



Bakırın Asidik Ortamdaki Korozyonuna Hurma (*Phoenix dactylifera*) Çekirdeğinin İnhibisyon Etkisinin İncelenmesi

Ece ALTUNBAŞ ŞAHİN¹, Yeşim AYDIN DURSUN², Mehmet TUNÇ³, İbrahim Halil GEÇİBESLER³, Ramazan SOLMAZ³

¹ Bingöl Üniversitesi, Genç MYO, Sivil Savunma ve İtfaiyecilik Programı, 12000 Bingöl/Türkiye

² Bingöl Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, 12000 Bingöl/Türkiye

³ Bingöl Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Fakültesi, İş Sağlığı ve Güvenliği Bölümü, 12000, Bingöl/Türkiye

Ece ALTUNBAŞ ŞAHİN ORCID No: 0000-000232010487

Yeşim AYDIN DURSUN ORCID ID: 0000-0003-2052-8817

Mehmet TUNÇ ORCID ID: 0000-0002-3757-2315

İbrahim Halil GEÇİBESLER ORCID ID: 0000-0002-4473-2671

Ramazan SOLMAZ ORCID ID: 0000-0002-9295-1203

*Sorumlu yazar: ealtunbassahin@gmail.com, easahin@bingol.edu.tr

(Alınış: 15.09.2021, Kabul: 13.10.2021, Online Yayınlanma: 31.12.2021)

Anahtar Kelimeler

Korozyon inhibitörleri, Doğal atıklar, Bakır, Korozyon, H₂SO₄ çözeltisi

Öz: İnhibitör kullanımı, metalik malzemeleri korozyondan korumak için tercih edilen en yaygın yöntemlerden bir tanesidir. Korozyon inhibitörü olarak organik maddeler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte bu tür maddelerin yüksek maliyetleri ve toksik özellikleri kullanımlarını kısıtlar. Yapılan son çalışmalar, çevre dostu doğal ürünler ya da bu ürünlerden elde edilen atıkların korozyon inhibitörü olarak kullanılabilirliklerini göstermektedir. Bu çalışmada, çevre dostu doğal bir atık olan hurma (*Phoenix dactylifera*) çekirdeği ekstresinin (PDSE) bakırın 0,5 M H₂SO₄ çözeltisindeki korozyonuna inhibisyon etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, açık devre potansiyelinin zamanla değişimi (E_{ocp-t}), lineer polarizasyon direnci (LPR), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve potansiyodinamik polarizasyon (PP) teknikleri kullanılmıştır. İnhibitörlü ortamda bekletilen bakırın yüzeyi SEM ve temas açısı kullanılarak karakterize edilmiştir. İnhibitör içeren ortamda bakırın yüzey yükü, sıfır yük potansiyeli (PZC) tekniği ile belirlenmiş ve bir adsorpsiyon mekanizması önerilmiştir. Sonuçlar, PDSE'nin 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde bakırın korozyonunu yavaşlattığını göstermiştir.

Investigation of the Inhibition Effect of Palm (*Phoenix dactylifera*) Seed to the Corrosion of Copper

Keywords

Corrosion inhibitors, Natural wastes, Copper, Corrosion, H₂SO₄ solution

Abstract: The use of inhibitors is one of the most common methods preferred to protect metallic materials from corrosion. Organic substances as the corrosion inhibitors are widely used. However, high costs and toxic properties of organic substances restrict their use. Recent studies show that the wastes obtained from environmentally friendly natural products or products can be used as corrosion inhibitors. In this study, the inhibition of the effect of palm (*Phoenix dactylifera*) seed (PDSE), which is an eco-friendly natural waste, on the corrosion of copper in 0.5 M H₂SO₄ solution was investigated. For this aim, the change of open circuit potential as a function of exposure time (E_{ocp-t}), linear polarization resistance (LPR), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization (PP) techniques were used. The surface of copper, which was exposed to the inhibited media was characterized by the SEM and contact angle measurements. The surface charge of copper in the inhibitor containing solution was determined by zero charge potential (PZC) technique and an adsorption mechanism was proposed. The results showed that PDSE slow the corrosion rate of copper in 0.5 M H₂SO₄ solution.

1. GİRİŞ

Bakır ve alaşımları yüksek termal iletkenlikleri, mekanik özellikleri, kolay ve düşük maliyette üretilmeleri gibi önemli özelliklerinden dolayı başta otomotiv ve elektronik endüstrisi olmak üzere birçok sektörde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bununla birlikte en fazla ve en hızlı korozyona uğrayan yapı malzemelerindendir. Bu durum, bakırın endüstriyel uygulamalarda kullanımını kısıtlamaktadır [1-5].

Korozyonu tanımlarken, metalik malzemenin çevresel etkilerle kimyasal ve elektrokimyasal olarak aşınması olarak ifade etmek doğru bir yaklaşım olacaktır. Metalik malzemeler kullandıkları ortamın da etkisi ile korozyona uğrarlar. Korozyon metalik malzemenin başta mekanik özellikleri olmak üzere birçok özelliğini değiştirerek kullanımını kısıtlarken ömrünü de azaltmaktadır [6-8].

Korozyon sadece metalik malzeme kaybı olarak düşünülmemelidir. Doğrudan veya dolaylı yollarla, başta endüstriyel yatırımlar olmak üzere birçok üretimin maliyetini de etkilediğini unutmamak gerekir. Yapılan çalışmalar dünyadaki korozyon kayıplarının ülkelere her yıl gayri safi milli hasıllarının yaklaşık % 4 – 6'sı arasında ilave bir yük yüklediğini göstermektedir. Türkiye için bu değer % 4,5 dolayında olduğu düşünülmektedir [9,10].

İnhibitörler, korozif ortama az miktarlarda eklendiklerinde metalin korozyon hızını azaltan maddelerdir. Özellikle organik inhibitörler sanayide inhibitör uygulamalarında tercih edilmektedir. Bu tür maddeler, etkileşim halinde oldukları metalin yüzeyine adsorplanırlar [11]. Bu şekilde anodik ve katodik tepkimenin hızını azaltıp korozyonu yavaşlatabilirler. Özellikle yapısında karbonil ($-C=O$), azo ($-N=N-$), olefinik ($R=R$), azot, sülfür, fosfor ve oksijen bulduran maddeler inhibitör uygulamalarında tercih edilmektedir. Bu yapıları bulduran bileşiklerin metallerin korozyon hızını daha etkin bir şekilde düşürdüğü literatür çalışmaları ile tespit edilmiştir [12-14]. Bununla birlikte, metallerin korunması için organik inhibitör tercihi yapılırken, inhibitörün koruma etkinliğinin yanında çevreye olan toksik etkisi de göz önünde bulundurulmalıdır. Yüksek düzeyde koruma etkisi sağlayan bazı inhibitörler, toksik özelliklerinden dolayı çevreye büyük zararlar verebilmektedir [12-14].

Bitkiler, bitki meyveleri, tohumlar, çeşitli kabuklar, bitki kökleri ve yaprakların ekstralarının inhibitör etkinlikleri birçok araştırmaya konu olmuştur [5,14]. Yapılan çalışmalar, bitki ekstralarının, inhibisyon etkinliği yüksek doğal olarak sentezlenmiş, amino asitler, organik asitler, alkaloidler, polifenoller ve tanenler açısından oldukça zengin kaynaklar olduğu belirlenmiştir [5,14,15].

Korozyon inhibitörü olarak sentetik inhibitörlerin kullanılması canlı sağlığı için tehdit oluşturduğundan, son zamanlarda birçok alternatif çevre dostu korozyon inhibitörü geliştirilmiştir. Doğal ürünler ve bu ürünlerin atıklarından elde edilen maddeler, ekonomik olmaları, üretimlerinin kolay olması ve çevre dostu olmaları nedeni ile korozyon inhibitörü uygulamalarında ön plana çıkmıştır [16-20]. Örneğin Rehan [21], hurma ve kına bitkilerinin yapraklarının sudaki ekstralarının, asidik ve alkali ortamda demir ve alüminyum için korozyon etkinliğini incelemiştir. Her iki tür içinde metal yüzeyinde inhibitörlerin, kimyasal inhibisyon temelli olduğu ve metal yüzeyine sıkı bir şekilde tutunduğunu belirtmişlerdir. He ve ark. [22], asidik ortamda, papaya yapraklarından elde ettikleri ekstralarının bakırın korozyon hızı üzerine etkisini araştırmışlardır. Deneysel sonuçlar, papaya yapraklarının bakırın asidik çözeltideki korozyonuna karma tip inhibitör olarak etki ettiğini göstermiştir. XPS sonuçlarına göre, Cu yüzeyinde Cu-S bağı ve Cu-N bağı ile bir film oluşturmaktadır.

PDSE'nin yumuşak çeliğin asidik ortamdaki korozyon hızına etkisi [23] daha önce grubumuz tarafından çalışılmıştır. Bununla birlikte; aynı maddenin bakır için inhibitör uygulamaları literatürde bulunmamaktadır.

Bu çalışmada, bakırın korozyonuna, çevre dostu doğal bir atık olan PDSE'nin inhibisyon etkisi 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde araştırılmıştır. Açık devre potansiyelinin zamanla değişimi ($E_{ocp}-t$), lineer polarizasyon direnci (LPR), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve potansiyodinamik polarizasyon (PP) teknikleri bu amaçla kullanılmıştır. Bakırın yüzeyi, SEM ve temas açısı kullanılarak karakterize edilmiştir. İnhibitör içeren ortamda yüzey yükü sıfır yük potansiyeli (PZC) tekniği ile belirlenmiş ve adsorpsiyon mekanizması önerilmiştir.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. PDSE Ekstrelerinin Hazırlanması

Çalışmada kullanılan hurma yerel marketlerden temin edilmiş ve kurutma işleminden önce kabuk, etli kısım ve çekirdek olarak ayrılmıştır. İnhibitör uygulamasında kullanılacak çekirdek, güneş ışığı almayacak şekilde baskısız kağıtlar üzerinde kurutulmuştur. Çekirdeğin tamamen kurutulmasından sonra, laboratuvar tipi bir değirmen yardımı ile öğürtme işlemi gerçekleştirilmiştir. Öğürtme işleminden sonra elde edilen ürün, farklı tanecik büyüklüklerine sahip eleklerden geçirilmiştir (100-1400 mesh). Ekstraksiyon işlemi metanol:kloroform (1:1;v:v) karışımında gerçekleştirilmiştir [23].

2.2. Elektrotların Hazırlanması

Çalışma elektrotu olarak kullanılan, bileşimi bilinen (% 99,9) bakır metali $0,283 \text{ cm}^2$ yüzey alanına sahiptir ve silindirik çubuklardan yaklaşık 5 cm uzunluğunda kesilerek hazırlanmıştır. Bakır çubuklar

kesildikten sonra, ölçüm yapılacak ucu açıkta kalacak şekilde polyester blok içerisinde gömülürken; diğer ucuna, iletkenliğin sağlanması için bakır tel geçirilmiştir [23]. Her ölçümden önce çalışma elektrotlarının yüzeyleri metal parlatici kullanılarak, farklı gritli (100-2000) zımpara kağıtları ile parlatılmıştır. 1 x 1 cm² toplam yüzey alanına sahip Pt levha dan hazırlanan elektrot karşı elektrot olarak kullanılmıştır. Referans elektrot olarak ise ticari olarak temin edilen Ag/AgCl (3,0 M KCl) kullanılmıştır.

2.3. Elektrokimyasal Ölçümler

Elektrokimyasal deneylerin tamamı üç elektrot tekniği yardımı ile CHI 6096E marka elektrokimyasal analizör kullanılarak yapılmıştır. Tüm deneyler, 298 °K'de ve atmosfere açık koşullarda gerçekleştirilmiştir. Bakır elektrot, inhibitör içermeyen ve farklı derişimlerde (2000-100 ppm) inhibitör içeren 0,5 M H₂SO₄ çözeltisine daldırılmış ve açık devre potansiyelinin dengeye gelmesi için 1 saat bekletilmiştir. İnhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlardaki açık devre potansiyellerinin dengeye geldiğini belirlemek için $E_{ocp}-t$ eğrileri 1 saat boyunca kaydedilmiştir.

EIS ölçümleri, inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda $E_{ocp}-t$ bitir bitmez, sistemden okunan açık devre potansiyelinde gerçekleştirilmiştir. EIS eğrilerinden elde edilen sonuçlar ile inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda bakır elektrot için polarizasyon (R_p) değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan bu R_p değerlerinden PDSE'nin inhibisyon etkinliği (% E) Eşitlik 1'de belirtildiği gibi hesaplanmıştır [24];

$$\%E = \left(\frac{R'_p - R_p}{R'_p} \right) \times 100 \quad (1)$$

Eşitlik 1'de verilen R_p değerleri ile inhibitörlü (R'_p) ve inhibitörsüz (R_p) ortamlarda bakır elektrotun polarizasyon değerlerini ifade etmektedir.

EIS ölçümlerinin hemen ardından, aynı sistem kullanılarak LPR ölçümleri yapılmıştır. LPR ölçümleri açık devre potansiyelinden itibaren ± 10 mV potansiyellerde, sabit tarama hızı (1,0 mVs⁻¹) uygulanarak yapılmıştır. Elde edilen akım-potansiyel eğrilerinin eğiminden R_p değerleri inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlar için hesaplanmıştır. R_p değerlerinden bakırın farklı derişimlerde PDSE içeren asidik ortamda inhibisyon etkinliği (% E) hesaplanmıştır [24].

PP ölçümleri, LPR ölçümleri hemen ardından, kullanılan sistem değiştirilmeden gerçekleştirilmiştir. PP ölçümleri, sistemden okunan açık devre potansiyellerinden daha katodik ve daha anodik potansiyellere doğru yapılmıştır (1,0 mVs⁻¹) $\log i-E$ eğrilerinden korozyon akım yoğunluğu (i_{kor}) değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan akım yoğunluğu yardımı ile de inhibitörlü ve inhibitör içermeyen asidik

ortamlarda bakırın korozyon hızı belirlenmiştir. Elde edilen akım yoğunluğu değerlerinden inhibitör filmin etkinliği (% E) Eşitlik 2 yardımı ile hesaplanmıştır [24].

$$\%E = \left(\frac{i - i'}{i} \right) \times 100 \quad (2)$$

Eşitlik 2'de verilen i' ve i sırası ile inhibitör içeren ve içermeyen asidik ortamlarda bakır elektrotun korozyon akım yoğunluğu değerlerini ifade etmektedir.

Bakırın yüzeyi, SEM, EDX, AFM ve temas açısı kullanılarak karakterize edilmiş ve inhibitör içeren ortamda yüzey yükü PZC tekniği ile belirlenmiştir.

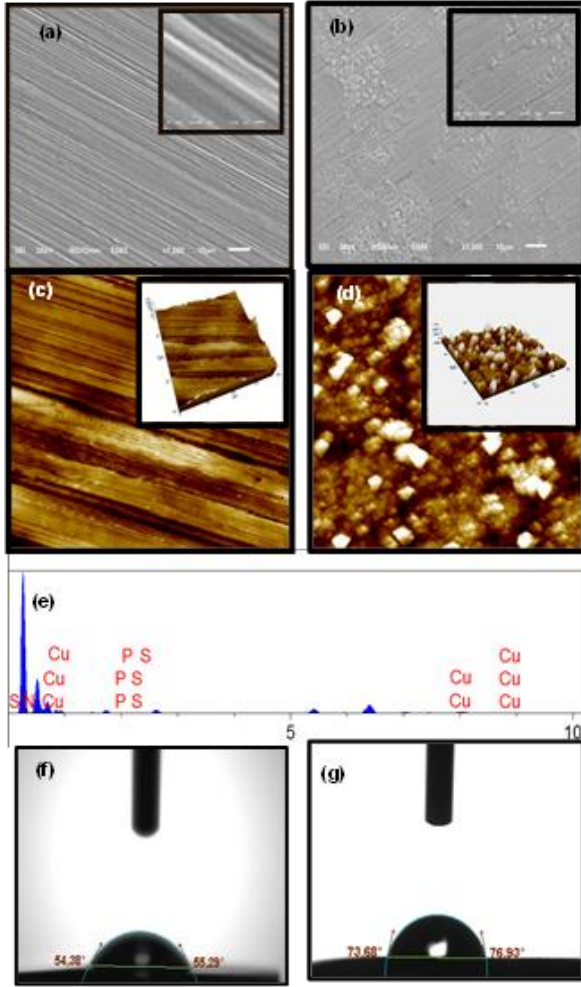
3. BULGULAR

3.1. Yüzey Analizleri

Şekil 1a ve c ile b ve d'de, bakır elektrotun sırasıyla inhibitör içermeyen ve içeren ortamlardaki SEM ve AFM görüntüleri verilmiştir. Şekil 1'de görüldüğü gibi, inhibitör içeren ortamda, inhibitörsüz ortama göre oldukça farklı bir yüzey oluşmuştur. Buna göre, PDSE moleküllerinin asidik ortamda bakır yüzeyini kaplandığı söylenebilir. Şekil 1e'de ise inhibitör içeren ortamda bakır elektrot için EDX sonuçları verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, bakır yüzeyinde farklı oranlarda S, N ve P elementleri olduğu görülmektedir. Bu durum, yüzeyde PDSE inhibitörünün varlığını kanıtlamaktadır [25].

Ayrıca, N, S ve P içeren birçok maddenin korozyon inhibitörü olarak kullanıldığı göz önünde bulundurulduğunda [24], PSDE içinde asidik ortamda korozyon inhibitörü olarak etkin bir durum sergileyeceği düşünülebilir.

İnhibitör çalışmalarında metal yüzeyinin (film) hidrofobik/hidrofilik özelliklerini belirlemek için temas açısı ölçümleri kullanılır. İnhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda elde edilen temas açısı verileri Şekil 1 f ve g'de gösterilmiştir. Asidik ortama maruz kalan bakır için temas açısı 54,83°'dir. Öte yandan, temas açısı, PDSE içeren asidik ortamda 1 saat boyunca inhibe edilmiş çözeltiliye maruz kalan metal yüzeyde 75,305°'e yükselmiştir. Artan temas açısı değeri, bakır yüzeyine inhibitör moleküllerin adsorpsiyonu ile açıklanabilir ve bu durum yüzeyin hidrofobikliğini arttırabilir [26].



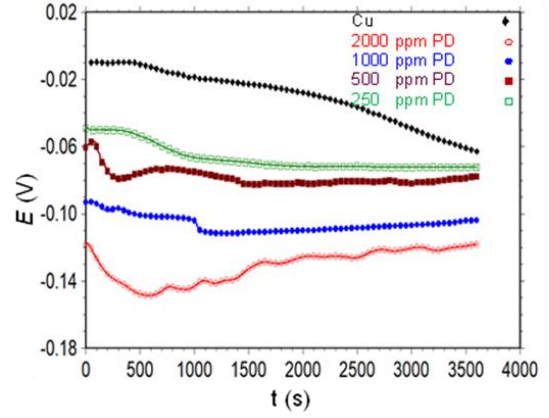
Şekil 1. Bakır elektrotun PDSE içermeyen (a,c,f), PDSE içeren (b,d,g) 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde SEM (a, b), AFM görüntüleri (c, d) ve temas açısı ölçümleri (f, g) ve PDSE içeren asidik ortamdaki EDX spektrumu

3.2. Elektrokimyasal Analizler

3.2.1. Açık Devre Potansiyelinin Zamanla Değişimi

Bakır elektrot inhibitör içermeyen ve farklı derişimlerde inhibitör içeren 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde 1 saat boyunca açık devre potansiyelinin dengeye gelmesi için daldırılmıştır. Elde edilen açık devre potansiyelinin zamanla değişim ($E_{ocp}-t$) eğrileri Şekil 2’de verilmiştir.

Şekil 2’de görüldüğü gibi inhibitör içermeyen ortamda, bakırın asidik ortamdaki açık devre potansiyeli negatif potansiyellere kaymaktadır. Asidik ortama PDSE inhibitörü eklendiğinde ise bakır için potansiyel değerlerinin azaldığı ve inhibitör içermeyen ortama göre daha negatif potansiyelerde olduğu belirlenmiştir. Bu durum, 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde PDSE inhibitörü varlığında, bakırın katodik reaksiyonu üzerindeki etkisinin anodik reaksiyona göre daha etkin olması ile açıklanabilir [26, 27].



Şekil 2. Bakır elektrotun farklı derişimlerde PDSE içeren (2000 ppm: ○, 1000 ppm PD: ●, 500 ppm PD: ■, 250 ppm PD: □) ve içermeyen 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen $E_{ocp}-t$ eğrileri

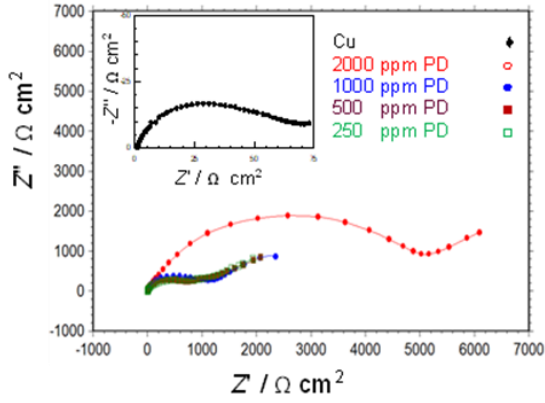
3.2.2. Elektrokimyasal İmpedans Eğrileri

Bakır için farklı derişimlerde (2000-100 ppm) PDSE içeren 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde 1 saat daldırma süresi sonunda elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 3’te, bu eğrilerden elde edilen elektrokimyasal parametreler ise Tablo 1’de verilmiştir. Şekil 3’te verilen Nyquist eğrileri incelendiğinde; inhibitör içeren ortamlarda, her derişim için eğrinin şekli değişmemekle birlikte inhibitör içermeyen ortamla kıyaslandığında direncin önemli ölçüde arttığı görülmektedir. İnhibitör içeren ortamlarda R_p değerleri artan derişimle birlikte artmaktadır. Bakır için Nyquist eğrilerinden hesaplanan R_p değeri 77 ohm cm²’dir. En yüksek derişim için belirlenen R_p değeri 7395 ohm cm²’dir. Bu artış, inhibitörün metal yüzeyine adsorplanıp koruyucu bir film oluşturduğunu göstermektedir [3, 4, 11]. Ayrıca Tablo 1’de görüldüğü gibi LPR ölçümlerinden elde edilen R_p değerleri, Nyquist eğrilerinden elde edilen değerler ile uyumludur.

Tablo 1. Bakır elektrotun 0,5 M H₂SO₄ çözeltisi ve farklı derişimlerde PDSE içeren ortamlarda EIS ve LPR ölçümlerinden elde edilen korozyon parametreleri

	C (ppm)	EIS		LPR	
		$R_p/\Omega \text{ cm}^2$	E%	$R_p/\Omega \text{ cm}^2$	E%
Cu	-	77	-	77	-
PDSE	100	1919	96,0	1699	95,4
	250	1988	96,1	1792	95,7
	500	4473	98,3	3442	97,7
	1000	5580	98,6	3873	98,0
	2000	7395	98,9	5533	98,6

Metal/çözelti ara yüzeyinde inhibitör moleküllerinin adsorpsiyonu, R_p değerlerini arttırmaktadır. R_p ’nin artması, bakırın korozyon hızının azaldığını göstermektedir [27].



Şekil 3. Bakır elektrotların farklı derişimlere PDSE içeren 2000 ppm: ○, 1000 ppm PD: ●, 500 ppm PD: ■, 250 ppm PD: □ ve içermeyen 0,5 M H₂SO₄ çözeltilerinde elde edilen Nyquist eğrileri

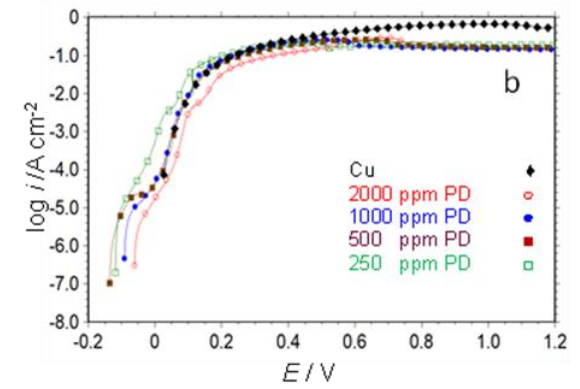
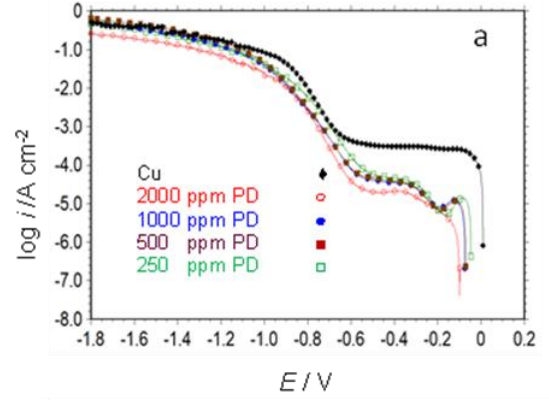
3.2.3. Yarı Logaritmik Akım-Potansiyel Eğrileri

İnhibitör içermeyen ve farklı derişimlerde (2000 – 100 ppm) PDSE içeren 0,5 M H₂SO₄ çözeltilerinde bakırın elektrokimyasal davranışları yarı logaritmik akım potansiyel eğrilerinden faydalanarak belirlenmiştir. Elde edilen eğriler Şekil 4'te, bu eğrilerden hesaplanan korozyon hızı (i_{kor}), korozyon potansiyeli (E_{kor}), korozyon hızı (KH) ve inhibisyon etkinliği (E%) sonuçları Tablo 2'de verilmiştir. Bakırın, inhibitör içermeyen 0,5 M H₂SO₄ çözeltilerinde belirlenen E_{kor} değeri 0,020 V'dur. Aynı ortamda ve aynı koşullarda ortama farklı derişimler de inhibitör eklenmesi ile eğrilerinin karakteristiğinin değişmediği, bununla birlikte E_{kor} değerlerinin daha negatif potansiyellere kaydığı gözlemlenmiştir. E_{kor} değerlerindeki bu kayma, artan inhibitör derişimi ile artarken, değerler -0,098V ile -0,069 V aralığındadır.

Tablo 2'den görüleceği gibi inhibitör içermeyen asidik ortamda bakır için i_{kor} değeri 4,789 $\mu\text{A cm}^{-2}$ 'dir. PDSE inhibitörünün varlığında ise i_{kor} daha düşük değerdedir (0,926 – 3,729 $\mu\text{A cm}^{-2}$). Bu rakamsal verilerden de anlaşılacağı gibi, asidik ortama PDSE inhibitörünün farklı derişimlerde eklenmesi, anodik metal çözünmesi ve katodik bölgede hidrojen oluşum reaksiyonunu azaltmaktadır. Potansiyodinamik ölçümlerden belirlenen etkinlik değerleri % 80,66 - 22,55 aralığında değişmektedir.

Tablo 2. Farklı derişimlerde PDSE içeren ve içermeyen 0,5 M H₂SO₄ çözeltilerde yarı logaritmik akım-potansiyel eğrilerinde elde edilen korozyon parametreleri

	C (ppm)	E_{kor} (V, Ag/AgCl)	i_{kor} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	KH (mm yıl^{-1})	E%
Cu	-	0,020	4,789	196,1	
	100	-0,069	3,709	151,8	22,55
	250	-0,067	3,144	47,34	34,35
	500	-0,070	2,144	32,28	55,23
PDSE	1000	-0,090	1,068	16,08	77,70
	2000	-0,098	0,926	13,94	80,66



Şekil 4. Bakır elektrotun farklı derişimlerde PDSE içeren ve içermeyen 0,5 M H₂SO₄ çözeltilerinde elde edilen katodik (a) ve anodik (b) akım-potansiyel eğrileri

3.2.4. Adsorpsiyon İzotermi ve Yüzey Mekanizması

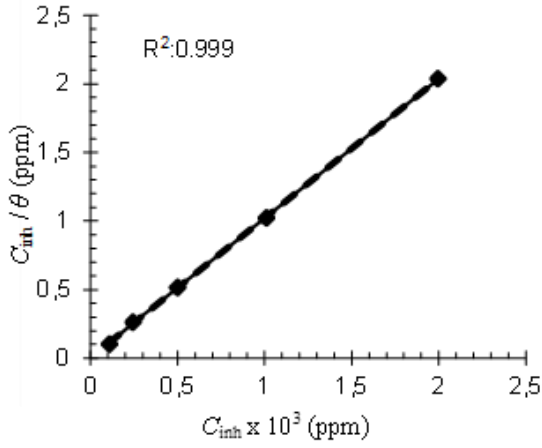
Korozyon çalışmalarında, metal yüzeyi ve inhibitör molekülleri arasındaki etkileşimler adsorpsiyon izotermi yardımıyla aydınlatılabilir [27]. Metal/çözelti ara yüzeyindeki adsorpsiyon mekanizması EIS ve LPR ölçümlerinden hesaplanan yüzey kaplanma kesirleri ile belirlenmiştir. Şekil 5'te görüldüğü gibi, C (derişim)'ye karşı grafiğe geçirilen C/ θ (yüzey kaplama kesri) değişiminin doğrusal olması ($R^2 \cong 1$) PDSE'nin asidik çözeltide bakırın yüzeyine adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu göstermektedir. Eşitlik 4'te bu izotermi gösterilmektedir [28].

$$\frac{C_{(inh)}}{\theta} = \frac{1}{K_{(ads)}} + C_{(inh)} \quad (4)$$

Eşitlik 4 yardımı ile izotermi kaymasından K_{ads} değeri $0,984 \times 10^3$ olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan K_{ads} değerinin yüksek olması kullanılan PDSE inhibitörünün asidik ortamda bakır metal yüzeyine güçlü bir şekilde adsorbe olabileceğini göstermektedir [28].

Adsorpsiyon serbest enerjisi (ΔG°_{ads}) ise aşağıda verilen Eşitlik 5 yardımıyla hesaplanmıştır;

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln(55,5K_{ads}) \quad (5)$$



Şekil 5. Bakırın inhibitörlü ortamda elde edilen Langmuir adsorpsiyon izotermi

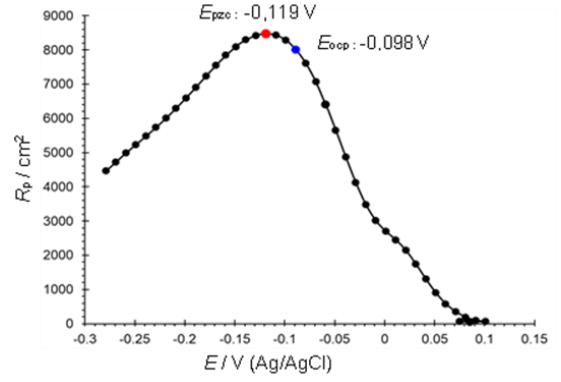
Eşitlik 5'ten, PDSE inhibitörünün 0,5 M H₂SO₄ içerisinde ΔG°_{ads} değeri -27.025 kJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Negatif ΔG°_{ads} değeri, inhibitörün metal yüzeyine adsorpsiyonunun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. ΔG°_{ads} değerinin yüksek olması ise inhibitör molekülleri ve metal yüzeyi arasında güçlü etkileşimler ile açıklanabilir [27].

3.2.5. Sıfır Yük Potansiyeli

E_{pzc} , organik bileşikler ve metaller arasındaki etkileşim türü hakkında önemli bilgiler verir [18]. E_r , Antropov'un rasyonel korozyon potansiyeli olarak tanımlanır ve Eşitlik 6'da verilen formüle göre elde edilir [18],

$$E_r = E_{ocp} - E_{pzc} \quad (6)$$

Eşitlik 6'da E_{ocp} açık devre potansiyeline, E_{pzc} ise sıfır yük potansiyeline karşılık gelmektedir. Şekil 6'da görüldüğü gibi, PDSE'nin asidik ortamdaki PZC eğrisinden E_{pzc} değeri, -0,119 V olarak belirlenmiştir. Bu sonuca göre E_r değeri 0,021 V olarak belirlenmiştir. Bu değer pozitif olması, metalin yüzey yükünün pozitif olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla öncelikle negatif yüklü sülfat iyonları metal yüzeyine adsorplanarak yüzeyi negatif yüklemekte, sonrasında asidik ortamda protonlanmış (pozitif yüklü) inhibitör molekülleri sülfat iyonları üzerinden metal yüzeyine tutunarak koruyucu bir film oluşturmaktadır.



Şekil 6. Bakırın 2000 ppm PDSE içeren 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen PZC eğrisi

4. SONUÇ

Bakırın PDSE içeren 0,5 M H₂SO₄ çözeltisindeki korozyon hızı, yüzey mekanizması ve metal/çözelti etkileşimlerini aydınlatmak için yapılan çalışmalardan aşağıda maddeler halinde verilen sonuçlar ortaya çıkarılmıştır;

- 1) PDSE'nin varlığının 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde bakırın korozyonunu yavaşlattığı belirlenmiştir.
- 2) LPR, EIS ve PP ölçümlerinden elde edilen sonuçlardan hesaplanan etkinlik değerinin artan derişimle arttığı belirlenmiştir.
- 3) PDSE inhibitörünün asidik ortamdaki derişiminin artması ile bakırın korozyon potansiyelinin daha negatif potansiyellere kaydırıldığı belirlenmiştir.
- 4) PDSE inhibitörünün asidik ortamda bakır metali yüzeyine adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu belirlenmiştir.
- 5) PZC çalışmaları, metalin yüzey yükünün pozitif olduğunu göstermiştir.
- 6) Temas açısı çalışmaları, yüzey yükünün hidrofobik olduğunu göstermiştir.

PDSE'nin, asidik çözeltide metal yüzeyinde koruyucu bir film oluşturarak bakırın korozyonunu önemli ölçüde yavaşlattığı belirlenmiştir. Düşük derişimlerde bile, yüksek etkinlik elde edilebileceğinden PDSE'nin doğal çevre dostu doğal bir atık olması gibi ekonomik faktörde dikkate alındığında PDSE'nin pratik uygulamalarda bakırın asidik çözeltide korozyonunu önlemek amacı ile inhibitör olarak kullanımı uygun olabilir.

Teşekkür

Bu çalışma, Bingöl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (Proje Numarası: GMYO.2021.00.001) tarafından finansal olarak desteklenmiştir. Bingöl Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar ve Projeler Birimine, Bingöl Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarına ve İş Sağlığı ve Güvenliği Bölümüne teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- [1] Özgün Ö, Erçetin A. Microstructural and mechanical properties of Cr-C reinforced Cu matrix composites produced through powder metallurgy method, *Tr J Nature Sci.* 2017;6(2):1-6.
- [2] Erçetin A, Aslantaş K. Production of WCu electrical contact material via conventional powder metallurgy method: Characterization, mechanical and electrical properties. *Tr J Nature Sci.* 2017;6(1):37-42.
- [3] Şahin AE, Yumuşak çeliğin asidik ortamdaki korozyon davranışına 5-(4-dimetilaminobenziliden)-rodanin molekülünün etkisi. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi* 2019;7:803–810.
- [4] Solmaz R, Şahin AE, Geçibesler İH, Kardaş G. Investigation of the inhibition effect of cucurbita moschata pumpkin shell on mild steel corrosion, *Physical Sciences*, 2019;14(2):1–10
- [5] Erbil M. Korozyon (İlkeler- Önlemler), Ankara, 2012.
- [6] Erbil M. Demirin korozyonu üzerine bazı yeni inhibitörlerin etkinliklerinin araştırılması. Ankara Üniversitesi Doçentlik Tezi, Ankara, 117s, 1980.
- [7] Erbil M. Korozyon inhibitörleri ve inhibitör etkinliklerinin saptanması, Segem, Ankara, 14, 1984.
- [8] Üneri S. Korozyon inhibitörlerinin prensipleri ve pratiği. Segem, Ankara, 121, 1984 Üneri S., Korozyon ve Önlenmesi, SEGEM, Ankara 1998.
- [9] Solmaz R, Şahin AE, Döner A, Kardaş G. The investigation of synergistic inhibition effect of rhodanine and iodide ion on the corrosion of copper in sulphuric acid solution. *Corrosion Science* 2011;53:3231–3240.
- [10] Solmaz R, Altunbaş E, Kardaş G. Investigation of adsorption and corrosion inhibition effect of 1,1'-thiocarbonyldiimidazole on mild steel in hydrochloric acid solution. *Prot Met Phys Chem Surfaces.* 2011;47(2):264-271.
- [11] Liu L, Lu S, Wu YQ, Xie JY, Xing J. Corrosion inhibition behavior of four benzimidazole derivatives and benzotriazole on copper surface. *Anti-Corrosion Methods Mater.* 2020;67(6):565-575
- [12] Ekilik V V, Berezhnaya AG, Svyataya MN. Acridine derivatives as inhibitors of copper dissolution. *Russ J Appl Chem.* 2001;74(9):1500-1505.
- [13] Xiang Q, He J. Combining theoretical and experimental researches to insight the anti-corrosion nature of Citrus reticulata leaves extract. *J Mol Liq.* 2021;325.
- [14] Batah A, Anejjar A, Bammou L, Belkhaouda M, Salghi R. Effect of apricot almond oil as green inhibitor for steel corrosion in hydrochloric media. *Portugaliae Electrochimica Acta.* 2020;38:201-214.
- [15] Khaburs'kyi YM, Corrosion Resistance properties of the extracts pf plants raw materials in solutions of hydrochloric acid, *Materials Science*, 2015;51:131-137.
- [16] Ongun Yüce A. Asidik Çözeltilerde yumuşak çeliğin korozyonu üzerine yeşil inhibitör olarak morus nigra pendula yaprak ekstraktının inhibisyon etkisinin incelenmesi. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Derg.* 2019;34:183-192.
- [17] Zhang X, Li W, Yu G. Evaluation of Idesia polycarpa Maxim fruits extract as a natural green corrosion inhibitor for copper in 0.5 M sulfuric acid solution. *J Mol Liq.* 2018;318: 114080.
- [18] Tan B, Xiang B, Zhang S, et al. Papaya leaves extract as a novel eco-friendly corrosion inhibitor for Cu in H2SO4 medium. *J Colloid Interface Sci.* 2021;582:918-931.
- [19] Rehan AA. Corrosion Control by water-soluble extracts fromleaves of economic plants. *Mat-wiss. u. Werkstofftech.* 2003;34:232 – 237.
- [20] Tan B, Xiang B, Zhang S, Qiang Y, L Xu, Chen S, He J. Papaya leaves extract as a novel eco-friendly corrosion inhibitor for Cu in H2SO4 medium. *Journal of Colloid and Interface Science* 2021;582:918–931.
- [21] Şahin AE, Solmaz R, Geçibesler İH, Kardaş G. Adsorption Ability Stability And Corrosion İnhibition Mechanism of Phoenix Dactylifera Extrat on Mild Steel, *Materials Research Express*, 2020;7:1–11.
- [22] Solmaz R, Altunbaş E, Kardas G. Adsorption and corrosion inhibition effect of 2-((5-mercapto-1,3,4-thiadiazol-2-ylimino)methyl) phenol Schiff base on mild steel, *Mater. Chem. Phys.* 2011;125:796–801.
- [23] Song SM, Park CE, Yun K, Hwang CS, Oh SY, Park JM. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 1998;12:541-561.
- [24] Zhang J, Li H. 2-(2-chlorophenyl)-1H-benzimidazole as a new corrosion inhibitor for copper in sulfuric acid. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2020;15:5362 – 5372.
- [25] Vengatesh G, Sundaravadivelu M. Combining theoretical and experimental researches to insight the anti-corrosion nature of Citrus reticulata leaves extra. *Journal of Molecular Liquids* 2021;325:115218.
- [26] Shalabia K, El-Gammala OA, Abdallah YM. Adsorption and inhibition effect of tetraaza-tetradentate macrocycle ligand and its Ni (II), Cu (II) complexes on the corrosion of Cu10Ni alloy in 3.5% NaCl solutions. *Colloids and Surfaces A* 2021;609:125653.
- [27] Solmaz R, Altunbaş Şahin E, Döner A, Kardaş G, The Investigation Of synergistic inhibition effect of rhodanine and iodide ion on the corrosion of copper in sulphuric acid solution, *Corrosion Science*, 2011;53:3231–3240.