u računalnim simulacijama danas se primjenjuje u procjeni pojedinačne reaktivnosti različitih sastojaka složenih smjesa, kao što je to često slučaj s prirodnim proizvodima. Molekulsko modeliranje molekula kumarinske kiseline provedeno je korištenjem semiempirijskih metoda HyperChem 6.0.3. računalnog programa.

Izračunavanja su uključivala geometrijsku optimizaciju molekula, nakon čega je uslijedilo elektroničko modeliranje strukture, radi dobivanja rubnih orbitala (HOMO i LUMO te njihove energije), kao i ukupne gustoće elektrona odabranih molekula, kako je prikazano na slikama 18 i 19. Tablica 6 sadrži elektronske strukturne parametre izračunate različitim metodama.¹⁸ AM1, PM3, MNDO su poluempirijske metode koje se koriste da bi se dobile kvalitativne informacije o molekuli, kao što su energija molekulskih orbitala, atomski naboji ili vibracijskih stanja.¹⁹

Princip tvrde i mekane kiselo bazne interakcije (engl. *Hard Soft Acid Base Interaction* - HSAB interakcija) kojeg je predložio Pearsons uspješno se primjenjuje za razumijevanje adsorpcijskih veza i inhibicijskog učinka. Prema HSAB principu metali se promatraju kao tvrde, mekane i prijelazne kiseline, a inhibitori, kao tvrde, mekane i prijelazne baze. U grupu tvrdih kiselina i baza spadaju mali ioni visokog naboja, koji su manje skloni polarizaciji (tj. velike elektronegativnosti). Suprotno ovome, veći ioni niskog naboja koji su više skloni polarizaciji, lako se oksidiraju te imaju malu elektronegativnost, predstavljaju mekane kiseline i baze. Prema Pearsonsu, tvrde kiseline preferirano reagiraju s tvrdim bazama (tvrdo-tvrdo interakcija) dok mekane kiseline reagiraju s mekanim bazama (mekano-mekano interakcija).²⁰

Razvijajući HSAB model, Pearsons uvodi jednačbe za pojmove kemijskog potencijala, μ , i apsolutne tvrdoće, η :

$$-\mu = \frac{(I+A)}{2} \quad (27)$$

$$\eta = \frac{(I-A)}{2} \quad (28)$$

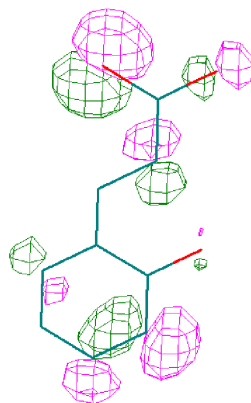
gdje je I ionizacijski potencijal, A afinitet prema elektronima, a koje predstavljaju molekulska svojstva reaktanta.

U kiselo-baznoj reakciji odnosno u reakciji gdje je kiselina A akceptor elektrona, a baza B donor elektrona, elektroni će se kretati od popunjene molekulske orbitale komponente B prema praznoj molekularnoj orbitali komponente A. Prema Koopmanovu teoremu energije graničnih orbitala dane su izrazima:

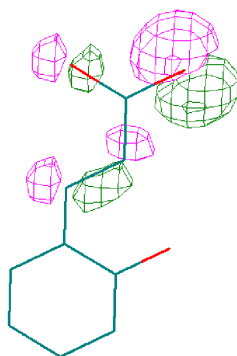
$$I = E_{\text{HOMO}} \quad (29)$$

$$A = -E_{\text{LUMO}} \quad (30)$$

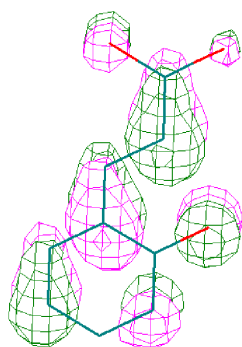
AM1



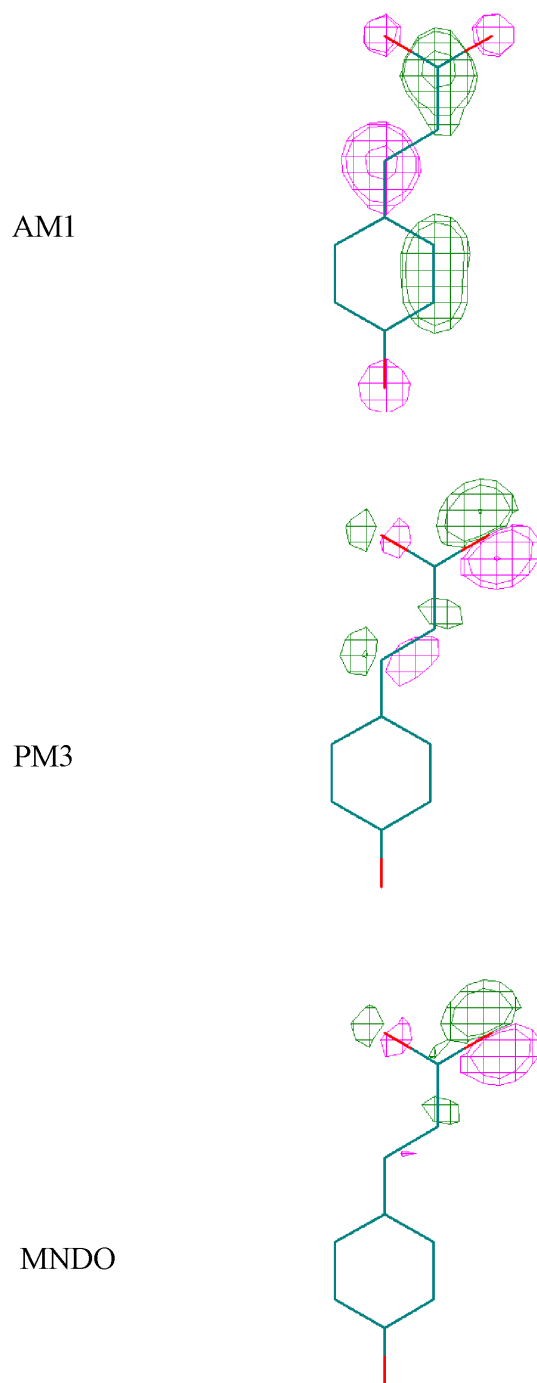
PM3



MNDO



Slika 18. Geometrijske optimizacije o-kumarinske kiseline dobivene semiempirijskim metodama.



Slika 19. Geometrijske optimizacije *p*-kumarinske kiseline dobivene semiempirijskim metodama.

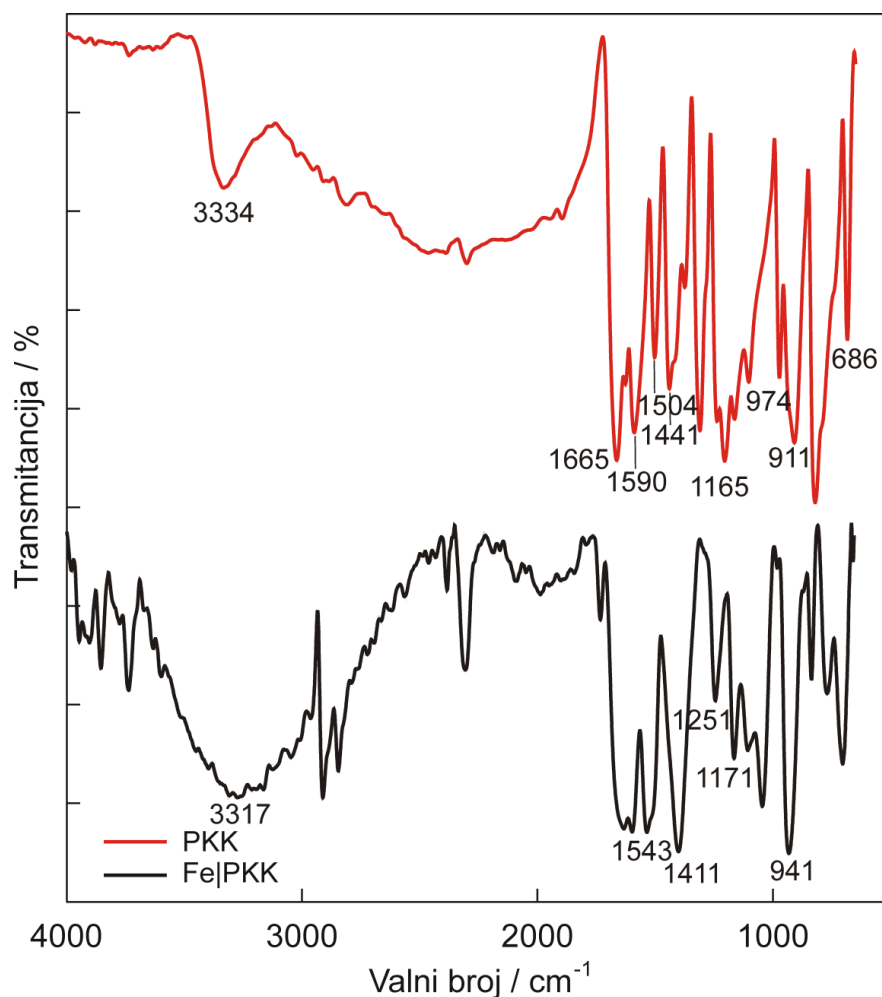
Tablica 6. Kvantni kemijski parametri korištenih spojeva dobiveni kvantnom metodom.

| Metoda | Kiselina | $E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$ | $E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$ | ΔE | η/eV | μ/D |
|--------|----------|-----------------------------|-----------------------------|------------|------------------|---------|
| AM1 | OKK | -10,873 | -2,440 | 8,433 | -4,217 | 3,987 |
| AM1 | PKK | -8,736 | -3,697 | 5,039 | -2,520 | 8,967 |
| PM3 | OKK | -10,262 | -2,326 | 7,936 | -3,970 | 2,940 |
| PM3 | PKK | -9,405 | -2,853 | 6,552 | -3,276 | 1,687 |
| MNDO | OKK | -10,343 | -3,365 | 6,978 | -3,489 | 4,824 |
| MNDO | PKK | -9,032 | -2,710 | 6,322 | -3,161 | 5,920 |

Iz tablice 6 može se vidjeti da su za *o*-kumarinsku kiselinu (za sve korištene metode) dobivene najviše vrijednosti za E_{HOMO} kao i za ΔE (energetski procijep) što upućuje na najvišu tendenciju molekule za doniranje elektrona odnosno najvišu djelotvornost inhibiranja korozije.

3.7. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA S FOURIEROVOM TRANSFORMACIJOM

FTIR analiza provedena je kako bi se utvrdile neke strukturne karakteristike kao i prisutnost filma *o*-kumarinske kiseline na površini elektrode od željeza. Snimljen je FTIR spektar pločice od željeza na koju je tijekom 60 minutnog stajanja pločice u alkoholnoj otopini *o*-kumarinske kiseline koncentracije 5 mM na temperaturi 25°C nanosena *o*-kumarinska kiselina. Također je snimljen i FTIR spektar nemodificirane pločice od željeza kao i FTIR praha *o*-kumarinske kiseline (OKK pastila). Dobiveni spektri prikazani su na slici 20. FTIR spektri snimljeni su u Zavodu za organsku tehnologiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu.



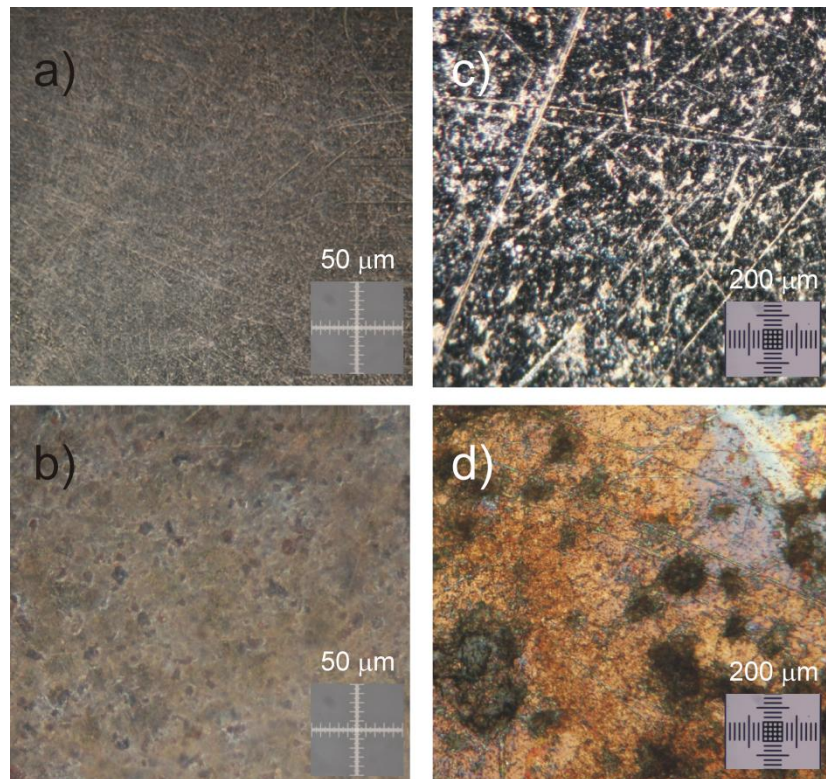
Slika 20. FTIR spektar pločice od željeza na koju je nanosena *o*-kumarinska kiselina (crno) i FTIR spektar pastile *o*-kumarinske kiseline (crveno).

Vidljivo je da se na spektru površine pločice od željeza na kojoj je formiran film *o*-kumarinske kiseline javljaju vrhovi na vrlo sličnim valnim brojevima kao i na spektru praha *o*-kumarinske kiseline. U FTIR spektru pastile *o*-kumarinske kiseline, vidljivi su pikovi na 1665 cm^{-1} , 1165 cm^{-1} i 974 cm^{-1} koji odgovaraju $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}-\text{OH})$ i $\nu(\text{CH})_{\text{ar}}$ frekvencijama istežanja. $\nu(\text{CC})_{\text{ar}}$ frekvencijama istežanja odgovaraju pikovi vidljivi na 1590 cm^{-1} i 1504 cm^{-1} . Frekvencije hidroksilne skupine u FTIR spektru OKK pastile, vidljive na 3334 cm^{-1} , 1441 cm^{-1} i 911 cm^{-1} odgovaraju $\nu(\text{OH})$, $\beta(\text{OH})$ i $\gamma(\text{OH})$ frekvencijama istežanja. Vrpca na 686 cm^{-1} odgovara vibraciji savijanja izvan ravnine molekule, $\gamma(\text{CO})$.

U FTIR spektru pločice od željeza na kojoj je formiran film *o*-kumarinske kiseline vidljivi su pikovi koje možemo pripisati frekvenciji asimetričnog COO⁻ istezanja (1543 cm⁻¹) i frekvenciji simetričnog COO⁻ istezanja (1411 cm⁻¹). Pikovi vidljivi na 1251 cm⁻¹ i 1171 cm⁻¹ odgovaraju β (CH) i ν (C–OH) frekvencijama istezanja. Široka vrpca u FTIR spektru pločice od željeza na kojoj je formiran film *o*-kumarinske kiseline uočena u području valnih brojeva od 3600 - 3200 cm⁻¹ pripisana je frekvenciji istezanja hidroksilne grupe, ν (OH). Vrpca na 941 cm⁻¹ odgovara vibraciji savijanja izvan ravnine molekule, γ (CH)_{C=C}.^{21,22}

3.8. ANALIZA POVRŠINE ELEKTRODE OPTIČKIM MIKROSKOPOM

Površina nezaštićene elektrode kao i površina elektrode od željeza zaštićena filmom *o*-kumarinske kiseline analizirane su optičkim mikroskopom. Snimke površine zaštićene i nezaštićene elektrode su prikazane na slici 21.



Slika 21. Mikroskopske slike a) i c) nezaštićene površine željeza i b) i d) površine željeza zaštićene filmom *o*-kumarinske kiseline formiranim 60 minutnim stajanjem elektrode u alkoholnoj otopini kiseline koncentracije 5 mM.

Iz slike 21 vidljivo je da film *o*-kumarinske kiseline prekriva površinu Fe elektrode budući da tijekom 60 minutnog stajanja Fe elektrode u alkoholnoj otopini kiseline dolazi do vezivanja molekula kiseline na površinu elektrode.

ZAKLJUČAK

ZAKLJUČAK

U ovom radu provedeno je ispitivanje korozijskog ponašanja nezaštićene i zaštićene elektrode od željeza u 0,5 M otopini NaCl, pH = 6 pri sobnoj temperaturi. Fe elektroda zaštićena je filmom *o*-kumarinske kiseline (OKK) i *p*-kumarinske kiseline (PKK) formiranim metodom samoorganiziranja.

Mjerenja su provedena metodom cikličke voltametrije, elektrokemijske impedancijske spektroskopije, metodom ekstrapolacije Tafelovih pravaca, metodom linearne polarizacije, infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom te pomoću optičkog mikroskopa.

Kumarinske kiseline dodane u 0,5 M otopinu NaCl, pH = 6 kao i nanese kao prevlaka na Fe povećavaju polarizacijski otpor (linearne polarizacijske krivulje) zatim smanjuju vrijednosti anodne i katodne gustoće struje čime se snižava i gustoća korozijske struje te korozijski potencijal pomiču u anodnom smjeru. Ispitivane kiseline djeluju kao anodni inhibitori korozije.

Eksperimentalni podaci dobiveni impedancijskom spektroskopijom mogu se uspješno opisati odabranim ekvivalentnim električnim krugovima, koje karakteriziraju sljedeći elementi: otpor elektrolita, kapacitet dvostrukog sloja, otpor prijelazu naboja, otpor površinskog filma te difuzijski procesi.

Nakon provedenih ispitivanja možemo zaključiti sljedeće:

najveći polarizacijski otpor, tj. najveću korozijsku otpornost ima Fe elektroda na čiju je površinu modificiran sloj *o*-kumarinske kiseline.

Adsorpcija kumarinske kiseline se može opisati Freundlichovom izotermom, a izračunata slobodna energija adsorpcije upućuje na fizisorpciju molekula kumarinske kiseline na površinu Fe elektrode.

Rezultati FTIR analize kao i rezultati dobiveni korištenjem optičkog mikroskopa potvrđuju postojanje filma kumarinske kiseline na površini elektrode.

Rezultati matematičkog modeliranja su u skladu s rezultatima elektrokemijskih mjerenja.

Sve korištene metode pokazale su kako se u ispitivanom sustavu kumarinska kiselina može uspješno koristiti kao inhibitor korozije željeza.

LITERATURA

5. LITERATURA

1. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1995, str. 844.
2. URL:<https://bs.wikipedia.org/wiki/%C5%BDeljezo> (10.07.2019.)
3. S. Martinez, I. Štern, *Korozija i zaštita - eksperimentalne metode*, Zagreb, 1999.
4. I. Esih, Z. Dugi, *Tehnologija zaštite od korozije*, Školska knjiga, Zagreb, 1990, str.12-30.
5. URL:https://bib.irb.hr/datoteka/749414.Mehanizmi_zatite_od_korozije_-_skripta_2015.pdf (10.07.2019)
6. J. O`M. Bockris, S. U. M. Khan, *Surface electrochemistry*, Plenum Press, New York, London, **1014**, (1993)
7. URL:<https://slideplayer.com/slide/8703402/> (10.07.2019.)
8. S. Gudić, *Inhibitori korozije metala*, Skripta za internu uporabu, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, (2006)
9. Košutić, K., *Molekulske separacije*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za fizikalnu kemiju, Zagreb, (2013)
10. G. Radić, *Utjecaj pH vrijednosti na redukciju grafen oksida fenolnim spojevima iz vegetacijske vode masline*, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, (2016)
11. A. Lukin, *Korozijska zaštita kositra modifikacijom površine masnim kiselinama*, Završni rad, Sveučilište u Split, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, (2018)
12. URL:<https://www.corrosionpedia.com/corrosion-assessment-8-corrosion-tests-that-help-engineers-mitigate-corrosion/2/1389> (4. 9. 2019.)

13. D. Čudina, *Utjecaj koncentracije kloridnih iona na korozijsko ponašanje CuAlNi legure*, Diplomski rad, Kemijsko tehnološki fakultet, Zagreb, (2016)
14. PAR, Application Note AC-1, *Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy*, (2008)
15. I. Š. Rončević, *Razvoj biograzgradivih metalnih implantata: utjecaj modifikacije površine na brzinu dekompozicije i biokompatibilnost*, Doktorski rad, Prirodoslovno- matematički fakultet, Zagreb, (2013), str. 11- 13, 18-19.
16. URL:<http://www.phy.pmf.unizg.hr/~atonejc/MATEKAR%203-4%20Spektroskopske%20metoe.pdf> (12.7.2019.)
17. J. Katić, M. Metikoš-Huković, I. Šarić, M. Petravić, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, 163, str. 222.
18. Ž. Petrović, M. Metikoš-Huković, R. Babić, *The electrochemical transfer reactions and the structure of the iron*, Fakultet kemijskog inženjstva i tehnologije, Zagreb, (2012)
19. B. E. Amitha Rani and Bharathi Bai J. Basu, *Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview* (2012)
20. R. Mathammal, N. Jayamani, and N. Geetha, *Molecular Structure, NMR, HOMO, LUMO, and Vibrational Analysis of O-Anisic Acid and Anisic Acid Based on DFT Calculations* (2013)
21. R. Swisłocka, M. Kowczyk-Sadowy, M. Kalinowska and W. Lewandowski, *Spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, H¹ and C¹³ NMR) and theoretical studies of p-coumaric acid and alkali metal p-coumarates*, *Spectroscopy* **27** (2012) 35–48.
22. M. Kowczyk-Sadowy, R. Świsłocka , H. Lewandowska, J. Piekut and W. Lewandowski, *Spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, H¹- and C¹³ NMR) Theoretical and Microbiological Study of trans o-Coumaric Acid and Alkali Metal o-Coumarates*, *Molecules* **20** (2015) 3146–3169.