



## Synthesis of two cationic surfactants containing different functional groups linked to pyridinium nitrogen and their corrosion inhibition properties in 1.0 M HCl

Gülşen AKGÜL<sup>1a</sup>, Serkan ÖZTÜRK<sup>1b,\*</sup>

<sup>1</sup> Bursa Uludağ Üniversitesi, Kimya Bölümü, Bursa, Türkiye

(ORCID: <sup>a</sup> 0000-0003-1231-8385, <sup>b</sup> 0000-0002-9396-1403)

Geliş Tarihi/Received	Kabul Tarihi/Accepted	Yayın Tarihi/Published
26.04.2023	26.05.2023	15.06.2023

**Abstract:** Pyridinium derivatives are among the surfactants widely used in the field of corrosion prevention. These derivatives can be used in various applications to improve the durability of metal materials, provide long-lasting protective coatings and combat corrosion. Based on this property of pyridinium surfactants, in this study, two cationic surfactants with different functional groups (one amide and one ester group) attached to pyridinium nitrogen were synthesized and their structures were confirmed by spectroscopic method (FT-IR). The inhibitory activities of these synthesized products against corrosion of mild steel in 1.0 M HCl medium were determined and compared among themselves. The weight loss method on metal plates was used to determine the inhibitory activity. For this, metal plates were immersed for 24 hours in 1.0 M HCl solutions without inhibitors and with different concentrations of inhibitors. At room temperature of 25 °C, the corrosion inhibition of both synthesized compounds was found to be close to each other. However, at the lower inhibitor concentrations studied, the inhibitor containing the ester functional group showed slightly better inhibition activity. Adsorption isotherm studies were performed to obtain accurate information about the corrosion inhibition mechanism. Isotherm studies based on gravimetric measurements revealed that the adsorption of the synthesized compounds was consistent with the Langmuir isotherm. In addition, in order to support the corrosion inhibition efficiency results, at the end of the corrosion tests, the morphological changes of the surface were observed by taking images of the metal surface with an optical microscope camera.

**Keywords:** Synthesis, Corrosion inhibitor, Weight loss, Adsorption isotherm, Acidic medium

### Piridinyum azotuna bağlı farklı fonksiyonel grup içeren iki adet katyonik yüzey aktif maddenin sentezi ve 1.0 M HCl ortamındaki korozyon inhibisyon özellikleri

**Özet:** Piridinyum türevleri, korozyon önleme alanında yaygın olarak kullanılan yüzey aktif maddeler arasındadır. Bu türevler, metal malzemelerin dayanıklılığını artırmak, uzun ömürlü koruyucu kaplamalar sağlamak ve korozyonla mücadele etmek için çeşitli uygulamalarda kullanılabilir. Piridinyum yüzey aktif maddelerin bu özelliğinden yola çıkarak, bu çalışmada, piridinyum azotuna bağlı farklı fonksiyonel gruplara (biri amit diğeri ester grubu) sahip iki pozitif yüklü sürfaktanın sentezi gerçekleştirilmiş ve FT-IR yöntemiyle yapısındaki fonksiyonel grupları doğrulanmıştır. Sentezlenen bu ürünlerin 1.0 M hidroklorik asit ortamında düşük karbonlu çeliğin korozyonuna karşı inhibitör aktiviteleri belirlenmiş ve kendi aralarında karşılaştırılmıştır. İnhibitör aktiviteyi belirlemek için metal plakalar üzerinde kütle kaybı yöntemi kullanılmıştır. Bunun için metal plakalar 24 saat boyunca inhibitörsüz ve farklı konsantrasyonlarda inhibitör içeren 1.0 M HCl çözeltilerine daldırılmıştır. Oda sıcaklığı olan 25 °C'de, sentezlenen her iki bileşiğin korozyon inhibisyonunun birbirine yakın olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, çalışılan daha düşük inhibitör konsantrasyonlarında, ester fonksiyonel grubu içeren inhibitör biraz daha iyi inhibisyon etkinliği göstermiştir. Korozyon inhibisyon mekanizması hakkında doğru bilgi edinmek için adsorpsiyon izoterm çalışmaları yapılmıştır. Gravimetrik ölçümlere dayanan izoterm çalışmaları, sentezlenen bileşiklerin adsorpsiyonunun Langmuir izotermi ile uyumlu olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca korozyon önleme etkinliği sonuçlarını desteklemek amacıyla korozyon testleri sonunda optik mikroskop kamerası ile metal yüzeyinin görüntüleri alınarak yüzeyin morfolojik değişimleri gözlemlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Sentez, Korozyon inhibitörü, Kütle kaybı, Adsorpsiyon izotermi, Asidik ortam

## 1 GİRİŞ

Korozyon olayı, malzemelerin çevresel etkiler ve kimyasal/elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinde değişime yol açan istenmeyen bir durumdur [1]. Bu durum, her ülkenin ekonomik açıdan büyük kayıplar yaşamasına sebep olan bir durumdur. Eğer malzeme özellikle metallere ve alaşımlardan oluşuyorsa, bu durumda metal korozyonu terimi kullanılır ve metalik korozyon, metal endüstrisini olumsuz yönde etkiler. Korozyonun etkilediği sadece demir ve çelik endüstrisi değil, aynı zamanda bu endüstriden yararlanarak gerçekleştirilen tüm yatırımların verimini olumsuz etkiler. Bu durum, malzeme, enerji ve emek kayıplarına neden olur. Ülkemiz için bu kayıpların gayri safi milli hasılanın % 4.5 dolayında olduğu belirlenmiştir [2,3]. Korozyonun maddi kayıplara neden olması bir yana, çevre kirliliğine ve insan sağlığına zarar vermesi de gözardı edilmemelidir.

Endüstride, metal yüzeyindeki pasın, kirecin ve yabancı maddelerin temizlenmesi için, çoğunlukla HCl ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltilerinin kullanıldığı, etkili bir yüzey temizleme yöntemi olan asitle temizleme (pikling) işleminin uygulanmaktadır [4]. Bu işlem sırasında asitle temas eden metal yüzeyinde zamanla yükseltgenme sonucu metal korozyonu meydana gelmektedir. Asidik ortamda meydana gelen metalik korozyonun anot reaksiyonunda metal yükseltgenirken, katot reaksiyonunda da asitten gelen hidrojen iyonları metalin verdiği elektronları alıp indirgenerek H<sub>2</sub> gazı oluşturmaktadır [5].

Asidik ortamda hızlı bir şekilde seyreden korozyonu engellemek veya azaltmak için inhibitör kullanmak, en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Düşük konsantrasyonlarda korozif elektrolit çözeltisine ilave edilerek korozyon olayının hızını dikkate değer bir şekilde azaltan maddeler olan korozyon inhibitörleri, korozif elektrolit ortamda yeterince iyi çözünerek, yüzeye iyi tutunup yüzeyin veya aktif merkezlerin çözeltiyle temasını keserek anti-korozyon etkilerini göstermektedirler [5].

Son zamanlardaki araştırmalar, metal korozyonunu önlemek için kullanılan önemli bir bileşik sınıfının yüzey aktif maddeler olduğunu ortaya koymuştur. Özellikle yapısında piridinyum iyonu barındıran katyonik yüzey aktif maddeler ile ilgili araştırmalar dikkat çekmektedir [6-12]. Tüm bu araştırmalarda, çalışılan piridinyum yüzey aktif maddelerin metal yüzeyler üzerinde koruyucu tabakalar oluşturdukları ve bu şekilde korozyon sürecini etkileyerek metallere dayanıklılığını artırıp korozyona bağlı hasarı azalttıkları bildirilmiştir. Bu araştırmaların çoğalmasına adına, bu çalışmada, piridinyum azotuna bağlı farklı fonksiyonel gruplara (biri amit ve diğeri ester grubu) sahip iki katyonik yüzey aktif madde sentezlenmesi ve bu bileşiklerin 1.0 M HCl çözeltisinde meydana gelen

metal korozyonuna karşı inhibitörlük özelliklerinin karşılaştırılması amaçlanmıştır. Bununla birlikte, korozyon inhibisyon mekanizması hakkında elle tutulur değerlendirmeler yapabilmek adına adsorpsiyon izoterm çalışmalarının yapılması ve metal yüzeyini korozyona karşı koruduklarını görsel olarak ortaya koyabilmek için ise optik mikroskop kamera Bushman, İstanbul, Türkiye) ile metal yüzeyi görüntülerinin alınması hedeflenmiştir.

## 2 MATERYAL VE METOD

Sentezlerde kullanılan reaktif ile çözücülerden laurik asit (dodekanoik asit), 2-aminopiridin, trietilamin (TEA), kloroform ve asetonitril Merck (Merck, Darmstadt, Almanya) firmasından temin edilmiştir. Etil-kloroasetat ile 2-kloroasetamid reaktifleri Sigma-Aldrich (St. Louis, Missouri, ABD), tıyonil klorür bileşiği ise Acros Organics firmasından (Thermo Fisher Scientific Geel, Belçika) satın alınmıştır. Korozyon ortam olarak kullanılan 1.0 M HCl çözeltisi, yine Merck firmasından (Merck, Darmstadt, Almanya) satın alınan kütülecce %37'lik HCl çözeltisinden hazırlanmıştır.

Sentezlenen son ürünlerin FT-IR spektrumları, Perkin-Elmer firmasına ait Spectrum Two FT-IR spektrometresinde (Shelton, Connecticut, ABD) alınmıştır. Element analizleri bir LECO CHNS-932 element analizörü (Saint Joseph, Michigan, ABD) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Metal kuponların sabit tartıma gelene kadar kurutulmaları için NUVE EV 018 marka vakum etüvü (Ankara, Türkiye) kullanılmıştır. Korozyon testinden hemen sonra metal plakaların 1000 kat büyütülmüş yüzey görüntüleri Bushman marka dijital mikroskop kamera (İstanbul, Türkiye) ile alınmıştır.

### 2.1 Bileşiklerin Sentezi

Reaksiyonun ilk aşamasında laurik asit, tıyonil klorür ile asetonitril ortamında asit klorürüne dönüştürülmüş ve hemen ardından 2-amino piridin ile amit türevi (**1**) sentezlenmiştir. **1** nolu bileşik daha sonra, ayrı ayrı olarak 2-kloroasetamid ve etil kloroasetat reaktifleri ile asetonitril içerisinde 24 saat geri soğutucu altında kaynatılması suretiyle son ürünler (**2** ve **3**) elde edilmiştir. 2-kloroasetamid ile reaksiyonundan **2** nolu amit fonksiyonel grubu içeren, etil kloroasetat ile reaksiyonundan ise **3** nolu ester fonksiyonel grubu içeren katyonik yüzey aktif madde sentezlenmiştir. Sentezlere ait reaksiyon şeması Şekil 1'de gösterilmiştir.

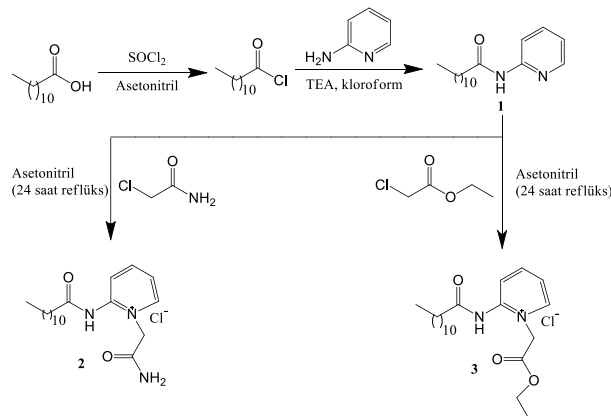
#### 2.1.1. 1-(2-amino-2-oksoetil)-2-dodekanamidopiridin-1-ium klorür (**2**) bileşiğinin sentez ve karakterizasyon verileri

Aynı mol oranında **1** nolu bileşik ile 2-kloroasetamid 100mL'lik reaksiyon balonuna alındı ve içerisine

çözücü olarak yaklaşık 30 mL asetonitril eklenerek 24 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Sürenin sonunda çözücü evaporatörde buharlaştırıldı ve balonda kalan kalıntı, eter ile iki sefer yıkandı. Son ürün olarak elde edilen yağimsı katı vaks tarzında madde kurutuldu ve miktarı belirlendi. Verim: % 27.  $C_{19}H_{32}ClN_3O_2$  ( $M_A$ : 369.93 g mol<sup>-1</sup>) için Elem. Anal. (hesaplanan): C, 61.69; H, 8.72; Cl, 9.58; N, 11.36; O, 8.65. (Bulunan): C, 61.82; H, 8.78; N, 11.25. FT-IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) v: 3378, 3290 (primer amit, N-H), 3163 (sekonder amit, N-H), 3013 (aromatik C-H), 2958, 2919 (alifatik C-H), 1640 (sekonder amit C=O), 1614 (primer amit C=O).

### 2.1.2. 2-dodekanamido-1-(2-etoksi-2-oksoetil)piridin-1-ium klorür (3) bileşiğinin sentez ve karakterizasyon verileri

2 nolu madde için kullanılan sentez prosedürünün aynısı uygulanmıştır. Ürün olarak elde edilen yağimsı katı vaks tarzında madde kurutuldu ve miktarı belirlendi. Verim: % 69.  $C_{21}H_{35}ClN_2O_3$  ( $M_A$ : 398.97 g mol<sup>-1</sup>) için Elem. Anal. (hesaplanan): C, 63.22; H, 8.84; Cl, 8.89; N, 7.02; O, 12.03. (Bulunan): C, 63.32; H, 8.96; N, 6.95. FT-IR (ATR, cm<sup>-1</sup>) v: 3354, (amit, N-H), 3064 (aromatik C-H), 2955, 2916, 2850 (alifatik C-H), 1727 (ester C=O), 1683 (amit C=O).



Şekil 1. Katyonik yüzey aktif maddelerin sentez şeması

## 2.2. Asidik Ortamda Gerçekleştirilen Korozyon Testleri

Düşük karbon içerikli soğuk haddelenmiş çelikten yapılan metal plakalar, asidik ortamda gerçekleştirilen korozyon testlerinde kullanılmıştır. Bu çelik malzeme, DIN EN 10130 [13] standardına uygun olarak hazırlanmıştır ve kimyasal bileşimi Tablo 1'de verilmiştir. Metal plakalar, 0.1 cm kalınlığında, 2.2 cm genişliğinde ve 5.0 cm uzunluğunda dikdörtgen şeklinde kesilmiştir.

Tablo 1. Korozyon testlerinde kullanılan çelik malzemenin elementel bileşim yüzdeleri

Elementel Bileşim Yüzdeleri (%)				
C	Mn	P	S	Fe
0.07	0.35	0.015	0.015	Geri kalanı

Kütle kaybı yöntemine dayalı korozyon testlerinin hazırlık aşaması, daha önce literatürde bildirilen yöntem [5] doğrultusunda gerçekleştirildi. 0.1 x 2.2 x 5.0 cm boyutlarında (kalınlık x genişlik x uzunluk) kesilen metal plakalar, üzerlerinde var olabilecek pas ve oksit tabakalarının giderilmesi adına %15'lik HCl çözeltisinde 5 dakika boyunca bekletildi. Akabinde metal kuponlar saf su ile temizlendi. Kurutulan metal plakaların yüzeyi 180 numaralı zımpara kağıdıyla zımparalanmış ve ardından bir süre boyunca aseton içinde tutulmuştur. Asetondan çıkarılan plakalar, bir vakum fırınında (NUVE EV 018 vakum etüvü, Ankara, Türkiye) ve daha sonra sabit tartıma kadar kısa bir süre açık havada kurutuldu ve test öncesi metal plakanın kütlesi tartıldı.

1.0 M HCl çözeltisi, korozyon testlerinden hemen önce, taze bir şekilde hazırlanmıştır. Teste sokulan tek pozitif yüklü sürfaktanlar, belirli miktarlarda tartılarak 100 mL 1.0 M HCl içinde çözündürüldü ve daha sonra 150 mL'lik kapaklı cam kaplara yerleştirildi. Böylelikle inhibitörlerin asidik ortamda 5, 25, 50, 100 ve 250 ppm çözeltileri hazırlanmıştır. Diğer taraftan kontrol testi ve karşılaştırma için 100 mL 1.0 M HCl başka bir cam kaba konuldu ve içerisine inhibitör eklenmedi. Hazırlanan inhibitörsüz ve inhibitörlü asidik çözeltilere, ön test tartımı yapılan metal plakalar ip ile bağlanarak daldırıldı. Bu plakalar karıştırılmadan 24 saat boyunca oda sıcaklığında bekletildi. 24 saatlik test süresinden sonra aşındırıcı ortamdan çıkarılan metal plakalar, bir piset kullanılarak damıtılmış su ile durulanmıştır. Plakalar daha sonra aseton ile temizlendi; önce bir vakumlu fırında (NUVE EV 018 vakum etüvü, Ankara, Türkiye), daha sonra kısaca açık havada kurutuldu ve testten sonra metalin kütlesi tartıldı.

## 2.3. Dijital Mikroskop Kamera ile Metal Yüzeyi Görüntüsü Alma

Asidik ortamda gerçekleştirilen korozyon testlerinin ardından metal plakalar aseton ile yıkayıp vakum desikatöründe kurutulduktan sonra dijital mikroskop kamera (Bushman, İstanbul, Türkiye) ile metal yüzeylerin 1000 kat büyütülmüş ortamlarına ait görüntüleri elde edildi.

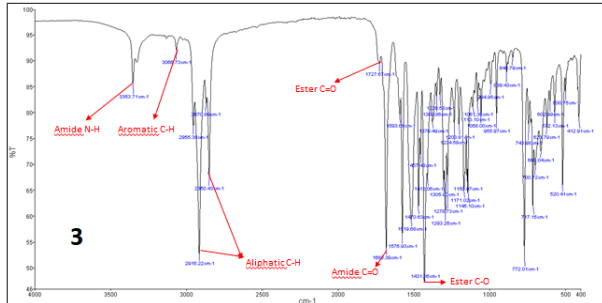
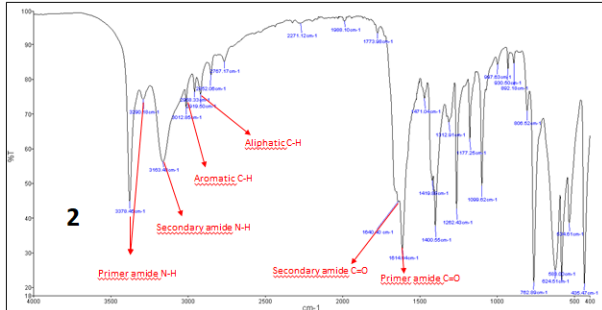
### 3 BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1. Sentezlenen Yüzey Aktif Maddelerin FT-IR Spektrumları

Sentezlenen son ürünlere ait (2 ve 3) FT-IR spektrumları Şekil 2’de verilmiştir. Şekillerde görülen amit N-H, aromatik C-H, amit C=O ile ester C=O gerilmelerine ait pikler, bileşiklerin başarılı bir şekilde sentezlendiklerine dair kuvvetli bir delil teşkil etmektedir. Her ne kadar 2 nolu bileşiğin verimi düşük çıkmış olsa da (% 27), ki eter ile yıkama esnasında bir kısmı eter fazına geçtiği için böyle olduğu düşünülmekte, hem primer hem de sekonder amit gruplarına ait karakteristik piklerin görülmesi bileşiklerin yapılarının doğrulanmasındaki kanıtı güçlendirmektedir.

#### 3.2. 1,0 M HCl Çözeltilerinde Korozyon Testleri

Tablo 2’de, 1.0 M asidik korozif ortamda metal yüzeyine tutturulmuş farklı konsantrasyonlardaki 2 ve 3 nolu katyonik yüzey aktif maddelerin, 24 saat boyunca 1.0 M HCl asit çözeltisine daldırılması sonucu metal plakalardaki kütle kaybından hesaplanan korozyon hızı ve inhibisyon etkinliği sonuçları verilmiştir.



Şekil 2. Sentezlenen inhibitörlerin FT-IR spektrumları

**Tablo 2** Oda sıcaklığında 24 saat boyunca 1.0 M hidroklorik asit çözeltisi içerisinde farklı inhibitör konsantrasyonlarına maruz bırakılan metal kuponlarda kütle kaybı ölçümüyle hesaplanan korozyon hızı ile korozyon önleme verimlilikleri (% IE).

İnhibitör Konsantrasyonu (ppm)	Korozyon Hızı ( $\text{mg cm}^{-2} \text{sa}^{-1} \times 10^{-2}$ )		İnhibisyon Etkinliği (% IE)	
	2	3	2	3
0	21.06	21.06	-	-
5	3.79	3.07	82.01	85.43
25	3.11	2.69	85.25	87.23
50	2.42	2.27	88.49	89.21
100	2.95	2.12	85.97	89.93
250	1.48	1.55	92.98	92.63

Korozyon inhibitörlerini doğrudan 1.0 M HCl çözeltisinde çözerek ve metal kuponları 24 saat boyunca oda sıcaklığında bu aşındırıcı asit çözeltisine daldırarak yapılan inhibisyon testlerinin ardından korozyon hızını (K.H.) hesaplamak için denklem 1 kullanılmıştır [14,15].

$$K.H. = \frac{\Delta W}{A \times t} \quad (1)$$

$\Delta W$  mg cinsinden kütle kaybı,  $A$   $\text{cm}^2$  cinsinden metal plaka yüzey alanı ve  $t$  saat cinsinden daldırma süresidir. Korozyon inhibisyon etkinliği (IE) sonuçları aşağıda verilen denklem 2 ile belirlenmiştir [16].

$$IE (\%) = \left( \frac{W_o - W}{W_o} \right) \times 100 \quad (2)$$

Burada;  $IE (\%)$  : yüzde inhibisyon etkinliği,  $W_o$ : inhibitör olmayan korozif çözeltideki metalin kütle kaybı,  $W$ : inhibitör içeren korozif çözeltideki metalin kütle kaybıdır. Tablo 2’deki değerlere bakıldığında, her iki inhibitörün çalışılan inhibitör konsantrasyonlarda korozyon hızını düşürdükleri ve ayrıca inhibisyon etkinliği sonuçlarının birbirine yakın olduğu görülmektedir. Bu sonuç ise, sentezlenen katyonik yüzey aktif maddelerin çalışılan inhibitör konsantrasyonlarında etkin birer korozyon inhibitörleri olduklarını göstermektedir. Bununla birlikte, daha düşük inhibitör konsantrasyonlarında ester fonksiyonel grubu içeren 3 nolu bileşiğin 2 nolu bileşiğe nazaran biraz daha iyi korozyon inhibisyon etkinliği sağladığı görülmüştür.

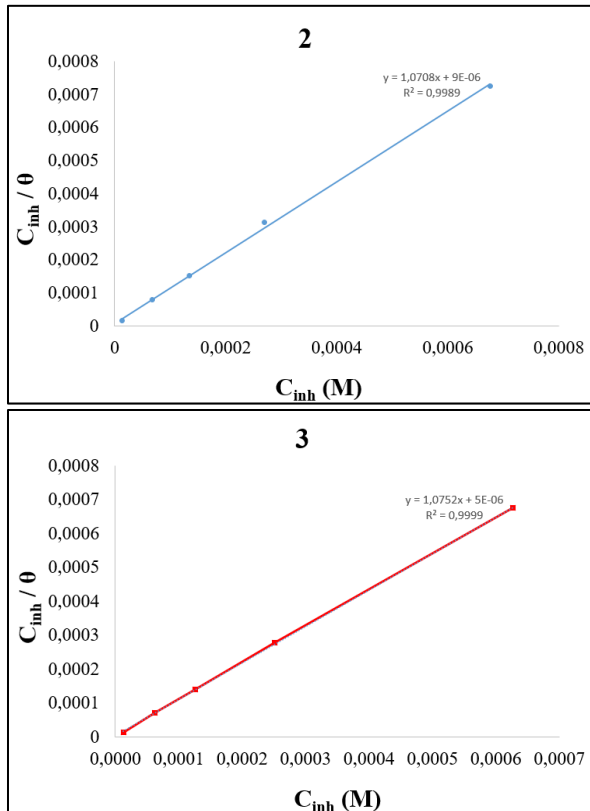
### 3.3. Adsorpsiyon İzotermi

Korozyon inhibisyon mekanizması hakkında bilgi edinmek için yapılan adsorpsiyon izoterm deneyleri, adsorbe olmuş moleküllerin metal yüzeyindeki aktif bölgelerle etkileşimi hakkında bilgi verir [17,18]. Kabul edilen görüşe göre, organik inhibitörler tarafından korozyon inhibisyonu, adsorbe edilmiş su moleküllerini metal yüzeyinden uzaklaştırır. Bunu yapmak için, organik inhibitör molekülleri bir metal yüzeyine iki şekilde adsorbe olabilir. Bunlar elektrostatik çekim sonucu olan fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal bağlanma sonucu olan kimyasal adsorpsiyondur [19-21].

Çeşitli standart adsorpsiyon izotermi arasında en iyi uyum Langmuir izoterminde elde edilmiştir. Çünkü en yüksek doğrusal korelasyon katsayısı (2 nolu bileşik için  $R^2 = 0.9989$ , 3 nolu bileşik için ise  $R^2 = 0.9999$ ) Langmuir izoterm grafiklerinde elde edilmiştir. Söz konusu bu grafikler Şekil 3'te görülmektedir. İki katyonik yüzey aktif maddenin 1.0 M HCl çözeltisindeki düşük karbonlu çeliğin yüzeyindeki adsorpsiyonu, Langmuir modeline uyduğu için, büyük olasılıkla tek tabakalı bir adsorpsiyon olacaktır [22].

Langmuir adsorpsiyon izotermi denklem 3 ile karakterize edilir [23].

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (3)$$



Şekil 3. Langmuir adsorpsiyon izotermi grafikleri

Burada  $C_{inh}$  M cinsinden inhibitör konsantrasyonu,  $\theta$  yüzey kaplaması ve  $K_{ads}$  adsorpsiyon-desorpsiyon sürecinin denge sabitidir. Elde edilen kütle kaybı değerleri kullanılarak, yüzey kaplaması ( $\theta$ ) 4 nolu bağıntı ile belirlenir [24].

$$\theta = \left( \frac{W_o - W}{W_o} \right) \quad (4)$$

Burada;  $W_o$ : inhibitör olmayan korozif çözeltideki metalin kütle kaybı,  $W$ : inhibitör içeren korozif çözeltideki metalin kütle kaybıdır. Şekil 3,  $C_{inh}$ 'e karşı  $C_{inh}/\theta$  grafiğini göstermektedir. Katyonik yüzey aktif maddelerin  $K_{ads}$  değerleri Şekil 3'teki doğrusal grafiklerin kesişiminden hesaplanmıştır ve bu değerler Tablo 3'te verilmiştir. Tablo 3'de görüldüğü gibi,  $K_{ads}$  değerleri 2 bileşiği için  $11.90 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$  ve 3 bileşiği için  $21.50 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$  olarak belirlenmiştir.  $K_{ads}$  değerlerinden elde edilen sonuca göre, yapısında ester fonksiyonel grubu bağlı katyonik yüzey aktif maddenin (3) metal yüzeyinde adsorbe olma kabiliyeti daha yüksektir. Bu sonuç, adsorbe edilen 3 nolu inhibitör molekülü ile metal yüzeyi arasındaki bağı daha güçlü olduğunu göstermektedir [16]. Bu noktayı açıklığa kavuşturmak için, katyonik yüzey aktif maddelerin adsorpsiyonunun Gibbs serbest enerji değerleri ( $\Delta G_{ads}^0$ ) aşağıdaki denklem 5'te gösterildiği gibi hesaplanmıştır [25].

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln(55.5 \times K_{ads}) \quad (5)$$

Burada R evrensel gaz sabiti, T mutlak sıcaklık ve 55,5 çözeltideki suyun molar konsantrasyonudur. Hesaplanan  $\Delta G_{ads}^0$  değerleri bileşik 2 için  $-38.91 \text{ kJ mol}^{-1}$  ve bileşik 3 için  $-40.37 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'dir (Tablo 3). Negatif Gibbs serbest enerji değerleri, her iki yüzey aktif maddenin metal yüzeyine adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Bununla birlikte, genel bir yaklaşımda, yüklü moleküller ve yüklü metal arasındaki elektrostatik etkileşimler (fiziksel adsorpsiyon)  $-20 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'e kadar Gibbs serbest enerji değerlerinde yer alırken, inhibitör moleküllerinden metal yüzeyine elektron paylaşımı veya transferini içeren kimyasal adsorpsiyon  $-40 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'den daha negatif değerlerde geçerlidir [26]. Mevcut çalışmada, Tablo 3'te verilen  $\Delta G_{ads}^0$  değerlerine bakıldığında, her iki bileşiğin de metal yüzeyine bağlanmasının çoğunlukla kimyasal adsorpsiyon yoluyla olduğunu söylemek mümkündür. 3 nolu bileşik için daha büyük negatif Gibbs serbest enerji değeri, ester grubu içeren bu katyonik yüzey aktif maddenin kimyasal adsorpsiyon yoluyla metal yüzeyine daha fazla bağlandığını gösterir. Bu sonuç ise, 3 nolu katyonik yüzey aktif maddenin metal yüzeyine

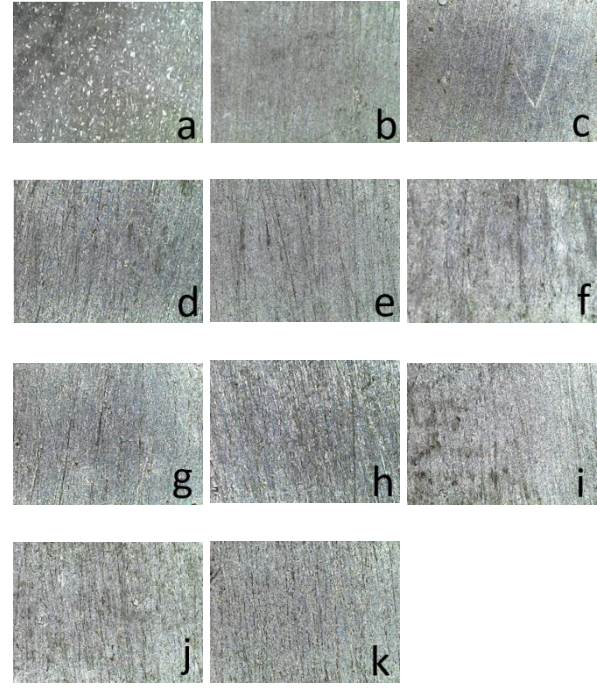
biraz daha sağlam adsorbe olduğunu göstermektedir ki, bu husus, inhibisyon etkinliği sonuçlarını açıklamaktadır.

**Tablo 3** 2 ve 3 nolu bileşiklerin, Langmuir izotermine göre belirlenen, adsorpsiyon denge sabitleri ( $K_{ads}$ ) ve Gibbs serbest enerji değerleri ( $\Delta G^0_{ads}$ )

Bileşikler	$K_{ads}$ ( $\times 10^4 M^{-1}$ ) <sup>a</sup>	$\Delta G^0_{ads}$ ( $kJ mol^{-1}$ )
<b>2</b>	11.90	- 38.91
<b>3</b>	21.50	- 40.37

### 3.4. Metal Yüzeyi Görüntüleri

İnhibitör içeren ve içermeyen asit çözeltisinde 24 saat bekletilen çelik kupon yüzeylerinin dijital mikroskop kamera cihazı (Bushman, İstanbul, Türkiye) ile alınan 1000 kat büyütülmüş yüzey görüntüleri Şekil 4'te gösterilmektedir. Şekil 4-a'daki görüntü inhibitörsüz asit çözeltisine daldırılmış metal yüzeyini göstermektedir. Metalin, içerisinde inhibitör olmayan asit çözeltisine daldırılmış olan tüm yüzeyinin oksit tabakası ile kaplandığı ve pürüzlü bir hal aldığı gözlemlenmiştir. Bu da, metal yüzeyinde korozyon meydana geldiğini ve yüzeyde korozyon ürünlerinin oluştuğunu göstermektedir. Şekil 4-b,c,d,e,f'de gösterilen yüzey görüntüleri, sırasıyla 5, 25, 50, 100, 250 ppm **2** nolu inhibitör konsantrasyonlu asit çözeltisine 24 saat daldırılmış metal yüzeylere aittir. Şekil 4-g,h,i,j,k'da gösterilen metal yüzey görüntüleri ise sırasıyla aynı inhibitör konsantrasyonlu **3** nolu yüzey aktif madde içeren asit çözeltisine daldırılmış metal yüzeylerini işaret etmektedir. Görülmektedir ki, metaller inhibitörlü asit ortamına maruz kaldıklarında, yüzeylerinde aşınma ve pürüzlülük oluşmuyor, yüzeyleri daha düz bir görünüm kazanıyor. Metal yüzeylerde, sadece, test öncesinde uygulanan zımparalama işleminden kaynaklı, çizik izleri fark edilmektedir. Katyonik yüzey aktif maddeler için elde edilen bu metal yüzey görüntüleri, yüzey aktif maddelerin yüzeye adsorbe olduğunu ve metali korozyona karşı koruduğunu desteklemektedir.



**Şekil 4.** Dijital mikroskop kamera ile çekilen metal yüzeyi görüntüleri; (a) inhibitörsüz, (b) 5 ppm **2**, (c) 25 ppm **2**, (d) 50 ppm **2**, (e) 100 ppm **2**, (f) 250 ppm **2**, (g) 5 ppm **3**, (h) 25 ppm **3**, (i) 50 ppm **3**, (j) 100 ppm **3** (k) 250 ppm **3**

## 4. SONUÇLAR

1) Piridin azotuna bağlı birinde amit fonksiyonel grubu diğerinde ester fonksiyonel grubu içeren iki adet monokationik yüzey aktif madde sentezlendi ve yapıları spektroskopik yöntemle aydınlatıldı.

2) Bu iki maddenin, metal plakalardaki kütle kaybı değerlerinden yola çıkılarak, farklı inhibitör konsantrasyonlarındaki korozyon hızları ve inhibisyon etkinlikleri hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucunda ester fonksiyonel grubu içeren bileşiğin (**3**), diğerine göre korozyon hızını biraz daha fazla düşürdüğünü, buna bağlı olarak da daha iyi inhibisyon etkinliği gösterdiği tespit edilmiştir.

3) Bu sonucu destekler nitelikte, **3** nolu bileşiğin metal yüzeyine daha baskın bir şekilde kimyasal adsorpsiyonla tutunduğu, Langmuir izoterm çalışmalarından anlaşılmıştır. Kimyasal adsorpsiyon türü daha sağlam bir tutunmayı ortaya koyduğundan, ester fonksiyonel grubu içeren inhibitörün metal yüzeyine daha sağlam adsorbe olduğunu söylemek mümkündür.

4) İnhibitörlerin korozyon inhibisyon etkinlikleri, optik mikroskop kamerayla metal yüzeyi görüntüleri alınarak görsel olarak da kanıtlanmıştır.

### Çıkar çatışmaları

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

**Etik Onay:** Bu çalışma için Etik Onayı gerekmemektedir.

### Teşekkür / Acknowledgements

Bu çalışma, Bursa Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birliği tarafından FLO-2023-1452 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir.

### Kaynakça

- [1] Görenler, A., 2007. "Al-Si matrisli kompozit malzemelerin korozyon davranışlarının incelenmesi", Yüksek Lisans Tesi, *Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Entüsü*, İstanbul (2007).
- [2] Çakır, A. F., "Progress in the understanding and prevention of corrosion, The Priority of Corrosion and Protection in the Turkish Economy," 671, Vol. 11, Costa, J. M., Mercer, A.D., ed. The Institute of Materials, (1993-a).
- [3] Çakır, A. F., "Türk ekonomisinde korozyon kaybının boyutları ve irdemeler," VII. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, 1347, 4-8 Mayıs, Ankara, (1993-b).
- [4] Bereket, G., Pinarbasi, A., "Inhibition effect of some heterocyclic compounds on pure aluminium in 0.1 M hydrochloric acid solution," Corrosion, (2008), 16, 17-22.
- [5] Öztürk, S., "Düşük karbon çeliğinin asidik ortamdaki korozyonuna karşı inhibitör özelliği gösteren 4-okso-kinazolin türevi katyonik yüzey aktif maddelerin sentezi," Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, (2018), 22, 986-1000.
- [6] Tu, S., Jiang, X., Zhou, L., Duan, M., Wang, H., Jiang, X., "Synthesis of N-alkyl-4-(4-hydroxybut-2-ynyl) pyridinium bromides and their corrosion inhibition activities on X70 steel in 5 M HCl," Corrosion Science, (2012), 65, 13-25.
- [7] Yıldırım, A., Öztürk, S., Çetin, M., "Novel amide-based cationic surfactants as efficient corrosion inhibitors for carbon steel in HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> media," Journal of Surfactants and Detergents, (2013), 16, 13-23.
- [8] Öztürk, S., Yıldırım, A., Çetin, M., Tavaslı, M., "Synthesis of quaternary, long-chain N-alkyl amides and their corrosion inhibition in acidic media," Journal of Surfactants and Detergents, (2014) 17, 471-481.
- [9] Gu, T., Chen, Z., Jiang, X., Zhou, L., Liao, Y., Duan, M., Wang, H., Pu, Q., "Synthesis and inhibition of N-alkyl-2-(4-hydroxybut-2-ynyl) pyridinium bromide for mild steel in acid solution: Box-Behnken design optimization and mechanism probe," Corrosion Science, (2015), 90, 118-132.
- [10] Öztürk, S., "Synthesis and corrosion inhibition effects of quinazolin-(3H)-4-one derivatives containing long-chain pyridinium salts on carbon steel in 1.5 M HCl," Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, (2017), 53(5), 920-927.
- [11] Han, T., Guo, J., Zhao, Q., Wu, Y., Zhang, Y., "Enhanced corrosion inhibition of carbon steel by pyridyl gemini surfactants with different alkyl chains," Materials Chemistry and Physics, (2020), 240, 122156.
- [12] Öztürk, S., Özkazanlı, M. M., Akyıldız, İ., Kara, T., Çelik, F., "Asidik ortamda korozyon inhibitörü görevi üstlenen üç pozitif azot atomu içeren trikatyonik yüzey aktif maddelerin sentezi," European Journal of Science and Technology, (2021), 21, 669-679.
- [13] Anonymous, "Cold rolled low carbon steel flat products for cold forming-technical delivery conditions," German version EN10130:2006, DIN (Deutsches Institut für Normung e.V.) Standard, (2007).
- [14] Abdelrazik, H., Mona, M., Rehim, H. A., "Surface active hyperbranched polyamide-ester as a corrosion inhibitor for carbon steel in both neutral and acidic media," Anti-Corrosion Methods and Materials, (2015), 62, 95-102.
- [15] Lashgari, M., Arshadi, M. R., Biglar, M., "Comparative studies of some heterocyclic compounds as corrosion inhibitors of copper in phosphoric acid media," Chemical Engineering Communications, (2010), 197, 1303-1314.
- [16] Gerengi, H., Solomon, M. M., Öztürk, S., Yıldırım, A., Gece, G., Kaya, E., "Evaluation of the corrosion inhibiting efficacy of a newly synthesized nitrene against St37 steel corrosion in acidic medium: experimental and theoretical approaches," Materials Science and Engineering: C, (2018), 93, 539-553.
- [17] Shaban, S. M., Aiad, I., El-Sukkary, M. M., Soliman, E. A., El-Awady, M. Y., "Evaluation of

- some cationic surfactants based on dimethylaminopropylamine as corrosion inhibitors,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, (2015), 21, 1029-1038.
- [18] Tawfik, S. M., “Ionic liquids based gemini cationic surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid solution,” *Journal of Molecular Liquids*, (2016), 216, 624-635.
- [19] Ituen, E., Akaranta, O., James, A., “Evaluation of performance of corrosion inhibitors using adsorption isotherm models: an overview,” *Chemical Science International Journal*, (2017), 18, 1-34.
- [20] Wang, C., Zou, C., Cao, Y., “Electrochemical and isothermal adsorption studies on corrosion inhibition performance of  $\beta$ -cyclodextrin grafted polyacrylamide for X80 steel in oil and gas production,” *Journal of Molecular Structure*, (2021), 1228, 129737.
- [21] Abd El Rehim, S. S., Sayyah, S. M., El-Deeb, M. M., Kamal, S. M., Azooz, R. E., “Adsorption and corrosion inhibitive properties of P(2-aminobenzothiazole) on mild steel in hydrochloric acid media,” *International Journal of Industrial Chemistry*, (2016), 7, 39-52.
- [22] Zhang, Q., Gao, Z., Xu, F., Zou, X., “Adsorption and corrosion inhibitive properties of gemini surfactants in the series of hexanedyl-1,6-bis-(diethyl alkyl ammonium bromide) on aluminium in hydrochloric acid solution,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, (2011), 380, 191-200.
- [23] Abd El-Lateef, H. M., Abu-Dief, A. M., Abdel-Rahman, L. H., Sañudo, E. C., Aliaga-Alcalde, N. N., “Electrochemical and theoretical quantum approaches on the inhibition of C1018 carbon steel corrosion in acidic medium containing chloride using some newly synthesized phenolic Schiff bases compounds,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, (2015), 743, 120-133.
- [24] El-Tabei, A. S., Hegazy, M. A., Bedair, A. H., El Basyony, N., Sadeq, M. A., “Experimental and theoretical (DFT&MC) studies for newly synthesized cationic amphiphilic substance based on a naphthol moiety as corrosion inhibitor for carbon steel during the pickling process,” *Journal of Molecular Liquids*, (2021), 331, 115692.
- [25] Liu, A., Tian, H., Li, W., Wang, W., Gao, X., Han, P., Ding, R., “Delamination and selfassembly of layered double hydroxides for enhanced loading capacity and corrosion protection performance,” *Applied Surface Science*, (2018), 462, 175-186.
- [26] Alizadeh, A., Khamsehchi, E., “A model for predicting size distribution and liquid drainage from micro-bubble surfactant multi-layer fluids using population balance,” *Colloid and Polymer Science*, (2015), 293, 3419-3427.