

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Anđela R. Simović

**INHIBITORSKO DEJSTVO DERIVATA
ORGANSKIH KISELINA I EKSTRAKATA
BILJAKA KAO EKOLOŠKI PRIHVATLJIVIH
INHIBITORA KOROZIJE METALA**

doktorska disertacija

Beograd, 2024

UNIVERSITY OF BELGRADE
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Anđela R. Simović

**INHIBITORY EFFECTS OF ORGANIC ACID
DERIVATIVES AND PLANT EXTRACTS AS
ENVIRONMENTALLY ACCEPTABLE METAL
CORROSION INHIBITORS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2024

Mentor:

Dr Jelena Bajat, redovni profesor
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Članovi komisije:

Dr Branimir Grgur, redovni profesor
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Milica Gvozdenović, redovni profesor
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Jelica Novaković, naučni saradnik
Univerziteta u Beogradu, Biološki fakultet

Dr Bojana Radojković, viši naučni saradnik
Univerziteta u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju,
Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju

Dr Bore Jegdić, naučni savetnik
Univerziteta u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju,
Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju

Datum odbrane: _____

Zahvalnica

SAŽETAK

Cilj ove doktorske disertacije je ispitivanje različitih grupa zelenih inhibitora korozije koji mogu da djeluju u kiselim, ili u neutralnim sredinama.

U prvom dijelu ovog rada fokus istraživanja su bili organski zeleni inhibitori kao kandidati za kiselo čišćenje ugljeničnog čelika u 1 M rastvoru HCl. Četinari spadaju u obnovljive izvore eteričnih ulja, pa je stoga, iz svježih iglica, izvršena sinteza eteričnih ulja crnog bora i Pančičeve omorike koja su testirana kao smješa kiselih zelenih inhibitora korozije čelika. Ispitivane su i aktivne supstance eteričnog ulja crnog bora (α -pinen, β -pinen i kariofilen) u istim uslovima i njihov uticaj na brzinu korozije je upoređen sa uticajem eteričnog ulja crnog bora. Uticaj fitohemikalija (bornil-acetat, borneol i kamfen) na efikasnost eteričnog ulja Pančičeve omorike, kao i na adsorpciju na čeliku, je procijenjen teorijskim i površinskim metodama. Pored ovoga, u prvom dijelu rada ispitivan je uticaj šest ekološki prihvatljivih inhibitorских sistema na koroziju čelika. Testirana jedinjenja su aminokiseline glicin (Gly), glutaminska kiselina (Glu) i cistein (Cys), zatim mješavine ovih aminokiselina u vidu sinergije pojedinačnih aminokiselina (Gly + Glu + Cys), kao i mješavina cisteina sa dipeptidom sastavljenim od glicina i glutaminske kiseline (Gly-Glu + Cys). Ispitano je i inhibitorsko dejstvo tripeptida glutationa (Glt) koji je sastavljen od ove tri ispitivane aminokiseline (Gly, Glu i Cys). Svi ovi testirani netoksični inhibitori su se pokazali kao efikasni inhibitori, koji smanjuju brzinu korozije ugljeničnog čelika u kiseloj sredini.

U drugom dijelu rada ispitivanja su vršena u cilju pronalaska adekvatnih zelenih, bifunkcionalnih i hibridnih inhibitora koji pokazuju efikasnost u smanjenju brzine korozije legure aluminijuma AA2024 u 0,1 M rastvoru NaCl. Ukrštanjem soli lantanoida i organskih kiselina formirani su neorgansko-organski zeleni inhibitori Ce-laktat i RE-tioglikolati (RE = Ce, Nd, Sm). Njihovo inhibitorsko dejstvo je upoređeno sa neorganskim solima iz kojih su dobijeni. Pokazano je da ovi inhibitori uspješno štite i anodna i katodna mjesta na leguri AA2024 i da pružaju otpornost na opštu, kao i na piting koroziju.

Ključne riječi: korozija, zeleni inhibitori, ugljenični čelik, AA2024, biljke, lantanoidi, adsorpcija

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Hemijsko inženjerstvo

UDK broj:

ABSTRACT

The aim of this doctoral dissertation is to examine different groups of green corrosion inhibitors that can reduce the rate of corrosion in acidic or neutral environments.

In the first part of this work, the focus of the research was on organic green inhibitors as candidates for acid cleaning of carbon steel in 1 M HCl solution. Conifers are renewable sources of essential oils, so black pine and Pančič spruce essential oils were synthesized from fresh needles, which were further tested as a mixture of green organic substances that inhibit steel corrosion. In addition, the active substances of black pine essential oil (α -pinene, β -pinene, and caryophyllene) were tested under the same conditions and their effect on the corrosion rate was compared with the effect of black pine essential oil. The influence of phytochemicals (bornyl-acetate, borneol, and camphene) on the effectiveness of the essential oil of Pančič's spruce, as well as on the adsorption on steel, was evaluated by theoretical and surface methods. In addition to this, in the first part of the paper, the influence of six environmentally acceptable inhibitor systems on steel corrosion was investigated. The compounds tested are amino acids glycine (Gly), glutamic acid (Glu), and cysteine (Cys), mixtures of these amino acids in the form of the synergy of individual amino acids (Gly + Glu + Cys), as well as a mixture of cysteine with a dipeptide composed of glycine and glutamic acid (Gly-Glu + Cys). The inhibitory effect of the tripeptide glutathione (Glt), which is composed of these three tested amino acids (Gly, Glu, and Cys), was also tested. All of these analyzed non-toxic inhibitors have shown to reduce the corrosion rate of carbon steel in an acidic environment.

In the second part of the work, analysis were carried out in order to find adequate green, bifunctional, and hybrid inhibitors that show effectiveness in reducing the corrosion rate of aluminum alloy AA2024 in 0.1 M NaCl solution. The inorganic-organic green inhibitors Ce-lactate and RE-thioglycolate (RE = Ce, Nd, Sm) were formed by combining lanthanoid salts and organic acids. Their inhibitory effect was compared with the inorganic salts from which they were obtained. These inhibitors have shown to successfully protect both anodic and cathodic sites on AA2024 alloy and provide resistance to general as well as pitting corrosion.

Keywords: corrosion, green inhibitors, carbon steel, AA2024, plants, lanthanoids, adsorption

Scientific field: Technology engineering

Scientific subfield: Chemical engineering

UDC number:

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
1.1. POSLEDICE REAKCIJA KOROZIJE	2
1.2. VRSTE KOROZIJE	3
2. INHIBITORI KOROZIJE	5
2.1. PODJELA INHIBITORA KOROZIJE	6
2.1.1. Anodni inhibitori korozije	7
2.1.1.1. Hromati	8
2.1.1.2. Molibdati	8
2.1.1.3. Nitriti	8
2.1.1.4. Fosfati	9
2.1.1.5. Silikati	9
2.1.2. Katodni inhibitori korozije	9
2.1.2.1. Katalitički otrovi katodne reakcije	10
2.1.2.2. Regulatori koncentracije oksidacionog sredstva	10
2.1.2.3. Precipitatori	12
2.1.3. Mješoviti inhibitori korozije	12
3. MEHANIZMI DJELOVANJA INHIBITORA U SKORO NEUTRALNIM SREDINAMA	13
3.1. FORMIRANJE ZAŠTITINI FILMOVA	13
3.2. STVARANJE PASIVNIH FILMOVA POMOĆU INHIBITORA	13
3.2.1. Pasivnost metala	13
3.2.1.1. Koncentracija inhibitorских anjona	16
3.2.1.2. Koncentracija agresivnih anjona, pH elektrolita, priroda površine metala i temperatura	16
3.2.1.3. Snabdijevanje i koncentracija rastvorenog kiseonika	17
3.2.2. Efekti inhibitorских anjona	17
3.2.2.1. Teorija unosa anjona u oksidni film	18
3.2.2.2. Uticaj anjona na formiranje pasivnih filmova	19
3.2.2.3. Uticaj anjona na rastvaranje pasivnih filmova	19
3.2.2.4. Inhibitorski i agresivni anjoni	20
4. MEHANIZMI DJELOVANJA INHIBITORA U KISELIM SREDINAMA	21
4.1. FORMIRANJE FILMA	21
4.2. ADSORPCIJA INHIBITORA I VRSTE ADSORPCIJE	21
4.2.1. Uloga metala u inhibiciji i površinsko naelektrisanje metala	23
4.2.2. Uticaj molekulske strukture i prirode funkcionalne grupe na adsorpciju i inhibiciju	24
4.2.3. Interakcije inhibitora sa molekulima vode	26
4.2.4. Interakcije adsorbovanih inhibitorских čestica na površini metala i reakcije redukcije adsorbovanih inhibitora	27
4.3. EFEKAT INHIBITORA NA KOROZIONI PROCES U KISELIM SREDINAMA	27
5. ZELENI INHIBITORI KOROZIJE, ZNAČAJ I PODJELA	29
5.1. EKSTRAKTI I ULJA BILJAKA BOGATI AKTIVNIM SUPSTANCAMA KAO ZELENI INHIBITORI KOROZIJE	31
5.2. AMINOKISELINE, SINERGIZAM I DERIVATI KAO ZELENI INHIBITORI KOROZIJE	34
5.3. SOLI LANTANOIDA, SINERGIZAM I NJIHOVA JEDINJENJA KAO ZELENI INHIBITORI KOROZIJE	37

6. EKSPERIMENTALNI DIO.....	40
6.1. MATERIJALI	40
6.1.1. Ugljenični čelik i inhibitori za kiselu sredinu	40
6.1.2. Legura aluminijuma AA2024 i inhibitori za neutralnu sredinu.....	41
6.2. METODE MJERENJA I APARATURE	42
6.2.1. Gasna hromatografija–detekcija plamene jonizacije (GC-FID) i gasna hromatografija–masena spektrometrija (GC/MS).....	42
6.2.2. Infracrvena spektroskopija sa Furijevom transformacijom (ATR-FTIR).....	42
6.2.3. Elektrohemijske metode	43
6.2.4. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM).....	43
6.2.5. Fotoelektronska spektroskopija X-zraka (XPS).....	43
6.2.6. Optička mikroskopija i mikroskopija atomske sile	43
6.2.7. Metoda za određivanje ugla kvašenja (kontaktnog ugla)	44
6.2.8. Teorijski proračuni	44
7. REZULTATI I DISKUSIJA	47
7.1. ORGANSKI, ZELENI INHIBITORI NA BAZI BILJAKA I FITOHEMIKALIJA ZA INHIBICIJU KOROZIJE UGLJENIČNOG ČELIKA U KISELOJ SREDINI.....	47
7.1.1. <i>Etarsko ulje crnog bora i fitohemikalije kao zeleni inhibitori korozije ugljeničnog čelika</i>	47
7.1.1.1. Određivanje sastava etarskog ulja crnog bora i karakterizacija.....	47
7.1.1.2. Rezultati mjerenja potencijala otvorenog kola čelika sa i bez dodatka etarskog ulja crnog bora	49
7.1.1.3. Rezultati impedansnih mjerenja čelika sa i bez dodatka etarskog ulja crnog bora	50
7.1.1.4. Rezultati polarizacionih mjerenja čelika sa i bez dodatka etarskog ulja crnog bora	52
7.1.1.5. Ugao kvašenja čelika sa i bez dodatka etarskog ulja crnog bora	54
7.1.1.6. Rezultati impedansnih mjerenja čelika sa i bez dodatka etarskog ulja crnog bora i njegovih fitohemikalija	55
7.1.1.7. Rezultati polarizacionih mjerenja čelika sa i bez dodatka etarskog ulja crnog bora i njegovih fitohemikalija	57
7.1.2. <i>Etarsko ulje Pančičeve omorike kao zeleni inhibitor korozije ugljeničnog čelika</i>	58
7.1.2.1. Određivanje sastava etarskog ulja Pančičeve omorike i karakterizacija.....	58
7.1.2.2. Rezultati impedansnih mjerenja čelika sa i bez dodatka etarskog ulja Pančičeve omorike	61
7.1.2.3. Rezultati polarizacionih mjerenja čelika sa i bez dodatka etarskog ulja Pančičeve omorike	62
7.1.2.4. SEM analiza čelika sa i bez dodatka etarskog ulja Pančičeve omorike.....	64
7.1.2.5. Adsorpciona izoterma i XPS analiza čelika sa dodatkom etarskog ulja Pančičeve omorike	64
7.1.2.6. Ugao kvašenja čelika sa i bez dodatka etarskog ulja Pančičeve omorike	66
7.1.2.7. Interakcija između inhibitora i površine gvožđa.....	67
7.1.2.8. Pokretljivost adsorbovanog inhibitora na površini Fe(110).....	69
7.1.3. <i>Zeleni inhibitori korozije čelika na bazi peptida i njihovih gradivnih jedinica</i>	70
7.1.3.1. Rezultati impedansnih mjerenja čelika sa i bez dodatka inhibitora na bazi aminokiselina	70
7.1.3.2. Rezultati polarizacionih mjerenja čelika sa i bez dodatka inhibitora na bazi aminokiselina	74
7.1.3.3. Karakteristike površine (morfologija i topografija) čelika sa i bez dodatka inhibitora na bazi aminokiselina	75
7.1.3.4. XPS analiza čelika sa dodatkom inhibitora glutationa (Glt).....	77
7.1.3.5. Teorijski proračuni.....	78

7.2. NEORGANSKO-ORGANSKI ZELENI INHIBITORI NA BAZI LANTANOIDA I ORGANSKIH KISELINA ZA INHIBICIJU KOROZIJE LEGURE AA2024 U NEUTRALNOJ SREDINI.....	81
7.2.1. <i>Sinergija cerijumovih i laktatnih jona kao zelena smješa za inhibiciju korozije legure aluminijuma AA2024.</i>	81
7.2.1.1. Rezultati impedansnih mjerenja legure aluminijuma AA2024 sa i bez dodatka inhibitora CeCl ₃ i Ce-laktata	81
7.2.1.2. Rezultati polarizacionih mjerenja legure aluminijuma AA2024 sa i bez dodatka inhibitora CeCl ₃ i Ce-laktata	83
7.2.1.3. SEM/EDS analiza legure aluminijuma AA2024 sa i bez dodatka inhibitora CeCl ₃ i Ce-laktata	85
7.2.1.4. XPS analiza legure aluminijuma AA2024 sa dodatkom inhibitora Ce-laktata.....	87
7.2.1.5. Mehanizam sinergije između Ce ³⁺ i organskih laktatnih anjona	89
7.2.2. <i>Kompleksi lantanoid-tioglikolat kao bifunkcionalni inhibitori korozije legure aluminijuma AA2024.</i>	91
7.2.2.1. Karakterizacija kompleksa RE-tiog	91
7.2.2.2. Rezultati impedansnih mjerenja legure aluminijuma AA2024 sa i bez dodatka inhibitora RE-tiog	92
7.2.2.3. Rezultati polarizacionih mjerenja legure aluminijuma AA2024 sa i bez dodatka inhibitora RE-tiog	97
7.2.2.4. ATR-FTIR analiza RE-tiog filmova skinutih sa površine legure aluminijuma AA2024	99
7.2.2.5. SEM/EDS analiza legure aluminijuma AA2024 sa i bez dodatka inhibitora Nd-tiog	100
7.2.2.6. XPS analiza legure aluminijuma AA2024 sa dodatkom inhibitora Ce-tiog	102
7.2.2.7. Elektronska struktura RE-tiog kompleksa	104
7.2.2.8. Efekti hidratacije	106
7.2.2.9. Mehanizam djelovanja RE-tiog	108
8. ZAKLJUČAK.....	111
LITERATURA	113

1. Uvod

Korozija metala ili legura je po definiciji svako razaranje materijala pod dejstvom spoljašnje sredine (kod metala su produkti korozije kolokvijalno poznati kao rđa), odnosno korozija je fenomen koji skraćuje život predmetima i uništava im sjaj i ljepotu [1]. Riječ korozija potiče od latinske riječi *corrodere* što znači glodanje, odnosno grickanje na komade [2,3]. Korozija je spontan, prirodan, nepovratan proces degradacije, odnosno uništavanja, propadanja i trošenja konstrukcionih materijala [1–5]. Do ove pojave dovodi reakcija sa sredinom sa kojom su materijali u kontaktu, odnosno dejstvo hemijskih, mehaničkih i bioloških faktora okolne sredine [4,6]. Materijali koji podliježu koroziji su prije svega metali, zatim keramika, polimeri, pa čak zubi čovjeka [7]. Za većinu naučnika i inženjera korozija se odnosi na oksidaciju metala hemijskim ili elektrohemijskim procesima kojima se mijenjaju njihova upotrebna svojstva [4,7]. Usled ovoga je, pored degradacije koju doživljavaju i neki drugi materijali u određenim sredinama, korozija metala najvažniji oblik korozije i najviše je proučavana [8]. Korozija se takođe može definisati i kao proces u kom metali, usled reakcije sa sredinom koja ih okružuje, prelaze iz elementarnog stanja u jedinjenja u kojima se nalaze u prirodi, odnosno to je pojava vraćanja metala u svoje termodinamički stabilnije stanje, tj. stanje najniže energije [1,2,5,9,10]. Potrebu za spajanjem sa jedinjenjima iz okolne sredine imaju svi metali osim zlata, srebra i platine [11]. Korozija je prirodni preobražaj metala u jedinjenja iz kojih su dobijeni, pa je to proces suprotan metalurškim procesima kojima se iz rude dobijaju metali [5]. Supstance koje se formiraju u reakciji sa okolnom sredinom su najčešće oksidi, sulfati, sulfidi, silikati, karbonati, hidroksidi ili hloridi [2,5,8,12,13]. Na primjer, čelik i gvožđe imaju prirodnu potrebu da reaguju sa kiseonikom i vodom da bi se vratili u energetski stabilno stanje, odnosno da bi se stvorio oksid gvožđa [3]. To je najčešći oblik korozije i poznat je kao rđa (kolokvijalni izraz, slika 1) [3,5] koja je crvene ili tamno braon boje [10]. Postupak formiranja rđe zove se oksidacija gvožđa, dok je dobijanje metala iz rude redukcija [2]. Za razliku od drugih prirodnih katastrofa korozija je proces koji može biti spriječen ili bar kontrolisan [1].



Slika 1. Dio broda koji je korodirao u kontaktu sa morskom vodom [10]

Korozija se javlja u industrijskim postrojenjima, infrastrukturama i kulturnom nasleđu [5], odnosno u svim sistemima koji se koriste da sačuvaju i poboljšaju kvalitet života [13]. Ključni elementi mašina, cjevovoda za transport vode i ugljovodonika, betonskih konstrukcija ojačanih metalom, hemijskih postrojenja i nuklearnih reaktora, vazdušne, kopnene i vodene transportne infrastrukture, mostova, pristaništa, elektrana, elektronskih uređaja, implantata tijela, artefakata itd. su izgrađeni od metala [5]. Vijek trajanja svih predmeta zavisi od metala od kojeg su izgrađeni, tj. od njegove otpornosti prema koroziji i habanju. Metali imaju različitu duktilost, zateznu čvrstoću, električnu i toplotnu provodljivost, jednostavnost mašinske obrade kao i brzinu kojom korodiraju.

Brzina korozije se često mijenja tokom vremena usled promjene temperature, promjene osobina sredine koja okružuje dati metal, usled akumulacije različitih proizvoda korozije na površini metala, kao i usled dejstva mehaničkih sila. To ukazuje da otpornost nekog metala prema koroziji ne zavisi samo od osobina datog metala već i od cjelokupnog sistema metal-koroziona sredina [13], odnosno koroziono ponašanje metala zavisi od okruženja sa kojim je taj metal u kontaktu, a koroziona moć okruženja od metala koji je izložen toj sredini. Sredine u kojima se najviše ispituje koroziono ponašanje metala su vazduh i vlaga, zatim svježa, destilovana, slana i morska voda, prirodne, urbane, morske i industrijske atmosfere, para i gasovi, amonijak, vodonik-sulfid, sumpor-dioksid i oksidi azota, gorivni gasovi, kiseline, alkalije i zemljišta. Primjeri interakcija metala i okoline koji ne dovode do štetnih i skupih posledica su olovo u vodi, aluminijum koga okružuje atmosferski vazduh i nikal u alkalnoj sredini. Primjeri nepoželjnih i štetnih kombinacija su bakar u rastvorima amonijaka, čelik i aluminijum u sredini koja sadrži hloride, kao što je kuhinjska so. Prema nekim izvorima propast Rimskog carstva se može pripisati koroziji. Naime, vino koje sadrži sirćetnu kiselinu je u to vreme skladišteno u posudama koje su bile obložene olovom. Rimljani koji su konzumirali takvo vino su se trovali olovom što je rezultiralo pojavom dugotrajnih neuroloških i psiholoških posledica [3].

Metode koje se koriste za sprečavanje i kontrolu brzine korozije su pravilan dizajn i izbor materijala, prevlake i obloge, katodna zaštita i inhibitori korozije. Inhibitori korozije se koriste za zaštitu metala u različitim granama industrije, kao i u svakodnevnom životu, a naučnici danas rade na tome da se pronalaze inhibitori, odnosno hemijska jedinjenja, koja sprečavaju ili umanjuju stopu korozije, koji ostvaruju dobru efikasnost kada su prisutni u malim koncentracijama, koji nijesu skupi i toksični i koji su kompatibilni sa okolnom sredinom [13].

1.1. Posledice reakcija korozije

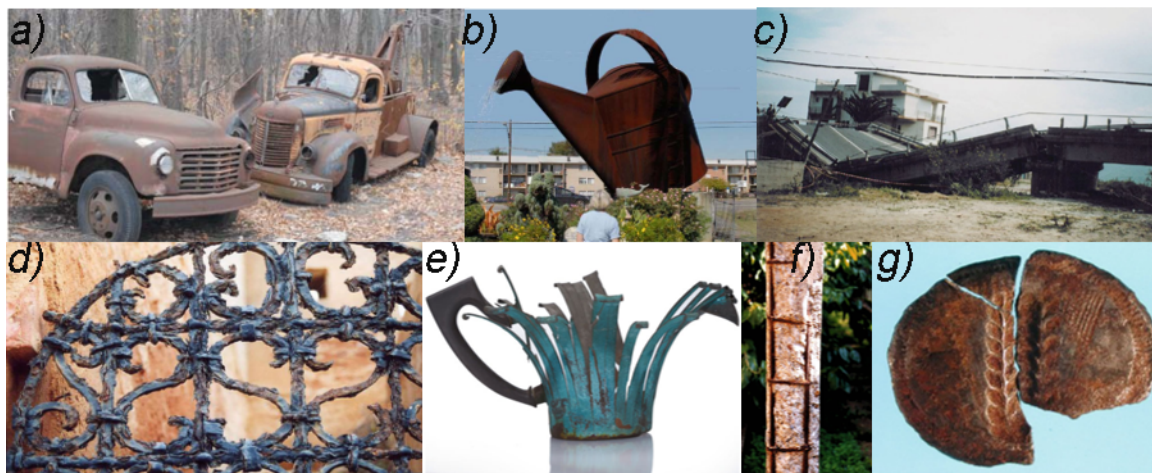
Sprečavanje korozije je bitno iz tri glava razloga: ekonomskog, sigurnosnog i radi očuvanja predmeta. Kada metal propadne usled korozije on ne predstavlja samo otpad tog metala, već i gubitak energije, vode i uloženog ljudskog napora, odnosno rada, a da bi se obnovila korodirana konstrukcija potrebno je dalje ulaganje svih ovih resursa (metal, energija, voda i čovjek) [9].

Studije su pokazale da korozija, na globalnom nivou, prouzrokuje ekonomske gubitke od nekoliko milijardi dolara, usled korodiranja industrijske opreme, mostova, željezničkih linija i slično [14,15]. Hemijska, naftna, petrohemijska industrija, vazduhoplovni, automobilski i željeznički sektor, građevinarstvo, proizvodnja celuloze i papira najviše doprinose troškovima usled korozije i razlikuju se od zemlje do zemlje. U zemljama koje proizvode naftu, naftna i petrohemijska industrija najviše doprinose koroziji, dok je u SAD-u to transportni sektor [1]. Ekonomski gubici mogu biti direktni i indirektni. Direktni se odnose na sve troškove pri zamjeni korodiranih mašina ili njihovih djelova [9]. Studije koje je sprovedla vlada i industrija u SAD-u su pokazale da su troškovi izazvani korozijom veoma visoki i da predstavljaju od 3 do 4% bruto nacionalnog dohotka [13]. Istraživanja su pokazala da su u 2011. godini troškovi korozije u SAD-u iznosili više od 2,2 milijarde dolara, dok u Indiji godišnji trošak usled korozije iznosi više nego u SAD-u za 100 milijardi dolara [11]. Troškovi usled korozije u zemljama kao što su Australija, Velika Britanija, Japan iznose otprilike 3-4% bruto nacionalnog dohotka [9]. U indirektno ekonomske gubitke spadaju isključivanje postrojenja, gubitak proizvoda, kontaminacija proizvoda, gubitak efikasnosti zbog smanjenja prenosa toplote, itd. [1,3,9]. Ostale posledice su socijalne prirode i one uključuju stavke koje se tiču bezbjednosti, zdravlja, iscrpljivanja prirodnih resursa, izgleda i čistoće, života proizvoda i obnavljanja korodiranih objekata. Kvar usled korozije može izazvati požar i eksploziju, urušavanje građevina i ispuštanje toksičnih proizvoda kao i proizvoda korozije u životnu sredinu [1,3]. Sve to utiče na zdravlje cjelokupnog ekosistema, na vodu, zemlju, vazduh, floru i faunu, a samim tim i na život ljudi [2]. 1967. godine srušio se Srebrni most na rijeci Ohajo u Zapadnoj Virdžiniji. U toj velikoj tragediji izazvanoj korozijom izgubljeno je 46 ljudskih života [3].

Proces iscrpljivanja metala i njihovih legura premašuje otkriće novih što može dovesti do nestajanja ovih materijala u budućnosti. Postupci završne obrade dovode do privlačnog i čistog izgleda krajnjeg proizvoda, a korozija ruši njegovu estetsku ljepotu i sjaj. Dobar izbor materijala koji su

otporni na izloženost životnoj sredini i njihovo pravilno održavanje utiče pozitivno na radni vijek proizvoda. Objekti od značaja za kulturu i istoriju restauriraju se i čuvaju [1,3]. Na slici 2 su prikazane neke od posledica koje korozija prouzrokuje.

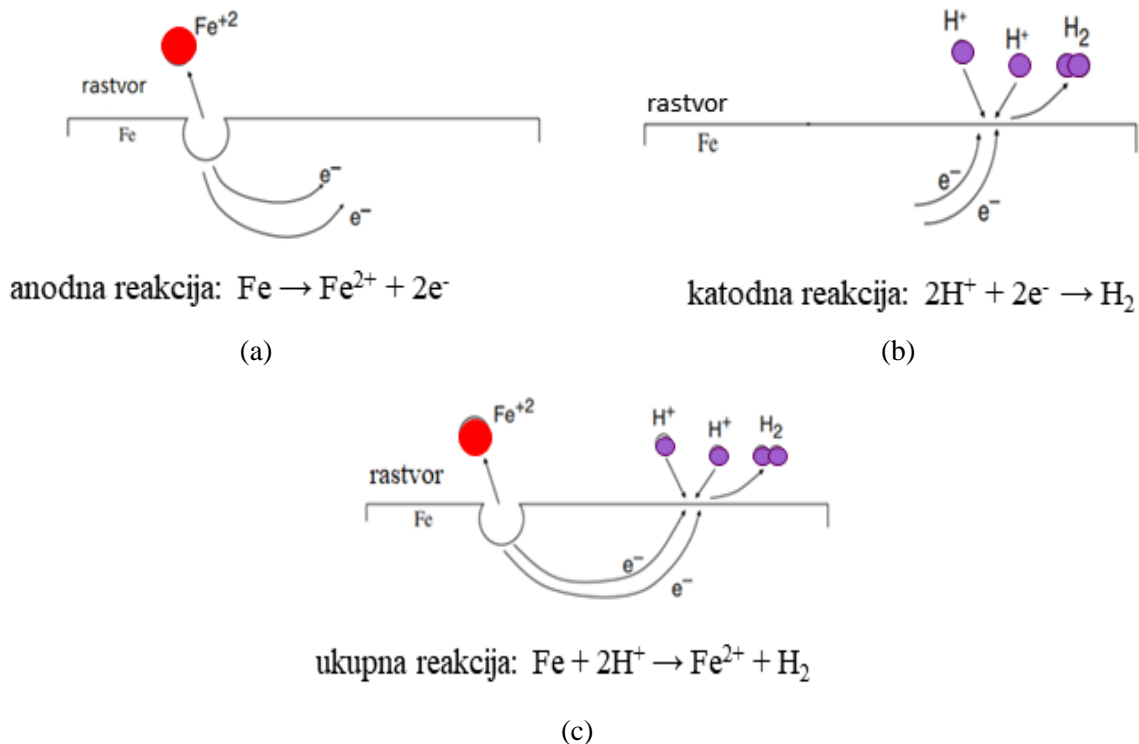
Zbog svih posledica koje sa sobom nosi, korozija zahtijeva da naučnici i inženjeri koji se bave ovim problemom budu stalno u pripravnosti [1]. Dok industrijski i društveni svijet već trpi posledice izazvane korozijom metala, ključno je procijeniti načine i cijenu preventivnih pristupa. Odgovarajuća kontrola korozije, koja posledično može poboljšati industrijsku bezbjednost i dugovječnost materijala, kao i minimizirati finansijske gubitke je od velikog značaja. Upotreba inhibitora korozije je najidealnija i najisplativija strategija koja se koristi za smanjenje stope korozije i posledica koje ova pojava nosi sa sobom. Minimalne koncentracije inhibitora se mogu implementirati u korozionu sredinu u serijama i/ili kontinuiranim postupcima [15–17].



Slika 2. Neke od posledica korozije: a) i b) [10]; c), d), e), f) i g) [5]

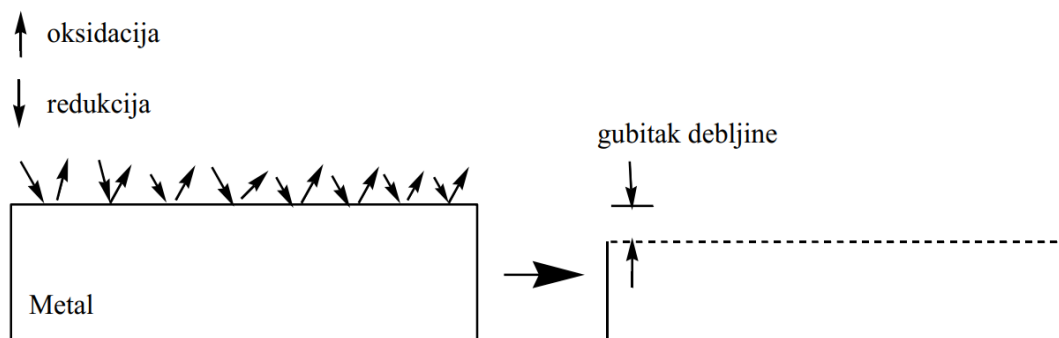
1.2. Vrste korozije

Metali i njihove legure su podložni koroziji, nepoželjnoj hemijskoj/elektrohemijskoj reakciji sa okolnom sredinom pri čemu se formira stabilno jedinjenje koje je uzročnik propadanja, odnosno gubitka metala [2,18]. Metal korodira tako što se joni metala sa anode počinju kretati sa površine metala u rastvor, dok se oslobođeni elektroni kreću kroz metal do katode gdje su prisutni akceptori elektrona poput kiseonika ili vodoničnih jona [18]. Na slici 3a je prikazana anodna reakcija rastvaranja gvožđa u kiseloj sredini, na slici 3b katodna reakcija izdvajanja vodonika, a na slici 3c ukupna reakcija korozionog procesa.



Slika 3. Elektrohemijske reakcije korozije gvožđa [10]

Reakcije korozije u zavisnosti od uslova u kojima se odigravaju i od korozionog agensa mogu se podijeliti na koroziju u neelektrolitima i na koroziju u elektrolitima. Korozija u neelektrolitima može biti gasna korozija i korozija u tečnim neelektrolitima, dok se korozija u elektrolitima dijeli na atmosfersku (u gasovima i pari u kojoj se voda nalazi u tečnom stanju) i na koroziju u elektrolitima, tj. na elektrohemijску koroziju (u rastvorima kiselina, baza, soli, zemljištu, vlažnom vazduhu i slično) [19]. Smatra se da je više od 95% štete od korozije posledica djelovanja elektrohemijske korozije koja je rezultat odigravanja elektrohemijskih reakcija pri kontaktu elektrolita sa metalom [13]. Elektrohemijška korozija se dijeli na uniformnu ili homogenu i na neuniformnu ili nehomogenu. Pri homogenoj koroziji dolazi do ravnomjernog gubitka mase metala po čitavoj površini (slika 4), dok je nehomogena okarakterisana smanjenjem debljine metala na lokalizovanoj površini, tj. oksidacija metala se odigrava samo na određenim djelovima na površini metala i javlja se u više oblika (slika 5) [19].

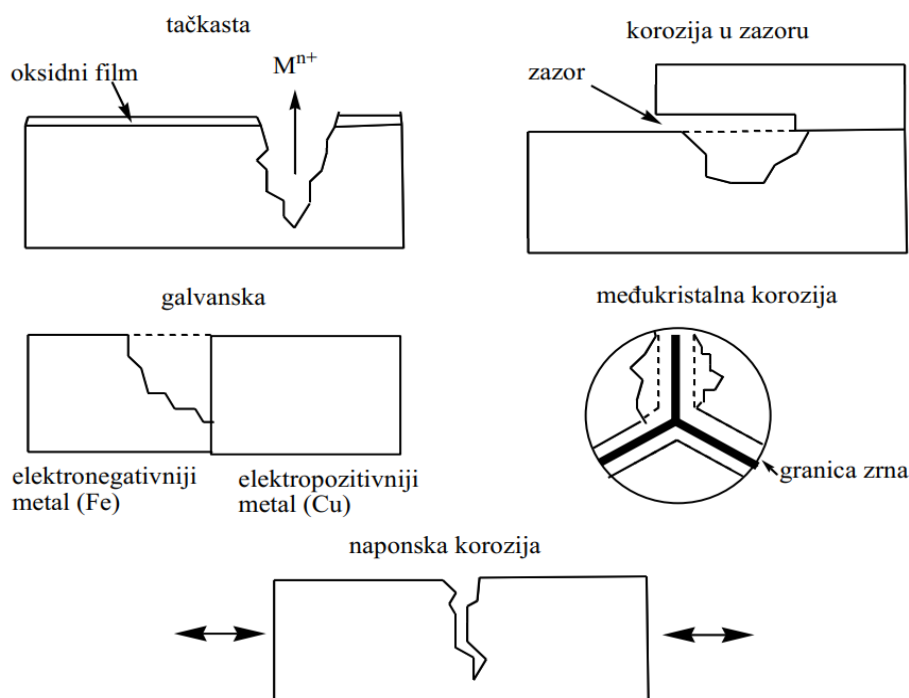


Slika 4. Šematski prikaz uniformne korozije metala [19]

Najčešći oblici nehomogene korozije su [19]:

- galvanska, odnosno kontakta ili bimetalna,
- tačkasta ili piting korozija,
- korozija u pukotinama, odnosno zazorima,

- intergranularna ili međukristalna,
- naponska korozija.

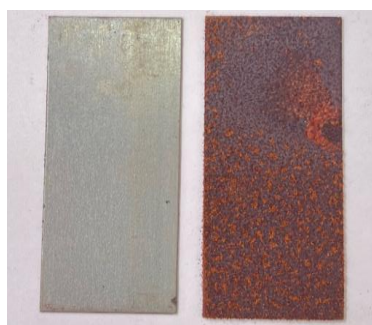


Slika 5. Oblici nehomogene korozije [19]

U nastavku ovog rada glavni fokus će biti na elektrohemijskoj koroziji, koja predstavlja dominantan vid korozije, odnosno na inhibitorima koji djeluju u rastvorima elektrolita.

2. Inhibitori korozije

Postoje različite metode kojima se mogu usporiti ili potpuno zaustaviti anodne ili katodne reakcije korozije, ili i jedne i druge zajedno [9,18], a najčešće su to elektrohemijska zaštita, zaštitne prevlake i inhibitori korozije [4]. Upotreba inhibitora korozije je veoma popularna [18] i jedna od najkorisnijih metoda zaštite od korozije u industrijama [20–23]. Inhibitori korozije metala i legura su različite organske i neorganske supstance koje uvođenjem u korozionu sredinu, odnosno u rastvor elektrolita, obično u malim koncentracijama, mogu svojim specifičnim dejstvom, u velikoj mjeri, da smanje brzinu odigravanja reakcije korozije [1,2,5,13,18–20,24,25]. Na slici 6 su prikazane inhibirana i neinhibirana pločica ugljeničnog čelika nakon 24 h imerzije u 1 M HCl rastvor.



Slika 6. Inhibirana i neinhibirana pločica ugljeničnog čelika nakon 24 h imerzije u 1 M HCl

Postoje dokazi o upotrebi inhibitora za zaštitu metala od korozije još od ranog 19. vijeka [20,26]. Inhibitori korozije mogu da djeluju na granici faza metal/rastvor [27] na nekoliko načina: modifikacijom površine metala kao rezultat fizičke ili hemijske adsorpcije, povećanjem prenapetosti katodnih ili anodnih reakcija, sprečavanjem dopiranja kiseonika do površine metala i pasivacijom [5]. Korisnim inhibitorom se smatra jedinjenje koje je ekonomično, koje daje željeni efekat kada je prisutno u malim koncentracijama, koje je hemijski, termički, a u nekim slučajevima i fizički stabilno [13] i koje je kompatibilno sa sredinom u koju se dodaje [5,28]. Na ponašanje potencijalnog inhibitora korozije mogu uticati brojni faktori, kao što su: priroda metala, pH sredine, joni u rastvoru, temperatura, aeracija, prisustvo mikroorganizama i dr. [5]. Ni najbolji inhibitor ne može dati zadovoljavajući učinak u sprečavanju korozije ako se ne upotrijebi pravilno [13]. Sinergetsko dejstvo dva ili više molekula može povećati stepen zaštite odgovarajućeg metala [13,29–31]. Pri izboru odgovarajućeg inhibitora korozije mora se obratiti pažnja na cijenu inhibitora, na količinu potrebnu za suzbijanje procesa korozije, kao i na dostupnost inhibitora, što ukazuje na to da ako je inhibitor slabo dostupan to često ima uticaja na njegovu cijenu [18]. Inhibitori se biraju i na osnovu rastvorljivosti ili disperznosti u tečnostima, odnosno u korozionim sredinama čiji uticaj treba inhibirati, odnosno smanjiti [1]. Takođe, treba obratiti pažnju na to da inhibitor korozije ne treba da bude toksičan i da treba da bude bezbedan za životnu sredinu [18]. Inhibitore je najčešće lako primijeniti i oni ne uzrokuju značajne poremećaje procesa [1], međutim, iako upotreba inhibitora predstavlja odličan i testiran metod za sprečavanje korozije ona može pokazati i sporedne, neželjene efekte, kao što su zagađenje voda i životne sredine, kao i oštećenje pomoćnih djelova mašina [5]. Upotrebu inhibitora treba izbjegavati kod komponenti koje su podvrgnute turbulentnom strujanju, kod sistema koji rade iznad granica stabilnosti inhibitora i kod opreme izložene velikim brzinama rada [1]. Inhibitori imaju primjenu u širokom spektru okruženja, a to su: prirodne vode, vode za snabdijevanje, industrijske rashladne vode u približno neutralnoj pH oblasti (pH 5–9), vodeni rastvori kiselina koji se najčešće koriste za čišćenje površina metala, uklanjanje kamenca, u primarnoj i sekundarnoj proizvodnji i preradi nafte, u građevinskoj industriji najčešće za armirani beton za koji se očekuje da će biti zagađen hloridima, industriji ambalaže, u sredstvima za hlađenje motora, u sistemima kiselog gasa. Takođe, mogu biti prisutni kao sastavni dio organskih premaza, boja, pigmenata, lakova [1,2,4,5,13,20,32–36].

Efikasnost inhibitora zavisi od vrste inhibitora i njegove koncentracije, supstrata, odnosno metala i od agresivnosti korozione sredine [25]. Veoma je važno istaći da su neki inhibitori korozije veoma specifični za određeno okruženje i materijal i da najvjerojatnije neće pokazati sličnu efikasnost u drugačijim uslovima [15–17].

2.1. Podjela inhibitora korozije

Postoje dva osnovna načina za smanjenje brzine korozije pomoću inhibitora. Prvi je interakcija inhibitora sa korozionim okruženjem, npr. elektrolitom, a drugi je interakcija sa površinom metala koju inhibitor treba da zaštiti od korozije. U zavisnosti od toga da li reaguje sa agensom korozije ili sa metalnim supstratom podjela inhibitora je na: modifikatore sredine i na adsorpcione inhibitore [2,13,37].

Inhibitori korozije su prirodna ili sintetička jedinjenja [20] koja se mogu klasifikovati na više načina prema različitim kriterijumima [4]. Prema hemijskom sastavu inhibitori korozije se dijele na neorganske i organske inhibitore [4,13,20,38,39]. Prema pH korozione sredine mogu biti kiseli, neutralni i bazni/gasni inhibitori [13,25]. U zavisnosti od načina primjene dijele se na inhibitore u rastvorima i isparljive inhibitore [4], inhibitore za dovod vode, za uklanjanje kamenca, za pakovanje, za beton, za ugljovodonike, za kiseline i tako dalje. Prema efikasnosti dijele se na sigurne, kao i na nesigurne ili opasne, kada se korozija povećava zbog neodgovarajuće koncentracije inhibitora [5]. Tokom svog zaštitnog dejstva inhibitori mogu da ostanu hemijski nepromijenjeni, to su primarni inhibitori, a mogu i da budu produkti hemijske reakcije, kada su u pitanju sekundarni inhibitori [4]. Sa stanovišta kinetike reakcije, odnosno prema mehanizmu djelovanja na elektrohemijski proces (dejstvo na parcijalne elektrohemijske reakcije) dijele se na anodne, katodne i mješovite inhibitore

[2,5,13,20,24,25,40]. Oni inhibitori koji stvaraju zaštitni film na površini metala dijele se na pasivirajuće i inhibitore koji stvaraju talog na površini metala [4,41].

2.1.1. Anodni inhibitori korozije

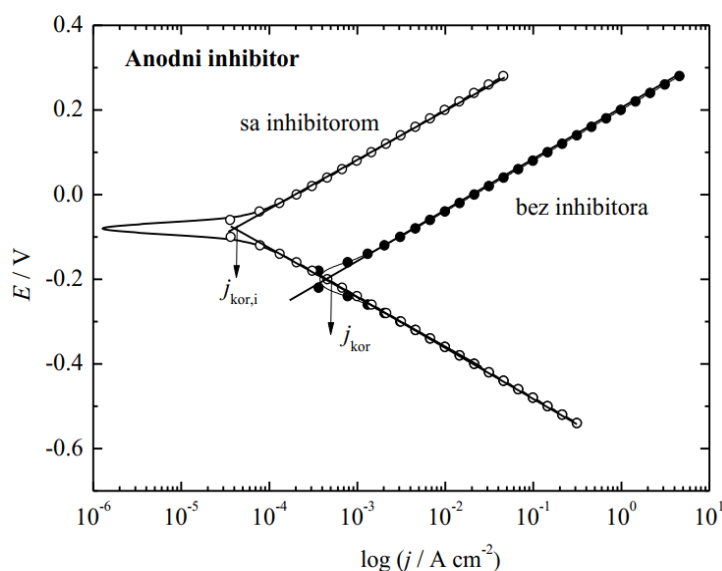
Tokom odigravanja elektrohemijske korozije na anodnom mjestu dolazi do reakcije oksidacije, odnosno rastvaranja metala [19,25]:



Klasa inhibitora koji usporavaju ili blokiraju anodnu reakciju korozije formirajući zaštitni sloj na metalu i podržavajući prirodnu reakciju pasiviranja površine metala nazivaju se anodni inhibitori korozije [20]. Ovi inhibitori smanjuju brzinu rastvaranja metala tako što sprečavaju difuziju jona metala u rastvor [1,2,5,25], odnosno povećavaju otpornost prelaska jona metala u elektrolit [42]. Anodni inhibitori se mogu redukovati na katodnom mjestu (akceptori elektrona) ili direktno reagovati sa jonima metala koji su nastali kao proizvod korozije na anodi što rezultira formiranjem kohezivnog, nerastvornog taloga, tj. filma na metalu koji je nepropustljiv za jone metala i koji štiti anodne površine od dalje korozije [4,19,39,43]. Drugim riječima, do smanjenja brzine korozije dolazi usled obrazovanja nerastvornih zaštitnih filmova koji smanjuju površine aktivnih anodnih mjesta na površini metala [4,13]. Teško rastvorljivi filmovi i slojevi na metalnoj elektrodi su jedinjenja kao što su hidroksidi, oksidi i soli [24]. Anodni inhibitori takođe utiču na pojačavanje, održavanje, rast i obnavljanje prirodnog oksidnog filma na metalima [4].

Anodni inhibitori se nazivaju još i pasivatori, a mogu biti neoksidanti i oksidanti [4,5,44]. Najvažniji anodni inhibitori u praksi su hromati, nitriti, silikati, fosfati, borati, benzoati [1,2,5,19,25,42], molibdati [19], vanadati [4] i neka organska jedinjenja [19]. Generalno se koriste više od katodnih za inhibiranje korozije nekih metala, kao što su gvožđe, aluminijum, cink i bakar, kao i njihovih legura, u skoro neutralnim uslovima, [2,42]. Neoksidanti su aktivni, odnosno mogu da djeluju samo u prisustvu oksidacionih vrsta. Kada je površina metala pasivna inhibitor jača pasivnost [5], a kada je metal aktivan neoksidanti podstiču formiranje pasivnog filma [5,41]. U neoksidante spadaju hidroksidi, borati, fosfati, polifosfati, silikati, benzoati i druga jedinjenja [5]. Oksidacioni inhibitori se u procesu formiranja pasivnog sloja najčešće prvo adsorbuju na površini metala, pa se zatim redukuju [4]. Da bi se dostiglo stanje pasivnosti potreban je plemenitiji katodni proces. Oksidanti mogu da mijenjaju anodnu krivu, kao i da oplemenjuju katodni proces. U oksidante spadaju hromati, nitriti, molibden, volfram, permanganati, kiseonik itd. [5].

Dejstvom anodnih inhibitora korozioni potencijal se pomjera u pozitivnu oblast, a ukupna gustina struje korozije se smanjuje kao što je prikazano na slici 7 [19,25].



Slika 7. Teorijske polarizacione krive bez i u prisustvu anodnog inhibitora [19]

2.1.1.1. Hromati

Hromati važe za najefikasnije inhibitore korozije, ali zbog velike toksičnosti njihova upotreba se ne preporučuje i primjena im je ograničena. Naime, šesterovalentni hrom ima kancerogena svojstva [19]. Dozvoljena koncentracija hromata u industrijskim vodama je do 120 mg/l [1]. Sistemi koji sadrže bimetalne spojeve, ili visoku koncentraciju hlorida iziskuju veće koncentracije hromata za zaštitu od korozije. Hromati su oksidansi za čiju upotrebu nije potrebno prisustvo nekog oksidacionog sredstva u rastvoru [1,5]. Ovi inhibitori su na bazi Na₂CrO₄ ili Na₂Cr₂O₇ i veoma su efikasni jer njihovi zaštitni pasivni filmovi sadrže i oksid hroma i oksid gvožđa. Oksidacijom gvožđa elektroni koji se oslobađaju omogućavaju redukciju šesterovalentnog hromata do trovalentnog hroma [1,19]:



Ovako se uz prisustvo vode stvara pasivni Cr₂O₃·3(γ-Fe₂O₃) film [19]. Pasivirajući efekat ovog inhibitora se postiže tako što mješoviti potencijal između potencijala reakcija oksidacije i redukcije leži u pasivacionom opsegu [1,19]. Hromati kao inhibitori efikasno sprečavaju koroziju aluminijuma [1].

2.1.1.2. Molibdati

Molibden je poznat i upotrebljava se kao legirajući element koji povećava pasivaciju nerđajućih čelika. Čelici tipa AISI 316 ga sadrže u malim količinama [1]. Ovi inhibitori su neoksidanti i za njihovo uspješno dejstvo je potrebno prisustvo kiseonika [5,19]. Natrijum-molibdat formira na anodi od gvožđa složeni pasivni film [5], čiji je gornji sloj po sastavu Fe₂(MoO₄)₃, a primarni donji sloj je vjerovatno po sastavu sličan γ-Fe₂O₃ [19].

2.1.1.3. Nitriti

Nitriti se koriste u različitim vodenim sredinama i veoma su efikasni u zaštiti gvožđa kao i velikog broja drugih metala. To su anodni inhibitori koji formiraju pasivni film na bazi različitih oksida gvožđa [1,19]. Osim čelika i gvožđa oni su efikasni i za zaštitu bakra, nikla i kalaja pri pH od 9 do 10 [1] kao i za zaštitu legura aluminijuma [19]. Oni su oksianjoni što znači da za njihovu

upotrebu nije potrebno prisustvo kiseonika [5]. U prisustvu kiseonika oni se oksiduju u nitrata, pa se zato ne mogu koristiti u otvorenim sistemima. U prisustvu agresivnih jona kao što su hloridni i sulfatni oni nijesu efikasni inhibitori jer ovi anjoni ruše zaštitnu opnu nitrita. U recirkulacionim, odnosno u aerisanim sistemima se često miješaju sa boraksom [1,19]. Nitriti važe za ekološki prihvatljive inhibitore, odnosno one koji ne štete životnoj sredini. Za razliku od nitrita, nitrati nijesu tako efikasni i upotreba im je ograničena. Koriste se za zaštitu aluminijuma [1].

2.1.1.4. Fosfati

Fosfati spadaju u anodne inhibitore koji su neoksidanti [5] i koji pospješuju rast oksidnih filmova gvožđa, zacjeljuju oštećenja i zatvaraju defekte u zaštitnim filmovima na čeliku. Joni hlorida oštećuju zaštitni film fosfata i zato fosfati nijesu efikasni inhibitori u prisustvu ovih agresivnih anjona [1,19].

2.1.1.5. Silikati

Silikati se već dugo koriste u sistemima za pitku vodu. Njihovi složeni joni mogu da formiraju negativno naelektrisane koloidne čestice koje na anodnim oblastima formiraju pasivne filmove. Oni važe za jake anodne, neoksidirajuće inhibitore [5] koji mogu formirati pasivne filmove i na već korodiranoj površini metala [1,19]. U vodama gdje je pH nizak, odnosno ispod 6, upotrebljava se $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_3$, a u vodama u kojima je pH iznad 6 koristi se $\text{Na}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_3$. Monomerna silika se ne upotrebljava jer nije efikasna u pružanju potrebne zaštite.

Silikati se koriste u vodovodnim cijevima jer sprečavaju pojavu crvene vode koja je ozbiljan problem posebno kod pocinkovanih cijevi ako temperatura prelazi 65°C . Upotreba ovih inhibitora sprečava koroziju bakra i rastvaranje cinka sa mesinga. Sinergetsko dejstvo silikata i fosfata pruža dobru zaštitu od korozije [1].

2.1.2. Katodni inhibitori korozije

Katodna reakcija u kiselim sredinama je redukcija vodonikovog jona pri čemu se formira molekul vodonika:



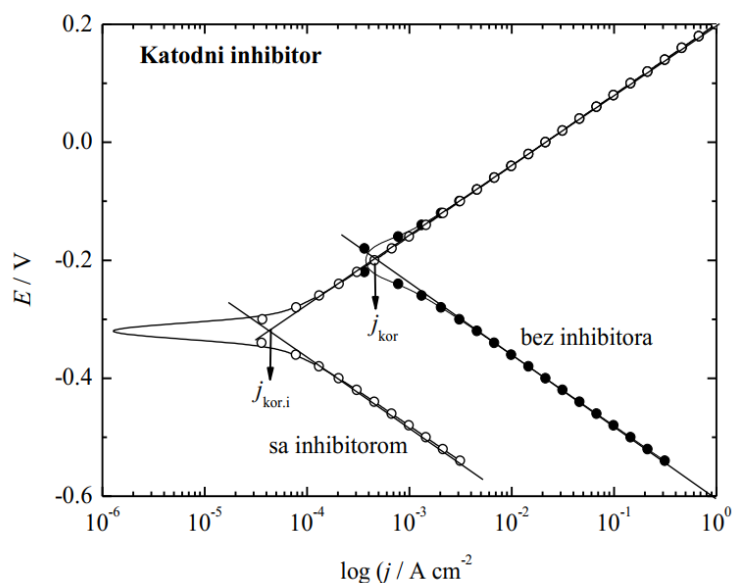
dok je u neutralnim ili alkalnim rastvorima katodna reakcija redukcija kiseonika [1,25]:



Katodni inhibitori korozije štite metal tako što smanjuju brzinu odigravanja katodne reakcije korozije [1,19] smanjujući površinu katodnih djelova metala. Na ovaj način utiču na smanjenje i ukupne brzine korozije [4,13,19]. Oni minimiziraju reakciju redukcije vodonika u kiselim uslovima ili kiseonika u neutralnim/baznim sredinama stvarajući zaštitni film na katodi [4,24], odnosno kompaktni sloj koji sprečava odigravanje katodne reakcije. Taloženjem na katodi stvaraju se vidljivi filmovi [4], nerastvorljivi talozi koji prekrivaju površinu metala [20] i koji su slični gelu [4]. Ovi filmovi su deblji od filmova koje stvaraju anodni inhibitori [4] i samim tim ograničavaju kontakt metala sa korozionom sredinom čak i ako je metal potpuno uronjen u rastvor elektrolita [20]. Zbog ovoga je katodni inhibitor mnogo sigurniji od anodnog [20], ali u poređenju sa anodnim inhibitorima katodni inhibitori su manje djelotvorni, odnosno manje su efikasni u ekvivalentnim koncentracijama [4].

Katodni inhibitori štite metal od korozije tako što smanjuju katodnu gustinu struje bez uticaja, ili sa malim uticajem na anodnu reakciju, pri čemu se korozioni potencijal pomjera u negativnom

pravcu, odnosno negativira se, a ukupna gustina struje se smanjuje [19,25]. Na slici 8 prikazana je polarizaciona kriva sa i bez prisustva katodnog inhibitora korozije.



Slika 8. Teorijske polarizacione krive bez i u prisustvu katodnog inhibitora [19]

Katodni inhibitori korozije dijele se na tri osnovne grupe [19]:

- katalitički otrovi,
- regulatori koncentracije oksidacionog sredstva,
- precipitacioni inhibitori.

2.1.2.1. Katalitički otrovi katodne reakcije

U ovu grupu katodnih inhibitora spadaju određeni metali, metaloidi, kao i neki nemetali, a to su bizmut, arsen, antimon [5,13,20], selen, sumpor, telur [19], fosfor [1]. Za slučaj kada je katodna reakcija redukcija vodoničnog jona do molekula vodonika, odnosno kada je sredina kisela, katodni inhibitori su one supstance koje povećavaju prenapetost izdvajanja vodonika [5]. Njihovim dejstvom odigravanje katodne reakcije korozije je sporije pri čemu brzina zavisi od gustine struje izmjene vodonika na metalu koji korodira. Na katodu dolazi višak elektrona koji se stvaraju procesom oksidacije metala na anodi i u prisustvu ove vrste katodnih inhibitora dolazi do taloženja metala [19], odnosno dolazi do redukcije katalitičkih otrova na katodnom mjestu [13] pri čemu se formira sloj, odnosno film na supstratu. Ovim se gustina struje izmjene za vodoničnu reakciju značajno smanjuje što dovodi do porasta prenapetosti za reakciju izdvajanja vodonika i kao krajnji rezultat smanjuje se i gustina struje korozije [19]. Kod ovog tipa inhibitora ako vodonik ne napusti površinu metala kao gas može doći do vodonične krtosti metala usled difuzije vodonika kroz metal [45].

2.1.2.2. Regulatori koncentracije oksidacionog sredstva

Proces korozije može biti katodno ili anodno kontrolisan. U neutralnim sredinama kada je proces korozije katodno kontrolisan reakcija korozije zavisi od koncentracije kiseonika [2]. Kiseonik, odnosno oksidaciono sredstvo, je osnovni agens korozije [19] koji čak i u veoma malim koncentracijama može prouzrokovati veliku štetu u vodovodnim cijevima, grijračima, kotlovima, parnim uređajima, cijevima za kondenzaciju i slično, pa se zato mora ukloniti iz zatvorenih sistema. Kiseonik reaguje tako što troši elektrone koji su prisutni na katodi pri čemu se redukuje i tako povećava brzinu korozije. Njegova rastvorljivost u rastvoru zavisi od temperature i pritiska. Reakcija redukcije kiseonika odigrava se pod potpunom difuzionom kontrolom na većini metala. Tada je gustina struje korozije jednaka graničnoj gustini struje difuzije [1]. Koncentracija oksidacionog

sredstva je proporcionalna graničnoj gustini struje difuzije. Smanjenjem koncentracije oksidacionog sredstva postiže se smanjenje granične gustine struje redukcije oksidacionog sredstva čime se ujedno smanjuje gustina struje korozije [19].

Inibicija sredstvima za uklanjanje kiseonika, koji se zovu čistači (*scavengers*) može da se odigra na dva načina i to katodnom inhibicijom u kojoj je hemijsko uklanjanje kiseonika brže od redukcije kiseonika u hidroksilne jone i anodnom inhibicijom putem pasivacije. Katodno uklanjanje kiseonika pomoću regulatora koncentracije kiseonika je veoma važno u naftnim vodama i industrijskim bojlerima kada je dovodna voda nedovoljno dejonizovana. Prisustvo ovih inhibitora, uz kontrolu pH, u ovom slučaju, će biti dovoljno da obezbijedi neophodnu zaštitu od korozije [2]. Sredstva za uklanjanje kiseonika, odnosno čistači kiseonika, hemijski reaguju sa rastvorenim kiseonikom i tako smanjuju njegovu koncentraciju u rastvoru [1,2,5,19]. Jedinjenja koja se najčešće koriste kao čistači su sulfiti, bisulfiti i amini (hidrazin i hidroksilamin) [1,5,19]. Brzina reakcije između čistača i rastvorenog kiseonika je obično mala, pa se koriste različiti katalizatori da bi se reakcija ubrzala (soli prelaznih metala, kompleksi prelaznih metala i organska jedinjenja) [2]. Faktori kao što su pH, vrsta katalizatora, prisustvo biocida i vodonik-sulfida utiču na svojstva sredstava za uklanjanje kiseonika [1].

Sulfiti i bisulfiti reaguju sa kiseonikom i grade sulfate [1,5,19]:



pri čemu je za uklanjanje 1 kg O₂ je potrebno ~8 kg Na₂SO₃ [1,19], ali doziranje zavisi od čistoće [1]. Na sobnoj temperaturi reakcija se odvija sporije, pa se dodaju katalizatori kao što su joni bakra ili kobalta [19]. U slučaju bisulfita koji je efikasan do 60°C treba obratiti pažnju na doziranje. Za svaki ppm kiseonika treba dodati oko 8 ppm natrijum-bisulfita. Veće doze utiču na smanjenje pH, tj. povećavaju kiselost rastvora [5].

Hidrazin, ili njegov hidrat (N₂H₄·H₂O), koriste se za uklanjanje kiseonika prema reakciji:



Hidrazin reaguje direktno sa kiseonikom i brzina te reakcije je velika na temperaturama iznad 150°C, dok indirektno mogu da se odigraju efikasno i pri manjim temperaturama od 70°C [1]. Jedna od tih reakcija je reakcija hidrazina u vodenim bojlerima pri čemu se formira magnetit [2]:



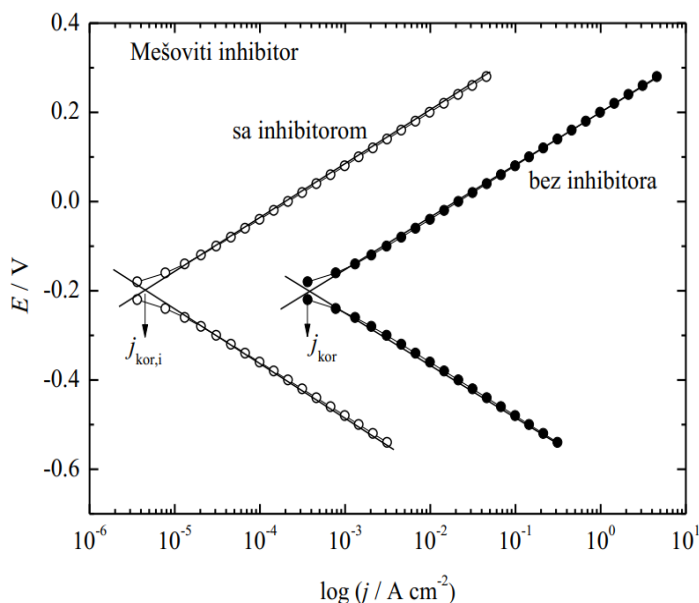
Hidrazin reaguje sa kiseonikom na temperaturama iznad 140°C i pri djelovanju ne povećava kiselost rastvora, međutim može se djelimično razgraditi dajući amonijak [1,5] koji povećava pH. Na taj način se olakšava stvaranje zaštitnog magnetitnog filma na površini metala. Efikasan je u koncentracijama iznad 100 ppm kada se koristi kao pasivaciono sredstvo [5]. On je najekonomičniji i najpodesiviji čistač kiseonika, ali je kancerogen [1,5,19]. Zbog problema sa toksičnošću hidrazina sve se više koriste jedinjenja kao što su karbohidrazid (NH₂NH)₂CO, dietil-hidroksil-amin (DEHA), (C₂H₅)₂NOH i smješe N,N-dietil-hidroksil-amina i 1,4-dihidroksibenzena C₆H₄(OH)₂, kao i neka druga organska jedinjenja kao što su metil-etil-ketoksim (MEKO), hidrohinon, R-erithorbat (R=H, Na, amin), askorbinska kiselina [19].

2.1.2.3. Precipitatori

Kalcijum ili magnezijum karbonat mogu da se istalože na katodnom mjestu pod uticajem neke vrste vode kojoj je izložen metal, pri čemu se usporava katodna reakcija, a samim tim smanjuje se i ukupna brzina korozije. pH vrijednost se povećava usled redukcije kiseonika [19]. Usled smanjene rastvorljivosti oni se talože na površinu metala i tako utiču na smanjenje površine katodnih djelova metala [13]. Korozija metala koji je izložen uticaju vode može se podijeliti na koroziju u tvrdoj, mekoj, destilovanoj i morskoj vodi. Od vrste vode koja je u kontaktu sa metalnom konstrukcijom zavisi i brzina korozije. Na primjer, što je voda tvrđa brzina korozije pocinkovanog čelika se smanjuje, dok je brzina korozije u destilovanoj vodi veća od brzine korozije u morskoj vodi. Rastvorene soli koje su prisutne u vodi stvaraju zaštitnu prevlaku na cinku i to je spontani i prirodni način zaštite metala. Pored uticaja vrste vode, odnosno korozione sredine, brzina korozije zavisi i od vrste i načina formiranja inhibitorškog sloja na površini metala kao i od prisustva agresivnih anjona (koji mogu dovesti do pojave tačkaste korozije) i rastvorenog kiseonika. Sadržaj, odnosno koncentracija inhibitorških anjona je takođe važana i diktira brzinu korozije. Najvažniji precipitator koji štiti prevlake cinka na čeliku je na bazi cink-karbonata. Ukoliko uslovi nijesu povoljni može doći do ubrzane korozije cinka, a kasnije i čelika [19]. Soli cinka su efikasni katodni inhibitori korozije, ali se ne koriste same jer su filmovi koje grade nestabilni. Najčešće se koriste u kombinaciji sa polifosfatima da bi se povećala inhibitorška efikasnost. Hromati se takođe mogu koristiti kao sinergistička mješavina sa cinkom, ali je taj spoj ekološki neprihvatljiv i potrebna je stalna kontrola pH [1].

2.1.3. Mješoviti inhibitori korozije

Inhibitori korozije koji štite metal tako što smanjuju gustinu struje i anodnih i katodnih reakcija nazivaju se mješoviti inhibitori [4,13,19,25]. Kod mješovitih inhibitora korozioni potencijal zavisi od obima parcijalnih reakcija oksidacije i redukcije i biće nepromijenjen ako je smanjenje gustine struje isto i za anodnu i za katodnu reakciju. Korozioni potencijal će biti pomjeren u pozitivnom pravcu ako se gustina struje anodne reakcije više umanja u odnosu na gustinu struje katodne reakcije. Ako je efekat inhibitora na katodnoj strani jači od onog na anodnoj onda će se korozioni potencijal pomjeriti u negativnom pravcu, ali svakako kod ovih inhibitora dolazi do usporavanja i anodne i katodne reakcije [25]. Idealan slučaj kada korozioni potencijal ostaje nepromijenjen prikazan je na slici 9 [19].



Slika 19. Teorijske polarizacione krive bez i u prisustvu mješovitog inhibitora [19]

Oko 80% inhibitora korozije koji pripadaju mješovitom tipu su organska jedinjenja [13,19,24,46,47]. Moguća su tri mehanizma dejstva mješovitih inhibitora, a to su [1,19]:

- fizička adsorpcija,
- hemijska adsorpcija,
- formiranje barijernog filma.

3. Mehanizmi djelovanja inhibitora u skoro neutralnim sredinama

U skoro neutralnim rastvorima, odnosno u rastvorima u kojima je prisutan kiseonik, korozija metala izaziva prekrivanje površine metala oksidnim i hidroksidnim filmovima i filmovima soli, koji su slabo rastvorni, dok u kiselim sredinama to nije slučaj [2,42]. Tokom odigravanja elektrohemijske korozije u neutralnim rastvorima na anodnom mjestu dolazi do reakcije oksidacije, odnosno rastvaranja metala prema reakciji (1) [19,25], dok je glavna katodna reakcija redukcija rastvorenog kiseonika [2] (reakcija (5)).

Zbog ovih razlika inhibitori koji su dobri u neutralnim sredinama najčešće pokazuju lošu efikasnost u kiselim medijima i obratno. Adsorpcija jedinjenja velike molekulske mase kao što su dekstrin, agar-agar i želatin se jednako efikasno odvija i u kiseloj i neutralnoj sredini [2,42,48].

Postoje dvije klase inhibitora koje djeluju u skoro neutralnim uslovima. U prvu klasu spadaju inhibitori koji mogu formirati površinske filmove od nerastvorne soli taloženjem ili nekom hemijskom reakcijom. U drugu klasu spadaju inhibitori koji u skoro neutralnim rastvorima potpomažu stabilnost oksidnih filmova i formiraju tanke zaštitne pasivne filmove.

3.1. Formiranje zaštitnih filmova

Taloženje zaštitnih površinskih filmova na metalu može biti posledica djelovanja inhibitora u neutralnom rastvoru. Inhibitori koji izazivaju taloženje nerastvornih soli su pretežno katodni inhibitori, međutim takođe je moguće da se i anodni procesi inhibiraju formiranjem ovih filmova. Inhibitori zaustavljaju ili smanjuju difuziju kiseonika formiranjem pretežno debljeg filma na površini metala za razliku od zaštitnih filmova u kiselim sredinama koji su tanji [25].

Postoje tri grupe inhibitora koji formiraju ove filmove, a to su [2,42]:

- Soli metala kao što su cink, mangan, nikal i magnezijum koji formiraju nerastvorljive hidrokside pretežno na katodnim oblastima, koje su više alkalne zbog proizvoda redukcije kiseonika, odnosno prisustva hidroksilnih jona [2,5,25,42].
- Rastvorljive soli kalcijuma koje se mogu istaložiti kao kalcijum-karbonat u reakciji sa ugljen-dioksidom koji se nalazi rastvoren u vodi. Taloženje se odigrava u katodnim oblastima gdje je pH dovoljno visok da je omogućena velika koncentracija karbonatnih jona.
- Nerastvorljivi, amorfni, tanki, često vidljivi i gusti filmovi cinka i kalcijuma sa polifosfatima [2,42]. Ovaj mehanizam inhibicije je zasnovan na stvaranju površinskih filmova taloženjem ili polimerizacijom [25]. Formirani sloj djeluje kao fizička barijera koja ograničavaja difuziju rastvorenog kiseonika do površine metala, tako da ne dolazi do redukcije kiseonika na površini filma [2,25,42]. Svojim djelovanjem smanjuju gustinu struje. Oni su katodni inhibitori od kojih su najznačajniji polifosfati i organofosfati [25].

3.2. Stvaranje pasivnih filmova pomoću inhibitora

3.2.1. Pasivnost metala

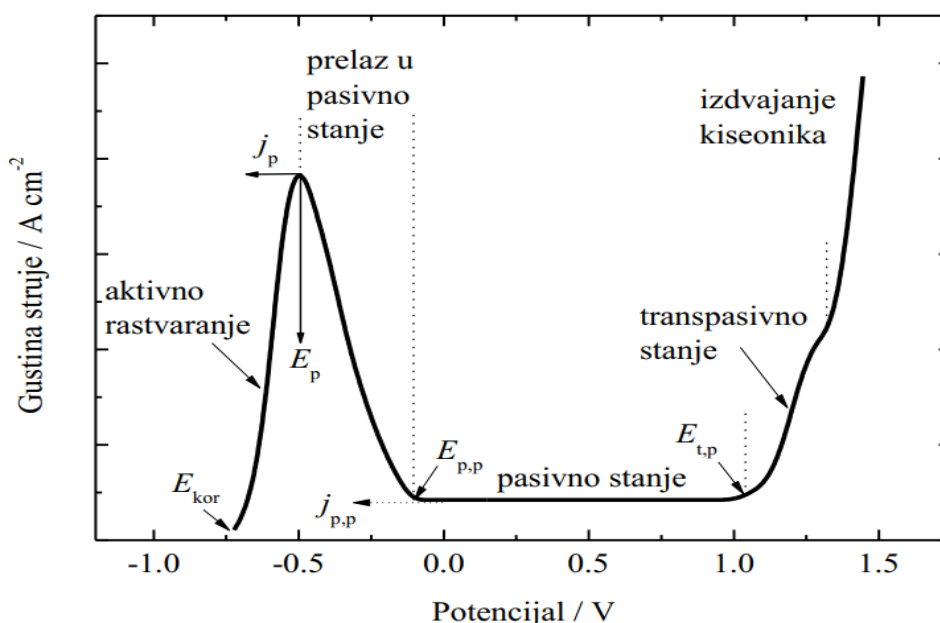
Metal može postati pasivan, odnosno koroziono otporan, kada mu se smanjuje anodna gustina struje na kritičnom potencijalu, a potencijal pozitivira [2]. Pasivno stanje se postiže bilo anodnom

polarizacijom, bilo pogodnim oksidacionim sredstvima [19] koja se dodaju u rastvor pri čemu se na aktivnoj površini metala formira zaštitni, monoatomski, ili poliatomski oksidni film [2]. To je stanje u koje neplemeniti metali kao što su gvožđe, aluminijum, nikal mogu preći da bi postali otporni na koroziju poput plemenitih metala, kao što je zlato. Pasivnost metala je reverzibilna i u rastvoru nekih agresivnih jona metal može iz pasivnog stanja ponovo preći u aktivno.

Tri važne karakteristike koje su ujedno i uslov za stabilnost i zaštitu koju ostvaruju oksidni filmovi na metalu su [2,42]:

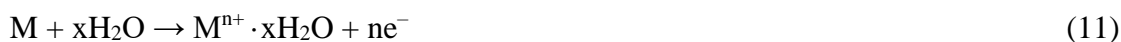
- Fladeov potencijal,
- kritični potencijal narušavanja oksidnog filma,
- gustina struje korozije.

U pogodnom rastvoru elektrohemijaska pasivacija metala se može odigrati tako da metal bude anoda u ćeliji (anodna polarizacija) [19]. Anodna polarizaciona kriva je prikazana na slici 10 i sastoji se iz više oblasti u kojima dolazi do promjene i gustine struje i potencijala.

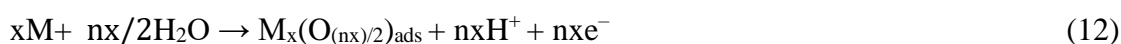


Slika 10. Anodna kriva metala koji podliježe pasivaciji [19]

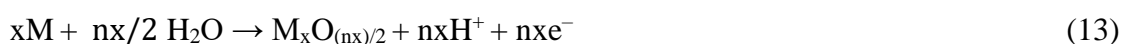
U oblasti u kojoj je metal aktivan, na negativnijim potencijalima, gustina struje korozije raste sa porastom potencijala. U ovoj oblasti dolazi do aktivnog rastvaranja metala prema jednačini [19]:



Fladeov potencijal, ili potencijal pasivacije (E_p), predstavlja negativnu granicu potencijala za stabilnost oksidnog filma i na potencijalima negativnijim od Fladeovog oksidni film nije stabilan, počinje da se rastvara i ne pruža više zaštitu površine metala [2,42]. Oblast u kojoj metal prelazi u pasivno stanje, pored dostizanja potencijala pasivacije, karakteriše i dostizanje gustine struje pasivacije (j_p). U ovom dijelu anodne polarizacione krive dolazi do adsorpcije kiseoničnih vrsta na površini metala pri čemu se smanjuje brzina rastvaranja metala:



Daljim pomjeranjem potencijala u pozitivnije oblasti na površini metala se formira sloj oksida nanometarske debljine:



Potencijal nastavlja da raste i kada dostigne vrijednost potencijala potpune pasivacije (E_{pp}) površinu metala je potpuno prekrrio oksidni, pasivni film:



U ovoj oblasti struja je konstantna i ne zavisi više od potencijala, odnosno kada je dostignuta gustina struje potpune pasivacije (j_{pp}) metal se nalazi u pasivnom stanju [19]. Pri prelasku iz aktivnog u pasivno stanje gustina struje se smanjuje i do nekoliko $\mu A/cm^2$ u slučaju pasivacije čelika.

Pozitivna granica do koje je pasivni film stabilan je kritični potencijal narušavanja oksidnog filma (E_{tp}). Na ovom potencijalu i na potencijalima pozitivnijim od njega javlja se nestabilnost oksidnog filma čija je posledica pojava lokalne korozije, kao što je piting korozija (javlja se na potencijalu E_{pit}) koja se javlja ako su u rastvoru prisutni agresivni anjoni kao npr. hloridi [2,42]. Na slici 11 je prikazana piting korozija čelika uzrokovana hloridnim jonima.



Slika 11. Piting korozija AISI 304 čelika u prisustvu hlorida [5]

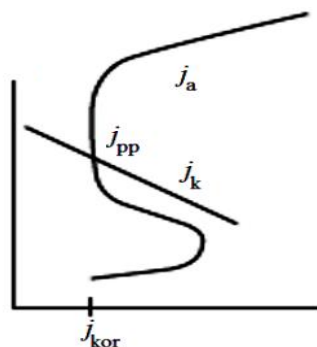
Transpasivni region karakteriše značajno povećanje gustine struje usled transformacija pasivnog filma u viša oksidaciona stanja [25]. Dostizanjem potencijala transpasivnosti oksidaciono stanje metala se mijenja formiranjem viših, rastvornih oksida. Poslednji dio anodne polarizacione krive je izdvajanje kiseonika [19]:



Da bi oksidni film na metalu bio stabilan potencijal treba da se nalazi između Fladeovog i potencijala narušavanja oksidnog filma (E_{tp}) i da gustina struje korozije bude mala da bi pasivni film štitio površinu metala od korozionog napada. Na ova tri svojstva pasivnih, oksidnih filmova, odnosno na korozioni potencijal (Fladeov i potencijal narušavanja oksidnog filma) i gustinu struje utiču sledeći faktori: anjonski sastav (priroda i koncentracija inhibitorских i agresivnih jona), pH rastvora i prisustvo oksidacionih sredstava. Priroda površine metala i temperatura mogu takođe imati uticaja na stabilnost pasivnih filmova [2,42]. Ravnoteža između inhibitorских i agresivnih svojstava određenog tipa anjona zavisi od svih ovih faktora koji su, takođe, svi zavisni jedni od drugih, odnosno svaka promjena jednog faktora utiče i na ostale [42].

Ako je metal u aktivnoj oblasti on se može prevesti u pasivno stanje, pored anodne polarizacije i dodatkom oksidacionog sredstva koje uzrokuje porast katodne gustine struje i pomjera korozioni potencijal u pasivnu oblast, što je povezano sa jakim opadanjem gustine struje [25]. Kada koncentracija inhibitora postane dovoljno visoka i kada katodna gustina struje postaje veća od

anodne, potencijal leži u pasivacionom opsegu i metal se pasivira [20,49]. Broj jona metala koji se rastvaraju kao posledica anodne reakcije se smanjuje, odnosno smanjuje se pokretačka snaga korozije [1]. Metali kao što su aluminijum, titan, volfram i nerđajući čelici se mogu spontano prevesti u pasivno stanje (formiranje stabilnog oksidnog sloja na metalu) ako je potencijal redukcije oksidacionog sredstva dovoljno visok, odnosno kada gustina struje redukcije oksidacionog sredstva (katodna gustina struje korozije) odgovara gustini struje pasivne oblasti na anodnoj krivoj kao što je prikazano na slici 12 [19]. U nekim slučajevima, dalje dodavanje oksidacionog sredstva može dovesti do pomjeranja potencijala u transpasivnu regiju [25].



Slika 12. Stabilna pasivnost [19]

3.2.1.1. Koncentracija inhibitorских anjona

Da bi se spriječila korozija metala potrebno je da koncentracija inhibitorских anjona bude veća od kritične vrijednosti. Ako je koncentracija anjona manja od kritične onda oni mogu postati agresivni, što dalje znači da mogu stimulisati raspad oksidnog filma na metalu [13,42]. Kritična koncentracija inhibitora zavisi od prirode i koncentracije agresivnih jona u elektrolitu [13]. Pri niskim koncentracijama inhibitora zaštitni filmovi se ne uspostavljaju u potpunosti, tj. nedovoljna količina neće potpuno prekriti metal, a ostavljanje nepopunjenih mjesta na metalu može dovesti i do lokalne korozije [39,49]. Koncentracije inhibitora ispod kritične vrijednosti su gore nego kada u rastvoru uopšte nema inhibitora. Takođe, sa manjom koncentracijom od kritične, može doći do ubrzanja reakcije korozije usled potpunog prekida pasivnosti što se dešava kada potencijal pređe pozitivnu granicu pasivnosti [20]. Potrebne su veće koncentracije inhibitora za sprečavanje korozije u slučaju kada on sam po sebi nema veliku efikasnost. Kada se dostige stanje pasivnosti potrošnja inhibitora zavisi od temperature, pH i sadržaja agresivnih jona. Anjoni koji uspješno inhibiraju koroziju metala imaju i malu kritičnu koncentraciju [42]. Takođe se kaže da je inhibitor bezbjedan i efikasan kada u maloj dozi ne ubrzava reakciju korozije [5]. Kritične koncentracije inhibitorских anjona, kao i njihova efikasnost u smanjenju brzine odigravanja reakcija korozije zavise od vrste metala ili legure [42].

3.2.1.2. Koncentracija agresivnih anjona, pH elektrolita, priroda površine metala i temperatura

U približno neutralnim rastvorima vrsta jona ima veoma važnu ulogu. Kritična koncentracija anjona koji pružaju zaštitu od korozije raste ako su u rastvoru prisutni agresivni anjoni. Veza između koncentracija inhibitorских i agresivnih anjona prisutnih u rastvoru je prikazana sledećom jednačinom [2,42]:

$$\log C_{inh} = n \log C_{ag} + K \quad (16)$$

gdje je C_{inh} koncentracija inhibitora kojom se postiže potpuna zaštita pri maksimalnoj koncentraciji agresivnog anjona u rastvoru, C_{ag} , K je konstanta koja zavisi od prirode ove dvije vrste anjona, a n je eksponent koji predstavlja približni odnos valenci inhibitorских i agresivnih anjona. Što je anjon agresivniji potrebna je veća koncentracija anjona za inhibiciju. Halogenidi se u skoro neutralnim uslovima ponašaju agresivno, dok u kiselim uslovima poboljšavaju inhibiciju. Agresivni anjoni

stimulišu raspad zaštitnog oksidnog filma na metalu i sprečavaju inhibiciju. To su najčešće joni jakih kiselina. Anjoni koji izazivaju koroziju gvožđa, odnosno čelika, su halogeni joni, sulfatni, nitratni, itd. Prisustvo ovih anjona u rastvoru zahtijeva veću kritičnu koncentraciju inhibitorских anjona potrebnih za zaštitu gvožđa u odnosu na kritičnu koncentraciju inhibitora u rastvoru bez agresivnih vrsta [42,50]. Joni kao što su sulfatni i nitratni koji su agresivni za gvožđe i cink inhibiraju koroziju kod aluminijuma, dok su halogeni joni uzročnici tačkaste, piting, korozije kod aluminijuma. Takođe anjoni koji sa aluminijumom formiraju rastvorljive komplekse kao što su citrati i tartarati ubrzavaju anodnu reakciju korozije [42].

Inhibitorski anjoni smanjuju brzinu korozije, odnosno efikasni su samo u skoro neutralnim sredinama, tj. kada je kritična pH vrijednost više alkalna [42]. Anodni inhibitori pokazuju dobro zaštitno dejstvo kada je vrijednost pH od 6,5 do 10,5 [13]. Kritična pH zavisi od vrste prisutnih anjona, a takođe i od njihove koncentracije.

Na većim temperaturama potrebne su veće kritične koncentracije inhibitora za suzbijanje korozije [2,42]. Što je hrapavija površina metala kritična koncentracija inhibitorских anjona potrebnih za zaštitu raste [42].

3.2.1.3. Snabdijevanje i koncentracija rastvorenog kiseonika

Postupak inhibicije, odnosno zaštite površine gvožđa od korozije uz pomoć anjona zahtijeva prisustvo kritične, minimalne oksidacione snage u rastvoru, koja se obično obezbjeđuje rastvorenim kiseonikom (aeracijom). Kritična koncentracija rastvorenog kiseonika koja je potrebna za inhibiciju zavisi od prirode anjona koji su prisutni u rastvoru. Prisustvo rastvorenog kiseonika kod oksianjona, odnosno anjona koji posjeduju oksidacione osobine, kao što su hromati i nitriti, nije toliko značajno za inhibiciju korozije. Smatra se da se hromat na početku adsorbuje na površini gvožđa, nakon čega slijedi redukcija hromata do trovalentnog hroma, ali je u neutralnim rastvorima koji sadrže rastvoreni kiseonik redukcija kiseonika brža od redukcije hromata [42]. To znači da je rastvoreni kiseonik u suštini inhibitor korozije gvožđa, dok hromat smanjuje kritičnu gustinu struje za pasivaciju zbog njegove adsorpcije na površini metala [2]. Molibdati su slabiji oksidacioni agensi koji vjerovatno adsorpcijom na pasivnim filmovima popravljaju nedostatke na površini metala [51]. Dobrim neoksidirajućim inhibitorskim anjonima potrebne su male kritične koncentracije rastvorenog kiseonika. Kritična koncentracija kiseonika u rastvoru zavisi i od pH. U 0,1 M rastvoru natrijum-benzoata pri pH 7 kritična koncentracija kiseonika za inhibiciju je 0,3 ppm. Kako se pH smanjuje ispod 7, odnosno rastvor postaje kiseliji, tako se i kritična koncentracija rastvorenog kiseonika za inhibiciju povećava. Smanjenjem koncentracije ispod ove kritične vrijednosti, pasivni film postaje nestabilan i brzina raspada oksidnog, pasivnog filma raste. Brzim miješanjem rastvora i aeracijom može se dovesti rastvoreni kiseonik na površinu gvožđa. Povećanjem difuzije kiseonika do površine metala smanjuje se kritična koncentracija inhibitorских anjona koja je potrebna za zaštitu metala. Pored toga, dovođenjem kiseonika moguća je i inhibicija u prisustvu agresivnih anjona kao što su hloridi. Pored miješanja i aeracije rastvora moguće je i dodavanje nekog oksidacionog sredstva u rastvor što za rezultat ima smanjenje kritične koncentracije inhibitora i kritične pH vrijednosti [42].

3.2.2. Efekti inhibitorских anjona

Inhibicija korozije anjonima je rezultat njihovih uticaja na oksidni zaštitni film. Ti uticaji, odnosno efekti su mnogobrojni, tj. ne postoji jedinstveni mehanizam inhibicije već veći broj faktora koji utiču na formiranje i stabilnost oksidnog filma. Ovi faktori zavise od prirode anjona i od uslova sredine i formulisani su kao teorije inhibicije od strane anjona. Inhibitorski anjoni sprečavaju koroziju gvožđa, cinka i aluminijuma tako što u skoro neutralnim uslovima mogu da obavljaju sledeće mehanizme zaštite [42]:

- Svojim djelovanjem smanjuju brzinu rastvaranja metala, odnosno pasivnog oksidnog filma
- Transformišu oksidni film i tako ispravljaju njegove nedostatke, tj. popravljaju ga reformacijom

- Formiraju nerastvorljiva jedinjenja koja zatvaraju pore, odnosno oštećenja na oksidnom filmu
- Sprečavaju adsorpciju agresivnih anjona

3.2.2.1. Teorija unosa anjona u oksidni film

U ranim naučnim studijama oksidni filmovi sa površina metala su se skidali da bi se ispitivao njihov sastav. Dokazano je prisustvo inhibitorских anjona u oksidnim filmovima skinutim sa gvožđa, aluminijuma i cinka [2,42]. Istraživanja su pokazala da unos anjona u oksidni film može biti u malom i velikom obimu, iako su anjoni jednako efikasni. Zastupljenost anjona u oksidnim filmovima na metalu zavisi od vremena potapanja u rastvor tih anjona, a takođe i od pH rastvora. Nakon uranjanja čelika u 0,1M rastvor natrijum-fosfata (pH=7-13) na njegovom oksidnom, zaštitnom filmu se čvrsto vezuju fosfatni joni. Sa povećanjem vremena potapanja čelika u rastvor sa fosfatima povećava se i obogaćivanje oksidnog filma fosfatnim anjonima. Pri pH 8 pojavljuje se jedan sloj fosfatnih jona na oksidnom filmu i oni su pretežno ravnomjerno raspoređeni po površini filma. Na nekim mjestima na oksidu nalaze se povećane koncentracije fosfatnih jona. Kako se pH povećava smanjuje se početni unos anjona.

Adsorbovani anjoni na površini oksidnog filma mogu i da prođu proces jonske izmjene. Adsorpcija i jonska izmjena predstavljaju različite aspekte istog procesa. Proces jonske izmjene predstavlja zamjenu oksidnih jona inhibitorским anjonima. Oksidni joni napuštaju pasivni, oksidni sloj i odlaze u rastvor, a na njihovo mjesto dolaze joni inhibitora koji se čvršće vezuju za oksidni film usled jačih interakcija sa susjednim jonima metala. Smatra se da se inhibitorски anjoni adsorbuju na oksidnom filmu gvožđa mehanizmom jonske izmjene tako što zamjenjuju labilne hidroksilne grupe (FeO~OH) koje su prisutne na pasivnim filmovima gvožđa. Ako su povoljni uslovi za unos anjona u oksidni film, bilo adsorpcijom, bilo jonskom izmjenom, raspodjela anjona kao što su hromati i fosfati po površini filma je ravnomjerna iako se energije vezivanja razlikuju zbog različitih vrsta mjesta za adsorpciju na filmu [2]. Dokazano je i da raspored anjona nije ravnomjeran ukoliko su nepovoljni uslovi za inhibiciju. Nepovoljni uslovi se mogu odnositi na kratko izlaganje površine metala vazduhu, tanke filmove niske pH vrijednosti, prisustvo agresivnih anjona. Unos anjona može biti takav da se oni koncentrišu u veće skupove, čestice, i čine zasebnu fazu koja se nalazi na filmu.

Poznata je teorija inhibicije koja se zove teorija o zatvaranju, tj. o popunjavanju oštećenja ili pora na oksidnom filmu. Ova teorija govori o reakciji između inhibitorских anjona i rastvorenih jona metala, pri čemu nastaju nerastvorna jedinjenja (kao što su na primjer soli i oksidi) koja popravljaju slabe tačke na oksidnom filmu koje su nastale korozijom. Glavna uloga anjona, po ovoj teoriji, je liječenje i zatvaranje pora na metalu nastalih korozijom taloženjem čvrstih proizvoda. Ovo je povoljno ako pH u području te pore nije nizak. Anjoni kao što su fosfati, silikati, borati imaju puferska svojstva i oni sprečavaju pad pH rastvora. Gvožđe (III) soli su manje rastvorljive u odnosu na gvožđe (II) soli pa je poželjnije da anjoni sa njima reaguju i grade nerastvorljiva jedinjenja, pa postoji potreba za oksidacijom jona Fe²⁺ u Fe³⁺. Oksidacija se postiže ili rastvorenim kiseonikom ili pomoću oksianjona kao što su hromat ili nitrat, pa i oni učestvuju u popunjavanju pora, tj. prisutni su u porama. Da bi neki anjon bio dobar inhibitor nije presudna njegova oksidaciona moć. Tako na primjer permanganat brzo oksidiše Fe²⁺ u Fe³⁺, ali nije dobar inhibitor.

Ova teorija ima svojih nedostataka jer ne daje potpuno objašnjenje kako joni inhibitora djeluju, a takođe, malo je povezana efikasnost inhibitora sa mjerom u kojoj su anjoni adsorbovani na oksidnom filmu. Inhibitorska svojstva nekih anjona kao što su azidi ne mogu se objasniti na osnovu stvaranja nerastvornih jedinjenja jer oni ne grade nerastvorne soli sa jonima gvožđa, a takođe ne djeluju kao pufferi, ili im je puferska moć jako mala. Dok god je uzorak metala koji je prekriven oksidnim filmom u kontaktu sa rastvorom koji sadrži inhibitorски anjon metal je zaštićen, odnosno inhibitorски efekat anjona postoji [42]. Inhibitorsko dejstvo anjona se gubi nakon što se metal prebaci iz rastvora inhibitora u vodu [2]. Dokazano je da u rastvorima koji sadrže i inhibitorске i agresivne anjone oksidni film na gvožđu prihvata i jedne i druge i da je unos ove dvije vrste anjona konkurentski fenomen. Sve ove činjenice ukazuju na prolaznu prirodu inhibicije anjonima zbog njihove privremene prisutnosti u oksidnom filmu, tj. ne postoji nepovratna ugradnja anjona u oksidne filmove.

3.2.2.2. *Uticaj anjona na formiranje pasivnih filmova*

Inhibitorski anjoni povećavaju anodnu gustinu struje da bi se lakše prešla kritična gustina struje za pasivaciju usled povećanja brzine katodnog procesa. Brzina katodnog procesa se može povećati bilo redukcijom nekog oksidacionog anjona, bilo ubrzanjem redukcije kiseonika. Inhibitorski anjoni mogu takođe da smanje kritičnu gustinu struje pasivacije, ili da smanje, odnosno negativiraju Fladeov potencijal na kome se počinje formirati pasivni film i tako da olakšaju anodni proces stvaranja oksidnog filma. Novija istraživanja su pokazala da inhibitorski anjoni utiču uglavnom na anodni proces, da donekle mogu uticati i na povećanje stope redukcije kiseonika, ali ti efekti su veoma mali, skoro beznačajni. Takođe je dokazano da se kritična gustina struje pasivacije smanjuje sa povećanjem efikasnosti inhibitorskog anjona, odnosno sa njegovom adsorpcijom na površinu metala [42]. Kritični potencijal pasivacije i kritična gustina struje pasivacije zavise od pH i od prirode prisutnog anjona [2]. U rastvorima inhibitorških anjona kritična gustina struje pasivacije uglavnom raste sa smanjenjem pH. Studije pokazuju da je u prisustvu inhibitorških anjona kritična gustina struje pasivacije mnogo manja nego u prisustvu agresivnih anjona. Prisustvo rastvorenog kiseonika u nekim rastvorima inhibitorških anjona smanjuje, a u nekim nema značajnog efekta na kritičnu gustinu struje pasivacije. Ako se uzorak čelika ubaci u rastvor nekih agresivnih anjona on počne korodirati. Nastavak korozije može biti spriječen, odnosno inhibiran, dodavanjem neoksidirajućeg inhibitorskog anjona, ali samo ako potencijal nije postao negativniji od kritičnog potencijala za inhibiciju [42]. Kritični potencijal inhibicije je potencijal na kome adsorpcija inhibitorških anjona na aktivnom mjestu na metalu na kom se odigravaju reakcije korozije ima minimalnu vrijednost koja je neophodna za smanjenje stope rastvaranja jona metala do te mjere da se omogući formiranje oksidnog filma [2,42]. Kritični potencijal zavisi od prirode anjona, kao i od koncentracije inhibitorških i agresivnih anjona u rastvoru. Ovaj potencijal postaje pozitivniji sa porastom koncentracije agresivnih anjona u rastvoru.

Inhibicija korozije aluminijuma dešava se kada je početna brzina rastvaranja oksidnog filma na aluminijumu manja od kritične vrijednosti. Ako je rastvor presićen aluminijum-oksikom smanjuje se brzina rastvaranja jona metala aluminijuma i onda se korozija može inhibirati i u rastvorima koji sadrže neke agresivne halogenidne jone [42].

3.2.2.3. *Uticaj anjona na rastvaranje pasivnih filmova*

Ako brzina formiranja prevazilazi brzinu rastvaranja oksidnog pasivnog filma na površini metala onda zaštitni film ostaje stabilan. Anjoni formiraju kompleks sa jonima metala kao što su Fe^{3+} i Al^{3+} . Brzina rastvaranja ovih kompleksa (metal-inhibitorski anjon) je manja od brzine rastvaranja kompleksa ovih metala sa agresivnim anjonima prisutnim u rastvoru, sa vodom ili sa hidroksilnim jonima. Pasivni oksidni film na gvožđu se sastoji od unutrašnjeg sloja magnetita $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ koji je prekriven slojem $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$. Rastvaranje spoljašnjeg sloja može se desiti na potencijalima pozitivnijim od Fladeovog i na potencijalima u blizini Fladeovog potencijala. Na pozitivnijim potencijalima od Fladeovog dolazi do prelaska Fe^{3+} jona sa površine oksidnog filma u rastvor i tako dolazi do rastvaranja pasivnog filma na gvožđu. Gustina struje rastvaranja oksidnog filma, odnosno gustina struje prelaska Fe^{3+} jona sa površine filma u rastvor može biti značajna i može umanjiti potencijal do blizine Fladeovog potencijala. Povećanje gustine struje rastvaranja se dešava pri uranjanju uzorka gvožđa u rastvor pri nepovoljnim uslovima, odnosno pri niskim pH vrijednostima rastvora, zatim pri maloj debljini oksidnog filma, posebno na slabim tačkama filma i sa malom inhibitorskom snagom anjona u rastvoru. Smanjenjem potencijala do blizine Fladeovog dolazi do povećanja brzine rastvaranja spoljašnjeg oksidnog filma, odnosno Fe^{2+} joni prelaze sa površine filma u rastvor. To je početak reduktivnog rastvaranja [2]:





(19)

Elektroni koji se dobijaju oksidacijom metalnog gvožđa tako da nastaju katjoni Fe^{2+} učestvuju u redukciji jona Fe^{3+} koji su nastali rastvaranjem površinskog sloja $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Redukcijom Fe^{3+} jona nastaju rastvorljivi Fe^{2+} joni. Brzina reduktivnog rastvaranja oksidnog filma $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zavisi od vrste anjona prisutnih u rastvoru, a takođe i od sadržaja rastvorenog kiseonika. Brzina redukcije Fe^{3+} je veća u rastvoru u kom su prisutni agresivni anjoni, a manja u rastvorima inhibirajućih anjona. Opadanjem sadržaja kiseonika u rastvoru brzina reduktivnog rastvaranja raste [42]. Glavna uloga inhibitorских anjona je da smanje brzinu reduktivnog rastvaranja, odnosno da stimulišu i katalizuju oksidaciju Fe^{2+} jona pomoću rastvorenog kiseonika i tako spriječe rastvaranje oksidnog filma. Uticaj anjona na smanjenje obima reduktivnog rastvaranja oksidnog filma rezultira pomjeranjem Fladeovog potencijala u negativnije oblasti. Oksidacija Fe^{2+} jona u Fe^{3+} jone u rastvorima odigrava se pomoću rastvorenog kiseonika i brzina oksidacije je veća u prisustvu inhibitorских anjona nego u prisustvu agresivnih anjona. Oksidacijom produkata raspadanja oksidnog filma (pomoću rastvorenog kiseonika), kao što su Fe^{2+} joni, pri pH od 6 do 9 omogućava se formiranje nerastvornih jedinjenja i odlaganje propadanja zaštitnog filma [2].

Reduktivnim rastvaranjem spoljašnjeg sloja $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ otkriva se unutrašnji sloj oksidnog zaštitnog filma, magnetit ($\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$). Brzina rastvaranja unutrašnjeg sloja zavisi od pH. U kiselim rastvorima, kada je pH manje od 4, hematit se brzo rastvara. Anodni inhibitori djeluju u skoro neutralnim sredinama, pa shodno tome, film hematita može biti postojan u neutralnim rastvorima inhibitorских anjona. Stabilnost unutrašnjeg sloja zavisi od prirode i koncentracije inhibitorских anjona. Inhibitorski anjoni imaju dvostruki efekat. Oni usporavaju rastvaranje, odnosno sprečavaju raspad postojećeg unutrašnjeg i spoljašnjeg oksidnog sloja, a takođe i učestvuju u formiranju zaštitnog filma na aktivnoj površini gvožđa.

Kod rastvaranja, odnosno raspada oksidnog filma na aluminijumu nema dokaza o reduktivnom rastvaranju kao kod gvožđa. Oksidni film na aluminijumu (Al_2O_3) se rastvara u obliku katjona aluminijuma, odnosno Al^{3+} joni sa površine filma odlaze u rastvor. Brzina rastvaranja zavisi od pH i vrste anjona prisutnih u rastvoru. Za razliku od gvožđa, kod aluminijuma za stabilizaciju oksidnog filma nije potreban rastvoreni kiseonik [42].

3.2.2.4. Inhibitorski i agresivni anjoni

Inhibitorski anjoni imaju važnu funkciju, a to je sprečavanje adsorpcije agresivnih anjona, odnosno suzbijanje efekata agresivnih anjona koji teže da ubrzaju rastvaranje i raspad oksidnih zaštitnih filmova. U nedostatku inhibitorских anjona može doći do prodiranja agresivnih anjona u pasivni oksidni film što za posledicu ima raspadanje zaštitnog oksida na površini metala. Agresivni anjoni, kao što su hloridni joni, mogu da zamijene oksidne i hidroksilne jone i tako izazovu pucanje oksidnog pasivnog filma na gvožđu. Na ovaj način dolazi do piting korozije. Smatra se da oksidni film na gvožđu djeluje kao anjonski izmjenjivač i da se unosom agresivnih i inhibitorских anjona u oksidni film javlja konkurentska adsorpcija. Unos anjona se odvija adsorpcijom ili jonskom izmjenom na fiksnom broju mjesta na površini oksidnog filma. Kada se uzorak gvožđa čija je površina u rastvoru inhibitora zaštićena od korozije prenese u destilovanu vodu počeeće da korodira. Takođe, ako se rastvoru inhibitorских anjona dodaju agresivni anjoni metal će brzo korodirati. Ovo potvrđuje činjenicu da je unos anjona u pasivne filmove reverzibilne prirode. Adsorbovani inhibitorски anjoni utiču na smanjenje površinske koncentracije agresivnih anjona ispod kritične vrijednosti.

Podjela anjona i razlozi zbog kojih neki djeluju zaštitnički, a neki razorno još uvijek nijesu u potpunosti jasni. Glavna razlika između inhibitorских i agresivnih anjona je ta što su anjoni koji pokazuju zaštitno dejstvo generalno anjoni slabih kiselina, dok su anjoni koji izazivaju koroziju uglavnom anjoni jakih kiselina. Inhibitorski anjoni u rastvoru hidrolizom utiču na pomjeranje pH ka višim vrijednostima. Njihovi puferski kapaciteti ne dozvoljavaju da se vrijednosti pH spuste na kiseliye, tj. manje vrijednosti, što doprinosi stabilnosti oksidnog filma.

Takođe se smatra da glavna razlika između ove dvije grupe anjona proizilazi iz njihovog uticaja na rastvaranje metala. Anjoni slabih kiselina, odnosno inhibitori anjoni se jače vežu za površinu metala od anjona jakih kiselina, tj. od agresivnih anjona. Veze ostvarene između anjona slabih kiselina i jona metala na površini oksida su više koordinacionog karaktera nego one stvorene između jakih kiselina i jona metala i rastvaranje složenijih kompleksa sa inhibitorima anjonima je teže od rastvaranja kompleksa metala i agresivnih anjona [2,42].

4. Mehanizmi djelovanja inhibitora u kiselim sredinama

Za nekoliko industrijskih procesa koriste se koncentrovane mineralne, tj. neorganske kiseline. U ove svrhe se najčešće koriste hlorovodonična i sumporna kiselina, ali su one veoma agresivne i mogu izazvati velika oštećenja metalne opreme.

Anodna i katodna reakcija u kiselim rastvorima su oksidacija metala, tj. prelazak jona metala sa površine metala u rastvor i redukcija vodonikovih jona, odnosno stvaranje gasovitog molekula vodonika, redom. Reakcije korozije u kiseloj sredini se mogu predstaviti jednačinama (1) i (4) [2].

U kiselim sredinama najčešće se koriste organski inhibitori korozije čiji su mehanizmi zaštite uslovljeni mnogim faktorima.

4.1. Formiranje filma

Zaštita od korozije taloženjem inhibitorskog filma na površini metala se razlikuje od zaštite koju pružaju fizička i hemijska adsorpcija [52]. Rastvaranjem površine metala joni metala odlaze u rastvor i reaguju sa inhibitorom usled čega se formiraju kompleksi koji se talože na supstratu. Ovi kompleksi sprečavaju dalje rastvaranje metala, odnosno zaštitni film na površini metala djeluje kao fizička barijera za prodor, tj. za difuziju agresivnih čestica do površine metala. Debljina barijere se povećava sa porastom koncentracije inhibitora [25]. Mehanizmi formiranja zaštitnih filmova na metalima su veoma složeni. Svojstva filmova zavise od njegovog sastava, debljine, temperature, rastvorljivosti i slično. Ako debljina filma pređe kritičnu tačku filmovi usled mehaničkih oštećenja mogu da se odvoje sa metalnog supstrata [1].

Zaštitni sloj/film na površini metala nastaje između metala, inhibitora i agresivnog jona. Veliki broj organskih supstanci koje djeluju kao inhibitori korozije može da formira komplekse organometalnog tipa. Da bi bili efikasni u zaštiti od korozije mora postojati dobra adhezija između inhibitorskog filma i metala. Ne smiju biti rastvorljivi ili im rastvorljivost mora biti jako niska. Stvaranje nerastvornog kompleksa na površini metala garantuje optimalnu zaštitu, dok kompleksi koji su lako rastvorni mogu prouzrokovati ubrzanje korozionih reakcija. Usled formiranja ovih filmova dolazi do inhibicije parcijalnih reakcija korozije [52]. Za razliku od inhibitorskih filmova u neutralnim sredinama, kiselini inhibitori obrazuju tanje zaštitne filmove na metalu [25].

4.2. Adsorpcija inhibitora i vrste adsorpcije

Koroziju metala u kiselim rastvorima inhibira veliki broj supstanci [42] među kojima najviše ima organskih jedinjenja. U kiselim sredinama, u kojima je metal pretežno bez oksidnog filma, efekat inhibicije je uslovljen sposobnošću uspostavljanja veze između supstrata (površine metala) i organskog jedinjenja [25]. Smatra se da je adsorpcija inhibitora na površini metala u kiselim rastvorima primarni korak inhibicije korozije metala [2,42,52]. Organski inhibitori mogu da se ponašaju kao katodni, anodni, ili mješoviti, tj. da inhibiraju anodni, katodni ili oba elektrohemijaska procesa korozije istovremeno. Ovi inhibitori djeluju tako što adsorbujući se stvaraju organski sloj na površini metala i na taj način ga štite od korozije [2,24,25,42]. Moć ili sposobnost adsorpcije određuje efikasnost nekog organskog inhibitora. Efikasnost je uslovljena hemijskim, strukturnim i mehaničkim karakteristikama adsorpcionih filmova koji se formiraju na površini metala [53].

Stvaranje filma na površini metala se odvija uz pomoć jakih interakcija između metala i inhibitora, koje sprečavaju korozivne vrste da napadaju površinu metala [24,54]. U zavisnosti od veza koje se uspostavljaju između adsorbenta i površine metala (adsorbata) razlikuju se dva načina adsorpcije, a to su fizička adsorpcija, odnosno fizisorpcija i hemijska adsorpcija, tj. hemisorpcija [4]. Procesom adsorpcije upravljaju dva bitna faktora, a to su hemijska struktura inhibitora i naelektrisanje na površini metala.

Naelektrisanje na površini metala proizvodi električno polje koje privlači ili odbija jone prisutne u rastvoru i mijenja orijentaciju molekula rastvarača [5]. Pošto su interakcije fizičke prirode, ova vrsta adsorpcije se naziva fizisorpcija (elektrostatička adsorpcija) i posledica je elektrostatičkih sila između površine metala i molekula inhibitora, tj. jona ili dipola [1,5,13,19,25]. Za fizisorpciju su karakteristične slabe Van der Valsove sile [4,52], pa vrste koje se fizički adsorbuju na metalu interaguju veoma brzo sa metalnom elektrodom, ali se i lako desorbuju sa površine [13,52]. Na primjer, mogu se ukloniti potapanjem metala u rastvor bez inhibitora [52]. Na povišenim temperaturama dolazi do razlaganja većine organskih inhibitora [13]. Ovo znači da povećanje temperature obično potpomaže desorpciju, tako da i efikasnost inhibitora opada sa porastom temperature [1,13,19]. Takođe, ovakvi filmovi se mogu ukloniti i fizičkom silom [1]. Fizisorpcija zavisi od vrijednosti korozionog potencijala, svojstava organskih inhibitora, kao i od vrste anjona prisutnih u rastvoru i reverzibilna je [4]. Površina metala može biti negativno ili pozitivno naelektrisana i na primjer, tokom katodne polarizacije naelektrisanje metala je negativno zbog redukcije katjona na površini metala, a obrnuto je kod anodne polarizacije (površina metala je pozitivno naelektrisana) [1]. Kada je površina metala negativno naelektrisana na nju se onda adsorbuje pozitivno naelektrisan inhibitor, odnosno katjoni, i obrnuto [1,19]. Katjonske vrste se ne bi adsorbovale na pozitivno naelektrisanju površini metala [1], osim u kombinaciji sa negativno naelektrisanom česticom. Kao primjer može poslužiti slučaj kada se na pozitivnoj površini prvo adsorbuju hloridni anjoni, a zatim se katjoni organskog jedinjenja naknadno adsorbuju na dipolu [1,19]. Ova pojava se naziva sinergistička adsorpcija [1].

Kod hemisorpcije dolazi do formiranja hemijske veze, odnosno između površine metala i inhibitora dolazi do značajne preraspodjele naelektrisanja. To je proces koji uključuje dijeljenje ili transfer elektrona između adsorbensa i adsorbata [4,5,13,52]. Drugim rečima, hemisorpcija je posledica stvaranja veza između površine metala i molekula inhibitora prenosom elektrona na metal. Ona se najčešće javlja kod organskih inhibitora koji sadrže slobodne elektronske parove, višestruke veze i aromatične prstenove. U odnosu na fizisorpciju hemisorpcija se odvija sporije i sa velikom entalpijom adsorpcije [52]. Hemijske veze koje se formiraju su pretežno kovalentnog karaktera, najčešće koordinacione. Ovom procesu pogoduju metali koji imaju prazne elektronske orbitale niske energije (prelazni metali), dok inhibitor treba da bude vrsta koja lako prenosi elektrone i u tom slučaju pogodno je prisustvo slabo vezanih elektrona. Takvi inhibitori su na primjer anjoni ($-\text{COO}^-$, $-\text{O}^-$) i neutralni organski molekuli koji sadrže usamljene elektronske parove na donorskim atomima ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$), zatim π -elektronski sistemi sa višestrukim vezama i aromatičnim prstenovima [5]. Za razliku od fizisorpcije gdje je moguće formiranje više adsorbovanih slojeva, kod hemisorpcije se obrazuje samo jedan sloj (monosloj) adsorbovanog inhibitora. Na hemisorbovanom monosloju može doći do naknadne fizisorpcije molekula [4]. Inhibitori koji se hemijski adsorbuju na metalu su efikasniji od onih koji se adsorbuju fizisorpcijom [13]. Hemisorpcija se povećava sa porastom temperature jer hemijske veze između inhibitora i metala postaju jače, odnosno efikasnost zaštite metala sa porastom temperature postaje veća sve do temperature na kojoj dolazi do razlaganja organskih molekula [1,13]. Hemisorpcija nije u potpunosti reverzibilna i specifična je za određene metale [1,52].

Djelovi metala sa adsorbovanim inhibitorom su otporni na koroziju, dok oni djelovi na kojima nema inhibitora podliježu reakcijama korozije. Istraživanja su pokazala da je efikasnost inhibicije zavisna od količine adsorbovanog inhibitora na površini metala, odnosno da je direktno proporcionalna površini metala koja je pokrivena adsorbovanim zaštitnim slojem. Za potpunu pokrivenost površine stepen pokrivenosti (θ) je jednak jedinici, a pri manjim pokrivenostima je manji od jedinice. Odnos između stepena pokrivenosti površine i stepena efikasnosti inhibitora nije uvijek

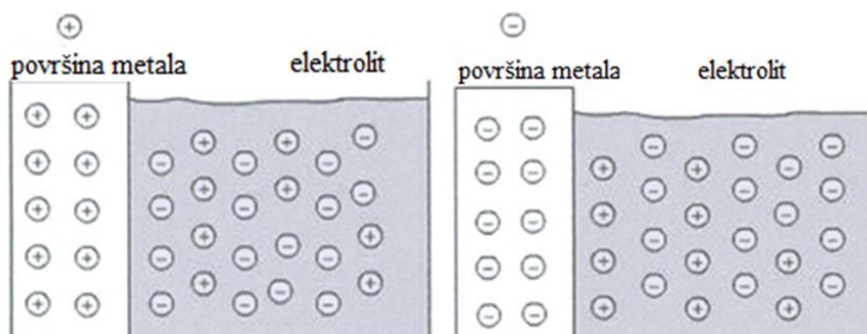
pouzdan i tako pri niskoj površinskoj pokrivenosti efikasnost adsorbovanih inhibitora može biti veća nego pri visokim pokrivenostima površine metala. Na adsorpciju utiču sledeći faktori [2,42]:

- površinsko naelektrisanje metala,
- struktura inhibitora i priroda funkcionalne grupe,
- interakcije inhibitora sa molekulima vode,
- bočne interakcije između adsorbovanih inhibitora,
- reakcije adsorbovanih inhibitora.

4.2.1. Uloga metala u inhibiciji i površinsko naelektrisanje metala

Usled adsorpcije organskih inhibitora njihov uticaj na korozivne reakcije mora biti povezan sa promjenama i modifikacijama strukture elektrohemijskog dvojnog sloja [52]. Adsorpcija inhibitora utiče na dvojni sloj, a samim tim i na potencijal u dvojnog sloju.

Da bi se inhibitor uspješno adsorbovao na površinu metala sile interakcije između inhibitora i metalnog supstrata moraju biti veće od onih sila koje postoje između površine metala i molekula vode [2]. Na granici faza metal/elektrolit formira se višak pozitivnog ili negativnog naelektrisanja. Taj višak naelektrisanja određuje ukupno naelektrisanje površine [4]. Za uspostavljanje adsorpcionih veza veoma je važan znak i veličina površinskog naelektrisanja metala [52]. Višak negativnog naelektrisanja na metalu privlači pozitivno naelektrisane čestice iz rastvora, dok pozitivno naelektrisanje na površini metala privlači negativne čestice [4]. Na slici 13 je prikazan uticaj naelektrisanja metala na adsorpciju čestica iz elektrolita.



Slika 13. Adsorpcija čestica na površini metala [1]

Naelektrisanje metala se može izraziti njegovim potencijalom, ϕ , u odnosu na potencijal nultog naelektrisanja (PZC) [2,42]. Potencijal elektrode na kom površina ima nulto naelektrisanje zove se potencijal nultog naelektrisanja električnog dvojnog sloja (eng. *potential of zero charge*, PZC ili ZCP) [1,2,55] i njegova vrijednost varira u zavisnosti od prirode rastvora. Kod negativnijih potencijala od PZC metal je negativno naelektrisan, a kod pozitivnijih od PZC metal, tj. elektroda, je pozitivno naelektrisana [2]. Potencijal nultog naelektrisanja posebno zavisi od anjona u rastvoru koji mogu da se adsorbuju na površini metala [4]. Specifična adsorpcija mijenja PZC i tako na primjer nakon adsorpcije hloridnih jona na gvožđu vrijednost PZC se pozitivira. Vjeruje se da promjena PZC zavisi od toga da li se inhibitor fizisorbuje ili hemisorbuje [2]. Za proces adsorpcije je od velikog značaja potencijal površinskog naelektrisanja metala ϕ . Ovaj potencijal utiče na vrstu jedinjenja, odnosno grupa koje se adsorbuju na površini metala i veoma je značajan za fizisorpciju [5]. Pored uticaja na adsorpciju neorganskih i organskih jona, potencijal ϕ takođe utiče i na orijentaciju dipola i adsorbovanih molekula, odnosno elektrostatičku interakciju između dipola u adsorbovanim neutralnim molekulima inhibitora i površine metala [2,5,42]. Adsorpcija organskog inhibitora na površini metala je lakša što je vrijednost potencijala elektrode, tj. metala, bliža vrijednosti potencijala nultog naelektrisanja i ovo je posebno značajno za organske vrste koje se teže adsorbuju u poređenju sa drugim vrstama kao što su na primjer Cl^- joni [4]. Površinsko naelektrisanje metalne elektrode predstavlja razliku između slobodnog potencijala korozije i potencijala nultog naelektrisanja [2,5,52]:

$$\phi = E_{kor} - PZC \quad (20)$$

U slučaju kada je potencijal metalne elektrode ϕ pozitivniji od potencijala nultog naelektrisanja favorizovana je adsorpcija anjona, odnosno negativno naelektrisanih čestica, a kada je potencijal negativniji od potencijala nultog naelektrisanja onda se adsorbuju pozitivno naelektrisane vrste, tj. katjoni usled djelovanja elektrostatičkih sila [2,4,5,42]. Potencijal na površini metalne elektrode ϕ zavisi od prirode metala i hemijske prirode adsorbovane čestice, kao i od katodnog procesa [5].

Adsorpcija dipola ili jona na metalima koji imaju isti ϕ potencijal će biti nezavisna od metala, odnosno elektrostatičke interakcije će biti nezavisne od prirode metala [2,42], tako da u ovim uslovima treba očekivati slično ponašanje supstance za inhibiciju [52]. Ova činjenica predstavlja osnov za poređenje adsorpcije inhibitora na različitim metalima sa istom vrijednošću ϕ potencijala, a takođe, moguće je, u nekim slučajevima, povezivati razlike u ponašanju inhibitora različitih metala sa razlikama u ϕ potencijalima na odgovarajućim potencijalima korozije [42]. Inhibitorska efikasnost bi trebala da bude ista ili slična u većini slučajeva u kojima organski inhibitori djeluju na različite metale i usled toga bivaju adsorbovani u katjonskom obliku kada su potencijali ϕ različitih metala isti. Kada je inhibitor adsorbovan u molekularnoj formi ovo nema neki značaj jer onda na efikasnost više utiču elektronska struktura i hemijske osobine metalne elektrode.

Na mehanizme inhibicije korozije metala takođe imaju uticaj i površinsko stanje i čistoća metala kao i hladno obrađivanje metala [52].

Dodavanje inhibitora korozije u sistem mijenja sastav i strukturu električnog dvojnog sloja, pa se mjerenje kapacitivnosti dvojnog sloja prije i posle dodavanja inhibitora, kao i određivanje promjene potencijala nultog naelektrisanja, može koristiti za praćenje adsorpcije inhibitora. Kapacitivnost dvojnog sloja ($F\text{ cm}^{-2}$) se može odrediti korišćenjem opšte jednačine:

$$C_{dl} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{\delta} \quad (21)$$

gdje je ϵ_r dielektrična konstanta, ϵ_0 je permitivnost vakuuma, a δ je debljina filma. Kada se inhibitor adsorbuje na površini metala C_{dl} se smanjuje [4].

4.2.2. Uticaj molekulske strukture i prirode funkcionalne grupe na adsorpciju i inhibiciju

Struktura, posebno u slučaju organskih molekula, igra veoma važnu ulogu u inhibiciji, pa i u sprečavanju korozije metala [2]. Adsorpciona moć i efikasnost organskih jedinjenja zavise od mnogo faktora uključujući elektronsku gustinu na atomu donora ili na funkcionalnoj grupi, sterne faktore, aromatičnost, strukturnu planarnost, geometriju molekula i π orbitalne karakteristike aktivnih mjesta na inhibitoru [56,57]. Za inhibitore koji se adsorbuju na površini metala značajno je prisustvo relativno slabo vezanih elektrona. Ovakvi elektroni se mogu naći u anjonima i u neutralnim organskim molekulima koji sadrže slobodne elektronske parove koji se nalaze u funkcionalnim grupama ili π -elektronske sisteme koji se nalaze jedinjenjima koja u strukturi imaju nezasićene (dvostruke/trostruke) veze ili aromatične prstenove [2,13,24,42,58–60]. Funkcionalne grupe predstavljaju reakcione centre za uspostavljanje adsorpcione veze jer sadrže heteroatome koji imaju slobodne elektronske parove kao što su O, N, S, P, a tendencija za jačom adsorpcijom, odnosno jačim koordinatnim vezivanjem raste sa opadanjem elektronegativnosti u redu $O < N < S < P$ [2,4,42,52,57,61] kada je stabilnost jedinjenja jednaka. Jačina adsorpcione veze određena je polarizabilnošću funkcionalne grupe i elektronskom gustinom na atomu koji ima ulogu reakcionog centra [52].

Sposobnost inhibitora da donira elektrone, njegova rastvorljivost i veličina imaju uticaj na adsorpciju i efikasnost [56,62–64]. Ove osobine su dalje uslovljene prirodom supstituentskih grupa na matičnom organskom molekulu/prstenu. Postoji mnogo heterocikličnih, organskih molekula koji se koriste kao inhibitori korozije i ovakvi molekuli se najčešće vežu za površinu metala i pomoću

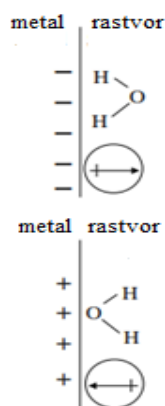
hemijskih i elektrostatičkih sila [56]. Ova jedinjenja mogu da sadrže polarne funkcionalne grupe sastavljene od heteroatoma, kao što su na primjer: hidroksilna ($-\text{OH}$), nitro ($-\text{NO}_2$), etarska ($-\text{O}-$), estarska ($-\text{COOR}$), karboksilna ($-\text{COOH}$), nitrilna ($-\text{CN}$), tiolna ($-\text{SH}$), karbonilna ($\text{C}=\text{O}$), tiokarbonilna ($\text{C}=\text{S}$), tioetarska ($-\text{S}-$), amino ($-\text{NH}_2$), imino ($\text{C}=\text{N}-$), azo ($-\text{N}=\text{N}-$), metoksi ($-\text{OCH}_3$), i td. [65], kao i dvostruke i trostruke veze [56,57,61,65]. Uvođenje supstituenata, tj. funkcionalnih grupa, u molekulsku strukturu može izazvati nekoliko efekata koji utiču na ponašanje organskog inhibitora:

- Uključivanje supstituenata utiče na veličinu molekula. Priroda adsorpcije je takođe povezana sa veličinom inhibitora. Povećanjem veličine očekuje se i povećanje efikasnosti zaštite [56,57,66]. Inhibitor sa jednim ili više supstituenata zauzima veću površinu, a samim tim obezbjeđuje i veću pokrivenost i povećava korozionu otpornost u poređenju sa inhibitorom bez supstituenta [56]. U kiselim sredinama inhibitorsko dejstvo pokazuju organska jedinjenja velike molekulske mase kao što su proteini i polisaharidi [5,42]. Međutim, prevelika jedinjenja, kao što su npr. polimeri, mogu biti i slabost za inhibitorski potencijal. Ovakvi molekuli se nekad teško uklapaju u djelimično zauzeta mjesta na površini metala usled sternih smetnji između već adsorbovanih i nadolazećih molekula [56].
- U kiselim sredinama, smatra se da je za adsorpciju na metalnoj elektrodi zaslužna polarna glava inhibitora, odnosno funkcionalne grupe organskih molekula, dok hidrofobni dio molekula (npr. ugljovodonični lanac) odbija korozione, agresivne vrste koje su vodorastvorne, dalje od površine metala [25,42]. Dobri inhibitori u molekulskoj strukturi imaju odgovarajuću kombinaciju hidrofobnih i hidrofilnih djelova. Preniska ili previsoka hidrofobnost/hidrofilnost mogu negativno uticati na adsorpciju inhibitora. Molekuli koji su visoko hidrofilni su u rastvoru umjesto da se adsorbiju, dok oni koji su visoko hidrofobni stvaraju talog na metalu jer su nerastvorljivi [65]. Uvođenje supstituenta ima uticaj na rastvorljivost u vodenim elektrolitima. Broj alkil lanaca, kao i broj ugljovodoničnih jedinica u lancu, zatim prisustvo heteroatoma i π veza u alkil lancima mogu imati uticaja na rastvorljivost i jačinu adsorpcije. Uvođenje hidrofilnih, polarnih funkcionalnih grupa utiče na povećanje rastvorljivosti [57,66]. Što je hidrofobniji alkilni supstituent, to je veća inhibitorska efikasnost [56]. Dodavanje i produžavanje nepolarnih alkil lanaca utiče na smanjenje rastvorljivosti, pa supstituenti u vidu dugih ugljovodoničnih lanaca mogu poboljšati hidrofobnost, ali istovremeno dolazi i do poteškoća u adsorpciji jer se stvara efekat sterne gužve [57,66].
- Prisustvo supstituenata u molekulu organskog inhibitora utiče na elektronsku gustinu inhibitora, a samim tim i na efikasnost. Neki supstituenti povećavaju elektronsku gustinu, tj. koncentraciju elektrona na inhibitorskom adsorpcionom centru, a neki mogu imati obrnut efekat. Prisustvo supstituenata koji mogu da doniraju elektrone ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_3$, $-\text{NH}(\text{CH}_3)$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ itd.) povećava elektronsku gustinu, a samim tim i interakcije sa površinom metala, što dalje povećava efikasnost tih jedinjenja. Supstituenti koji povlače elektrone ($-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{CN}$, $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ itd.) smanjuju elektronsku gustinu i efikasnost inhibicije [56,57,61,65,66]. Hametova (važi za aromatična supstituisana jedinjenja) i Taftova (važi za alifatična supstituisana jedinjenja) konstanta su povezane sa mogućnošću supstituenta da donira ili prihvati elektrone. Što je negativnija vrijednost ovih konstanti, to je veća mogućnost funkcionalne grupe da donira elektrone, tj. pokrivenost površine metala je veća. Za supstituente koji prihvataju elektrone ove konstante imaju pozitivnu vrijednost. Mjesto vezivanja supstituenta može izmijeniti geometriju molekula, a to dalje utiče na raspodjelu elektronske gustine i efikasnost inhibitora [56,66].
- Uvođenje supstituenata može uticati i na orijentaciju molekula inhibitora na površini metala. Planarne strukture pokazuju veću efikasnost inhibicije zbog bolje adsorpcije na metalu. Ova jedinjenja imaju tendenciju da se vežu za supstrat u ravnoj, horizontalnoj orijentaciji i da tako pokriju veću površinu metala u poređenju sa nelinearnim molekulima koji se vežu za metal u vertikalnoj orijentaciji. Procjenjuje se da se ispod optimalne koncentracije molekuli organskih inhibitora adsorbuju na metalu zauzimajući ravnu ili horizontalnu orijentaciju i bez obzira na

tip adsorpcije (fizisorpcija, hemisorpcija ili fiziohemisorpcija) prekrivaju širu površinu metala. Pri koncentracijama većim od optimalne, usled sternih odbijanja, ovi molekuli se adsorbuju dobijajući vertikalnu orijentaciju. Pri većim koncentracijama od optimalne opada efikasnost inhibitora [57,66].

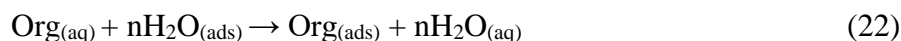
4.2.3. Interakcije inhibitora sa molekulima vode

U vodenim rastvorima površina metala je prekrivena adsorbovanim molekulima vode [4,42]. Na slici 14 je prikazan mehanizam adsorpcije molekula vode na površini metala.



Slika 14. Orjentacija molekula vode na granici faza metal/elektrolit [10]

U procesu adsorpcije inhibitor zamjenjuje molekule vode koji su prvobitno bili adsorbovani na površini metala [2,4,42] jer je energija interakcije između metala i inhibitora povoljnija od one između molekula vode i metala [2]. Adsorpcija organskih molekula je u suštini reakcija zamjene sa molekulima vode [61,67]:



gdje je n broj molekula vode koji se desorbuju, tj. napuštaju površinu metala da bi njihovo mjesto zauzeli organski molekuli.

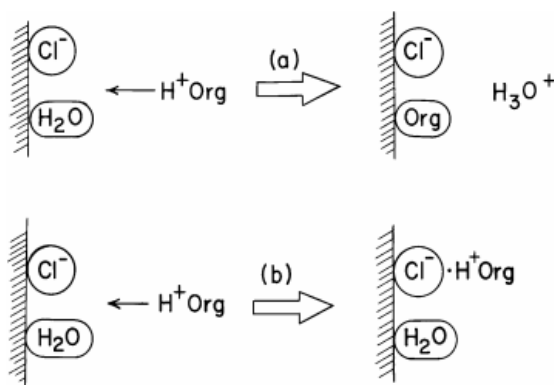
Važan dio promjene slobodne energije pri adsorpciji čini promjena energije interakcije organskog molekula sa molekulima vode kada inhibitor prelazi iz rastvorenog u adsorbovano stanje. Ona se povećava sa energijom solvatacije adsorpcionih vrsta koja je veća sa porastom dužine ugljovodoničnog dijela organskog molekula, pa povećanje dužine dovodi do smanjenja rastvorljivosti, tj. do povećanja adsorpcione moći. Sa povećanjem dužine ugljovodoničnog lanca organskog molekula u nizu srodnih jedinjenja, pri istim koncentracijama, povećava se i efikasnost inhibicije [42]. U električnom dvojnomoj sloju dipoli molekula vode su orijentisani što izaziva opadanje dielektrične konstante, dok su desorbovani molekuli vode u rasutom stanju dezorijentisani i dielektrična konstanta je 80 [2]. Gibsova energija adsorpcije se može predstaviti sledećom jednačinom:

$$\Delta G_{\text{ads}}^{\theta} = \Delta G_{\text{ads}}^{\text{org}} - n\Delta G_{\text{ads}}^{\text{H}_2\text{O}} \quad (23)$$

gdje $\Delta G_{\text{ads}}^{\text{org}}$ i $\Delta G_{\text{ads}}^{\text{H}_2\text{O}}$ predstavljaju Gibsove energije adsorpcije organskih molekula i molekula vode na površini metala. Zamjena adsorbovanog molekula vode molekulom inhibitora utiče na mehanizam korozije metala u kiselim sredinama jer molekuli vode učestvuju u reakcijama korozije, odnosno u prenosu naelektrisanja [4].

4.2.4. Interakcije adsorbovanih inhibitorских čestica na površini metala i reakcije redukcije adsorbovanih inhibitora

Sa porastom pokrivenosti površine metala adsorbovanim inhibitorским vrstama povećava se i blizina adsorbovanih čestica. Bočne (lateralne) interakcije između vrsta koje su adsorbovane na metalu takođe rastu i mogu biti odbojne ili privlačne. Odbojne interakcije se javljaju između jona, ili molekula koji sadrže dipole. Ovakve interakcije uzrokuju slabiju adsorpciju pri visokoj pokrivenosti površine metala. Odbojna interakcija u slučaju jona može postati privlačna ako se istovremeno adsorbuje jon suprotnog naelektrisanja. Između molekula koji sadrže duge ugljovodonične lance javljaju se privlačne interakcije koje se povećavaju kako se povećava dužina lanaca. Povećanjem dužine lanaca povećavaju se i privlačne Van der Valsove sile između srodnih molekula. Na taj način sa porastom pokrivenosti površine metala raste i jačina adsorpcije. U poređenju sa rastvorima u kojima je prisutna samo jedna vrsta jona, u rastvorima koji sadrže i katjone i anjone adsorpcija je mnogo bolja, a samim tim je veća i inhibitorска efikasnost. Sinergetski efekti između pozitivnih i negativnih čestica omogućavaju bolju zaštitu od korozije. Inhibitori katjonskog tipa imaju mogućnost vezivanja za dipol halogenog anjona koji je hemisorbovan na površini metala u kiselim rastvorima. Na slici 15a je prikazana konkurentска adsorpcija jona hlora i organskog inhibitora, a na slici 15b sinergetска adsorpcija jona hlora i organskog inhibitora.



Slika 15. a) konkurentска adsorpcija b) sinergetска adsorpcija [10]

Mogući su i procesi koji uključuju redukciju organskih inhibitora na površini metala. U nekim slučajevima adsorbovani inhibitor može, obično pomoću elektrohemijske redukcije, formirati produkt koji je takođe supstanca koja posjeduje moć inhibicije korozije [42]. Inhibicija korozije koju uzrokuje inhibitor u svom izvornom obliku naziva se primarna, dok se ona uzrokovana proizvodima redukcije inhibitora naziva sekundarna inhibicija [42,52]. Redukcija organskih inhibitora dovodi do postojanja smješe početne supstance i njenih proizvoda redukcije u rastvoru, ili samo proizvoda redukcije. To zavisi od elektrodnog potencijala i od vremena trajanja procesa [52]. U zavisnosti od toga da li je sekundarna inhibicija manje ili više efikasna od primarne efikasnost inhibicije se može smanjiti ili povećati sa vremenom. Kao primjer u kome je efikasnija sekundarna inhibicija može se navesti redukcija sulfoksida do sulfida koji su efikasniji inhibitori [42].

4.3. Efekat inhibitora na korozioni proces u kiselim sredinama

U kiselim rastvorima inhibitori korozije mogu uticati na korozione reakcije na više načina. Inhibitori mogu uzajamno djelovati sa metalima i često im nije moguće dodijeliti samo jedan mehanizam već se neki mogu pojaviti i zajedno. Mehanizam dejstva se može mijenjati sa eksperimentalnim uslovima od kojih su najbitniji koncentracija inhibitora, priroda metala, pH rastvora i priroda anjona kiseline, obim reakcije u kojoj nastaju sekundarni inhibitori i prisustvo drugih vrsta u rastvoru. Inhibitori sa istom funkcionalnom grupom mogu da imaju različit mehanizam

dejstva. To zavisi od efekta molekulske strukture na elektronsku gustinu funkcionalne grupe. Takođe različit mehanizam može biti posledica i veličine ugljovodoničnog lanca molekula [42].

Dodatkom inhibitora u kiseli rastvor prati se promjena potencijala koja često može ukazivati na vrstu procesa inhibicije. Promjena potencijala u negativnom pravcu ukazuje na katodnu kontrolu, tj. na inhibiciju katodnog procesa. Istovremeno je takav inhibitor određen kao katodni. Promjena potencijala u pozitivnom pravcu ukazuje na usporavanje anodnog procesa (anodna kontrola) i tada se radi o anodnom inhibitoru. Inhibicija korozije je najefikasnija ako se inhibiraju i anodna i katodna reakcija. Nikakva ili mala promjena potencijala nakon dodavanja inhibitora ukazuje da su oba procesa inhibirana i u tom slučaju u pitanju je mješoviti inhibitor. Ako se dodavanjem inhibitora ne mijenja Tafelov nagib na polarizacionoj krivoj to ukazuje da adsorbovani inhibitor blokira aktivna mjesta na površini metala i tako inhibira, tj. sprečava reakciju korozije, ne utičući na mehanizam procesa korozije. Porast Tafelovog nagiba polarizacione krive ukazuje da dodati inhibitor djeluje na mehanizam korozionih reakcija. U kiselim rastvorima inhibitori mogu uticati na anodnu i katodnu reakciju na sledeće glavne načine:

- formiranjem difuzione barijere,
- blokiranjem aktivnih, tj. reakcionih mjesta na metalu,
- učešćem u elektrodnim reakcijama,
- izmjenom električnog dvojnog sloja.

Jedinjenja kao što su želatin, agar agar, dekstrin i jedinjenja koja sadrže duge ugljovodonične lance na površini metala mogu formirati površinski film koji djeluje kao fizička barijera. Takođe sulfoksidna i acetilenska jedinjenja mogu da nagrađe sličan polimerni film. Ova barijera sprečava difuziju jona ili molekula sa površine metala u rastvor i iz elektrolita do metala. Površinski filmovi formirani od ovakvih inhibitora usporavaju korozione reakcije tako što povećavaju koncentracionu polarizaciju koja utiče i na katodne i na anodne reakcije i povećavaju polarizacioni otpor.

Adsorpcijom inhibitora na površini metala, odnosno interakcijom adsorbovanih inhibitora sa atomima metala koji se nalaze na površini metala, mogu se spriječiti reakcije korozije u kojima učestvuju ovi površinski atomi metala. Smatra se da se anodno rastvaranje metala dešava na dislokacijama na površini metala, odnosno na mjestima gdje atomi metala nijesu čvrsto vezani za susjedne atome na ravnoj površini i takva mjesta zauzimaju veoma mali dio ukupne površine metala [2,42]. Katodni i anodni procesi mogu biti inhibirani u različitoj mjeri [42] i to može zavisiti od pokrivenosti površine adsorbovanim inhibitorom. Tako, u slučaju visoke pokrivenosti površine inhibitor se adsorbuje i na anodnim i na katodnim mjestima čime inhibira obje reakcije korozije, dok se pri malim pokrivenostima usporava anodna reakcija, tj. inhibitor se adsorbuje na anodi. Ovim efektom blokiranja reakcionih, odnosno aktivnih mjesta na metalu, smanjuje se broj atoma metala na površini metala gdje reakcije korozije mogu da se jave i adsorbovani inhibitor ne utiče na mehanizam korozionih reakcija (Tafelovi nagibi polarizacionih krivih ostaju nepromijenjeni). Brzina korozionih reakcija je srazmjerna stepenu adsorpcije.

Formiranje adsorbovanih intermedijarnih vrsta sa atomima metala na površini posledica je elektrohemijskih reakcija. Primjer su adsorbovani atomi vodonika koji nastaju u procesu redukcije i adsorbovane FeO vrste koje nastaju u procesu anodnog rastvaranja gvožđa. Prisustvo adsorbovanih inhibitora ometaće stvaranje ovih intermedijara. Inhibitori mogu da učestvuju u formiranju novih intermedijara koji sadrže inhibitor. Inhibitor u ovom sastavu djeluje kao katalizator jer ostaje nepromijenjen. Smatra se da inhibitori učestvuju u reakciji u obliku kompleksa sa intermedijarnim vrstama. Anodno rastvaranje gvožđa odigrava se sporije ako su adsorbovani inhibitorski kompleksi kao na primjer $(\text{Fe-Inh})_{\text{ads}}$ ili $(\text{FeOH-Inh})_{\text{ads}}$. Ovakva zaštita kroz učešće u elektrodnim reakcijama rezultira povećanjem Tafelovog nagiba. Smanjenje Tafelovog nagiba za reakciju ukazuje na povećanje brzine anodnog rastvaranja metala u prisustvu adsorbovanih vrsta [2,42]. Prisustvo vodonik-sulfida koji je proizvod redukcije u kiselim rastvorima [42] može da poveća brzinu anodnog rastvaranja gvožđa što se dokazuje smanjenjem Tafelovog nagiba [2]. Međutim, u prisustvu nekih inhibitora može doći do sinergetskog djelovanja, odnosno do interakcije između adsorbovanih HS^- jona sa adsorbovanim inhibitorima. Kao rezultat toga povećava se inhibicija, odnosno zaštitno dejstvo

i povećava se Tafelov nagib [42]. Inhibitori mogu takođe da uspore redukciju vodonika na katodi i da tako smanje brzinu korozije. Ovi inhibitori utiču na mehanizam korozione reakcije i to dovodi do povećanja Tafelovih nagiba katodne grane polarizacione krive. Za formiranje i izdvajanje molekula vodonika na gvožđu u kiselim rastvorima (pH=2) korak koji određuje brzinu reakcije i koji zavisi od eksperimentalnih uslova je rekombinacija adsorbovanih atoma vodonika. Dodavanje nekih korozivnih inhibitora u kisele rastvore uzrokuje usporavanje izdvajanja jona vodonika i tako se usporava i adsorpcija atoma vodonika na gvožđu, a samim tim i izdvajanje molekula vodonika.

Dvojni sloj se mijenja kada se inhibitor adsorbuje na granici faza metal/rastvor. Ove promjene uzrokuju i promjene brzine elektrohemijskih reakcija [2,42]. Da li će se brzina korozije smanjiti ili povećati zavisi od potencijala na površini metala na kojoj su prisutni neki joni iz rastvora. Adsorpcija katjona pozitivira potencijal na metalnoj strani dvojnog sloja koji usporava izdvajanje pozitivno naelektrisanih vodoničnih jona, dok adsorpcija anjona na površini metala čini potencijal negativnijim i to će ubrzati izdvajanje jona vodonika [42].

5. Zeleni inhibitori korozije, značaj i podjela

Sa ekonomske tačke gledišta smanjenje stope korozije je neophodno, međutim, načini njenog zaustavljanja ili usporavanja mogu biti opasni po žive organizme i biosferu Zemlje. Upotreba većine neorganskih jedinjenja i sintetičkih organskih molekula koji djeluju kao dobri inhibitori korozije zabranjena je ili ograničena u mnogim vrstama i uslovima zaštite zbog njihove toksične, kancerogene i opasne prirode, kao i njihovih složenih i skupih puteva sinteze [3–12], zbog čega su proizvođači ovih supstanci podvrgnuti strogim regulatornim propisima [15]. Pomenute hemikalije su štetne po ljudsko zdravlje i prirodnu sredinu jer se odlaganjem ne razgrađuju, što uzrokuje akumulaciju opasnih supstanci u različitim djelovima ekosistema [16,17,78]. Pojedini inhibitori korozije izazivaju mutagena oštećenja bioloških sistema i citotoksičnost [79,80]. Dospijevanjem ovakvih hemikalija u vodene sredine (morski i slatkovodni ekosistem) one ulaze u lanac ishrane i dolazi do direktnog ugrožavanja živih organizama [81].

Za sintezu pojedinih organskih inhibitora u laboratoriji koriste se toksični i skupi reagenasi, rastvarači i katalizatori koji su uglavnom metali. Ogromne količine ovih opasnih hemikalija se oslobađaju u životnu sredinu što negativno utiče na vodeni svijet i zemljište. Takođe, tokom sinteze, nerijetko dolazi do proizvodnje i po nekoliko neželjenih i štetnih sporednih proizvoda [16,82]. Zabrinutost se odnosi ne samo na zagađujuće dejstvo, tj. na trovanje okoline, već i na kontakt metala koji je zaštićen takvim inhibitorom sa pićima, hranom, lijekovima i slično, usled čega može da dođe i do trajnih oštećenja sistema organa kao i do poremećaja biohemijskih procesa ili funkcionisanja enzima u ljudskom organizmu [15,18].

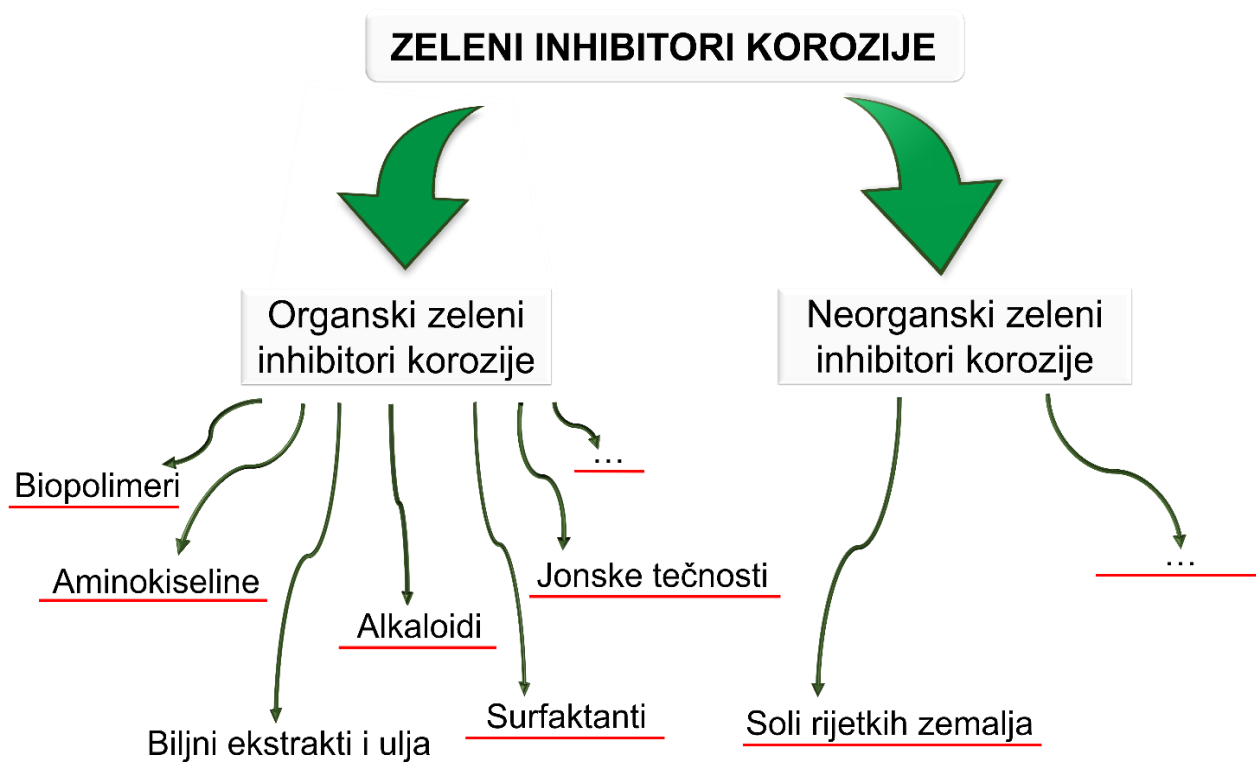
Hromatna, arsenska, fosfatna i druga neorganska jedinjenja koja se upotrebljavaju za zaštitu od korozije povezana su sa različitim zdravstvenim i ekološkim problemima, pa su stoga za njihovu upotrebu nametnuti strogi međunarodni zakoni [20,83]. Šestovalentni hrom, jedan od najtoksičnijih inhibitora, se pod strogim uslovima i dalje koristi u vazduhoplovnoj industriji za zaštitu legura aluminijuma [84].

Zbog posledica koje izazivaju komercijalni inhibitori korozije raste svijest svjetske javnosti o neophodnosti donošenja strogih zakona o zabrani njihove upotrebe. Ozbiljni problemi koje izazivaju toksični inhibitori korozije su pokrenuli istraživače i inženjere ka ispitivanju ekološki prihvatljivijih alternativa. Koncept savremenih sistema zaštite od korozije podrazumijeva korišćenje ekološki prihvatljivih jedinjenja koja će obezbijediti visoku efikasnost pri relativno niskim koncentracijama i čijom upotrebom se rizik po zdravlje, bezbjednost i životnu sredinu svodi na minimum [82].

Korozija metala i legura je našla plodno istraživačko polje u zelenoj hemiji [72]. Prirodni proizvodi kao inhibitori su po prvi put počeli da se koriste 1930-ih godina [20]. Toksičnost inhibitora koji se upotrebljavaju za zaštitu metala podstakla je potragu za zelenim inhibitorima koji su biorazgradivi, ekološki prihvatljivi, odnosno ne sadrže teške metale i druga otrovna i štetna jedinjenja,

obnovljivi su i bezbjedni [24,72,85–91]. Oni predstavljaju supstance koje imaju biokompatibilnost u prirodi, odnosno to su sva jedinjenja dobijena iz prirodnih izvora [88]. Ove njihove karakteristike učinile su ih veoma traženim, perspektivnim i popularnim. Danas se najviše istraživanja bazira na proizvodima koji su prirodni antioksidansi, lako dostupni i jeftini [92]. Razvoj zelenih inhibitora korozije je značajano i neophodno za standarde kvaliteta i bezbjednosti hrane [79]. Ulažu se ogromni naponi da se pronađu prirodni proizvodi koji nemaju negativan uticaj na životnu sredinu i koji mogu da uspore napad korozije na metale koliko god je to moguće. Dakle, potraga za zelenim, održivim inhibitorima koji će biti efikasni u zaštiti metala i legura od korozije [87,93] i njihovo proučavanje je apsolutni prioritet, a implementacija i upotreba u realnim uslovima je krajnji cilj eksperata u ovoj oblasti širom planete.

Na osnovu hemijskog sastava ekološki prihvatljivi inhibitori se mogu podijeliti na neorganske i organske zelene inhibitore [15,88,94]. Primijećeno je da su organski zeleni inhibitori efikasniji od neorganskih [15,94]. Većina zelenih inhibitora pripada klasi mješovitih inhibitora koji istovremeno inhibiraju i anodnu i katodnu reakciju [95–98]. Na slici 16 predstavljena je podjela zelenih inhibitora korozije. Prirodni inhibitori, ili inhibitori biomase, potiču iz tri izvora, a to su biljke, životinje i mikroorganizmi [99]. U zelene inhibitore spadaju ekstrakti i ulja biljaka [14,17,100] aminokiseline [101–103], alkaloidi [85,104], polifenoli [105,106] i mnoge druge fitohemikalije (biljne hemikalije). Ove supstance funkcionišu kao odlični inhibitori korozije zahvaljujući svojim složenim strukturama koje uključuju mjesta bogata elektronima u molekulu, polarne funkcionalne grupe i višestruke veze. Jonske tečnosti, poznate kao dizajnerske hemikalije [107–109], pripadaju širokoj lepezi ekološko prihvatljivih inhibitora. Upotreba surfaktanata, dobijenih iz mikroorganizama i drugih prirodnih izvora, zbog svoje efikasnosti, biorazgradivosti i biokompatibilnosti dobija posebnu pažnju [99,110,111]. Biopolimeri, kao što su celuloza, skrob, tanini, guar guma itd., pokazali su se kao dobri zeleni inhibitori zbog jako dobrih adhezivnih svojstava na metalima [112,113]. Ljekovi se takođe smatraju zelenim inhibitorima korozije [114,115], međutim nijesu svi lako biorazgradivi, a i neka njihova prelazna jedinjenja mogu biti još opasnija od toksičnih, komercijalnih inhibitora [15]. Većina lijekova se može sintetisati iz prirodnih proizvoda. Međutim, zbog stalnog porasta cijene, praktikuje se upotreba i medikamenata kojima je istekao rok upotrebe [15,116,117]. U zelene inhibitore se svrstavaju i poljoprivredni otpad i nusprodukti agro-industrijskih procesa [72,118]. U potrazi za adekvatnom zamjenom toksičnih inhibitora korozije, kao što su hromati, soli lantanoida koje su poznate i kao soli rijetkih zemalja, su pokazale izvrsne inhibitorske osobine [119]. Ova jedinjenja pripadaju klasi neorganskih zelenih inhibitora. S obzirom da hloridi lantanoida posjeduju toksičnost koja može da se poredi sa toksičnošću natrijum-hlorida oni se smatraju zelenim inhibitorima [120]. Ekološke strategije poput sinergizma organskih i neorganskih zelenih inhibitora i sinteze polifunkcionalnih kompleksa su prepoznate kao jedna od najefikasnijih metoda inhibicije korozije [15].



Slika 16. Podjela zelenih inhibitora koroziije

5.1. Ekstrakti i ulja biljaka bogati aktivnim supstancama kao zeleni inhibitori koroziije

Jedno od najaktuelnijih polja u oblasti zaštite od koroziije je razvoj inhibitora na bazi biljaka. Postojanje sve većeg istraživačkog interesa može se vidjeti kroz povećanje broja publikacija na ovu temu, što ukazuje da prirodne smješe organskih supstanci koje potiču od biljaka imaju veliku perspektivu u inhibiciji koroziije. Ovi zeleni inhibitori imaju značajnu ulogu u održavanju životne sredine sigurnijom i zdravijom. Pozitivni rezultati i velika efikasnost koju pružaju ekstrakti, etarska ulja ili čiste supstance dobijene iz biljaka, kao i činjenica da su inhibitori na bazi biljaka održivi i neškodljivi za ekosistem, doprinijeli su njihovoj velikoj popularnosti i potencijalu u sprečavanju koroziije metala i legura [15,17,121].

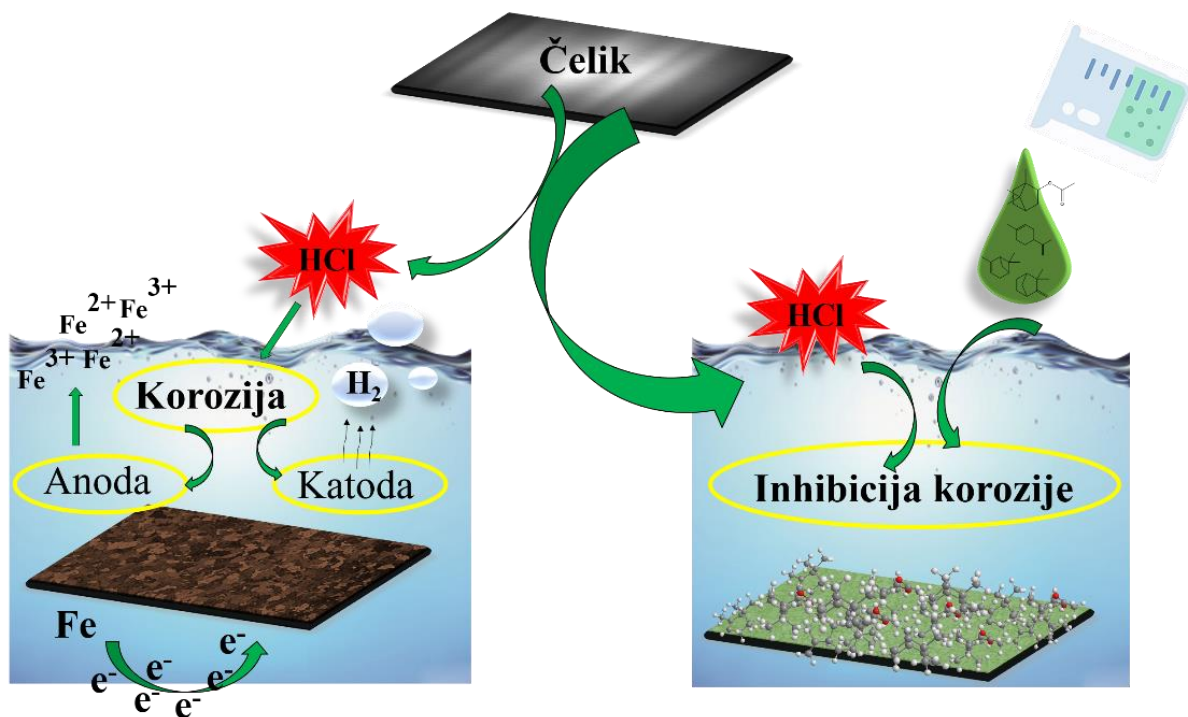
Ekstrakti dobijeni iz biljaka garantuju visok antikorozivni efekat, jer su bogat izvor ekoloških, organskih jedinjenja (sekundarnih metabolita biljaka) a pri tome nijesu skupi [122]. Postojeća literatura je pokazala da cijela biljka, kao i neki njeni djelovi, kao što su lišće, kora, korijen, cvijet, sjeme, ili plod, zbog svog hemijskog sastava, mogu se koristiti za dobijanje etarskih ulja i ekstrakata [15,78,82,123,124]. Prema dosadašnjim rezultatima, ekstrakti napravljeni od listova biljaka su se uglavnom pokazali kao najbolji izbor za zaštitu od koroziije pri relativno niskoj koncentraciji [82,125]. Listovi su primarni izvor bioaktivnih komponenti, koje nastaju u procesu fotosinteze, odnosno formiraju se posredstvom sunčeve energije, vode i ugljendioksida [82].

Sekundarni metaboliti su u biljkama prirodno dostupni, a kod nekih vrsta mogu se naći u većim količinama i mogu se relativno lako izolovati [14,77,126]. Tip fitohemikalija i njihov sadržaj prvenstveno zavise od dijela biljke koja se koristi za dobijanje etarskog ulja ili pravljenje ekstrakta [125]. Biljni ekstrakti i etarska ulja su bogati različitim vrstama organskih jedinjenja koja mogu imati aromatične i alifatične heterociklične prstenove, različite heteroatome i funkcionalne grupe, dvostruke i trostruke veze. Neka od biljnih, organskih jedinjenja su flavonoidi, alkaloidi, tanini, aminokiseline, glikozidi, terpenoidi, koenzimi, antrahinoni, saponini, organske kiseline, proteini, vitamini, polisaharidi [14,17,82,99,125].

U svojoj strukturi, fitohemikalije imaju mjesta bogata elektronima koja im omogućavaju adsorpciju na površini metala [14,78,82,125]. U kiseloj sredini, biomolekuli mogu preći u katjonski oblik, što obezbjeđuje privlačenje sa suprotno naelektrisanim agresivnim jonima, kao što su hloridi,

koji su prisutni na površini metala [15,82]. Nakon toga, molekuli inhibitora mogu da pređu u neutralan oblik prihvatanjem elektrona oslobođenih na anodi. Potom, može da dođe do ostvarivanja koordinacionih veza sa površinom metala usled prenosa elektrona sa adsorpcionih centara biomolekula u orbitalu metala, što je poznato kao donacija [82,121,124]. Takođe, moguća je i retrodonacija, tj. prenos elektrona sa metala u orbitale fitohemikalija [82]. Zaštitni mehanizam biljnog ekstrakta je stvaranje filma sačinjenog od organskih, bioaktivnih jedinjenja koji izoluje površinu metala od korozivne sredine [14,82].

Dostupna istraživanja pokazuju da se etarska ulja i ekstrakti uspešno koriste najčešće za smanjenje brzine korozije na različitim vrstama čelika, u kiselim okruženjima, a ponajviše u hlorovodoničnoj kiselini [78,124,127]. Na slici 17a je šematski prikazan mehanizam korozije čelika u kiseljoj sredini, a na slici 17b inhibicija korozije fitohemikalijama etarskog ulja crnog bora. Takođe, pregled literature pokazuje da se brzina korozije uglavnom smanjuje sa povećanjem koncentracije ekstrakata ili etarskog ulja, sve dok se ne dostigne neka specifična, optimalna koncentracija [125], a raste sa povećanjem temperature usled desorpcije inhibitora [124,125,127]. Povećanjem koncentracije ekstrakta smanjuje se interakcija metala sa agresivnom sredinom i na kraju površina metala postaje potpuno zaštićena i prekrivena fitohemikalijama [127]. U nekim slučajevima dešava se da se sa manjim koncentracijama ekstrakta postiže bolja efikasnost, što ekstrakte čini jeftinijim i povoljnijim po životnu sredinu [124]. Efikasnost zaštite nekom fitohemikalijom može biti poboljšana prisustvom drugih komponenti iz ekstrakta (sinergetski efekat), ili smanjena (antagonistički efekat). Kao rezultat toga neki ekstrakti i etarska ulja imaju nisku efikasnost pri relativno visokim koncentracijama, dok drugi imaju veliku zaštitnu moć pri veoma malim dozama [82,125]. Primijećeno je da se efikasnost ekstrakata i etarskih ulja u rastvoru HCl povećava sa vremenom, do nekog optimalnog vremena, što je rezultat brze adsorpcije inhibitora na površini metala. Međutim, potvrđeno je u većini naučnih radova, da se inhibitora efikasnost ekstrakata i etarskih ulja smanjuje sa produženim vremenom uranjanja, koje je duže od optimalnog. Smatra se da je ovo rezultat početne brze adsorpcije inhibitora na površinu metala sve dok se ne postigne zasićenje pri čemu se brzina adsorpcije smanjuje skoro na nulu zbog smanjene koncentracije fitohemikalija iz ekstrakata i etarskih ulja u elektrolitu [127]. Smanjena efikasnost može da se poistovijeti sa djelimičnom desorpcijom zelenog inhibitora usled dužeg vremena izlaganja korozivnoj sredini [125].



Slika 17. a) reakcije korozije čelika u kiseljoj sredini; b) adsorpcija aktivnih komponenata etarskog ulja na površini čelika

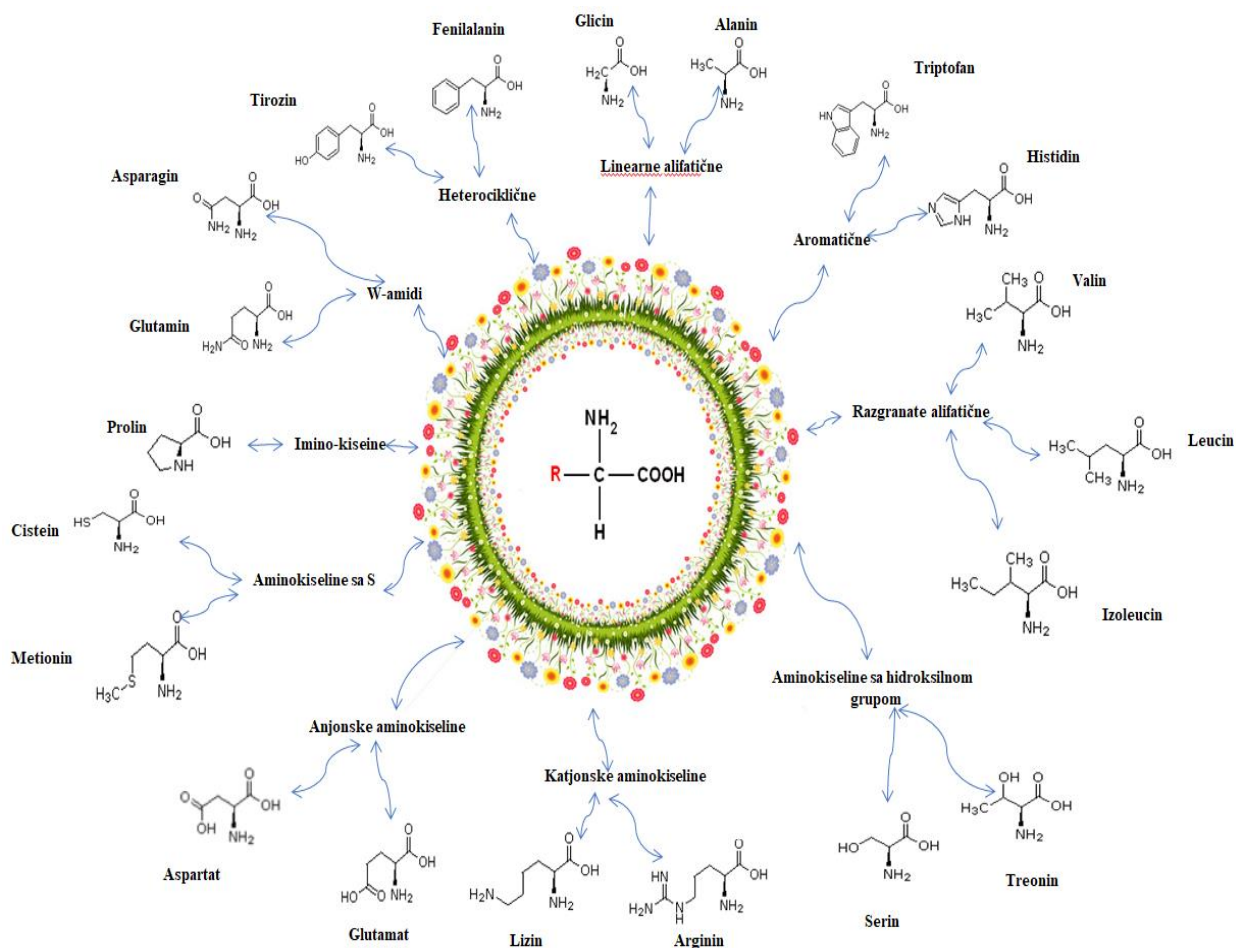
Etarska ulja i ekstrakti iz raznih biljaka korišćeni su kao efikasni inhibitori korozije: etersko ulje arizonskog čempresa (*Cupressus arizonica* Greene) [75], ekstrakt lišća fikusa (*Ficus tikoua* Bur.) [93], ulje sjemenki konoplje (*Cannabis sativa* L.) [122], etarsko ulje biljke mirisna loboda (*Dysphania ambrosioides* (L.) Mosyakin and Clemants) [80], ekstrakt lišća biljke ginko (*Ginkgo biloba* L.) [71], ekstrakt biljke *Rollinia occidentalis* R.E.Fr. [128], ekstrakt lišća biljke javorolisni platan (*Platanus × acerifolia* (Aiton) Willd.) [129], vodeni ekstrakt cvjetova biljke borač (*Borago officinalis* L.) [130], ekstrakt ljuske ploda kineske aktinidie ili kivija (*Actinidia callosa* Lindl.) [131], ekstrakt kele (*Ammi visnaga* L.) [132,133], ekstrakt kore nara (*Punica granatum* L.) [134], ekstrakt divljeg kupusa (*Brassica oleracea* L.) [135], ekstrakt sjemena rogača (*Cerantonis siliqua* L.) [136], ekstrakt kore akebie trifoliata (*Akebia trifoliata* (Thunberg) Koidzumi) [137], ekstrakt listova lufe (*Luffa cylindrica* (L.) Roem) [138], ekstrakt crnog sleza (*Malva sylvestris* L.) [139], ekstrakt meskite (*Prosopis juliflora* (Sw.) DC.) [140], ekstrakt biljke sodomska jabuka (*Calotropis procera* (Aiton) W.T.Aiton) [141], ekstrakt cvjetova kamilice (*Matricaria chamomilla* L.) [142], ekstrakt sjemena bosiljka (*Ocimum basilicum* L.) [143], ekstrakt korijena čemerike (*Veratrum* L.) [144], ekstrakt ljuske žižule (*Ziziphus zizyphus* (L.) H.Karst.) [145], ekstrakt artičoke (*Cynara scolymus* L.) [146], ekstrakt lišća ljiljana (*Lilium brownii* F.E.Br. ex Miellez) [147], ekstrakt ljubičastih pirinčanih mekinja [148], ekstrakt karfiola (*Brassica oleracea* var. *botrytis* L.) [149], ekstrakt sjemena plamenog ljiljana (*Gloriosa superba* L.) [150], ekstrakt sjemena amle ili indijskog ogrozda (*Phyllanthus emblica* L.) [151], ekstrakt lišća betela (*Piper betle* L.) [152], ekstrakt gudučija (*Tinospora cordifolia* (Thunb.) Miers) [153], ekstrakt lišća hrizanteme (*Chrysanthemum coronarium* L.) [154], ekstrakt lišća smrdljivog ljiljana (*Amorphophallus paeoniifolius* (Dennst.) Nicolson) [155], ekstrakt sjemena maka (*Papaver somniferum* L.) [156], sok kajsije (*Prunus armeniaca* L.) [157], ekstrakt lišća džekfruta (*Artocarpus heterophyllus* Lam) [158], ekstrakt lišća biljke zečje uši (*Stachys byzantine* K.Koch) [159,160], ekstrakt lišća gorke pomorandže (*Citrus x aurantium* L.) [161], ekstrakt bijelog luka (*Allium sativum* L.) [162], ekstrakt sjemena japanske dunje (*Chaenomeles japonica* (Thunb.) Lindl. ex Spach) [163], ekstrakt kane (*Lawsonia inermis* L.) [91], ekstrakt lišća mandarine (*Citrus reticulata* Blanco) [164], ekstrakt lišća cimeta (*Cinnamomum verum* J.Presl) [89], ekstrakt pšenice (*Triticum aestivum* L.) [165], ekstrakt gardenije (*Gardenia jasminoides* J.Ellis) [166], ekstrakt lišća banane (*Musa* L.) [167], ekstrakt lišća tamjana (*Boswellia* Roxb. ex Colebr) [168], ekstrakt lišća vodene jabuke (*Syzygium samarangense* (Blume) Merr. & L.M.Perry) [169], ekstrakt sladića (*Glycyrrhiza glabra* L.) [90], ekstrakt lišća guave (*Psidium guajava* Linn) [170], ekstrakt lišća biljke noni (*Morinda citrifolia* Linn) [74], ekstrakt artičoke (*Cynara scolymus* L.) [76], ekstrakt biljke beli seoski slez (*Sida cordifolia* L.) [171], ekstrakt korena persijskog sladića (*Glycyrrhiza glabra* L.) [172], ekstrakt lišća papaje (*Carica papaya* L.) [68], ekstrakt ašoke (*Saraca ashoka* (Roxb.) Willd.) [70], ekstrakt korijena rebarbare (*Rheum ribes* L.) [173], ekstrakt cvijeta rebarbare (*Rheum ribes* L.) [174], ekstrakt lišća magnolije grandiflora (*Magnolia grandiflora* L.) [175], ekstrakt ruzmarina (*Rosmarinus officinalis* L.) [176,177], ekstrakt lišća aralije (*Fatsia japonica* (Thunb.) Decne. & Planch.) [178], ekstrakti svetog bosiljka (*Ocimum basilicum* L.) i zelenog čaja (*Camellia sinensis* (L.) Kuntze) [179], ekstrakt kore marakuje (*Passiflora edulis* Sims) [180], ekstrakt cvjetova kamelije (*Camellia chrysantha* (Hu) Tuyama) [181], ekstrakt karanfilića (*Syzygium aromaticum* (L.) Merr. & L.M.Perry) [182] i biomasa drača (*Ziziphus spina-christi* (L.) Desf.) [183].

Da bi testirali ulje muškatnog oraščića kao inhibitora korozije na ugljičnom čeliku u 1 M HCl rastvoru, Abdallah i kolege su koristili elektrohemijske i teorijske metode [184]. Utvrdili su da je ovo ulje bezbjedan i efikasan inhibitor korozije čelika koji postiže efikasnost od 94,73% pri koncentraciji od 500 ppm. On smanjuje gustinu struje korozije i anodne i katodne reakcije, što ga čini mješovitim inhibitorom. Ovaj inhibitor je mješavina različitih organskih molekula od kojih su najdominantniji sabinen, α -pinen, β -pinen i limonen. DFT proračuni za pojedinačne komponente prisutne u ulju su pokazali da se inhibicija korozije čelika u kiseloj sredini povećava u sledećem smjeru: β -pinen < limonen < sabinen < α -pinen. Cherrad i dr. su istraživali etarsko ulje ploda arizonskog čempresa (*Cupressus arizonica* Greene) kao prirodnog inhibitora korozije [75]. Elektrohemijska mjerenja su pokazala da se ovo ulje može uspješno koristiti za zaštitu ugljeničnog čelika od korozije u HCl

rastvoru. Ulje djeluje kao mješoviti inhibitor korozije s većim uticajem na smanjenje gustine katodne struje. Utvrđeno je da se ispitivani inhibitor sastoji od sledećih fitohemikalija: α -pinena (51,07%), mircena (17,92%) i limonena (9,66%), koji pripadaju monoterpenima. Autori takođe navode da veći sadržaj α -pinena u etarskom ulju poboljšava inhibitorско dejstvo. Ovaj zeleni inhibitor je pokazao najveću efikasnost od 92% pri koncentraciji od 0,5 g/L. Qiang i dr. su istraživali ekstrakt napravljen od listova ginko biljke kao potencijalnog inhibitora korozije čelika X70 u 1 M HCl rastvoru [71]. Efikasnost inhibicije ovog biljnog ekstrakta prelazi 90% pri koncentraciji od 200 mg/L, što se može pripisati sinergetskom djelovanju organskih jedinjenja prisutnih u njemu. Dobijeni rezultati su pokazali da se ovaj zeleni miks može svrstati u mješoviti tip inhibitora. Glavne komponente koje se nalaze u ovom ekstraktu i koje štite površinu čelika od agresivnih hloridnih jona adsorpcijom na površinu metala su izorhamnetin, 6-hidroksi-kinurenska kiselina, 4-o-metil-piridoksin i sciadopitisin. Damej i saradnici su testirali ulje sjemenki kanabisa na čeliku u 1 M HCl rastvoru [122]. Polarizaciona mjerenja su pokazala da je ovo ulje inhibitor mješovitog tipa s većim uticajem na katodnu reakciju korozije. Impedansna mjerenja su pokazala da su fitohemikalije iz ovog zelenog inhibitora adsorbovane na površini čelika. Rezultati gasne hromatografije su pokazali da su u ovom ulju najzastupljenije komponente masne kiseline: linolna kiselina (51,3%), oleinska kiselina (20,3%), α -linoleinska kiselina (15,7%) i palmitinska kiselina (7,9%). Postignuta efikasnost zaštite od korozije rasla je sa vremenom potapanja u kiselom medijumu i iznosila je više od 92 % pri koncentraciji od 1 g/l. Ekstrakt cvijeta borača sadrži široku lepezu moćnih, prirodnih inhibitora korozije, kao što su pokazali Dehghani i saradnici [130]. Molekuli koji su, pored ostalih prisutnih u ekstraktu, u 1 M HCl rastvoru štitili čelik od korozije su karoten, nikotinska kiselina i mliječna kiselina. Elektrohemijski rezultati su pokazali da inhibitorска efikasnost ekstrakta raste s vremenom uranjanja, te da je najveća efikasnost od 91% postignuta nakon 5 sati pri koncentraciji od 800 ppm. Ovo je mješoviti tip inhibitora koji povećava hidrofobnost površine metala, što je dokazano rezultatima mjerenja kontaktnog ugla (ugla kvašljivosti). Dahmani i saradnici su ispitivali etarsko ulje biljke mirta na bakru u 0,5 M rastvoru H₂SO₄ kiseline [185]. Dobijeni eksperimentalni rezultati su pokazali da ovo ulje pripada grupi mješovitih inhibitora korozije. Najveća efikasnost od 93,5 % je zabilježena pri koncentraciji od 2 g/l. Gasna hromatografija i masena spektrometrija korišćene su za identifikaciju tri najzastupljenije aktivne komponente u inhibitoru. Detektovane komponente pripadaju grupi monoterpena: 1,8-cineol (35,6%), mirtenil acetat (32,7%) i α -pinen (8,9%). Daoudi i kolege su pokazali da etarsko ulje iz lišća mirisne lobode može zaštititi meki čelik od korozije u 1 M rastvoru HCl [80]. Najbolja otpornost na koroziju je dobijena pri koncentraciji ulja od 1,5 g/L. Ovo etarsko ulje pripada mješovitoj klasi inhibitora korozije. Gasnom hromatografijom i masenom spektroskopijom utvrđeno je da sastav ovog prirodnog inhibitora uključuje sledeće fitohemikalije: timol, askaridol, karen, β -cimen i 3-izopropenil-2-metil-cikloheksil acetat. Lazrak i saradnici su utvrdili da je etarsko ulje origana mješoviti inhibitor korozije mekog čelika u 1 M HCl koje dostiže efikasnost od 90% pri koncentraciji od 1 g/L. U etarskom ulju dominirali su timol (28,36%), karvakrol (25,44%), γ -terpinen (18,39%) i *p*-cimen (11,21%) [186].

5.2. Aminokiseline, sinergizam i derivati kao zeleni inhibitori korozije

Svojstva koja opravdavaju upotrebu aminokiselina kao zelenih inhibitora korozije su njihova netoksičnost, proizvodnja po niskoj cijeni i visokoj čistoći, biorazgradivost i rastvorljivost u vodenom medijumu [24,102,103,187–198]. Aminokiseline imaju centralnu ulogu u biohemiji. Predstavljaju jedinjenja koja su od vitalnog značaja za žive organizme jer su od njih izgrađeni neki važni biomolekuli ili su prekursori biosinteze molekula [103]. U prirodi postoji više od 500 aminokiselina, ali u izgradnji bjelančevina svih živih bića na Zemlji učestvuje njih 20 koje se zovu esencijalne aminokiseline (slika 18) [196].



Slika 18. Esencijalne aminokiseline

Aminokiseline sadrže najmanje jednu karboksilnu i amino grupu koje su vezane za isti ugljenikov atom [24,196,199,200]. Ostali ligandi vezani za ovaj ugljenik mogu biti ili vodonik ili različiti organski, bočni lanci, jedinstveni za svaku aminokiselinu, koji se razlikuju po veličini, obliku i hemijskim osobinama [189,201]. Postojanje aminokiselina i njihovih derivata u panorami zelenih inhibitora može se objasniti prisustvom heteroatoma azota i kiseonika u njihovoj strukturi. Neka od ovih jedinjenja sadrže i različite aromatične prstenove koji blokiraju aktivna mjesta na metalu usled adsorpcije [72], kao i heteroatome kao što su sumpor [24,189,196,197,200] i fosfor [202]. Konjugovani π -elektronski sistemi, odnosno dvostruke i trostruke veze, takođe utiču na efikasnost inhibicije korozije ove grupe organskih jedinjenja [24,189,196,200]. Ovakva građa ih čini atraktivnim jedinjenjima za ispitivanje inhibitorske aktivnosti.

Mehanizam inhibicije zavisi od stanja površine metala, tj. legure, od prirode korozivne sredine i od molekulske strukture aminokiseline [72,203]. Različite vrste aminokiselina su testirane kao inhibitori korozije čelika [188,200,204–207], bakra [189,192,201,208,209], aluminijuma [199,210,211], cinka, bronze, kalaja [102,212] i mnogih drugih metala [203]. Ponašaju se kao inhibitori korozije u kiselim, neutralnim i alkalnim sredinama kao i u deaerisanim karbonatnim rastvorima [203,212]. Najčešće se koriste kao inhibitori u rastvoru HCl [212]. Gomma je 1994. istraživao antikorozivnu aktivnost alanina (Ala), aspartinske kiseline (Asp-A), glutamina (Glu) i lizina (Lys) u kiseloj sredini na bakru [213]. Rezultati su pokazali da pri koncentraciji inhibitora 10^{-3} M efikasnost je sledeća: Ala > Glu > Asp-A > Lys, dok je pri koncentraciji 10^{-5} M: Lys > Ala > Asp-A > Glu što ukazuje na značaj koji ima koncentracija inhibitora na efikasnost. Istraživanja Petrovića [214] i Simonovića [215] su pokazala da se cistein na bakru u neutralnim i alkalnim (pH 9) rastvorima fizisorbuje, dok se u kiselim rastvorima (pH 2) hemisorbuje. Inhibitorska efikasnost cisteina u kiselim i alkalnim uslovima je veća nego u neutralnim rastvorima. Milošev je ispitivala dejstvo nekih aminokiselina na bakru u 0.5 M HCl [216]. Pokazalo se da alanin i leucin ubrzavaju

proces korozije dok ostale aminokiseline pokazuju manje inhibitorsko dejstvo: cistein > histidin \approx arginin > treonin \approx tirozin \approx triptofan > metionin > glicin pri koncentraciji od 10 mM. Teorijske studije nijesu potvrdile učešće atoma azota, koji se nalazi u strukturi ovih aminokiselina, odnosno u sastavu amino grupe, u procesu adsorpcije amino kiselina u protonovanom obliku u kome je grupa bila okrenuta prema rastvoru, a ne prema površini bakra. Rađeno je istraživanje u kome su testirane aminokiseline: alanin (Ala), leucin (Leu), asparagin (Asn), metionin (Met), treonin (Thre), glutamin (Gln), aspartinska kiselina (Asp) i glutaminska kiselina (Glu) na bakru u rastvoru HNO₃ i pokazano je da efikasnost inhibicije zavisi od molekulske strukture aminokiseline [217]. Efikasnost inhibicije je rasla u redu: Ala < Asp < Leu < Glu < Gln < Asn < Thre < Met. Na mekom čeliku u 1M H₂SO₄ rastvoru proučavana je inhibitorska aktivnost sledećih aminokiselina [218]: cisteina, cistina, alanina i metionina. Najbolju inhibitorsku efikasnost je pokazao metionin. Adsorpcija aminokiselina se odigravala tako što se u prvom koraku formirao monosloj na površini metala, a zatim se istaložio i drugi sloj. Proučavan je efekat 22 aminokiseline i 4 srodna jedinjenja na gvožđu u deaerisanom rastvoru 1 M HCl [219]. Dobijeni rezultati su pokazali da hidroksiprolin, keratin, cistin i cistein pospješuju koroziju, tj. djeluju kao aktivatori. Najbolju efikasnost su pokazali triptofan sa efikasnošću od 80% i 3,5-di-jodo-tirozin sa efikasnošću od 87%. Ovi rezultati su posledica prisustva aromatičnog prstena i jodidnih jona koji su pospješili adsorpciju. Detaljan pregled literature na temu aminokiselina kao zelenih inhibitora korozije raznih metala može se naći u revijalnim radovima autora Ibrahim [196], Gowri [212], Hamadi [102], Raja [203] i Mihajlovičke [220].

Sinergizam inhibitora je osnova za najsavremenije strategije zaštite od korozije [192]. Zasniva se na činjenici da smješe koje se sastoje od dva ili više jedinjenja mogu da obezbijede bolju zaštitu od korozije nego što bi je obezbijedilo samostalno jedinjenje. Mnoge studije podržavaju teoriju da sinergizam aminokiselina poboljšava efikasnost zaštite [221–224]. 5-hidroksitriptofan (5-HTP) je ispitan kao inhibitor korozije za čelik X80 u rastvoru HCl [204] i pokazano je da sinergija sa kalijum-jodidom i glutationom poboljšava efikasnost inhibicije. N-acetilcistein (NAC) je proučavan kao inhibitor korozije nekoliko vrsta čelika u HCl sredini na različitim temperaturama (30–90°C) [205]. Sinergetsko dejstvo NAC sa kalijum-jodidom, glutationom i polietilenglikolom su povećali efikasnost inhibicije do 91% na 90°C. Eksperimentalni i teorijski rezultati su pokazali da se glutation (GLT) i njegove različite mješavine sa kalijum-jodidom (KI), 5-HTP i sa NAC efikasno inhibiraju koroziju čelika u simuliranom rastvoru za kiselo pranje na 303–363 K [221]. Ispitivanje sinergizma L-histidina i L-cisteina sa tioureom na koroziju ugljeničnog čelika N80 u okruženju koje sadrži CO₂ je proučavano elektrohemijским metodama, analizama površine i teorijskim proračunima [223]. Dobijeni rezultati su potvrdili da L-histidin/L-cistein i tiourea pokazuju istaknuti sinergetski zaštitni efekat na koroziju čelika N80.

Povezivanjem malog broja aminokiselina peptidnom vezom nastaju mali peptidi ili oligopeptidi. Oni su netoksični, imaju katalitičku i biološku aktivnost, visoku rastvorljivost, kao i svojstva samosastavljanja. Nedavno su oligopeptidi testirani kao zeleni inhibitori korozije [189,191,192,225–227]. Većina objavljenih radova je zasnovana na teorijskim metodama koje služe za predviđanje efikasnosti zaštite oligopeptida. Inhibitorsko dejstvo L-cisteina (Cys) i njegovih di- i tripeptida na gvožđu je proučavano i teorijski korišćenjem funkcionala gustine (DFT - Density Functional Theory, engl.) [225]. Pokazano je da se zaštitno dejstvo povećava sa povećanjem broja reakcionih centara, odnosno da je najveće kod tripeptida. Sposobnost adsorpcije tripeptida na površinu gvožđa je najveća iz teorijske perspektive. Takođe, DFT proračuni su korišćeni za procjenu inhibitorske sposobnosti glutamina i njegovog dipeptida na gvožđu [226]. Prema dobijenim rezultatima vjerovatnoća za adsorpciju je veća kod dipeptida. Potencijal i mehanizam l-alanina (Ala), njegovog dipeptida i tripeptida ispitivani su DFT i Monte Karlo (MK) metodama kao inhibitori korozije bakra, gvožđa i aluminijuma [191]. Utvrđeno je da se Ala i peptidi mogu adsorbovati na ovim supstratima hemisorpcijom. Ustanovljeno je povećanje inhibitorske zaštite di- i tripeptida u odnosu na Ala, usled povećanja broja reakcionih centara u njihovoj strukturi. Sa teorijske tačke gledišta najbolja sposobnost adsorpcije je na površini gvožđa.

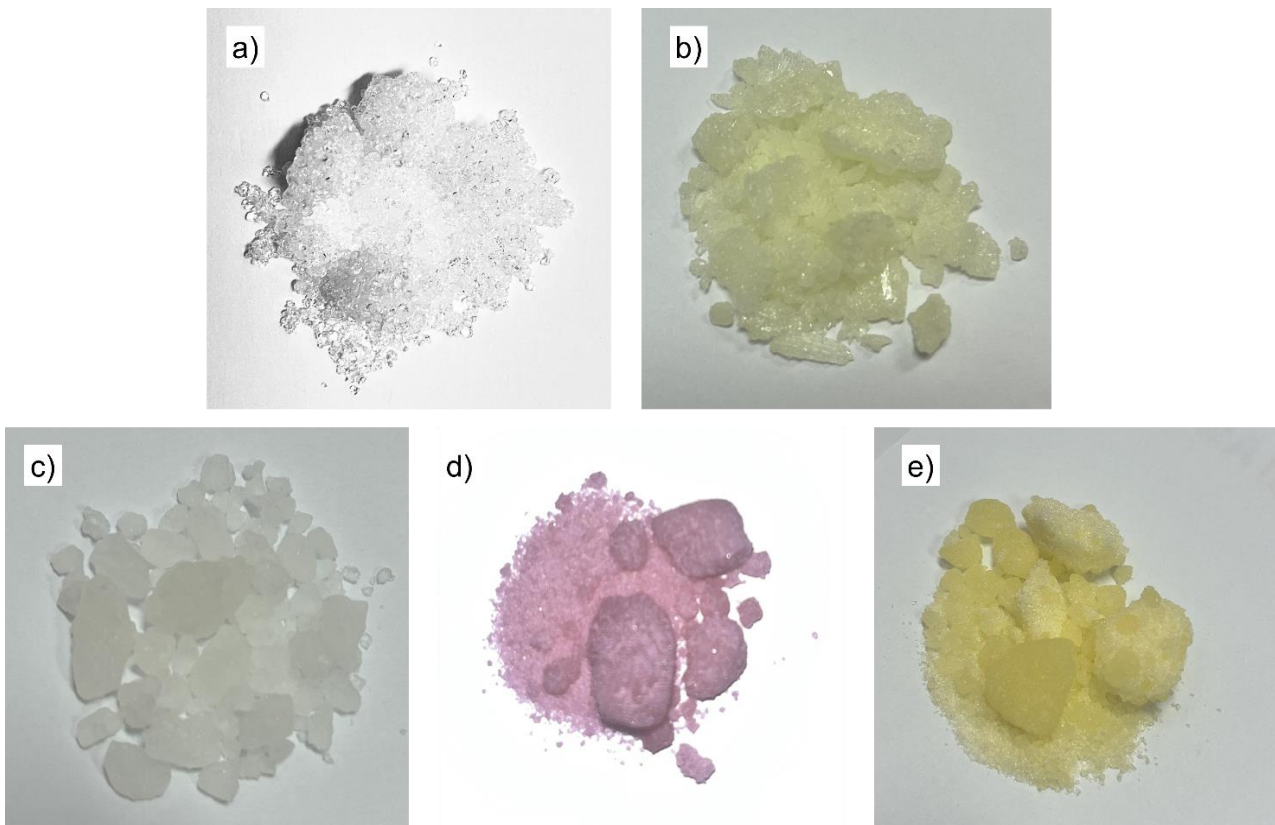
Aminokiseline su jedinjenja koja se koriste za dizajn, tj. sintezu efikasnih inhibitora koji zadovoljavaju principe zelene hemije. Tako su sintetisana jedinjenja aminokiselina glicina i fenil-

alanina sa o-fenilen-di-aminom pokazala dobru efikasnost za zaštitu od korozije N80 čelika u 15% rastvoru HCl [228]. Efikasnost inhibicije se povećavala sa povećanjem koncentracija inhibitora. Ispitivani su kompleksi glutaminske kiseline i glutamina sa cerijumom na mekom čeliku u 0.5 M rastvoru HCl. Rezultati potenciodinamičke polarizacije sugerišu da jedinjenja djeluju kao inhibitori mješovitog tipa sa dominantnom katodnom inhibicijom i da efikasnost inhibicije zavisi od koncentracije i temperature sistema [229]. U radu [230] sintetisane su i ispitivane tri Šifove baze koje se sastoje od cinamaldehida i tri različite aminokiseline, glicina (CGSB), histidina (CHSB) i triptofana (CTSB). Efikasnost ovih jedinjenja je testirana do 60°C za izlaganje od 6 h u HCl na mekom čeliku. CTSB se pokazao kao najsuperiorniji inhibitor, dok je CGSB najmanje efikasan. Pored ovoga ispitivan je efekat različitih vremena izlaganja (maksimalno 96 h) na fiksnoj temperaturi od 30°C. Sva tri jedinjenja su se pokazala kao dobri inhibitori mješovitog tipa u ovim ekstremnim uslovima. Metionin i njegovi derivati metionin-sulfoksid i metionin-sulfon [231] su ispitivani kao korozioni inhibitori na bakru u rastvoru nitrata kiseline. Istraživanja su vršena i eksperimentalno i teorijski. Najveću efikasnost pokazao je metionin-sulfon, zatim metionin-sulfoksid i na kraju metionin. Glicin i njegov derivat 2-(bis(2-amino-etil)amino)acetatna kiselina proučavani su na hladno valjanom čeliku u 1M HCl [232]. Veća efikasnost derivata glicina (96%) u odnosu na glicin (74%) je opravdana prisustvom jedne funkcionalne grupe sa azotom više u strukturi. Zhang i saradnici su ispitivali sinergetsko dejstvo L-histidina (LHD) i 1-feniltiourea (PT). LHD je takođe modifikovan fenil izotiocijanatom da bi se razvio novi inhibitor korozije PT-HD, koji ima kombinovanu strukturu LHD i PT. Eksperimentalni rezultati pokazuju da PT-HD pruža bolju zaštitu od LHD + PT. Suštinska razlika u inhibiciji i mehanizmu LHD + PT i PT-HD otkrivena je teorijskim proračunima. Veća efikasnost inhibicije PT-HD povezana je sa činjenicom da su LHD i PT fragmenti u PT-HD molekulu blisko povezani hemijskom vezom. Usled toga PT-HD je u mogućnosti da formira kompaktniji inhibitorski film na površini čelika [222].

5.3. Soli lantanoida, sinergizam i njihova jedinjenja kao zeleni inhibitori korozije

Soli lantanoida su se pokazale kao veoma dobra i efikasna alternativa hromatima i drugim toksičnim jedinjenjima u zaštiti od korozije zbog svoje komercijalne dostupnosti [233–238] i zanemarljive toksičnosti [233–248].

Nakon što su 1984. Hinton i saradnici prepoznali i proučavali perspektivu ovih neorganskih soli i objavili prvi rad o upotrebi cerijum-hlorida kao zelenog inhibitora korozije [249–251], one su postale velika nada i motivacija naučnicima kao prihvatljiva zamjena za opasna jedinjenja [119]. Hinton i saradnici su 1992. objavili pregledni rad o upotrebi nekih lantanoida kao inhibitora korozije širokog spektra metala [252]. Objavljeno je dosta istraživačkih radova u kojima se ispituju soli i druga jedinjenja lantanoida. Značajan pregled dostignuća o korozionim inhibitorima na bazi lantanoida može se dobiti iz dva rada koje su objavili Forsyth i drugi [253,254] i iz knjige čiji su urednici Hinton i Forsyth [255]. Na slici 19 su prikazane neke soli lantanoida.



Slika 19. Hidratisane soli lantanoida: a) CeCl_3 ; b) DyCl_3 ; c) $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$; d) NdCl_3 ; $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$

Soli lantanoida su neorganska jedinjenja [241] koja najveći stepen zaštite od korozije pružaju u neutralnim sredinama [236,237,243,246,248,256] i u uslovima povišenog pH [235,246]. One pretežno djeluju kao katodni inhibitori korozije [237,240,242,243,245,246,251,256–260], koji formiraju zaštitne filmove na bazi oksida/hidroksida u reakciji sa hidroksilnim jonima koji se obrazuju na katodnim djelovima metala tokom procesa korozije. Inhibitorsko dejstvo i druge osobine soli i drugih jedinjenja lantanoida se u velikoj mjeri proučavaju na legurama aluminijuma [235,241–244,250,253,263–268], kao i na različitim vrstama čelika [229,234–236,247,248,256,260,267–271].

Bernal i saradnici su proučavali lantanijum-nitrat ($\text{La}(\text{NO}_3)_3$), samarijum-nitrat ($\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$), lantanijum-hlorid (LaCl_3) i samarijum-hlorid (SmCl_3) na leguri AISI 434 SS u rastvoru NaCl [272]. Proučavani nitrati su se pokazali kao mješoviti inhibitori što se pripisuje prisustvu jona lantanoida jer se nitratni jon smatra anodnim inhibitorom. Povećanjem koncentracije hlorida lantanoida smanjuje se efikasnost inhibitora i smatra se da je taj negativni efekat posledica povećanja koncentracije hloridnih jona. Arenas i ostali su objavili primjenu cerijum-hlorida kao inhibitora za leguru aluminijuma AA5083 i pocinkovanog čelika u aerisanim rastvorima NaCl [273]. Na površini aluminijumske legure kao i na površini čelika formira se sloj inhibitora i primijećeno je prisustvo Ce^{4+} što je posledica oksidacije Ce^{3+} . Prekomjerno taloženje čestica cerijuma primijećeno je na nekim djelovima na površini pocinkovanog čelika i to se pripisuje gubitku koherencije filma koji nastaje kada film dostigne kritičnu debljinu. $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ je korišćen kao inhibitor korozije za gvožđe u rastvoru NaCl [274] pri čemu su kulonometrijska mjerenja pokazala katodnu prirodu inhibitora. Elektrohemijaska mjerenja u kombinaciji sa SEM metodom sa mapiranjem površine pokazala su da tok korozije legure aluminijuma AA7075-T6 zavisi od vrste soli cerijuma [275]. U oba slučaja korozija se inhibira taloženjem cerijum oksida/hidroksida na površini legure što usporava katodnu reakciju redukcije kiseonika, a samim tim i ukupnu brzinu korozije. Taloženje jedinjenja cerijuma u prisustvu cerijum-hlorida kao inhibitora se dešava na intermetalnim česticama (IMČ) koje su bogate bakrom. U slučaju cerijum-acetata taloženje se odigrava i na IMČ i na matrici legure. Uprkos različitom toku taloženja obje soli djeluju kao katodni inhibitori čija efikasnost zavisi od vremena. Pri kraćem vremenu djelovanja cerijum hlorid je efikasniji, dok pri dužem vremenu bolju efikasnost

pokazuje acetat. U radu [245] ispitivana je inhibitorska aktivnost cerijumovih soli: Ce(III)hlorid, Ce(III)nitrat, Ce(III)acetat i Ce(IV)sulfat na čistom aluminijumu i na njegovim legurama AA2024-T3 i AA7075-T6 u 0.1 M rastvoru NaCl. Pokazano je da efikasnost cerijumovih soli zavisi od vrste supstrata, koncentracije inhibitora i od vrste anjona. Najefikasnija so je Ce-acetat posebno za AA7075-T6. Efikasnost cerijumovih soli je: Ce(III)acetat > Ce(III)hlorid > Ce(III)nitrat za sva tri supstrata, a Ce(IV)sulfat djeluje kao aktivator.

Organska jedinjenja imaju nisku efikasnost u neutralnim hloridnim sredinama [260,276], a u nekim slučajevima, u ovim uslovima, ponašaju se i kao aktivatori korozije [277–279]. Ova jedinjenja uglavnom djeluju kao anodni inhibitori korozije [242,251,256,260]. Da bi zaštitili i anodne i katodne djelove na površini metala, naučnici su počeli da ispituju različita neorgansko-organska jedinjenja sintetisana u cilju dobijanja bifunkcionalnih, hibridnih inhibitora sa visokom efikasnošću u hloridnim, neutralnim rastvorima. Veliko interesovanje za pravljenjem kombinacija od neorganskih i organskih supstanci leži u potrebi da se pronađu efikasni inhibitori mješovitog tipa koji bi manifestovali svoju multifunkcionalnost ograničavanjem i katodnih i anodnih reakcija korozije. Pored kombinovanja organskih i neorganskih supstanci u sintezi novih jedinjenja [229,257,259,265,266,269,280] kao inhibitora koji bi mogli da zaštite i katodna i anodna mjesta na metalu, često se testira i sinergetsko dejstvo neorganskih soli lantanoida sa različitim organskim jedinjenjima [234,240,247,251,256,260,267,276,281].

Formiranje različitih molekula od katjona lantanoida i anjona organskih jedinjenja postalo je veoma popularno u cilju stvaranja inhibitora visokih performansi u neutralnim hloridnim rastvorima [231,241,245,246,250,258–260,266–269,278,282,284]. Organski molekuli, kao što su benzotriazol [84], natrijum salicilat [268], dibutil fosfat [265], dodecil benzensulfonat [240], malat [266], hidrokscinamat [269], tartrat [259], glukonat [234], kvarcetin [260], polietilenglikol [283], glutaminska kiselina [284], natrijum oleat [285], vanilin [286], benzimidazol [247], merkpto acetat [280], citrat [278], cistein [287], [bis (fosfometil) amino] metil fosfonska kiselina [267], propionat i format [279], acetat [245] i laktat [277] kombinovani su sa solima lantanoida da bi se dobio inhibitor sa poboljšanim svojstvima za zaštitu različitih metala u neutralnim sredinama.

Catubig i saradnici su istraživali sinergetsko dejstvo $CeCl_3$ i $PrCl_3$ sa Na-tioglikolatom na leguri aluminijuma AA2024 u 0,1 M NaCl rastvoru, kao i njihove komplekse (Ce-tiog i Pr-tiog) [280]. Kompleksi su pokazali mali uticaj na smanjenje anodne gustine struje, dok sinergija pojedinačnih komponenti nije imala uticaj na anodnu reakciju korozije. Rezultati su pokazali da Pr-tiog ima bolje inhibitorske osobine u poređenju sa Ce-tiog. Ova jedinjenja nijesu pokazala zadovoljavajuću efikasnost u koncentracijama u kojima su ih ispitivali. U njihovom narednom istraživanju [282], zaključili su da je cijela površina legure bila prekrivena heterogenim filmom nakon 16 min potapanja AA2024 u 0,1 M NaCl u prisustvu ovih kompleksa, međutim mehanizam zaštite i vrste jedinjenja koja grade zaštitini film na površini metala nijesu utvrđeni. Veće smanjenje anodnih struja otvara put za proučavanje RE-tioglikolata (RE-tiog), pri različitim koncentracijama i vremenima potapanja. Peng i saradnici [288] su ispitivali inhibitorske karakteristike karboksilatnih derivata 0.25 mM lantanoida ($La(mbp)_3$ i $Y(mbp)_3$) na AS1020 čeliku u 0.01 M NaCl rastvoru i upoređivane su sa karakteristikama 0.25 mM $La(4-OHcin)_3$. Polarizaciona mjerenja su pokazala da inhibitorska efikasnost $Y(mbp)_3$ raste sa vremenom i najveća je posle 24 h u poređenju sa $La(4-OHcin)_3$ i $La(mbp)_3$. Rezultati EDS analize ukazuju da je Y veoma rasprostranjen na površini metala posle 24 h djelovanja. Koncentracije preko 0.4 mM ovog inhibitora nijesu rastvorljive u ovim uslovima. U radu [265] ispitivan je uticaj cerijum-di-butyl-fosfata, Cedbp3, na AA2024-T3 leguri aluminijuma u rastvoru NaCl. Elektrohemijske metode su korišćene za određivanje stepena zaštite ovog inhibitora i dobijeni rezultati pokazuju superiornu efikasnost u poređenju sa $CeCl_3$ bez vidljivih proizvoda korozije, značajnog pitinga ili dokaza o zamijenjenom bakru na površini. Čini se da je efikasnost zaštite veća pri većim koncentracijama Cl^- jona što sugeriše da se inhibitorski film lakše formira kada površina počne da korodira. X-fotoelektronska spektroskopija površine je ustanovila prisustvo i Ce(III) i Ce(IV).

6. Eksperimentalni dio

6.1. Materijali

6.1.1. Ugljenični čelik i inhibitori za kiselu sredinu

Ispitivanja otpornosti ugljeničnog čelika na koroziju su obavljena u 1 M rastvorima HCl, bez i u prisustvu inhibitora korozije. Za pripremu svih rastvora korišćena je komercijalna hlorovodonična kiselina (37%).

Pinus nigra J. F. Arnold, ili evropski crni bor ima diskontinualni raspon i prirodno je rasprostranjen u srednjoj i južnoj Evropi i Maloj Aziji. Crni bor pripada porodici Pinaceae. Ova vrsta bora raste kao drvo do visine 30–40 (-50) m, a deblo je obično ravno. Kora je tamnosiva do crnkasta, debela nekad i do 10 cm, u starijoj dobi duboko ispucala na izdužene nepravilne ploče [289,290]. Igljice (četine) su po dvije u rukavcu, tamnozeleno, krute, blago povijene naglo zašiljenog vrha [291]. Četinari su jedan od najčešćih izvora za dobijanje etarskih ulja [292]. Upotreba etarskih ulja različitih biljaka je u velikoj ekspanziji. Etarsko ulje crnog bora se pored ostalog koristi u medicinske svrhe. Biljni materijal (iglice) crnog bora prikupljene su u martu 2022. godine sa Suvobora koji pripada grupi Valjevskih planina u Srbiji. Vaučer uzorci su deponovani u Herbarijumu Instituta za botaniku i Botaničke bašte "Jevremovac" (BEOU 17912). Etersko ulje crnog bora je dobijeno iz 500 g svježih iglica koje su usitnjene u laboratorijskom blenderu. Biljni materijal je stavljena u balon sa 2000 mL destilovane vode. Hidrodestilacija pomoću Klevendžerove aparature postupkom opisanim u [293] je trajala 3 h. Postupak dobijanja etarskog ulja je prikazan na slici 20. Etarsko ulje dobijeno ovim postupkom je držano na 4 °C do dalje analize.

Fitohemikalije, odnosno aktivne supstance etarskog ulja crnog bora ispitivane u ovoj studiji su α -pinen, β -pinen i kariofilen od proizvođača *Sigma-Aldich*. Osnovni rastvori inhibitora (etarskog ulja crnog bora, α -pinena, β -pinena i kariofilena) pripremljeni su rastvaranjem u 30% (vol.) etanolu [184,290,294]. Količina etanola u rastvorima bez i sa inhibitorom bila je ista da bi se isključio njegov potencijalni uticaj na efekat inhibicije. Određene količine inhibitora i kiseline su dodate dejonizovanoj vodi da bi se dobili 1 M rastvori HCl sa određenim koncentracijama inhibitora. Etarsko ulje crnog bora je ispitivano u koncentracijama od 50, 80, 100, 200 i 300 ppm. Odabrana je koncentracija od 80 ppm za testiranje efikasnosti fitohemikalija koje su upoređene sa 80 ppm etarskog ulja. Takođe, ove aktivne supstance su ispitane i u koncentracijama u kojima su prisutne u 100 ppm crnog bora (66,5 ppm za α -pinen, 2,1 ppm za β -pinen i 5,6 ppm za kariofilen).

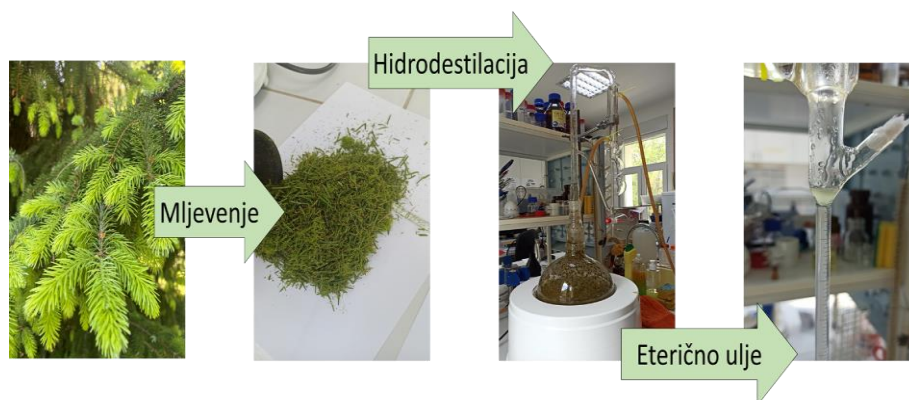


Slika 20. Ekološki postupak dobijanja etarskog ulja crnog bora

Pančićeva omorika ili Srpska omorika (*Picea omorika* (Pančić) Purk.) je vrsta smrče i endemska vrsta istočne Bosne, zapadne i jugozapadne Srbije, koja naseljava strme nagibe sjeverne i sjeveroistočne ekspozicije. Ovu vrstu karakteriše pravo i vitko deblo sa tankom crvenosmeđom korom, zatim usko piradidalna krošnja, grane tanke i lučno savijene prema gore. Igljice (četine) su tamnozeleno sa gornje strane, dok su sa donje vidljive dvije plavičastobijele linije, vrh im je tup ili

kratko zašiljen [291]. Ovaj četinar je planinska vrsta, ali dobro uspijeva i u urbanim, zagađenim sredinama. Veoma je otporna na aerozagađenje i na velike vrućine. Ovo je reliktna vrsta koja je opstala još od tercijara. Biljni materijal (listovi - četine) je sakupljen tokom 2022. godine u Botaničkoj bašti "Jevremovac" u Beogradu. Vaučer uzorci su deponovani u Herbarijumu Instituta za botaniku i Botaničke bašte "Jevremovac" (BEOU 18012). Za potrebe dobijanja etarskog ulja korišćeno je 300 g biljnog materijala (iglica) koje su usitnjene u blenderu zatim i potopljene u balon sa 2000 ml destilovane vode. Etarsko ulje Pančičeve omorike je dobijeno pomoću aparature po Klevendžeru, destilacijom u trajanju od 3 sata. Na slici 21 je prikazan postupak dobijanja etarskog ulja Pančičeve omorike.

Osnovni rastvori etarskog ulja Pančičeve omorike pripremljeni su rastvaranjem u 30% (vol.) etanolu [184,294]. Količina etil alkohola u rastvorima sa uljem i bez njega bila je ista da bi se isključio njegov uticaj na rezultat inhibicije. Određene količine ulja i kiseline su dodate dejonizovanoj vodi da bi se dobili 1 M rastvori HCl sa koncentracijama inhibitora 50, 100, 200 i 300 ppm.



Slika 21. Ekološki proces dobijanja inhibitora na bazi etarskog ulja Pančičeve omorike

Amnokiseline i oligopeptidi koji su ispitivani kao inhibitori korozije čelika u 1 M rastvoru HCl su: glicin (Gly), glutaminska kiselina (Glu), cistein (Cys), glutation (Glt) i dipeptid glutaminske kiseline (Gly-Glu) koje je isporučila *Sigma Aldrich*. Uzorci ugljeničnog čelika su potopljene u elektrolit (1 M HCl) u kome je rastvoreno šest sledećih kombinacija inhibitora: 3 mM Gly, 3 mM Glu, 3 mM Cys, 1 mM Gly + 1 mM Glu + 1 mM Cys, zatim 2 mM Gly-Glu + 1 mM Cys i na kraju 3 mM Glt [295].

Zaštitna svojstva inhibitora su ispitivana na pločicama ugljeničnog čelika dužine 4 cm, širine 2 cm i debljine 3 mm. Hemijski sastav ovih pločica je: Mn (0,276%), Cu (0,025%), Cr (0,030%), Ni (0,012%), C (0,080%), ostatak je Fe. Prije svakog eksperimenta, nečistoće na površini uzoraka radne elektrode pažljivo su uklonjene pomoću brusnog papira finoće 200, 400, 600, 800, 1000 i 1500. Uzorci su zatim isprani dejonizovanom vodom i 99,7% etanolom i brzo osušeni na vazduhu.

6.1.2. Legura aluminijuma AA2024 i inhibitori za neutralnu sredinu

Ispitivanja otpornosti legure aluminijuma AA2024 na koroziju su obavljena u rastvorima 0,1 M NaCl, bez i u prisustvu inhibitora korozije.

Natrijumova so mliječne kiseline, tj. natrijum-laktat je zelena, organska supstanca. Natrijum-laktat spada u bezbjedne supstance, ne utiče štetno na zdravlje ljudi i životnu sredinu. Koristi se u prehrambenoj industriji, u medicinske svrhe i u kozmetologiji. Cerijum-hlorid heptahidrat ($CeCl_3 \cdot 7H_2O$) i natrijum-laktat ($CH_3CHOHCOONa$) dobijeni od proizvođača *Sigma Aldrich* su izabrani kao zelene supstance za testiranje inhibitorских performansi u 0,1 M NaCl rastvoru. Ispitivano je dejstvo pojedinačnih supstanci, kao i njihova sinergija. Koncentracija inhibitora $CeCl_3$ bila je 0,1 mM, dok je koncentracija testirane smješe bila 0,1 mM $CeCl_3$ + 0,3 mM Na-laktata. Brzina korozije je ispitivana nakon 1 h i 24 h potapanja u 0,1 M rastvor NaCl bez i sa inhibitorima.

Kao ekološko-prihvatljivi inhibitori ispitivani su i kompleksi Ce, Nd i Sm sa tioglikolatnim ligandima. Tioglikolatna kiselina i njene soli, pored ostalog, široko se koriste u kozmetologiji. Korišćeni reagensi potrebni za sintezu inhibitora su cerijum-hlorid heptahidrat ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), neodijum-hlorid heksahidrat ($\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), samarijum-nitrat heksahidrat ($\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) i natrijum-tioglikolat ($\text{SHCH}_2\text{COONa}$). Sve hemikalije su analitičke čistoće i korišćene su u stanju u kakvom su bile kad su nabavljene od proizvođača *Sigma Aldrich*. Sinteza inhibitora je vršena prema proceduri iz prethodnog istraživanja [280]. Dobijeni su prahovi bijele boje: cerijum-tioglikolat (Ce-tiog), neodijum-tioglikolat (Nd-tiog) i samarijum-tioglikolat (Sm-tiog). Određene koncentracije ovih kompleksa (RE-tiog) su rastvorene u 0,1 M rastvoru NaCl i dalje korišćene za ispitivanje njihovih inhibitorских karakteristika. Efikasnost RE-tiog je upoređena sa efikasnošću neorganskih soli lantanoida iz kojih su ovi kompleksi dobijeni. Takođe, inhibitorско ponašanje ovih hibridnih jedinjenja je ispitivano nakon 1 h, 24 h, 48 h i 72 h.

Uzorci debljine 7 mm (radna elektroda) su dobijeni siječenjem ekstrudirane šipke prečnika 25 mm napravljene od legure aluminijuma AA2024. Hemijski sastav legure aluminijuma AA2024 je: 3,957% Cu, 1,23% Mg, 0,751% Mn, 0,319% Fe, 0,489% Si, a ostatak je Al. Prije elektrohemijskih ispitivanja nečistoće sa površine uzoraka su uklonjene pomoću brusnog papira sve veće finoće, od 120 do 3000. Potom su uzorci odmašćeni etanolom, isprani destilovanom vodom i brzo osušeni. Do početka mjerenja uzorci su držani u eksikatoru [277].

6.2. Metode mjerenja i aparature

6.2.1. Gasna hromatografija–detekcija plamene jonizacije (GC-FID) i gasna hromatografija–masena spektrometrija (GC/MS)

Sastav etarskog ulja crnog bora i Pančičeve omorike određen je pomoću GC–FID i GC/MS upotrebom sistema *Agilent 7890A* opremljenog plameno-jonizacionim detektorom (FID) i selektivnim masenim detektorom 5975C (MSD) sa split/splitless injektorom (10:1) i temperaturom od 220°C. Injektovan je 1 μl ulja. Razdvajanje je vršeno na HP-5 MSI kondenzovanoj silikonskoj kapilarnoj koloni dužine 30 m, unutrašnjeg prečnika 0,25 mm i debljine filma 0,25 μm . Temperatura kolone je linearno programirana od 60°C do 240°C sa promenom od 3 °C/min. Temperatura detektora bila je 300°C. Kao noseći gas korišćen je helijum (1.0 ml/min na 210°C) pod konstantnim pritiskom. Merenje masa (EI-MS, 70 eV) vršeno je u opsegu m/z 40-550 Daltona. Pretraga biblioteke i masena spektralna dekonvolucija i ekstrakcija vršene su korišćenjem softvera NIST AMDIS (automatizovani sistem za masenu spektralnu dekonvoluciju i identifikaciju) verzija 2.64.113.71, sa parametrima analize podataka o kalibraciji indeksa zadržavanja (RI) podešenim na visok nivo i 10% penalty određivanja za jedinjenja bez RI (retencioni indeksi). RI su eksperimentalno određeni korišćenjem standardne metode koja uključuje vreme retencije (t_R) n-alkana, koji su injektirani nakon etarskog ulja pod istim hromatografskim uslovima. Pretraživanje je vršeno u internoj biblioteci, koja sadrži 4972 spektara. Relativni sadržaj identifikovanih jedinjenja izračunat je iz površina pikova GC.

6.2.2. Infracrvena spektroskopija sa Furijevom transformacijom (ATR-FTIR)

Za određivanje i analizu funkcionalnih grupa široke lepeze organskih jedinjenja prisutnih u etarskim uljima koja su testirana kao zeleni inhibitori korozije u ovom istraživanju korišćena je FTIR spektroskopija. Takođe, ova metoda je upotrijebljena za određivanje i analizu funkcionalnih grupa sintetisanih RE-tiog kompleksa, kao i za analizu adsorbovanog inhibitorскоg filma sačinjenog od RE-tiog vrsta na površini AA2024.

Karakterizacija ovih zelenih inhibitora je izvršena pomoću *Thermo Scientific Nicolet iS10* spektrometra u opsegu od 4000 do 400 cm^{-1} sa tehnikom prigušene ukupne refleksije (ATR) [290].

6.2.3. Elektrohemijske metode

Elektrohemijska ispitivanja (spektroskopija elektrohemijske impedancije, SEI, i polarizaciona mjerenja) su obavljena pomoću uređaja *GAMRY Reference 600 Potenciostat/Galvanostata/ZRA*. Svi eksperimenti su urađeni u klasičnoj elektrohemijskoj ćeliji sa tri elektrode: zasićena kalomelova elektroda (ZKE) kao referentna, platinska mrežica kao kontra elektroda i pločica ispitivanog metala (ugljenični čelik ili legura aluminijuma AA2024) kao radna elektroda. Da bi se uspostavilo stacionarno stanje, odnosno stabilan korozioni potencijal (E_{kor}), uzorci radnih elektroda su potopljani u ispitivane rastvore i ostavljeni na potencijalu otvorenog kola 1 h prije svih elektrohemijskih mjerenja.

SEI mjerenja, za obje vrste radnih elektroda, su vršena na potencijalu otvorenog kola, u opsegu frekvencija od 0,01 Hz do 100 kHz sa 10 tačaka po dekadi korišćenjem amplitude sinusoidalnog napona od 10 mV.

Polarizaciona mjerenja u kiseloj sredini na ugljeničnom čeliku su vršena polarizovanjem radne elektrode u opsegu potencijala od -0,25 V u katodnom smjeru do +0,25 V u anodnom smjeru u odnosu na E_{kor} .

Sva polarizaciona mjerenja, u neutralnim sredinama na leguri aluminijuma AA2024, su počela od katodnog potencijala -0,25 V u odnosu na potencijal korozije (E_{kor}) do potencijala u anodnoj oblasti u kojoj dolazi do pojave piting korozije (E_{pit}), tj. do naglog povećanja struje. Brzina od promjene potencijala od 1 mVs^{-1} je primijenjena nakon uspostavljanja stabilnog E_{kor} (do 60 min).

Dobijeni eksperimentalni rezultati su analizirani korišćenjem softverskog paketa *Gamry Echem Analyst* [277,290,295].

6.2.4. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Za analizu morfologije površine ugljeničnog čelika u čistoj 1 M HCl i u rastvoru sa 200 ppm etarskog ulja Pančičeve omorike korišćen je skenirajući elektronski mikroskop *JEOL 840A*. Prije analize površina uzoraka čelika je tretirana brusnim papirom do finoće 1000.

Morfologija površine legure aluminijuma AA2024 je takođe analizirana pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa, opremljenog sa energetski disperzionom atomskom spektroskopijom, EDS (*INCA Penta FET × 3 EDS*) [277]. SEM/EDS analiza je omogućila praćenje napredovanja korozije i adsorpcije inhibitora (Ce-laktata i RE-tiog) na leguri AA2024. Prije mikroskopske analize, uzorci legure aluminijuma AA2024 su brušeni i polirani. Poliranje je obavljeno upotrebom Al_2O_3 paste za poliranje sa veličinom čestica od 5 μm , 1 μm i 0,3 μm .

6.2.5. Fotoelektronska spektroskopija X-zraka (XPS)

XPS analiza je omogućila dublji uvid u mehanizam djelovanja etarskog ulja Pančičeve omorike, glutationa (Glt), Ce-laktata i Ce-tiog. Pomoću ove metode određen je sastav inhibitorskog filma na površini ugljeničnog čelika i legure AA2024.

XPS spektri su snimljeni pomoću SPECS Systems sa izvorom X zraka XP50M (*XP50M X-ray source for Focus 500 and PHOIBOS 100/150 analyzer*). Široki spektri (0–1000 eV) su dobijeni u režimu prenosa fiksnog analizatora (FAT), korišćenjem izvora Al $K\alpha$ (1486,74 eV). *SpecsLab* softver za analizu podataka koji je isporučio proizvođač omogućio je prikupljanje spektra. Fitovanje i dekonvolucija spektara visoke rezolucije je izvršena u programu *OriginPro 9.0 64Bit*. Dobijeni spektri visoke rezolucije su fitovani oblicima linija tipa Fogt i Gaus. Metode Širli i Tugard su korišćene za korekciju bazne linije [277,295].

6.2.6. Optička mikroskopija i mikroskopija atomske sile

Da bi se dobila potvrda o zaštitnim mogućnostima, kao i da bi se potvrdile eksperimentalno dobijene razlike u efikasnosti između Gly-Glu + Cys, Gly + Glu + Cys i Glt analizirana je morfologija

površine čeličnih elektroda optičkim mikroskopom *Olympys CX 41* opremljenim sa *Olympys UC 30* kamerom, kao i mikroskopijom atomskih sila (AFM). AFM slike su dobijene pomoću uređaja *NanoScope III A* (*Veeco Digital Instruments, USA*). AFM slike u režimu tapkanja su snimljene na sobnoj temperaturi korišćenjem ugraviranih silikonskih konzola sa konstantom sile 60 N/m. Analiza slike je urađena softverom za obradu slike *Nanoscope*. Hrapavost površine (RMS) određena je na površini od $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Hrapavost (RMS) se izračunava kao srednji kvadratni prosjek odstupanja visine uzetih od srednje ravni podataka [295]:

$$\sqrt{\frac{\sum Z_i^2}{n}} = RMS \quad (24)$$

Z_i je maksimalno vertikalno rastojanje između najviše i najniže tačke površine.

6.2.7. Metoda za određivanje ugla kvašenja (kontaktnog ugla)

Određivanje ugla kvašenja je primijenjeno kod izučavanja inhibitorskih potencijala etarskih ulja crnog bora i Pančičeve omorike u zaštiti ugljeničnog čelika u 1 M HCl rastvoru. Nakon uklanjanja čeličnih pločica iz testiranih rastvora, one su isprane destilovanom vodom i osušene. Mjerenja su vršena na sobnoj temperaturi stavljanjem kapljice vode na uzorke čelika. Za određivanje ugla kvašenja korišćena je dejonizovana *Milli-Q* voda.

Kontaktni ugao je određen za uzorak ugljeničnog čelika koji je bio potopljen 1 h u 1 M rastvoru HCl. Takođe, ugao je izmjeren i za uzorke metala nakon 1 h i nakon 4 h potapanja u rastvore sa etarskim uljima (50 ppm etarskog ulja crnog bora i 200 ppm etarskog ulja Pančičeve omorike).

Za snimanje kontaktnog ugla korišćen je optički mikroskop (*Smart 5MP Pro, Delta Optical Instruments, Inc., North Little Rock, AR, SAD*). Ugao kvašenja za sve čelične uzorke je izmjeren pomoću softvera za analizu slike *Image-Pro Plus 4.0* (*Media Cybernetics Inc., Rockville, MD, USA*) [290].

6.2.8. Teorijski proračuni

Radi utvrđivanja načina vezivanja komponenti etarskog ulja Pančičeve omorike za supstrat gvožđa, optimizovani su inhibitori bornil-acetata, borneola i kamfena na površini Fe(110). Optimizacije geometrija i simulacije molekulske dinamike su izvedene korišćenjem metode čvrstog vezivanja bazirane na teoriji funkcionala gustine (SCC-DFTB) koja je izvršena u softveru DFTB+ [296]. Trans3d [297] i mio [298] skupovi parametara Slater-Koster-a zajedno sa Grimeovom D4 empirijskom korekcijom disperzije [299,300] su korišćeni za opisivanje interakcija inhibitora sa površinom metala. Svi proračuni su bili spin-polarizovani i kriterijumi SCC konvergencije su postavljeni na 10⁻⁵ a.u. Da bi se poboljšala konvergencija, korišćena je Broidenova šema miješanja elektronske gustine i Fermi-Diracove funkcije raspodele za jednočestična stanja sa elektronskom temperaturom postavljenom na 1500 K. Za opis bcc jedinične ćelije gvožđa korišćena je 10x10x10 Monkhorst-Pack mreža. Površina gvožđa je modelirana pravljenjem superćelije dimenzija 7x7x4 duž (110) kristalografske ravni. Svi proračuni Fe(110) superćelije su izvedeni u Γ -tački pri čemu su slojevi razdvojeni vakuumom od 30 Å kako bi se izbegla interakcija između periodičnih replika superćelija koje predstavljaju (110) površinu. Položaji atoma dva donja sloja su fiksirani tokom optimizacije da bi oponašali pozicije atoma gvožđa u unutrašnjosti materijala. Energije interakcije molekula inhibitora i Fe supstrata su procijenjene pomoću jednačine:

$$E_{int} = E_{inh@Fe} - (E_{Fe} + E_{inh}) \quad (25)$$

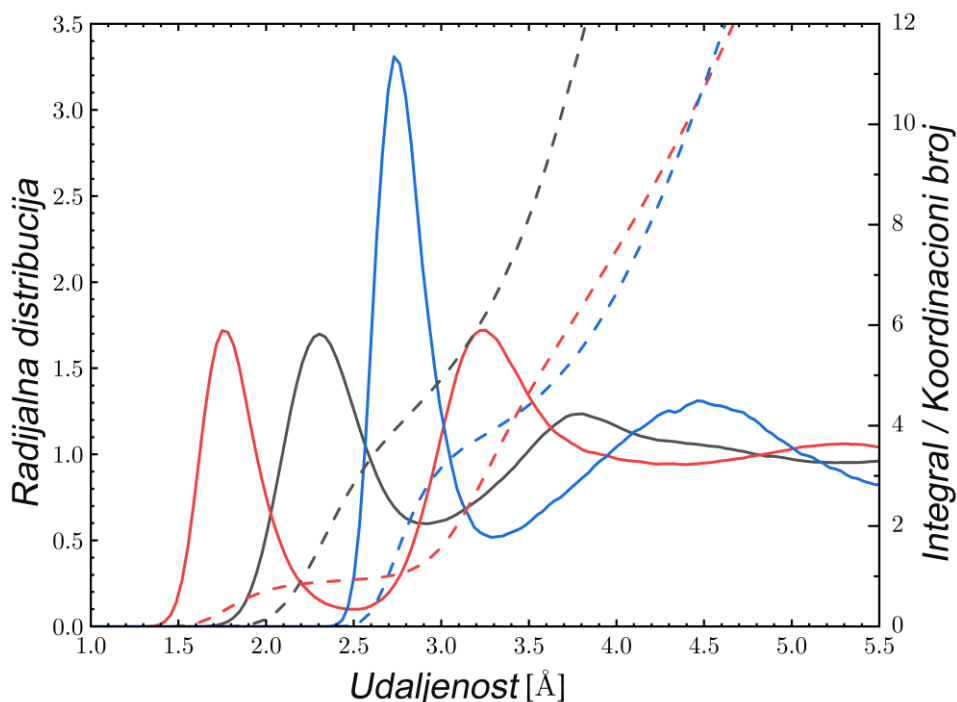
gdje je $E_{inh@Fe}$ energija optimizovanog molekula inhibitora adsorbovanog na ploči, E_{Fe} i E_{inh} predstavljaju energije izolovane Fe(110) superćelije gvožđa i molekula inhibitora, respektivno. Optimizacija geometrije je izvršena korišćenjem 10⁻⁵ i 10⁻⁴ a.u. pragovi konvergencije za sile koje

djeluju na jezgra i pomjeranja atomskih pozicija, redom. Parcijalna atomska naelektrisanja su izračunata primenom CM5 metode [301]. Molekulska dinamika (MD) zasnovana na DFTB je izvedena korišćenjem redukovane $7 \times 7 \times 3$ superćelije Fe(110). U ovom slučaju, fiksirani su samo položaji atoma poslednjeg, donjeg sloja. DFTB-MD trajektorije su propagirane sa vremenskim korakom od 0,5 fs koristeći Verleov algoritam za brzinu. Sistemi su simulirani u NVT ansamblu. Temperatura od 300 K održavana je konstantnom pomoću Nosé-Hoover-ovog lančanog termostata [302]. DFTB-MD simulacije su započete od optimizovanih geometrija. Uravnoteženje i simulacije iz kojih su izvlačeni podaci su trajale 2 odnosno 10 ps.

Amino kiseline i peptidi mogu imati širok spektar mogućih konformera. Sistematsko pronalaženje najstabilnijeg konformera na površini metala je računski zahtjevan zadatak. Cilj je da se ispita vezivanje različitih funkcionalnih grupa za atome gvožđa, pa je stoga korišćen pojednostavljeni računski pristup. Površina metala je aproksimirana klasterom koji se sastoji od četiri atoma gvožđa, a kompleksi inhibitora i gvožđa su optimizovani u dva koraka. U prvom koraku, korišćen je alat za uzorkovanje ansambla konformer-rotamer implementiran u CREST kodu radi generisanja svih konformera zasnovanih na semiempirijskoj kvantnohemijskoj metodi (GFN-xTB) koju su razvili Grim i saradnici [303]. GFN2-xTB metoda je korišćena zajedno sa analitičkim linearizovanim *Poisson-Boltzmann* (ALPB) modelom [304] kako bi se implicitni rastvarač (voda) uzeo u obzir. Nakon toga, strukture sa najnižim Gibsovim energijama su odabrane i ponovo optimizovane sa/bez klastera gvožđa korišćenjem DFT metode sa PBE/PBE funkcionalom [305] i Grimovom korekcijom D3 za interakcije disperzije [306]. Kao što je ranije prikazano, najstabilnije spinsko stanje za klaster sa četiri atoma gvožđa imalo je multipletnost od 15 [307]. Molekulske orbitale su razvijene u bazi TZVP [308] i parcijalna atomska naelektrisanja su izračunata korišćenjem Hiršfeldove metode [309]. Za sve optimizovane geometrije, izračunate su harmonijske vibracione frekvencije kako bi se utvrdilo da se radi o minimumu na potencijalnoj površi. Energije vezivanja su korigovane za grešku superpozicije baznog skupa [310,311]. Svi DFT proračuni su obavljani korišćenjem programa Gausijan (*Gaussian 09 (Rev. D.01) program*) [312]. Da bi se emulirali kiseli eksperimentalni uslovi, sva jedinjenja su imala protonovanu aminska funkcionalnu grupu [295].

Za proračune elektronske strukture inhibitora RE-tiog je korišćena je DFT metoda sa PBE0 funkcionalom [313,314] i def2-SVP baznim skupom [315,316] za sve atome kao i dodatni ECP pseudopotencijal [317] za atome metala lantanida. Utvrđeno je da je spinsko stanje najveće multipletnosti i najstabilnije u svim slučajevima, odnosno dublet, kvartet i šestet za komplekse koji sadrže Ce^{3+} , Nd^{3+} i Sm^{3+} , respektivno. Atomska naelektrisanja i spin gustine su određene analizom prirodne populacije. Hidratizovani Ce^{3+} kompleks je proučavan korišćenjem molekulske dinamike zasnovane na teoriji funkcionala gustine (DFT-MD) sa PBE funkcionalom [314], Grimovom D3 korekcijom [306] za disperzione interakcije i Habardovom U korekcijom za jako povezane d i f elektrone [318]. Elektronska gustina je aproksimirana korišćenjem DZVP [319,320] baznog skupa zajedno sa ravnim talasima (GPW) [321] kao i pseudopotencijalima GTH tipa [322]. Granica i relativna granica za razvoj ravnih talasa su postavljene na 475 i 50 Ry, respektivno. Ce^{3+} kompleks je solvatisan sa 165 molekula vode. Početna konfiguracija za DFT-MD simulaciju pripremljena je izvođenjem simulacije molekulske dinamike polja sila čiji su parametri pripremljeni uz pomoć programskog paketa *AmberTools20* [323]. GAFF [324] i TIP3P [325] parametri su korišćeni za opisivanje liganada i molekula vode, kao i atoma Ce. Atomska naelektrisanja su dobijena korišćenjem AM1-BCC modela [326]. NPT molekulska dinamika u trajanju od 2 ns je korišćena za određivanje prosječne veličine kutije za simulaciju u sobnim uslovima. Termostat i barostat su podešeni da uravnoteže sistem na 298 K i 1 bar, respektivno, koristeći vremenske konstante od 100 fs. Dužine stranica ortorombičnih jediničnih ćelija su usrednjene iz poslednjih 1 ns molekulske dinamike i utvrđeno je da iznose 17,753, 17,914 i 17,487 Å duž pravca x, y i z, respektivno. Nakon toga, sistem je dalje uravnotežen na 300 K u NVT ansamblu tokom 1 ns, a zatim još 2 ps koristeći DFT-MD. Simulacija solvatisanog Ce^{3+} kompleksa iz koje su korišćeni podaci je trajala 10 ps pod istim uslovima. Konstantna temperatura je održavana uz pomoć CSVR termostata [327], a vremenski koraci od 0,5 fs i 0,0625 fs su korišćeni za rešavanje Njutnovih jednačina kretanja za DFT-MD i proračune bazirane na polju sila, respektivno. Svi proračuni molekularne dinamike su sprovedeni

korišćenjem programskog paketa CP2K [328]. Radijalne i prostorne distribucione funkcije su izračunate korišćenjem softvera TRAVIS [329]. VMD program [330] je korišćen za prikazivanje prostorne distribucione funkcije. Da bismo procijenili kvalitet DFT-MD simulacije, odnosno strukturne karakteristike vode oko rastvorene supstance, izračunali smo radijalne distribucione funkcije za molekule vode g_{OwOw} , g_{HwOw} , i g_{HwHw} i uporedili ih sa eksperimentalno dobijenim [331]. Rezultati predstavljeni na slici 22 i tabeli 1 pokazali su donekle prestrukturirane radijalne distribucione funkcije a koje se javljaju usled korišćenja pomenutog funkcionala [328,331,332].



Slika 22. Funkcija radijalne distribucije između atoma kiseonika (Ow) i vodonika (Hw) iz molekula vode (puna linija) i njihovih odgovarajućih integralnih vrijednosti (isprekidane linije): molekuli: g_{OwOw} (plave linije) g_{OwHw} (crvene linije) i g_{HwHw} (crne linije)

Koordinacija Ow-Ow određena iz naše simulacije jednaka je 4,0 što je niže za 0,7 od eksperimentalno utvrđene. Međutim, smatramo da uočene razlike nisu mogle značajno uticati na zaključke koji proističu iz DFT-MD simulacije.

Tabela 1. Položaj maksimuma (r_{max}) i minimuma (r_{min}) (u Å) i odgovarajućih intenziteta funkcija radijalne distribucije molekula vode (g_{max} and g_{min}). Eksperimentalne vrijednosti su date u zagradi

	Ow-Ow	Ow-Hw	Hw-Hw
r_{max}	2,73 (2,73)	1,75	2,30
g_{max}	3,31 (2,83)	1,72	1,70
r_{min}	3,29 (3,41)	2,50	2,93
g_{min}	0,52 (0,79)	0,10	0,60
g_{max}/g_{min}	6,37 (3,58)	17,2	2,83

7. Rezultati i diskusija

7.1. Organski, zeleni inhibitori na bazi biljaka i fitohemikalija za inhibiciju korozije ugljeničnog čelika u kiseloj sredini

Fokus modernih istraživanja je potraga za adekvatnom, ekološki prihvatljivom i zelenom zamjenom toksičnih, organskih, komercijalnih inhibitora korozije koja će smanjiti brzinu korozije čelika u procesima kiselog čišćenja u industrijama. Proces čišćenja metalnih djelova od rđe i drugih površinskih nečistoća je kratak proces koji ima za cilj smanjenje habanja i rastvaranja metala, pa je stoga, u ovom istraživanju, vrijeme trajanja eksperimentalnih testiranja inhibitora 4 h.

Odlični rezultati ostvareni na polju zaštite od korozije upotrebom inhibitora na bazi biljaka umnogome promoviraju potrebu za njihovom industrijskom proizvodnjom, između ostalog i zbog bezbjednosnih i socioekonomskih implikacija. Različiti ekstrakti biljaka su ostvarili veliku popularnost u oblasti zaštite metala od korozije, ali naučnici ukazuju i na neke propuste u njihovom ispitivanju. Jedan od najvećih nedostataka ranijih proučavanja inhibitora korozije na bazi etarskih ulja i ekstrakata je bila neadekvatna identifikacija i karakterizacija aktivnih molekula koji se nalaze u biljnoj smješi. Takođe, postoji i manjak relevantnih podataka o relativnoj efikasnosti u smanjenju brzine korozije fitohemikalija zastupljenih u etarskim uljima i ekstraktima. Dobijanjem informacija o inhibitorskoj efikasnosti fitohemikalija otvara se put njihovom izolovanju iz etarskih ulja i ekstrakata ili proizvodnji u laboratoriji, a sve to u cilju komercijalne upotrebe [333].

7.1.1. Etarsko ulje crnog bora i fitohemikalije kao zeleni inhibitori korozije ugljeničnog čelika

Prema dostupnim literaturnim podacima, etarsko ulje crnog bora nikada nije testirano u svojstvu inhibitora korozije nijednog metala ili legure. Cilj prvog dijela istraživanja je bio da se procijeni inhibitori efekat ulja dobijenog iz iglica crnog bora kao potencijalne, ekološki prihvatljive zamjene niza štetnih sintetičkih organskih jedinjenja koja se koriste kao inhibitori korozije čelika u agresivnom, 1 M rastvoru HCl. Odabir iglica crnog bora kao prirodnog izvora inhibitora korozije, ne škodi samoj biljci jer su četinari višegodišnje vrste, sa krupnim stablima i krošnjama i spadaju u obnovljive izvore etarskih ulja.

α -pinen, β -pinen i kariofilen su veoma često dominantne komponente etarskih ulja biljaka, među kojima je i etarsko ulje crnog bora, koja su se pokazala kao jako dobri inhibitori. Međutim, uprkos tome, u literaturi nema podataka o njihovoj pojedinačnoj aktivnosti. Shodno tome, cilj drugog dijela istraživanja je bio da se ispita efikasnost istih koncentracija ovih fitohemikalija i crnog bora na ugljeničnom čeliku u 1 M rastvoru HCl da bi se uporedio njihov inhibitori efekat. Ispitan je takođe i uticaj koji ostvaruju ove tri fitohemikalije u koncentracijama u kojima se nalaze u 100 ppm etarskog ulja.

7.1.1.1. Određivanje sastava etarskog ulja crnog bora i karakterizacija

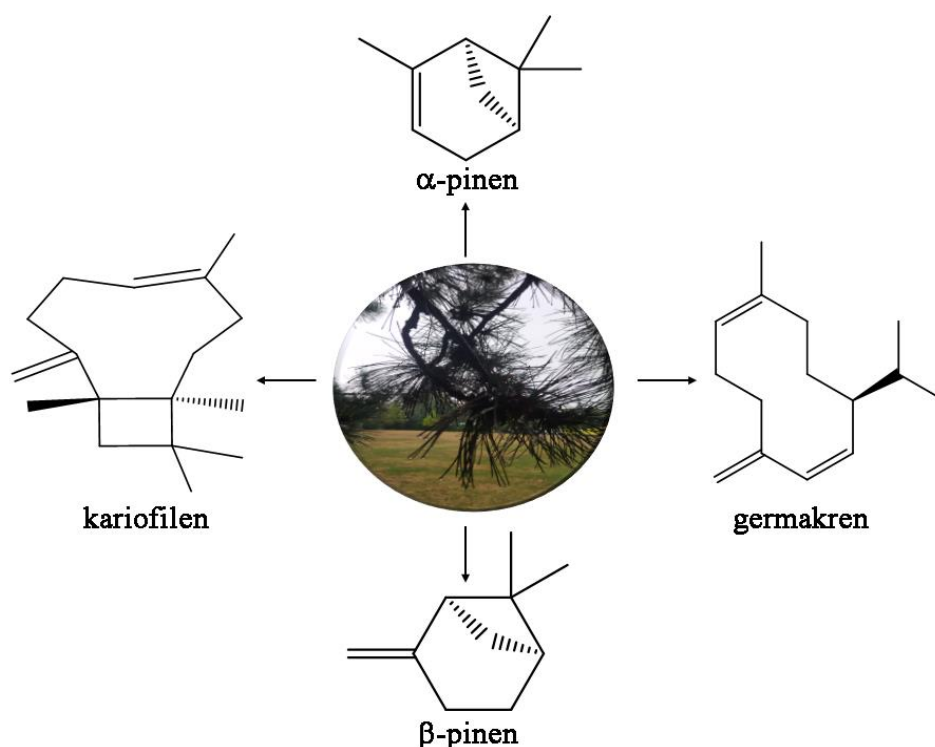
U sastavu etarskog ulja dobijenog od iglica crnog bora detektovana su 52 jedinjenja. U Tabeli 2 prikazane su dominantne aktivne komponente i njihov procenat zastupljenosti u ulju. Iznad 2% u etarskom ulju prisutni su monoterpenski ugljovodonici α -pinen i β -pinen, kao i seskviterpenski ugljovodonici germakren D i E-kariofilen. Ove četiri fitohemikalije čine 88,3% ukupnog sastava ulja, a sami α -pinen 66,5%. Na slici 23 prikazane su molekulske strukturne formule ovih jedinjenja [290].

Tabela 2. Dominantna jedinjenja etarskog ulja napravljenog od iglica crnog bora

RI ^a	Jedinjenje	Hemijska formula	Procenat u ulju (%) ^b
931	α -pinen	C ₁₀ H ₁₆	66,53
975	β -pinen	C ₁₀ H ₁₆	2,11
1423	<i>E</i> -kariofilen	C ₁₅ H ₂₄	5,67
1487	germakren D	C ₁₅ H ₂₄	14,05
/	Ukupno	/	88,36

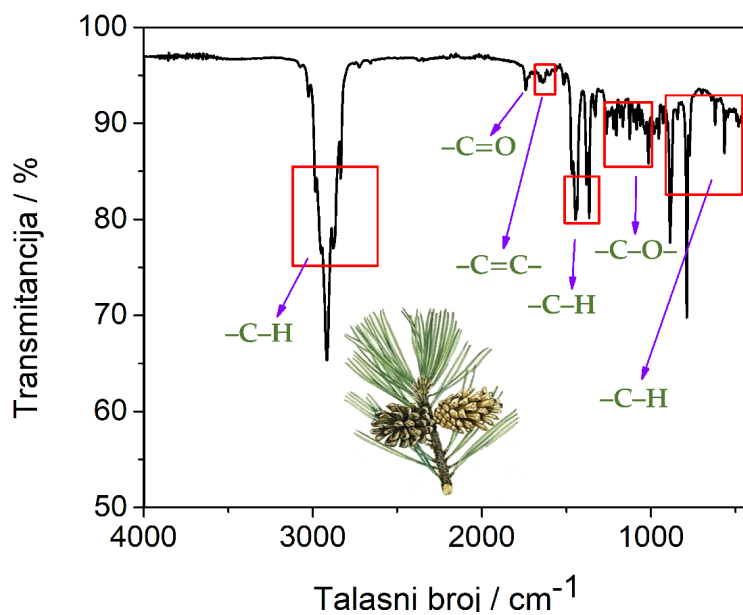
^a Indeksi zadržavanja (RI) su eksperimentalno određeni korišćenjem standardne metode koja uključuje retencionna vremena (tR) n-alkana, koji su ubrizgani pod istim hromatografskim uslovima.

^b Sadržaji su dati kao procenti od ukupnog sastava etarskog ulja



Slika 23. Molekulske strukture identifikovanih dominantnih komponenti etarskog ulja crnog bora

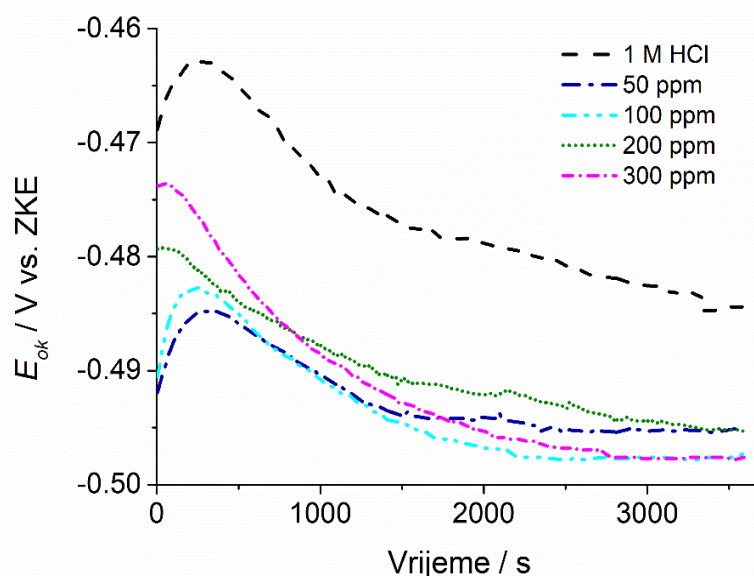
Funkcionalne grupe fitohemikalija etarskog ulja imaju važnu ulogu u mehanizmu inhibicije korozije jer se preko njih odigrava proces adsorpcije na površini metala. FTIR spektroskopija je korišćena za identifikaciju mogućih adsorpcionih centara. Kao što se može vidjeti iz spektra na slici 24, vibracija istezanja C-H grupe je detektovana na oko 2900 cm⁻¹ [68,80,81,130,172,334]. Trake aktivnih funkcionalnih grupa, -C=O- i -C=C-, koje potiču od aromatičnih prstenova primijećene su na talasnim dužinama od 1740,12 cm⁻¹ [130,185] i na oko 1600 cm⁻¹ [68,80,130,335], redom. Trake na 1446 cm⁻¹ [80] i na oko 1380 cm⁻¹ [68,335] pripisuju se -C-H vibracijama koje potiču od -CH₃ grupe. Pikovi koji se pojavljuju na oko 1200 cm⁻¹ i 1000 cm⁻¹ su povezani sa -C-O- vibracijama [76,80,171,172,335]. Apsorpcioni pikovi između 600 i 900 cm⁻¹, tj. ispod 1000 cm⁻¹ odgovaraju aromatičnim i alifatičnim -C-H vibracijama [68,80,81,290,335].



Slika 24. FTIR spektar etarskog ulja crnog bora

7.1.1.2. Rezultati mjerenja potencijala otvorenog kola čelika sa i bez dodatka etarskog ulja crnog bora

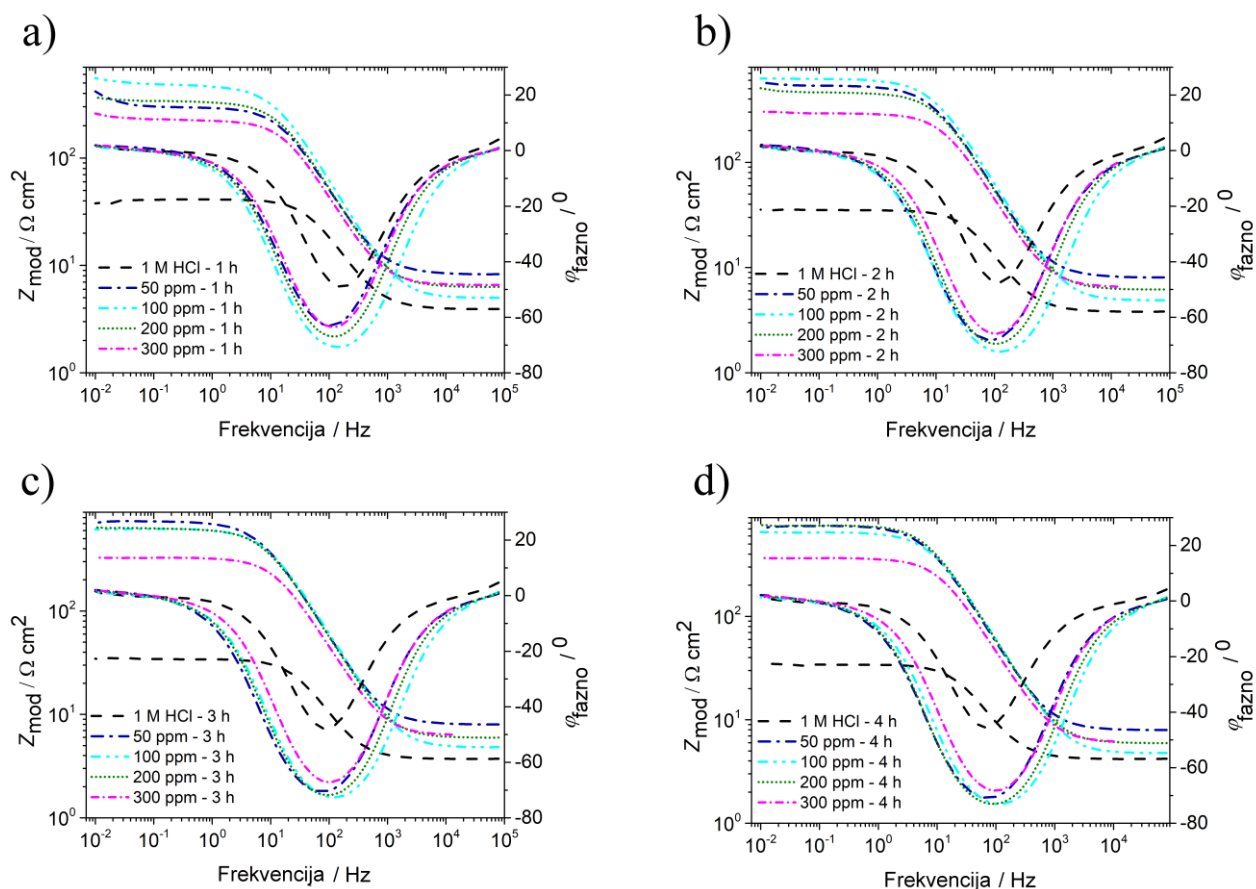
Vrijednosti potencijala otvorenog kola, E_{ok} , u funkciji vremena potapanja koje je iznosilo 3600 s za uzorke ugljeničnog čelika bez i sa 50, 100, 200 i 300 ppm etarskog ulja crnog bora prikazane su na slici 25. Sa dijagrama se vidi da se stabilan potencijal uspostavlja posle određenog vremena u agresivnoj sredini. Takođe se može vidjeti da se krive promene E_{ok} inhibiranih uzoraka čelika nalaze na negativnijim vrijednostima potencijala u poređenju sa E_{ok} uzorka bez inhibitora što ukazuje na adsorpciju supstanci iz ulja na površini čelika. Usled adsorpcije inhibitora dolazi do promjene koncentracije agresivnih vrsta na granici faza čelik/elektrolit [290].



Slika 25. Potencijal otvorenog kola ugljeničnog čelika bez i sa različitim koncentracijama etarskog ulja crnog bora u funkciji vremena

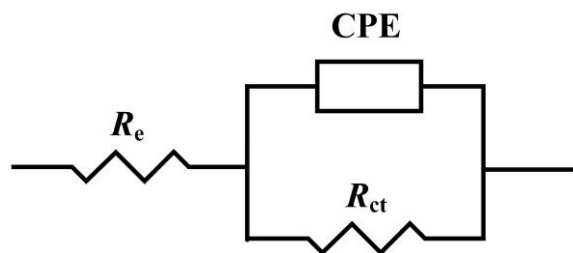
7.1.1.3. Rezultati impedansnih mjerenja čelika sa i bez dodatka etarskog ulja crnog bora

Mehanizam elektrohemijskog rastvaranja ugljeničnog čelika u agresivnom kiselom rastvoru bez i u prisustvu etarskog ulja crnog bora je ispitivan SEI metodom. Na Slici 26a–d prikazani su Bodeovi dijagrami za čelik, u rastvoru bez inhibitora i u 1 M HCl rastvoru sa različitim koncentracijama inhibitora, u vremenskom intervalu potapanja od 1 do 4 h. Oblik Bodeovih krivih za uzorke sa inhibitorom je isti kao i kod uzorka čelika u čistom 1 M HCl rastvoru. Ovo dalje ukazuje da se organske aktivne supstance iz etarskog ulja adsorbiraju na površini metala bez promjene mehanizma odigravanja procesa korozije. Na Bodeovim faznim dijagramima za sve uzorke postoji samo jedan pik koji se nalazi u opsegu srednjih frekvencija (od 10^3 - 10^1 Hz), što znači da je prisutna samo jedna vremenska konstanta. Takođe, na faznim dijagramima se može vidjeti da su vrijednosti faznog ugla veće za uzorke čelične elektrode u prisustvu inhibitora u poređenju sa neinhibiranim uzorkom, što potvrđuje formiranje zaštitnog sloja inhibitora na površini metala [290,336].



Slika 26. Bodeovi dijagrami za ugljenični čelik u odsustvu i prisustvu različitih koncentracija etarskog ulja crnog bora kao inhibitora korozije nakon: (a) 1 h; (b) 2 h; (c) 3 h; (d) 4 h potapanja

Za analizu i modelovanje rezultata dobijenih mjerenjem impedanse ugljeničnog čelika u neinhibiranom i u rastvorima sa etarskim uljem predloženo je ekvivalentno električno kolo (EEK) prikazano na slici 27 [71,93,337]. Na odabir EEK je uticao oblik Bodeovih faznih dijagrama (jedna vremenska konstanta), odstupanje vrijednosti faznih uglova od vrijednosti -90° koja je karakteristična za idealni kondenzator, kao i literatura u kojoj su uslovi ispitivanja inhibitora isti kao u ovom istraživanju [290].



Slika 27. Model ekvivalentnog električnog kola korišćenog za fitovanje rezultata dobijenih SEI metodom

Fazni ugao inhibiranih uzoraka metalne elektrode (slika 26) je oko -70° što pruža mogućnost da se u EEK ubaci element sa konstantnim faznim uglom (*CPE*). Impedansni parametri korozije ugljeničnog čelika kao što su otpornost elektrolita (R_e), otpornost prenosa naelektrisanja kroz granicu faza čelik/elektrolit (R_{ct}), element sa konstantnim faznim uglom (*CPE*) određeni su modelovanjem Bodeovih krivih i predstavljeni su u tabeli 3. Element *CPE* je povezan sa kapacitetom dvojnog sloja, C_{dl} . U ekvivalentnom kolu C_{dl} se zamjenjuje elementom *CPE*, koji se koristi umjesto čistog kondenzatora, zbog neidealnog dielektričnog ponašanja nehomogene metalne površine. Element *CPE* opisuje različite fizičke pojave, kao što su hrapavost površine elektrode, adsorpcija inhibitora i formiranje poroznih slojeva. Opisuje se pomoću Y_0 (veličina *CPE*) i n (parametar devijacije *CPE*) [204]. *CPE* se može prikazati kao induktor ($n = -1$, $Y_0 = L$), otpornik ($n = 0$, $Y_0 = R$), Warburgova impedansa ($n = 0,5$, $Y_0 = W$) ili kondenzator ($n = 1$, $Y_0 = C$), redom [71].

Impedansa *CPE* se određuje pomoću jednačine [222,338]:

$$Z_{CPE} = Y_0^{-1}(j\omega)^{-n} \quad (26)$$

gdje je ω ugaona frekvencija ($\omega = 2\pi f$), a j imaginarni korijen. f predstavlja frekvenciju na maksimalnoj vrijednosti imaginarnog dijela spektra na dijagramu.

Za proračun efikasnosti inhibicije, η , korišćena je sledeća formula:

$$\eta(\%) = \frac{R_{ct} - R_{ct}^0}{R_{ct}} \cdot 100 \quad (27)$$

gdje su R_{ct}^0 i R_{ct} otpornosti prenosa naelektrisanja u neinhibiranom i inhibiranim rastvorima u vremenskom intervalu od 1 do 4 h, redom. Dobijeni rezultati za efikasnost inhibitora su prikazani u tabeli 3 [290].

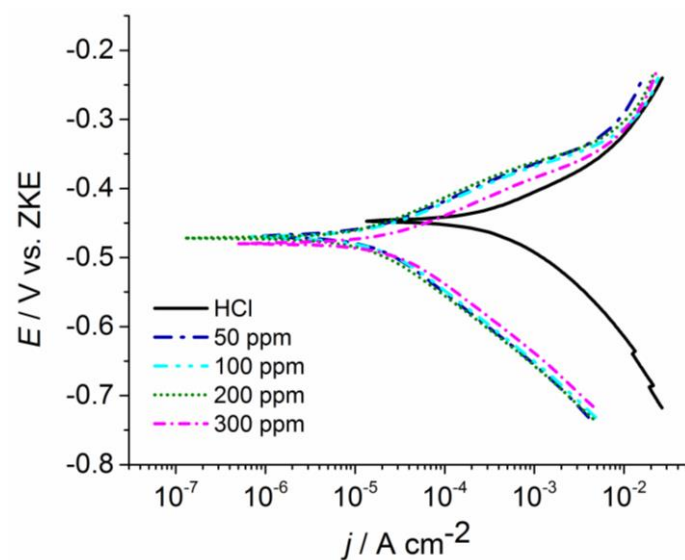
Smanjenje Y_0 uzoraka metala sa inhibitorom u poređenju sa Y_0 uzorka bez inhibitora ukazuje na to da su molekuli vode postepeno zamijenjeni organskim fitohemikalijama iz ulja koje se adsorbuju na površini ugljeničnog čelika [71]. Kao što se vidi na slici 26, u svim intervalima vremena potapanja (1-4 h), vrijednosti impedanse na niskim frekvencijama (Z_{mod} na 10 mHz), za inhibirane uzorke ugljeničnog čelika su značajno veće od vrednosti Z_{mod} na 10 mHz za uzorak čelika u čistom 1 M HCl rastvoru. Pored toga, vrijednosti $Z_{mod}(10 \text{ mHz})$ za svaku koncentraciju inhibitora se povećavaju sa vremenom potapanja. Najveća vrijednost impedanse Z_{mod} dobijena je nakon 4 h za uzorak čelika koji je zaštićen inhibitorom koncentracije 200 ppm, što je rezultiralo najvećom efikasnošću od 96%. Međutim, dalje povećanje koncentracije ulja na 300 ppm (slika 26) dovodi do smanjenja vrednosti Z_{mod} , što ukazuje na to da sposobnost inhibicije korozije etarskog ulja crnog bora opada nakon što koncentracija dostigne određenu, optimalnu vrijednost. Male razlike u efikasnosti inhibitora za koncentracije manje od 300 ppm ukazuju na mogućnost postizanja zadovoljavajuće zaštite izborom čak i najniže testirane koncentracije inhibitora od 50 ppm [290].

Tabela 3. Parametri impedanse korozije ugljeničnog čelika u vremenskom intervalu potapanja od 1-4 h u 1 M HCl u prisustvu i odsustvu etarskog ulja crnog bora

Rastvor	Vrijeme / h	$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	$R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$	CPE		$\eta / \%$
				$Y_0 / \mu\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$	n	
1 M HCl	1	3,9	37,5	156	0,906	/
	2	3,8	31,4	235	0,910	/
	3	3,7	30,6	297	0,918	/
	4	4,1	30,2	372	0,910	/
50 ppm inhibitora	1	8,3	289	60,9	0,900	87,0
	2	8,0	529	54,9	0,903	94,0
	3	7,9	721	51,0	0,910	95,7
	4	7,9	734	51,2	0,911	95,9
100 ppm inhibitora	1	4,9	482	47,2	0,906	92,0
	2	4,8	610	45,3	0,911	94,8
	3	4,7	612	46,0	0,914	95,0
	4	4,7	640	46,5	0,915	95,3
200 ppm inhibitora	1	6,2	334	56,2	0,907	88,7
	2	6,1	457	52,7	0,912	93,0
	3	5,9	620	49,5	0,915	95,0
	4	5,9	750	45,9	0,920	96,0
300 ppm inhibitora	1	6,5	224	67,7	0,910	83,0
	2	6,5	289	63,7	0,912	89,0
	3	6,2	321	62,3	0,914	90,0
	4	6,0	359	61,4	0,914	91,6

7.1.1.4. Rezultati polarizacionih mjerenja čelika sa i bez dodatka etarskog ulja crnog bora

U cilju ispitivanja efekta etarskog ulja crnog bora na anodnu i katodnu reakciju korozije ugljeničnog čelika u 1 M rastvoru HCl rađena su polarizaciona mjerenja. Na slici 28 prikazane su Tafelove polarizacione krive za čelik u opsegu različitih koncentracija inhibitora nakon 4 h potapanja u agresivnu, kiselu sredinu [290].



Slika 28. Polarizacione krive ugljeničnog čelika bez i sa različitim koncentracijama inhibitora etarskog ulja crnog bora nakon 4 h potapanja u 1 M HCl rastvor

Elektrohemijski parametri, uključujući korozioni potencijal, E_{kor} , kao i gustinu struje korozije j_{kor} , određeni su ekstrapolacijom Tafelovih krivih i prikazani su u tabeli 4.

Tabela 4. Elektrohemijski parametri za ugljenični čelik bez i sa različitim koncentracijama etarskog ulja crnog bora posle 4 h potapanja u 1 M HCl

Rastvor	$j_{kor} / \mu A \text{ cm}^{-2}$	$E_{kor} / \text{mV vs. ZKE}$	$\eta / \%$
1 M HCl	$1,7 \cdot 10^2$	-448	/
50 ppm inhibitora	6,0	-469	96,5
100 ppm inhibitora	6,5	-469	96,3
200 ppm inhibitora	5,0	-472	97,0
300 ppm inhibitora	10	-480	94,0

Sa slike 28 se može vidjeti da je prisustvo različitih koncentracija etarskog ulja crnog bora nakon vremena potapanja od 4 h pomjerilo i anodni i katodni dio Tafelove krive ugljeničnog čelika na niže gustine struje korozije, što je rezultiralo značajnim smanjenjem brzine odigravanja korozionog procesa. Takođe, pomjeranje katodne grane polarizacione krive na niže gustine struje za sve uzorke inhibiranog čelika u odnosu na neinhibiranu čeličnu elektrodu je veće u poređenju sa pomjeranjem anodnog kraka Tafelove krive, što dalje ukazuje da je katodna reakcija izdvajanja vodonika u većoj mjeri potisnuta.

U zavisnosti od pomjeranja E_{kor} u prisustvu inhibitora u odnosu na E_{kor} neinhibiranog uzorka, inhibitori se mogu klasifikovati kao anodni, katodni ili mješoviti. Na osnovu literature, ako je razlika između E_{kor} neinhibiranog uzorka i E_{kor} uzorka sa inhibitorom manja od $\pm 85 \text{ mV}$, inhibitor se klasifikuje kao mješoviti [93,97,256]. Dobijeni rezultati pokazuju da je inhibitor u svim koncentracijama pomjerio E_{kor} na negativnije vrijednosti, ali pomjeranje nije bilo toliko značajno u odnosu na E_{kor} neinhibiranog metala, pri čemu su sve promjene u vrijednostima E_{kor} bile manje od $\pm 85 \text{ mV}$, kao što je prikazano na slici 28 i tabeli 4. Prema tome, etarsko ulje crnog bora, u svim koncentracijama, se može smatrati inhibitorom mješovitog tipa sa dominantnijim uticajem na smanjenje brzine odigravanja katodne korozione reakcije nakon 4 h u elektrolitu. Oblik polarizacionih

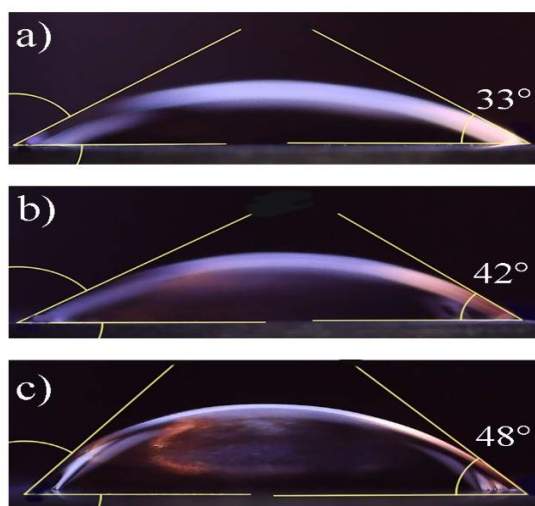
krivih je sličan za neinhibiranu i inhibirane čelične elektrode. Shodno tome, ove aktivne, organske supstance blokiraju reakciona mjesta na čeličnoj elektrodi bez uticaja na mehanizam odigravanja korozionih reakcija [71,75,130,290]. Dejstvo inhibitora u svim koncentracijama nakon 4 h u 1 M HCl doprinijelo je značajnom smanjenju j_{kor} , što dalje ukazuje na uspostavljanje zaštitnog filma na površini metala sačinjenog od organskih fitohemikalija koje se nalaze u etarskom ulju [336]. U tabeli 4 su prikazane i vrijednosti efikasnosti inhibicije, η , dobijene korišćenjem jednačine:

$$\eta (\%) = \left(1 - \frac{j_{kor(i)}}{j_{kor(o)}} \right) \times 100 \quad (28)$$

gdje su $j_{kor(o)}$ i $j_{kor(i)}$ gustine struje korozije u odsustvu i prisustvu inhibitora, redom. Etarsko ulje crnog bora, kao ekološki prihvatljiv inhibitor, pokazuje efikasnost veću od 90% nakon 4 h potapanja u agresivni 1 M rastvor HCl pri svim testiranim koncentracijama. Na osnovu malih razlika u efikasnosti inhibicije koje su utvrđene za različite koncentracije inhibitora, koncentracija od 50 ppm se može smatrati optimalnom, kao i ekonomski najpovoljnijom [290].

7.1.1.5. Ugao kvašenja čelika sa i bez dodatka etarskog ulja crnog bora

Hidrofilna svojstva uzorka ugljeničnog čelika u čistom elektrolitu, kao i uzoraka zaštićenih etarskim uljem, analizirana su određivanjem ugla kvašenja. Na slici 29 prikazani su dobijeni rezultati za neinhibirani ugljenični čelik koji je bio u rastvoru 1 h, kao i za uzorke metala koji su bili u rastvoru sa 50 ppm inhibitora 1 h i 4 h. Ugao kvašenja izmjeren za čelik u čistoj 1 M HCl je 33°. Posle 1 h potapanja metala u inhibirani rastvor, ugao kvašenja je 42°, dok je za uzorak koji je bio potopljen 4 h u korozionu sredinu sa inhibitorom izmjeren ugao od 48°. Povećanje ugla kvašenja inhibiranog čelika u poređenju sa neinhibiranim u saglasnosti je sa dobijenim elektrohemijskim rezultatima koji ukazuju na postojanje organskog filma inhibitora na površini metala. Povećanje ugla kvašenja inhibiranih čeličnih uzoraka sa vremenom potapanja je takođe još jedna potvrda o porastu efikasnosti ovog zelenog inhibitora korozije tokom vremena. Dobijeni rezultati ukazuju na rast hidrofobnosti inhibiranih čeličnih uzoraka tokom vremena, tj. potvrda su teoriji da je zaštitni sloj koji formiraju fitohemikalije iz ulja efikasna barijera protiv agresivnih hloridnih jona. Može se zaključiti da se u prisustvu etarskog ulja crnog bora na čeličnoj površini formira hidrofobni film koji smanjuje intenzitet napada korozije [290,295,339,340].



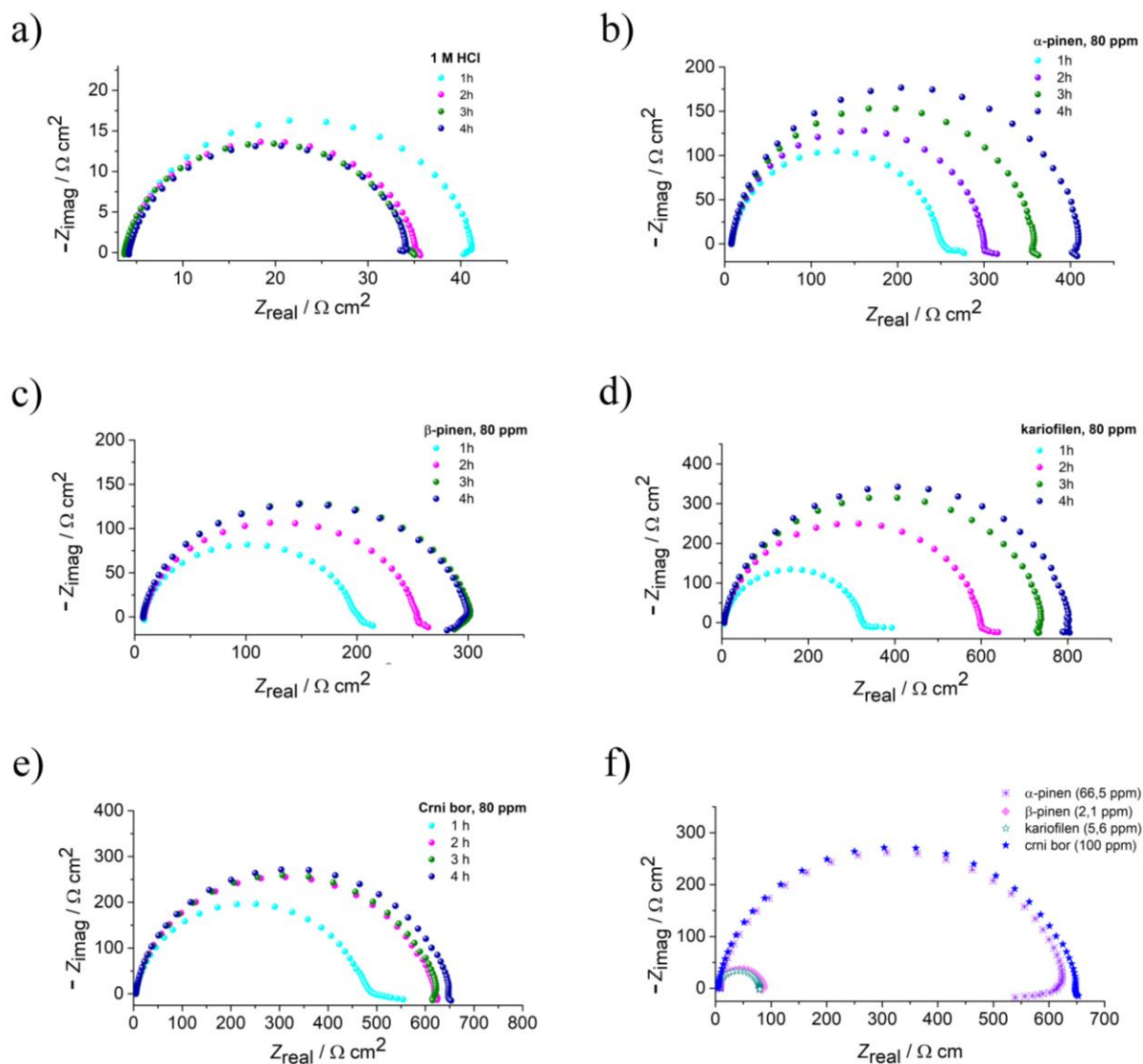
Slika 29. Ugao kvašenja ugljeničnog čelika potopljenog u: a) 1 M HCl tokom 1 h; b) 1 M HCl sa 50 ppm etarskog ulja crnog bora tokom 1 h; c) 1 M HCl sa 50 ppm etarskog ulja crnog bora tokom 4 h

7.1.1.6. Rezultati impedansnih mjerenja čelika sa i bez dodatka etarskog ulja crnog bora i njegovih fitohemikalija

Na slici 30a-e su prikazani Najkvistovi dijagrami za ugljenični čelik u čistoj 1 M HCl i u prisustvu istih koncentracija (80 ppm) ispitivanih fitohemikalija i etarskog ulja crnog bora.

Na slici 30a-f su prikazani Najkvistovi dijagrami za fitohemikalije u koncentracijama u kojima se one prirodno nalaze u 100 ppm etarskog ulja crnog bora.

Ispitivanja su se vršila potapanjem pločica čelika u vremenskom intervalu od 1 do 4 h. Rezultati pokazuju da je prisutna samo jedna vremenska konstanta na svim dijagramima, odnosno vidljiv je samo jedan kapacitivni polukrug. Ovo znači da su korozivne reakcije rastvaranja čelika najviše pod kontrolom prenosa naelektrisanja. Oblik polukrugova se nije promijenio dodatkom fitohemikalija i etarskog ulja u 1 M rastvor HCl u odnosu na neinhibirani uzorak, ukazujući na nepromijenjeni mehanizam korozije u prisustvu ovih inhibitora [69]. Takođe su vidljivi nepravilni polukrugovi sa spljoštenim centrom na svim dijagramima. Njihova pojava se smatra indikacijom heterogenosti i hrapavosti površine metala što može biti uzrokovano korozijom, kao i procesima adsorpcije i desorpcije inhibitorских vrsta [336].



Slika 30. Najkvistovi dijagrami ugljeničnog čelika nakon 1-4 h potapanja u: a) 1 M HCl; b) α-pinen (80 ppm); c) β-pinen (80 ppm) d) kariofilen (80 ppm); e) etarsko ulje (80 ppm); f) Najkvistov dijagram uzoraka ugljeničnog čelika sa fitohemikalijama u koncentracijama u kojima se nalaze u 100 ppm etarskog ulja crnog bora

Sa slika se može vidjeti povećanje prečnika Najkvistovih dijagrama sa povećanjem vremena uranjanja za sve vrste inhibitora, što ukazuje na adsorpciju pojedinačnih ispitivanih fitohemikalija, kao i na adsorpciju organskih jedinjenja u etarskom ulju crnog bora (slika 30a-e). Može se reći da tokom dužeg vremena dolazi do jačanja inhibitorskog filma na površini ugljeničnog čelika za sve testirane inhibitore [69]. Vrijednost impedanse, Z_{real} , pri istim koncentracijama inhibitora nakon 4 h potapanja raste u redu: β -pinen < α -pinen < etarsko ulje crnog bora < kariofilen. Upoređivanjem testiranih inhibitora pri koncentracijama u kojima se prirodno nalaze u 100 ppm etarsko ulja može se vidjeti da koroziona otpornost čelika raste u smjeru: kariofilen < β -pinen < α -pinen < etarsko ulje. Etarsko ulje crnog bora (100 ppm) ima malo veću vrijednost impedanse Z_{real} od α -pinena (66,5 ppm).

Za dobijanje impedansnih parametara korišćeno je isto električno kolo kao u prvom dijelu istraživanja kada se ispitivalo samo etarsko ulje crnog bora (slika 27). Dobijeni impedansni parametri i efikasnost inhibicije za iste koncentracije inhibitora u vremenskom intervalu ispitivanja od 1 do 4 h su prikazani u tabeli 5, dok su za različite koncentracije inhibitora prikazani u tabeli 6. Smanjenje Y_0 u inhibiranim rastvorima u poređenju sa neinhibiranim ukazuje na zamjenu molekula vode molekulima inhibitora na površini čelika što uzrokuje povećanje R_{ct} tokom vremena.

Tabela 5. Parametri impedanse korozije ugljeničnog čelika u vremenskom intervalu potapanja od 1-4 h u 1 M HCl u prisustvu i odsustvu inhibitora istih koncentracija

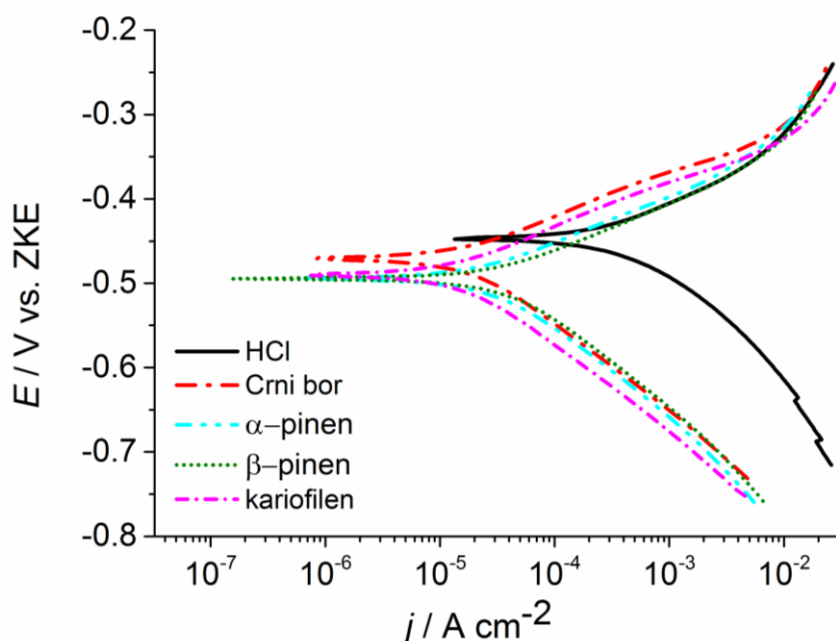
Rastvor	Vrijeme / h	$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	$R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$	CPE		$\eta / \%$
				$Y_0 / \mu\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$	n	
1 M HCl	1	3,9	37,5	156	0,906	/
	2	3,8	31,4	235	0,910	/
	3	3,7	30,6	297	0,918	/
	4	4,1	30,2	372	0,910	/
α -pinen	1	8,0	246	62,8	0,910	84,7
	2	7,8	326	58,2	0,910	90,4
	3	7,6	350	57,8	0,910	91,3
	4	7,6	401	56,5	0,920	92,5
β -pinen	1	8,3	192	63,6	0,910	80,4
	2	8,2	246	65,6	0,910	87,2
	3	7,5	294	64,1	0,920	89,6
	4	7,4	291	63,8	0,920	89,6
kariofilen	1	5,2	317	48,2	0,910	88,2
	2	5,1	591	44,6	0,900	94,7
	3	5,2	732	42,1	0,910	95,8
	4	5,2	795	42,5	0,910	96,2
Crni bor	1	4,9	470	46,2	0,900	92,0
	2	4,8	610	45,3	0,910	94,8
	3	4,7	612	46,0	0,910	95,0
	4	4,7	640	46,5	0,910	95,3

Tabela 6. Parametri impedanse korozije ugljeničnog čelika nakon 4 h u prisustvu i odsustvu različitih koncentracija inhibitora

Rastvor	$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	$R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$	CPE		$\eta / \%$
			$Y_0 / \mu\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$	n	
1 M HCl	4,2	30,2	372	0,910	/
α -pinen	7,3	619	47,5	0,910	95,0
β -pinen	4,2	83,4	157	0,910	64,0
kariofilen	4,0	75,5	170	0,920	60,0
Crni bor	4,7	640	46,6	0,915	95,3

7.1.1.7. Rezultati polarizacionih mjerenja čelika sa i bez dodatka etarskog ulja crnog bora i njegovih fitohemikalija

Polarizaciona metoda je korišćena u cilju ispitivanja korozione otpornosti čelika u rastvorima sa istom koncentracijom (80 ppm) testiranih inhibitora. Sa slike 31 se vidi da je dodavanje svih inhibitora u rastvor HCl praćeno značajnim smanjenjem gustine struje korozije, j_{kor} , i pomjeranjem korozionog potencijala, E_{kor} , ka negativnijem, katodnom pravcu u odnosu na neinhibirani uzorak. Svi ispitivani inhibitori, osim β -pinena, dovode do smanjenja i anodne i katodne gustine struje korozije. Ipak, smanjenje katodne gustine struje je veće od anodne, pa se može reći da su ovo inhibitori mješovitog tipa, pod dominantnom katodnom kontrolom. Ako se uzme u obzir da se kod svih uzoraka E_{kor} nije pomjerio više od ± 85 mV onda se i β -pinen može klasifikovati kao mješoviti inhibitor. Od svih testiranih inhibitora, najveći uticaj na smanjenje katodne gustine struje ima kariofilen, dok etarsko ulje crnog bora najviše od svih ispitivanih inhibitora inhibira anodnu korozionu reakciju. Katodne polarizacione krive pokazuju dobro definisanu Tafelovu zavisnost. Oblik katodnih krivih (paralelne linije) sugerise da dodavanje inhibitora agresivnoj sredini ne modifikuje mehanizam izdvajanja vodonika. Redukcija vodoničnog jona na površini metala se odvija kroz mehanizam prenosa naelektrisanja na granici faza čelik/rastvor. To dalje implicira da svi inhibitori blokiraju mjesta aktivnog izdvajanja vodonika adsorpcijom na površini metala bez mijenjanja mehanizma katodne reakcije [341]. Tafelovi nagibi pokazuju blagu modifikaciju u anodnom dijelu sa porastom potencijala. U poređenju sa neinhibiranim rastvorom, primjećuje se blagi porast anodne gustine struje na oko 0,3 V ZKE za sve ispitivane inhibitore (osim za β -pinen). Smanjenje nagiba anodnog kraka polarizacione krive i porast anodne gustine struje na višim potencijalima se često pripisuje desorpciji inhibitora, tj. smanjenju stepena pokrivenosti površine metala inhibitorским vrstama. Ovo slabljenje inhibicije započinje dostizanjem potencijala desorpcije [80,122]. Na potencijalu desorpcije (oko 0,3 V/ZKE) kao što se vidi sa slike, vrijednosti anodnih gustina struje inhibitora su iste kao kod neinhibirane čelične elektrode. Na potencijalima pozitivnijim od ovog dolazi do značajnog rastvaranja čelične elektrode, odnosno tada je brzina desorpcije inhibitora veća od brzine adsorpcije [13]. Može se zaključiti da je efikasnost inhibicije usko povezana sa vrijednošću potencijala ugljeničnog čelika.



Slika 31. Polarizacione krive neinhibiranog i inhibiranih čeličnih uzoraka pri istim koncentracijama inhibitora nakon 4 h potapanja

Svi ispitivani inhibitori su pokazali jako dobru efikasnost nakon 4 h. Kariofilen i etarsko ulje crnog bora pokazuju sličnu efikasnost, s tim da kariofilen za nijansu pruža bolju zaštitu od korozije u ovim uslovima ispitivanja.

Vrijednosti gustine struje korozije, j_{kor} , korozionog potencijala, E_{kor} , koji su dobijeni ekstrapolacijom Tafelovih polarizacionih krivih i efikasnost inhibicije, η , za iste koncentracije inhibitora (80 ppm) nakon 4 h potapanja date su u tabeli 7.

Tabela 7. Elektrohemijski parametri za inhibirane i neinhibirani uzorak ugljeničnog čelika nakon 4 h potapanja

Rastvor	$j_{kor} / \mu A cm^{-2}$	$E_{kor} / mV vs. ZKE$	$\eta / \%$
1 M HCl	173,0	-448	/
α -pinen	13,4	-493	92,0
β -pinen	20,3	-494	88,0
kariofilen	7,0	-490	96,0
Crni bor	8,7	-486	95,0

7.1.2. Etarsko ulje Pančičeve omorike kao zeleni inhibitor korozije ugljeničnog čelika

Koroziona otpornost nekog metala u rastvoru etarskog ulja Pančičeve omorike do sada nije testirana. Odabir iglica Pančičeve omorike kao prirodnog izvora fitohemikalija koje su potencijalni inhibitori korozije, ne škodi ovoj biljci jer četinari spadaju u obnovljive izvore etarskih ulja.

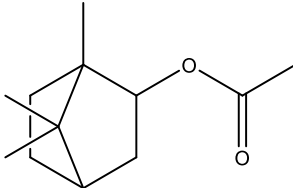
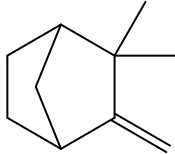
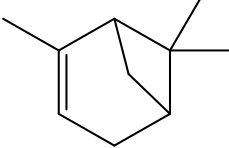
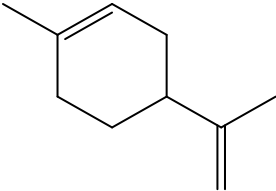
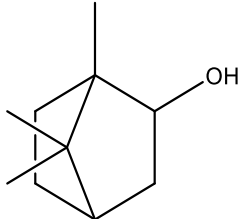
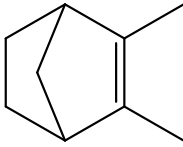
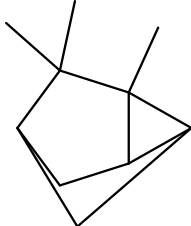
Cilj istraživanja u tezi je bio da se procijeni inhibitorski efekat etarskog ulja dobijenog iz svježih iglica Pančičeve omorike, kao i da se teorijskim proračunima procijeni uticaj nekih njegovih fitohemikalija na brzinu korozije.

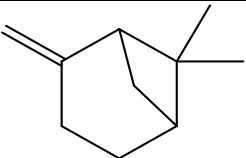
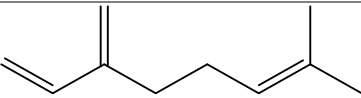
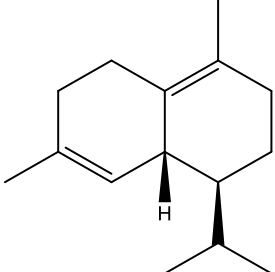
7.1.2.1. Određivanje sastava etarskog ulja Pančičeve omorike i karakterizacija

U sastavu etarskog ulja dobijenog od svježih iglica Pančičeve omorike detektovano je 50 jedinjenja.

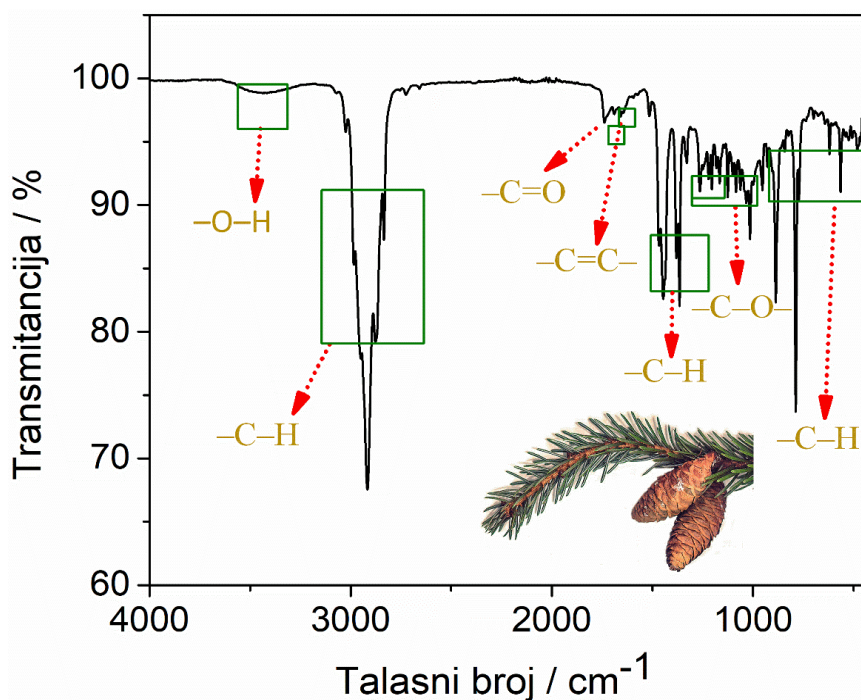
U tabeli 8 je prikazano deset najzastupljenijih komponenti (fitohemikalija), njihova strukturna i molekulska formula i procenat zastupljenosti u etarskom ulju. Ove aktivne supstance čine 83,27% ukupnog sastava ulja. Sva detektovana jedinjenja su nezasićena i imaju, osim mircena, aromatične prstenove. Mircen je alifatično jedinjenje koje ima tri dvostruke veze koje su potencijalna aktivna mjesta za adsorpciju na čeliku. Sve ove fitohemikalije usled nezasićenosti imaju mjesta bogata π elektronskim sistemima što je jedan od preduslova za adsorpciju. Najveći udio u etarskom ulju Pančićeve omorike ima prirodni terpeniski derivat bornil-acetat (34,56%). Bornil-acetat i borneol u svojoj strukturi imaju i kiseonik u vidu estarske i hidroksilne grupe, redom.

Tabela 8. Dominantna jedinjenja etarskog ulja napravljenog od iglica Pančićeve omorike

Jedinjenje	Strukturna formula	Molekulska formula	Procenat u ulju (%)
bornil-acetat		$C_{15}H_{24}$	34,563
kamfen		$C_{10}H_{16}$	15,488
α -pinen		$C_{10}H_{16}$	13,289
limonen		$C_{10}H_{16}$	7,488
borneol		$C_{10}H_{18}O$	3,664
santen		C_9H_{14}	2,195
triciklen		$C_{10}H_{16}$	1,998

β -pinen		$C_{10}H_{16}$	1,571
mircen		$C_{10}H_{16}$	1,565
δ -kadinen		$C_{15}H_{24}$	1,444
Ukupno			83,265

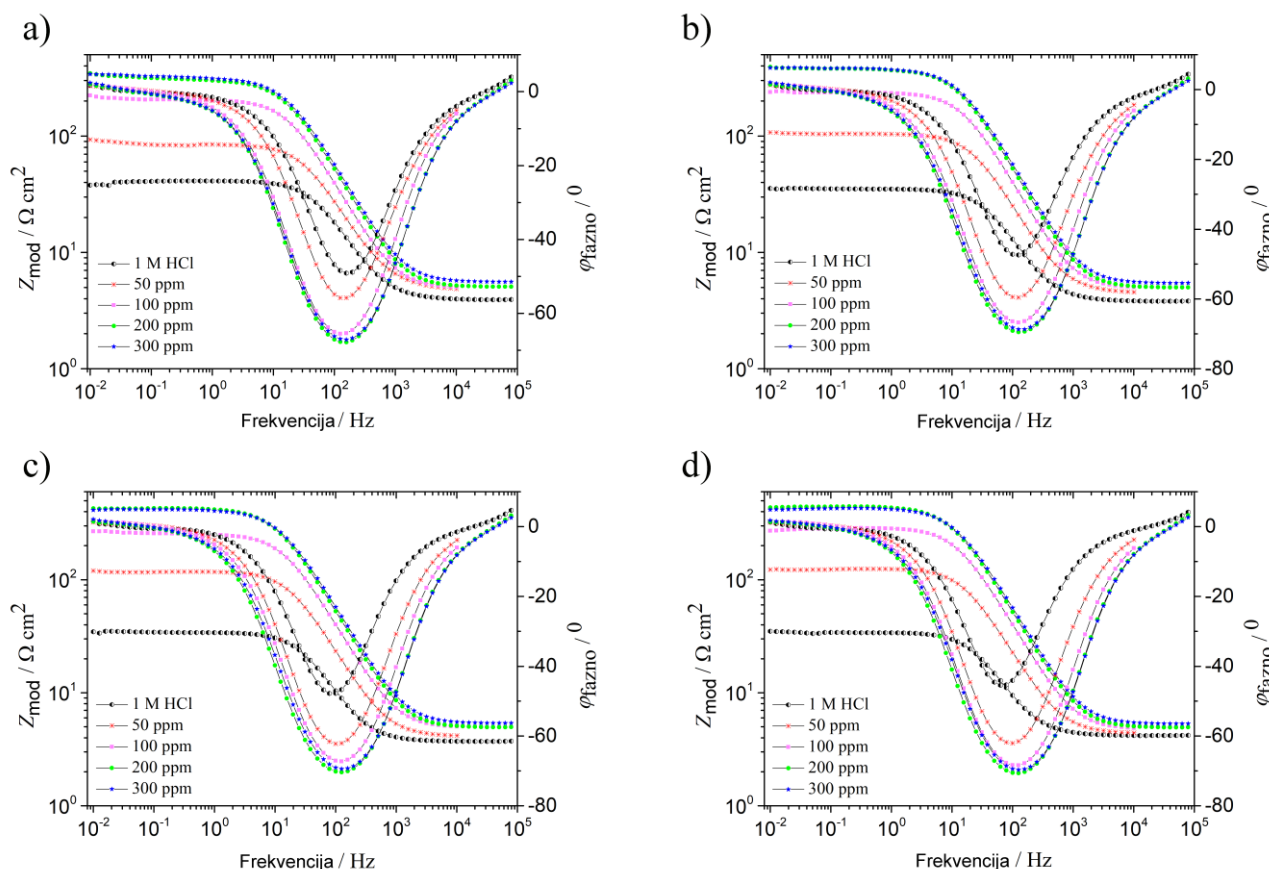
Funkcionalne grupe organskih komponenti etarskog ulja imaju važnu ulogu u mehanizmu inhibicije korozije, odnosno u interakciji fitohemikalija sa površinom metala i s tim u vezi su za etarsko ulje Pančičeve omorike određene ATR-FTIR spektroskopijom. Iz FTIR spektra prikazanog na slici 32 se može vidjeti da je apsorpciona traka karakteristična za –OH grupu detektovana na talasnom broju od oko 3400 cm^{-1} koji je u vezi sa fenolnim i alkoholnim grupama [80,81,160]. Vibracija istezanja –C–H grupe je detektovana na oko 2900 cm^{-1} [68,80,81,130,172,334]. Trake funkcionalnih grupa, koje potiču od aromatičnih prstenova, –C=O– i –C=C–, primijećene su na talasnim dužinama od 1740 cm^{-1} [130,185] i na oko 1650 cm^{-1} [68,80,130,335], redom. Trake koje potiču od –CH₃ grupe, pripisuju se –C–H vibracijama i primijećene su na 1446 cm^{-1} [80] i na oko 1380 cm^{-1} [68,335]. Na oko 1200 cm^{-1} i 1000 cm^{-1} su trake povezane sa vibracijama –C–O– grupe [76,80,171,172,335]. Apsorpcioni pikovi ispod 1000 cm^{-1} odgovaraju aromatičnim i alifatičnim vibracijama –C–H grupe [68,80,81,335].



Slika 32. FTIR spektar etarskog ulja Pančičeve omorike

7.1.2.2. Rezultati impedansnih mjerenja čelika sa i bez dodatka etarskog ulja Pančičeve omorike

Mehanizam elektrohemijskog rastvaranja ugljeničnog čelika u 1 M rastvoru HCl bez i u prisustvu etarskog ulja Pančičeve omorike je određen SEI merenjima. Bodeovi dijagrami za čelične pločice bez i sa različitim koncentracijama inhibitora u vremenskom intervalu potapanja od 1 do 4 h su prikazani na slici 33a–d. Može se vidjeti da je oblik Bodeovih krivih za uzorke metala sa inhibitorom isti kao i kod uzorka u čistoj agresivnoj sredini, ukazujući na isti mehanizam odigravanja korozionih reakcija. Vrijednosti faznog ugla su veće i fazni uglovi su širi za inhibirane uzorke čelika u poređenju sa neinhibiranim, što ukazuje na postojanje zaštitnog filma na površini metala koji se formirao adsorbovanjem organskih fitohemikalija [336].



Slika 33. Bodeovi dijagrami za ugljenični čelik u odsustvu i prisustvu etarskog ulja Pančičeve omorike pri različitim koncentracijama nakon: (a) 1 h; (b) 2 h; (c) 3 h; (d) 4 h potapanja

Na faznim dijagramima se vidi da postoji samo jedan pik koji se nalazi u opsegu srednjih frekvencija (10^1 - 10^3 Hz). To ukazuje da je prisutna samo jedna vremenska konstanta, pa je u skladu sa tim, za analizu dobijenih rezultata primenjeno ekvivalentno električno kolo prikazano na slici 27. Svi dobijeni rezultati, uključujući i efikasnost inhibicije etarskog ulja Pančičeve omorike (određene pomoću formule (27)), su prikazani u tabeli 9.

Iz tabele 9 se vidi da su vrijednosti Y_0 za sve uzorke sa inhibitorom, u vremenskom intervalu od 1 do 4 h, manje u poređenju sa vrijednostima dobijenim za uzorke neinhibiranog metala. Ovaj podatak ukazuje na to da su organski molekuli iz ispitivanog inhibitora postepeno zamijenili molekule vode na površini metalne elektrode [71].

Vrijednosti impedanse na niskim frekvencijama, $Z_{mod}(10 \text{ mHz})$, kao što se vidi na Bodeovim dijagramima, su značajno veće za inhibirane uzorke čelične elektrode u poređenju sa onim u čistoj 1 M HCl posle 1, 2, 3 i 4 h. Takođe, može se vidjeti da se tokom vremena vrijednosti Z_{mod} povećavaju za svaku ispitivanu koncentraciju etarskog ulja Pančičeve omorike. Efikasnost inhibicije raste sa porastom koncentracije ulja (tabela 9). Najveća efikasnost od 93% je dobijena sa 200 ppm etarskog

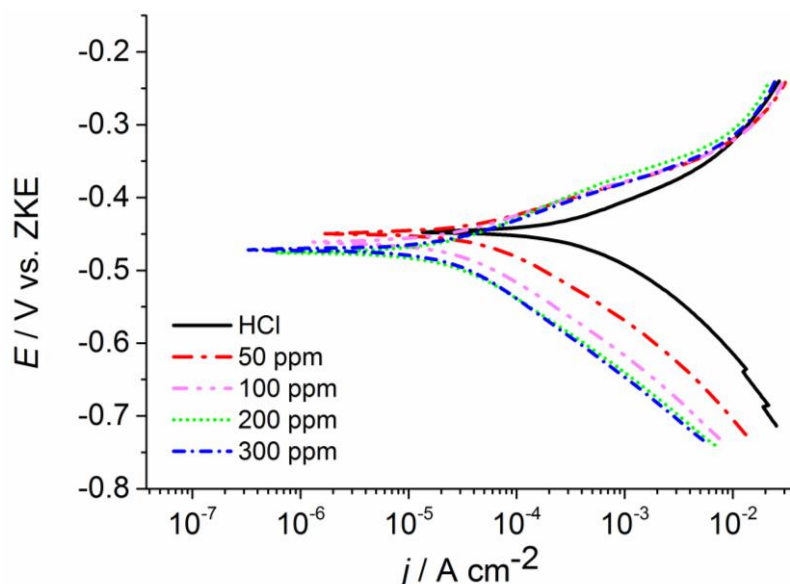
ulja posle 4 h. Efikasnost pri većoj koncentraciji, od 300 ppm, neznatno počinje da opada posle 3 i 4 h u odnosu na koncentraciju od 200 ppm ulja. Bodeove krive za uzorke čelika sa 200 i 300 ppm inhibitora su gotovo skroz preklopljene. Izvjesno je da bi sa većom koncentracijom od 300 ppm inhibitora došlo do većeg opadanja efikasnosti.

Tabela 9. Impedansni parametri korozije ugljeničnog čelika u vremenskim intervalima potapanja od 1-4 h u 1 M HCl rastvoru u prisustvu i odsustvu različitih koncentracija inhibitora

Rastvor	Vrijeme / h	$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	$R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$	CPE		$\eta / \%$
				$Y_0 / \mu\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$	n	
1 M HCl	1	3,9	37,5	156	0,906	/
	2	3,8	31,4	235	0,910	/
	3	3,7	30,6	297	0,918	/
	4	4,1	30,2	372	0,910	/
50 ppm inhibitora	1	4,8	80,7	109	0,900	53,0
	2	4,5	101	115	0,910	69,0
	3	4,1	115	118	0,918	73,3
	4	4,4	122	125	0,915	75,2
100 ppm inhibitora	1	4,8	202	69,9	0,914	81,5
	2	4,9	232	68,6	0,916	86,5
	3	4,8	252	69,4	0,914	87,8
	4	4,7	279	66,9	0,920	89,0
200 ppm inhibitora	1	5,0	308	55,8	0,900	87,8
	2	4,9	374	53,7	0,910	91,6
	3	4,9	422	53,2	0,910	92,7
	4	4,8	437	53,8	0,910	93,1
300 ppm inhibitora	1	5,5	318	52,1	0,900	88,2
	2	5,3	376	50,2	0,910	91,6
	3	5,3	411	49,9	0,910	92,5
	4	5,2	420	50,3	0,910	92,8

7.1.2.3. Rezultati polarizacionih mjerenja čelika sa i bez dodatka etarskog ulja Pančićeve omorike

Da bi se utvrdila kinetika katodnih i anodnih korozionih reakcija izvršena su polarizaciona mjerenja. Na slici 34 prikazane su polarizacione krive za ugljenični čelik u opsegu različitih koncentracija etarskog ulja (50, 100, 200 i 300 ppm) nakon 4 h potapanja u 1 M HCl. Ekstrapolacijom Tafelovih krivih dobijeni su korozioni potencijal, E_{kor} i gustina struje korozije j_{kor} . Dobijeni rezultati, zajedno sa efikasnošću inhibicije (izračunate pomoću jednačine (28)) predstavljani su u tabeli 10.



Slika 34. Polarizacione krive neinhibiranog i inhibiranih čeličnih uzoraka nakon 4 h uranjanja

Sve ispitivane koncentracije etarskog ulja Pančićeve omorike, kao što se vidi sa slike 34, uticale su na smanjenje parcijalne anodne, kao i parcijalne katodne gustine struje. Pomjeranje j_{kor} na niže vrijednosti u odnosu na uzorak bez inhibitora utiče na smanjenje brzine odigravanja korozivnih reakcija. Sa polarizacionih dijagrama se takođe vidi da je inhibitor uticao na pomjeranje katodnog dijela Tafelove krive na niže gustine struje korozije u odnosu na anodni dio. S obzirom da pomjeranje E_{kor} za sve uzorke nije bilo veće od ± 85 mV u odnosu na neinhibirani uzorak čelika može se reći da su svi inhibitori mješovitog tipa, sa dominantnim uticajem na inhibiranje katodne reakcije korozije nakon 4 h djelovanja.

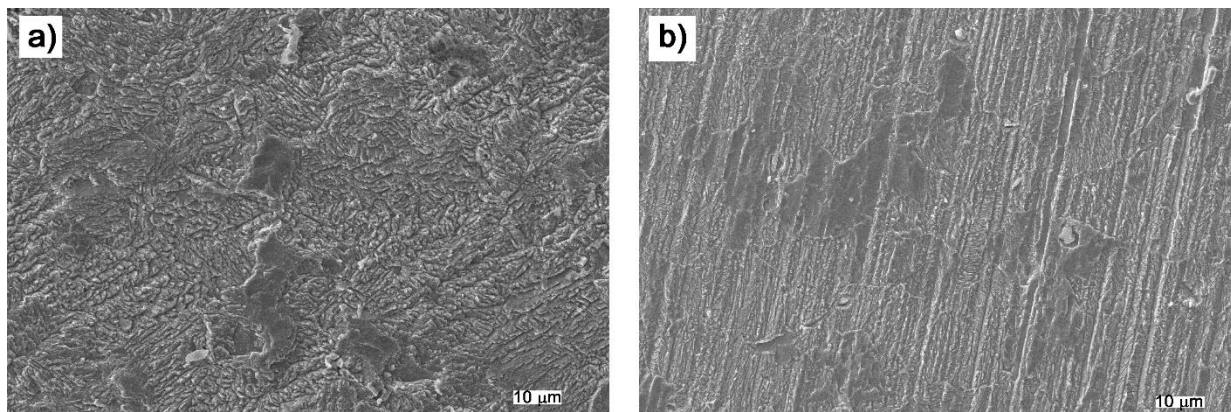
Tafelova zavisnost je dobro definisana na katodnom dijelu polarizacione krive za sve koncentracije inhibitora, što dalje implicira da dodatak etarskog ulja elektrolitu ne utiče na mehanizam katodne reakcije korozije [341]. Katodni djelovi Tafelove krive za uzorke sa koncentracijama inhibitora od 200 i 300 ppm se skoro preklapaju, i oni su ujedno ostvarili najveći uticaj na smanjenje katodne gustine struje. Na slici 34 se vidi blagi porast anodne gustine struje za inhibitor u koncentracijama od 50 i 100 ppm na potencijalu oko 0,3 V ZKE, što se može pripisati smanjenju stepena pokrivenosti površine metala usled desorpcije organskih molekula sa površine čelika [80,122]. Anodni dio polarizacione krive uzorka sa koncentracijom inhibitora od 300 ppm skoro pa se preklapa sa anodnim dijelom uzorka u čistoj HCl posle potencijala od 0,3 V ZKE, ali je i dalje na nižoj gustini struje za sve vrijednosti potencijala. Sa slike se vidi da najveći uticaj na inhibiranje anodne korozivne reakcije ima inhibitor u koncentraciji od 200 ppm, mada su razlike zanemarljive. Anodni dio Tafelove krive za uzorak potopljen u 200 ppm inhibitora, posle 4 h, na svim vrijednostima potencijala ima nižu gustinu struje od neinhibiranog uzorka, tj. nije dostignut potencijal desorpcije.

Tabela 10. Elektrohemijski parametri za inhibirane i neinhibirani uzorak ugljeničnog čelika posle 4 h

Rastvor	$j_{kor} / \mu\text{A cm}^{-2}$	$E_{kor} / \text{mV vs. ZKE}$	$\eta / \%$
1 M HCl	$1,7 \cdot 10^2$	-448	/
50 ppm inhibitora	42	-449	75,7
100 ppm inhibitora	18	-461	89,4
200 ppm inhibitora	12	-476	93,0
300 ppm inhibitora	13	-472	92,7

7.1.2.4. SEM analiza čelika sa i bez dodatka etarskog ulja Pančičeve omorike

Na slici 35a-b su prikazane SEM slike uzoraka ugljeničnog čelika u odsustvu inhibitora i u prisustvu 200 ppm etarskog ulja Pančičeve omorike. Na ovim slikama se vidi značajna razlika između površinskih stanja uzoraka metala. Jasno se vidi da je nakon 4 h potapanja u 1 M HCl bez inhibitora površina čelika oštećena i hrapava, usled brzog napada korozije. U prisustvu zelenog inhibitora, usled dejstva njegovih fitohemikalija, na površini čelika su nakon 4 h potapanja još uvijek prisutni risevi (paralelne linije) potekli od pripreme površine metala za SEM analizu. Ova zapažanja potvrđuju da ova smjesa aktivnih, organskih supstanci postiže dobar sinergetski efekat i tako smanjuje brzinu korozije u agresivnoj HCl sredini. Tanki organski, inhibitori film, formiran adsorpcijom inhibitora, pravi barijeru koja ograničava pristup hloridnim jonima.



Slika 35. SEM slike površine ugljeničnog čelika posle 4 h potapanja u: a) 1 M HCl; b) 1 M HCl sa 200 ppm etarskog ulja Pančičeve omorike

7.1.2.5. Adsorpciona izoterma i XPS analiza čelika sa dodatkom etarskog ulja Pančičeve omorike

Da bi se dobilo više informacija o mehanizmu adsorpcije etarskog ulja Pančičeve omorike, odnosno o njegovoj interakciji sa površinom ugljeničnog čelika važno je odrediti adsorpcionu izotermu. Smatra se da organska jedinjenja iz ulja u vodenoj fazi zamjenjuju molekule vode koji su adsorbovani na površini metala procesom adsorpcione supstitucije (jednačina (22)) [334].

Podaci dobijeni polarizacionim mjerenjima nakon 4 h inhibicije su upotrijebljeni da bi se utvrdio tip adsorpcije inhibitora, odnosno adsorpciona izoterma. Utvrđeno je da se Lengmirova adsorpciona izoterma najbolje uklapa sa eksperimentalnim podacima, tj. najbolje opisuje adsorpciono ponašanje testiranog inhibitora. Ona se može predstaviti sledećom jednačinom [294,341]:

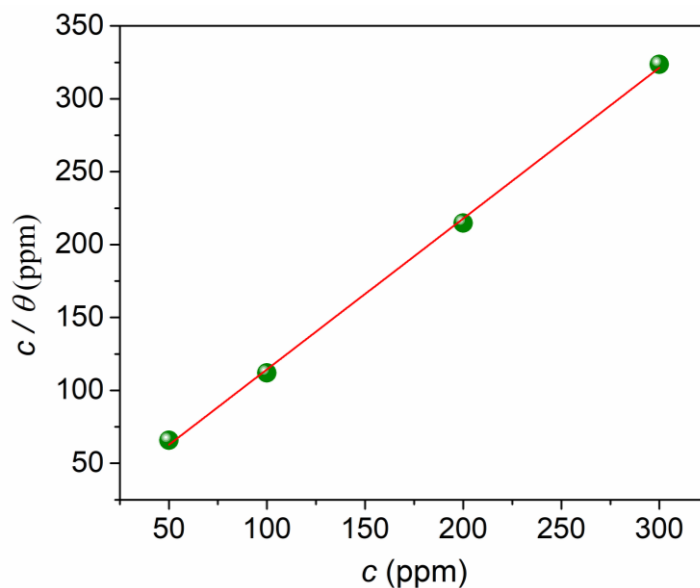
$$\frac{c}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + c \quad (29)$$

gdje je θ stepen pokrivenosti, K_{ads} predstavlja konstantu ravnoteže adsorpcije/desorpcije, c predstavlja koncentraciju inhibitora. Vrijednosti stepena pokrivenosti za različite koncentracije inhibitora, na sobnoj temperaturi od 25°C, određene su pomoću jednačine:

$$\theta = \frac{\eta(\%)}{100} \quad (30)$$

gdje je η u ovom slučaju efikasnost inhibicije dobijena polarizacionim mjerenjima posle 4 h vremena uranjanja.

Na slici 36 je prikazana zavisnost c/θ u odnosu na koncentracije inhibitora. Koeficijenti linearne regresije (koeficijenti korelacije) su skoro jednaki jedinici (0,999) što potvrđuje da adsorpcija fitohemikalija iz etarskog ulja na površini čelika prati Lengmirovu adsorpcionu izotermu.



Slika 36. Lengmirova adsorpciona izoterma za etarskog ulje Pančičeve omorike na površini ugljeničnog čelika nakon 4 h inhibicije

Ovaj model izoterme podrazumijeva da ne postoji interakcija između adsorbovanih molekula, da je energija adsorpcije nezavisna od pokrivenosti površine i da površina metala sadrži fiksni broj mjesta za adsorpciju, a na svakom od tih mjesta po jedan molekul inhibitora mijenja jedan molekul vode (formiranje monosloja) [133,294]. Konstanta adsorpcije se izračunava na osnovu vrijednosti odsječka prave na slici. Velike vrijednosti konstante adsorpcije ukazuju da se inhibitor lako i snažno adsorbuje na površini metala [342]. Promjena slobodne Gibsove energije adsorpcije, ΔG_{ads}^0 se izračunava primjenom sledeće jednačine:

$$K_{ads} = \frac{1}{55,5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}^0}{RT}\right) \quad (31)$$

gdje je 55,5 vrijednost koncentracije vode u rastvoru izražena u mol/dm³, R je univerzalna gasna konstanta, T je temperatura.

Kada su vrijednosti ΔG_{ads} veće ili jednake -20 kJ/mol mehanizam adsorpcije je fizisorpcija, dok kada su vrijednosti manje ili jednake od -40 kJ/mol radi se o hemisorpciji [294,334,343–346].

Izračunata vrijednost ΔG_{ads} za etarsko ulje Pančičeve omorike u ovom istraživanju je -38,26 kJ/mol, što sugerira da adsorpcija organskih komponenti testiranog inhibitora uključuje oba tipa interakcija, fizisorpciju i hemisorpciju. Negativna vrijednost ΔG_{ads} ukazuje na spontanu adsorpciju organskih molekula iz ulja na površinu ugljeničnog čelika, na stabilnost adsorbovanog sloja, kao i na jake interakcije između ovih fitohemikalija i površine metala [294,334]. Dobijena vrijednost ΔG_{ads} je velika, što ukazuje da su fitohemikalije ostvarile snažnu adsorpciju na površini čelika [74,160,294].

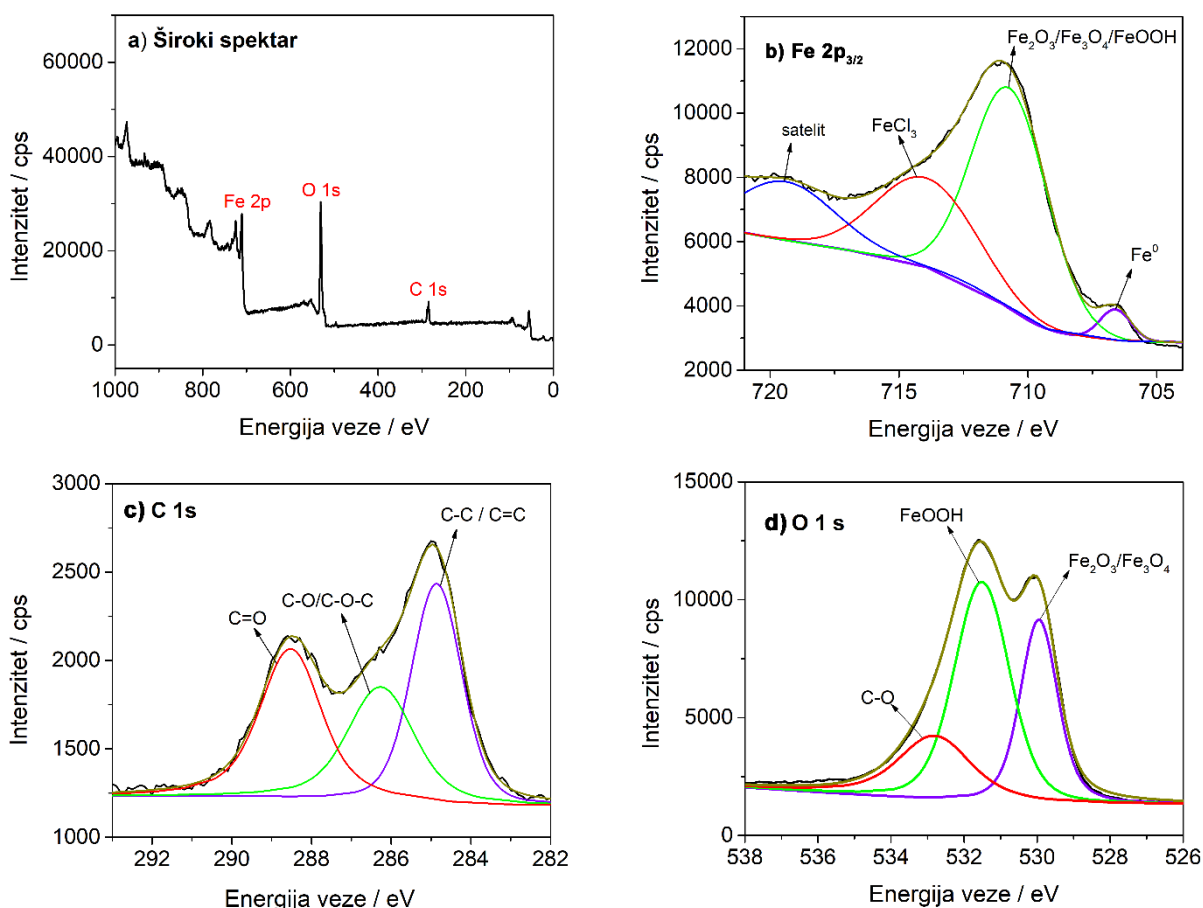
U cilju određivanja hemijskog sastava organskog, zaštitnog filma sastavljenog od fitohemikalija, kao i da bi se razjasnio mehanizam adsorpcije etarskog ulja Pančičeve omorike, urađena je XPS analiza inhibirane površine ugljeničnog čelika nakon 4 h potapanja u 1 M HCl sa optimalnom koncentracijom inhibitora od 200 ppm. Sastav filma na površini ugljeničnog čelika nakon potapanja u rastvor sa organskom supstancom uvijek sadrži produkte korozije gvožđa u vidu oksida i hidroksida, inhibitor i neorgansko-organske komplekse.

Ukupni XPS spektar (slika 37a) pokazuje višestruke pikove za sledeće elemente: Fe 2p, C 1s i O 1s, što je ujedno i potvrda postojanja inhibitoranskog filma na metalu. Pik koji se odnosi na Cl 1s se ne vidi, ili je jako malog intenziteta. Ovo potvrđuje mali sadržaj hlorida na površini čelika.

Dekonvolucijom je utvrđeno da se Fe 2p_{3/2} XPS spektar visoke rezolucije sastoji od četiri pika (slika 37b). Pik na najnižoj energiji veze od 706,6 eV se pripisuje metalnom gvožđu, Fe⁰. Pik na 710,7 eV odnosi se na Fe³⁺. Ovaj pik potiče od formiranja oksida Fe₂O₃ i Fe₃O₄, kao od oksid-hidroksida FeOOH. Ova jedinjenja stvaraju nerastvorljiv i stabilan film koji štiti površinu metalne elektrode i sprečava pojavu jonske difuzije. Treći pik na 713,9 eV se odnosi na prisustvo male koncentracije FeCl₃ [341,347,348], dok se poslednji može pripisati satelitu Fe (III) [347,348].

U C 1s XPS spektru visoke rezolucije (slika 37c) nadjena su tri pika na sledećim energijama veze: 284,8 eV, 286,2 eV i 288,5 eV. Prvi pik se odnosi na C-C/C=C/C-H što odgovara cikličnim i aromatičnim prstenovima. Druga dva pika ukazuju na prisustvo fitohemikalija koje u svojoj strukturi imaju kiseonik (kao što su borneol i bornil-acetat), odnosno na njihovu adsorpciju na površini ugljeničnog čelika. Pik na 286,2 eV potiče od C-O-, dok onaj na 288,5 eV ukazuje na prisustvo C=O grupa. Ovaj pik, takođe, može ukazivati na prisustvo C⁺-O grupe koja nastaje protonacijom kiseoničnih fitohemikalija u 1 M HCl [79,341,347,349].

O 1s spektar na slici 37d može se uklopiti u tri glavna pika na energijama veze 529,9 eV, 531,5 eV i 532,8 eV koji se pripisuju Fe-oksidima, Fe oksidu-hidroksidu [66,68] i C-O vezi [70,73], redom. Takođe, pik na najvišoj energiji veze može biti povezan sa kiseonikom iz adsorbovanih molekula vode na čeličnoj površini [347]. Prema literaturi, pik na energiji vezivanja od 531,5 eV može odgovarati C=O, dok se onaj na 532,8 eV pripisuje i C-O- vezi [341].

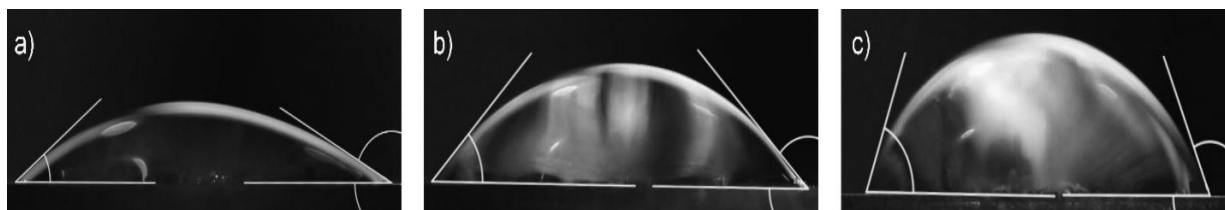


Slika 37. XPS spektri ugljeničnog čelika posle 4 h potapanja u 1 M rastvor HCl koji sadrži 200 ppm etarskog ulja Pančićeve omorike: (a) široki spektar; (b) Fe 2p spektar visoke rezolucije; (c) C 1s spektar visoke rezolucije; (d) O 1s spektar visoke rezolucije

7.1.2.6. Ugao kvašenja čelika sa i bez dodatka etarskog ulja Pančićeve omorike

U cilju određivanja hidrofилnih svojstava neinhibiranog i inhibiranih uzoraka čelika određen je ugao kvašenja. Na slici 38a prikazani su dobijeni rezultati za čelik koji je bio 1 h u rastvoru 1 M

HCl, kao i za uzorke metala koji su bili u rastvoru sa 200 ppm inhibitora tokom 1 h (slika 38b) i 4 h (slika 38c). Ugao kvašenja izmjeren za neinhibirani uzorak čelika je 35° . Posle 1 h potapanja uzorka u rastvor sa etarskim uljem, ugao kvašenja je 46° , dok je za inhibirani uzorak koji je bio potopljen 4 h izmjeren ugao od $60,5^\circ$. Veći ugao kvašenja inhibiranog čelika u poređenju sa neinhibiranim je u saglasnosti sa dobijenim elektrohemijskim rezultatima koji ukazuju na postojanje površinskog sloja na metalu koji je sastavljen od aktivnih, organskih supstanci iz ulja. Povećanje ugla kvašenja inhibirane čelične elektrode posle 4 h u odnosu na ugao kvašenja inhibiranog čelika nakon 1 h potapanja je takođe još jedna potvrda o porastu efikasnosti zelene smješe tokom vremena. Na površini metala se formira hidrofobni film, sačinjen od fitohemikalija iz etarskog ulja, koji povećava korozionu otpornost tokom 4 h [339,340].



Slika 38. Ugao kvašenja ugljeničnog čelika potopljenog u: a) 1 M HCl tokom 1 h; b) 1 M HCl sa 200 ppm inhibitora tokom 1 h; c) 1 M HCl sa 200 ppm inhibitora tokom 4 h

7.1.2.7. Interakcija između inhibitora i površine gvožđa

Da bismo razumjeli vezivanje inhibitora za supstrat gvožđa, optimizovali smo inhibitore bornil-acetata, borneola i kamfena na površini Fe(110). Površina Fe(110) je odabrana jer je prethodno utvrđeno da je najstabilnija bcc površina gvožđa. Optimizovane geometrije adsorbovanih molekula inhibitora su prikazane na slici 39, a njihova odabrana svojstva se nalaze u tabeli 11. U slučaju inhibitora bornil-acetata i borneola, početne konformacije se biraju tako da je atom kiseonika iz karbonilne i hidroksilne grupe, redom usmjeren ka površini Fe(110). Ovi atomi će biti oni koji mogu formirati vezu (vezivni atomi). Drugi hidroksilni kiseonik iz acetatne grupe u bornil-acetatu zbog sterične smetnje nije u stanju da deluje kao vezujući atom (slika 39a). Početna konformacija za kamfen je odabrana tako da se njegov biciklični monoterpenski dio rotira na isti način kao u slučaju poslednja dva inhibitora. U slučaju kamfena, vezivni atom je atom vodonika. Da bi se dobila potpuna kvantitativna slika mehanizma adsorpcije, potrebno je izvršiti konformacionu analizu inhibitora na površini Fe(110), što je računski zahtjevan zadatak. Ovdje je pružen kvalitativni uvid u interakcije inhibitora sa površinom Fe(110).

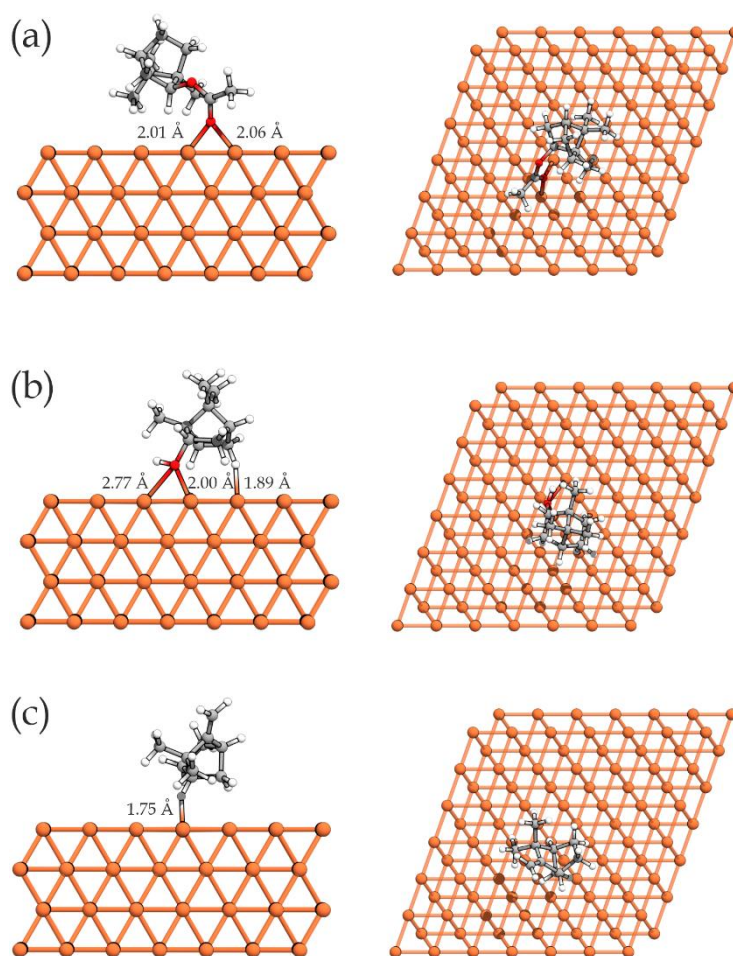
Tabela 10. Energije adsorpcione interakcije, inhibitor RMSD pri vezivanju i razlika naelektrisanja vezivnog atoma pri adsorpciji

Inhibitor	E_{int} [eV]	RMSD [Å]	Δq [e]
bornil-acetat	-6,67	0,490	0,131
borneol	-5,67	0,565	0,181
kamfen	-2,19	0,048	0,019

Sva tri ispitivana inhibitora pokazuju snažnu interakciju sa Fe(110) površinom sa energijama interakcije koje iznose -6,67, -5,67 i -2,19 eV za bornil-acetat, borneol i kamfen, redom. Kao što se i očekivalo, formira se znatno jača veza između atoma Fe i O, posebno u slučaju bornil-acetata gdje se primjećuje bidentalna helacija karbonilnog kiseonika. Prethodne studije su objavile korelaciju između energija interakcije i efikasnosti inhibicije za različite organske molekule koji sadrže heteroatome. Uključivanje efekata rastvarača u proračune dovelo bi do smanjenja energija interakcije kao u slučaju azolnih jedinjenja na površini Cu(111) [350]. Obje Fe-O veze imaju slične dužine od 2,01 i 2,06 Å što je blisko zbiru kovalentnih radijusa Fe i O koji iznosi 1,98 Å [351]. Zajedno sa velikom energijom interakcije, ovo odražava kovalentnu prirodu adsorpcije bornil-acetata. Atom kiseonika borneola

takođe učestvuje u jednoj jakoj Fe–O vezi dužine 2,00 Å, dok druga najbliža udaljenost Fe–O iznosi 2,77 Å. Odsustvo bidentalne helacije u ovom slučaju je zato što monoterpenski dio dozvoljava borneolu da uspostavi Fe–H veze preko vodonika metil grupe. Najbliža udaljenost Fe–H za borneol i bornil-acetat iznosi 1,89 i 2,10 Å, redom. Kamfen se vezuje za površinu Fe(110) preko H atoma koji potiče iz monoterpenskog prstena uspostavljajući Fe–H kovalentnu vezu koja ima dužinu od 1,75 Å i koja je bliska zbiru kovalentnih radijusa Fe i H koji iznosi 1,63 Å.

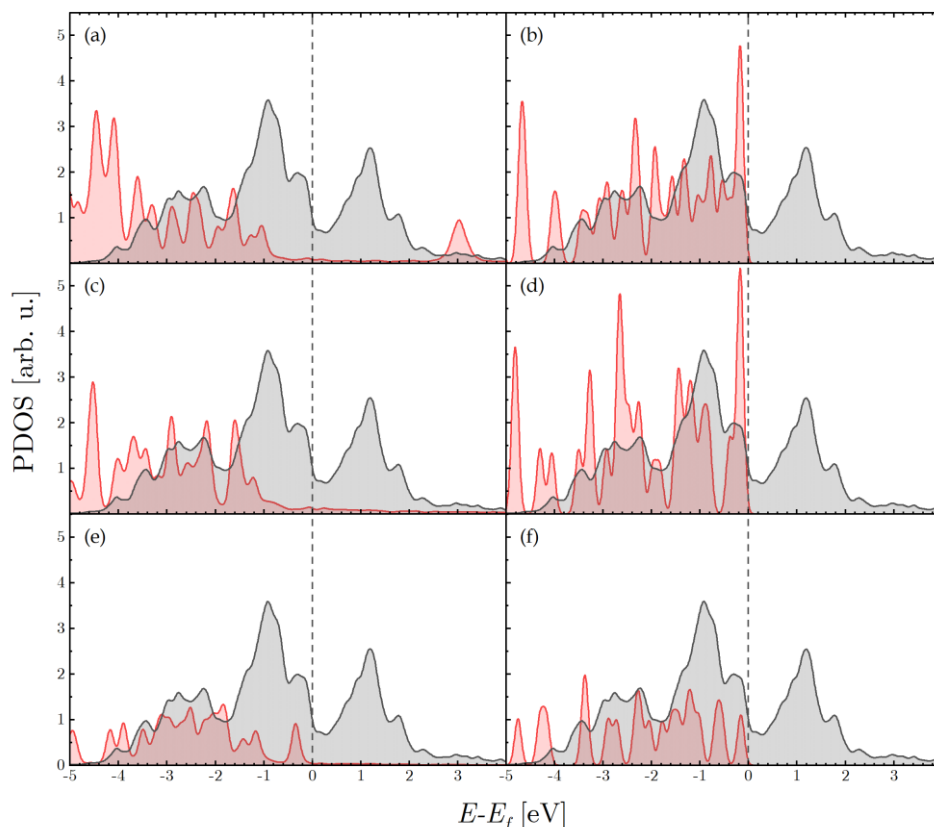
Korijen srednjeg kvadratnog pomjeraja (*RMSDs*) molekula inhibitora ukazuju na to da nema značajnih konformacionih promjena pri adsorpciji za razliku od aminokiselina i malih peptida [295]. Izračunate su promjene naelektrisanja vezivnog atoma pri adsorpciji da bi se opisao stepen prenosa naelektrisanja između inhibitora i površine Fe(110). Razlika u CM5 naelektrisanju ukazuje da je prenos naelektrisanja ka površini Fe(110) nešto izraženiji u slučaju borneola u poređenju sa bornil-acetatom (0,181e naspram 0,131e). S druge strane, inhibitor kamfena ne ostvaruje skoro nikakav prenos naelektrisanja prema površini sa relativno malom promjenom $\Delta q=0.019 e$.



Slika 39. Pogled sa strane i odozgo na optimizovane geometrije (a) bornil-acetata, (b) borneola i (c) kamfena na površini Fe(110) zajedno sa odabranim dužinama veze

Mehanizam vezivanja molekula inhibitora se takođe može riješiti analizom projektovane gustine stanja (PDOS). PDOS profili daju uvid u elektronsku strukturu i karakteristike adsorpcije ispitivanih inhibitora. PDOS profili prije i posle adsorpcije prikazani su na slici 40. PDOS profili prije adsorpcije su dobijeni kada je uvedeno razdvajanje od 8 Å između centra mase molekula inhibitora i površine Fe(110). U slučaju bornil-acetata i borneola PDOS profili prije adsorpcije se sastoje od dobro definisanih pikova izolovanih molekula i potiču uglavnom iz 2p orbitala kiseonika. Ovi oštri vrhovi su unutar energetskog opsega Fe-3d orbitala što omogućava hibridizaciju između 2p i 3d orbitala molekula inhibitora i atoma gvožđa, redom. Ova hibridizacija je odgovorna za prenos

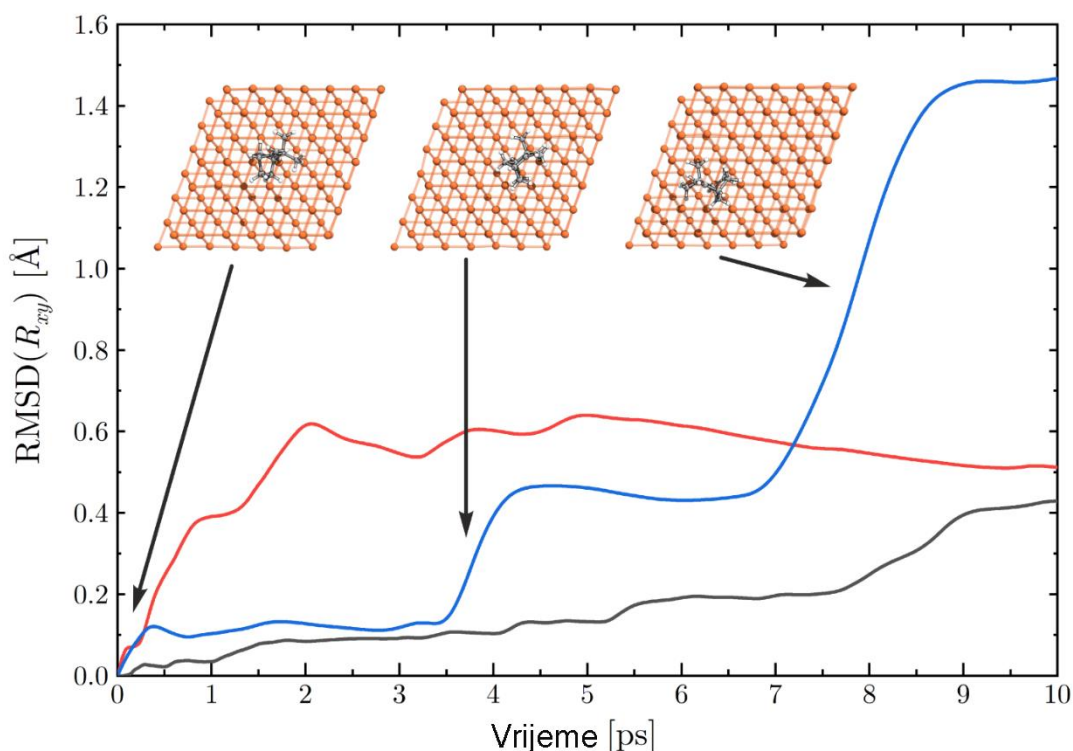
naelektrisanja ka površini Fe(110). Nakon adsorpcije inhibitora bornil-acetata i borneola dolazi do vidljive stabilizacije njihovih stanja u blizini Fermijevog nivoa. Takođe, primjećuje se proširenje ovih stanja usled hibridizacije. U slučaju kamfena, primjećuju se manje izražene promjene u PDOS. Ovo potvrđuje slabiju interakciju i prenos naelektrisanja u poređenju sa druga dva molekula. Analogno ponašanje se primjećuje u sličnim sistemima koji sadrže organske molekule sa različitim heteroatomima [352,353].



Slika 40. Projektovana gustina stanja: bornil-acetat (prvi red), borneol (drugi red), kamfen (treći red) prije (desni paneli) i posle adsorpcije (lijevi paneli). Crno i crveno osjenčene oblasti predstavljaju Fe 3d i elektronska stanja inhibitora, redom. Za sve PDOS profile, Gausovo proširenje se primjenjuje sa parametrom proširenja postavljenim na 0,1 eV

7.1.2.8. Pokretljivost adsorbovanog inhibitora na površini Fe(110)

DFTB-MD je korišćen za praćenje površinske difuzije tri proučavana inhibitora. Izračunali smo srednji kvadratni pomjeraj u odnosu na vrijeme za položaje centra mase inhibitora u xy -ravni definisanoj površinom Fe(110). Rezultati su prikazani na slici 41. Najmanje povećanje RMSD primijećeno je za bornil-acetat, koji se postepeno povećava tokom vremena i na kraju simulacije dostiže 0,4 Å. RMSD borneola je takođe mali sa donekle energetskim fluktuacijama u prvih 5 ps molekularne dinamike i dostiže plato nakon koga se stabilizuje na 0,5 Å. S druge strane, kamfen ima visok stepen površinske difuzije u poređenju sa druga dva inhibitora. Kao i u slučaju energija vezivanja, prisustvo heteroatoma je odlučujuće za gašenje površinske pokretljivosti na površini Fe(110). Uprkos tome, prisustvo rastvarača bi vjerovatno moduliralo pokretljivost inhibitora na površini, posebno za inhibitore sa grupama koje prihvataju vodoničnu vezu. Takva grupa koja prihvata vodoničnu vezu je hidroksilni kiseonik iz acetatne grupe u bornil-acetatu. Kao što je gore pomenuto, ova grupa nije u stanju da djeluje kao vezujući atom, zbog sternih smetnji, ali bi bila dostupna za interakciju sa manjim molekulima rastvarača što bi vjerovatno dovelo do slabijeg vezivanja za površinu i samim tim veće pokretljivosti ovog inhibitora.



Slika 41. RMSD položaja centra mase inhibitora u xy -ravni definisanoj površinom Fe(110) za bornil-acetat (crna linija), borneol (crvena linija) i kamfen (plava linija). Umetci predstavljaju različite konfiguracije kamfena na površini

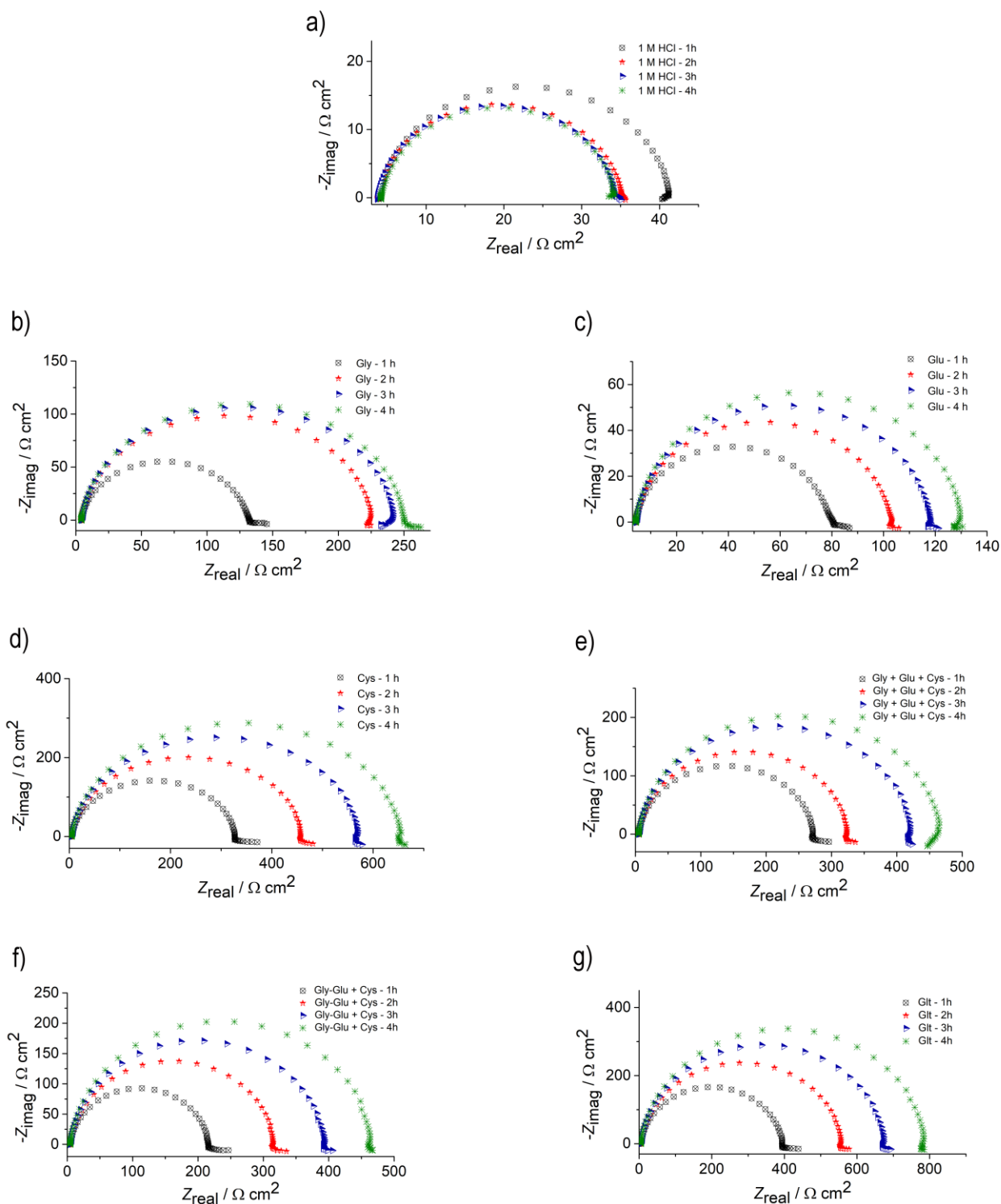
7.1.3. Zeleni inhibitori korozije čelika na bazi peptida i njihovih gradivnih jedinica

Cilj ovog istraživanja je bilo testiranje šest ekološki prihvatljivih inhibitorских sistema kao kandidata za kiselo čišćenje ugljeničnog čelika u 1 M rastvoru HCl. Takođe, fokus ovog istraživanja je i procjena uticaja heteroatoma, tj. funkcionalnih grupa, kao i dužine lanca na korozionu otpornost. Prva tri testirana jedinjenja su bile aminokiseline: glicin (Gly), glutaminska kiselina (Glu) i cistein (Cys). Četvrta kombinacija je bila mješavina aminokiselina, odnosno ispitivanje sinergije ove tri aminokiseline: glicin + glutaminska kiselina + cistein (Gly + Glu + Cys), peta je bila mješavina cisteina sa dipeptidom sastavljenim od glicina i glutaminske kiseline (Gly-Glu + Cys). Pored toga, kao zeleni inhibitor korozije, testiran je i glutathion (Glt). Glt je oligopeptid sastavljen od ove tri ispitivane aminokiseline (Gly, Glu i Cys).

7.1.3.1. Rezultati impedansnih mjerenja čelika sa i bez dodatka inhibitora na bazi aminokiselina

Da bi se ispitili impedansni parametri neinhibiranog uzorka ugljeničnog čelika i uzoraka sa inhibitorima izvršena su SEI mjerenja. Relevantni Najkvistovi dijagrami za svaki uzorak u zavisnosti od vremena prikazani su na slici 42 [295]. Na svakoj Najkvistovoj krivoj uočeni su blago spljoštene i nesavršeni kapacitivni polukrugovi. Oni se pripisuju hrapavosti na mikroskopskom nivou i nehomogenoj površini metala, kao i adsorpciji inhibitora na površini čelika [71,205]. Polukrugovi neinhibiranih i inhibiranih uzoraka imaju sličan oblik, što ukazuje da se sa dodatkom inhibitora ne mijenja mehanizam korozije [93,204]. Prečnik polukruga uzorka, u rastvoru sa čistom HCl bez prisustva inhibitora, se smanjuje sa vremenom (slika 42a). S druge strane, dodavanje inhibitora agresivnom kiselom rastvoru utiče na smanjenje brzine korozije i ukazuje da ovi molekuli mogu efikasno inhibirati rastvaranje čelika (slika 42b-g). Povećanje prečnika Najkvistovih polukrugova tokom vremena za uzorke čelika sa dodatkom svih ispitivanih vrsta inhibitora može se lako uočiti na

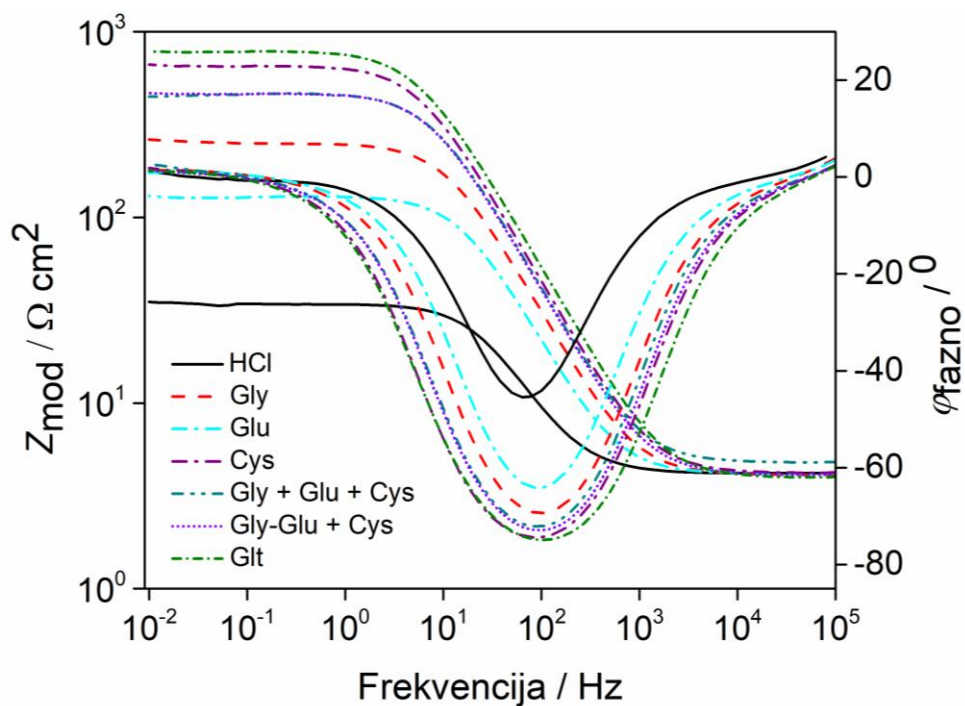
slici 42 b-g. Ovo je vjerovatno posledica veće pokrivenosti površine metala inhibitornim vrstama sa vremenom uranjanja [230]. Ovo takođe ukazuje na stabilnost inhibitornog filma na površini čelične elektrode tokom vremena [247].



Slika 42. Najkvistivni dijagrami za čelik tokom 1-4 h uranjanja u 1M HCl sa: a) bez inhibitora; b) 3 mM Gly; c) 3 mM Glu; d) 3 mM Cys; e) 1 mM Gly + 1 mM Glu + 1 mM Cys; f) 2 mM Gly-Glu + 1 mM Cys; g) 3 mM Glt

Oblici Bodeovih dijagrama za neinhibirani i za uzorke čelika sa inhibitorima nakon 4 h (slika 43), takođe potvrđuju da se mehanizam procesa korozije ne mijenja jer su oblici krivih slični [295].

Prema slici 43, vrijednosti impedanse na malim frekvencijama, $Z_{\text{mod}}(10 \text{ mHz})$, uzoraka metala potopljenih u rastvore sa inhibitorima su znatno veće od vrijednosti $Z_{\text{mod}}(10 \text{ mHz})$ u čistoj 1 M HCl posle 4 h, a to je posebno izraženo za uzorak čelika koji je uronjen u elektrolit sa inhibitorom Glt. Naime, $Z_{\text{mod}}(10 \text{ mHz})$ za neinhibirani uzorak iznosi $35,1 \Omega \text{ cm}^2$, za uzorke sa aminokiselinama Glu i Gly $131 \Omega \text{ cm}^2$ i $263 \Omega \text{ cm}^2$, redom. Smješe inhibitora koje sadrže Cys imale su veće vrijednosti $Z_{\text{mod}}(10 \text{ mHz})$: $447 \Omega \text{ cm}^2$ i $467 \Omega \text{ cm}^2$ za Gly + Glu + Cys i Gly-Glu + Cis, redom, dok su za uzorke sa Cys i Glt utvrđene još veće vrijednosti od $664 \Omega \text{ cm}^2$ i $785 \Omega \text{ cm}^2$, redom. Promjena faznog ugla sa -45° za čelik u čistoj HCl na $-70 \pm 5^\circ$ za uzorke sa inhibitorima, kao i proširenje faznog ugla za inhibirane uzorke u odnosu na neinhibirani uzorak, su potvrdili poboljšanu korozijsku otpornost koju obezbeđuju ova organska jedinjenja.



Slika 43. Polarizacione krive za čelik nakon 4 h potapanja u 1 M HCl u prisustvu i odsustvu inhibitora

Na impedansnim dijagramima jasno je uočljiva jedna vremenska konstanta za sve ispitivane uzorke čelika. Nakon testiranja nekoliko ekvivalentnih kola, pokazalo se da je najbolji izbor za analizu dobijenih eksperimentalnih rezultata klasični model ekvivalentnog električnog kola (EEK), $R_e (R_{ct} \parallel CPE)$, koje je prikazano na slici 27 [295]. Isti model ekvivalentnog kola se široko koristi u literaturi za modeliranje rezultata SEI za čelik u kiselim rastvorima [73,204,205,354].

Kapacitet dvojnog sloja, C_{dl} , je određen korišćenjem jednačine:

$$C_{dl} = R_{ct}^{(1-n)/n} Y_0^{1/n} \quad (32)$$

Parametri dobijeni modelovanjem impedansnih rezultata prikazani su u tabeli 12.

Smanjenje vrijednosti R_{ct} i povećanje kapacitivnosti tokom vremena za uzorak čelika u čistom rastvoru HCl rezultat su napredovanja procesa korozije. S druge strane, kontinuirano povećanje R_{ct} za sve inhibirane uzorke moglo je da se primijeti tokom 4 h, što označava formiranje kompaktnog inhibitoranskog filma na površini čelika.

Dobijene vrijednosti parametra n su veće u inhibiranim rastvorima nego u 1 M HCl. Ovo ukazuje da dodavanje inhibitora rastvoru smanjuje hrapavost površine čelika usled adsorpcije inhibitora i formiranja zaštitnog filma koji predstavlja izolacionu barijeru na granici faza metal/rastvor [205,355,356]. Smanjenje Y_0 u inhibiranim rastvorima u poređenju sa neinhibiranim je povezano sa pomjeranjem vode/inhibitora na mjestima na čeliku [267]. To znači da je vrlo vjerovatno da ispitivani molekuli inhibitora postepeno zamjenjuju molekule vode kroz proces adsorpcije na

granici faza čelik/rastvor [71], što rezultira većom pokrivenošću površine metala vrstama inhibitora. Stalni porast C_{dl} za Gly i Glu je posledica ulaska elektrolita kroz inhibitori film, dok su za ostale inhibitori sisteme zabilježene skoro konstantne vrijednosti, što potvrđuje formiranje kompaktnih zaštitnih filmova. Glt je okarakterisan najmanjim kapacitetima od $\sim 11 \mu\text{Fcm}^{-2}$, koji zajedno sa najvišim vrijednostima R_{ct} ukazuju na gust film koji efikasno suzbija reakcije prenosa naelektrisanja.

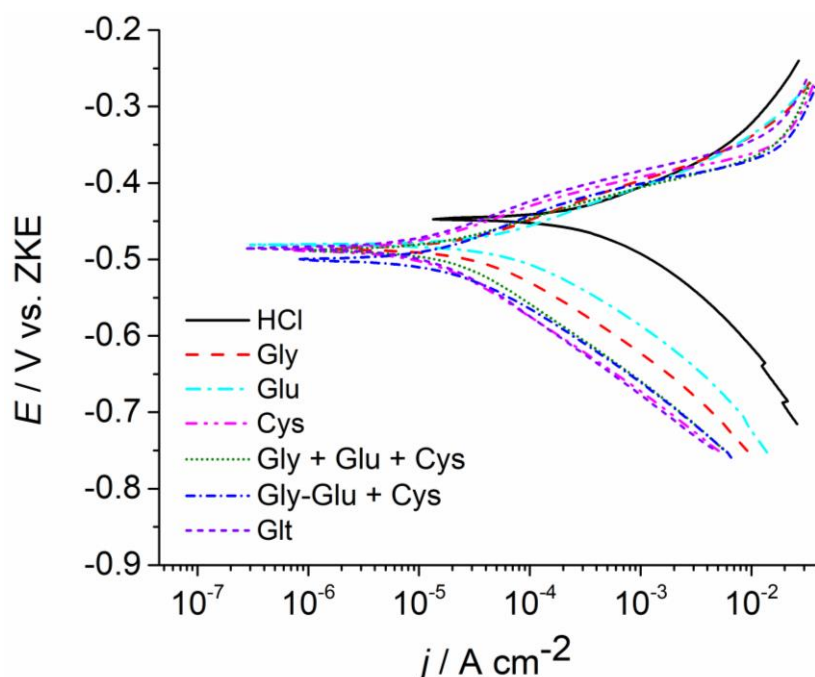
Na osnovu rezultata SEI može se zaključiti da su Gly i Glu pokazali manje zaštitno dejstvo u odnosu na Cys, Glt i dvije smješe. Osim što imaju $-\text{NH}_2$ i COO^- funkcionalne grupe karakteristične za sve aminokiseline, Glt i Cys imaju dodatnu $-\text{SH}$ grupu dostupnu za vezivanje za čeličnu površinu, što rezultira većom zaštitom. Cys je takođe prisutan u Gly + Glu + Cys i Gly-Glu + Cys, ali u tri puta manjim koncentracijama, čime se obezbjeđuje manja efikasnost [295].

Tabela 12. Parametri impedanse za ugljenični čelik nakon potapanja od 1-4 h u 1 M HCl u prisustvu i odsustvu inhibitora

Rastvor	Vrijeme / h	$R_s /$ $\Omega \text{ cm}^2$	$R_{ct} /$ $\Omega \text{ cm}^2$	CPE		$C_{dl} /$ $\mu\text{F cm}^{-2}$
				$Y_o / \mu\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$	n	
1 M HCl	1	3,9	37,5	156	0,906	40,7
	2	3,8	31,4	235	0,910	73,1
	3	3,7	30,6	298	0,918	105,0
	4	4,2	30,2	372	0,910	122,0
3 mM Gly	1	4,2	129	85,6	0,915	22,8
	2	4,1	220	80,3	0,928	25,4
	3	4,3	235	79,7	0,930	26,0
	4	4,1	248	82,8	0,928	26,0
3 mM Glu	1	4,1	76,5	108	0,914	30,4
	2	4,2	98,8	110	0,924	35,7
	3	4,3	114	114	0,929	39,8
	4	4,2	125	117	0,934	43,9
3 mM Cys	1	4,2	328	59,1	0,919	16,2
	2	4,2	456	57,6	0,923	15,3
	3	4,2	566	57,6	0,924	15,3
	4	4,2	651	57,5	0,926	15,7
1 mM Gly + 1 mM Glu + 1 mM Cys	1	4,8	267	60,6	0,925	17,5
	2	4,9	319	60,3	0,927	17,8
	3	4,8	417	60,6	0,928	17,9
	4	4,8	461	62,5	0,926	17,6
2 mM Gly-Glu + 1 mM Cys	1	4,8	268	60,6	0,925	17,5
	2	4,8	319	60,3	0,927	17,1
	3	4,8	417	60,6	0,928	17,9
	4	4,8	461	62,5	0,926	17,7
3 mM Glt	1	4,0	389	49,6	0,916	11,6
	2	4,0	551	50,0	0,918	11,7
	3	4,1	669	50,3	0,919	11,8
	4	3,9	780	50,6	0,919	16,6

7.1.3.2. Rezultati polarizacionih mjerenja čelika sa i bez dodatka inhibitora na bazi aminokiselina

Polarizaciona mjerenja su izvršena da bi se dalje procijenile osobine i uticaj inhibitora na površinu čelika. Na slici 44 su prikazane Tafelove krive za čelik u čistom 1 M HCl rastvoru, kao i krive polarizacije za inhibirane metalne uzorke [295].



Slika 44: Polarizacione krive za čelik nakon 4 h potapanja u 1M HCl u prisustvu i odsustvu inhibitora

Tokom izlaganja čelika rastvoru HCl dolazi do anodnih i katodnih korozionih reakcija. Elektrohemijki parametri, korozioni potencijal, E_{kor} , kao i gustina struje korozije, j_{kor} , dobijeni su ekstrapolacijom Tafelovih krivih i prikazani u tabeli 13 [295].

Uočeno je pomjeranje E_{kor} u negativnom smjeru nakon dodavanja inhibitora u odnosu na E_{kor} neinhibiranog uzorka. Maksimalni pomjeraj E_{kor} bio je manji od ± 85 mV, što ukazuje na mješoviti mehanizam kontrole [222]. Ovo implicira da inhibitori korišćeni u ovom radu smanjuju brzinu i anodnih i katodnih korozionih reakcija, čime se smanjuje ukupna brzina korozije.

Skoro nepromijenjeni anodni i katodni nagibi prije i posle dodavanja inhibitora sugerišu da je glavni mehanizam usporavanja procesa korozije adsorpcija inhibitora na površini čelika, tj. inhibitori djeluju tako što blokiraju mjesta na površini metala bez promjene mehanizma odigravanja reakcija korozije [171,339]. Vrijednost j_{kor} je najveća u 1 M HCl, dok se primjetno smanjuje dodavanjem inhibitora sledećim redosledom: $Glu > Gly > Gly + Glu + Cys \cong Gly-Glu + Cys > Cys > Glt$. Svi inhibitori pokazuju značajno smanjenje gustine struje na katodnom dijelu polarizacione krive. Najveći uticaj na smanjenje i katodne i anodne gustine struje ima uzorak sa Glt inhibitorom, a zatim slijedi uzorak sa Cys. Inhibitorska smješa Gly-Glu + Cys više inhibira anodnu reakciju u poređenju sa smješom Gly + Glu + Cys [295].

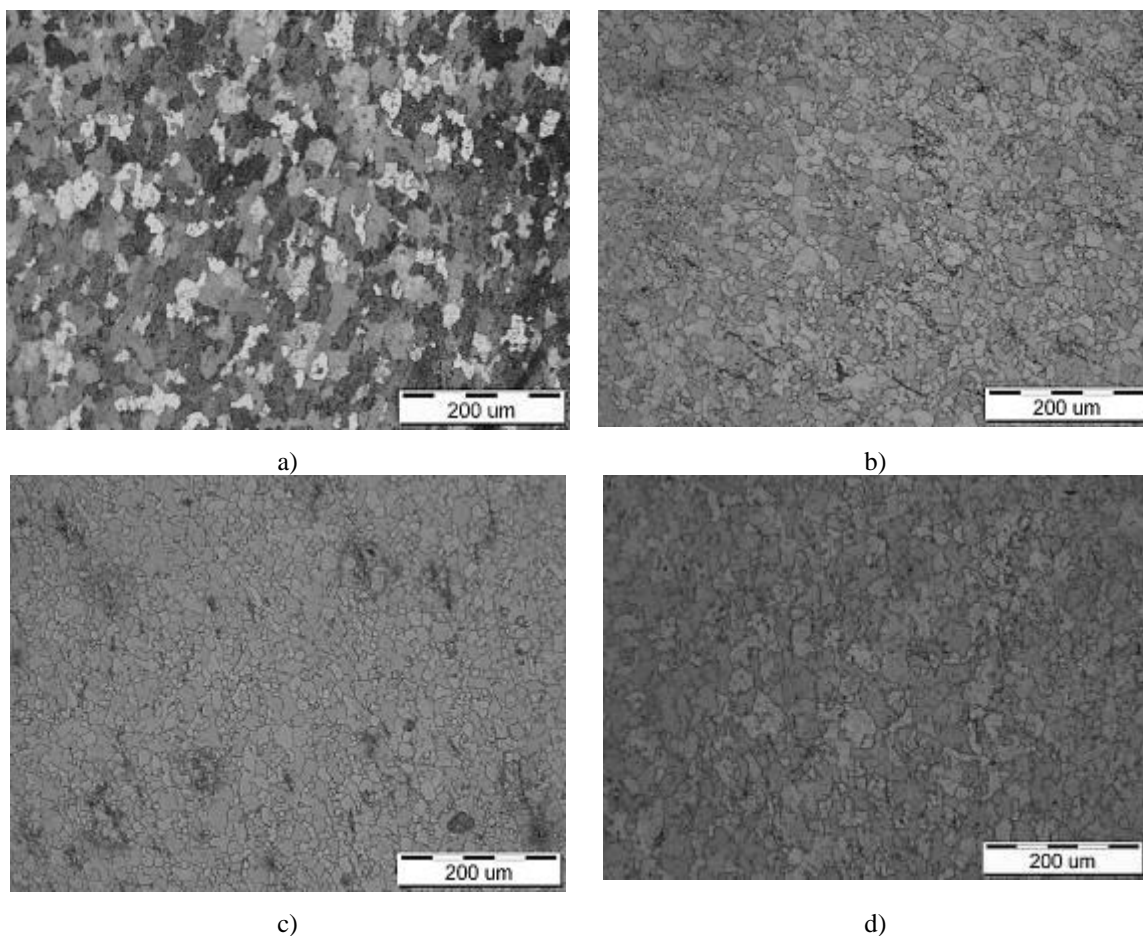
Efikasnost inhibicije je izračunata pomoću formule (28). Sa smanjenjem gustine struje korozije, j_{kor} , povećava se efikasnost inhibicije. Svi inhibitorski sistemi su pokazali značajan uticaj na usporavanje korozije, kao i efikasnost inhibicije od oko 90% nakon 4 h izlaganja korozionoj sredini [295].

Tabela 13. Parametri polarizacije za ugljenični čelik nakon 4 h potapanja

Rastvor	$j_{kor} / \mu A cm^{-2}$	$E_{kor} / mV vs. ZKE$	$\eta / \%$
1 M HCl	$1,7 \cdot 10^2$	-448	/
Gly	17	-487	90,1
Glu	22	-481	87,0
Cys	6,0	-486	96,5
Gly + Glu + Cys	7,0	-489	95,9
Gly-Glu + Cys	7,1	-500	95,9
Glt	4,8	-486	97,3

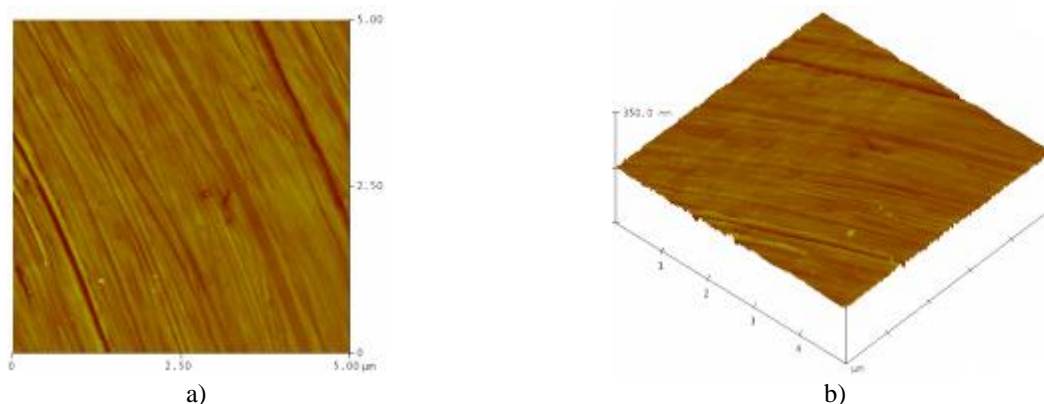
7.1.3.3. Karakteristike površine (morfologija i topografija) čelika sa i bez dodatka inhibitora na bazi aminokiselina

Morfologija svih uzoraka je analizirana optičkom i AFM mikroskopijom. Površina čelika je već posle 30 min u HCl bila ozbiljno oštećena što se može vidjeti na slici 46a. Na slici 46b-d nakon 2 h potapanja u rastvore koji sadrže inhibitore mogu se vidjeti glatke površine metala. Gly-Glu + Cys i mješavina tri pojedinačne aminokiseline, Gly + Glu + Cys, su smanjili napredovanje korozije. Vidljiva je mala razlika između ova dva sistema inhibitora (slici 46 b i c), što su takođe pokazali elektrohemijski testovi. Najočuvanija površina bila je u slučaju kada je na čeliku formiran Glt film (slika 46 d) [295].



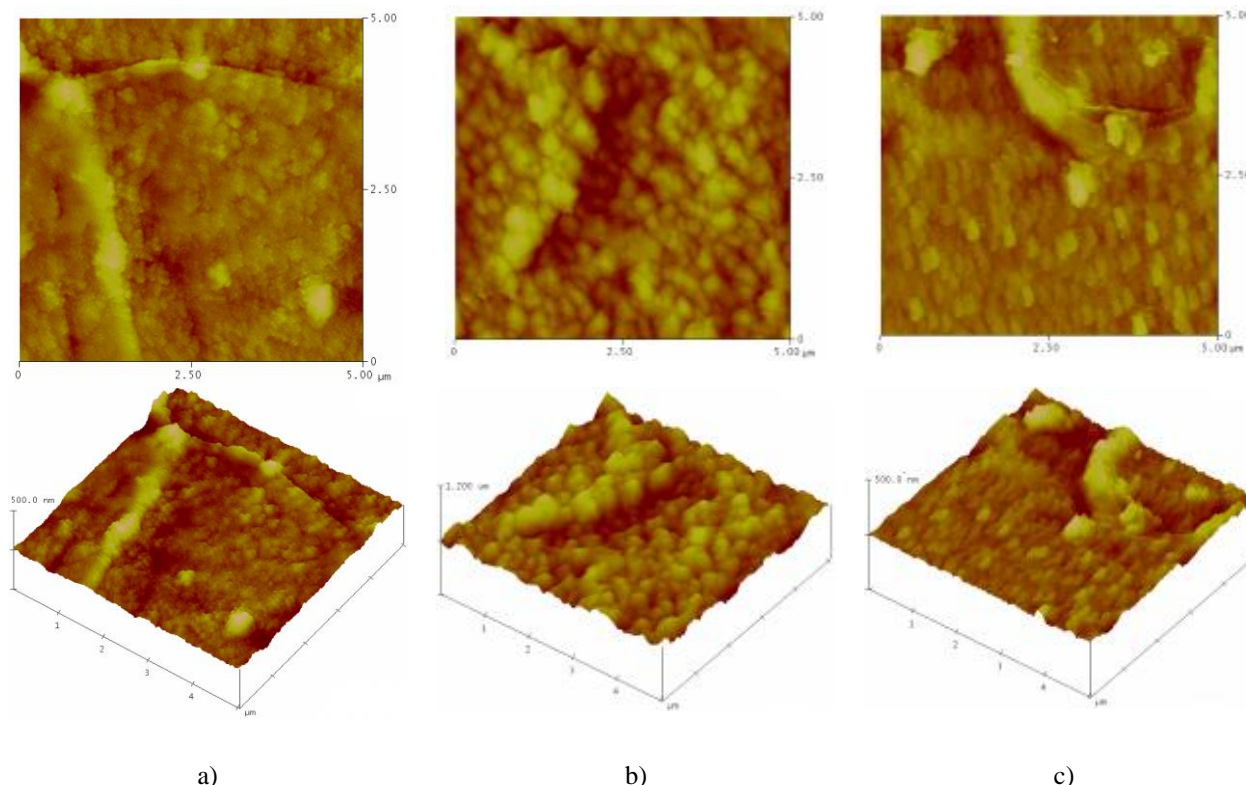
Slika 46. Slike nastale optičkim mikroskopom, uvećanje 10x, za ugljenični čelik nakon: a) 30 min potapanja u 1M HCl bez inhibitora i nakon 2 h u 1M HCl sa: b) 1 mM Gly + 1 mM Glu + 1 mM Cys; c) 2 mM Gly-Glu + 1 mM Cys; d) 3 mM Glt

Detaljnije analize površine čelika i njene hrapavosti procijenjene su pomoću AFM-a. Topografija poliranog čelika sa vidljivim tragovima poliranja prikazana je kao dvodimenzionalna (2D) i trodimenzionalna (3D) AFM slika (slika 47a-b). Hrapavost (RMS) je bila 14,3 nm, dok je nakon 30 min potapanja u rastvor HCl ona porasla na 116 nm (tabela 14), što je indikator napredovanja korozije.



Slika 47. Slika površine poliranog čelika a) 2D (5 x 5 x 0.15 μm) b) 3D (5 x 5 x 0.35 μm)

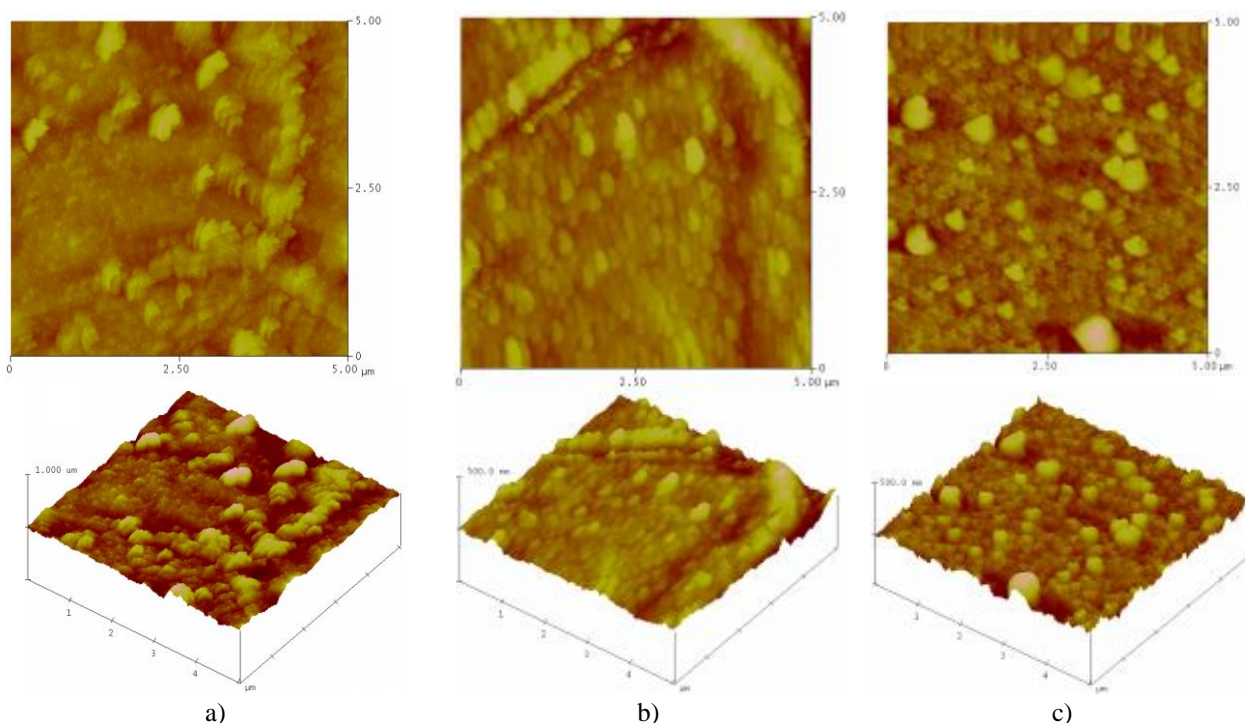
Morfološke promjene čelika zaštićenog različitim inhibitorima praćene su nakon 30 min i nakon 2 h i odgovarajuće 2D i 3D slike su predstavljene na slikama 48 i 49. Tragovi poliranja više nijesu vidljivi nakon 30 min u rastvorima koji sadrže inhibitor, što se može vidjeti po potpunoj pokrivenosti površine za sve analizirane uzorke na slici 48. RMS vrijednosti su predstavljene u tabeli 13. Čini se da je najgušći film onaj na slici 48c, povezan sa Glt filmom na čeliku [295].



Slika 48. Prikaz slike površine čelika odozgo (2D) i slike površine (3D) nakon potapanja od 30 minuta u 1M HCl sa: a) 1 mM Gly + 1 mM Glu + 1 mM Cys; b) 2 mM Gly-Glu + 1 mM Cys; c) 3 mM Glt (a i c: (5 x 5 x 0.5 μm), b: 5 x 5 x 2.2 μm)

Sloj adsorbovanog inhibitora koji je narastao tokom daljeg izlaganja rastvoru sa inhibitorom i kompaktnije strukture dobijene posle 2 h u rastvorima prikazani su na slici 49. Sve površine su

postajale glatkije, sa najmanjom hrapavošću od 36 nm utvrđenom za Glt film. Znatno manje RMS vrijednosti u prisustvu svih inhibitora ukazuju na efikasnost inhibicije, a samim tim i na smanjenu brzinu korozije.



Slika 49. Prikaz slike površine čelika odozgo (2D) i slike površine (3D) nakon potapanja od 2 h u 1M HCl sa: a) 1 mM Gly + 1 mM Glu + 1 mM Cys; b) 2 mM Gly-Glu + 1 mM Cys; c) 3 mM Glt (a: (5 x 5 x 1 μm), b i c: 5 x 5 x 0,5 μm)

Tabela 14. Rezultati hrapavosti površine za neinhibirani i za uzorke čelika u prisustvu inhibitora

RMS / nm	1 M HCl	2 mM Gly-Glu + 1 mM Cys	3 mM Glt
30 min	116,3	149,7	79,4
2 h	/	84,0	35,0

Značajno smanjenje RMS za čelik uronjen u rastvor HCl koji sadrži glutacion ukazuje na adsorpciju Glt sa velikom površinskom pokrivenošću, što rezultira dobrom zaštitom, što je i u saglasnosti sa elektrohemijskim rezultatima [295].

7.1.3.4. XPS analiza čelika sa dodatkom inhibitora glutationa (Glt)

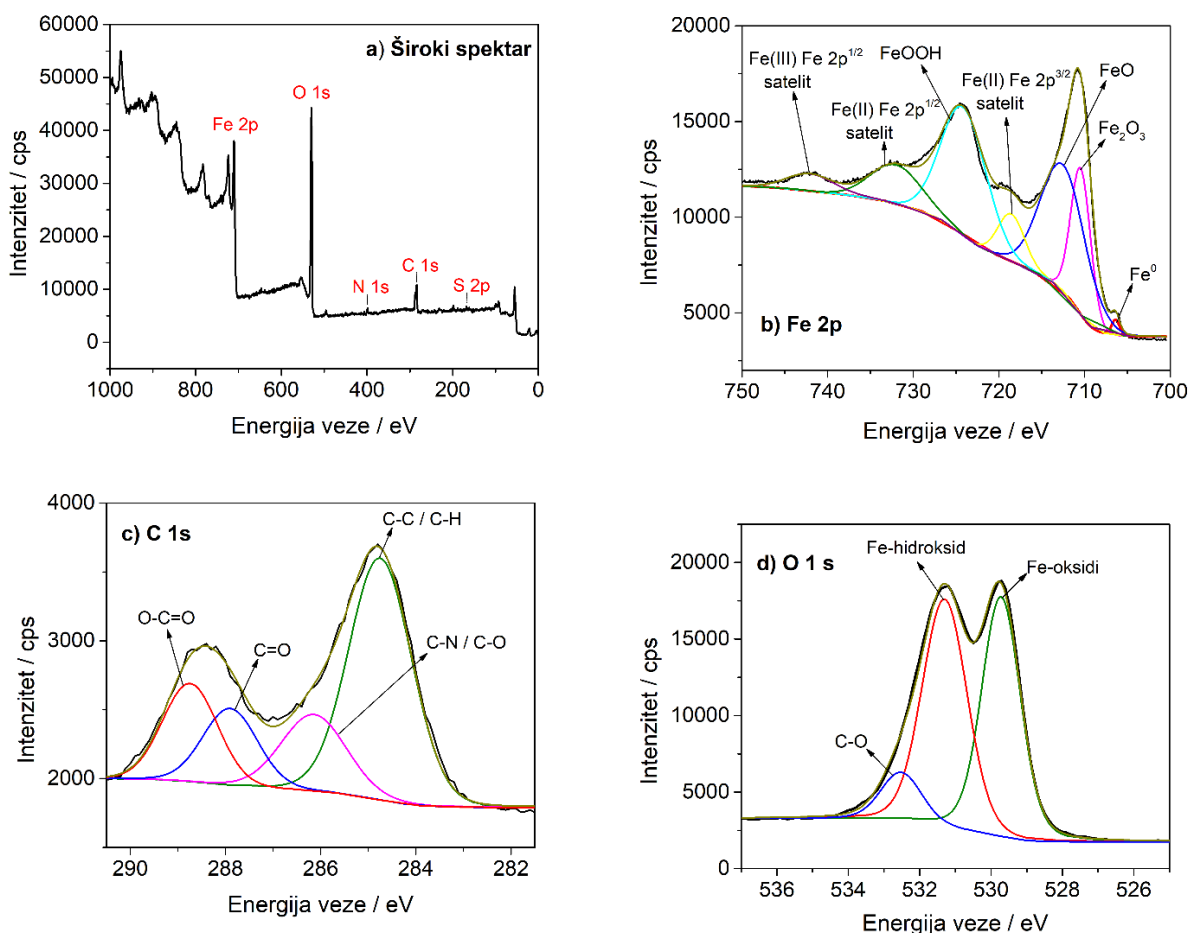
Sastav filma na površini ugljeničnog čelika nakon potapanja u rastvor sa organskom supstancom uvijek sadrži neorgansko jedinjenje kao produkt korozije, inhibitor i neorgansko-organske komplekse. Da bi se dobile efikasnije informacije o adsorpciji Glt na površini čelika, primijenjena je XPS tehnika. XPS spektri inhibirane površine metala su snimljeni nakon potapanja čelika 4 h u 1 M rastvor HCl koji sadrži 3 mM Glt. Cjelokupan dobijeni XPS spektar je prikazan na slici 50a, što dokazuje prisustvo Fe, C, O, N i S na površini čelika, čime se potvrđuje i postojanje inhibitoranskog filma na površini metala [295]. Kao što se može vidjeti iz spektra, pikovi za N 1s i S 2p su prilično mali, što se i moglo očekivati s obzirom na malu korišćenu koncentraciju inhibitora u ovom radu. Zbog toga su dalje analizirana samo tri glavna elementa (Fe, C i O), čiji su spektri visoke rezolucije dati na slici 50 b-d.

Fe 2p spektar (slika 50b) pokazuje karakteristične pikove koji se pripisuju Fe(0), Fe(II) i Fe(III) stanjima. Mali pik na 706,3 eV [137,222,357] se pripisuje Fe(0), odnosno metalnom gvožđu.

Pikovi na 710,4 eV i 712,5 eV su povezani sa FeO i Fe₂O₃, redom [137,222], dok pik na 724,15 eV odgovara FeOOH [358]. Ova jedinjenja ukazuju na proces oksidacije ugljeničnog čelika usled korozije.

Na C 1s spektru (slika 50c) postoje četiri pika na energijama veze 284,75 eV, 286,14 eV, 287,9 eV i 288,74 eV, koje se pripisuju C–C ili C–H [208,358], C–N [77,149,359] ili C–O [137,358,359], C=O [137,149,360] i O–C=O [77,359,360], redom.

O 1s spektar na slici 50d je sastavljen od tri pika na energijama veze 529,72 eV, 531,3 eV, 532,52 eV koji se pripisuju Fe-oksidima, Fe-hidroksidu [137,358] i C–O vezi [149,166], redom. Prema literaturi, pik na energiji veze 531,3 eV može odgovarati C=O [129] i O–C=O [361].

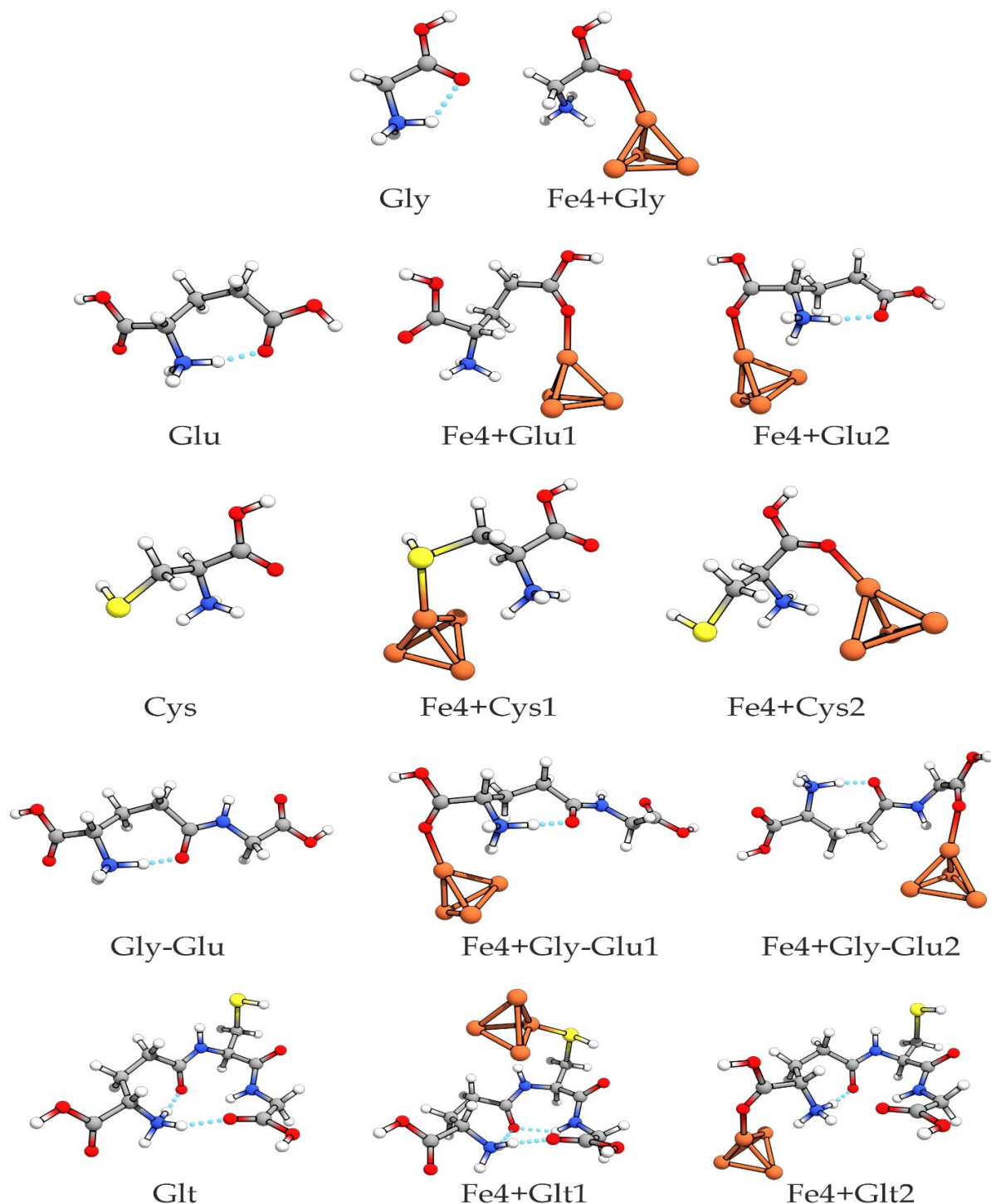


Slika 50. XPS spektri ugljeničnog čelika potopljenog u 1 M rastvor HCl koji sadrži 3 mM Glt tokom 4 h: (a) pregledni spektar; (b) Fe 2p spektar visoke rezolucije; (c) C 1s spektar visoke rezolucije; (d) O 1s spektar visoke rezolucije

7.1.3.5. Teorijski proračuni

Kiseonik, azot i sumpor imaju usamljene elektronske parove koji mogu da stupe u interakciju sa praznim orbitalama gvožđa. Ipak, atom azota u peptidnoj vezi je zaštićen susjednim atomima ugljenika i kiseonika i stoga je malo vjerovatno da bi mogao da formira vezu sa atomima gvožđa. Dakle, samo je ispitano vezivanje atoma kiseonika i sumpora. Pored toga, proučavan je kiseonik karbonilne grupe, ali ne i kiseonik iz hidroksilne grupe jer su njihova svojstva vezivanja slična. Klaster gvožđa zauzima iskrivljenu geometriju tetraedra. Prosječno rastojanje Fe-Fe veze za klaster gvožđa iznosi 2,39 Å, što je blizu udaljenosti najbližeg susjeda za *bulk* gvožđe od 2,48 Å. Optimizovane geometrije inhibitora i njihovih kompleksa sa klasterom gvožđa date su na slici 51, a njihova odabrana svojstva su prikupljena u tabeli 15. Srednje kvadratne devijacije svih atoma inhibitora između geometrija sa i bez klastera gvožđa pokazuju da većina aminokiselina i njihovi

peptida nijesu promijenili konformaciju nakon vezivanja sa klasterom gvožđa. Izuzeci su Glu i Gly-Glu u kompleksima Fe4+Glu1 i Fe4+Gly-Glu2. Takođe se primjećuje da su intramolekularne vodonične veze prekinute u kompleksima sa klasterom gvožđa u nekoliko slučajeva. Dužina veze između heteroatoma i atoma gvožđa pokazuje konzistenciju bez obzira na inhibitor. Naime, O-Fe veza iznosi približno 2,00 Å, dok je S-Fe veza jednaka 2,32 Å. Značajan prenos naelektrisanja sa heteroatoma na atom gvožđa pri formiranju kompleksa podrazumijeva jaku vezu. Energija veze zavisi i od tipa aminokiselina i od heteroatoma. Njihove vrijednosti za O-Fe su u rasponu od -1,19 do -1,53 eV, dok su za S-Fe od -1,43 do -1,62 eV. Dakle, zaključuje se da je S-Fe veza jača od O-Fe veze [295].



Slika 51. Optimizovane geometrije inhibitora i njihovih kompleksa sa klasterom gvožđa

Tabela 15. Odabrana svojstva kompleksa inhibitor-gvožđe: E_{bind} je elektronska energija vezivanja korigovana nultom vibracionom energijom i greškom superpozicije baznog skupa, X je heteroatom za koji je vezan atom gvožđa, RMSD je koren srednjeg kvadratnog odstupanja atoma inhibitora između geometrija sa i bez klastera gvožđa, $d(\text{X-Fe})$ je dužina veze između heteroatoma i atoma gvožđa, a Δq je promjena naelektrisanja heteroatoma pri formiranju kompleksa.

Kompleks	$E_{\text{bind}} / \text{eV}$	X	RMSD / Å	$d(\text{X-Fe}) / \text{Å}$	$\Delta q / e$
Fe4+Gly	-1,53	O	0,582	2,00	0,028
Fe4+Glu1	-1,30	O	1,506	1,98	0,031
Fe4+Glu2	-1,26	O	0,297	1,99	0,052
Fe4+Cys1	-1,62	S	0,628	2,32	0,046
Fe4+Cys2	-1,44	O	0,260	1,99	0,049
Fe4+Gly-Glu1	-1,19	O	0,271	1,99	0,057
Fe4+Gly-Glu2	-1,23	O	0,974	2,00	0,066
Fe4+Glt1	-1,43	S	0,596	2,32	0,102
Fe4+Glt2	-1,11	O	0,430	1,99	0,055

Na osnovu teorijskih proračuna pokazano je da se efikasnost inhibicije povećava sa povećanjem dužine peptidnog lanca [191,224,225]. Dakle, DFT proračuni su dokazali da je S heteroatom sa najvećom sposobnošću za vezivanje sa metalom. Pošto Glt i Cys sadrže tri puta veću koncentraciju sumpora od smješa, pokazali su bolju zaštitnu sposobnost. S druge strane, Gly i Glu su pokazali manju inhibitorску efikasnost koju su obezbijedile samo funkcionalne grupe $-\text{NH}_2$ i COO^- . Razlika u Cys i Glt vjerovatno proizilazi iz većeg broja heteroatoma, kao i boljeg pokrivanja površine dužim lancima u Glt molekulu [362]. Naime, adsorpcija dugih lanaca tokom vremena potapanja rezultira kompaktnijom strukturom filma, suzbijajući prodor elektrolita na površinu metala [295].

7.2. Neorgansko-organski zeleni inhibitori na bazi lantanoida i organskih kiselina za inhibiciju korozije legure AA2024 u neutralnoj sredini

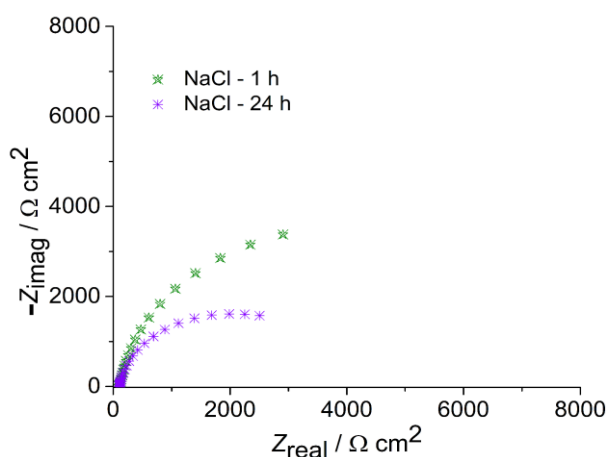
S obzirom na činjenicu da legure aluminijuma serije 2xxx pokazuju najmanju otpornost na opštu i pitting koroziju, kao i da se na intermetalnim česticama (IMČ), koje se smatraju mjestima inicijacije korozije, formiraju anodna i katodna mjesta gdje se odigravaju reakcije korozije, pretpostavka je da se adekvatni inhibitori mogu dobiti ukrštanjem soli lantanoida sa organskim jedinjenjima.

7.2.1. Sinergija cerijumovih i laktatnih jona kao zelena smješa za inhibiciju korozije legure aluminijuma AA2024

Cilj ovih ispitivanja je određivanje inhibitorских svojstava zelene smješe na bazi Ce-hlorida i Na-laktata na leguri AA2024 u 0,1 M rastvoru NaCl. Inhibitor cerijum-hlorid je takođe testiran radi poređenja.

7.2.1.1. Rezultati impedansnih mjerenja legure aluminijuma AA2024 sa i bez dodatka inhibitora $CeCl_3$ i Ce-laktata

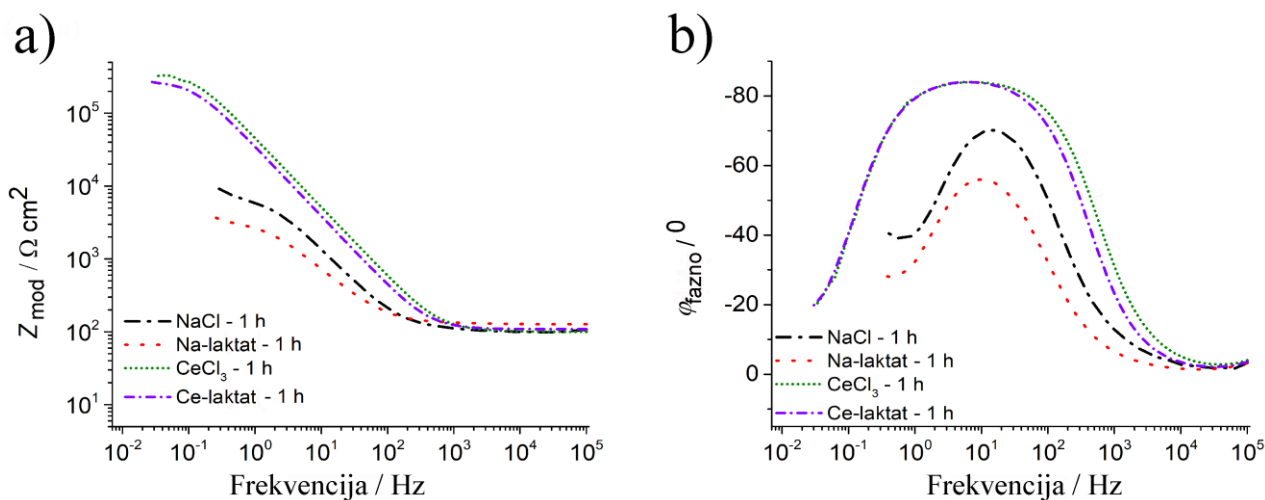
Mjerenja SEI su vršena u 0,1 M rastvoru NaCl bez i sa dodatkom inhibitora korozije $CeCl_3$ i Ce-laktata. Najkvistove krive za uzorak neinhibiranog metala u 0,1 M rastvoru NaCl nakon potapanja od 1 h i 24 h prikazane su na slici 52 [277]. Na početku potapanja legure AA2024 u 0,1 M rastvor NaCl, prirodni pasivni film na površini metala počinje da se rastvara oko katodnih IMČ, zbog djelovanja agresivnih hloridnih jona. Kako se sugerije u literaturi [259], do progresivnog napada na S-fazu legure dolazi usled rastvaranja, što je praćeno pojavom udubljenja, odnosno rovova ili pitova, oko čestica bogatih bakrom. Posle 24 h potapanja u rastvor NaCl, pasivni film je rastvoren i reakcije korozije se intenzivno odigravaju. Kao rezultat, smanjuje se polarizacioni otpor, R_p , i površina metala je prekrivena proizvodima korozije. Upoređujući prečnike Najkvistovih polukrugova na slici 52, može se vidjeti da je polarizacioni otpor legure oko dva puta veći za kraće vrijeme potapanja u agresivnu sredinu. Vrijednost R_p nakon 1 h iznosila je oko $7,6 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, dok je posle 24 h potapanja opala na oko $4 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ [277].



Slika 52. Najkvistovi dijagrami za AA2024 leguru nakon 1 i 24 h potapanja u 0,1 M rastvor NaCl

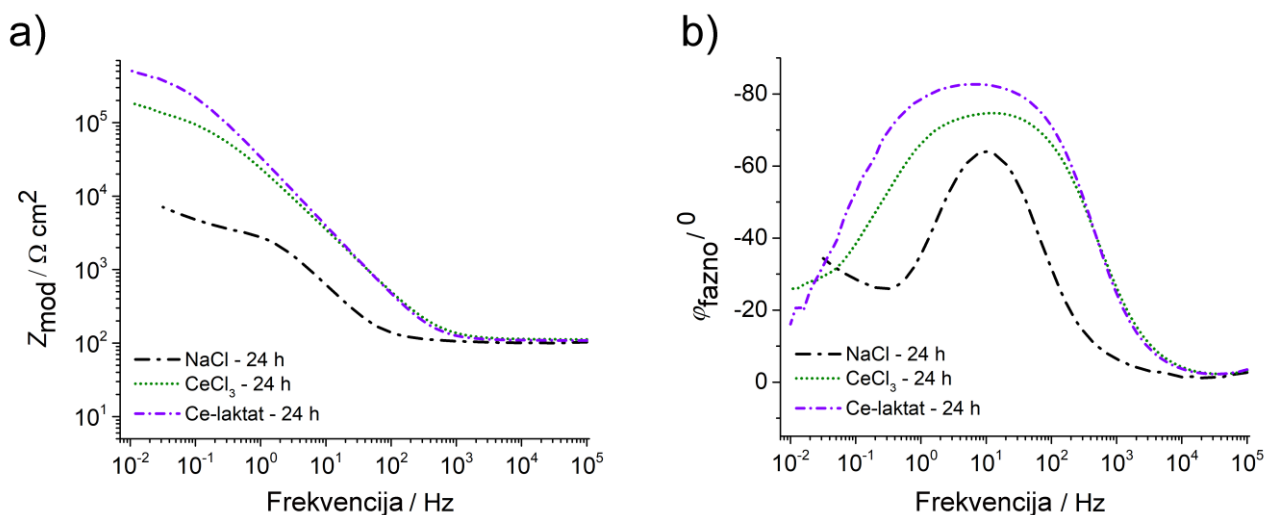
Na slici 53 prikazane su karakteristične Bodeove krive za leguru AA2024 nakon 1 h potapanja u rastvoru NaCl bez i u prisustvu inhibitora korozije. Vrijednosti impedanse na niskim frekvencijama, Z_{mod} , za inhibitore $CeCl_3$ i Ce-laktat su veće za skoro dva reda veličine u odnosu na uzorak bez inhibitora (čisti rastvor NaCl). Uzorak u rastvoru sa $CeCl_3$ inhibitorom ima nešto veću polarizacionu otpornost, R_p , i širi fazni ugao u poređenju sa uzorkom u rastvoru Ce-laktata (slika 53). Međutim,

Z_{mod} vrijednosti za Na-laktat su niže od vrijednosti zabilježenih kod neinhibiranog uzorka. To znači da ova organska so promovirše koroziju na leguri AA2024 pod ovim uslovima, tj. Na-laktat se ponaša kao aktivator korozije.



Slika 53. a) grafici Bodeovog modula; b) grafici faznog ugla za AA2024 leguru nakon potapanja od 1 h u neinhibirani i u rastvore inhibitora

Na slici 54 su prikazani Bodeovi dijagrami nakon 24 h potapanja u 0,1 M rastvor NaCl bez i sa dodatkom inhibitora CeCl_3 i Ce-laktata. Tokom 24 h potapanja dolazi do značajnih promjena u odnosu na eksperimentalne rezultate dobijene nakon 1 h potapanja. Vrijednosti Z_{mod} za CeCl_3 opadaju tokom vremena, dok su Z_{mod} vrijednosti za Ce-laktat nakon 24 h porasle. Naime, vrijednost Z_{mod} za Ce-laktat nakon 1 h na najmanjim frekvencijama iznosila je oko $290 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, a potom je porasla na oko $480 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ nakon 24 h potapanja. Odgovarajuće vrijednosti za CeCl_3 u istom vremenu potapanja smanjile su sa ~ 370 na $\sim 140 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ [277].

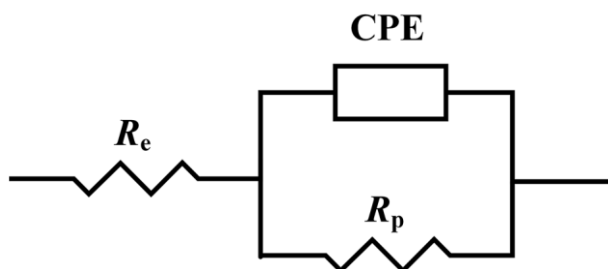


Slika 54. a) grafici Bodeovog modula; b) grafici faznog ugla za neinhibirani i za inhibirane uzorke AA2024 nakon potapanja od 24 sata u 0,1 M rastvoru NaCl

Povećanje faznog ugla sa oko -60° za sam metal u 0,1 M rastvoru NaCl na oko -70° za rastvor sa CeCl_3 inhibitorom i na -80° za uzorak sa Ce-laktatom, kao i vidljivo proširenje faznog ugla uzoraka metala sa inhibitorom, ukazuje na visoku stabilnost inhibitorskog sloja deponovanog na površini AA2024. Slično ponašanje je ranije dobijeno za čelik sa inhibitorom u rastvoru NaCl [267]. Proširenje

pika faznog ugla za Ce-laktat nakon 24 h u poređenju sa CeCl_3 ukazuje na bolju zaštitu postignutu hibridnim organsko-neorganskim inhibitorom (slika 54b).

Rezultati SEI mjerenja su modelovani korišćenjem ekvivalentnog električnog kola (EEK) prikazanog na slici 55 [279,287]. EEK se sastoji od otpornosti elektrolita R_e , polarizacione otpornosti R_p i elementa sa konstantnim faznim uglom, CPE . Polarizaciona otpornost predstavlja zbir otpornosti inhibitorskog filma i otpornosti pasivnog oksidnog filma koji se nalazi na površini legure AA2024. Iz Bodeovih faznih dijagrama (slike 53 i 54) može se vidjeti da se vremenske konstante za ova dva zaštitna filma nalaze na srednjim frekvencijama, i da su spojene u jednu, zbog čega je izabran model ekvivalentnog električnog kola sa sl. 26. Dobijeni rezultati dati su u tabeli 16 [277].



Slika 55. Ekvivalentno električno kolo za modelovanje impedansnih rezultata

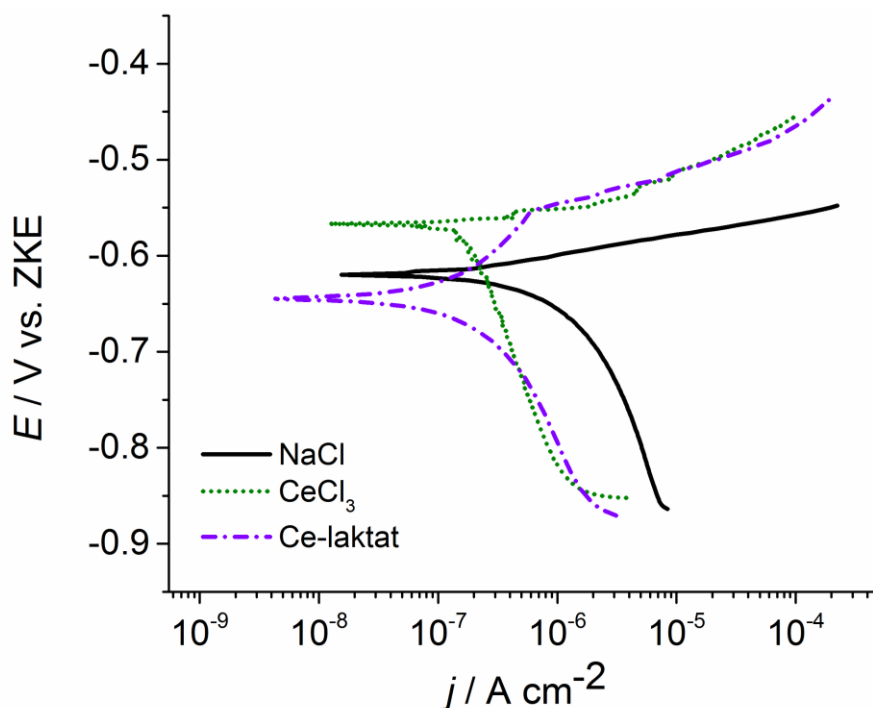
Veće vrijednosti za n (element CPE) (tabela 16) dobijene za inhibirane uzorke nego za uzorak u čistom NaCl rastvoru su pokazatelj adsorpcije inhibitora na površini legure AA2024. Smanjenje CPE takođe ukazuje na adsorpciju inhibitora koji zamjenjuju molekule vode na granici faza metal/rastvor. Slični rezultati su ranije prikazani za inhibirani čelik u rastvoru NaCl [267].

Tabela 16. Parametri impedanse za leguru AA2024 nakon potapanja od 1-24 h u 0,1 M NaCl u odsustvu i prisustvu CeCl_3 i Ce-laktata

Rastvor	Vrijeme / h	R_s / $\Omega \text{ cm}^2$	R_p / $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	$CPE 10^6$ / $\text{s } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$	n
0,1 M NaCl	1	107	7,60	25,3	0,896
	24	102	3,80	42,0	0,890
CeCl_3	1	101	369	3,76	0,951
	24	110	137	8,45	0,898
Ce-laktat	1	109	289	5,03	0,950
	24	108	477	5,53	0,926

7.2.1.2. Rezultati polarizacionih mjerenja legure aluminijuma AA2024 sa i bez dodatka inhibitora CeCl_3 i Ce-laktata

Uticaj inhibitora na mehanizam katodne i anodne reakcije korozije nakon potapanja od 24 sata može se vidjeti iz polarizacionog dijagrama na slici 56 [277].



Slika 56. Polarizaciona kriva legure AA2024 nakon 24 h potapanja u neinhibirani rastvor i rastvore sa CeCl_3 i Ce-laktatom

Tafelovi parametri, potencijal korozije (E_{kor}), gustina struje korozije (j_{kor}), piting potencijal (E_{pit}) i $\Delta E = E_{\text{pit}} - E_{\text{kor}}$, određeni su ekstrapolacijom Tafelovih krivih sa slike 56 i dati su u tabeli 17. Postignuta zaštita AA2024 legure od korozije upotrebom ispitivanih inhibitora je veoma dobra, što je sa ekonomskog stanovišta povoljno, imajući u vidu da je optimalna koncentracija Ce^{3+} jona kao inhibitora u 0,1 M NaCl oko 30 puta veća od one korišćene u ovom istraživanju. Gustina struje korozije je oko $0,12 \mu\text{A cm}^{-2}$ u slučaju optimalne koncentracije Ce^{3+} jona, [245], dok je u ovom istraživanju oko $0,15 \mu\text{A cm}^{-2}$ [277].

Tabela 17. Parametri elektrohemijske polarizacije legure AA2024 nakon 24 h potapanja u neinhibirani rastvor i rastvore sa CeCl_3 i Ce-laktatom

Rastvor	$j_{\text{kor}} / \mu\text{A cm}^{-2}$	$E_{\text{kor}} / \text{mV}$	$E_{\text{pit}} / \text{mV}$	$\Delta E_{\text{pit}} / \text{mV}$
0,1 M NaCl	1,20	-610	/	/
CeCl_3	0,20	-560	/	/
Ce-laktat	0,15	-640	-550	90

Imajući u vidu da je razlika između potencijala korozije, E_{kor} , uzorka legure AA2024 u čistom rastvoru NaCl i rastvorima koji sadrže inhibitor manja od $\pm 85 \text{ mV}$, CeCl_3 i Ce-laktat se mogu klasifikovati kao inhibitori mješovitog tipa. E_{kor} oba inhibirana uzorka nakon 24 h potapanja se ne razlikuje značajno od E_{kor} uzorka u čistom NaCl rastvoru. E_{kor} u prisustvu CeCl_3 se pomjera za 50 mV pozitivno, a u prisustvu Ce-laktata za 80 mV negativno u odnosu na E_{kor} neinhibirane legure. To znači da CeCl_3 i Ce-laktat usporavaju rastvaranje anodnih mjesta na leguri i blokiraju katodna mjesta bogata Cu adsorbujući se na površini AA2024. Takođe se iz polarizacionih krivih može vidjeti da smanjenje parcijalne gustine katodne i anodne struje u prisustvu inhibitora dovodi do smanjenja gustine struje korozije. To jest, aktivno rastvaranje metala koje se odigrava u čistom NaCl rastvoru, rezultira povećanjem j_{kor} za red veličine u odnosu na inhibirane metalne uzorke. Takođe, prelaskom iz katodnog u anodni region na polarizacionoj krivoj neinhibiranog uzorka, struja počinje naglo da raste, kao posledica formiranja stabilnih pitova, koji brzo rastu (slika 56). Naime, ranije je pokazano

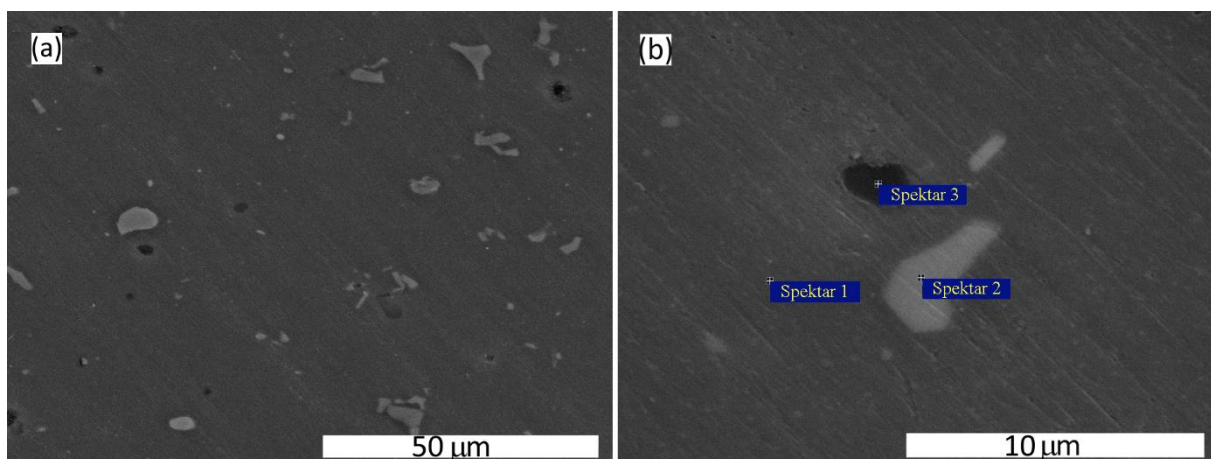
[363] da je potencijal pitinga, E_{pit} , u rastvoru NaCl, za sve legure aluminijuma serije 2xxx, uključujući i leguru AA2024, jednak ili ispod potencijala korozije.

Na anodnoj grani polarizacione krive, u prisustvu Ce-laktata, vidi se pseudo-pasivna oblast, koja je praćena naglim povećanjem gustine struje pri dostizanju E_{pit} . Ova karakteristika nije primijećena za druga dva uzorka legure u rastvorima sa $CeCl_3$ i sa čistim NaCl.

Dakle, na osnovu svih ovih rezultata, može se zaključiti da vrijednosti gustine struje korozije za oba inhibitora ukazuju na uspešnu zaštitu od korozije jer su oba pokazala dobru otpornost na opštu koroziju. Međutim, Ce-laktat se pokazao efikasnijim inhibitorom korozije od $CeCl_3$ nakon 24 sata potapanja. Ce-laktat je pokazao sposobnost formiranja pseudo-pasivnog filma na površini legure AA2024 i, posledično, obezbijedio veću otpornost na piting koroziju [277].

7.2.1.3. SEM/EDS analiza legure aluminijuma AA2024 sa i bez dodatka inhibitora $CeCl_3$ i Ce-laktata

Poznato je da legura AA2024 ima heterogenu strukturu i njene korozivne karakteristike zavise od raznovrsnosti sastava i raspodjele različitih intermetalnih čestica (IMČ). Sastav legure najviše zavisi od legirajućih elemenata, kao i od uslova obrade [364]. SEM mikrosnimak poliranog uzorka legure AA2024 prikazan je na slici 57. Kao što se može vidjeti, legura AA2024 ima IMČ koje se razlikuju po sastavu, obliku, veličini i boji. Hemijski sastav IMČ i matrice legure određen je EDS analizom i rezultati su prikazani u tabeli 18 [277].



Slika 57. SEM mikrosnimak poliranog uzorka legure AA2024 (a,b različita uvećanja)

Tabela 18. EDS rezultati za označene spektre polirane legure AA2024, mas.% (slika 57b)

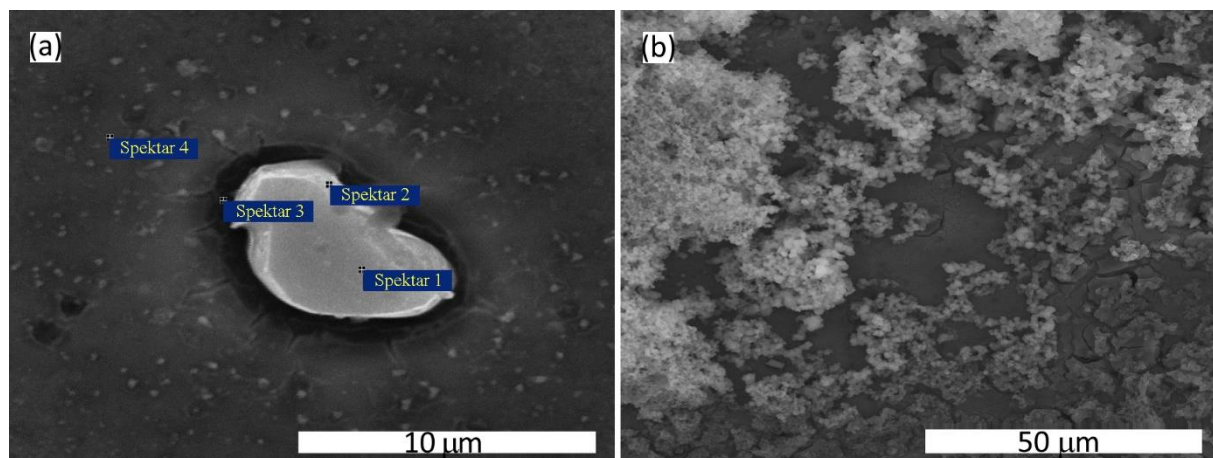
Spektar	Al	O	Cu	Mg	Mn	Fe
1	95,7	1,23	2,69	0,00	0,36	0,00
2	79,8	1,55	4,76	0,00	5,30	8,62
3	91,1	0,00	3,59	4,44	0,62	0,23

Odmah nakon poliranja, na površini uzorka formiran je tanak oksidni film. EDS analiza je pokazala da je najzastupljeniji element u matrici legure Al (spektar 1), a ostali metali su prisutni u tragovima. EDS analiza je pokazala i sastav svjetlijih i tamnijih IMČ. Veće i svjetlije IMČ se sastoje od Al, Cu, Fe i Mn (spektar 2), dok se tamnije, koje su manje, sastoje od Al, Mg i Cu sa malim procentom Mn i Fe (ispod 1%, spektar 3).

Reprezentativni mikrosnimak uzorka koji je potopljen 1 h u čisti 0,1 M NaCl rastvor prikazan je na slici 58. Vidljiv je izgled udubljenja ili pitova oko izolovane svijetle čestice. Katodna reakcija

korozije se javlja na IMČ kao mjestu sa većom količinom Cu (spektari 1 i 2, tabela 19), dok se oko IMČ javlja anodna reakcija korozije (spektar 3). U centru čestice (spektar 1), EDS analiza je pokazala da je sadržaj Cu bio ~76 %, dok Al nije detektovan.

Posle 24 h potapanja u 0,1 M rastvor NaCl, može se vidjeti da je uzorak AA2024 u potpunosti prekriven produktima korozije (slika 58b).

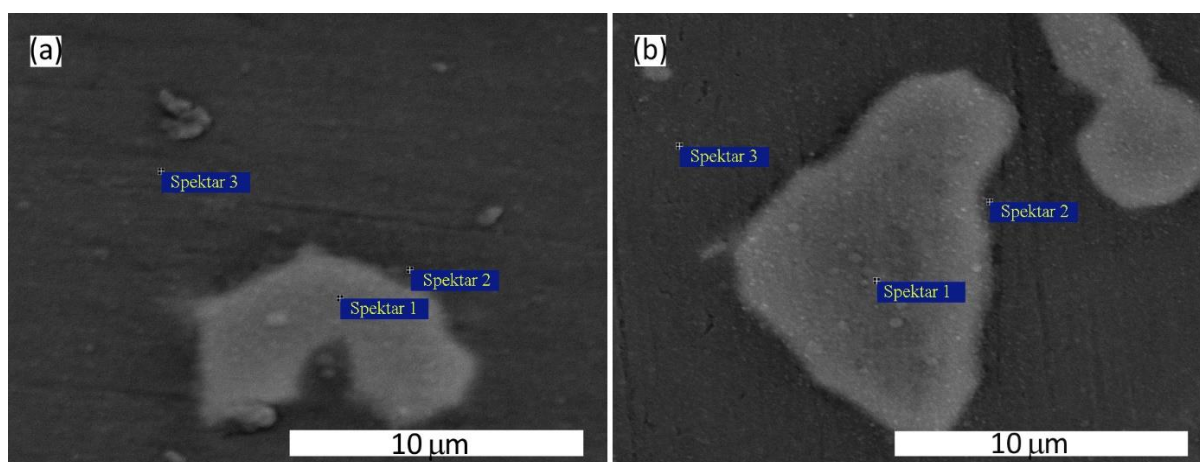


Slika 58. SEM mikrosnimci za leguru AA2024 nakon a) 1 h i b) 24 h potapanja u 0,1 M rastvor NaCl

Tabela 19. EDS rezultati za označene spektre legure AA2024 nakon potapanja u rastvor NaCl od 1 h, mas.% (slika 58a)

Spektar	Al	O	Cu	Mg	Mn	Fe
1	/	24,20	75,8	/	/	/
2	41,2	22,00	36,8	/	/	/
3	79,4	8,62	11,3	/	0,71	/
4	93,5	4,35	2,20	/	/	/

Reprezentativni mikrosnimak površine uzorka potopljenog u rastvor CeCl_3 tokom 24 sata prikazan je na slici 59a, a rezultati EDS analize su dati u tabeli 20. Može se vidjeti da su Ce oksidi/hidroksidi bili prisutni na IMČ i na njenoj granici (spektari 1 i 2), ali nijesu registrovani na matrici aluminijuma (spektar 3).



Slika 59. SEM mikrofotografije za leguru AA2024 nakon potapanja od 24 h u 0,1 M NaCl sa a) Ce-hloridom i b) Ce-laktatom

Ce je takođe pronađen na IMČ uzorka uronjenog u Ce-laktat (slika 59b). EDS analiza (tabela 20) je pokazala da je u sredini čestice, u dijelu gdje je najveći sadržaj bakra, takođe najveći sadržaj O i Ce. Istovremeno, sadržaj Al na ovom mjestu je znatno smanjen (spektar 1). Manji sadržaj Ce je detektovan na granici IMČ (spektar 2), dok je sadržaj Al bio veći, a sadržaj Cu i O niži nego na spektru 1 (slika 59b i tabela 20). Na osnovu EDS analize nije se moglo sa sigurnošću razdvojiti da li Ce potiče od inhibitora na bazi kompleksa sa organskim ligandom ili potiče od filmova Ce oksida/hidroksida. Pošto Ce nije detektovan u matrici legure (spektar 3), činilo se da postoji samo na mjestima koja su bila izložena lokalnom napadu korozije [277].

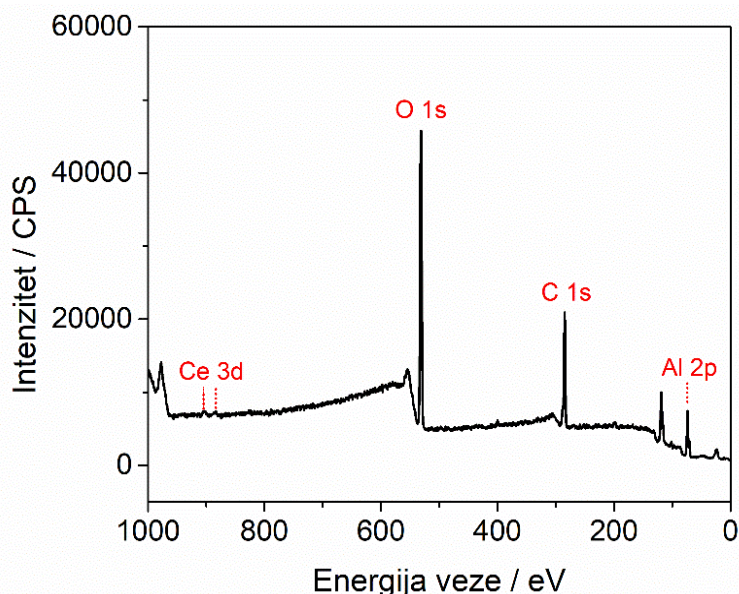
Tabela 20. EDS rezultati legure AA2024 nakon potapanja od 1 h u 0,1 M rastvor NaCl sa inhibitorima Ce-hlorid i Ce-laktat, mas.% (slika 59a-b)

Spektar	Al	O	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Ce
1 (sl. 59a)	53,0	22,9	18,3	0,00	0,35	0,00	1,98	3,39
2 (sl. 59a)	75,8	8,69	13,7	0,00	0,00	0,23	1,10	0,42
3 (sl. 59a)	91,2	4,73	2,54	0,00	0,42	0,00	1,07	0,00
1 (sl. 59b)	42,0	18,9	34,1	0,00	0,19	0,00	0,88	3,86
2 (sl. 59b)	71,4	15,8	4,10	0,00	0,36	0,70	7,21	0,43
3 (sl. 59b)	92,5	3,65	2,52	0,00	0,25	0,00	1,06	0,00

Međutim, nemogućnost detekcije Ce na matrici aluminijuma ovom metodom (tabela 20) ne mora da znači da ga u toj oblasti legure nema. Ce-inhibitorski film je previše tanak, tako da bi količina Ce na matrici mogla biti ispod granice detekcije EDS-a [259]. Ovo ukazuje da je film inhibitora najkompaktniji na IMČ i da postaje tanji prema matrici legure. Gore navedeni rezultati sugerišu da se Ce-laktat adsorbuje na površini legure aluminijuma, prvenstveno na IMČ i da štiti mjesta koja su pogođena korozijom.

7.2.1.4. XPS analiza legure aluminijuma AA2024 sa dodatkom inhibitora Ce-laktata

Da bi se ispitala promjena površine legure AA2024 potopljene u 0,1 M rastvor NaCl sa Ce-laktatom tokom 1 h, izvršena su XPS mjerenja. Na slici 60 prikazan je cijeli spektar koji se sastoji od pikova koji su karakteristični za jone prisutne u zaštitnom filmu formiranom na površini legure AA2024 [277]. Detektovani su Al, C, O i Ce, što potvrđuje postojanje inhibitorskog filma. Na spektru se ne pojavljuje pik koji je karakterističan za hloridne jone, što ukazuje da je film nepropustan za korozivne agense.



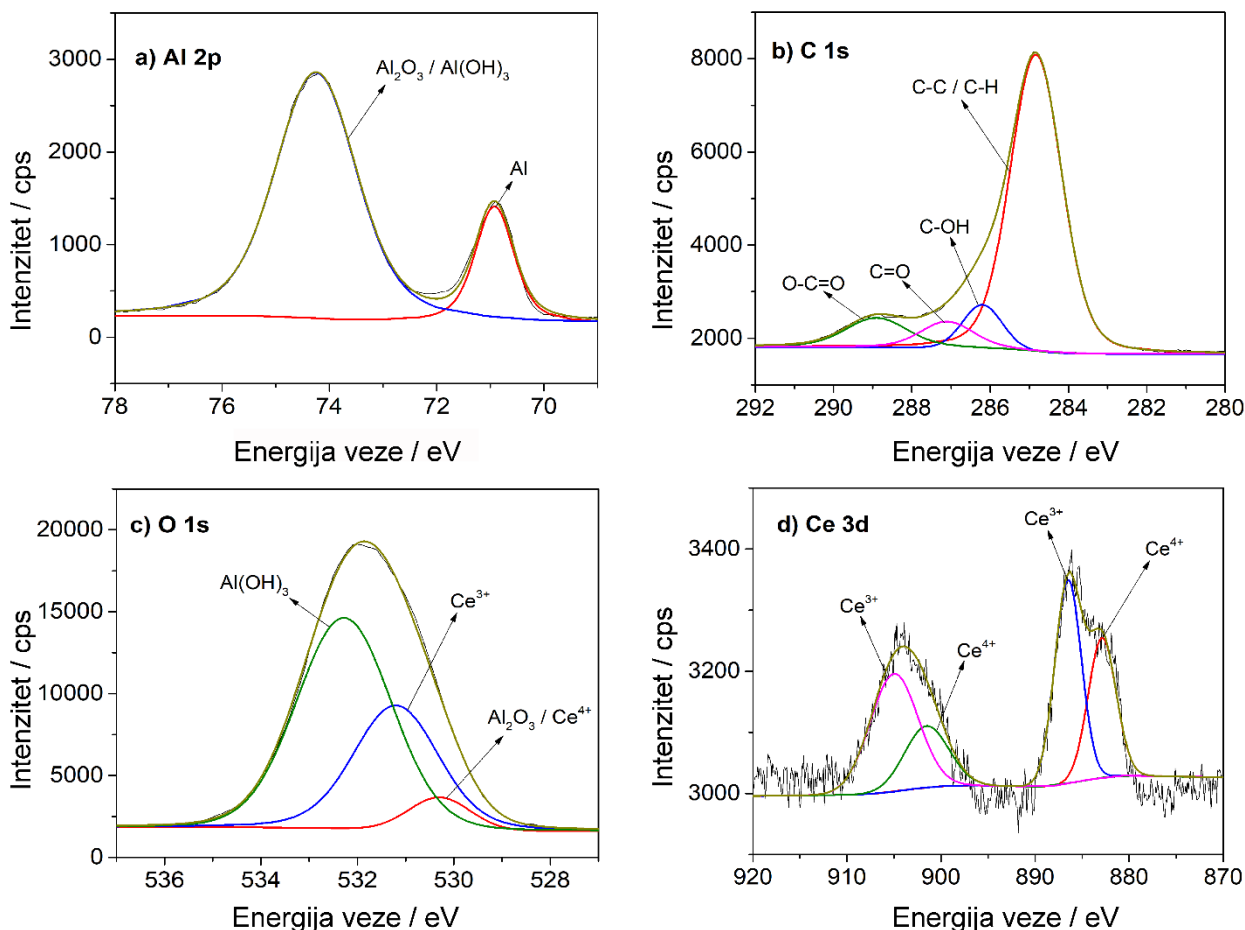
Slika 60. XPS dijagram širokog spektra za leguru AA2024 u 0,1 M NaCl sa Ce-laktatom

U Al 2p XPS spektru visoke rezolucije (slika 61a) pojavila su se dva pika na energijama veze 70,9 eV i 74,2 eV. Ovi pikovi su karakteristični za metalni Al (Al matrica) [365–367] i za tanki film oksidovanog Al (Al oksidi/hidroksidi), redom [259,367,368].

C 1s XPS spektar visoke rezolucije (slika 61b) sastoji se od četiri pika locirana na energijama veze 284,8 eV, 286,2 eV, 287,1 eV i 288,9 eV. Pikovi na ovim energijama ukazuju na adsorpciju funkcionalnih grupa C–C/C–H, C–OH, C=O i O–C=O, redom [368]. Ove grupe potiču od organskog liganda, tj. laktatnog jona koji je prisutan u zaštitnom filmu na površini legure aluminijuma AA2024.

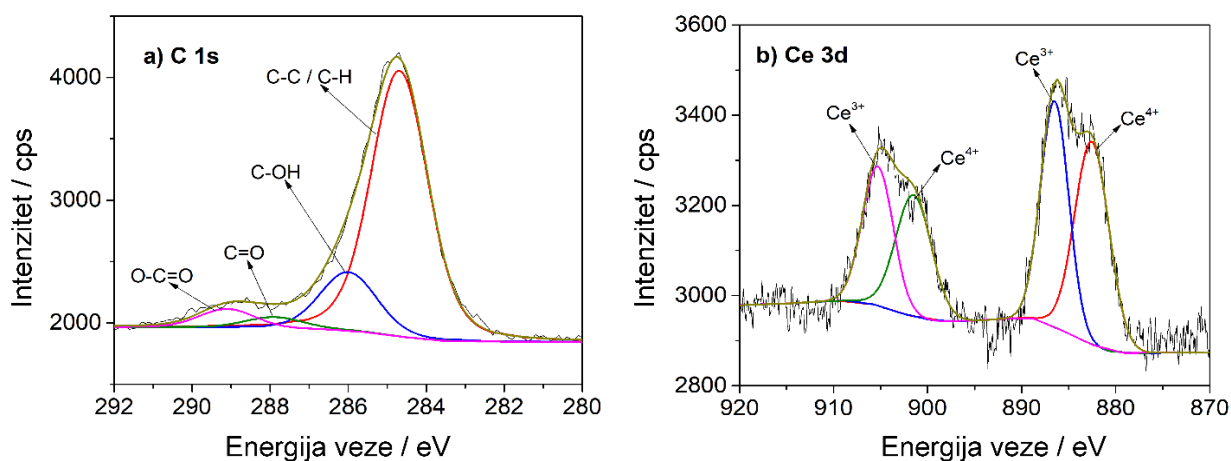
Postoje tri pika u O 1s XPS spektru visoke rezolucije (slika 61c). Onaj na najnižoj energiji veze od 530,3 eV ukazuje na postojanje Ce(IV) i Al_2O_3 čije su energije veze veoma bliske (od 529,8 eV do 530,5 eV). Pik na najvećoj energiji veze od 532,2 eV odgovara $\text{Al}(\text{OH})_3$ [368]. Ovi pikovi takođe sadrže pikove povezane sa C–OH [68,166,208,223], C=O [129,208,223] i O–C=O [361] koji se nalaze na energijama veze od 530–532,5 eV.

Ce 3d XPS spektar visoke rezolucije (slika 61d) sadrži četiri karakteristična pika koji pokazuju da se na metalu formira smjesa oksida i hidroksida Ce (III i IV oksidaciono stanje). Pikovi na 882,8 eV i 901,5 eV su karakteristični za Ce(IV), dok se oni na 886,5 eV i 905 eV pripisuju Ce(III) [243,259].



Slika 61. XPS dijagrami za leguru AA2024 u 0,1 M NaCl sa Ce-laktatom: (a) Al 2p, (b) C 1s, (c) O 1s, (d) Ce 3d

Nakon spaterovanja inhibirane površine legure, spektri visoke rezolucije za C 1s i Ce 3d (slika 62a-b) potvrdili su postojanje karakterističnih grupa koje su identifikovane prije spaterovanja. Ovo ukazuje na snažnu adsorpciju molekula inhibitora na površini legure AA2024 u 0,1 M rastvoru NaCl [277].

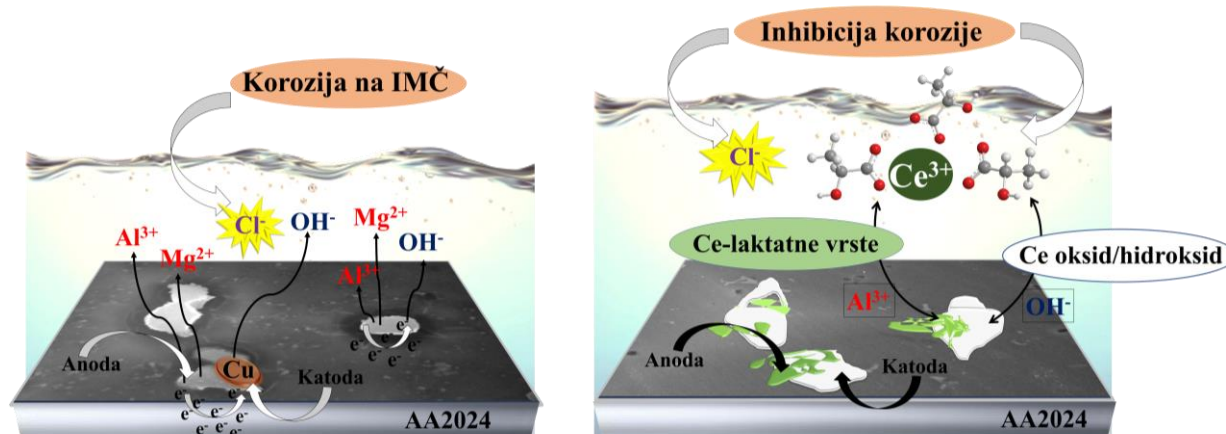


Slika 62. XPS dijagrami nakon spaterovanja za leguru AA2024 u 0,1 M NaCl sa Ce-laktatom a) C 1s, b) Ce 3d

7.2.1.5. Mehanizam sinergije između Ce^{3+} i organskih laktatnih anjona

Na osnovu dobijenih rezultata predložen je mehanizam adsorpcije Ce-laktata, a samim tim i zaštite površine legure AA2024 koju ostvaruje ovaj inhibitor [277]. Prirodni pasivni film koji pokriva

površinu legure AA2024 je najtanji na mjestima kao što su S-faza i druge vrste IMČ. Na ovim lokacijama na površini legure aluminijuma odigravaju se prve reakcije korozije, a pri kontaktu sa agresivnim hloridnim jonima (rastvor NaCl), oksidni film počinje da puca, tj. da se rastvara. Reakcije redukcije kiseonika odigravaju se na lokalnim katodnim mjestima S-faze (na Cu), dok se anodne reakcije (rastvaranje Al i Mg) odigravaju na lokalnim anodnim mjestima S-faze [369]. Zbog toga su bez prisustva inhibitora razlaganje IMČ-a i pojava piting korozije neizbežne posledice (slika 63a). Pojava korozionih reakcija i stvaranje hidroksidnih jona su neophodni da bi inhibitor ostvario svoju zaštitinu ulogu (slika 63b).



Slika 63. Šematski prikaz a) mehanizma korozije u rastvoru NaCl i b) zaštitnog mehanizma Ce-laktata

Slika 63b ilustruje mehanizam zaštite IMČ. Nakon dodavanja Na-laktata i CeCl_3 u 0,1M rastvor NaCl, usamljeni elektronski parovi i π elektroni na organskom ligandu mogu da formiraju veze sa praznim orbitalama Ce^{3+} jona i tako omogućavaju formiranje kompleksnih vrsta. Ovi kompleksi mogu da stupe u interakciju sa Al^{3+} jonima koji se formiraju na početku procesa korozije na IMČ i koji difunduju u elektrolit [265]. Na taj način se na metalu formiraju nerastvorljivi zaštitni filmovi. Takođe, joni Ce^{3+} iz kompleksa, sa OH^- jonima, koji se oslobađaju usled reakcije korozije na katodnim mjestima legure mogu da formiraju Ce okside/hidrokside [370].

Jedinjenja Ce^{3+} i Ce^{4+} su detektovana na površini metala XPS analizom i nakon spaterovanja. Moguće formiranje Al-laktata se može pripisati interakciji između COO^- grupe i Al^{3+} jona [211]. Nakon zaštite IMČ, inhibitorne vrste se vremenom šire po matrici AA2024. Laktatni joni se takođe mogu adsorbovati na površini metala ili na pasivnom oksidnom filmu kroz interakcije između COO^- i OH^- grupa sa površinom legure, kao što je pokazala XPS analiza. Atomi kiseonika u organskom laktatu su nukleofilna mjesta koja mogu da ostvare jaku vezu sa oksidnim filmom na matrici legure AA2024 [211,243].

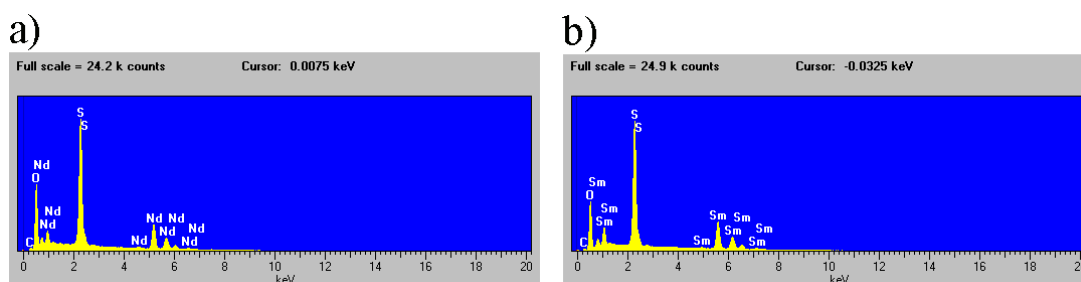
Polarizaciona mjerenja su u skladu sa predloženim mehanizmom, potvrđujući da mješavina Ce^{3+} i laktatnog anjona štiti i katodna i anodna mjesta na AA2024 leguri. Ova mjerenja, kao i XPS analiza, su pokazala da je Ce-laktat doprinio formiranju pseudopasivnog, oksidnog filma na površini legure. XPS analiza je takođe potvrdila da su molekuli inhibitora adsorbovani na površini metala. Spaterovanje (XPS analiza) površine legure AA2024 pokazalo je da inhibitor Ce-laktat ostvaruje jake veze sa metalnom površinom, koje su najvjerojatnije hemijske prirode.

7.2.2. Kompleksi lantanoid-tioglikolat kao bifunkcionalni inhibitori korozije legure aluminijuma AA2024

Cilj ovog istraživanja je bilo kreiranje novog, zelenog hibridnog, bifunkcionalnog jedinjenja koje će uspešno inhibirati i anodnu i katodnu reakciju korozije legure AA2024 u 0,1 M rastvoru NaCl. U tu svrhu sintetisani su RE-tiog kompleksi sastavljeni od katjona lantanoida (RE=Ce, Nd, Sm) i liganada tioglikolatne kiseline. Za sintezu kompleksa u ovom istraživanju korišćena su tri različita katjona sa ciljem da se definišu njihove razlike i uporedi njihova efikasnost.

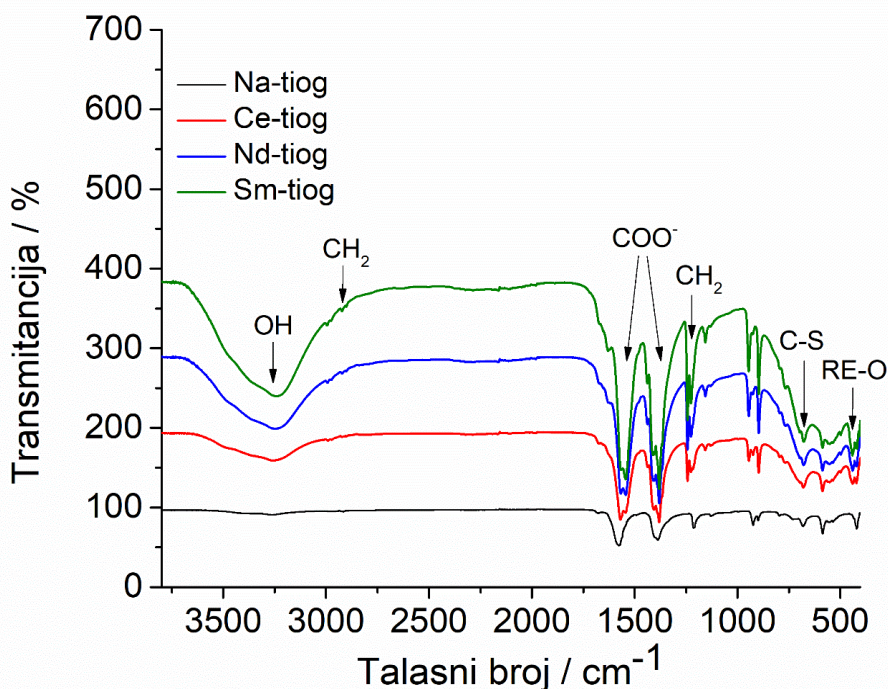
7.2.2.1. Karakterizacija kompleksa RE-tiog

Catubig i saradnici su ustanovili da se Ce-tiog kompleks sastoji od jednog atoma Ce i tri organska liganda i da je u obliku trihidrata ($\text{Ce}(\text{tiog})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) [280]. EDS analiza praha sintetisanih inhibitora Nd-tiog i Sm-tiog je pokazala da je odnos RE:S=1:3, što dalje potvrđuje da imaju istu molekulsku formulu kao što je u prethodnom istraživanju pokazano za kompleks Ce-tiog (slika 64).



Slika 64. EDS analiza sintetisanih inhibitora: a) Nd-tiog; b) Sm-tiog

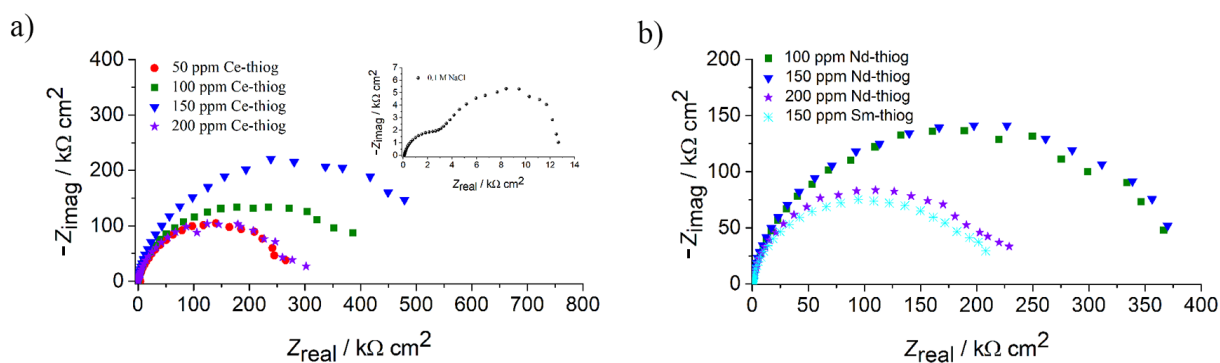
Kao što se može vidjeti na slici 65, svi RE-tiog kompleksi imaju iste FTIR spektre, sa očiglednom razlikom u odnosu na Na-tiog. Ovo takođe potvrđuje da je došlo do formiranja kompleksa i da svi kompleksi imaju istu strukturu. Sa slike 65 se može primijetiti da svi RE-tiog kompleksi pokazuju jednu široku traku u oblasti spektra od $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, što je indikator O–H vibracija istezanja molekula vode, što dalje ukazuje da su svi kompleksi hidratizirani [256,371,372]. Apsorpciona oblast na oko 2900 cm^{-1} , zajedno sa apsorpcionim trakama u domenu spektra od $1240\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$, može se pripisati vibracijama istezanja CH_2 grupe [371,373]. Opsezi apsorpcije na oko 1550 cm^{-1} mogu se pripisati COO^- asimetričnim vibracijama, dok se apsorpcione trake na oko 1400 cm^{-1} mogu pripisati simetričnim COO^- vibracijama [371–378]. S druge strane, odsustvo apsorpcione trake na oko 1710 cm^{-1} , što je svojstveno C=O vibracijama istezanja, ukazuje da je karboksilna grupa deprotonovana. Činjenica koja ide u prilog ovoj tvrdnji je postojanje simetričnih i asimetričnih COO^- vibracija istezanja, što potvrđuje koordinaciju karboksilnih anjona sa RE-katjonima [372,373,376]. Opseg apsorpcije na 680 cm^{-1} se može pripisati vibracijama istezanja C–S veze [373,379], dok opseg na 440 cm^{-1} ukazuje na RE–O vezu [378,380–383]. Ovo je potvrda formiranja RE-tiog kompleksa.



Slika 65. FTIR spektri RE-tioglikolatnih kompleksa

7.2.2.2. Rezultati impedansnih mjerenja legure aluminijuma AA2024 sa i bez dodatka inhibitora RE-tiog

SEI mjerenja su korišćena za analizu inhibitorских osobina RE-tiog na leguri AA2024 u 0,1 M NaCl rastvoru. Preliminarni eksperimenti nakon 1 h potapanja su se odnosili na optimizaciju koncentracija RE-tiog. Impedansni spektri radne elektrode za različite koncentracije Ce-tiog (50-200 ppm) prikazani su u obliku Najkvistovih dijagrama na slici 66a, dok je dijagram za neinhibirani uzorak predstavljen na umetku iste slike. Najkvistov dijagram neinhibiranog uzorka sastoji se od dva polukruga. Prvi je povezan sa prirodnim oksidnim filmom na površini AA2024, dok je drugi povezan sa procesom korozije na granici faza metal/elektrolit. U agresivnoj hloridnoj sredini, usled odigravanja reakcija korozije, dolazi do progresivnog uništavanja i rastvaranja prirodnog, pasivnog filma na površini AA2024 legure [240].

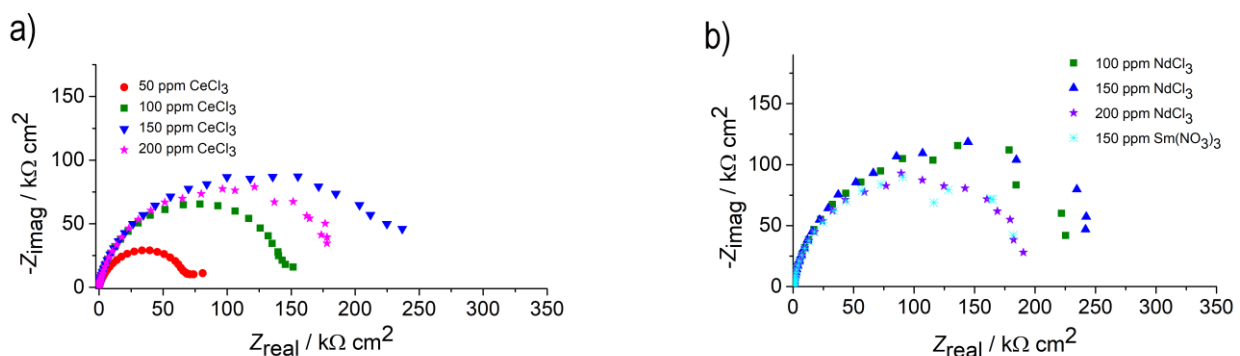


Slika 66. Najkvistovi dijagrami dobijeni za AA2024 u 0,1 M rastvoru NaCl: a) sa različitim koncentracijama Ce-tiog (50, 100, 150 i 200 ppm) i umetkom neinhibiranog uzorka; b) rastvor sa Nd-tiog (100, 150 i 200 ppm) i Sm-tiog (150 ppm)

Na Najkvistovim dijagramima za uzorke sa RE-tiog kompleksima mogu se vidjeti nepravilni polukrugovi (slika 66a-b). Neslaganje u broju i obliku impedansnih polukrugova za neinhibirani i za inhibirane uzorke ukazuje da je prisustvo inhibitora u korozionoj sredini promijenilo mehanizam

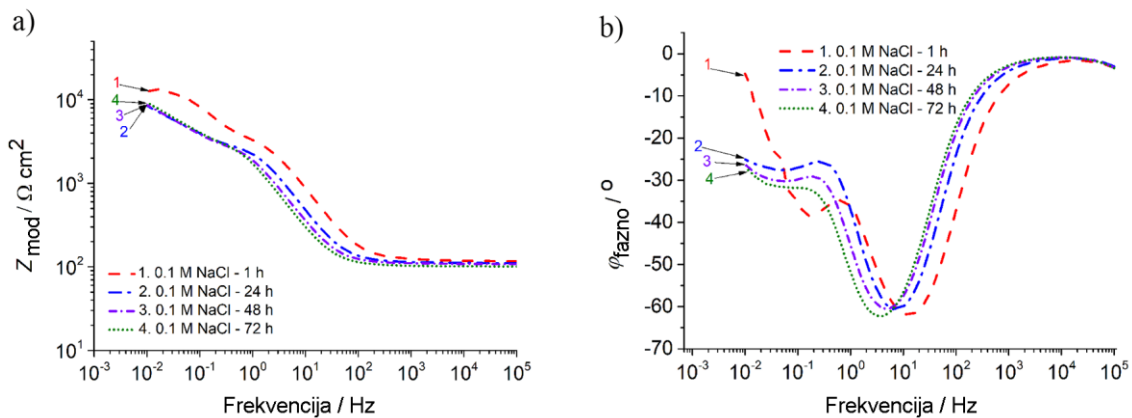
korozije već posle 1 h potapanja [93,130]. Prečnik polukruga, koji u suštini predstavlja korozionu otpornost, mijenja se sa promjenom koncentracije inhibitora. Kod uzoraka sa Ce-tiog vrijednosti impedanse su se povećavale počevši od koncentracije od 50 ppm do 150 ppm, a zatim, na 200 ppm, naglo su pale na vrednosti koje su zabilježene za 50 ppm Ce-tiog. Ovi rezultati sugerišu da je postignuta mala pokrivenost površine metala filmovima Ce-tiog u koncentraciji 50 ppm, iako su vrijednosti impedanse bile preko 20 puta veće nego kod neinhibiranog uzorka metala. Smanjenje impedanse za najveću korišćenu koncentraciju Ce-tiog može biti posledica sternih efekata. Takođe, i kod Nd-tiog i Sm-tiog ostvaren je sličan uticaj različitih koncentracija na brzinu korozije (odabrani Najkvistovi dijagrami su prikazani na slici 66b). Naime, najveće vrijednosti impedanse su dobijene sa 150 ppm Nd-tiog, iako manje od onih zabilježenih kod uzorka sa 150 ppm Ce-tiog. Najmanje vrijednosti impedanse za koncentraciju inhibitora od 150 ppm primijećene su za uzorak sa 150 ppm Sm-tiog, ali su i dalje bile oko 20 puta veće nego za neinhibirani uzorak AA2024. Dakle, ovi preliminarni rezultati su pokazali da su svi testirani inhibitori efikasni u sprečavanju rastvaranja AA2024 u 0,1 M rastvoru NaCl u svim ispitivanim koncentracijama. Pošto se koncentracija od 150 ppm pokazala kao optimalna koncentracija koja pruža najbolju zaštitu, izabrana je za dalja proučavanja RE-tiog.

Na slici 67 su prikazani Najkvistovi dijagrami za RE soli iz kojih su dobijeni RE-tiog. Ove neorganske soli su poznate kao dobri inhibitori korozije legure AA2024. Poređenjem sa RE-tiog, RE neorganske soli ostvaruju manje vrijednosti impedanse pri istim koncentracijama. Ovakav rezultat je dao nadahnuće za dalje testiranje RE-tiog.



Slika 67. Najkvistovi dijagrami dobijeni za AA2024 u 0,1 M rastvoru NaCl: a) sa različitim koncentracijama CeCl₃ (50, 100, 150 i 200 ppm); b) rastvor sa NdCl₃ (100, 150 i 200 ppm) i Sm(NO₃)₃ (150 ppm)

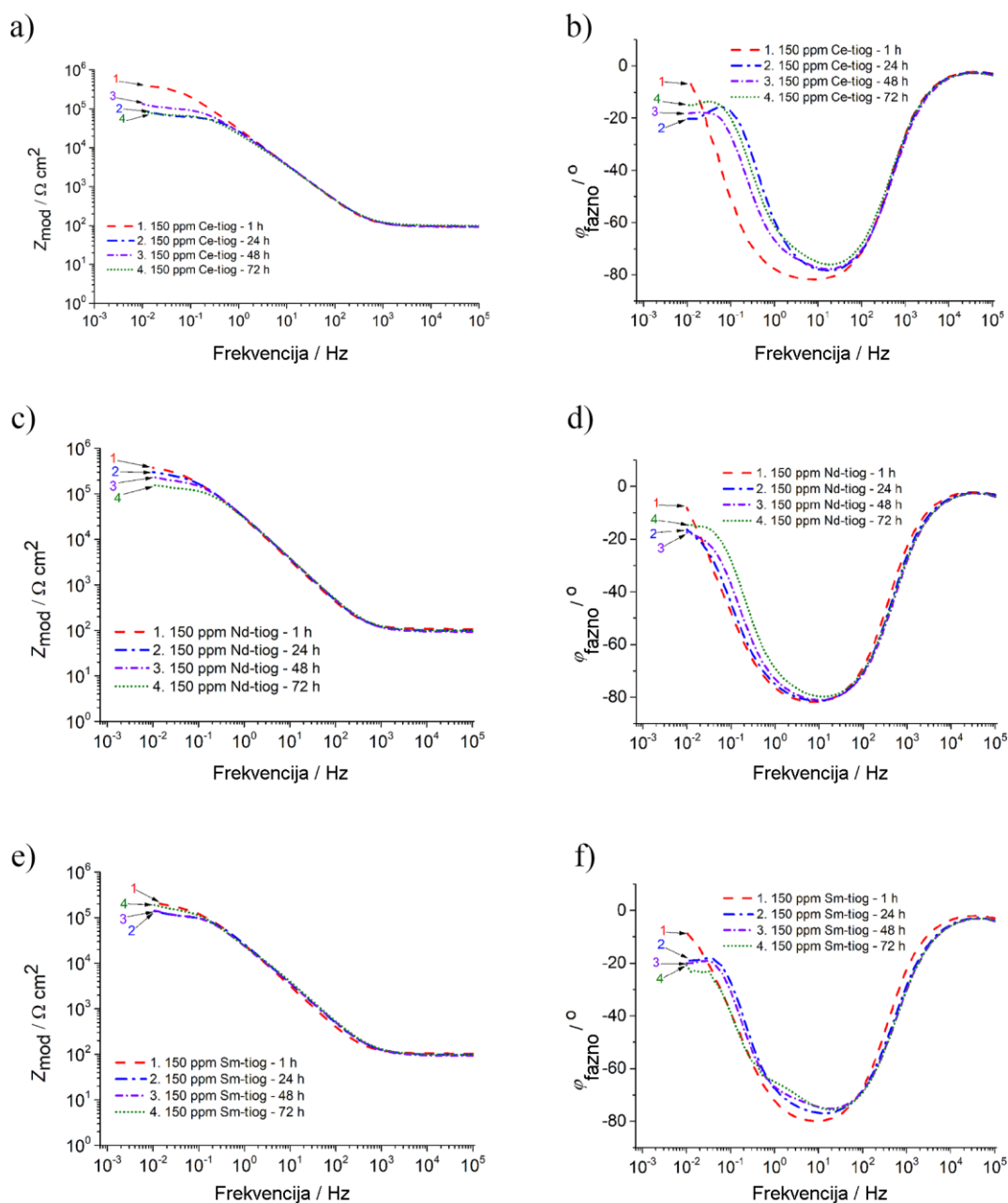
Na slikama 68 i 69 prikazani su Bodeovi dijagrami tokom tri dana izlaganja korozionoj sredini bez i sa 150 ppm RE-tiog inhibitora. Na impedansnim spektrima neinhibiranih uzoraka postoje dvije vremenske konstante (slika 68). Ona na srednjim frekvencijama, od 1 do 10 Hz se odnosi na prirodni oksidni film, a vremenska konstanta na niskim frekvencijama, od 0,01 do 0,1 Hz, koja je već vidljiva nakon 1 h potapanja, može da se pripíše procesu korozije.



Slika 68. Dijagrami Bodeovog modula (a) i faznog ugla (b) za AA2024 nakon 1 do 72 h vremena potapanja 0,1 M rastvor NaCl

Vrijednosti Z_{mod} na 0,01 Hz opadaju sa $12,7 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ nakon 1h na skoro konstantne vrijednosti od $\sim 9 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ tokom 24 h, 48 h i 72 h. Na slici 68b može da se uoči i pomjeranje vrhova faznih uglova ka manjim frekvencijama, što ukazuje na napredovanje korozije.

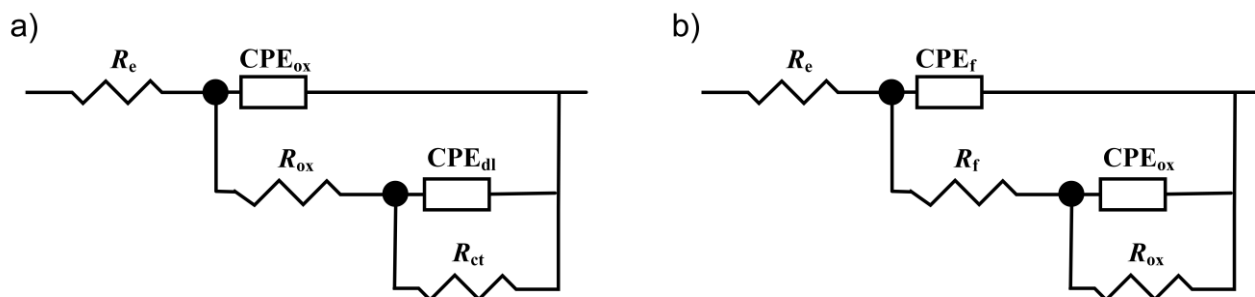
Poboljšanje zaštite postignuto dodatkom RE-tiog 0,1 M rastvoru NaCl može da se vidi na Bodeovim dijagramima na slici 69. Visoke vrijednosti Z_{mod} za Ce-tiog na 0,01 Hz posle potapanja od 1 h ($370 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$) smanjile su se tokom 72 h na $82 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, međutim, ovo je i dalje značajno više nego za neinhibirani uzorak AA2024, što potvrđuje uspješnu zaštitu. Iako su za Nd-tiog i Sm-tiog zabilježene manje početne vrijednosti Z_{mod} , njihovo smanjenje tokom vremena je bilo manje izraženo. Postoje dvije vremenske konstante za inhibirane uzorke koje su pozicionirane u širokom opsegu srednjih frekvencija (0,1-100 Hz) i koje se preklapaju. One su povezane sa inhibitorским filmom adsorbovanim na metalu i sa slojem prirodnog pasivnog oksidnog filma. Ove dvije vremenske konstante su najviše vidljive na Bodeovom faznom dijagramu kod inhibitora Sm-tiog. Kako se vrijeme potapanja povećava, u nekim slučajevima se na niskim frekvencijama pojavljuje i treća vremenska konstanta, ili se samo nazire njen početak, koja je povezana sa polarizacionim otporom/kapacitivnošću dvojnog sloja. Kao što je predloženo u literaturi, ova vremenska konstanta na niskoj frekvenciji nije uzeta u obzir u postupku fitovanja rezultata u slučaju inhibiranih uzoraka [251,384].



Slika 69. Grafikoni Bodeovog modula (a, c, e) i faznog ugla (b, d, f) za AA2024 nakon 1 do 72 h vremena potapanja u 0,1 M NaCl sa: (a,b) 150 ppm Ce-tiog ; (c,d) 150 ppm Nd-tiog; (e,f) 150 ppm Sm-tiog

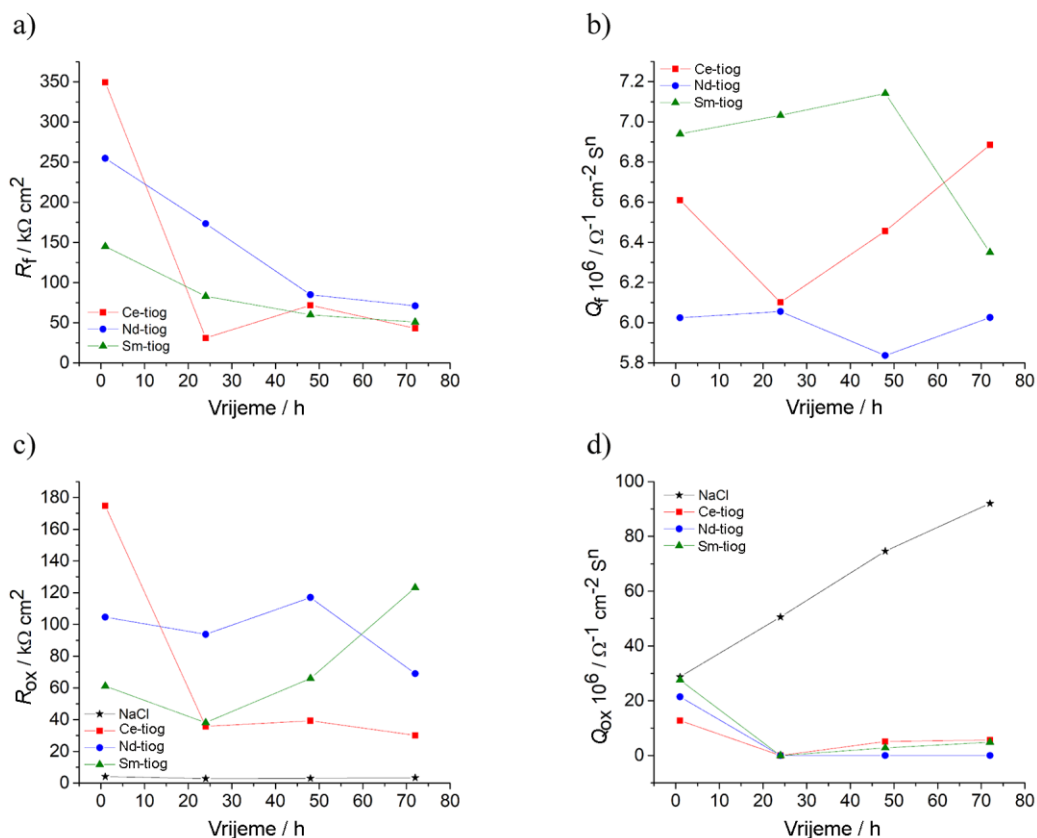
Impedansni spektri nehibirane legure AA2024 su fitovani korišćenjem ekvivalentnog električnog kola (EEK) koje je prikazano na slici 70a [385], dok je EEK na slici 70b korišćeno za fitovanje impedansnih spektara dobijenih za uzorke sa inhibitorima. Isti modeli EEK bez niskofrekventne vremenske konstante koristili su u svojim istraživanjima Olivier i saradnici. Oni su ispitivali kombinaciju benzotriazola i cerijum-hlorida kao inhibitora korozije za AA2024 u rastvoru NaCl [251]. Takođe, ovo isto EEK su koristili i Pébère i saradnici kada su testirali 8-hidroksihinolin i benzotriazole za inhibiciju korozije AA2024 u rastvoru NaCl [384]. Elementi EEC na slici 70a su otpornost elektrolita, R_e , otpornost prirodnog oksidnog sloja, R_{ox} , element sa konstantnim faznim uglom, koji se odnosi na kapacitivnost oksidnog filma, CPE_{ox} , otpornost prenosa naelektrisanja, R_{ct} , i element sa konstantnim faznim uglom koji se odnosi na kapacitivnost dvojnog sloja, CPE_{dl} . Impedansni spektri za uzorke sa inhibitorским slojem su fitovani pomoću EEC na slici 70b [251,384], koje se sastoji od otpornosti elektrolita, R_e , otpornosti inhibitorskog filma, R_f , i elementa sa konstantnim faznim uglom koji se odnosi na njegovu kapacitivnost, CPE_f , otpornosti prirodnog

oksidnog sloja, R_{ox} , i elementa sa konstantnim faznim uglom koji se odnosi na kapacitivnost oksidnog filma, CPE_{ox} . Vrijednosti parametra n , povezanog sa CPE_f i CPE_{ox} , bile su između 0,79 i 1,00. Q_f i Q_{ox} [251] su kapacitivni parametri povezani sa inhibitorским i prirodnim oksidnim filmom, redom.



Slika 70. Modeli EEK za fitovanje rezultata impedanse za AA2024 u: a) 0,1 M rastvoru NaCl; b) 0,1 M NaCl sa RE-tiog inhibitorima

Fitovanjem eksperimentalnih podataka dobijenih za uzorke sa 150 ppm Re-tiog u 0,1 M rastvoru NaCl utvrđena je zavisnost R_f i R_{ox} , kao i Q_f i Q_{ox} od vremena imerzije (slika 71). Značajna razlika u vrijednostima R_f može se vidjeti u ranom izlaganju uzoraka metala rastvorima sa RE-tiog (slika 71a), pri čemu je kod uzorka sa Ce-tiog na početku najveća. Vrednosti R_f kod svih RE-tiog naglo opadaju nakon dužeg izlaganja agresivnoj sredini, dostižući plato nakon 48 h. Razlike u vrijednostima R_f i Q_f za različite RE-tiog ukazuju da je efikasnost filma direktno povezana sa vrstom jona lantanoida (RE). Najmanje vrijednosti Q_f (slika 71b) tokom vremena su dobijene za Nd-tiog, što ukazuje na veću debljinu filma ili kompaktniji inhibitorски film koji ovaj inhibitor stvara na površini metala u poređenju sa druga dva testirana jedinjenja [251,384]. Povećanje vrijednosti R_f sa povećanjem Q_f može se povezati sa povećanjem površine supstrata pokrivena RE oksidima/hidroksidima koji se talože na površini legure AA2024 kroz rast ostrvskog tipa [251]. Ovo je najuočljivije kod Ce-tiog nakon 24 h potapanja. S obzirom da je dio RE-tiog filma organski, njegova kapacitivnost zavisi od njegove dielektrične konstante i debljine [386], pa zbog hidrolitičke degradacije može da se poveća tokom vremena [387]. Inhibitorski film na bazi Sm-tiog je imao najveću vrijednost Q_f tokom prvih dva dana, a samim tim i najnižu stabilnost, dok bi naglo smanjenje Q_f posle 72 h moglo biti povezano sa poboljšanjem stabilnosti inhibitorskog filma na površini legure. Generalno, pokazano je da svi RE-tiog kompleksi formiraju stabilne i guste filmove adsorpcijom na površinu legure AA2024.



Slika 71. Vremenska zavisnost: a) otpornosti inhibitorskog filma, R_f , i b) kapacitivnog parametra Q_f povezanog sa inhibitorским filmom; c) otpornosti pasivnog filma, R_{ox} , i d) kapacitivnog parametra Q_{ox} povezanog sa prirodnim oksidnim filmom, za AA2024 u neinhibiranom rastvoru i rastvorima sa 150 ppm inhibitora tokom izlaganja 0,1 M rastvoru NaCl

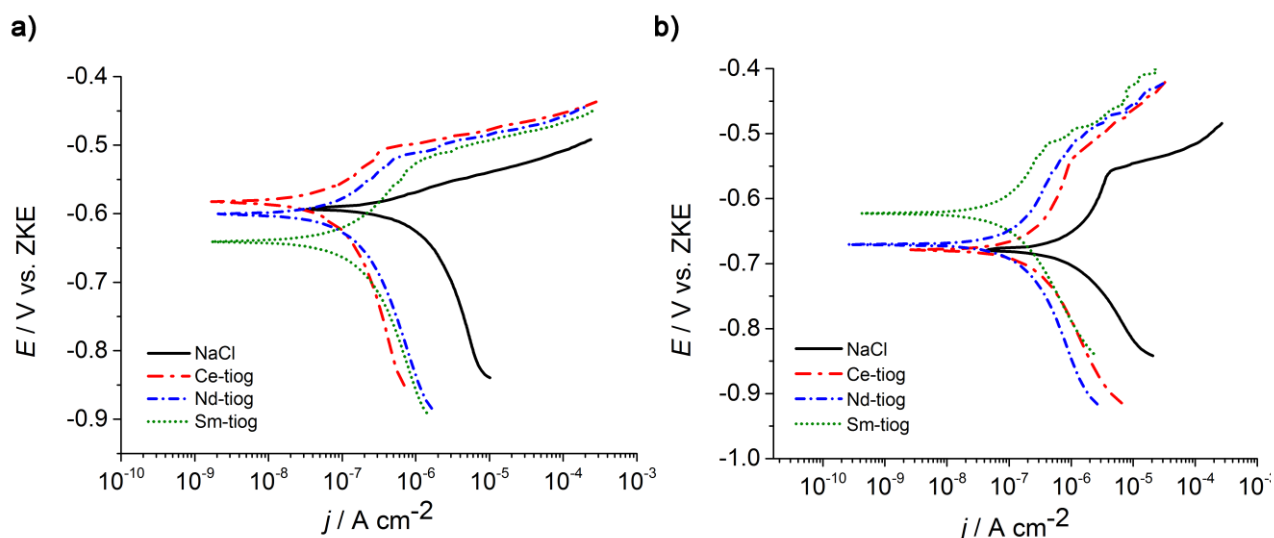
Otpornost legure AA2024 na koroziju u velikoj mjeri zavisi od prirode i stanja oksidnog sloja koji pokriva njenu površinu. Stabilnost, tj. brzina propadanja ovog prirodnog, pasivnog filma ukazuje na intenzitet procesa korozije [386]. Vrijednosti otpornosti oksidnog sloja R_{ox} uzoraka AA2024 uronjenih u rastvor NaCl konstantno su niske tokom 72 h (slika 71c) i značajno su manje od vrijednosti R_{ox} uzoraka sa inhibitorima. Velike razlike u vrijednostima R_{ox} i Q_{ox} (slika 71c-d) dobijene nakon 24 h potapanja u elektrolit bez inhibitora i u prisustvu RE-tiog sugerišu da se inhibitori brzo adsorbiraju na leguri [251]. Kapacitivnost je obrnuto povezana sa debljinom filma, pa oštar porast Q_{ox} sa vremenom za goli, neinhibirani uzorak, ukazuje da se pasivni sloj na metalu vremenom oštećuje i tanji pod dejstvom hloridnih jona [251,388,389]. Vrijednosti Q_{ox} u prisustvu RE-tiog opadaju nakon 1 h i ostaju skoro konstantne tokom tri dana, što ukazuje da je zaštitni, pasivni film na površini AA2024 u rastvorima inhibitora stabilan tokom ovog perioda.

7.2.2.3. Rezultati polarizacionih mjerenja legure aluminijuma AA2024 sa i bez dodatka inhibitora RE-tiog

Uticaj RE-tiog na anodne i katodne korozione reakcije ispitan je polarizacionim mjerenjima posle 1 i 72 h potapanja, a Tafelovi dijagrami su prikazani na slici 72a-b. Može se vidjeti da polarizaciono ponašanje metalnih AA2024 elektroda zavisi kako od tipa RE (Ce, Sm, Nd) tako i od vremena inhibicije.

Polarizacioni parametri, kao što su potencijal korozije, E_{kor} i gustina struje korozije, j_{kor} , dobijeni su ekstrapolacijom Tafelovih krivih i predstavljeni su u tabeli 21. Pored toga, parametri kao što su piting potencijal, E_{pit} , i $\Delta E = E_{pit} - E_{kor}$ (mjera otpornosti na piting koroziju) definisani su sa

anodne polarizacione grane Tafelove krive i prikazani su u tabeli 21. Efikasnost inhibicije RE-tiog tokom vremena je izračunata korišćenjem jednačine (28) i prikazana je u tabeli 21 [247]:



Slika 72. Polarizacione krive legure AA2024 nakon: a) 1 h u neinhibiranom rastvoru i u 0,1 M rastvoru NaCl koji sadrži RE-tiog; b) 72 h u 0,1 M rastvoru NaCl koji sadrži RE-tiog inhibitore

Tabela 21. Elektrohemijski polarizacioni parametri legure AA2024 nakon 1 i 72 h potapanja u neinhibirani i 0,1 M rastvor NaCl koji sadrži 150 ppm RE-tiog

Rastvor	Vrijeme / h	$j_{kor} / \text{nA cm}^{-2}$	$E_{kor} / \text{mV vs. ZKE}$	E_{pit} / mV	$\Delta E_{pit} / \text{mV}$	$\eta (\%)$
0,1 M NaCl	1	$9,9 \cdot 10^2$	-594	/	/	/
	72	$10 \cdot 10^2$	-679	-557	122	/
Ce-tiog	1	25	-583	-504	79	97,3
	72	93	-678	-533	146	90,9
Nd-tiog	1	37	-600	-516	84	96,0
	72	52	-670	-506	164	94,9
Sm-tiog	1	45	-641	-519	122	95,2
	72	46	-622	-513	109	95,5

Prisustvo RE-tiog u elektrolitu u poređenju sa uzorkom bez inhibitora značajno utiče i na katodne i anodne grane polarizacionih Tafelovih krivih tako što smanjuje katodnu i anodnu parcijalnu gustinu struje. Pomjeranje oba kraka polarizacionih krivih na manje gustine struje ukazuje na mješoviti efekat inhibicije ovih jedinjenja. Nakon adsorpcije RE-tiog kompleksa, novouspostavljene vrijednosti E_{kor} varirale su oko E_{kor} neinhiranog metala, pokazujući da su i katodni i anodni mehanizmi uključeni u zaštitu AA2024 u prisustvu inhibitora [256]. Pomjeranje E_{kor} u katodnom smjeru (negativiranje E_{kor}) nakon 1 h potapanja bilo je najveće za Sm-tiog (47 mV) kao što se vidi na slici 72a, dok je mali pomjeraj E_{kor} u anodnom pravcu (pozitiviranje E_{kor}) zabilježen kod Ce-tiog. Svi testirani inhibitori utiču na obje reakcije korozije, odnosno blokiraju katodna mjesta i smanjuju redukciju kiseonika s jedne strane, a sa druge strane usporavaju rastvaranje metala kroz stabilizaciju pasivnog filma. Dakle, može se zaključiti da RE-tiog mogu da kontrolišu i anodne i katodne reakcije korozije i da na taj način utiču na korozijsku aktivnost tako što u velikoj mjeri smanjuju gustinu i katodne i anodne struje, odnosno ukupnu gustinu struje korozije, j_{kor} .

U poređenju sa katodnom granom Tafelove krive neinhibiranog uzorka, oblik katodnih grana inhibiranih uzoraka metala se zanemarljivo mijenja i one su skoro paralelne (slika 72a). Ovo ukazuje da RE-tiog ne mijenjaju ili imaju veoma mali uticaj na reakciju redukcije kiseonika (mehanizam katodne reakcije). Međutim, oblik anodnih grana je značajno promijenjen, što dokazuje uticaj inhibitora na promjenu mehanizma reakcije korozije rastvaranja aluminijuma na anodnim mjestima legure nakon 1 h potapanja.

Vrijednosti E_{kor} nakon 72 h potapanja uzoraka se mijenja (slika 72b). E_{kor} Ce-tiog je skoro isti kao i kod neinhibiranog uzorka nakon 72 h. Posle 72 h, za Nd-tiog i Sm-tiog, došlo je do većeg pomjeranja E_{kor} ka pozitivnijim vrijednostima u odnosu na E_{kor} neinhibiranog metala. Nakon tri dana inhibicije RE-tiog djeluju kao anodni inhibitori i usporavaju rastvaranje metala, ali takođe utiču i na katodnu reakciju tako što smanjuju katodnu gustinu struje. To znači da sa povećanjem vremena uranjanja od 1 h do 72 h inhibicija anodne reakcije postaje dominantna. j_{kor} se smanjuje u pravcu Sm-tiog < Nd-tiog < Ce-tiog nakon 72 h.

Za uzorak bez inhibitora nakon 1 h, brzo povećanje anodne parcijalne gustine struje pomjeranjem potencijala u pozitivnom smjeru je povezano sa rastvaranjem IMČ, odnosno sa pojavom pitinga. Na anodnom dijelu krive nije vidljiva pasivna oblast, što ukazuje da je AA2024 veoma podložan piting koroziji [245]. Poboljšana koroziona otpornost, nakon 1 h potapanja, je dobijena kod uzoraka koji su potopljeni u rastvore sa RE-tiog. Uočeno je značajno smanjenje j_{kor} i prisustvo pseudo-pasivnog regiona za svaki uzorak sa inhibitorom, što ukazuje na prisustvo stabilnog oksidnog sloja na površini legure. Anodna gustina struje je smanjena djelovanjem RE-tiog inhibitorskih filmova. Međutim, nakon ovog pasivnog regiona, struja naglo raste, označavajući početak pitinga.

Doprinos RE-tiog u otpornosti na piting koroziju može se odrediti vrijednostima ΔE . Što je veća vrijednost ΔE , to je veći otpor nukleaciji pita. Pomjeranje E_{kor} u odnosu na E_{kor} neinhibiranog metala utiče na podložnost nukleaciji pita. U slučaju RE-tiog, pomjeranje E_{kor} u negativnom smjeru izaziva proširenje ΔE . Najnegativniji E_{kor} nakon potapanja od 1 sata imao je uzorak sa Sm-tiog što je rezultiralo najvišom vrednošću ΔE (slika 72a i tabela 21).

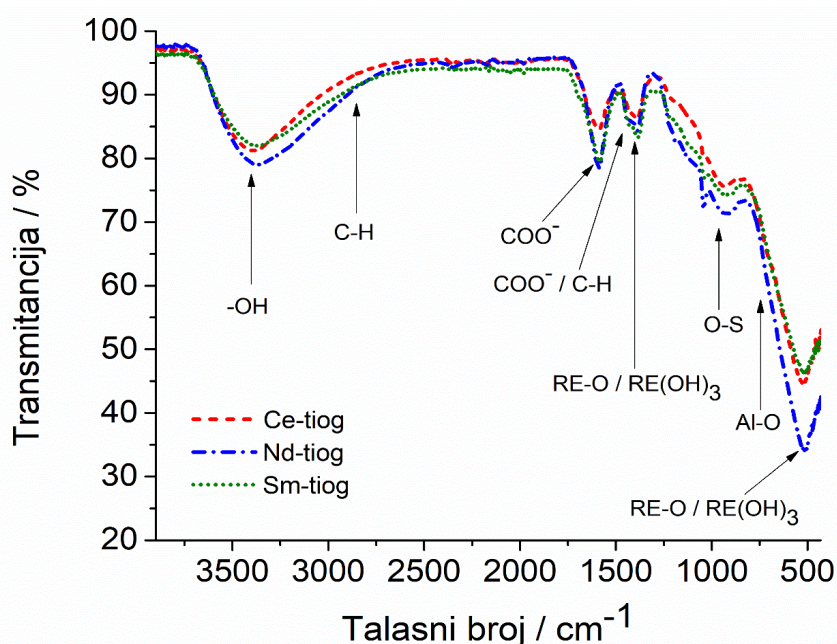
Posle 72 h potapanja, na anodnom dijelu polarizacione krive neinhibiranog metala se uspostavlja pseudopasivna oblast, kao posledica stvaranja produkata korozije na površini legure. Međutim, u rastvorima koji sadrže jone hlorida aluminijum ipak nije zaštićen i podložan je piting i drugim vrstama korozije [390]. Opseg pasivnog potencijala na anodnoj polarizacionoj krivoj za Ce-tiog i Nd-tiog nakon 72 h se evidentno povećao u poređenju sa pasivnim opsegom nakon 1 h, kao posledica pomjeranja E_{kor} ka negativnijim vrijednostima.

Dobijeni rezultati su pokazali da RE-tiog u svim ispitivanim koncentracijama mogu da kontrolišu napade korozije, kao i da zaštite leguru AA2024 u 0,1 M NaCl sa visokom efikasnošću nakon vremena potapanja od 1 h i 72 h. Male razlike u efikasnosti RE-tiog, kao i razlike u vrijednostima parametara polarizacije, smatraju se posledicama razlika u vrsti katjona lantanoida (RE). Tačan mehanizam za tako različita ponašanja još nije utvrđen [280,391–393]. Prema literaturnim podacima, što je manji jonski radijus RE^{3+} , to je RE-kompleks stabilniji i ima mogućnost formiranja filmova koji doprinose većoj zaštiti površine metala [391]. Jonski radijus RE korišćenih u ovom radu raste u sledećem smjeru: Sm < Nd < Ce. Ova činjenica može objasniti zašto se efikasnost inhibicije povećala nakon 72 h potapanja kod uzorka sa Sm-tiog. Da bi se dobilo preciznije objašnjenje ovih rezultata, dodatno su izvršeni DFT/MD proračuni.

7.2.2.4. ATR-FTIR analiza RE-tiog filmova skinutih sa površine legure aluminijuma AA2024

Prahovi filmova RE-tiog kompleksa skinutih sa uzoraka legure AA2024 nakon 7 dana imerzije u elektrolitu, analizirani su FTIR spektroskopijom. Dobijeni FTIR spektri za sve RE-tiog su isti, što je potvrda da na površini legure AA2024 obrazuju iste zaštitne filmove, odnosno, ukazuju na isti mehanizam njihovog djelovanja u 0,1 M NaCl rastvoru. Sa slike 73 može se primijetiti da svi RE-tiog pokazuju jedan širok pik u opsegu talasnih dužina od 3700–3000 cm^{-1} , što bi moglo biti indikator O–H vibracija istezanja molekula vode. Takođe, ove široke trake se mogu pripisati vibracijama istezanja O–H veze molekula $RE(OH)_3$. Područje spektra od 3000–2800 cm^{-1} , zajedno sa pikovima

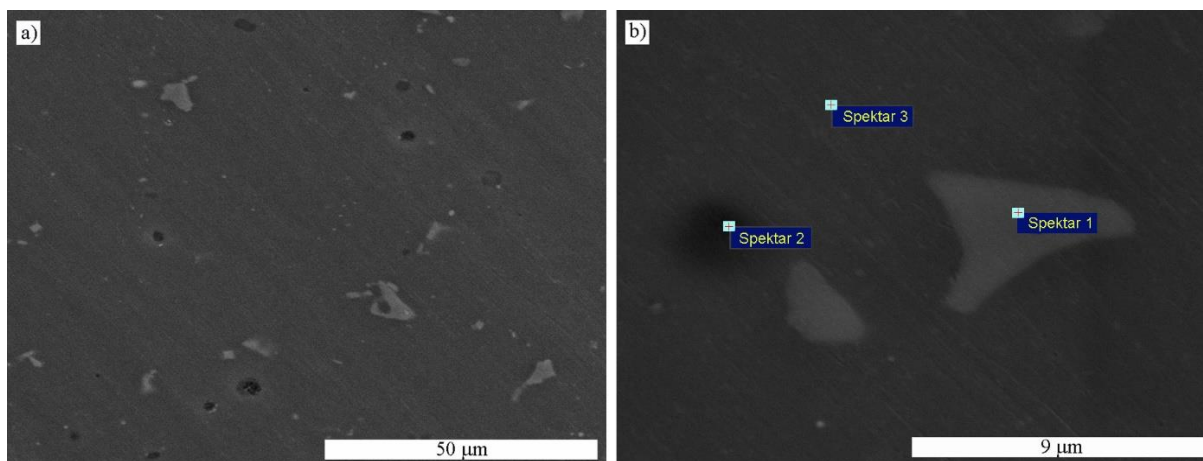
na $1437,94\text{ cm}^{-1}$, $1427,12\text{ cm}^{-1}$ i $1435,23\text{ cm}^{-1}$ može biti indikator alifatske C–H vibracije istezanja metilenske grupe ($-\text{CH}_2-$) u Nd-tiog, Sm-tiog i Ce-tiog kompleksima, redom. Ove trake bi takođe mogle da se odnose na simetrične COO^- vibracije istezanja svih RE-tiog molekula [394,395]. S druge strane, trake na $1590,4\text{ cm}^{-1}$, $1587,48\text{ cm}^{-1}$ i $1590,25\text{ cm}^{-1}$ se mogu pripisati asimetričnim COO^- vibracijama u Nd-tiog, Sm-tiog i Ce-tiog kompleksima, redom [395]. Trake na $930,56\text{ cm}^{-1}$, $931,06\text{ cm}^{-1}$ i $938,72\text{ cm}^{-1}$ su karakteristične za vibracije istezanja O–S veze, tj. Al–O–S veze koja se uspostavlja između oksidnog filma na metalu i Nd-tiog, Sm-tiog i Ce-tiog kompleksa, redom [211]. Pikovi na $1389,27\text{ cm}^{-1}$ (Nd-tiog), $1388,42\text{ cm}^{-1}$ (Sm-tiog) i $1389,53\text{ cm}^{-1}$ (Ce-tiog), zajedno sa širokim pojasom u oblasti spektra $< 800\text{ cm}^{-1}$ se odnose na RE–O i RE(OH)₃ vibracije istezanja [248,256,260,267,396]. S druge strane, pikovi na $\sim 700\text{ cm}^{-1}$ mogu poticati od površinskih oksid/hidroksidnih proizvoda, odnosno veza kao što su Al–O i Al–OH [211]. Rezultati FTIR analize potvrđuju postojanje heterogenog filma na metalu i adsorpciju RE-tiog kompleksa na površini AA2024 u 0,1 M NaCl rastvoru.



Slika 73. FTIR spektri dobijeni analizom praha skinutog sa uzoraka AA2024 koji su bili izloženi dejstvu 150 ppm RE-tiog i 0,1 M NaCl tokom 7 dana

7.2.2.5. SEM/EDS analiza legure aluminijuma AA2024 sa i bez dodatka inhibitora Nd-tiog

Legura AA2024 ima heterogenu strukturu, čiji sastav najviše zavisi od uslova obrade i prisustva legirajućih elemenata [364]. Raspodjela i raznovrsnost sastava IMČ utiču na korozivne karakteristike ove legure aluminijuma. Hemijski sastav matrice legure AA2024, kao i sastav IMČ, utvrđen je EDS analizom (tabela 21). Najzastupljeniji element u matrici legure je aluminijum, dok su legirajući elementi prisutni u manjim količinama ili tragovima. Slika 74a,b prikazuje matricu legure AA2024 u kojoj se neke IMČ razlikuju po veličini, boji (svjetlije i tamnije), hemijskom sastavu i obliku. Veće IMČ su uopšteno svjetlije boje i sastoje se od Al, Cu, Fe i Mn (tabela 22, spektar 1). Pojava Mg je karakteristična za tamnije IMČ (tabela 22, spektar 2). U sastavu IMČ-a, kao i u matrici, detektovan je Si, koji se javlja kao primjesa, odnosno nečistoća legure.

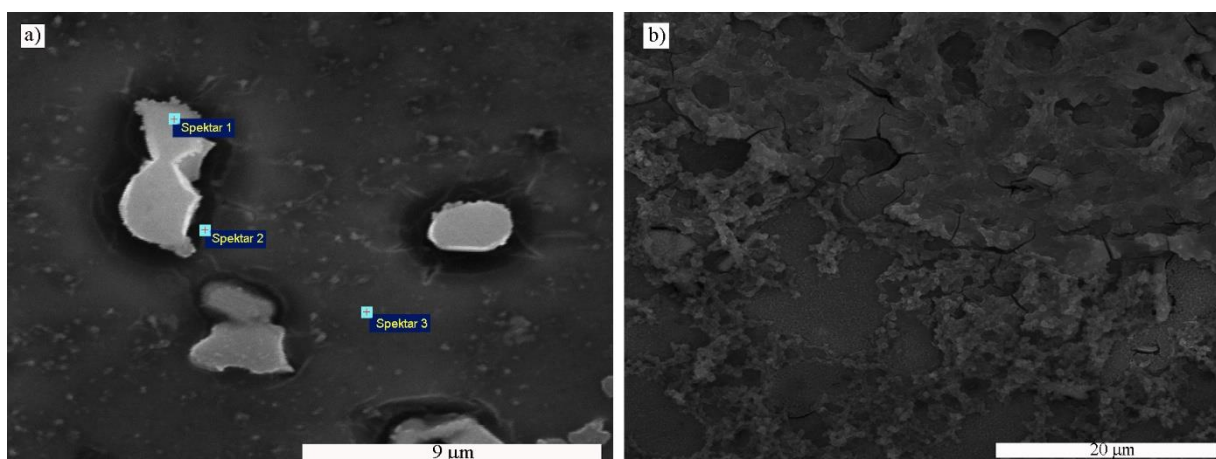


Slika 74. SEM mikrofotografije za poliranu površinu legure AA2024 pri različitim uvećanjima

Tabela 22. EDS rezultati za označene spektre polirane legure AA2024, mas.% (slika 74b)

Spektar	Al	O	Cu	Mg	Mn	Fe	Si
1	74,6	7,00	2,51	0,00	3,62	5,19	7,12
2	43,1	40,6	0,49	3,69	0,08	0,00	12,0
3	89,3	6,46	1,31	0,00	0,23	0,14	2,56

Slika 75a prikazuje reprezentativne mikrofotografije uzorka legure AA2024 nakon 1 h u 0,1 M NaCl rastvoru. Oko svijetlih IMČ-a vidljiva su udubljenja, što ukazuje da se reakcije korozije aktivno odvijaju. EDS analiza je pokazala da je u ovoj oblasti (tabela 23, spektar 1) najveći sadržaj Cu, što znači da su u pitanju IMČ bogate Cu, na kojima se odigravaju katodne reakcije korozije. Anodne reakcije korozije (tabela 23, spektar 2) se odigravaju na granici faza IMČ/matrica legure, što dovodi do formiranja udubljenja, tj. pitova uz ivice IMČ. Već nakon 24 sata potapanja legure AA2024 u agresivnu sredinu, površina metala je uništena korozijom (slika 75b).

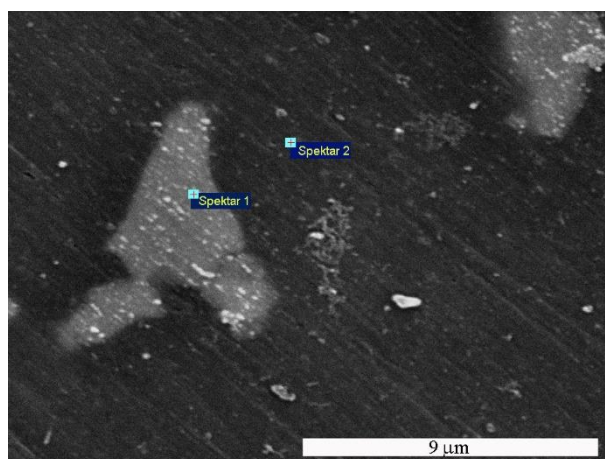


Slika 75. SEM mikrofotografije legure AA2024 nakon potapanja u 0,1 M rastvor NaCl tokom: a) 1 h i b) 24 h

Tabela 23. Rezultati EDS analize za označene spektre legure AA2024 nakon potapanja od 1 h u 0,1 M rastvor NaCl, mas.% (slika 75a)

Spektar	Al	O	Cu	Mg	Mn	Fe
1	48,21	32,08	19,57	/	0,14	/
2	59,39	27,68	12,94	/	/	/
3	79,96	15,38	4,66	/	/	/

Reprezentativna mikrofotografija uzorka potopljenog u rastvor sa Nd-tiog tokom 24 sata prikazana je na slici 76, a rezultati EDS analize su dati u tabeli 24. Slika 76 jasno pokazuje da nakon 24 sata nema znakova korozije kao što su udubljenja. Sa slike se čini da su filmovi inhibitora prisutni i na matrici legure. Nd je pronađen na IMČ, odnosno na mjestu koje je prvo bilo izloženo lokalnom napadu korozije. EDS analiza je pokazala da sadržaj Cu nije porastao, što ukazuje na dobru zaštitu koju obezbeđuje inhibitor (tabela 24, spektar 1). Nemogućnost detekcije Nd ne mora da znači da ga nema na matrici legure (tabela 24, spektar 2). Može jednostavno biti da je količina u kojoj je prisutan na matrici legure ispod granice detekcije, odnosno da je film inhibitora suviše tanak da bi ga EDS detektovao [259]. Na osnovu EDS analize se ne može zaključiti koji oblik Nd je prisutan na površini metala (kompleks sa organskim ligandom ili Nd oksid/hidroksid). SEM/EDS takođe nije bio dovoljno osetljiv da otkrije prisustvo sumpora na površini metala. Međutim, rezultati SEM/EDS ukazuju da je Nd-tiog inhibitor koji uspešno inhibira reakcije korozije na površini legure AA2024.



Slika 76. SEM mikrofotografija legure AA2024 nakon 24 h potapanja u NaCl sa Nd-tiog

Tabela 24. EDS analiza legure AA2024 nakon 24 h potapanja u rastvor NaCl sa Nd-tiog, mas.% (slika 76)

Spektar	Al	O	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Nd
1	68,79	13,26	2,37	0,00	3,33	4,81	7,26	0,18
2	84,11	11,82	1,05	0,00	0,08	0,00	2,95	0,00

7.2.2.6. XPS analiza legure aluminijuma AA2024 sa dodatkom inhibitora Ce-tiog

XPS analiza je izvršena na uzorku AA2024 nakon tri dana potapanja u rastvor 0,1 M NaCl sa Ce-tiog da bi se utvrdio mehanizam zaštite od korozije i hemijski sastav površinskog inhibitora sloja. Na slici 77 prikazan je široki spektar koji se sastoji od pikova koji su karakteristični za jone koji se nalaze u filmu formiranom na površini legure. Prisutni elementi na spektru su Al, C, O i Ce, što dokazuje postojanje zaštitnog filma na površini legure. Pik za Cl 1s je zanemarljivo mali, dok se pik koji odgovara S 2p nije pojavio. Postoji vjerovatnoća da je debljina zaštitnog sloja veća od 10

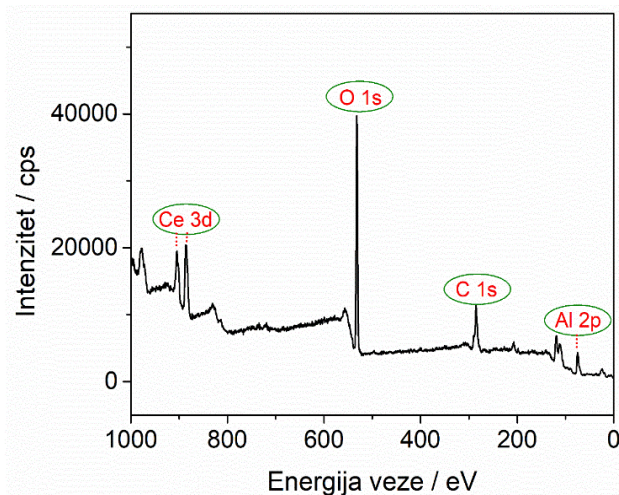
nm, pa je S bio van granica detekcije. XPS spektri visoke rezolucije za Al 2p, C 1s, O 1s i Ce 3p su prikazani na slici 78a-d.

U XPS spektrima visoke rezolucije za Al 2p pojavila su se tri pika (slika 78a). Pikovi na energijama veze 73,5 eV i 74,9 eV se mogu povezati sa prirodnim, tankim oksidnim filmom na površini legure. Oni se odnose na Al_2O_3 i $\text{Al}(\text{OH})_3$, redom [233,397–399]. Pik na 74,9 eV može biti povezan sa talozima Al-Ce oksida/hidroksida. Nije identifikovan pik povezan sa čistim Al koji se nalazi na nižim energijama veze. Ovo dalje ukazuje da je zaštitni sloj na metalu bio deblji od 10 nm [400]. Karakteristični pik pri energiji veze 76,0 eV odgovara Al-O-CO-. Formiranje ove veze ukazuje da karboksilne grupe iz kompleksa reaguju sa Al^{3+} koji nastaje rastvaranjem anodnih mjesta na leguri, stvarajući nerastvorljiv zaštitni film [243,259,401].

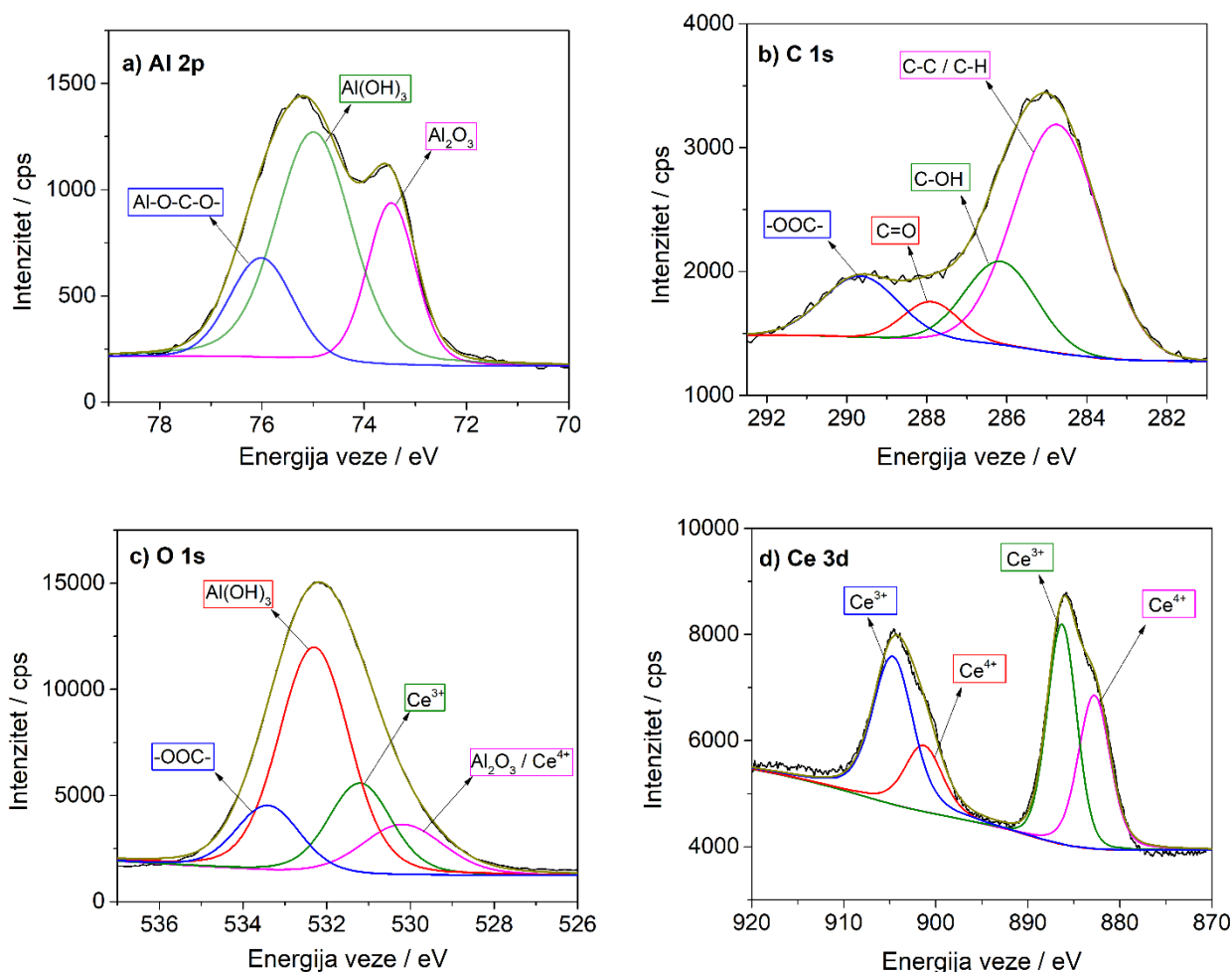
C 1s XPS spektar visoke rezolucije (slika 78b) je sastavljen od četiri pika koji se nalaze na energijama veze od 284,7 eV, 286,2 eV, 287,9 eV i 289,6 eV. Ovi pikovi su pripisani C–C/C–H [247], C–O, C=O [233] i O–C=O ili $\text{Ce}\cdots\text{C}=\text{O}$ [286], redom, i potiču od organskog liganda koji je adsorbovan na površini AA2024.

O 1s XPS spektar visoke rezolucije je sastavljen od više pikova koji odgovaraju različitim komponentama kao što su Al i Ce oksidi/hidroksidi, kao i funkcionalne grupe iz organskog liganda. Dekonvolucijom O 1s spektralne linije dobijena su četiri pika (slika 78c). Pik na 530,2 eV ukazuje na prisustvo Ce(IV) i Al_2O_3 čije su energije veze veoma bliske. Pik na 531,2 eV je posledica prisustva jedinjenja Ce(III) u zaštitnom filmu, dok na 532,3 eV postoji pik koji odgovara $\text{Al}(\text{OH})_3$ [233]. Pik primijećen na 533,4 eV može biti posledica prisustva -OOC- i C-O grupa organskog liganda [243,401,402], a takođe se, prema nekim autorima, pojavljuje zbog prisustva Ce-OH veze [403].

Dekonvolucija Ce 3d spektralne linije sugerise da površina AA2024 sadrži Ce(III) i Ce(IV) okside/hidrokside. Na slici 78d, pikovi na 882,8 eV i 901,3 eV su posledica prisustva Ce(IV), dok su oni na 886,3 eV i 904,6 eV posledica prisustva Ce(III) [259,401,404,405]. Takođe, sa slike se vidi da je površina pikova koji odgovaraju Ce(III) mnogo veća od površine Ce(IV) pikova, što dalje ukazuje da su Ce_2O_3 i $\text{Ce}(\text{OH})_3$ dominantne vrste nakon tri dana u 0,1 M rastvoru NaCl.



Slika 77. Široki XPS spektar za leguru AA2024 nakon 3 dana potapanja u 0,1 M NaCl sa Ce-tiog



Slika 78. XPS dijagrami visoke rezolucije za leguru AA2024 nakon 3 dana potapanja u 0,1 M NaCl sa Ce-tiog: a) Al 2p, b) C 1s, c) O 1s, d) Ce 3d

7.2.2.7. Elektronska struktura RE-tiog kompleksa

Inhibitori korozije koji sadrže atome lantanoida vezuju se za podlogu preko veze donor-akceptor [247]. Ova veza se formira između orbitala inhibitora i supstrata koje doniraju i primaju elektrone. Da bismo ispitali u kojoj mjeri različiti brojevi *f*-elektrona u katjonima Ce³⁺, Nd³⁺ i Sm³⁺ utiču na elektronska svojstva kompleksa, optimizovali smo njihovu molekulsku geometriju sa tri molekula vode u prvoj koordinacionoj sferi oko katjona. Optimizovane geometrije su prikazane na slici 79, a izabrana svojstva su prikupljena u tabeli 25. Prosječna dužina između metal-kiseonik veza se smanjuje u smjeru od Ce³⁺ do Sm³⁺ u skladu sa njihovim jonskim radijusima. Primjećujemo da jedan od atoma kiseonika koji pripada karboksilatnoj grupi učestvuje kao akceptor u dvije intramolekularne vodonične veze koje su nastale sa jednim od molekula vode iz kompleksa. Stoga se svojstva ovog kiseonika značajno razlikuju od atoma kiseonika iz drugih karboksilatnih grupa i stoga se ne smatra kiseonikom koji koordinira metal. Višak alfa u odnosu na beta elektrone u katjonima lantanoida dovodi do relativno male spinske polarizacije atoma kiseonika. U slučaju katjona Ce³⁺, nema razlike između spinova na atomima kiseonika. Katjon Sm³⁺ može stvoriti nešto veću spin razliku na atomima kiseonika od katjona Nd³⁺. S druge strane, naelektrisanja atoma kiseonika ne zavise od tipa katjona.

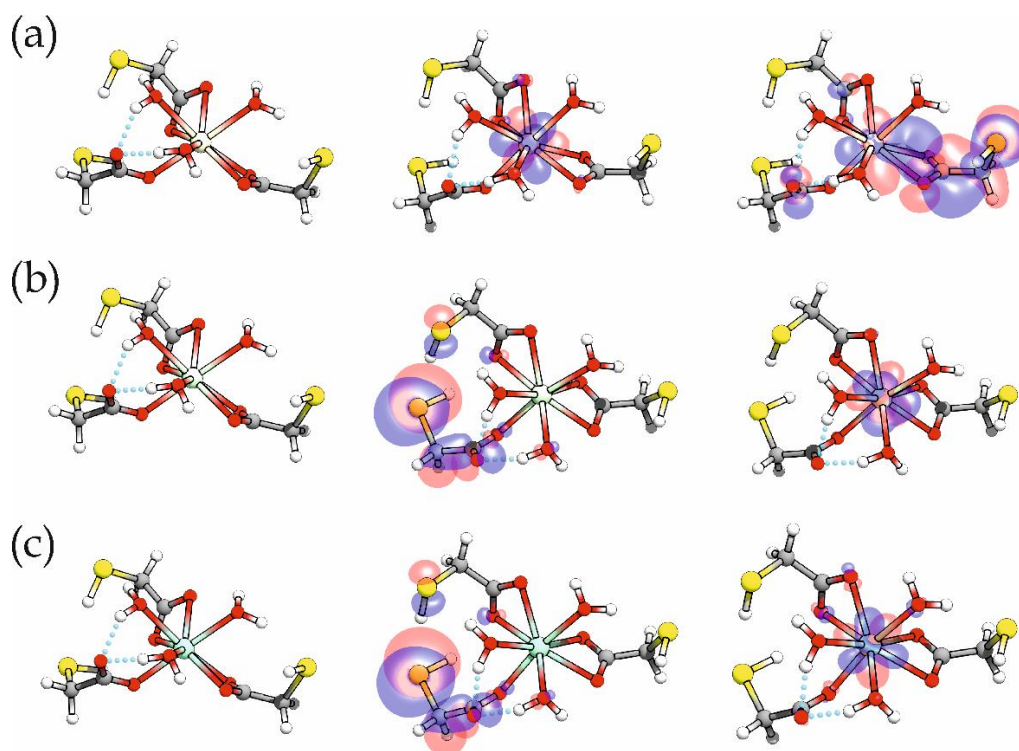
Da razmotrimo HOMO i LUMO orbitale (slika 79) i njihove energije (tabela 25). Budući da su granične molekulske orbitale, one su uključene u donor-akceptor mehanizam adhezije. U slučaju Ce³⁺ kompleksa, HOMO orbitala je uglavnom lokalizovana na katjonu Ce³⁺, dok je LUMO orbitala i na katjonu i na jednom od karboksilatnih liganada. S druge strane, zajedničko svojstvo kompleksa Nd³⁺ i Sm³⁺ je da su HOMO i LUMO orbitale lokalizovane na usamljenim parovima atoma sumpora i

atomima lantanoida. LUMO orbitale kompleksa Nd^{3+} i Sm^{3+} imaju dodatnu amplitudu na atomima kiseonika. Energije HOMO orbitala su veoma slične za komplekse Nd^{3+} i Sm^{3+} , dok za kompleks Ce^{3+} nalazimo da HOMO orbitala ima nešto veću energiju. Za sve komplekse, LUMO energije se značajno razlikuju. Redosled stabilnosti LUMO energije je: $\text{Sm}^{3+} > \text{Nd}^{3+} > \text{Ce}^{3+}$. Distribucija elektronske gustine HOMO orbitale je povezana sa mjestima gdje može doći do nukleofilnog napada, odnosno HOMO orbitala je uključena u formiranje donor-akceptorske veze sa slobodnom orbitalom atoma metalnog supstrata. Stoga, u slučaju kompleksa Nd^{3+} i Sm^{3+} , vezu donor-akceptor između kompleksa i atoma metala formira usamljeni elektronski par koji se nalazi na atomu sumpora. S druge strane, u slučaju Ce^{3+} kompleksa, HOMO orbitala je ograničena oko metala i ometana je ligandima. Pošto kompleksi Nd^{3+} i Sm^{3+} imaju slične HOMO energije, energija ove donor-akceptorske veze ne zavisi od tipa katjona. S druge strane, LUMO orbitala je uključena u stvaranje donor-akceptorske veze u kojoj prihvata elektrone iz atoma supstrata koji su bogati elektronima. Pošto LUMO energije zavise od tipa katjona, različiti tipovi katjona se mogu koristiti za podešavanje ove veze. Ipak, štit oko katjona lantanoida koji prave atomi kiseonika sprečava direktnu interakciju između katjona i atoma supstrata.

Smanjenje vrijednosti $\Delta\varepsilon$ ukazuje na povećanje reaktivnosti molekula, što olakšava adsorpciju i povećava efikasnost inhibitora. Vrednost $\Delta\varepsilon$ ($\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\text{LUMO}} - \varepsilon_{\text{HOMO}}$) je najmanja za Sm-thiog, što dalje ukazuje da ovaj inhibitor ostvaruje najjače interakcije donor-akceptor sa površinom metala.

Tabela 25. Prosječno rastojanje lantanoid-kiseonik ($\text{RE}^{3+}\text{-O}$), energije HOMO i LUMO orbitala ($\varepsilon_{\text{HOMO}}$, $\varepsilon_{\text{LUMO}}$), njihova razlika ($\Delta\varepsilon$), prosječno naelektrisanje atoma kiseonika (q) i prosječna spinska razlika između alfa i beta elektrona atoma kiseonika (S). $\text{RE}^{3+}\text{-O}$, q i S su usrednjeni odvojeno za kiseonike koji pripadaju molekulima vode i tioglikolatnim anjonima

Kompleks	$\text{RE}^{3+}\text{-O} / \text{\AA}$		$\varepsilon_{\text{HOMO}} / \text{eV}$	$\varepsilon_{\text{LUMO}} / \text{eV}$	$\Delta\varepsilon / \text{eV}$	q / e		S	
	H_2O	tiog				H_2O	tiog	H_2O	tiog
Ce^{3+}	2,54	2,46	-6,03	-0,59	5,44	-0,94	-0,75	0,00	0,00
Nd^{3+}	2,50	2,43	-6,82	-1,78	5,04	-0,95	-0,76	0,00	0,01
Sm^{3+}	2,47	2,41	-6,93	-3,72	3,21	-0,93	-0,73	0,01	0,01

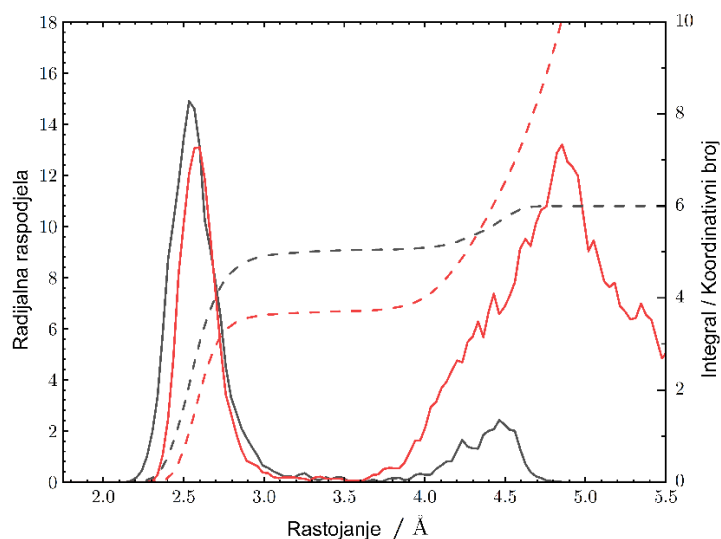


Slika 79. Optimizovane strukture kompleksa (lijeva kolona), HOMO orbitale (centralna kolona) i LUMO orbitale (desna kolona) kompleksa a) Ce^{3+} , b) Nd^{3+} i c) Sm^{3+}

7.2.2.8. Efekti hidratacije

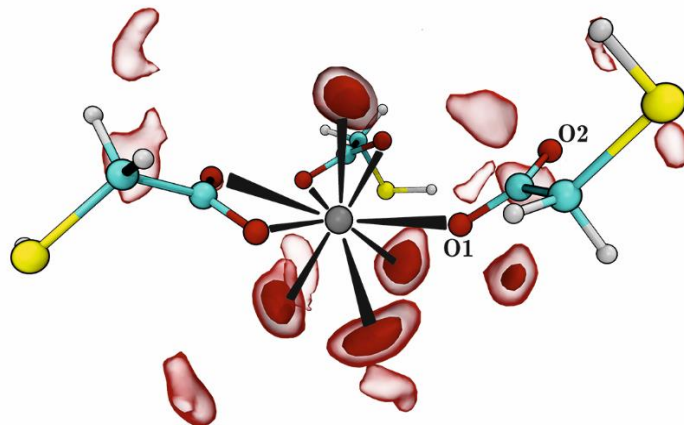
Da bismo razumjeli u kojoj mjeri hidratacija modifikuje molekularnu strukturu kompleksa, izvršili smo simulaciju molekularne dinamike Ce^{3+} kompleksa u vodenom rastvoru. Različiti eksperimentalni [406–409] i teorijski [408–411] pristupi sugerisali su da Ce^{3+} katjon ima koordinacioni broj devet i D_{3h} tačkastu simetriju.

Struktura Ce^{3+} kompleksa i njegova solvatacija su proučavani ekstrahovanjem radijalnih i prostornih distribucionih funkcija, koje direktno daju informacije o Ce^{3+} koordinaciji. Radijalne distribucione funkcije između katjona Ce^{3+} i atoma kiseonika karboksilatnih grupa i molekula vode prikazane su na slici 80.



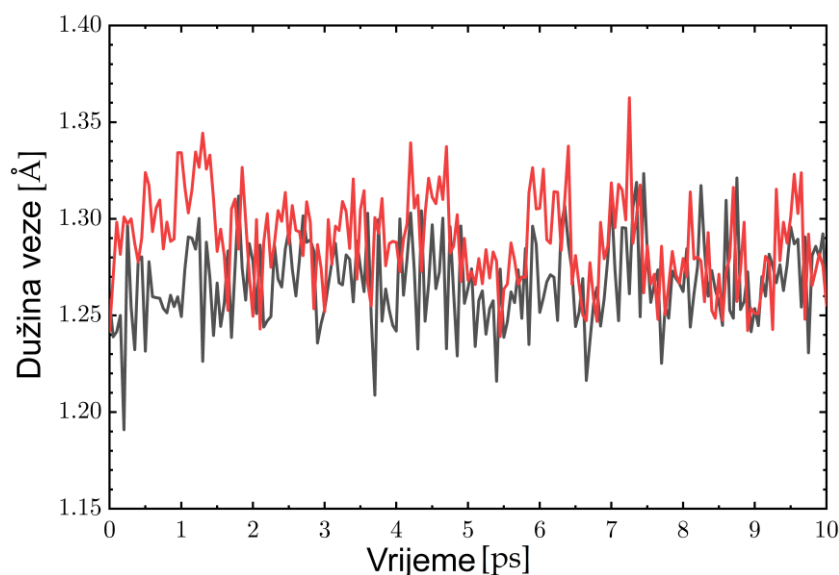
Slika 80. Radijalne distribucione funkcije (puna linija) i njihove odgovarajuće integralne vrijednosti (isprekidane linije) između katjona Ce^{3+} i atoma O koji pripadaju molekulima liganda (crne linije) i vode (crvene linije)

Integracijom funkcija radijalne raspodjele pokazano je da se prva koordinaciona sfera Ce^{3+} katjona sastoji od 5 atoma kiseonika koji pripadaju karboksilatnim grupama kao i 3,7 kiseonika molekula vode. Zbog toga je kiseonik jednog karboksilata zamijenjen kiseonikom iz molekula vode, tako da je koordinacioni broj bio blizu devet kao što je utvrđeno u drugim studijama [247,329–332,406]. Takođe, atomi kiseonika oko katjona Ce^{3+} su blago odstupili od D_{3h} tačkaste grupe simetrije sa srednjim kvadratnim odstupanjem koje je iznosilo 0,7 Å. Široki vrh u funkciji radijalne distribucije kiseonika karboksilatne grupe od 4,0 do 4,6 Å potiče od atoma kiseonika koji je odvojen od katjona (slika 81).



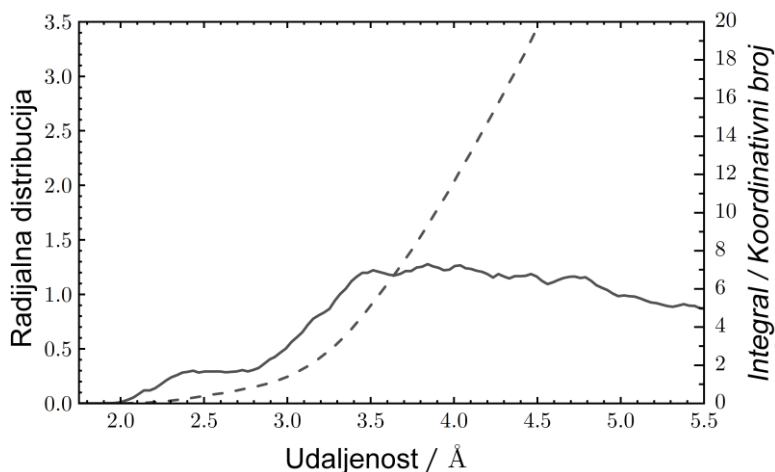
Slika 81. Prosječna geometrija kompleksa određena u simulaciji i funkciji prostorne raspodele kiseonika u vodi oko katjona Ce^{3+} . Tamnocrvene i svijetlocrvene izopovršine predstavljaju oblasti u kojima se kiseonik u vodi može naći sa vjerovatnoćom od 83 % i 65 %, redom, tokom simulacije. Srebrne, žute, crvene, tirkizne i bijele sfere predstavljaju atome cerijuma, sumpora, kiseonika, ugljenika i vodonika. Crne linije predstavljaju Ce^{3+} -O veze. O1 i O2 označavaju atome kiseonika iz jednog od liganada koji koordinišu katjon Ce^{3+} sa samo jednim atomom kiseonika (O1)

Iako je naša putanja bila kratka (10 ps), simulacija je jasno pokazala da karboksilatne grupe mogu prekinuti vezu sa Ce^{3+} katjonom. Ovaj zaključak potkrepljuje dodatno zapažanje. Slobodni atom kiseonika karboksilatne grupe sadrži više negativnog naelektrisanja od onog koji je vezan za katjon Ce^{3+} . Ovo se može primijetiti upoređivanjem dužine njihovih C-O veza (slika 82). Naime, nevezani atom kiseonika ima nešto kraću vezu od vezanog što ukazuje na dvostrukiji karakter veze C-O. Ovaj višak negativnog naelektrisanja se dalje stabilizuje sa okolnim molekulima vode tako da hidratacija sprečava obnavljanje Ce^{3+} -O veze. Mi uslovno predlažemo da više od jedne karboksilatne grupe može prekinuti vezu sa metalnim katjonom. Ovo otvara put za direktnu interakciju katjona lantanoida sa atomima supstrata. Atom kiseonika bogat elektronima može da formira vezu donor-akceptor sa atomom supstrata sa nedostatkom elektrona.



Slika 82. Dužina veza C-O1 (crvena linija) i C-O2 (crna linija) tokom DFT-MD rada solvatisanog Ce^{3+} kompleksa

Pored toga, u prisustvu drugog Ce^{3+} katjona, karboksilatni ligand bi mogao da se podijeli između dva Ce^{3+} katjona i da formira dimer, a potom i polimer [412]. Naša simulacija molekulske dinamike je takođe pokazala da oko atoma sumpora nije bilo dobro strukturirane hidratacione sfere (slika 83), što implicira jaču hemisorpciju kompleksa na supstratu. Da zaključimo ovaj odjeljak, pokazali smo da hidratacija omogućava katjonima lantanoida da formiraju donorsko-akceptorske veze sa atomom supstrata.



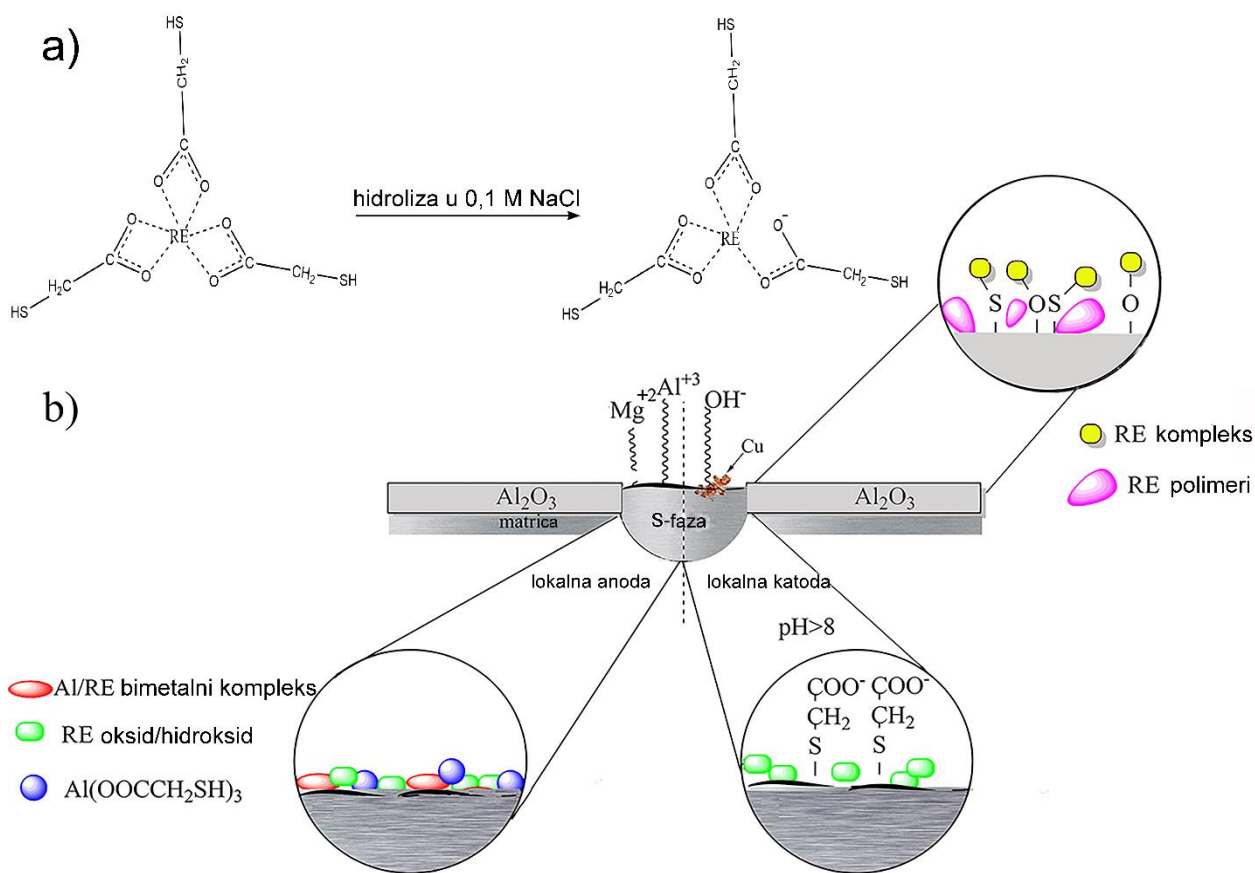
Slika 83. Funkcija radijalne distribucije (puna linije) i njihove odgovarajuće integralne vrijednosti (isprekidane linije) između atoma sumpora koji pripadaju ligandu i Hw

7.2.2.9. Mehanizam djelovanja RE-tiog

Mehanizam korozije heterogene površine legure AA2024 u rastvoru NaCl je razmatran u mnogim radovima [261,364,369,413–416]. U osnovi svih zaključaka je da prirodni pasivni film na površini metala počinje da se razara u kontaktu sa Cl^- jonima. Ovaj oksidni sloj je najtanji na mjestima gdje se nalaze IMČ, posebno na S-fazi, na kojoj počinju i prve reakcije korozije. Oksidacija Al i Mg se dešava na anodnim mjestima na IMČ, dok se reakcije redukcije odigravaju na IMČ koja sadrži Cu (lokalna katoda) što dovodi do pojave pitting korozije.

Na osnovu svih prikazanih rezultata može se predložiti mehanizam kojim RE-tiog štite leguru AA2024 od korozije u rastvoru NaCl. Proces formiranja zaštitnog filma šematski je prikazan na slici

84. Hemijska formula RE-tiog (predstavljena bez tri molekula vode) i hidrolizovanog RE-tiog je prikazana na slici 84a.



Slika 84. Hemijska struktura sintetičanog RE-tiog, RE-tiog u rastvoru NaCl i mehanizam inhibicije korozije na leguri AA2024 u 0,1 M rastvoru NaCl

Nastanak novih molekularnih vrsta u rastvoru zavisi od različitih faktora, uključujući i pH sredine [282,417]. Zbog djelimične hidrolize veza između atoma lantanoida (RE) i organskog dijela kompleksa, kako je predviđeno simulacijom (odjeljak 7.2.2.8.), moguće je formiranje bimetalnih RE-tiog/Al kompleksa koji formiraju nerastvorljive filmove na površini legure i tako blokiraju anodna mjesta na IMČ, kao što je šematski prikazano na slici 84b crvenim elipsastim formama. Forsyth, Ho i saradnici su pretpostavili isti mehanizam za formiranje različitih oblika zaštitnih filmova koji nastaju hidrolizom Ce-dibutilfosfata na leguri AA2024 u 0,1 M rastvoru NaCl [253,265]. Ova jedinjenja mogu nastati koordinacijom slobodnih veza RE-tiog kompleksa sa Al³⁺ jonima koji potiču iz S-faze [265], ili sa atomima Al na površini metala [253]. Zbog kontakta sa elektrolitom i povećanja lokalnog pH (rezultat katodne reakcije), moguća je dalja hidroliza ovog adsorbovanog bimetalnog filma. Stoga se može sugerisati da se tada formiraju filmovi na bazi RE oksida/hidroksida (zeleni četvrtasti oblici na slici 84b), kao i kompleksi nastali reakcijom Al³⁺ jona i slobodnih tioglikolatskih jona (plave okrugle forme na slici 84b). Na anodnim mjestima na IMČ su dakle, prisutne tri vrste koje su šematski predstavljene kao crveni, zeleni i plavi oblici na slici 84b. U ovom istraživanju XPS analizom je potvrđeno da postoji veza između Al i karboksilne grupe Ce-tiog. Ovaj XPS rezultat je u saglasnosti sa rezultatima Izadija i saradnika [211], koji predlažu da je glavni mehanizam inhibicije korozije AA2024 u 0,1 M NaCl rastvoru pomoću aminokiseline histidin interakcija njene karboksilne grupe sa Al³⁺ jonom pri čemu se formira kompleks.

Elektrohemijskim metodama je pokazano da je Sm-tiog inhibitor sa najvećim uticajem na smanjenje anodne gustine struje, tj. inhibitor koji najviše utiče na smanjenje brzine rastvaranja Al posle 72 h potapanja (slika 72b). Sm ima i najmanju ϵ_{LUMO} energiju, odnosno najveću sklonost ka

prihvatanju elektrona. Uzimajući ovo u obzir, postavlja se pitanje da li je Sm-tiog tada skloniji formiranju kompleksa sa aluminijumom koji se adsorbuju na IMČ i inhibiraju anodne reakcije u poređenju sa RE-tiog na bazi Nd i Ce. Nd-tiog, koji ima nižu ϵ_{LUMO} , je elektrofilniji od Ce-tiog i lakše ostvaruje vezu sa Al, što rezultira većim pomjeranjem anodnog dijela polarizacione krive na niže gustine struje (odjeljak 7.2.3.3.), što je takođe u skladu sa ovom teorijom. Takođe, teorijskim proračunima je utvrđeno da se vrednosti $\Delta\epsilon$ smanjuju u redu $\Delta\epsilon(\text{Ce-tiog}) > \Delta\epsilon(\text{Nd-tiog}) > \Delta\epsilon(\text{Sm-tiog})$, što je u saglasnosti sa dobijenim eksperimentalnim rezultatima koji su pokazali da Sm-tiog, nakon 72 h potapanja u 0,1 M NaCl, pokazuje najbolje donor-akceptorske interakcije sa površinom legure i ujedno ostvaruje najveću efikasnost.

Postoji mogućnost da dolazi do potpune hidrolize RE-tiog kompleksa na lokalnim katodnim djelovima usled povećanja koncentracije OH^- jona (RE oksidi i hidroksidi predstavljeni kao zelene vrste na slici 84b). Formiranje RE oksida i hidroksida je poznat mehanizam zaštite katodnih mjesta [239–241,247,248,251,256,265–267,418]. Slobodni tioglikolati ligandi se vjerovatno vezuju za katodna mesta bogata Cu preko atoma S (slika 84b). Poznato je da jedinjenja koja imaju tiolnu –SH grupu imaju afinitet prema Cu, koji predstavlja aktivno katodno mjesto na leguri AA2024 [2,211,280]. Dakle, može postojati konkurencija u adsorpciji između organskih tioglikolata i formiranja RE oksidnih/hidroksidnih filmova na lokalnoj katodi [282]. Balaskas i dr. sugerišu da 2-merkaptobenzotiazol sprečava taloženje Ce oksida/hidroksida u oblastima bogatim Cu [281]. Takođe je moguće da se RE oksidi/hidroksidi šire na druge IMČ i matricu legure putem ostrvskog rasta [249,419]. XPS analiza je pokazala da se nakon 72 h potapanja u rastvor 0,1 M NaCl sa dodatkom Ce-tiog, na površini AA2024 nalaze Ce(III) i Ce(IV) oksidi i hidroksidi.

U isto vrijeme, ili nakon zaštite IMČ, inhibitori film će se takođe naći na matrici legure (označeno kao Al_2O_3 na slici 84b). Slobodni atomi kiseonika karboksilne grupe u RE-tiog kompleksu su jaki nukleofilni centri koji mogu da formiraju vezu sa oksidnim slojem na leguri (žute vrste na slici 84b). Vjeruje se da tokom vremena može doći do daljih promjena u strukturi adsorbovanih inhibitora. Liu i dr. su otkrili da molekuli dodecylbensulfonata teže da se adsorbuju na površinama Al_2O_3 i CeO_2 preko atoma kiseonika iz SO_3 grupe [240]. Shi i saradnici su istraživali inhibitorску aktivnost cerijum-cinamata na AA2024 i otkrili da je karboksilna grupa cinamata vezana za matricu legure, dok je jon Ce(III) transformisan u oksid/hidroksid na katodi [243]. U našem istraživanju XPS analizom je dokazano postojanje karboksilnih i hidroksilnih grupa na površini AA2024. Donorsko-akceptorsku vezu sa površinom legure može ostvariti i S iz tiolne grupe RE-tiog kompleksa (žuta vrsta na slici 84b). Izadi i dr. su pokazali da se cistein može vezati za oksidni film AA2024 preko karboksilatnih jona ($-\text{COO}^-$) i tiolne ($-\text{SH}$) grupe [211]. Pored toga, simulacija u ovom radu je pokazala da jedan od mehanizama zaštite može biti adsorpcija jedinjenja velike molekulske mase koja su nastala u rastvoru polimerizacijom djelimično hidrolizovanih RE-tiog kompleksnih vrsta (roze obojena jedinjenja na slici 84).

Ovaj predloženi mehanizam inhibicije RE-tiog, podržan eksperimentalnim rezultatima, stvara sliku o formiranju različitih inhibitorских vrsta koje su rezultat stvaranja novih molekulskih vrsta u rastvoru, kao i o načinu na koji se ove različite vrste vezuju za površinu heterogene legure AA2024.

Pozitivni rezultati dobijeni u ovom radu otvaraju mogućnost daljeg proučavanja RE-tiog kao mogućih inhibitora drugih metala i legura, kao i proučavanje njihove primjene u prevlakama.

8. Zaključak

Tema ove disertacije odnosi se na ispitivanje izabranih grupa zelenih inhibitora korozije od kojih jedne djeluju u kiselim, a druge u neutralnim sredinama.

U prvom dijelu rada, koji se odnosi na kisele organske inhibitore, elektrohemijским metodama testirani su: etarsko ulje crnog bora i njegove tri aktivne komponente (α -pinen, β -pinen i kariofilen), etarsko ulje Pančičeve omorike, kao i fitohemikalije na bazi aminokiselina (Gly, Glu, Cys, Gly-Glu + Cys i Gly + Glu + Cys i Glt). Dobijeni rezultati prikazani u ovom istraživanju potvrđuju da se sve ove grupe ekoloških inhibitora mogu koristiti kao efikasni inhibitori korozije ugljeničnog čelika u 1 M HCl rastvoru u procesima kiselog čišćenja čelika u industrijama. Rezultati impedansnih mjerenja za sve testirane kisele inhibitore su pokazali da su otpornosti (R_{ct}) inhibiranih uzoraka značajno veće u poređenju sa neinhibiranim uzorkom čelika. Takođe, zapaženo je da R_{ct} raste sa vremenom uranjanja (od 1 do 4 h) ugljeničnog čelika u rastvore sa različitim koncentracijama ovih organskih jedinjenja. Polarizaciona mjerenja su pokazala da su etarska ulja crnog bora i Pančičeve omorike, kao i fitohemikalije (aktivne supstance crnog bora i inhibitori na bazi aminokiselina) inhibitori mješovitog tipa sa većim uticajem na smanjenje katodne gustine struje. Etarska ulja Pančičeve omorike i crnog bora pokazala su efikasnost inhibicije veću od 90%, kao i većina ispitivanih fitohemikalija. Efikasnost fitohemikalija (dominantnih komponenti) crnog bora je upoređena sa efikasnošću samog etarskog ulja i dobijeni rezultati pokazuju da se nakon 4 h potapanja efikasnost testiranih inhibitora pri istim koncentracijama (80 ppm) povećava sledećim redom: β -pinen < α -pinen < etarsko ulje crnog bora < kariofilen. Sa druge strane, α -pinen u koncentraciji u kojoj se prirodno nalazi u ulju (66,5 ppm) je pokazao sličnu efikasnost kao 100 ppm ulja. Sa druge strane, β -pinen i kariofilen u koncentracijama u kojima se nalaze u ulju nemaju značajan doprinos u inhibiciji korozije. Rezultati dobijeni teorijskim metodama ukazuju da se neke fitohemikalije etarskog ulja Pančičeve omorike vezuju za površinu čelika hemisorpcijom (bornil-acetat i borneol), a neke fizisorpcijom (kamfen), što je i potvrđeno određivanjem vrijednosti ΔG_{ads} . Prisustvo inhibitorškog filma nastalog adsorpcijom fitohemikalija iz ovog ulja na površini metala potvrđeno je SEM i XPS analizama.

Efikasnost fitohemikalija na bazi aminokiselina se povećava redosledom: 3 M Glu < 3 M Gly < Gly + Glu + Cys \cong Gly-Glu + Cys < 3 M Cys < 3 M Glt. Teorijski proračuni pokazuju da se najjača veza sa atomom gvožđa ostvaruje preko atoma sumpora prisutnog u molekulima Glt i Cys. Ovi inhibitori imaju tri atoma sumpora više nego smješe (Gly-Glu + Cys i Gly + Glu + Cys). Najduži ugljovodonični lanac i najveći broj heteroatoma kod Glt doprinosi i najvećoj efikasnosti. Glt formira zaštitni film na površini čelika što je potvrđeno rezultatima dobijenim optičkom i AFM mikroskopijom, a XPS analizom su utvrđene funkcionalne grupe kojima Glt ostvaruje vezu sa površinom metala.

Dobijeni podaci o inhibitorskoj aktivnosti svih ispitivanih fitohemikalija upućuju na mogućnost njihovog izolovanja iz biljaka radi dobijanja efikasnih inhibitora, ili na dobijanje sintezom u laboratoriji. Takođe, upotreba etarskih ulja biljaka koje u svom sastavu sadrže veće količine fitohemikalija kao što su kariofilen, α -pinen, bornil-acetat, borneol, glutation i cistein može biti dobar izbor za inhibitore korozije.

U drugom dijelu rada zaštitino dejstvo hibridnih, bifunkcionalnih inhibitora Ce-laktata i RE-tiog (RE = Ce, Nd, Sm) je ispitivano na leguri AA2024 u 0,1 M NaCl rastvoru. Objekte testirane grupe inhibitora su pokazale superiornije dejstvo u odnosu na neorganske soli lantanoida. Ce-laktat i RE-tiog su inhibitori mješovitog tipa, koji pokazuju otpornost na opštu i piting koroziju. Posle 72 h potapanja, efikasnost RE-tiog je porasla u pravcu Ce-tiog < Nd-tiog < Sm-tiog. Teorijskim proračunima utvrđene su razlike između RE-tiog inhibitora i dobijeni rezultati su u saglasnosti sa eksperimentalnim elektrohemijским rezultatima. Reakcije korozije se brzo odigravaju na površini legure AA2024 u neinhibiranom 0,1 M rastvoru NaCl. Nakon potapanja u trajanju od 1 h, kako je pokazala SEM/EDS analiza, vidljiva su udubljenja oko IMČ, a nakon 24 h potapanja, cijela površina metala je uništena. SEM analiza je pokazala da Ce-laktat i Nd-tiog štite cijelu površinu legure od korozije i sprečavaju pojavu pitova nakon 24 h potapanja. EDS analiza je potvrdila prisustvo

jedinjenja na bazi Ce i Nd na IMČ, što znači da ovi organsko-neorganski inhibitori uspješno štite mjesta na leguri AA2024 na kojima se javljaju reakcije korozije. XPS analiza je potvrdila prisustvo jedinjenja na bazi Ce i organskih supstanci (laktata i tioglikolata) na površini legure AA2024. Površina legure je prekrivena oksidnim filmom na bazi Al oksida/hidroksida i filmom inhibitora na bazi Ce oksida/hidroksida (Ce^{3+} i Ce^{4+} jedinjenja), dok organski ligandi ostvaruju C–C/C–H, C–O, C=O, O–C=O veze sa metalom. Na osnovu svih dobijenih rezultata, predloženi su mehanizmi adsorpcije Ce-laktata i RE-tiog na površini legure AA2024 u rastvoru NaCl. Na anodnim i katodnim mjestima na IMČ, kao i na matrici legure AA2024, formira se heterogeni film sastavljen od različitih organsko-neorganskih jedinjenja koja omogućavaju zaštitu površine metala od napada agresivnih hloridnih jona.

Literatura

- [1] Zaki Ahmad, Principles of corrosion engineering and corrosion control, First, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2006.
- [2] V.S. Sastri, Green corrosion inhibitors, First, John Wiley & Sons, New Jersey, 2011.
- [3] J.R. Davis, Corrosion: understanding the basics, ASM International, Ohio, 2000. <https://doi.org/10.5860/choice.37-6294>.
- [4] I.L. Jevremović, primena organskih inhibitora za sprečavanje pojave korozije niskougleničnog čelika u prisustvu CO₂, Doktorska disertacija, Belgrade, 2015.
- [5] P. Pedferri, Corrosion Science and Engineering, Springer, Milan, 2018.
- [6] Z. Panossian, N.L. de Almeida, R.M.F. de Sousa, G. de S. Pimenta, L.B.S. Marques, Corrosion of carbon steel pipes and tanks by concentrated sulfuric acid: A review, Corros. Sci. 58 (2012) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.01.025>.
- [7] L. Yang, Techniques for corrosion monitoring, Woodhead Publishing, 2008.
- [8] G.S. FRANKEL, Techniques for Corrosion Quantification, Characterization of Materials. (2002). <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/0471266965.com051.pub2>.
- [9] R.W. Revie, H.H. Uhlig, Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering: Fourth Edition, John Wiley & Sons, New Jersey, 2010. <https://doi.org/10.1002/9780470277270>.
- [10] E. McCafferty, Introduction of corrosion science, Springer, New York, 2009. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [11] E.E.E. and M.A.Q. Chandrabhan Verma, Ionic Liquids as Green Corrosion Inhibitors for Industrial Metals and Alloys, Intech. i (2018) 13. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.12.014>.
- [12] N.D.G. M.G. Fontana, Corrosion Engineering, McGraw-Hill Book Company, New York, 1978.
- [13] J. Nakomčić, Proučavanje korozije bakra u prisustvu odabranih derivata tiazola, Doktorska Disertacija, Novi Sad, 2016.
- [14] C. Verma, E.E. Ebenso, I. Bahadur, M.A. Quraishi, An overview on plant extracts as environmental sustainable and green corrosion inhibitors for metals and alloys in aggressive corrosive media, J. Mol. Liq. 266 (2018) 577–590. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.06.110>.
- [15] A.T. Ashish Kumar, Corrosion Mitigation-Biomass and Other Natural Products, Deutsche Nationalbibliothek, 2022. <https://doi.org/10.1002/9781119224006.pubnote>.
- [16] A. Zakeri, E. Bahmani, A.S.R. Aghdam, Plant extracts as sustainable and green corrosion inhibitors for protection of ferrous metals in corrosive media: A mini review, Corros. Commun. 5 (2022) 25–38. <https://doi.org/10.1016/j.corcom.2022.03.002>.
- [17] S.Z. Salleh, A.H. Yusoff, S.K. Zakaria, M.A.A. Taib, A. Abu Seman, M.N. Masri, M. Mohamad, S. Mamat, S. Ahmad Sobri, A. Ali, P. Ter Teo, Plant extracts as green corrosion inhibitor for ferrous metal alloys: A review, J. Clean. Prod. 304 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127030>.
- [18] P.B. Raja, M.G. Sethuraman, Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media - A review, Mater. Lett. 62 (2008) 113–116. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.04.079>.
- [19] B.N. Grgur, Korozija i zaštita, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2019.
- [20] C.G.D. and A.F. Galio, Corrosion inhibitors: Principles, mechanisms and applications, Corros. Inhib. Princ. Mech. Appl. (2016) 1–161. <https://doi.org/10.5772/57255>.
- [21] M.S. Al-Otaibi, A.M. Al-Mayouf, M. Khan, A.A. Mousa, S.A. Al-Mazroa, H.Z. Alkathlan, Corrosion inhibitory action of some plant extracts on the corrosion of mild steel in acidic media, Arab. J. Chem. 7 (2014) 340–346. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.01.015>.
- [22] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, S.A. Umoren, Antifungal drugs as corrosion inhibitors for

- aluminium in 0.1 M HCl, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1868–1875. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.05.017>.
- [23] A. Yildirim, M. Çetin, Synthesis and evaluation of new long alkyl side chain acetamide, isoxazolidine and isoxazoline derivatives as corrosion inhibitors, *Corros. Sci.* 50 (2008) 155–165. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.06.015>.
- [24] L.K.M.O.G. and M.A.J. Mazumder, Green Corrosion Inhibitors, *Intech. i* (2019) 13. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.12.014>.
- [25] A.E. Hughes, J.M.C. Mol, R.G.B. Editors, *Active Protective Coatings New-Generation Coatings for Metals*, Springer Series in Materials Science, 2016.
- [26] M. Pourbaix, Applications of electrochemistry in corrosion science and in practice, *Corros. Sci.* 14 (1974) 25–82. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(74\)80006-5](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(74)80006-5).
- [27] B. Bobic, B. Jegdic, J. Stevanovic, Testing the protective ability of corrosion inhibitors in dilute chloride solutions, *Zast. Mater.* 58 (2017) 41–46. <https://doi.org/10.5937/zasmat1701041b>.
- [28] S. Papavinasam, Corrosion Inhibitors, Uhlig's *Corros. Handb.* Third Ed. (2011) 1021–1032. <https://doi.org/10.1002/9780470872864.ch71>.
- [29] J. Wu, X. Zheng, W. Li, L. Yin, S. Zhang, Copper corrosion inhibition by combined effect of inhibitor and passive film in alkaline solution, *Res. Chem. Intermed.* 41 (2015) 8557–8570. <https://doi.org/10.1007/s11164-014-1910-4>.
- [30] R.F.V. Villamil, P. Corio, S.M.L. Agostinho, J.C. Rubim, Effect of sodium dodecylsulfate on copper corrosion in sulfuric acid media in the absence and presence of benzotriazole, *J. Electroanal. Chem.* 472 (1999) 112–119. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(99\)00267-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(99)00267-3).
- [31] R.F.V. Villamil, G.G.O. Cordeiro, J. Matos, E. D'Elia, S.M.L. Agostinho, Effect of sodium dodecylsulfate and benzotriazole on the interfacial behavior of Cu/Cu(II), H₂SO₄, *Mater. Chem. Phys.* 78 (2003) 448–452. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00347-4](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00347-4).
- [32] T.A. Söylev, M.G. Richardson, Corrosion inhibitors for steel in concrete: State-of-the-art report, *Constr. Build. Mater.* 22 (2008) 609–622. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2006.10.013>.
- [33] D.J. Choi, S.J. You, J.G. Kim, Development of an environmentally safe corrosion, scale, and microorganism inhibitor for open recirculating cooling systems, *Mater. Sci. Eng. A.* 335 (2002) 228–235. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01928-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01928-1).
- [34] LAURIE S. MCNEILL and MARC EDWARDS, THE IMPORTANCE OF TEMPERATURE IN ASSESSING IRON PIPE CORROSION IN WATER DISTRIBUTION SYSTEMS, *Environ. Monit. Assess.* 77 229–242, 2002. (2001) 14.
- [35] S. Papavinasam, R.W. Revie, M. Attard, A. Demoz, K. Michaelian, Comparison of laboratory methodologies to evaluate corrosion inhibitors for oil and gas pipelines, *Corrosion.* 59 (2003) 897–912. <https://doi.org/10.5006/1.3287711>.
- [36] B. Sanyal, ORGANIC COMPOUNDS AS CORROSION INHIBITORS IN DIFFERENT ENVIRONMENTS -- A REVIEW, *Prog. Org. Coatings*, 9 165 - 236. 9 (1981) 165–236.
- [37] M.P. Adriana Samide, a, Ion Bibicu, Mircea Rogalski, A STUDY OF THE CORROSION INHIBITION OF CARBON-STEEL IN DILUTED AMMONIA MEDIA USING 2-MERCAPTO-BENZOTHIAZOL (MBT), *Acta Chim. Slov.* (2004) 127–136.
- [38] M. Nuri Rahuma, Corrosion in Oil and Gas Industry: A Perspective on Corrosion Inhibitors, *J. Mater. Sci. Eng.* 03 (2014) 4172. <https://doi.org/10.4172/2169-0022.1000e110>.
- [39] V. Gentil, *Corrosão*, 4^a ed., Rio de Janeiro, 2003.
- [40] G.O. Ilevbare, G.T. Burstein, The inhibition of pitting corrosion of stainless steels by chromate and molybdate ions, *Corros. Sci.* 45 (2003) 1545–1569. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00229-9](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00229-9).
- [41] A. Singh, V.K. Singh, M.A. Quraishi, Inhibition of Mild Steel Corrosion in HCl Solution Using Pipali (Piper longum) Fruit Extract, *Arab. J. Sci. Eng.* 38 (2013) 85–97. <https://doi.org/10.1007/s13369-012-0409-9>.
- [42] J.G.N. Thomas, *The Mechanism of Corrosion Prevention by Inhibitors*, Corros. Third Ed. 2

- (2013) 17:40-17:65. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-052351-4.50126-6>.
- [43] P. Roberge, Handbook of corrosion engineering, McGraw-Hill Professional, 1999.
- [44] M. Finšgar, I. Milošev, Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review, *Corros. Sci.* 52 (2010) 2737–2749. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.05.002>.
- [45] M.R. Louthan, Hydrogen embrittlement of metals: A primer for the failure analyst, *J. Fail. Anal. Prev.* 8 (2008) 289–307. <https://doi.org/10.1007/s11668-008-9133-x>.
- [46] M.A. Hegazy, M. Abdallah, M.K. Awad, M. Rezk, Three novel di-quaternary ammonium salts as corrosion inhibitors for API X65 steel pipeline in acidic solution. Part I: Experimental results, *Corros. Sci.* 81 (2014) 54–64. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.12.010>.
- [47] M.M. Osman, R.A. El-Ghazawy, A.M. Al-Sabagh, Corrosion inhibitor of some surfactants derived from maleic-oleic acid adduct on mild steel in 1 M H₂SO₄, *Mater. Chem. Phys.* 80 (2003) 55–62. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(01\)00588-0](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(01)00588-0).
- [48] V.P.B. (Author) Putilova, I. N. S. A. Balezin (Author), *Metallic Corrosion Inhibitors*, Pergamon Press, London, 1960.
- [49] E. Bardal, *Corrosion and Protection*, Springer, 2004.
- [50] U.W. Shemtlr, C.Y. Cha, E. Fiadzigbe, A.B. Ponter, STEEL PIPE CORROSION UNDER FLOW CONDITIONS- III. EFFECT OF SULPHATE ION, 20 (1980) 443–455.
- [51] M.A. Stranick, Corrosion Inhibition of Metals By Molybdate. Part I. Mild Steel., *Corrosion.* 40 (1984) 296–302. <https://doi.org/10.5006/1.3581956>.
- [52] G. TrabANELLI, V. Carassiti, Mechanism and Phenomenology of Organic Inhibitors, *Adv. Corros. Sci. Technol.* (1970) 147–228. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8252-6_3.
- [53] N.O. Eddy, E.E. Ebenso, U.J. Ibok, Adsorption, synergistic inhibitive effect and quantum chemical studies of ampicillin (AMP) and halides for the corrosion of mild steel in H₂SO₄, *J. Appl. Electrochem.* 40 (2010) 445–456. <https://doi.org/10.1007/s10800-009-0015-z>.
- [54] M.A. Kelland, Production Chemicals for the Oil and Gas Industry, *Chromatographia.* 72 (2010) 199–199. <https://doi.org/10.1365/s10337-010-1557-2>.
- [55] R.W.R. H.H. Uhlig, *Uhlig's Corrosion Handbook 3rd Edition*, Wiley, 2011.
- [56] C. Verma, L.O. Olasunkanmi, E.E. Ebenso, M.A. Quraishi, Substituents effect on corrosion inhibition performance of organic compounds in aggressive ionic solutions: A review, *J. Mol. Liq.* 251 (2018) 100–118. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.12.055>.
- [57] D.S. Chauhan, C. Verma, M.A. Quraishi, Molecular structural aspects of organic corrosion inhibitors: Experimental and computational insights, *J. Mol. Struct.* 1227 (2021) 129374. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129374>.
- [58] A.S. Yaro, A.A. Khadom, R.K. Wael, Apricot juice as green corrosion inhibitor of mild steel in phosphoric acid, *Alexandria Eng. J.* 52 (2013) 129–135. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2012.11.001>.
- [59] G. Tansuğ, T. Tüken, E.S. Giray, G. Findikkiran, G. Siğircik, O. Demirkol, M. Erbil, A new corrosion inhibitor for copper protection, *Corros. Sci.* 84 (2014) 21–29. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.03.004>.
- [60] G. Quartarone, M. Battilana, L. Bonaldo, T. Tortato, Investigation of the inhibition effect of indole-3-carboxylic acid on the copper corrosion in 0.5 M H₂SO₄, *Corros. Sci.* 50 (2008) 3467–3474. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.09.032>.
- [61] H. Assad, A. Kumar, Understanding functional group effect on corrosion inhibition efficiency of selected organic compounds, *J. Mol. Liq.* 344 (2021) 117755. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117755>.
- [62] A.O. Yüce, G. Kardaş, Adsorption and inhibition effect of 2-thiohydantoin on mild steel corrosion in 0.1M HCl, *Corros. Sci.* 58 (2012) 86–94. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.01.013>.
- [63] A. Kosari, M.H. Moayed, A. Davoodi, R. Parvizi, M. Momeni, H. Eshghi, H. Moradi, Electrochemical and quantum chemical assessment of two organic compounds from pyridine derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution under stagnant condition and hydrodynamic flow, *Corros. Sci.* 78 (2014) 138–150.

<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.09.009>.

- [64] X. He, Y. Jiang, C. Li, W. Wang, B. Hou, L. Wu, Inhibition properties and adsorption behavior of imidazole and 2-phenyl-2-imidazoline on AA5052 in 1.0M HCl solution, *Corros. Sci.* 83 (2014) 124–136. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.02.004>.
- [65] C. Verma, M.A. Quraishi, K.Y. Rhee, Electronic effect vs. Molecular size effect: Experimental and computational based designing of potential corrosion inhibitors, *Chem. Eng. J.* 430 (2022) 132645. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132645>.
- [66] C. Verma, E.E. Ebenso, M.A. Quraishi, Molecular structural aspects of organic corrosion inhibitors: Influence of –CN and –NO₂ substituents on designing of potential corrosion inhibitors for aqueous media, *J. Mol. Liq.* 316 (2020) 113874. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113874>.
- [67] W. Durnie, R. De Marco, A. Jefferson, B. Kinsella, Development of a Structure-Activity Relationship for Oil Field Corrosion Inhibitors, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 1751–1756. <https://doi.org/10.1149/1.1391837>.
- [68] B. Tan, B. Xiang, S. Zhang, Y. Qiang, L. Xu, S. Chen, J. He, Papaya leaves extract as a novel eco-friendly corrosion inhibitor for Cu in H₂SO₄ medium, *J. Colloid Interface Sci.* 582 (2021) 918–931. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.08.093>.
- [69] E. Alibakhshi, M. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, M. Mahdavian, M. Motamedi, Glycyrrhiza glabra leaves extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M hydrochloric acid solution: Experimental, molecular dynamics, Monte Carlo and quantum mechanics study, *J. Mol. Liq.* 255 (2018) 185–198. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.144>.
- [70] A. Saxena, D. Prasad, R. Haldhar, G. Singh, A. Kumar, Use of Saraca ashoka extract as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H₂SO₄, *J. Mol. Liq.* 258 (2018) 89–97. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.104>.
- [71] Y. Qiang, S. Zhang, B. Tan, S. Chen, Evaluation of Ginkgo leaf extract as an eco-friendly corrosion inhibitor of X70 steel in HCl solution, *Corros. Sci.* 133 (2018) 6–16. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.01.008>.
- [72] S. Marzorati, L. Verotta, S.P. Trasatti, Green corrosion inhibitors from natural sources and biomass wastes, *Molecules.* 24 (2019). <https://doi.org/10.3390/molecules24010048>.
- [73] E. Ituen, V. Mkpenie, E. Ekemini, Corrosion inhibition of X80 steel in simulated acid wash solution using glutathione and its blends: Experimental and theoretical studies, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 578 (2019) 123597. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123597>.
- [74] J. He, D. Yu, Q. Xu, G. Li, G. Chen, J. An, J. Yang, W. Li, Combining experimental and theoretical researches to insight into the anti-corrosion property of Morinda citrifolia Linn leaves extracts, *J. Mol. Liq.* 325 (2021) 115145. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115145>.
- [75] S. Cherrad, A.A. Alrashdi, H.S. Lee, Y. El aoufir, H. Lgaz, B. Satrani, M. Ghanmi, E.M. Aouane, A. Chaouch, Cupressus arizonica fruit essential oil: A novel green inhibitor for acid corrosion of carbon steel: Cupressus arizonica fruit essential oil, *Arab. J. Chem.* 15 (2022) 103849. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.103849>.
- [76] A. Salmasifar, M. Edraki, E. Alibakhshi, B. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, Theoretical design coupled with experimental study of the effectiveness of the inhibitive molecules based on Cynara scolymus L extract toward chloride-induced corrosion of steel, *J. Mol. Liq.* 332 (2021) 115742. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115742>.
- [77] X. Zhang, W. Li, X. Zuo, B. Tan, C. Xu, S. Zhang, Investigating the inhibitive effect of Davidia involucrata leaf extract as a biological eco-friendly inhibitor for copper in acidic medium, *J. Mol. Liq.* 325 (2021) 115214. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115214>.
- [78] S.M.Z. Hossain, S.A. Razzak, M.M. Hossain, Application of Essential Oils as Green Corrosion Inhibitors, *Arab. J. Sci. Eng.* 45 (2020) 7137–7159. <https://doi.org/10.1007/s13369-019-04305-8>.
- [79] M. El Azzouzi, K. Azzaoui, I. Warad, B. Hammouti, S. Shityakov, R. Sabbahi, S. Saoiabi,

- M.H. Youssoufi, N. Akartasse, S. Jodeh, A. Lamhamdi, A. Zarrouk, Moroccan, Mauritania, and senegalese gum Arabic variants as green corrosion inhibitors for mild steel in HCl: Weight loss, electrochemical, AFM and XPS studies, *J. Mol. Liq.* 347 (2022) 118354. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118354>.
- [80] W. Daoudi, A. El Aatiaoui, N. Falil, M. Azzouzi, A. Berisha, L.O. Olasunkanmi, O. Dagdag, E.E. Ebenso, M. Koudad, A. Aouinti, M. Loutou, A. Oussaid, Essential oil of *Dysphania ambrosioides* as a green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution, *J. Mol. Liq.* 363 (2022) 119839. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119839>.
- [81] P. Molaeipour, M. Ramezanzadeh, B. Ramezanzadeh, *Stachys byzantina* extract: A green biocompatible molecules source for graphene skeletons generation on the carbon steel for superior corrosion mitigation, *Bioelectrochemistry.* 143 (2022) 107970. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2021.107970>.
- [82] S.H. Alrefaee, K.Y. Rhee, C. Verma, M.A. Quraishi, E.E. Ebenso, Challenges and advantages of using plant extract as inhibitors in modern corrosion inhibition systems: Recent advancements, *J. Mol. Liq.* 321 (2021) 114666. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114666>.
- [83] A.K. M. SANGEETHA, S. RAJENDRAN1, T. S.MUTHUMEGALA, Green corrosion inhibitors-An Overview, 52 (2004) 3–19.
- [84] L.B. Coelho, D. Cossement, M.G. Olivier, Benzotriazole and cerium chloride as corrosion inhibitors for AA2024-T3: An EIS investigation supported by SVET and ToF-SIMS analysis, *Corros. Sci.* 130 (2018) 177–189. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.11.004>.
- [85] B.E.A. Rani, B.B.J. Basu, Green inhibitors for corrosion protection of metals and alloys: An overview, *Int. J. Corros.* 2012 (2012). <https://doi.org/10.1155/2012/380217>.
- [86] G. Khan, K.M.S. Newaz, W.J. Basirun, H.B.M. Ali, F.L. Faraj, G.M. Khan, Application of natural product extracts as green corrosion inhibitors for metals and alloys in acid pickling processes- A review, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) 6120–6134.
- [87] O.S. Shehata, L.A. Korshed, A. Attia, Green Corrosion Inhibitors, Past, Present, and Future, *Corros. Inhib. Princ. Recent Appl.* (2018). <https://doi.org/10.5772/intechopen.72753>.
- [88] D. Kesavan, M. Gopiraman, N. Sulochana, Green Inhibitors for Corrosion of Metals : A Review Correspondence :, *Chem. Sci. Rev. Lett.* 1 (2012) 1–8.
- [89] D. Prasad, O. Dagdag, Z. Safi, N. Wazzan, L. Guo, Cinnamoum tamala leaves extract highly efficient corrosion bio-inhibitor for low carbon steel: Applying computational and experimental studies, *J. Mol. Liq.* 347 (2022) 118218. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118218>.
- [90] P. Parthipan, L. Cheng, A. Rajasekar, Glycyrrhiza glabra extract as an eco-friendly inhibitor for microbiologically influenced corrosion of API 5LX carbon steel in oil well produced water environments, *J. Mol. Liq.* 333 (2021) 115952. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115952>.
- [91] J. Narenkumar, A. Ananthaselvam, M.S. Alsalhi, S. Devanesan, A. Kadier, M.M. Kannan, A. Rajasekar, Effect of crude methanolic extract of *Lawsonia inermis* for anti-biofilm on mild steel 1010 and its effect on corrosion in a re-circulating wastewater system, *J. King Saud Univ. - Sci.* 33 (2021) 101611. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2021.101611>.
- [92] M. Hegde, S.P. Nayak, Aqueous extract of *Dillenia Pentagyna* Fruit as green inhibitor for mild steel corrosion in 0 . 5 M hydrochloric acid solution, *J. Mater. Environ. Sci.* 2508 (2019) 22–31.
- [93] Q. Wang, B. Tan, H. Bao, Y. Xie, Y. Mou, P. Li, D. Chen, Y. Shi, X. Li, W. Yang, Evaluation of *Ficus tikoua* leaves extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for carbon steel in HCl media, *Bioelectrochemistry.* 128 (2019) 49–55. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2019.03.001>.
- [94] D.K. Gupta, Green Inhibitors for Prevention of Metal and Alloys Corrosion : An Overview, 3 (2013) 16–24.
- [95] M. V. Fiori-Bimbi, P.E. Alvarez, H. Vaca, C.A. Gervasi, Corrosion inhibition of mild steel in HCL solution by pectin, *Corros. Sci.* 92 (2015) 192–199. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.12.002>.

- [96] P.B. Raja, A.K. Qureshi, A. Abdul Rahim, H. Osman, K. Awang, Neolamarckia cadamba alkaloids as eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl media, *Corros. Sci.* 69 (2013) 292–301. <https://doi.org/10.1016/j.corosci.2012.11.042>.
- [97] E.S. Ferreira, C. Giacomelli, F.C. Giacomelli, A. Spinelli, Evaluation of the inhibitor effect of L-ascorbic acid on the corrosion of mild steel, *Mater. Chem. Phys.* 83 (2004) 129–134. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2003.09.020>.
- [98] M.A. Amin, K.F. Khaled, Q. Mohsen, H.A. Arida, A study of the inhibition of iron corrosion in HCl solutions by some amino acids, *Corros. Sci.* 52 (2010) 1684–1695. <https://doi.org/10.1016/j.corosci.2010.01.019>.
- [99] Q. Wang, R. Wang, Q. Zhang, C. Zhao, X. Zhou, H. Zheng, R. Zhang, Y. Sun, Z. Yan, Application of Biomass Corrosion Inhibitors in Metal Corrosion Control: A Review, *Molecules.* 28 (2023) 1–21. <https://doi.org/10.3390/molecules28062832>.
- [100] A. Miralrio, A.E. Vázquez, Plant extracts as green corrosion inhibitors for different metal surfaces and corrosive media: A review, *Processes.* 8 (2020). <https://doi.org/10.3390/PR8080942>.
- [101] A. Aouniti, N. Arrousse, F. El-Hajjaji, R. Salghi, M. Taleb, S. Kertit, L. Bazzi, B. Hammouti, Amino acid compounds as eco-friendly corrosion inhibitor in acidic media- Review, *Arab. J. Chem. Environ. Res.* 4 (2017) 18–30. <http://www.mocedes.org/ajcer/volume4/AJCER-02-Aouniti-2017.pdf>.
- [102] L. Hamadi, S. Mansouri, K. Oulmi, A. Kareche, The use of amino acids as corrosion inhibitors for metals: A review, *Egypt. J. Pet.* 27 (2018) 1157–1165. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2018.04.004>.
- [103] D.S. Chauhan, M.A. Quraishi, V. Srivastava, J. Haque, B. El ibrahimi, Virgin and chemically functionalized amino acids as green corrosion inhibitors: Influence of molecular structure through experimental and in silico studies, *J. Mol. Struct.* 1226 (2021) 129259. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129259>.
- [104] N. Bhardwaj, P. Sharma, V. Kumar, Phytochemicals as steel corrosion inhibitor: An insight into mechanism, *Corros. Rev.* 39 (2021) 27–41. <https://doi.org/10.1515/correv-2020-0046>.
- [105] M. Gabsi, H. Ferkous, A. Delimi, A. Boublia, C. Boulechfar, A. Kahlouche, A.S. Darwish, T. Lemaoui, Y. Benguerba, The curious case of polyphenols as green corrosion inhibitors: a review on their extraction, design, and applications, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 30 (2023) 59081–59105. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-26753-4>.
- [106] I. Radojčić, K. Berković, S. Kovač, J. Vorkapić-Furač, Natural honey and black radish juice as tin corrosion inhibitors, *Corros. Sci.* 50 (2008) 1498–1504. <https://doi.org/10.1016/j.corosci.2008.01.013>.
- [107] Y.L. Kobzar, K. Fatyeyeva, Ionic liquids as green and sustainable steel corrosion inhibitors: Recent developments, *Chem. Eng. J.* 425 (2021) 131480. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131480>.
- [108] C. Verma, E.E. Ebenso, M.A. Quraishi, Ionic liquids as green and sustainable corrosion inhibitors for metals and alloys: An overview, *J. Mol. Liq.* 233 (2017) 403–414. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.02.111>.
- [109] C. Verma, S.H. Alrefaee, M.A. Quraishi, E.E. Ebenso, C.M. Hussain, Recent developments in sustainable corrosion inhibition using ionic liquids: A review, *J. Mol. Liq.* 321 (2021) 114484. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114484>.
- [110] C. Verma, C.M. Hussain, M.A. Quraishi, A. Alfantazi, Green surfactants for corrosion control: Design, performance and applications, *Adv. Colloid Interface Sci.* 311 (2023) 102822. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2022.102822>.
- [111] D. Wang, Y. Li, B. Chen, L. Zhang, Novel surfactants as green corrosion inhibitors for mild steel in 15% HCl: Experimental and theoretical studies, *Chem. Eng. J.* 402 (2020) 126219. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126219>.
- [112] S.A. Umoren, M.M. Solomon, Send Orders for Reprints to reprints@benthamscience.net Recent Developments on the Use of Polymers as Corrosion Inhibitors-A Review, (2014) 39–

- [113] S.A. Umoren, M.M. Solomon, A. Madhankumar, I.B. Obot, Exploration of natural polymers for use as green corrosion inhibitors for AZ31 magnesium alloy in saline environment, *Carbohydr. Polym.* 230 (2020) 115466. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115466>.
- [114] R.K. Pathak, P. Mishra, Drugs as Corrosion Inhibitors: A Review, *Int. J. Sci. Res.* 5 (2016) 671–677. <https://doi.org/10.21275/v5i4.nov162623>.
- [115] S. Tanwer, S.K. Shukla, Recent advances in the applicability of drugs as corrosion inhibitor on metal surface: A review, *Curr. Res. Green Sustain. Chem.* 5 (2022) 100227. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100227>.
- [116] P. Singh, D.S. Chauhan, K. Srivastava, V. Srivastava, M.A. Quraishi, Expired atorvastatin drug as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution, *Int. J. Ind. Chem.* 8 (2017) 363–372. <https://doi.org/10.1007/s40090-017-0120-5>.
- [117] S. Dahiya, N. Saini, N. Dahiya, H. Lgaz, R. Salghi, S. Jodeh, S. Lata, Corrosion inhibition activity of an expired antibacterial drug in acidic media amid elucidate DFT and MD simulations, *Port. Electrochim. Acta.* 36 (2018) 213–230. <https://doi.org/10.4152/pea.201803213>.
- [118] N.A. Odewunmi, S.A. Umoren, Z.M. Gasem, Watermelon waste products as green corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution, *J. Environ. Chem. Eng.* 3 (2015) 286–296. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.10.014>.
- [119] M.M. Bethencourt M, Botana FJ, Calvino JJ, Rodriguez-Chacon, Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminium alloys: a review, *Corros. Sci.* 40 (1998) 1803–1819.
- [120] H. Services, Toxicological Profile for Chromium, ATSDR's Toxicol. Profiles. (2002). https://doi.org/10.1201/9781420061888_ch63.
- [121] B.A. Al Jahdaly, Y.R. Maghraby, A.H. Ibrahim, K.R. Shouier, A.M. Alturki, R.M. El-Shabasy, Role of green chemistry in sustainable corrosion inhibition: a review on recent developments, *Mater. Today Sustain.* 20 (2022) 100242. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2022.100242>.
- [122] M. Damej, S. Skal, J. Aslam, M. Zouarhi, H. Erramli, A.A. Alrashdi, H.S. Lee, Y. El aoufir, H. Lgaz, An environmentally friendly formulation based on Cannabis sativa L. seed oil for corrosion inhibition of E24 steel in HCl medium: Experimental and theoretical study, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 643 (2022) 128745. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128745>.
- [123] M. Bathily, B. Ngom, D. Gassama, S. Tamba, Review on Essential Oils and Their Corrosion-inhibiting Properties, *Am. J. Appl. Chem.* 9 (2021) 65. <https://doi.org/10.11648/j.ajac.20210903.12>.
- [124] J. Kaur, N. Daksh, A. Saxena, Corrosion Inhibition Applications of Natural and Eco-Friendly Corrosion Inhibitors on Steel in the Acidic Environment: An Overview, *Arab. J. Sci. Eng.* 47 (2022) 57–74. <https://doi.org/10.1007/s13369-021-05699-0>.
- [125] A. Zakeri, E. Bahmani, A.S.R. Aghdam, Plant extracts as sustainable and green corrosion inhibitors for protection of ferrous metals in corrosive media: A mini review, *Corros. Commun.* 5 (2022) 25–38. <https://doi.org/10.1016/j.corcom.2022.03.002>.
- [126] S. Abdelaziz, M. Benamira, L. Messaadia, Y. Boughoues, H. Lahmar, A. Boudjerda, Green corrosion inhibition of mild steel in HCl medium using leaves extract of *Arbutus unedo* L. plant: An experimental and computational approach, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 619 (2021) 126496. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126496>.
- [127] R.O. Medupin, K. Ukoba, K.O. Yoro, T.-C. Jen, Sustainable approach for corrosion control in mild steel using plant-based inhibitors: A review, *Mater. Today Sustain.* 22 (2023) 100373. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2023.100373>.
- [128] P.E. Alvarez, M.V. Fiori-Bimbi, A. Neske, S.A. Brandán, C.A. Gervasi, *Rollinia occidentalis* extract as green corrosion inhibitor for carbon steel in HCl solution, *J. Ind. Eng. Chem.* 58 (2018) 92–99. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.09.012>.
- [129] Q. Liu, Z. Song, H. Han, S. Donkor, L. Jiang, W. Wang, H. Chu, A novel green reinforcement

- corrosion inhibitor extracted from waste *Platanus acerifolia* leaves, *Constr. Build. Mater.* 260 (2020) 119695. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119695>.
- [130] A. Dehghani, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, M. Ramezanzadeh, Potential of Borage flower aqueous extract as an environmentally sustainable corrosion inhibitor for acid corrosion of mild steel: Electrochemical and theoretical studies, *J. Mol. Liq.* 277 (2019) 895–911. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.008>.
- [131] A. Dehghani, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, A detailed electrochemical/theoretical exploration of the aqueous Chinese gooseberry fruit shell extract as a green and cheap corrosion inhibitor for mild steel in acidic solution, *J. Mol. Liq.* 282 (2019) 366–384. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.011>.
- [132] A. Zaher, R. Aslam, H.S. Lee, A. Khafouri, M. Boufellous, A.A. Alrashdi, Y. El aoufir, H. Lgaz, M. Ouhssine, A combined computational & electrochemical exploration of the Ammi visnaga L. extract as a green corrosion inhibitor for carbon steel in HCl solution, *Arab. J. Chem.* 15 (2022) 103573. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103573>.
- [133] S. Aourabi, M. Driouch, M. Sfaira, F. Mahjoubi, B. Hammouti, C. Verma, E.E. Ebenso, L. Guo, Phenolic fraction of Ammi visnaga extract as environmentally friendly antioxidant and corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium, *J. Mol. Liq.* 323 (2021) 114950. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114950>.
- [134] N. Bhardwaj, P. Sharma, L. Guo, O. Dagdag, V. Kumar, Molecular dynamic simulation, quantum chemical calculation and electrochemical behaviour of Punica granatum peel extract as eco-friendly corrosion inhibitor for stainless steel (SS-410) in acidic medium, *J. Mol. Liq.* 346 (2022) 118237. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118237>.
- [135] H. Li, Y. Qiang, W. Zhao, S. Zhang, A green Brassica oleracea L extract as a novel corrosion inhibitor for Q235 steel in two typical acid media, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 616 (2021) 126077. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.126077>.
- [136] S. About, D. Chebabe, M. Zouarhi, M. Rehioui, Z. Lakbaibi, N. Hajjaji, Ceratonia Siliqua L seeds extract as eco-friendly corrosion inhibitor for carbon steel in 1 M HCl: Characterization, electrochemical, surface analysis, and theoretical studies, *J. Mol. Struct.* 1240 (2021) 130611. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130611>.
- [137] M. Zhang, L. Guo, M. Zhu, K. Wang, R. Zhang, Z. He, Y. Lin, S. Leng, V. Chikaodili Anadebe, X. Zheng, Akebia trifoliata koiaz peels extract as environmentally benign corrosion inhibitor for mild steel in HCl solutions: Integrated experimental and theoretical investigations, *J. Ind. Eng. Chem.* 101 (2021) 227–236. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.06.009>.
- [138] S. Xu, Y. Qiang, A. Fu, B. Tan, Luffa cylindrica roem leaves extract as the environment-friendly inhibitor for copper in sulfuric acid environment, *J. Mol. Liq.* 343 (2021) 117619. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117619>.
- [139] M.E.H. Naghi Tehrani, P. Ghahremani, M. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, Theoretical and experimental assessment of a green corrosion inhibitor extracted from Malva sylvestris, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 105256. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105256>.
- [140] N. Rajamohan, F. Said Zahir Said Al Shibli, M. Rajasimman, Environmentally benign Prosopis juliflora extract for corrosion protection by sorption - Gravimetric, mechanistic and thermodynamic studies, *Environ. Res.* 203 (2022) 111816. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111816>.
- [141] M.H. Abdellattif, S.H. Alrefae, O. Dagdag, C. Verma, M.A. Quraishi, Calotropis procera extract as an environmental friendly corrosion Inhibitor: Computational demonstrations, *J. Mol. Liq.* 337 (2021) 116954. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116954>.
- [142] M.H. Shahini, M. Keramatnia, M. Ramezanzadeh, B. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, Combined atomic-scale/DFT-theoretical simulations & electrochemical assessments of the chamomile flower extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution, *J. Mol. Liq.* 342 (2021) 117570. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117570>.
- [143] Y. Fernine, E. Ech-chihbi, N. Arrousse, F. El Hajjaji, F. Bousraf, M. Ebn Touhami, Z. Rais,

- M. Taleb, *Ocimum basilicum* seeds extract as an environmentally friendly antioxidant and corrosion inhibitor for aluminium alloy 2024 -T3 corrosion in 3 wt% NaCl medium, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 627 (2021) 127232. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127232>.
- [144] Y. Feng, J. He, Y. Zhan, J. An, B. Tan, Insight into the anti-corrosion mechanism *Veratrum* root extract as a green corrosion inhibitor, *J. Mol. Liq.* 334 (2021) 116110. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116110>.
- [145] A. Jmiai, A. Tara, S. El Issami, M. Hilali, O. Jbara, L. Bazzi, A new trend in corrosion protection of copper in acidic medium by using Jujube shell extract as an effective green and environmentally safe corrosion inhibitor: Experimental, quantum chemistry approach and Monte Carlo simulation study, *J. Mol. Liq.* 322 (2021) 114509. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114509>.
- [146] A. Salmasifar, M. Edraki, E. Alibakhshi, B. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, Combined electrochemical/surface investigations and computer modeling of the aquatic Artichoke extract molecules corrosion inhibition properties on the mild steel surface immersed in the acidic medium, *J. Mol. Liq.* 327 (2021) 114856. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114856>.
- [147] X. Zuo, W. Li, W. Luo, X. Zhang, Y. Qiang, J. Zhang, H. Li, B. Tan, Research of *Lilium brownii* leaves extract as a commendable and green inhibitor for X70 steel corrosion in hydrochloric acid, *J. Mol. Liq.* 321 (2021) 114914. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114914>.
- [148] A. Pal, C. Das, New eco-friendly anti-corrosion inhibitor of purple rice bran extract for boiler quality steel: Experimental and theoretical investigations, *J. Mol. Struct.* 1251 (2022) 131988. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131988>.
- [149] H. Li, S. Zhang, Y. Qiang, Corrosion retardation effect of a green cauliflower extract on copper in H₂SO₄ solution: Electrochemical and theoretical explorations, *J. Mol. Liq.* 321 (2021) 114450. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114450>.
- [150] R. Haldhar, D. Prasad, I. Bahadur, O. Dagdag, A. Berisha, Evaluation of *Gloriosa superba* seeds extract as corrosion inhibition for low carbon steel in sulfuric acidic medium: A combined experimental and computational studies, *J. Mol. Liq.* 323 (2021) 114958. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114958>.
- [151] N. Bhardwaj, P. Sharma, K. Singh, D. Rana, V. Kumar, *Phyllanthus emblica* seed extract as corrosion inhibitor for stainless steel used in petroleum industry (SS-410) in acidic medium, *Chem. Phys. Impact.* 3 (2021) 100038. <https://doi.org/10.1016/j.chphi.2021.100038>.
- [152] B. Tan, J. He, S. Zhang, C. Xu, S. Chen, H. Liu, W. Li, Insight into anti-corrosion nature of Betel leaves water extracts as the novel and eco-friendly inhibitors, *J. Colloid Interface Sci.* 585 (2021) 287–301. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.11.059>.
- [153] V. Thomas K, J. Thomas K, V. Rapheal P, A.S. Sabu, K. Ragi, R. Johnson, *Tinospora cordifolia* extract as an environmentally benign green corrosion inhibitor in acid media: electrochemical, surface morphological, quantum chemical, and statistical investigations, *Mater. Today Sustain.* 13 (2021) 100076. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2021.100076>.
- [154] T. Huong Pham, W.H. Lee, J.G. Kim, *Chrysanthemum coronarium* leaves extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for aluminum anode in aluminum-air battery, *J. Mol. Liq.* 347 (2022) 118269. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118269>.
- [155] A.M. Guruprasad, H.P. Sachin, Novel cost-effective aqueous *Amorphophallus paeoniifolius* leaves extract as a green corrosion inhibitor for mild steel corrosion in hydrochloric acid medium: A detailed experimental and surface characterization studies, *Chem. Data Collect.* 34 (2021) 100734. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2021.100734>.
- [156] R. Haldhar, S.C. Kim, D. Prasad, M.A. Bedair, I. Bahadur, S. Kaya, O. Dagdag, L. Guo, *Papaver somniferum* as an efficient corrosion inhibitor for iron alloy in acidic condition: DFT, MC simulation, LCMS and electrochemical studies, *J. Mol. Struct.* 1242 (2021) 130822. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130822>.
- [157] A.A. Khadom, S.A. Jassim, M.M. Kadhim, N.B. Ali, Influence of apricot constituents as eco-

- friendly corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium: A theoretical approach, *J. Mol. Liq.* 347 (2022) 117984. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117984>.
- [158] J. He, Q. Xu, G. Li, Q. Li, R. Marzouki, W. Li, Insight into the corrosion inhibition property of *Artocarpus heterophyllus* Lam leaves extract, *J. Ind. Eng. Chem.* 102 (2021) 260–270. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.07.007>.
- [159] M.H. Shahini, M. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, Superior inhibition action of the *Mish Gush* (MG) leaves extract toward mild steel corrosion in HCl solution: Theoretical and electrochemical studies, *J. Mol. Liq.* 332 (2021) 115876. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115876>.
- [160] M.H. Shahini, M. Ramezanzadeh, B. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, The role of ethanolic extract of *Stachys byzantina*'s leaves for effective decreasing the mild-steel (MS) degradation in the acidic solution; coupled theoretical/experimental assessments, *J. Mol. Liq.* 329 (2021) 115571. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115571>.
- [161] A.A. Khadom, M.M. Kadhim, R.A. Anae, H.B. Mahood, M.S. Mahdi, A.W. Salman, Theoretical evaluation of *Citrus Aurantium* leaf extract as green inhibitor for chemical and biological corrosion of mild steel in acidic solution: Statistical, molecular dynamics, docking, and quantum mechanics study, *J. Mol. Liq.* 343 (2021) 116978. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116978>.
- [162] M. Peirow Asfia, M. Rezaei, A study on localized corrosion behavior of 304 stainless steel in the presence of *Allium Sativum* extract inhibitor using electrochemical noise analysis, *Mater. Chem. Phys.* 274 (2021) 125158. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125158>.
- [163] A.R. Shahmoradi, N. Talebibahmanbigloo, C. Nickhil, R. Nisha, A.A. Javidparvar, P. Ghahremani, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, Molecular-MD/atomic-DFT theoretical and experimental studies on the quince seed extract corrosion inhibition performance on the acidic-solution attack of mild-steel, *J. Mol. Liq.* 346 (2022) 117921. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117921>.
- [164] Q. Xiang, J. He, Combining theoretical and experimental researches to insight the anti-corrosion nature of *Citrus reticulata* leaves extract, *J. Mol. Liq.* 325 (2021) 115218. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115218>.
- [165] N. Bhardwaj, P. Sharma, V. Kumar, *Triticum aestivum* extract as corrosion inhibitor for stainless steel (SS-410) in acidic media: Experimental and theoretical study, *Curr. Res. Green Sustain. Chem.* 4 (2021) 100189. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100189>.
- [166] C. Xu, W. Li, B. Tan, X. Zuo, S. Zhang, Adsorption of *Gardenia jasminoides* fruits extract on the interface of Cu/H₂SO₄ to inhibit Cu corrosion: Experimental and theoretical studies, *J. Mol. Liq.* 345 (2022) 116996. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116996>.
- [167] L. Guo, B. Tan, W. Li, Q. Li, X. Zheng, I.B. Obot, Banana leaves water extracts as inhibitor for X70 steel corrosion in HCl medium, *J. Mol. Liq.* 327 (2021) 114828. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114828>.
- [168] S.M. Lashgari, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, Detailed theoretical DFT computation/molecular simulation and electrochemical explorations of *Thymus vulgaris* leave extract for effective mild-steel corrosion retardation in HCl solution, *J. Mol. Liq.* 335 (2021) 115897. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115897>.
- [169] Y. Zhou, C. Zhu, S. Xu, B. Xiang, R. Marzouki, Combining electrochemical, surface topography analysis, and theoretical calculation methods to insight into the anti-corrosion property of *Syzygium samarangense* leaf extract, *J. Ind. Eng. Chem.* 102 (2021) 302–311. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.07.016>.
- [170] Y. Wu, L. Guo, Y. She, Insight on the corrosion inhibition performance of *psidium guajava* linn leaves extract, *J. Mol. Liq.* 346 (2022) 117858. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117858>.
- [171] A. Saxena, D. Prasad, R. Haldhar, G. Singh, A. Kumar, Use of *Sida cordifolia* extract as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H₂SO₄, *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (2018) 694–700. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.064>.

- [172] E. Alibakhshi, M. Ramezanzadeh, S.A. Haddadi, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, M. Mahdavian, Persian Liquorice extract as a highly efficient sustainable corrosion inhibitor for mild steel in sodium chloride solution, *J. Clean. Prod.* 210 (2019) 660–672. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.053>.
- [173] F. Kaya, R. Solmaz, İ.H. Geçibesler, Adsorption and corrosion inhibition capability of *Rheum ribes* root extract (İşgın) for mild steel protection in acidic medium: A comprehensive electrochemical, surface characterization, synergistic inhibition effect, and stability study, *J. Mol. Liq.* 372 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121219>.
- [174] F. Kaya, R. Solmaz, İ. Halil Geçibesler, The use of methanol extract of *Rheum Ribes* (İşgın) flower as a natural and promising corrosion inhibitor for mild steel protection in 1 M HCl solution, *J. Ind. Eng. Chem.* 122 (2023) 102–117. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.02.013>.
- [175] B. Li, W. Wang, L. Chen, X. Zheng, M. Gong, J. Fan, L. Tang, Q. Shi, G. Zhu, Corrosion Inhibition Effect of *Magnolia Grandiflora* Leaves Extract on Mild Steel in Acid Solution, *Int. J. Electrochem. Sci.* 18 (2023) 100082. <https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2023.100082>.
- [176] A. Dehghani, B. Ramezanzadeh, Rosemary extract inhibitive behavior against mild steel corrosion in tempered 1 M HCl media, *Ind. Crops Prod.* 193 (2023) 116183. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.116183>.
- [177] B.A.A. Jahdaly, *Rosmarinus officinalis* extract as eco-friendly corrosion inhibitor for copper in 1 M nitric acid solution: Experimental and theoretical studies, *Arab. J. Chem.* 16 (2023) 104411. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.104411>.
- [178] Q. Wang, X. Wu, H. Zheng, L. Liu, Q. Zhang, A. Zhang, Z. Yan, Y. Sun, Z. Li, X. Li, Evaluation for *Fatsia japonica* leaves extract (FJLE) as green corrosion inhibitor for carbon steel in simulated concrete pore solutions, *J. Build. Eng.* 63 (2023) 105568. <https://doi.org/10.1016/j.job.2022.105568>.
- [179] M.A. Chowdhury, M.M.S. Ahmed, N. Hossain, M.A. Islam, S. Islam, M.M. Rana, Tulsi and green tea extracts as efficient green corrosion inhibitor for the corrosion of aluminum alloy in acidic medium, *Results Eng.* 17 (2023) 100996. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.100996>.
- [180] B. Lin, J. Shao, C. Zhao, X. Zhou, F. He, Y. Xu, *Passiflora edulis* Sims peel extract as a renewable corrosion inhibitor for mild steel in phosphoric acid solution, *J. Mol. Liq.* 375 (2023) 121296. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121296>.
- [181] J. Dai, X. An, Corrosion Inhibition Properties of *Camellia chrysantha* Flower Extract for Q235S in 1 M HCl solution, *Int. J. Electrochem. Sci.* 18 (2023) 100080. <https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2023.100080>.
- [182] M. Akrom, A.G. Saputro, A.L. Maulana, A. Ramelan, A. Nuruddin, S. Rustad, H.K. Dipojono, DFT and microkinetic investigation of oxygen reduction reaction on corrosion inhibition mechanism of iron surface by *Syzygium Aromaticum* extract, *Appl. Surf. Sci.* 615 (2023) 156319. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.156319>.
- [183] N. Rajamohan, F.S. Zahir Said Al Shibli, M. Rajasimman, Y. Vasseghian, Eco-friendly biomass from *Ziziphus spina-christi* for protection of carbon steel in acidic conditions – Parameter effects and corrosion mechanism studies, *Chemosphere.* 291 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132756>.
- [184] M. Abdallah, H.M. Altass, A.S. Al-Gorair, J.H. Al-Fahemi, B.A.A.L. Jahdaly, K.A. Soliman, Natural nutmeg oil as a green corrosion inhibitor for carbon steel in 1.0 M HCl solution: Chemical, electrochemical, and computational methods, *J. Mol. Liq.* 323 (2021) 115036. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115036>.
- [185] K. Dahmani, M. Galai, M. Ouakki, A. Elgendy, R. Ez-Zriouli, R. Lachhab, S. Briche, M. Cherkaoui, Corrosion inhibition of copper in sulfuric acid via environmentally friendly inhibitor (*Myrtus Communis*): Combining experimental and theoretical methods, *J. Mol. Liq.* 347 (2022) 117982. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117982>.
- [186] J. Lazrak, E.H. El Assiri, N. Arrousse, F. El-Hajjaji, M. Taleb, Z. Rais, A. Farah, A. Ramzi, B. Hammouti, *Origanum compactum* essential oil as a green inhibitor for mild steel in 1 M hydrochloric acid solution: Experimental and Monte Carlo simulation studies, *Mater. Today*

- Proc. 45 (2021) 7486–7493. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.233>.
- [187] C. Monticelli, Corrosion Inhibitors, Encyclopedia of Interfacial Chemistry, Surface Science and Electrochemistry, 2018.
- [188] M. Oubaaqa, M. Ouakki, M. Rbaa, A.S. Abousalem, M. Maatallah, F. Benhiba, A. Jarid, M. Ebn Touhami, A. Zarrouk, Insight into the corrosion inhibition of new amino-acids as efficient inhibitors for mild steel in HCl solution: Experimental studies and theoretical calculations, *J. Mol. Liq.* 334 (2021) 116520. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116520>.
- [189] D. Kumar, N. Jain, V. Jain, B. Rai, Amino acids as copper corrosion inhibitors: A density functional theory approach, *Appl. Surf. Sci.* 514 (2020) 145905. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145905>.
- [190] B. El Ibrahimy, A. Baddouh, R. Oukhrib, S. El Issami, Z. Hafidi, L. Bazzi, Electrochemical and in silico investigations into the corrosion inhibition of cyclic amino acids on tin metal in the saline environment, *Surfaces and Interfaces.* 23 (2021) 100966. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.100966>.
- [191] A. Kasprzhitskii, G. Lazorenko, Corrosion inhibition properties of small peptides: DFT and Monte Carlo simulation studies, *J. Mol. Liq.* 331 (2021) 115782. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115782>.
- [192] D.Q. Zhang, B. Xie, L.X. Gao, Q.R. Cai, H.G. Joo, K.Y. Lee, Intramolecular synergistic effect of glutamic acid, cysteine and glycine against copper corrosion in hydrochloric acid solution, *Thin Solid Films.* 520 (2011) 356–361. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.07.009>.
- [193] K.F. Khaled, Monte Carlo simulations of corrosion inhibition of mild steel in 0.5 M sulphuric acid by some green corrosion inhibitors, *J. Solid State Electrochem.* 13 (2009) 1743–1756. <https://doi.org/10.1007/s10008-009-0845-y>.
- [194] Unnimaya, P. Shetty, P. Kumari, S. Kagatkar, Glutathione as green corrosion inhibitor for 6061Al-SiC(p) composite in HCl medium: electrochemical and theoretical investigation, *J. Solid State Electrochem.* (2022). <https://doi.org/10.1007/s10008-022-05315-7>.
- [195] M.M. Antonijevic, M.B. Petrovic Mihajlovic, Copper Corrosion Inhibitors. Period 2008-2014. A Review, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) 1027–1053. <https://doi.org/10.1016/j.ijengsci.2004.12.001>.
- [196] B. El Ibrahimy, A. Jmiai, L. Bazzi, S. El Issami, Amino acids and their derivatives as corrosion inhibitors for metals and alloys, *Arab. J. Chem.* 13 (2020) 740–771. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.07.013>.
- [197] R.T. Loto, Corrosion inhibition effect of non-toxic α -amino acid compound on high carbon steel in low molar concentration of hydrochloric acid, *J. Mater. Res. Technol.* 8 (2019) 484–493. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2017.09.005>.
- [198] W.A. Isa, Z.W. Ahmed, Corrosion Inhibition of Aluminium in Acidic Medium using Amino Acid (Methionine), *Ibn Al-Haitham Jour. Pure Appl. Sci.* 28 (2015) 86–102.
- [199] X.T. Xu, H.W. Xu, W. Li, Y. Wang, X.Y. Zhang, A combined quantum chemical, molecular dynamics and Monte Carlo study of three amino acids as corrosion inhibitors for aluminum in NaCl solution, *J. Mol. Liq.* 345 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117010>.
- [200] M. Yeganeh, M.H. Rezvani, S.M. Laribaghal, Electrochemical behavior of additively manufactured 316L stainless steel in H₂SO₄ solution containing methionine as an amino acid, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 627 (2021) 127120. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127120>.
- [201] B. El Ibrahimy, A. Jmiai, K. El Mouaden, R. Oukhrib, A. Soumoue, S. El Issami, L. Bazzi, Theoretical evaluation of some α -amino acids for corrosion inhibition of copper in acidic medium: DFT calculations, Monte Carlo simulations and QSPR studies, *J. King Saud Univ. - Sci.* 32 (2020) 163–171. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2018.04.004>.
- [202] J.J. Fu, S.N. Li, Y. Wang, L.H. Cao, L. De Lu, Computational and electrochemical studies of some amino acid compounds as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 6255–6265. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4720-0>.
- [203] As. Raja, Section B: Biological Sciences A Review on the Assessment of Amino Acids Used

As Corrosion Inhibitor of Metals and Alloys, *J. Chem. Biol. Phys. Sci. An Int. Peer Rev. E-3 J. Sci.* Available Online At www.Jcbcs.org *J. Chem. Bio. Phy. Sci. Sec. B.* 5 (2015) 1585–1619. www.jcbcs.org.

- [204] E. Ituen, O. Akaranta, A. James, Green anticorrosive oilfield chemicals from 5-hydroxytryptophan and synergistic additives for X80 steel surface protection in acidic well treatment fluids, *J. Mol. Liq.* 224 (2016) 408–419. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.10.024>.
- [205] E.B. Ituen, O. Akaranta, S.A. Umoren, N-acetyl cysteine based corrosion inhibitor formulations for steel protection in 15% HCl solution, *J. Mol. Liq.* 246 (2017) 112–118. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.09.040>.
- [206] M. Abdallah, K.A. Soliman, R. Alfattani, A.S. Al-Gorair, A. Fawzy, M.A.A. Ibrahim, Insight of corrosion mitigation performance of SABIC iron in 0.5 M HCl solution by tryptophan and histidine: Experimental and computational approaches, *Int. J. Hydrogen Energy.* 47 (2022) 12782–12797. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.02.007>.
- [207] H.C. Qian, W.W. Chang, W.L. Liu, T.Y. Cui, Z. Li, D.W. Guo, C.T. Kwok, L.M. Tam, D.W. Zhang, Investigation of microbiologically influenced corrosion inhibition of 304 stainless steel by D-cysteine in the presence of *Pseudomonas aeruginosa*, *Bioelectrochemistry.* 143 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2021.107953>.
- [208] Y. Zhang, S. Zhang, B. Tan, L. Guo, H. Li, Solvothermal synthesis of functionalized carbon dots from amino acid as an eco-friendly corrosion inhibitor for copper in sulfuric acid solution, *J. Colloid Interface Sci.* 604 (2021) 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.07.034>.
- [209] X.T. Xu, H.W. Xu, Y.F. Cui, W. Li, Y. Wang, X.Y. Zhang, Molecular dynamics study of three amino acids as corrosion inhibitor for copper in hydrochloric acid solution, *J. Mol. Model.* 28 (2022) 1–10. <https://doi.org/10.1007/s00894-022-05038-6>.
- [210] Nagalaxmi, P. Shetty, P.P. Kumari, Inhibitive action of glutathione reduced on the deterioration of aa6061 in 0.5m HCL, *Tribol. Ind.* 42 (2020) 214–224. <https://doi.org/10.24874/ti.785.10.19.02>.
- [211] M. Izadi, A.R. Rad, T. Shahrabi, I. Mohammadi, The combined action of L-cysteine and L-histidine as a significant eco-friendly protective system to enhance the corrosion protection performance of AA2024-T3 alloy in 0.1 M NaCl solution: Electrochemical and surface studies, *Mater. Chem. Phys.* 250 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122997>.
- [212] S. Gowri, J. Sathiyabama, S. Rajendran, Corrosion inhibition by amino acids -an over review., *Eur. Chem. Bull.* 1 (2012) 470–476. <https://doi.org/10.17628/ECB.2012.1.470>.
- [213] G.K. Gomma, M.H. Wahdan, Effect of temperature on the acidic dissolution of copper in the presence of amino acids, *Mater. Chem. Phys.* 39 (1994) 142–148. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(94\)90191-0](https://doi.org/10.1016/0254-0584(94)90191-0).
- [214] M.B. Petrović, M.B. Radovanović, A.T. Simonović, S.M. Milić, M.M. Antonijević, The effect of cysteine on the behaviour of copper in neutral and alkaline sulphate solutions, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 9043–9057.
- [215] A.T. Simonović, M.B. Petrović, M.B. Radovanović, S.M. Milić, M.M. Antonijević, Inhibition of copper corrosion in acidic sulphate media by eco-friendly amino acid compound, *Chem. Pap.* 68 (2014) 362–371. <https://doi.org/10.2478/s11696-013-0458-x>.
- [216] I. Milošev, J. Pavlinac, M. Hodošček, A. Lesar, Amino acids as corrosion inhibitors for copper in acidic medium: Experimental and theoretical study, *J. Serbian Chem. Soc.* 78 (2013) 2069–2086. <https://doi.org/10.2298/JSC131126146M>.
- [217] K. Barouni, A. Kassale, A. Albourine, O. Jbara, B. Hammouti, L. Bazzi, Amino acids as corrosion inhibitors for copper in nitric acid medium: Experimental and theoretical study, *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (2014) 456–463.
- [218] N.K. and A.M. B. A. ABD-EI-NABEY, INHIBITION BY AMINO ACIDS OF THE CORROSION OF STEEL IN ACID, 24 (1985) 383–389.
- [219] V. Hluchan, B.L. Wheeler, N. Hackerman, Amino acids as corrosion inhibitors in hydrochloric acid solutions, *Mater. Corros.* 39 (1988) 512–517. <https://doi.org/10.1002/maco.19880391106>.

- [220] M.B. Petrović Mihajlović, M.M. Antonijević, Copper corrosion inhibitors. Period 2008-2014. A review, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) 1027–1053. [https://doi.org/10.1016/s1452-3981\(23\)05053-8](https://doi.org/10.1016/s1452-3981(23)05053-8).
- [221] E. Ituen, V. Mkpene, E. Ekemini, Corrosion inhibition of X80 steel in simulated acid wash solution using glutathione and its blends: Experimental and theoretical studies, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 578 (2019) 123597. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123597>.
- [222] Q.H. Zhang, Z.N. Jiang, Y.Y. Li, X. Wang, W. Xiong, H.F. Liu, G.A. Zhang, In-depth insight into the inhibition mechanism of the modified and combined amino acids corrosion inhibitors: “intramolecular synergism” vs. “intermolecular synergism,” *Chem. Eng. J.* 437 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135439>.
- [223] Q.H. Zhang, Y.Y. Li, Y. Lei, X. Wang, H.F. Liu, G.A. Zhang, Comparison of the synergistic inhibition mechanism of two eco-friendly amino acids combined corrosion inhibitors for carbon steel pipelines in oil and gas production, *Appl. Surf. Sci.* 583 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152559>.
- [224] R. Zhao, Q. Yu, L. Niu, Corrosion inhibition of amino acids for 316L stainless steel and synergistic effect of I⁻ ions: Experimental and theoretical studies, *Mater. Corros.* 73 (2022) 31–44. <https://doi.org/10.1002/maco.202112511>.
- [225] M. Fawzi Nassar, T. Zedan Taban, R. Fadhel Obaid, M. Hatem Shadhar, H. Abdulkareem Almashhadani, M.M. Kadhim, P. Liu, Study to amino acid-based inhibitors as an effective anti-corrosion material, *J. Mol. Liq.* 360 (2022) 119449. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119449>.
- [226] G.S. Jassim, A.M.B. Al-Dhalimy, A.S. Noori, M.H. Shadhar, M.M. Kadhim, H.A. Almashhadani, A.M. Rheima, P. Liu, Study the application of new type green corrosion inhibitors for iron metal, *Inorg. Chem. Commun.* 142 (2022) 109650. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109650>.
- [227] A. Kasprzhitskii, G. Lazorenko, T. Nazdracheva, A. Kukharskii, V. Yavna, A. Kochur, Theoretical evaluation of the corrosion inhibition performance of aliphatic dipeptides, *New J. Chem.* 45 (2021) 3610–3629. <https://doi.org/10.1039/d0nj05281g>.
- [228] M. Yadav, T.K. Sarkar, T. Purkait, Amino acid compounds as eco-friendly corrosion inhibitor for N80 steel in HCl solution: Electrochemical and theoretical approaches, *J. Mol. Liq.* 212 (2015) 731–738. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.10.021>.
- [229] X. Liu, P.C. Okafor, X. Pan, D.I. Njoku, K.J. Uwakwe, Y. Zheng, Corrosion inhibition and adsorption properties of cerium-amino acid complexes on mild steel in acidic media: Experimental and DFT studies, *J. Adhes. Sci. Technol.* 34 (2020) 2047–2074. <https://doi.org/10.1080/01694243.2020.1749474>.
- [230] S. Satpati, A. Suhasaria, S. Ghosal, A. Saha, S. Dey, D. Sukul, Amino acid and cinnamaldehyde conjugated Schiff bases as proficient corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl at higher temperature and prolonged exposure: Detailed electrochemical, adsorption and theoretical study, *J. Mol. Liq.* 324 (2021) 115077. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115077>.
- [231] K.F. Khaled, Corrosion control of copper in nitric acid solutions using some amino acids - A combined experimental and theoretical study, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3225–3234. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.05.039>.
- [232] M.A. Amin, K.F. Khaled, S.A. Fadel-Allah, Testing validity of the Tafel extrapolation method for monitoring corrosion of cold rolled steel in HCl solutions - Experimental and theoretical studies, *Corros. Sci.* 52 (2010) 140–151. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.08.055>.
- [233] P. Rodič, M. Lekka, F. Andreatta, I. Milošev, L. Fedrizzi, The synergistic effect of cerium acetate and sodium sulphate on corrosion inhibition of AA2024-T3 at various temperatures, *Electrochim. Acta.* 370 (2021) 137664. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137664>.
- [234] F. Ivušić, O. Lahodny-Šarc, H.O. Čurković, V. Alar, Synergistic inhibition of carbon steel corrosion in seawater by cerium chloride and sodium gluconate, *Corros. Sci.* 98 (2015) 88–97.

<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.05.017>.

- [235] K.F. Khaled, Electrochemical evaluation of environmentally friendly cerium salt as corrosion inhibitor for steel in 3.5 % NaCl, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 3974–3987.
- [236] X. Li, S. Deng, H. Fu, G. Mu, Synergistic inhibition effect of rare earth cerium(IV) ion and anionic surfactant on the corrosion of cold rolled steel in H₂SO₄ solution, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2635–2645. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.06.026>.
- [237] X. Li, S. Deng, H. Fu, G. Mu, Synergistic inhibition effect of rare earth cerium(IV) ion and 3,4-dihydroxybenzaldehyde on the corrosion of cold rolled steel in H₂SO₄ solution, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2639–2651. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.06.047>.
- [238] L. Babouri, K. Belmokre, A. Abdelouas, J.F. Bardeau, Y. El Mendili, The inhibitive effect of cerium carbonate on the corrosion of brass in 3% NaCl solution, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) 7818–7839.
- [239] M. Mouanga, F. Andreatta, M.E. Druart, E. Marin, L. Fedrizzi, M.G. Olivier, A localized approach to study the effect of cerium salts as cathodic inhibitor on iron/aluminum galvanic coupling, *Corros. Sci.* 90 (2015) 491–502. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.03.026>.
- [240] J. Liu, D. Wang, L. Gao, D. Zhang, Synergism between cerium nitrate and sodium dodecylbenzenesulfonate on corrosion of AA5052 aluminium alloy in 3 wt.% NaCl solution, *Appl. Surf. Sci.* 389 (2016) 369–377. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.107>.
- [241] P. Rodič, I. Milošev, M. Lekka, F. Andreatta, L. Fedrizzi, Study of the synergistic effect of cerium acetate and sodium sulphate on the corrosion inhibition of AA2024-T3, *Electrochim. Acta.* 308 (2019) 337–349. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.04.042>.
- [242] T. Hu, H. Shi, S. Fan, F. Liu, E.H. Han, Cerium tartrate as a pigment in epoxy coatings for corrosion protection of AA 2024-T3, *Prog. Org. Coatings.* 105 (2017) 123–131. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.01.002>.
- [243] H. Shi, E.H. Han, F. Liu, Corrosion protection of aluminium alloy 2024-T3 in 0.05M NaCl by cerium cinnamate, *Corros. Sci.* 53 (2011) 2374–2384. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.03.012>.
- [244] M. Kurtela, V. Šimunović, I. Stojanović, V. Alar, Effect of the cerium (III) chloride heptahydrate on the corrosion inhibition of aluminum alloy, *Mater. Corros.* 71 (2020) 125–147. <https://doi.org/10.1002/maco.201911057>.
- [245] P. Rodič, I. Milošev, Corrosion Inhibition of Pure Aluminium and Alloys AA2024-T3 and AA7075-T6 by Cerium(III) and Cerium(IV) Salts, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) C85–C93. <https://doi.org/10.1149/2.0431603jes>.
- [246] H. Allachi, F. Chaouket, K. Draoui, Protection against corrosion in marine environments of AA6060 aluminium alloy by cerium chlorides, *J. Alloys Compd.* 491 (2010) 223–229. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.11.042>.
- [247] S. Ralkhal, T. Shahrabi, B. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, A combined electrochemical, molecular dynamics, quantum mechanics and XPS analysis of the mild steel surface protected by a complex film composed of neodymium (III) and benzimidazole, *Appl. Surf. Sci.* 464 (2019) 178–194. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.064>.
- [248] P. Riazaty, R. Naderi, B. Ramezanzadeh, Synergistic corrosion inhibition effects of benzimidazole-samarium (III) molecules on the steel corrosion prevention in simulated seawater, *J. Mol. Liq.* 296 (2019) 111801. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111801>.
- [249] B.R.W. Hinton, D.R. Arnott, N.E. Ryan, Inhibition of Aluminum Alloy Corrosion By Cerous Cations., *Met. Forum.* 7 (1984) 211–217.
- [250] D.R. Arnott, B.R.W. Hinton, N.E. Ryan, Cationic-film-forming inhibitors for the protection of the AA 7075 aluminum alloy against corrosion in aqueous chloride solution, *Corrosion.* 45 (1989) 12–18. <https://doi.org/10.5006/1.3577880>.
- [251] L.B. Coelho, D. Cossement, M.G. Olivier, Benzotriazole and cerium chloride as corrosion inhibitors for AA2024-T3: An EIS investigation supported by SVET and ToF-SIMS analysis, *Corros. Sci.* 130 (2018) 177–189. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.11.004>.
- [252] B.R.W. Hinton, Corrosion inhibition with rare earth metal salts, *J. Alloys Compd.* 180 (1992)

- 15–25. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(92\)90359-H](https://doi.org/10.1016/0925-8388(92)90359-H).
- [253] M. Forsyth, M. Seter, M.Y. Tan, B. Hinton, Recent developments in corrosion inhibitors based on rare earth metal compounds, *Corros. Eng. Sci. Technol.* 49 (2014) 130–135. <https://doi.org/10.1179/1743278214Y.0000000148>.
- [254] M. Forsyth, M. Seter, B. Hinton, G. Deacon, P. Junk, New “Green” corrosion inhibitors based on rare earth compounds, *Aust. J. Chem.* 64 (2011) 812–819. <https://doi.org/10.1071/CH11092>.
- [255] M.F.B. Hinton, *Rare Earth-Based Corrosion Inhibitors* 1st Edition, Woodhead Publishing, 2014.
- [256] A. Dehghani, A.H. Mostafatabar, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, A detailed study on the synergistic corrosion inhibition impact of the Quercetin molecules and trivalent europium salt on mild steel; electrochemical/surface studies, DFT modeling, and MC/MD computer simulation, *J. Mol. Liq.* 316 (2020) 113914. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113914>.
- [257] J.A. Hill, T. Markley, M. Forsyth, P.C. Howlett, B.R.W. Hinton, Corrosion inhibition of 7000 series aluminium alloys with cerium diphenyl phosphate, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 1683–1690. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.09.151>.
- [258] M. SAEEDIKHANI, M. JAVIDI, S. VAFAKHAH, Anodising of 2024-T3 aluminium alloy in electrolyte of sulphuric–boric–phosphoric mixed acid containing cerium salt as corrosion inhibitor, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* 27 (2017) 711–721. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(17\)60079-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60079-7).
- [259] T. Hu, H. Shi, T. Wei, F. Liu, S. Fan, E.H. Han, Cerium tartrate as a corrosion inhibitor for AA 2024-T3, *Corros. Sci.* 95 (2015) 152–161. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.03.010>.
- [260] A. Dehghani, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, A. hossein Mostafatabar, M. Ramezanzadeh, Estimating the synergistic corrosion inhibition potency of (2-(3,4)-3,5,7-trihydroxy-4H-chromen-4-one) and trivalent-cerium ions on mild steel in NaCl solution, *Constr. Build. Mater.* 261 (2020) 119923. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119923>.
- [261] K.A. Yasakau, M.L. Zheludkevich, S. V. Lamaka, M.G.S. Ferreira, Mechanism of corrosion inhibition of AA2024 by rare-earth compounds, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 5515–5528. <https://doi.org/10.1021/jp0560664>.
- [262] H.J. Yang, Y.M. Gao, W.C. Qin, Corrosion inhibition of 3003 aluminum alloy by cerium chloride–sodium nitrite blend in flue gas condensate, *Mater. Corros.* 68 (2017) 1246–1259. <https://doi.org/10.1002/maco.201709487>.
- [263] L. Paussa, F. Andreatta, N.C. Rosero Navarro, A. Durán, L. Fedrizzi, Study of the effect of cerium nitrate on AA2024-T3 by means of electrochemical micro-cell technique, *Electrochim. Acta.* 70 (2012) 25–33. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.02.099>.
- [264] T.H. Muster, H. Sullivan, D. Lau, D.L.J. Alexander, N. Sherman, S.J. Garcia, T.G. Harvey, T.A. Markley, A.E. Hughes, P.A. Corrigan, A.M. Glenn, P.A. White, S.G. Hardin, J. Mardel, J.M.C. Mol, A combinatorial matrix of rare earth chloride mixtures as corrosion inhibitors of AA2024-T3: Optimisation using potentiodynamic polarisation and EIS, *Electrochim. Acta.* 67 (2012) 95–103. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.02.004>.
- [265] D. Ho, N. Brack, J. Scully, T. Markley, M. Forsyth, B. Hinton, Cerium Dibutylphosphate as a Corrosion Inhibitor for AA2024-T3 Aluminum Alloys, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) B392. <https://doi.org/10.1149/1.2217260>.
- [266] T. Hu, H. Shi, D. Hou, T. Wei, S. Fan, F. Liu, E.H. Han, A localized approach to study corrosion inhibition of intermetallic phases of AA 2024-T3 by cerium malate, *Appl. Surf. Sci.* 467–468 (2019) 1011–1032. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.243>.
- [267] A. Dehghani, F. Poshtiban, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, Fabrication of metal-organic based complex film based on three-valent samarium ions-[bis (phosphonomethyl) amino] methylphosphonic acid (ATMP) for effective corrosion inhibition of mild steel in simulated seawater, *Constr. Build. Mater.* 239 (2020) 117812. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117812>.
- [268] M. Forsyth, C.M. Forsyth, K. Wilson, T. Behrsing, G.B. Deacon, ATR characterisation of

- synergistic corrosion inhibition of mild steel surfaces by cerium salicylate, *Corros. Sci.* 44 (2002) 2651–2656. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00024-0](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00024-0).
- [269] N.D. Nam, P.T.N. Ha, H.T. Anh, N.T. Hoai, P. V. Hien, Role of hydroxyl group in cerium hydroxycinnamate on corrosion inhibition of mild steel in 0.6 M NaCl solution, *J. Saudi Chem. Soc.* 23 (2019) 30–42. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2018.03.005>.
- [270] M. Nawaz, R.A. Shakoor, R. Kahraman, M.F. Montemor, Cerium oxide loaded with Gum Arabic as environmentally friendly anti-corrosion additive for protection of coated steel, *Mater. Des.* 198 (2021) 109361. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109361>.
- [271] K.F. Khaled, E. Ebenso, Cerium salt as green corrosion inhibitor for steel in acid medium, *Res. Chem. Intermed.* 41 (2015) 49–62. <https://doi.org/10.1007/s11164-013-1167-3>.
- [272] S. Bernal, F.J. Botana, J.J. Calvino, M. Marcos, J.A. Pérez-Omil, H. Vidal, Lanthanide salts as alternative corrosion inhibitors, *J. Alloys Compd.* 225 (1995) 638–641. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)07135-7](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)07135-7).
- [273] M.A. Arenas, M. Bethencourt, F.J. Botana, J. De Damborenea, M. Marcos, Inhibition of 5083 aluminium alloy and galvanised steel by lanthanide salts, *Corros. Sci.* 43 (2001) 157–170. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(00\)00051-2](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00051-2).
- [274] M.A. Arenas, A. Conde, J.J. De Damborenea, Cerium: A suitable green corrosion inhibitor for tinplate, *Corros. Sci.* 44 (2002) 511–520. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(01\)00053-1](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00053-1).
- [275] R. Schaffer, 1 Introduction, *Mothering.* (2014) 1–6. <https://doi.org/10.4159/harvard.9780674422186.intro>.
- [276] M. Ramezanzadeh, Z. Sanaei, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, Highly effective inhibition of mild steel corrosion in 3.5% NaCl solution by green Nettle leaves extract and synergistic effect of eco-friendly cerium nitrate additive: Experimental, MD simulation and QM investigations, *J. Mol. Liq.* 256 (2018) 67–83. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.021>.
- [277] A.R. Simović, B.M. Radojković, B. V. Jegdić, M. Milojević, J.B. Bajat, Cerium lactate as green corrosion inhibitor of AA2024 alloy, *Mater. Corros.* (2023) 1–11. <https://doi.org/10.1002/maco.202313882>.
- [278] D. Marunkić, B. Jegdić, J. Pejić, M. Milošević, A. Marinković, B. Radojković, Analysis of inhibitory properties of Ce-citrate as a green corrosion inhibitor of low alloy steel in neutral chloride solution, *Mater. Corros.* 73 (2022) 1286–1297. <https://doi.org/10.1002/maco.202213079>.
- [279] D. Marunkić, J. Pejić, B. Jegdić, S. Linić, J. Perišić, B. Radojković, A. Marinković, Inhibitory Effect of Cerium Salts of Lower Carboxylic Acids on Al-Zn-Mg-Cu Alloy in NaCl Solution, *J. Electrochem. Soc.* 168 (2021) 081501. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac1895>.
- [280] R. Catubig, A.E. Hughes, I.S. Cole, B.R.W. Hinton, M. Forsyth, The use of cerium and praseodymium mercaptoacetate as thiol-containing inhibitors for AA2024-T3, *Corros. Sci.* 81 (2014) 45–53. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.12.001>.
- [281] A.C. Balaskas, M. Curioni, G.E. Thompson, Corrosion protection mechanism of 2-mercaptobenzothiazole and its potential synergistic effect with cerium ions for treatment of AA 2024-T3, *J. Electroanal. Chem.* 863 (2020) 114081. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114081>.
- [282] R. Catubig, A.E. Hughes, I.S. Cole, F.F. Chen, C.M. MacRae, N.C. Wilson, A.M. Glenn, B.R.W. Hinton, M. Forsyth, The influence of rare earth mercaptoacetate on the initiation of corrosion on AA2024-T3 Part I: Average statistics of each intermetallic composition, *Corros. Sci.* 95 (2015) 22–39. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.01.056>.
- [283] H. Boudellioua, Y. Hamlaoui, L. Tifouti, F. Pedraza, Effects of polyethylene glycol (PEG) on the corrosion inhibition of mild steel by cerium nitrate in chloride solution, *Appl. Surf. Sci.* 473 (2019) 449–460. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.164>.
- [284] C. Zhu, H.X. Yang, Y.Z. Wang, D.Q. Zhang, Y. Chen, L.X. Gao, Synergistic effect between glutamic acid and rare earth cerium (III) as corrosion inhibitors on AA5052 aluminum alloy in neutral chloride medium, *Ionics (Kiel)*. 25 (2019) 1395–1406. <https://doi.org/10.1007/s11581-018-2605-4>.

- [285] X. Li, S. Deng, H. Fu, G. Mu, Synergistic inhibition effect of rare earth cerium(IV) ion and sodium oleate on the corrosion of cold rolled steel in phosphoric acid solution, *Corros. Sci.* 52 (2010) 1167–1178. <https://doi.org/10.1016/j.corosci.2009.12.017>.
- [286] X. Li, S. Deng, H. Fu, G. Mu, N. Zhao, Synergism between rare earth cerium(IV) ion and vanillin on the corrosion of steel in H₂SO₄ solution: Weight loss, electrochemical, UV-vis, FTIR, XPS, and AFM approaches, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 5574–5586. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.03.026>.
- [287] J.N. Pejić, B. V. Jegdić, B.M. Radojković, D.D. Marunkić, A.D. Marinković, J.B. Bajat, Cysteine and cerium as green corrosion inhibitors for AA7049: Mixture vs. complexation, *Corros. Sci.* 209 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.corosci.2022.110815>.
- [288] Y. Peng, A.E. Hughes, G.B. Deacon, P.C. Junk, B.R.W. Hinton, M. Forsyth, J.I. Mardel, A.E. Somers, A study of rare-earth 3-(4-methylbenzoyl)-propanoate compounds as corrosion inhibitors for AS1020 mild steel in NaCl solutions, *Corros. Sci.* 145 (2018) 199–211. <https://doi.org/10.1016/j.corosci.2018.09.022>.
- [289] Ž. Franjić, J. and Škvorc, Croatian forest plants., University of Zagreb, Faculty of Forestry and Wood Technology, Zagreb, Croatia, 2021.
- [290] A.R. Simović, B.N. Grgur, J. Novaković, P. Janačković, J. Bajat, Black Pine (*Pinus nigra*) Essential Oil as a Green Corrosion Inhibitor for Carbon Steel, *Metals (Basel)*. 13 (2023). <https://doi.org/10.3390/met13030508>.
- [291] Č. Šiljić, Atlas dendroflora Bosne i Hercegovine, Matica hrvatska Čitluk, Franjevačka kuća Masna Luka (2005).
- [292] E. Sezik, O. Üstün, B. Demirci, K.H.C. Başbr, Composition of the essential oils of *Pinus nigra* Arnold from Turkey, *Turkish J. Chem.* 34 (2010) 313–325. <https://doi.org/10.3906/kim-0903-39>.
- [293] M. Radulović, N. Rajčević, M. Gavrilović, J. Novaković, D. Stešević, P.D. Marin, P. Janačković, Five wild-growing *Artemisia* (Asteraceae) species from Serbia and Montenegro: Essential oil composition and its chemophenetic significance, *J. Serbian Chem. Soc.* 86 (2021) 1281–1290. <https://doi.org/10.2298/JSC210803088R>.
- [294] J. Halambek, K. Berković, J. Vorkapić-Furač, The influence of *Lavandula angustifolia* L. oil on corrosion of Al-3Mg alloy, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3978–3983. <https://doi.org/10.1016/j.corosci.2010.08.012>.
- [295] A. Simović, S. Stevanović, B. Milovanović, M. Etinski, J.B. Bajat, Green corrosion inhibitors of steel based on peptides and their constituents: a combination of experimental and computational approach, *J. Solid State Electrochem.* 27 (2023) 1821–1834. <https://doi.org/10.1007/s10008-023-05433-w>.
- [296] B. Hourahine, B. Aradi, V. Blum, F. Bonafé, A. Buccheri, C. Camacho, C. Cevallos, M.Y. Deshayé, T. Dumitric, A. Dominguez, S. Ehlert, M. Elstner, T. Van Der Heide, J. Hermann, S. Irle, J.J. Kranz, C. Köhler, T. Kowalczyk, T. Kubař, I.S. Lee, V. Lutsker, R.J. Maurer, S.K. Min, I. Mitchell, C. Negre, T.A. Niehaus, A.M.N. Niklasson, A.J. Page, A. Pecchia, G. Penazzi, M.P. Persson, J. Å˜ezáč, C.G. Sánchez, M. Sternberg, M. Stöhr, F. Stuckenberg, A. Tkatchenko, V.W.Z. Yu, T. Frauenheim, DFTB+, a software package for efficient approximate density functional theory based atomistic simulations, *J. Chem. Phys.* 152 (2020). <https://doi.org/10.1063/1.5143190>.
- [297] I.A. Hermoso-Diaz, A.E. Foroozan, J.P. Flores-De los Rios, L.L. Landeros-Martinez, J. Porcayo-Calderon, J.G. Gonzalez-Rodriguez, Electrochemical and quantum chemical assessment of linoleic acid as a corrosion inhibitor for carbon steel in sulfuric acid solution, *J. Mol. Struct.* 1197 (2019) 535–546. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.07.085>.
- [298] T.A. Niehaus, S. Suhai, F. Della Sala, M. Elstner, G. Seifert, T. Frauenheim, Tight-binding approach to time-dependent density-functional response theory, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 63 (2001) 1–9. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.085108>.
- [299] E. Caldeweyher, S. Ehlert, A. Hansen, H. Neugebauer, S. Spicher, C. Bannwarth, S. Grimme, A generally applicable atomic-charge dependent London dispersion correction, *J. Chem. Phys.*

- 150 (2019). <https://doi.org/10.1063/1.5090222>.
- [300] E. Caldeweyher, C. Bannwarth, S. Grimme, Extension of the D3 dispersion coefficient model, *J. Chem. Phys.* 147 (2017). <https://doi.org/10.1063/1.4993215>.
- [301] A. V. Marenich, S. V. Jerome, C.J. Cramer, D.G. Truhlar, Charge model 5: An extension of hirshfeld population analysis for the accurate description of molecular interactions in gaseous and condensed phases, *J. Chem. Theory Comput.* 8 (2012) 527–541. <https://doi.org/10.1021/ct200866d>.
- [302] G.J. Martyna, M.E. Tuckerman, D.J. Tobias, M.L. Klein, Explicit reversible integrators for extended systems dynamics, *Mol. Phys.* 87 (1996) 1117–1157. <https://doi.org/10.1080/00268979600100761>.
- [303] S. Grimme, C. Bannwarth, P. Shushkov, A Robust and Accurate Tight-Binding Quantum Chemical Method for Structures, Vibrational Frequencies, and Noncovalent Interactions of Large Molecular Systems Parametrized for All spd-Block Elements ($Z = 1-86$), *J. Chem. Theory Comput.* 13 (2017) 1989–2009. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.7b00118>.
- [304] S. Ehlert, M. Stahn, S. Spicher, S. Grimme, Robust and efficient implicit solvation model for fast semiempirical methods, *J. Chem. Theory Comput.* 17 (2021) 4250–4261. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.1c00471>.
- [305] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [306] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu, *J. Chem. Phys.* 132 (2010). <https://doi.org/10.1063/1.3382344>.
- [307] R.L. Camacho, E. Montiel, N. Jayanthi, T. Pandiyan, J. Cruz, DFT studies of α -diimines adsorption over Fe surface ($n = 1, 4, 9$ and 14) as a model for metal surface coating, *Chem. Phys. Lett.* 485 (2010) 142–151. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.12.016>.
- [308] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, RI-MP2: Optimized auxiliary basis sets and demonstration of efficiency, *Chem. Phys. Lett.* 294 (1998) 143–152. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00862-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00862-8).
- [309] F.L. Hirshfeld, Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities, *Theor. Chim. Acta.* 44 (1977) 129–138. <https://doi.org/10.1007/BF00549096>.
- [310] S.F. Boys, F. Bernardi, The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors, *Mol. Phys.* 19 (1970) 553–566. <https://doi.org/10.1080/00268977000101561>.
- [311] S. Simon, M. Duran, J.J. Dannenberg, How does basis set superposition error change the potential surfaces for hydrogen-bonded dimers?, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 11024–11031. <https://doi.org/10.1063/1.472902>.
- [312] “TURBOMOLE V7.0 2015, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.
- [313] C. Adamo, V. Barone, Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 6158–6170. <https://doi.org/10.1063/1.478522>.
- [314] J.P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 9982–9985. <https://doi.org/10.1063/1.472933>.
- [315] R. Gulde, P. Pollak, F. Weigend, Error-balanced segmented contracted basis sets of double- ζ to quadruple- ζ valence quality for the lanthanides, *J. Chem. Theory Comput.* 8 (2012) 4062–4068. <https://doi.org/10.1021/ct300302u>.
- [316] F. Weigend, R. Ahlrichs, Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 3297–3305. <https://doi.org/10.1039/b508541a>.
- [317] M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the rare earth

- elements, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 1730–1734. <https://doi.org/10.1063/1.456066>.
- [318] B. Himmetoglu, A. Floris, S. De Gironcoli, M. Cococcioni, Hubbard-corrected DFT energy functionals: The LDA+U description of correlated systems, *Int. J. Quantum Chem.* 114 (2014) 14–49. <https://doi.org/10.1002/qua.24521>.
- [319] J. VandeVondele, J. Hutter, Gaussian basis sets for accurate calculations on molecular systems in gas and condensed phases, *J. Chem. Phys.* 127 (2007). <https://doi.org/10.1063/1.2770708>.
- [320] J.B. Lu, D.C. Cantu, M.T. Nguyen, J. Li, V.A. Glezakou, R. Rousseau, Norm-Conserving Pseudopotentials and Basis Sets to Explore Lanthanide Chemistry in Complex Environments, *J. Chem. Theory Comput.* 15 (2019) 5987–5997. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.9b00553>.
- [321] G. LIPPERT, J. HUTTER, M. PARRINELLO, A hybrid Gaussian and plane wave density functional scheme, *Mol. Phys.* 92 (1997) 477–487. <https://doi.org/10.1080/00268979709482119>.
- [322] S. Goedecker, M. Teter, Separable dual-space Gaussian pseudopotentials, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 54 (1996) 1703–1710. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.1703>.
- [323] Case, D. A.; Belfon, K.; Ben-Shalom, I. Y.; Brozell, S. R.; Cerutti, D. S.; Cheatham, T. E. I. I.; Cruzeiro, V. W. D.; Darden, T. A.; Duke, R. E.; Giambasu, G.; Gilson, M. K.; Gohlke, H.; Goetz, A. W.; Harris, R.; Izadi, S.; Izmailov, S. A.; Kasavajhala, K.; Kovalenko, A.; Krasny, R.; Kurtzman, T.; Lee, T. S.; LeGrand, S.; P., L.; Lin, C.; Liu, J.; Luchko, T.; Luo, R.; Man, V.; Merz, K. M.; Miao, Y.; Mikhailovskii, O.; Monard, G.; Nguyen, H.; Onufriev, A.; Pan, F.; Pantano, S.; Qi, R.; Roe, D. R.; Roitberg, A.; Sagui, C.; Schott-Verdugo, S.; Shen, J.; Simmerling, C.; Skrynnikov, N. R.; Smith, J.; Swails, J.; Walker, R. C.; Wang, J.; Wilson, L.; Wolf, R. M.; Wu, X.; Xiong, Y.; Xue, Y.; York, D. M.; Kollman, P. A. (2020), AMBER 2020.
- [324] J. Wang, R.M. Wolf, J.W. Caldwell, P.A. Kollman, D.A. Case, 20035_Ftp, *J. Comput. Chem.* 56531 (2004) 1157–1174.
- [325] P. Mark, L. Nilsson, Structure and dynamics of the TIP3P, SPC, and SPC/E water models at 298 K, *J. Phys. Chem. A.* 105 (2001) 9954–9960. <https://doi.org/10.1021/jp003020w>.
- [326] A. Jakalian, D.B. Jack, C.I. Bayly, Fast, efficient generation of high-quality atomic charges. AM1-BCC model: II. Parameterization and validation, *J. Comput. Chem.* 23 (2002) 1623–1641. <https://doi.org/10.1002/jcc.10128>.
- [327] G. Bussi, D. Donadio, M. Parrinello, Canonical sampling through velocity rescaling, *J. Chem. Phys.* 126 (2007). <https://doi.org/10.1063/1.2408420>.
- [328] J. Vandevondele, M. Krack, F. Mohamed, M. Parrinello, T. Chassaing, J. Hutter, Quickstep: Fast and accurate density functional calculations using a mixed Gaussian and plane waves approach, *Comput. Phys. Commun.* 167 (2005) 103–128. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2004.12.014>.
- [329] M. Brehm, M. Thomas, S. Gehrke, B. Kirchner, TRAVIS—A free analyzer for trajectories from molecular simulation, *J. Chem. Phys.* 152 (2020). <https://doi.org/10.1063/5.0005078>.
- [330] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, VMD: Visual molecular dynamics, *J. Mol. Graph.* 14 (1996) 33–38. [https://doi.org/10.1016/0263-7855\(96\)00018-5](https://doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5).
- [331] J.M. Sorenson, G. Hura, R.M. Glaeser, T. Head-Gordon, What can X-ray scattering tell us about the radial distribution functions of water?, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 9149–9161. <https://doi.org/10.1063/1.1319615>.
- [332] J.C. Grossman, E. Schwegler, E.W. Draeger, F. Gygi, G. Galli, Towards an assessment of the accuracy of density functional theory for first principles simulations of water, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 300–311. <https://doi.org/10.1063/1.1630560>.
- [333] C. Verma, A. Alfantazi, M.A. Quraishi, K.Y. Rhee, Are extracts really green substitutes for traditional toxic corrosion inhibitors? Challenges beyond origin and availability, *Sustain. Chem. Pharm.* 31 (2023) 100943. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2022.100943>.
- [334] K. Dahmani, M. Galai, M. Ouakki, A. Elgendy, R. Ez-Zriouli, R. Lachhab, S. Briche, M. Cherkaoui, Corrosion inhibition of copper in sulfuric acid via environmentally friendly inhibitor (*Myrtus Communis*): Combining experimental and theoretical methods, *J. Mol. Liq.*

- 347 (2022) 117982. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117982>.
- [335] S. Deng, X. Li, Inhibition by Ginkgo leaves extract of the corrosion of steel in HCl and H₂SO₄ solutions, *Corros. Sci.* 55 (2012) 407–415. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.11.005>.
- [336] C.M. Fernandes, T. da S. Ferreira Fagundes, N. Escarpini dos Santos, T. Shewry de M. Rocha, R. Garrett, R.M. Borges, G. Muricy, A.L. Valverde, E.A. Ponzio, *Ircinia strobilina* crude extract as corrosion inhibitor for mild steel in acid medium, *Electrochim. Acta.* 312 (2019) 137–148. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.04.148>.
- [337] R. Idouhli, A. Oukhrib, M. Khadiri, O. Zakir, A. Aityoub, A. Abouelfida, A. Benharref, A. Benyaich, Understanding the corrosion inhibition effectiveness using *Senecio anteuphorbium* L. fraction for steel in acidic media, *J. Mol. Struct.* 1228 (2021) 129478. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129478>.
- [338] R. Aslam, M. Mobin, Huda, I.B. Obot, A.H. Alamri, Ionic liquids derived from α -amino acid ester salts as potent green corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl, *J. Mol. Liq.* 318 (2020) 113982. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113982>.
- [339] A. Sedik, D. Lerari, A. Salci, S. Athmani, K. Bachari, H. Gecibesler, R. Solmaz, Dardagan Fruit extract as eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl: Electrochemical and surface morphological studies, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 107 (2020) 189–200. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.12.006>.
- [340] A. Dehghani, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, M. Ramezanzadeh, Potential of Borage flower aqueous extract as an environmentally sustainable corrosion inhibitor for acid corrosion of mild steel: Electrochemical and theoretical studies, *J. Mol. Liq.* 277 (2019) 895–911. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.008>.
- [341] K. Boumhara, M. Tabyaoui, C. Jama, F. Bentiss, *Artemisia Mesatlantica* essential oil as green inhibitor for carbon steel corrosion in 1M HCl solution: Electrochemical and XPS investigations, *J. Ind. Eng. Chem.* 29 (2015) 146–155. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.03.028>.
- [342] X. Li, X. Xie, S. Deng, G. Du, Two phenylpyrimidine derivatives as new corrosion inhibitors for cold rolled steel in hydrochloric acid solution, *Corros. Sci.* 87 (2014) 27–39. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.05.017>.
- [343] G.E. Badr, The role of some thiosemicarbazide derivatives as corrosion inhibitors for C-steel in acidic media, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2529–2536. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.06.017>.
- [344] G.Y. Elewady, I.A. El-Said, A.S. Fouda, Anion surfactants as corrosion inhibitors for aluminum dissolution in HCl solutions, *Int. J. Electrochem. Sci.* 3 (2008) 177–190.
- [345] E.E. Oguzie, Corrosion inhibition of aluminium in acidic and alkaline media by *Sansevieria trifasciata* extract, *Corros. Sci.* 49 (2007) 1527–1539. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.08.009>.
- [346] R.M. El-Sherif, W.A. Badawy, Mechanism of corrosion and corrosion inhibition of tin in aqueous solutions containing tartaric acid, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 6469–6482.
- [347] O.M.A. Khamaysa, I. Selatnia, H. Lgaz, A. Sid, H.S. Lee, H. Zeghache, M. Benahmed, I.H. Ali, P. Mosset, Hydrazone-based green corrosion inhibitors for API grade carbon steel in HCl: Insights from electrochemical, XPS, and computational studies, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 626 (2021) 127047. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127047>.
- [348] M. Tourabi, K. Nohair, M. Traisnel, C. Jama, F. Bentiss, Electrochemical and XPS studies of the corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid pickling solutions by 3,5-bis(2-thienylmethyl)-4-amino-1,2,4-triazole, *Corros. Sci.* 75 (2013) 123–133. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.05.023>.
- [349] H. Bourazmi, M. Rbaa, R. Benkaddour, F. Bentiss, C. Jama, J. Costa, M. Tabyaoui, A. Zarrouk, Essential Oil of *Salvia officinalis* as Novel Eco-Friendly Inhibitor for Carbon Steel in HCl Solution: Weight Loss, Electrochemical and XPS Studies, *Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces.* 56 (2020) 438–449. <https://doi.org/10.1134/S2070205120020045>.
- [350] N. Kovačević, A. Kokalj, The relation between adsorption bonding and corrosion inhibition of

- azole molecules on copper, *Corros. Sci.* 73 (2013) 7–17. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.03.016>.
- [351] B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, Covalent radii revisited, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* (2008) 2832–2838. <https://doi.org/10.1039/b801115j>.
- [352] D. Kumar, V. Jain, B. Rai, Imidazole derivatives as corrosion inhibitors for copper: A DFT and reactive force field study, *Corros. Sci.* 171 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108724>.
- [353] M. Özcan, D. Toffoli, H. Üstünel, I. Dehri, Insights into surface-adsorbate interactions in corrosion inhibition processes at the molecular level, *Corros. Sci.* 80 (2014) 482–486. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.11.062>.
- [354] N. Arrousse, R. Salim, F.Z. Bousraf, E. Ech-chihbi, B. Hammouti, A. Abdellaoui, F. El Hajjaji, M. Taleb, Experimental and theoretical study of xanthene derivatives as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution, *J. Appl. Electrochem.* 52 (2022) 1275–1294. <https://doi.org/10.1007/s10800-022-01705-x>.
- [355] M. Oubaaqa, M. Ouakki, M. Rbaa, A.S. Abousalem, M. Maatallah, F. Benhiba, A. Jarid, M. Ebn Touhami, A. Zarrouk, Insight into the corrosion inhibition of new amino-acids as efficient inhibitors for mild steel in HCl solution: Experimental studies and theoretical calculations, *J. Mol. Liq.* 334 (2021) 116520. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116520>.
- [356] R. Aslam, M. Mobin, Huda, I.B. Obot, A.H. Alamri, Ionic liquids derived from α -amino acid ester salts as potent green corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl, *J. Mol. Liq.* 318 (2020) 113982. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113982>.
- [357] M. Yeganeh, M.H. Rezvani, S.M. Laribaghal, Electrochemical behavior of additively manufactured 316L stainless steel in H₂SO₄ solution containing methionine as an amino acid, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 627 (2021) 127120. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127120>.
- [358] M. Tang, X. Li, S. Deng, R. Lei, Synergistic inhibition effect of Mikania micrantha extract with KI on steel corrosion in H₂SO₄ solution, *J. Mol. Liq.* 344 (2021) 117926. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117926>.
- [359] G. Wu, C. Lu, X. Wu, S. Zhang, F. He, L. Ling, X-ray photoelectron spectroscopy investigation into thermal degradation and stabilization of polyacrylonitrile fibers, *J. Appl. Polym. Sci.* 94 (2004) 1705–1709. <https://doi.org/10.1002/app.21081>.
- [360] C.L. Chiang, J.M. Yang, Flame retardance and thermal stability of polymer/graphene nanosheet oxide composites, Elsevier Ltd, 2017. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100136-3.00011-x>.
- [361] X. Guo, F. Wu, T. Cheng, H. Huang, Extraction of a high efficiency and long-acting green corrosion inhibitor from silkworm excrement and its adsorption behavior and inhibition mechanism on copper, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 631 (2021) 127679. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127679>.
- [362] I. Milošev, T. Bakarič, S. Zanna, A. Seyeux, P. Rodič, M. Poberžnik, F. Chiter, P. Cornette, D. Costa, A. Kokalj, P. Marcus, Electrochemical, Surface-Analytical, and Computational DFT Study of Alkaline Etched Aluminum Modified by Carboxylic Acids for Corrosion Protection and Hydrophobicity, *J. Electrochem. Soc.* 166 (2019) C3131–C3146. <https://doi.org/10.1149/2.0181911jes>.
- [363] E. McCafferty, Introduction to corrosion science, *Introd. to Corros. Sci.* (2010) 1–575. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0455-3>.
- [364] A. Boag, A.E. Hughes, A.M. Glenn, T.H. Muster, D. McCulloch, Corrosion of AA2024-T3 Part I: Localised corrosion of isolated IM particles, *Corros. Sci.* 53 (2011) 17–26. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.09.009>.
- [365] T. TAGO, N. KATAOKA, H. TANAKA, K. KINOSHITA, S. KISHIDA, XPS study from a clean surface of Al₂O₃ single crystals, *Procedia Eng.* 216 (2017) 175–181. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2018.02.081>.

- [366] P. Rodič, I. Milošev, The influence of additional salts on corrosion inhibition by cerium(III) acetate in the protection of AA7075-T6 in chloride solution, *Corros. Sci.* 149 (2019) 108–122. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.10.021>.
- [367] B. Radojković, D. Marunčić, M. Milošević, S. Grubišić, J. Pejić, B. Jegdić, A. Marinković, Analysis of the Ce(III) chloride, Ce(III) nitrate, and Ce(III) propionate as corrosion inhibitor of the aluminum alloys in NaCl solution, *Mater. Corros.* 73 (2022) 1604–1614. <https://doi.org/10.1002/maco.202213177>.
- [368] P. Rodič, M. Lekka, F. Andreatta, I. Milošev, L. Fedrizzi, The synergistic effect of cerium acetate and sodium sulphate on corrosion inhibition of AA2024-T3 at various temperatures, *Electrochim. Acta.* 370 (2021) 137664. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137664>.
- [369] A. Boag, R.J. Taylor, T.H. Muster, N. Goodman, D. McCulloch, C. Ryan, B. Rout, D. Jamieson, A.E. Hughes, Stable pit formation on AA2024-T3 in a NaCl environment, *Corros. Sci.* 52 (2010) 90–103. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.08.043>.
- [370] T. Hu, H. Shi, D. Hou, T. Wei, S. Fan, F. Liu, E.H. Han, A localized approach to study corrosion inhibition of intermetallic phases of AA 2024-T3 by cerium malate, *Appl. Surf. Sci.* 467–468 (2019) 1011–1032. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.243>.
- [371] T. Kondratenko, O. Ovchinnikov, I. Grevtseva, M. Smirnov, O. Erina, V. Khokhlov, B. Darinsky, E. Tatianina, Thioglycolic acid FTIR spectra on Ag₂S quantum dots interfaces, *Materials (Basel)*. 13 (2020) 1–15. <https://doi.org/10.3390/ma13040909>.
- [372] P.N. Nelson, R.A. Taylor, Theories and experimental investigations of the structural and thermotropic mesomorphic phase behaviors of metal carboxylates, *Appl. Petrochemical Res.* 4 (2014) 253–285. <https://doi.org/10.1007/s13203-014-0044-3>.
- [373] L. Sicard, S. Ammar, F. Herbst, C. Mangeney, F. Fiévet, G. Viau, Preparation of nanocomposite materials from mercaptoacetate-modified platinum nanoparticles and a layered nickel hydroxyacetate salt, *Mater. Res. Bull.* 44 (2009) 1692–1699. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2009.04.004>.
- [374] E.G. Palacios, G. Juárez-López, A.J. Monhemius, Infrared spectroscopy of metal carboxylates: II. Analysis of Fe(III), Ni and Zn carboxylate solutions, *Hydrometallurgy*. 72 (2004) 139–148. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(03\)00137-3](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(03)00137-3).
- [375] J. Zhang, H. Zhang, W. Cao, Z. Pang, J. Li, Y. Shu, C. Zhu, X. Kong, L. Wang, X. Peng, Identification of Facet-Dependent Coordination Structures of Carboxylate Ligands on CdSe Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.* 141 (2019) 15675–15683. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b07836>.
- [376] S. Wageh, A.A. Higazy, A.A. Al-Ghamdi, A.S. Hassouna, Effect of environment on the preparation of CdSe quantum dots capped with mercaptoacetic acid, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 14 (2014) 6442–6451. <https://doi.org/10.1166/jnn.2014.8860>.
- [377] O. V. Ovchinnikov, I.G. Grevtseva, M.S. Smirnov, T.S. Kondratenko, A.S. Perepelitsa, S. V. Aslanov, V.U. Khokhlov, E.P. Tatyana, A.S. Matsukovich, Effect of thioglycolic acid molecules on luminescence properties of Ag₂S quantum dots, *Opt. Quantum Electron.* 52 (2020). <https://doi.org/10.1007/s11082-020-02314-8>.
- [378] Y. Ohashi, T. Takeuchi, A. Ouchi, Y. Yoshino, The Hydrated and Anhydrous Copper(II) Complexes with Thioglycolic Acid Derivatives, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 43 (1970) 2846–2850
- [379] E. Keleş, B. Hazer, F.B. Cömert, Synthesis of antibacterial amphiphilic elastomer based on polystyrene-block-polyisoprene-block-polystyrene via thiol-ene addition, *Mater. Sci. Eng. C*. 33 (2013) 1061–1066. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.11.029>.
- [380] Y. Hui, H. Qizhuang, Y. Jing, Z. Wenjie, Synthesis, Characterization and Antibacterial Properties of Rare Earth (Ce³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Er³⁺) Complexes with L-Aspartic Acid and o-Phenanthroline, *J. Rare Earths*. 24 (2006) 4–8. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(07\)60309-3](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(07)60309-3).
- [381] V. Zahedi Asl, J. Zhao, M.J. Anjum, S. Wei, W. Wang, Z. Zhao, The effect of cerium cation on the microstructure and anti-corrosion performance of LDH conversion coatings on AZ31

- magnesium alloy, *J. Alloys Compd.* 821 (2020) 153248. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153248>.
- [382] M. ZHOU, Q. HE, Synthesis, characterization, and biological properties of nano-rare earth complexes with L-glutamic acid and imidazole, *J. Rare Earths.* 26 (2008) 473–477. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(08\)60121-0](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60121-0).
- [383] K.H. Goh, A.S.M.A. Haseeb, Y.H. Wong, Structural characteristics of samarium oxynitride on silicon substrate, *J. Alloys Compd.* 722 (2017) 729–739. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.179>.
- [384] S. Marcelin, N. Pébère, Synergistic effect between 8-hydroxyquinoline and benzotriazole for the corrosion protection of 2024 aluminium alloy: A local electrochemical impedance approach, *Corros. Sci.* 101 (2015) 66–74. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.09.002>.
- [385] D. Snihirova, S. V. Lamaka, P. Taheri, J.M.C. Mol, M.F. Montemor, Comparison of the synergistic effects of inhibitor mixtures tailored for enhanced corrosion protection of bare and coated AA2024-T3, *Surf. Coatings Technol.* 303 (2016) 342–351. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.10.075>.
- [386] S. V. Lamaka, M.L. Zheludkevich, K.A. Yasakau, M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, High effective organic corrosion inhibitors for 2024 aluminium alloy, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 7231–7247. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.05.058>.
- [387] M.L. Zheludkevich, K.A. Yasakau, S.K. Poznyak, M.G.S. Ferreira, Triazole and thiazole derivatives as corrosion inhibitors for AA2024 aluminium alloy, *Corros. Sci.* 47 (2005) 3368–3383. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.05.040>.
- [388] M.L. Zheludkevich, R. Serra, M.F. Montemor, I.M. Miranda Salvado, M.G.S. Ferreira, Corrosion protective properties of nanostructured sol-gel hybrid coatings to AA2024-T3, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2006) 3084–3094. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.09.007>.
- [389] M. Machkova, E.A. Matter, S. Kozhukharov, V. Kozhukharov, Effect of the anionic part of various Ce(III) salts on the corrosion inhibition efficiency of AA2024 aluminium alloy, *Corros. Sci.* 69 (2013) 396–405. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.01.008>.
- [390] I. Milošev, P. Rodič, Cerium chloride and acetate salts as corrosion inhibitors for aluminum alloy AA7075-T6 in sodium chloride solution, *Corrosion.* 72 (2016) 1021–1034. <https://doi.org/10.5006/1956>.
- [391] A.E. Somers, Y. Peng, A.L. Chong, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, G.B. Deacon, A.E. Hughes, B.R.W. Hinton, J.I. Mardel, P.C. Junk, Advances in the development of rare earth metal and carboxylate compounds as corrosion inhibitors for steel, *Corros. Eng. Sci. Technol.* 55 (2020) 311–321. <https://doi.org/10.1080/1478422X.2020.1754600>.
- [392] G.R. Choppin, Complexes of lanthanide elements with mercaptoacetate ligands, 24 (1962) 1601–1606.
- [393] T.H. Muster, D. Lau, H. Wrubel, N. Sherman, A.E. Hughes, T.G. Harvey, T. Markley, D.L.J. Alexander, P.A. Corrigan, P.A. White, S.G. Hardin, M.A. Glenn, J. Mardel, S.J. Garcia, J.M.C. Mol, An investigation of rare earth chloride mixtures: Combinatorial optimisation for AA2024-t3 corrosion inhibition, *Surf. Interface Anal.* 42 (2010) 170–174. <https://doi.org/10.1002/sia.3172>.
- [394] N.D. Nam, A. Somers, M. Mathesh, M. Seter, B. Hinton, M. Forsyth, M.Y.J. Tan, The behaviour of praseodymium 4-hydroxycinnamate as an inhibitor for carbon dioxide corrosion and oxygen corrosion of steel in NaCl solutions, *Corros. Sci.* 80 (2014) 128–138. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.11.013>.
- [395] F. Blin, S.G. Leary, G.B. Deacon, P.C. Junk, M. Forsyth, The nature of the surface film on steel treated with cerium and lanthanum cinnamate based corrosion inhibitors, *Corros. Sci.* 48 (2006) 404–419. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.01.009>.
- [396] I. Mohammadi, T. Shahrabi, M. Mahdavian, M. Izadi, Cerium/diethyldithiocarbamate complex as a novel corrosion inhibitive pigment for AA2024-T3, *Sci. Rep.* 10 (2020) 1–15. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-61946-8>.
- [397] J. Wang, J. Zhao, M. Tabish, L. Peng, Q. Cheng, F. Shi, Long-term corrosion inhibition for

- AA5052 aluminum alloy by an eco-friendly hybrid inhibitor: Synergism inhibition between rosemary extract and zinc chloride in 0.05 M NaCl solution, *J. Ind. Eng. Chem.* 120 (2023) 302–315. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.12.037>.
- [398] H. Yang, X. Li, Y. Wang, L. Gao, J. Li, D. Zhang, T. Lin, Excellent performance of aluminium anode based on dithiothreitol additives for alkaline aluminium/air batteries, *J. Power Sources.* 452 (2020) 227785. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.227785>.
- [399] L.M. Zhang, S.D. Zhang, A.L. Ma, A.J. Umoh, H.X. Hu, Y.G. Zheng, B.J. Yang, J.Q. Wang, Influence of cerium content on the corrosion behavior of Al-Co-Ce amorphous alloys in 0.6 M NaCl solution, *J. Mater. Sci. Technol.* 35 (2019) 1378–1387. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.03.014>.
- [400] P. Rodič, I. Milošev, G.S. Frankel, Corrosion of Synthetic Intermetallic Compounds and AA7075-T6 in Dilute Harrison's Solution and Inhibition by Cerium(III) Salts, *J. Electrochem. Soc.* 170 (2023) 031503. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/acc0a3>.
- [401] H. Wei, J. Tang, X. Chen, Y. Tang, X. Zhao, Y. Zuo, Influence of organic and inorganic cerium salts on the protective performance of epoxy coating, *Prog. Org. Coatings.* 166 (2022) 106763. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.106763>.
- [402] S.M. Gad, X. Zhou, S.B. Lyon, S. Emad, Inhibition mechanism of anticorrosion pigments leached from organic coatings: Comparison between salt spray and immersion testing, *Prog. Org. Coatings.* 174 (2023) 107266. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.107266>.
- [403] J. Jayaraj, S.A. Kumar, A. Srinivasan, K.G. Raghu, C. Arunchandran, V. Rajinikanth, Corrosion and in vitro characteristics of cerium phosphate based chemical conversion coating on AZ31 magnesium alloy, *Appl. Surf. Sci.* 644 (2024) 158797. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.158797>.
- [404] Y. Hu, X. Cao, X. Ma, J. Pan, G. Cai, X. Zhang, Z. Dong, A bifunctional epoxy coating doped by cerium (III)-8-hydroxyquinoline: Early self-reporting and stimuli-responsive inhibition on corrosion of Al substrate, *Prog. Org. Coatings.* 182 (2023) 107616. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.107616>.
- [405] S.M. Gad, Z. Jin, S. Emad, J.E. Vergara, D.S. Yawas, I.M. Dagwa, I. Momoh-Bello Omiogbemi, Potential of rare-earth compounds as anticorrosion pigment for protection of aerospace AA2198-T851 alloy, *Heliyon.* 9 (2023) e14693. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e14693>.
- [406] P.G. Allen, J.J. Bucher, D.K. Shuh, N.M. Edelstein, I. Craig, Coordination chemistry of trivalent lanthanide and actinide ions in dilute and concentrated chloride solutions, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 595–601. <https://doi.org/10.1021/ic9905953>.
- [407] W.W. Rudolph, G. Irmer, Raman spectroscopic characterization of light rare earth ions: La³⁺, Ce³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺ and Sm³⁺ - hydration and ion pair formation, *Dalt. Trans.* 46 (2017) 4235–4244. <https://doi.org/10.1039/c7dt00008a>.
- [408] P. Dangelo, A. Zitolo, V. Migliorati, G. Chillemi, M. Duvail, P. Vitorge, S. Abadie, R. Spezia, Revised ionic radii of lanthanoid(III) ions in aqueous solution, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 4572–4579. <https://doi.org/10.1021/ic200260r>.
- [409] P. D'Angelo, R. Spezia, Hydration of lanthanoids(III) and actinoids(III): An experimental/theoretical saga, *Chem. - A Eur. J.* 18 (2012) 11162–11178. <https://doi.org/10.1002/chem.201200572>.
- [410] O.M.D. Lutz, T.S. Hofer, B.R. Randolph, B.M. Rode, Computational study of the cerium(III) ion in aqueous environment, *Chem. Phys. Lett.* 539–540 (2012) 50–53. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.05.023>.
- [411] T.S. Hofer, A.K.H. Weiss, B.R. Randolph, B.M. Rode, Hydration of highly charged ions, *Chem. Phys. Lett.* 512 (2011) 139–145. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.05.060>.
- [412] T. Behrsing, G.B. Deacon, P.C. Junk, *The chemistry of rare earth metals, compounds, and corrosion inhibitors*, Woodhead Publishing Limited, 2014. <https://doi.org/10.1533/9780857093585.1>.
- [413] T. Hashimoto, X. Zhang, X. Zhou, P. Skeldon, S.J. Haigh, G.E. Thompson, Investigation of

- dealloying of S phase (Al₂CuMg) in AA 2024-T3 aluminium alloy using high resolution 2D and 3D electron imaging, *Corros. Sci.* 103 (2016) 157–164. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.11.013>.
- [414] F.M. Queiroz, M. Terada, A.F.S. Bugarin, H.G. de Melo, I. Costa, the AA2024-T3, *Metals (Basel)*. 11 (2021) 980.
- [415] M. Schneider, T. Liebmann, U. Langklotz, A. Michaelis, Microelectrochemical investigation of anodic oxide formation on the aluminum alloy AA2024, *Electrochim. Acta.* 249 (2017) 198–205. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.07.160>.
- [416] J. Li, N. Birbilis, R.G. Buchheit, Electrochemical assessment of interfacial characteristics of intermetallic phases present in aluminium alloy 2024-T3, *Corros. Sci.* 101 (2015) 155–164. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.09.012>.
- [417] M. Seter, G.M.A. Girard, W.W. Lee, G. Deacon, P. Junk, B. Hinton, M. Forsyth, The influence of organic structure and rare earth metal cation on the corrosion efficiency observed on AS1020 steel compared with La(4OHCin)₃, *AIMS Mater. Sci.* 2 (2015) 1–15. <https://doi.org/10.3934/matiersci.2015.1.1>.
- [418] A.J. Aldykewicz, H.S. Isaacs, A.J. Davenport, The Investigation of Cerium as a Cathodic Inhibitor for Aluminum-Copper Alloys, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 3342–3350. <https://doi.org/10.1149/1.2049985>.
- [419] L. Paussa, F. Andreatta, D. De Felicis, E. Bemporad, L. Fedrizzi, Investigation of AA2024-T3 surfaces modified by cerium compounds: A localized approach, *Corros. Sci.* 78 (2014) 215–222. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.10.001>.

Biografija

Andela R. Simović je rođena 17.04.1991. godine u Nikšiću gde je završila osnovnu školu i gimnaziju. Osnovne studije na Metalurško-tehnološkom-fakultetu, Univerziteta Crne Gore, u Podgorici, studijski program Hemijska tehnologija, upisala je školske 2010/2011 godine, a diplomirala je u septembru 2014. godine. Master akademske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu, studijaski program Hemijsko inženjerstvo, upisala je školske 2014/2015 godine, a završila u maju 2017.godine. Doktorske akademske studije upisala je školske 2017/2018 godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu, studijski program Hemijsko inženjerstvo, pod mentorstvom dr Jelene Bajat, redovnog profesora Tehnološko-metalurškog fakulteta. Položila je sve ispite predviđene planom i programom na doktorskim studijama sa prosečnom ocenom 10,00.

2014/2015 godine je odradila pripravnčki kao nastavnik hemije u osnovnoj školi u Nikšiću i položila stručni i državni ispit. 2016/2017 je radila kao profesor hemije u dve srednje škole u Nikšiću. Od avgusta 2019. godine je bila zaposlena na Inovacionom centru Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu. Od marta 2023. godine je zaposlena na Institutu za hemiju, tehnologiju i metalurgiju u Beogradu-Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju.

Od avgusta 2019. godine je angažovana na nacionalnom projektu pod nazivom: „Sinteza, razvoj tehnologija dobijanja i primena nanostrukturnih multifunkcionalnih materijala definisanih svojstava” (broj ugovora III 45019, rukovodilac projekta prof. Đorđe Janačković), finansiranog od Ministarstva obrazovanja, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Autor je i koautor osam radova kategorije M20, jedanaest saopštenja na međunarodnim naučnim skupovima i pet na nacionalnim. Član je Srpskog hemijskog društva i Međunarodnog društva elektrohemije. Učestvovala je u izradi tri završna rada.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора _____

Број индекса _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

У Београду, _____

Потпис аутора

образац изјаве о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора _____

Број индекса _____

Студијски програм _____

Наслов рада _____

Ментор _____

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањивања у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, _____

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.

Оцена извештаја о провери оригиналности докторске дисертације

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду и налаза у извештају из програма iThenticate којим је извршена провера оригиналности докторске дисертације „Инхибиторско дејство деривата органских киселина и екстраката биљака као еколошки прихватљивих инхибитора корозије метала” од 14.03.2024. године, аутора Анђеле Симовић, констатујем да утврђено подударане текста износи 2 %. Овај степен подударности последица је употребе стручних термина и назива метода који се налазе у тези.

На основу свега изнетог, а у складу са чланом 8. став 2. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, изјављујем да извештај указује на оригиналност докторске дисертације Анђеле Симовић, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

У Београду,

Ментор

Др Јелена Бајат, редовни професор
Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет