Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Çukurova University Insitute of Natural and Applied Science

FEN ve MÜHENDİSLİK BİLİMLERİ DERGİSİ

Journal of Science And Engineering

Cilt : 29 Sayı : 4

Adana
2013

BİSFENOL A'NIN BAKIRIN LEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARINA ETKİSİ[1]

*The Effects of Bisphenol A on Electrochemical Behaviour of Copper**

Turgut DOĞAN
Kimya Anabilim Dalı

Güray KILINÇÇEKER
Kimya Anabilim Dalı

ÖZET

0.5 M sülfürik asit içeren ortam koşullarında Bisfenol A'nın (BPA) bakırın elektrokimyasal davranışlarına etkisi Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Oda koşullarında düşük konsantrasyonlardaki BPA'nın bakır yüzeyindeki polarizasyon direncini arttırdığı belirlenmiştir. Ayrıca, farklı sıcaklıklarda yapılan EIS çalışmaları sonucu sıcaklık arttıkça BPA'nın etkinliğinin azaldığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bakır, Korozyon, BPA, Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS).

ABSTRACT

The effects of Bisphenol A (BPA) on electrochemical behaviour of copper were determined in 0.5 M sulphuric acid medium by Electrochemical Impedance Spectroscopy. It was observed that low concentration of BPA increases polarization resistance of copper at room temperature. Also, it was found that its polarization resistance decreases with increasing temperature as a result of EIS studies at different temperature conditions.

Keywords: Copper, Corrosion, BPA, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS).

Giriş

Teknikte oldukça yoğun bir kullanım alanına sahip olan bakır ve bakırlı alaşımların korozyonunu önlemede inhibitör uygulamalarına dair son zamanlarda oldukça fazla sayıda çalışma yapılmıştır (Kılınççeker, 2008a). Yapılan çalışmalarda organik maddeler oldukça fazla araştırılmış olup organik maddelerin büyük bir kısmı anodik inhibitör olarak davranış gösterdiği belirlenmiştir. Organik maddeler sülfürik asit, hidroklorik asit veya sodyum klorür içeren ortam koşulları gibi korozif ortam koşullarında metal yüzeyine adsorbe olur ve metalin korozyon hızının azalmasını sağlar (Lalitha, 2005). Organik maddelerin metale adsorpsiyonu sonucu koruyucu bir film tabakası oluşur ve bu film tabakası metalin anodik ve katodik yarı tepkimelerinin herhangi birini veya bazen her ikisini de azaltır. Organik maddeler metal yüzeyine fiziksel olarak adsorbe olabilecekleri gibi kimyasal adsorpsiyon da söz konusu olabilir. Adsorpsiyon türünün belirlenmesi için adsoprsiyon

*Doktora Tezi-Phd Thesis [1]

* Doktora tezi – PhD Thesis

enerjisinin hesaplanması gerekmektedir. Adsorpsiyon enerjisini deneysel çalışmalar sonucu hesaplanmak mümkündür. Bu çalışmada sülfürik asitli ortam koşullarında bakırın elektrokimyasal davranışlarına BPA'nın etkisi araştırılmıştır.

Materyal ve Metod

Bakır (%99.5) çubuklardan hazırlanan bakır elektrotlar çalışma elektrotları olarak kullanılmıştır. Analitik saflıktaki Bisfenol A'dan, hazırlanan bakır elektrot yüzeyinde adsorpsiyon materyali olarak faydalanılmıştır. H_2SO_4 analitik saflıkta olup korozif ortam hazırlanmıştır. Elektrokimyasal tekniklerin uygulanabilmesi için CHI 660C Elektrokimyasal Analiz Cihazı kullanılmıştır. Çalışma elektrotlarının yüzeylerini parlatmak için 1200, 1000, 800 ve 600 gritlik zımpara kağıdı kullanılmıştır. Deney ortamlarının sıcaklığını sabit bir değerde tutmak için termostat kullanılmıştır. Yardımcı elektrot olarak Pt elektrot kullanılmıştır. Referans elektrot olarak Gümüş/Gümüş Klorür Elektrot (Ag/AgCl) kullanılmıştır.

Öncelikle çalışmada 0.1 M H_2SO_4 içeren ortam koşullarında EIS AC impedans tekniği uygulanarak BPA'nın bakır elektrodun polarizasyon direncine etkisi araştırılmıştır. Sonrasında farklı sıcaklıklarda (298 K, 308 K, 318 K ve 328 K) BPA'nın bakırın elektrokimyasal davranışlarına etkisini belirlemek için EIS AC impedans tekniği uygulanmıştır. İmpedans ölçümlerinde Nyquist diyagramları 10^5 Hz ile 0,001 Hz frekans aralığında sisteme 0,005 V genlik uygulanarak elde edilmiştir.

Araştırma Bulguları

Bakır elektrot için 1, 2, 5, 10, 25 ve 50 ppm BPA içeren sülfürik asitli ortam koşullarındaki elektrokimyasal davranışlarının belirlenmesi için EIS AC impedans tekniği kullanılarak Nyquist diyagramları elde edilmiştir.

Bakır elektrodun sulu sistemlerdeki genel elektrokimyasal davranışları hakkında Şekil 1'de verilen potansiyel – pH diyagramı kullanılarak bazı genellemelerde bulunulabilir. Pourbaix tarafından oluşturulan bu diyagramdan pH=1 dolaylarında 0.100 V'ta Cu^+ oluşmaktadır. 0.300 V'ta ise oluşan Cu^+ Cu^{+2}'ye yükseltgenmekte veya doğrudan Cu^{+2} oluşmaktadır. Bakıra ait sözü edilen elektrokimyasal dönüşümlere ait tepkime denklikleri ve standart indirgenme potansiyelleri eşitlik 1, 2 ve 3'te verilmektedir.

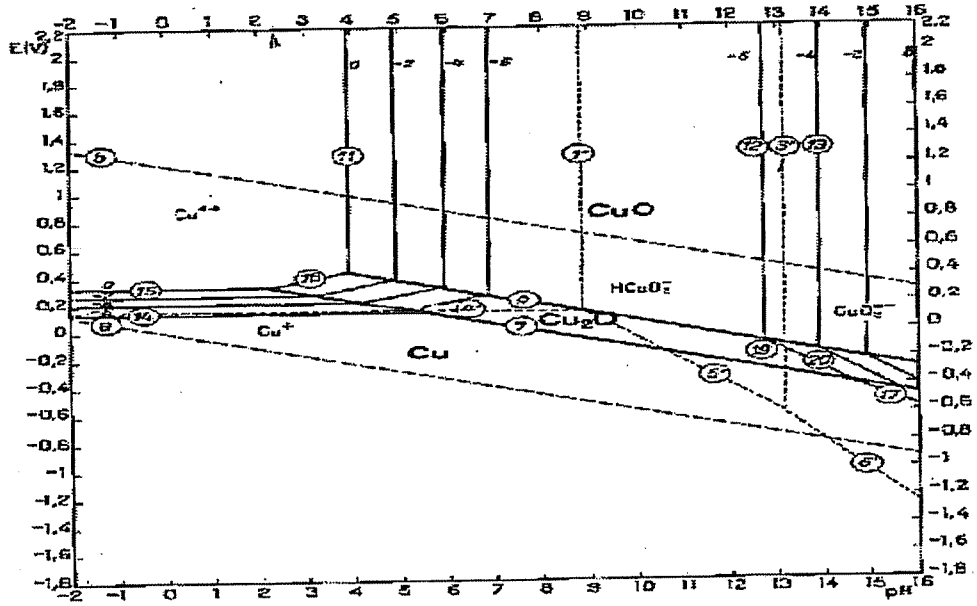
$$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu \qquad E^o = 0{,}52V \text{ (SHE)} \qquad (1)$$

$$Cu^{++} + e^- \rightleftharpoons Cu^+ \qquad E^o = 0{,}16V \text{ (SHE)} \qquad (2)$$

$$Cu^{++} + 2e^- \rightleftharpoons Cu \qquad E^o = 0{,}34V \text{ (SHE)} \qquad (3)$$

Bakır, sülfürik asitli ortamda başlangıçta hızla korozyona uğramakta ve oluşan Cu^{+} ve Cu^{+2} iyonları yüzeyde oksit formlarına dönüşerek metal yüzeyinin pasifleşmesini sağlamaktadır. Bu sayede, zamanla bakır yüzeyinde korozyona karşı oluşan polarizasyon direnci artmaktadır.

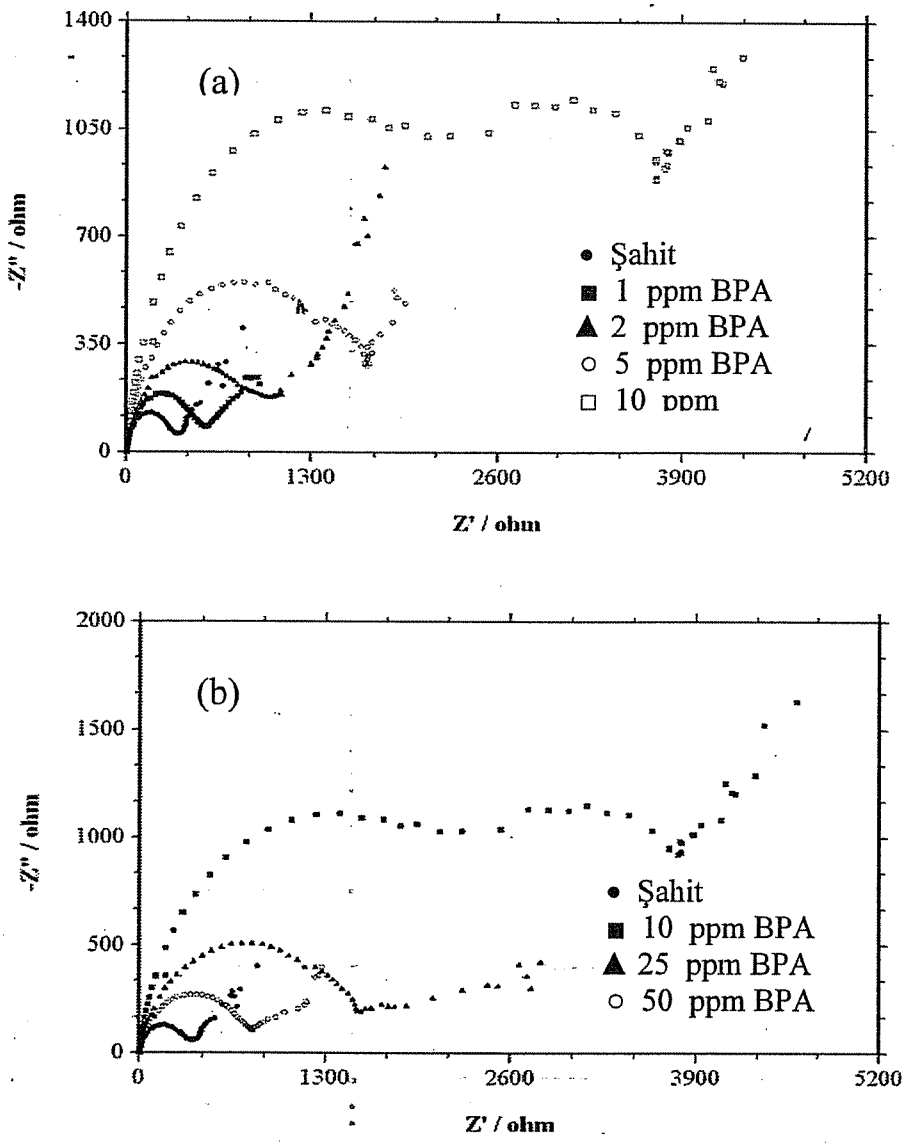
0.5 M sülfürik asitli oda koşullarında bakır elektrot için 2 saatlik bekleme süresi sonunda alternatif akım impedans spektroskopisi yöntemi kullanılarak Nyquist diyagramı elde edilmiştir. Aynı şekilde farklı derişimlerde BPA içeren sülfürik asitli ortam koşullarında da aynı bekleme süresi sonucunda Nyquist diyagramları elde edilmiştir. Elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 2'de verilmektedir. Sadece sülfürik asit içeren koşullarda bakır yüzeyinde oluşan polarizasyon direnci değeri 1412 Ω iken, ortama BPA eklenmesi ve BPA konsantrasyonunun artmasıyla birlikte polarizasyon direncinin de arttığı görülmektedir. Şekil 3'te verilen Bode diyagramlarının (log Z – Freq) polarizasyon direncindeki artışı desteklediği görülmektedir.



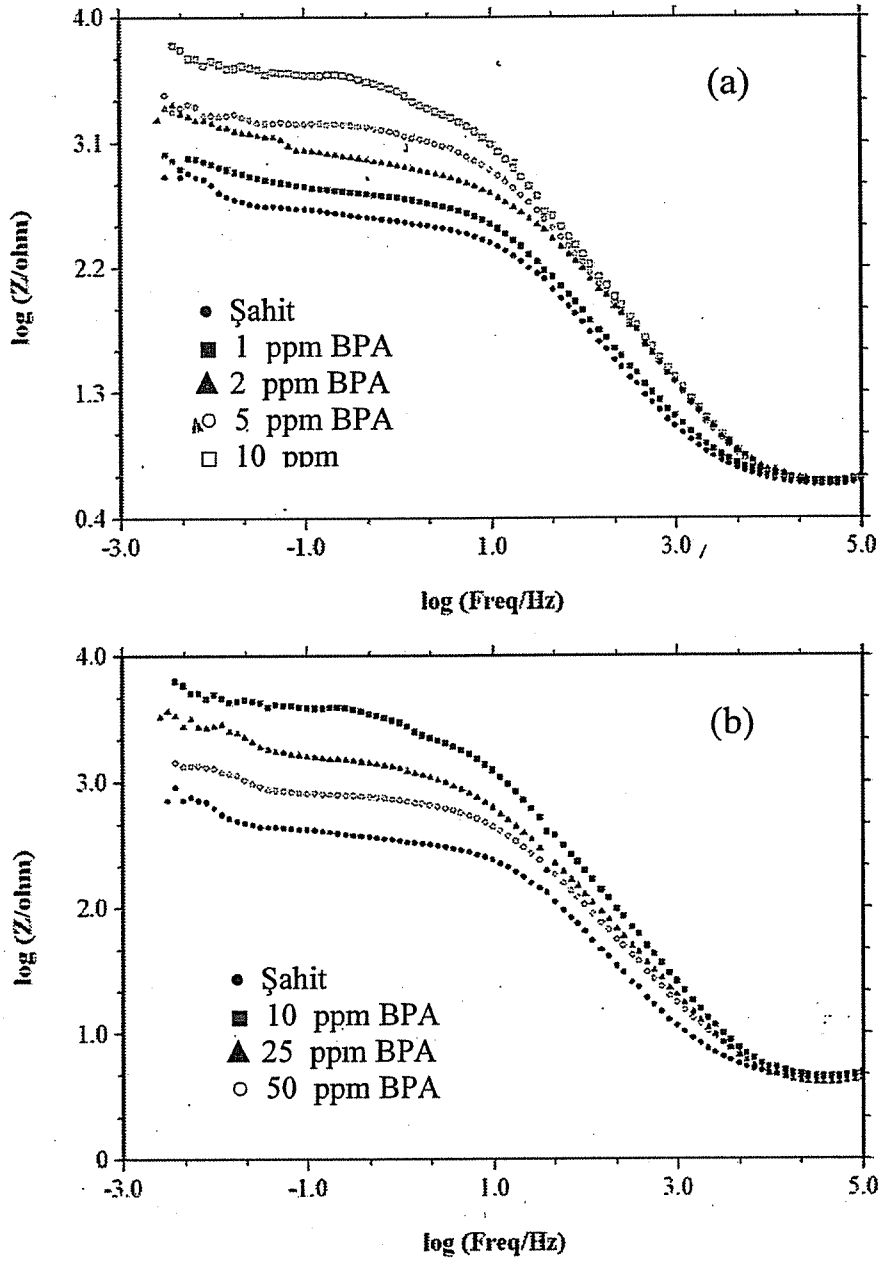
Şekil 1. 25 °C'de sulu ortam koşullarında bakır elektrot için elde edilmiş potansiyel – pH diyagramları (Pourbaix, 1974).

Nyquist diyagramlarının genelinde görülen ilk lupun yük transfer direnci ve difüz tabaka direnci toplamı olan por direncine karşılık geldiği, sonraki yarım lupun ise yüzeydeki pasif filmin direncinden kaynaklandığı söylenebilir (Tüken, 2007). BPA derişimi 10 ppm'e ulaştıktan sonra derişim daha da arttırıldığında polarizasyon direncinin azaldığı görülmektedir. Bakır elektrot için yüzeydeki BPA derişiminin belirli bir doygunluk limitinin olduğu anlaşılmaktadır. Bu doygunluk değerine ulaştıktan sonra BPA miktarını arttırmanın yüzeyde oluşan koruyucu film tabakasının inhibisyon etkinliğini azaltarak bakırın korozyon hızını arttırdığı

görülmektedir. Yapılan çalışmalar sonucu bakır elektrot için bu doygunluk derişiminin 10 ppm dolaylarında olduğu tespit edilmiştir. 10 ppm'in üzerinde, artan BPA derişimine (25 ppm, 50 ppm) paralel olarak polarizasyon direncindeki azalma, platin elektrottaki davranışla benzerlik göstermektedir. BPA'nın hidrofobik karakterinin daha büyük konsantrasyonlarda yüzeydeki filmin koruyuculuğunun

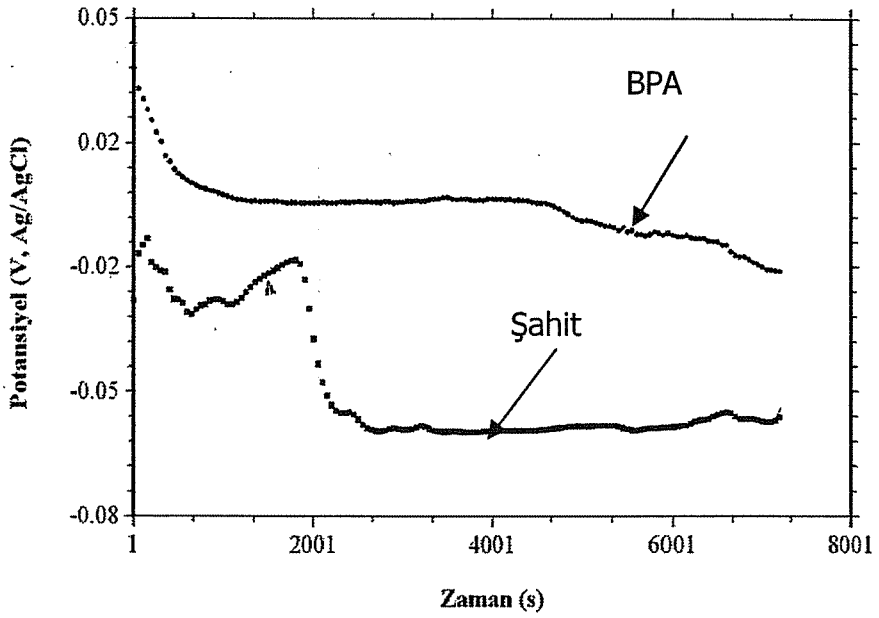


Şekil 2. Bakır elektroda ait; farklı derişimlerde (1 ppm, 2 ppm, 5 ppm, 10 ppm) (a) (10 ppm, 25 ppm, 50 ppm) (b) BPA ve 0.5 M H_2SO_4 içeren koşullarda elde edilen Nyquist diyagramları.



Şekil 3. Bakır elektroda ait, farklı derişimlerde (1 ppm, 2 ppm, 5 ppm, 10 ppm) (a) (10 ppm, 25 ppm, 50 ppm) (b) BPA ve 0.5 M

H_2SO_4 içeren koşullarda elde edilen Bode diyagramları (log Z – log Freq).

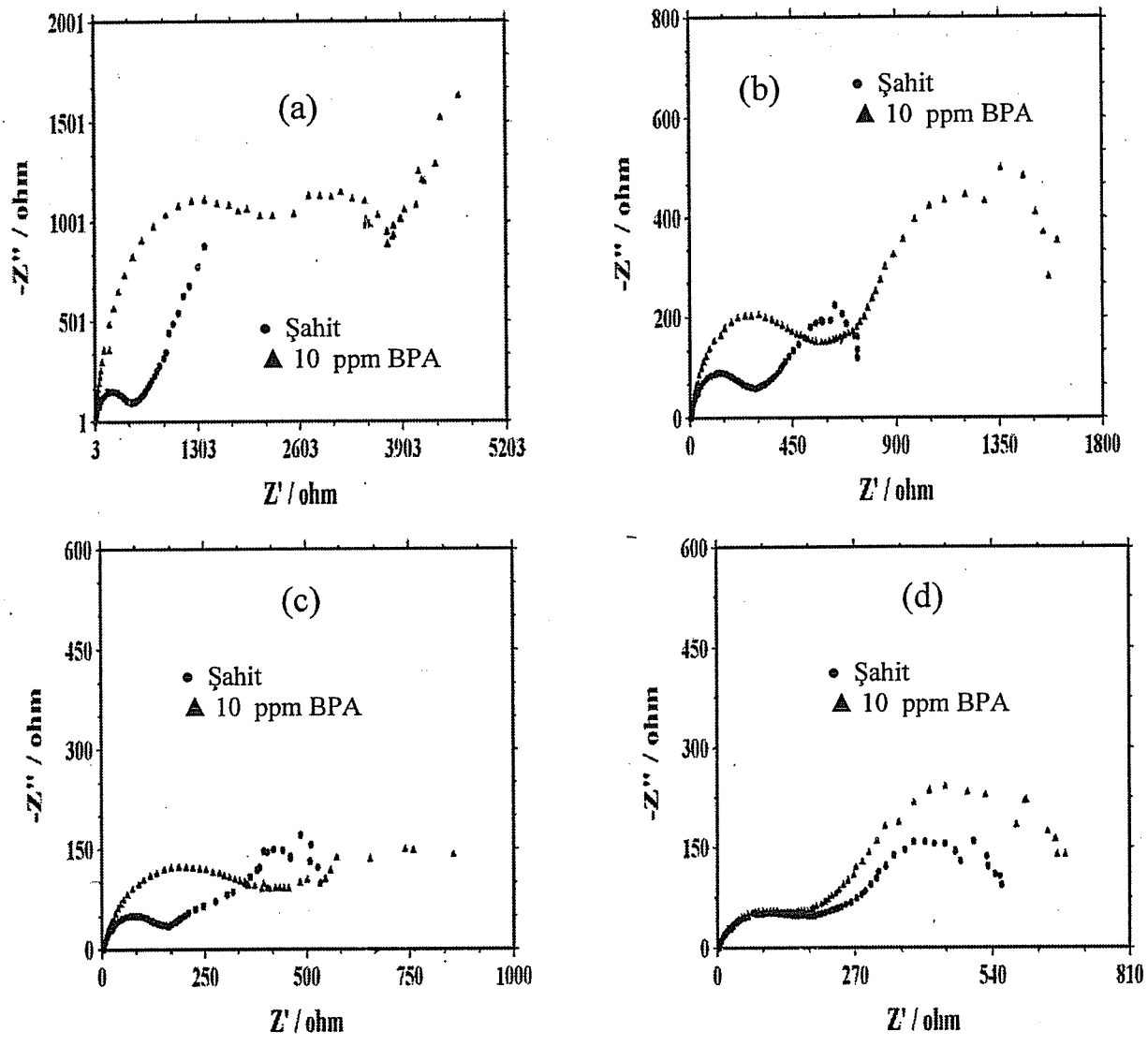


Şekil 4. Oda sıcaklığında 0.5 M H_2SO_4 ve 0.5 M H_2SO_4 + 10 ppm BPA içeren koşullarda bakırın açık devre potansiyelinin zamanla değişimi.

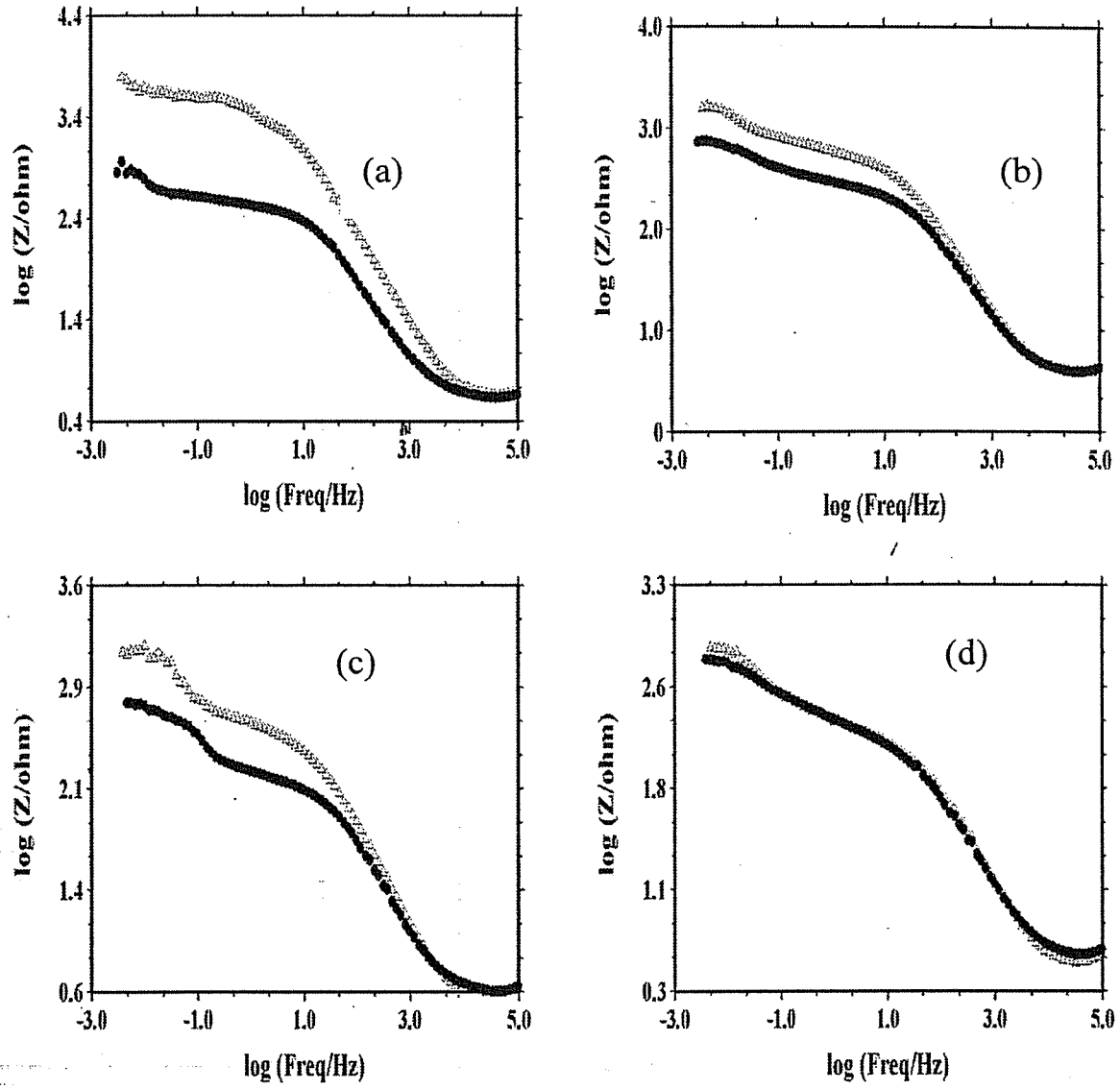
azalmasına ve korozyon tepkimesinin hızlanmasına neden olmaktadır. 0.5 M H_2SO_4 ve altı farklı derişimde BPA içeren koşullarda alternatif akım impedans spektroskopisi yöntemi uygulanarak belirlenen polarizasyon dirençleri Çizelge 1'de verilmektedir. Ayrıca, 10 ppm BPA içeren ve BPA içermeyen 0.5 M H_2SO_4'li ortam koşullarında 7200 saniye süreyle bakır elektrot için açık devre potansiyelleri takip edilmiş ve sonuçlar Şekil 4'te verilmektedir. Açık devre potansiyeli – zaman eğrisinden, BPA varlığının açık devre potansiyelini daha soy potansiyellere kaydırdığı ve iki saatlik bekleme süresi sonunda çıplak metale göre 0.037 mV'luk bir farkın oluştuğu görülmektedir. Bu sonuç, BPA'nın artan polarizasyon direnciyle birlikte bakırın korozyonunu yavaşlattığını desteklemektedir.

Oda koşullarında BPA'nın en fazla etkinlik gösterdiği konsantrasyon belirlendikten sonra, bakır elektrodun farklı sıcaklıklarda 10 ppm BPA içeren koşullardaki elektrokimyasal davranışları alternatif akım impedans tekniği kullanılarak belirlenmeye çalışılmıştır. 0.5 M H_2SO_4 ve 0.5 M H_2SO_4 + 10 ppm BPA

içeren koşullarda 298, 308, 318 ve 328 K'de elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 5'te, Bode diyagramları ise Şekil 6'da verilmektedir. Nyquist diyagramlarından hesaplanan polarizasyon dirençleri Çizelge 1'de verilmektedir. Gerek Nyquist gerekse Bode diyagramlarından her sıcaklıkta BPA varlığının çıplak koşullara göre yüzeyde daha büyük polarizasyon direnci oluşturduğu ve artan sıcaklıkla doğru orantılı olarak polarizasyon direncinin azaldığı tespit edilmiştir. Genel olarak inhibitör davranışı gösteren molekül veya iyonların varlığında, artan sıcaklıkla inhibisyon etkinliğinin azaldığı ve korozyon hızının arttığı bilinmektedir (Kılınççeker,



Şekil 5. Bakır elektroda ait, 0.5 M H_2SO_4 ve 0.5 M H_2SO_4 + 10 ppm BPA içeren koşullarda 298 K (a), 308 K (b), 318 K (c) ve 328 K (d)'de elde edilen Nyquist diyagramları.



Şekil 6. Bakır elektroda ait, 0.5 M H_2SO_4 ve 0.5 M H_2SO_4 + 10 ppm BPA içeren koşullarda 298 K (a), 308 K (b), 318 K (c) ve 328 K (d) 'de elde edilen Bode diyagramları (• : 0.5 M H_2SO_4; Δ : 0.5 M H_2SO_4 + 10 ppm BPA).

2008b). Farklı konsantrasyonlarda BPA içeren ve içermeyen 0.5 M H_2SO_4'li ortam koşullarında bakır elektrot için aynı bekleme süresi sonunda yapılan

Çizelge 1. BPA içeren sülfürik asitli ortam koşullarında bakır elektrot kullanılarak belirlenen potansiyodinamik parametreler.

Ortam Bileşenleri	T (^oK)	E_O (Ag/AgCl) (V)	i_{cor} (A/cm^2)	R_p (ohm)	I (%)
0,5 M H_2SO_4	298	-0.035	$1.8x10^{-5}$	1412	-
0,5 M H_2SO_4 + 2 ppm BPA	298	-0.018	$1.0x10^{-5}$	2824	50.0
0,5 M H_2SO_4 + 5 ppm BPA	298	-0.012	$7.3x10^{-6}$	4682	69.8
0,5 M H_2SO_4 + 10 ppm BPA	298	-0.027	$3.0x10^{-6}$	8511	83.5
0,5 M H_2SO_4 + 25 ppm BPA	298	-0.019	$4.9x10^{-6}$	5248	73.1
0,5 M H_2SO_4 + 50 ppm BPA	298	-0.018	$1.4x10^{-5}$	1862	24.2
0,5 M H_2SO_4	308	-0.006	$3.1x10^{-5}$	851	-
	318	0.007	$4.0x10^{-5}$	645	-
	328	0.006	$4.3x10^{-5}$	602	-
0,5 M H_2SO_4 + 10 ppm BPA	308	-0.009	$1.4x10^{-5}$	1862	54.3
	318	0.003	$2.0x10^{-5}$	1318	51.1
	328	0.000	$3.0x10^{-5}$	870	30.1

elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri sonucu belirlenen polarizasyon dirençlerinden, $i_{kor} = B.R_p^{-1}$ bağıntısı kullanılarak korozyon akım yoğunlukları hesaplanabilir. Aynı şekilde 10 ppm BPA içeren ve içermeyen H_2SO_4'lü ortam koşullarında farklı sıcaklıklarda yapılan çalışmalar sonucu belirlenen polarizasyon dirençleri kullanılarak da korozyon akım yoğunlukları hesaplanmış ve bulunan korozyon akım yoğunlukları çizelge 1'de verilmiştir. Gerek oda sıcaklığında, gerekse farklı sıcaklıklarda BPA varlığının bakırın korozyon akım yoğunluklarını düşürdüğü görülmektedir. Ayrıca, farklı sıcaklıklarda da BPA'nın bakır yüzeyinde korozyon akım yoğunluğunu düşürdüğü tespit edilmiştir. Sıcaklık yükseldikçe korozyon akım yoğunluğundaki düşüş azalması, sıcaklığın bakır

yüzeyine adsorbe olan BPA miktarının azaltmasına ve dolayısıyla film tabakasının koruyuculuğunun azalmasına bağlanabilir (Lalitla, 2005).

Elektrokimyasal yöntemlerle belirlenen korozyon akımları kullanılarak eşitlik 4 ile inhibisyon etkinliği hesaplanabilir. Aynı zamanda, EIS yöntemiyle belirlenen polarizasyon dirençleri aracılığıyla da eşitlik 5'te verilen bağıntı kullanılarak inhibisyon etkinliği hesaplanabilir (Kılınççeker, 2008b; Benali, 2010). Eşitlik 5 ile hesaplanarak bulunan inhibisyon etkinliği çizelge 1'de verilmektedir. İnhibisyon etkinlikleri incelendiğinde, ortama BPA ilave edilmesiyle bakır yüzeyinde belirli miktarlarda inhibisyon oluştuğu ve derişim artışına paralel olarak inhibisyon etkinliğinin arttığı, belirli bir derişimden sonra inhibisyon etkinliğinin azaldığı görülmektedir.

$$I = \frac{i_{cor} - i_{cor(inh)}}{i_{cor}} x100 \quad (4)$$

$$I = \frac{R_{p(inh)} - R_p}{R_{p(inh)}} x100 \quad (5)$$

Tartışma ve Sonuçlar

EIS AC impedans ölçümleri sonucunda sülfürik asitli ortam koşullarında BPA'nın bakırın korozyonunu önemli ölçüde yavaşlattığı tespit edilmiştir (%I= 83.5). Belirli bir BPA derişimine kadar düşük konsantrasyonlarda BPA'nın bakır yüzeyindeki polarizasyon direncini arttırdığı, daha yüksek derişimlerde ise polarizasyon direncinin azaldığı tespit edilmiştir. BPA'nın hidrofobik karakterinin daha yüksek konsantrasyonlarda bakır yüzeyindeki inhibisyon etkinliğini azalttığı söylenebilir. Ayrıca, sıcaklık artışı BPA'nın inhibisyon etkinliğini azaltmaktadır.

Kaynaklar

BENALI, O., 2010. Inhibiting Effects of 2-mercapto-1-methylimidazole on Copper Corrosion in 0.5 M Sulfuric Acid. Journal of Saudi hemical Society. 14, 231-235.

KILINÇÇEKER, G., GALİP, H., 2008a. The Effects of Acetate Ions on Electrochemical Behaviour of Copper in Chloride Solutions. Materials Chemistry and Physics. 110, 380-386.

KILINÇÇEKER, G., 2008b. The Effects of Acetate Ions on Electrocheical Behaviour of Brass in Chloride Solutions. Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 329, 112-118.

LALITHA, A., RAMESH, S., RAJESWARI, S., 2005, Surface Protection of Copper in Acid Medium by Azoles and Surfactants, Elektrochimica Acta.

TÜKEN, T., ERBİL, M., YAZICI, B., 2007. Conducting Polymer and Corrosion Protection. Corrosion Research Trends Chapter 8.

POURBAİX, M., 1974. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, 2nd Eng.Ed.,National Association of Corrosion Engineers, Houston-Texas, 384s.