

METALURŠKO –TEHNOLOŠKI FAKULTET

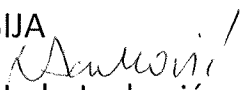
Ovdje

Predmet: Izveštaj Komisije za doktorske studije

Komisija za doktorske studije MTF-a je razmotrila obrazac D1: Ocjena podobnosti doktorske teze kandidata mr Stojana Božovića, pod nazivom *“Sinergijski efekat ekološki prihvatljivih inhibitora na koroziju metalnih materijala u hloridnom medijumu”*, i zaključila da sadrži sve potrebne elemente navedene u Vodiču za doktorske studije Univerziteta Crne Gore te predlaže da se nastavi dalje po predviđenom protokolu.

Podgorica, 20.11.2018.god.

KOMISIJA


Prof. dr Nada Jauković


Prof. dr Nada Blagojević

Prof. dr Zorica Leka



OCJENA PODOBNOSTI DOKTORSKE TEZE I KANDIDATA

OPŠTI PODACI O DOKTORANDU	
Titula, ime i prezime	mr Stojan Božović
Fakultet	Metalurško-tehnološki fakultet Podgorica
Studijski program	Hemijska tehnologija
Broj indeksa	1/16
Podaci o magistarskom radu	„Određivanje sile istiskivanja tablete iz blister pakovanja Al/Al i PVC/Al”, hemijsko inženjerstvo, Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, 2015., 8,22.
NASLOV PREDLOŽENE TEME	
Na službenom jeziku	„Sinergijski efekat ekološki prihvatljivih inhibitora na koroziju metalnih materijala u hloridnom medijumu"
Na engleskom jeziku	„Synergic effect of environmentally acceptable inhibitors on corrosion of metallic materials in chloride medium"
Datum prihvatanja teme i kandidata na sjednici Vijeća organizacione jedinice	19.06.2018.godine
Naučna oblast doktorske disertacije	Fizička hemija
Za navedenu oblast matični su sljedeći fakulteti	
Metalurško-tehnološki fakultet Podgorica, Univerzitet Crne Gore	
A. IZVJEŠTAJ SA JAVNE ODBRANE POLAZNIH ISTRAŽIVANJA DOKTORSKE DISERTACIJE	
Javna odbrana polaznih istraživanja „Sinergijski efekat ekološki prihvatljivih inhibitora na koroziju metalnih materijala u hloridnom medijumu", kandidata mr Stojana Božovića, organizovana je na Metalurško-tehnološkom fakultetu u Podgorici 09.10.2018. godine, u Sali 505 sa početkom u 11,00h, pred Komisijom u sastavu: 1. Prof. dr Ivana Bošković - predsjednik 2. Prof. dr Veselinka Grudić – mentor 3. Prof. dr Sanja Martinez-član Kandidat je obrazložio temu, dao detaljan literaturni pregled dosadašnjih istraživanja u ovoj oblasti, predstavio rezultate polaznih istraživanja, izložio detaljan istraživački program, ciljeve, hipotezu, metodologiju i očekivani naučni doprinos. Svi članovi Komisije su, po završetku izlaganja, dali komentare, postavili pitanja i dali sugestije za dalji nastavak rada na disertaciji.	
B. OCJENA PODOBNOSTI TEME DOKTORSKE DISERTACIJE	
B1. Obrazloženje teme U pozadini brojnih ekoloških katastrofa koje su se događale u prošlosti, a događaju se i danas u industrijama svijeta nalazi se korozija [1, 2]. Ovaj fenomen, prisutan svuda, se ne može zaustaviti, ali se može spriječiti.	

Metal se može zaštititi od korozije različitim metodama, a najčešći načini zaštite su: elektrohemijaska zaštita (katodna i anodna zaštita), zaštita obradom korozione sredine (inhibitori i sl.), zaštitnim prevlakama, zaštita konstrukcionim metodama i izborom konstrukcionih materijala otpornih na koroziju [2].

Između svih nabrojanih metoda, danas se za prevenciju i kontrolu korozije sve više upotrebljavaju inhibitori. Korozioni inhibitori su takve supstance koje se fizičkim, fizičko-hemijskim ili hemijskim vezama vežu za površinu metala formirajući tanak film koji je najčešće mononuklearan i uspješno smanjuje brzinu korozije [3,4].

Primjena inhibitora korozije afirmisala se na mnogim tehničkim područjima, gdje se druge metode zaštite od korozije (npr. prevlačenje) nijesu pokazale uspješnim. Oni se koriste u sistemima za grijanje i hlađenje, u parnim kotlovima, pri dobijanju i preradi nafte i gasa, u hemijskoj industriji, pri hlađenju i podmazivanju tokom obrade rezanjem, pri kiselinskom nagrizanju metalnih predmeta, za zaštitu čelične armature u betonu itd. [5]. Osim što se inhibitorima postižu značajne uštede i omogućuje kvalitetniji rad, oni služe i za sprječavanje pukotina zbog naponske korozije, vodonične bolesti metala i korozionog zamora, a naročito su pogodni za zaštitu od korozije unutrašnjosti cijevi i drugih šupljih predmeta za vrijeme njihove upotrebe ili skladištenja [5].

Mnogi inhibitori koji su se uspješno koristili dugi niz godina su neorganske soli ili organska jedinjenja s toksičnim svojstvima i ograničenom primjenom. Od 1980. godine veća se pažnja posvećuje uticaju inhibitora na životnu sredinu i ljudsko zdravlje, pa se danas uglavnom koriste inhibitori prihvatljivi za okolinu kao što su: tanini, prirodni polimeri i ekstrakti biljaka [6-8]. Ekstrakti lišća, sjemeni i korijeni različitih biljaka i voća pokazali su se efikasnim korozionim inhibitorima u različitim agresivnim sredinama [9-12].

Jedinjenja koja se ispituju kao inhibitori korozije biraju se prije svega na osnovu njihove strukture i hemijskog sastava. Dobre inhibitorske osobine posjeduju inhibitori koji u svom sastavu imaju heteroatome (atomi sumpora, azota, kiseonika), koji imaju jak afinitet prema metalima što omogućava lakšu adsorpciju organskih molekula na površinu metala, kao i lakše građenje zaštitnih filmova.

Cilj ove doktorske disertacije je ispitivanje sinergijskog efekta tri ekološki prihvatljiva inhibitora (propolisa, tanina i natrijum benzoata) uz dodavanje polietilen glikola (PEG-a) i skroba kao emulgatora na inhibiciju korozije metalnih materijala u neutralnoj hloridnoj sredini i određivanje optimalne koncentracije inhibitora pri kojoj oni pokazuju najveću efikasnost.

Tanini spadaju u grupu netoksičnih, biorazgradivih organskih jedinjenja. To su polifenoli biljnog porijekla koji se obično dobijaju iz kore drveća kao što su mimoza, kesten i sl. Osnovne komponente tanina su: šećeri, galna kiselina i flavonoidi [13]. Zbog blizine hidroksilnih grupa na aromatičnim prstenovima u stanju su da formiraju helate sa metalnim katjonima, što ih čini efikasnim inhibitorima korozije metala u kiselj sredini [13-16].

Natrijum benzoat je bezbojna supstanca koja se koristi pri konzervisanju hrane. To je so benzojeve kiseline koja se dobija reakcijom benzojeve kiseline sa natrijum hidroksidom. Natrijum benzoat se primjenjuje kao inhibitor korozije metala i legura. Mehanizam inhibicije korozije benzoatom nije sasvim rasvijetljen, ali se smatra da inhibira koroziju adsorpcijom na površini metala formirajući zaštitni film koji sprječava prolaz agresivnih jona [17-19].

Propolis je smolasta supstanca, koju pčele sakupljaju sa listova i stabala biljaka i drveća i predstavlja mješavinu pčelinjeg voska, polena i enzima. Sastav propolisa varira zavisno od vegetacije, vremena i područja sakupljanja. Opšte je prihvaćeno da propolis sadrži: 50% smole, 30% voska, 10% esencijalnih i aromatičnih ulja, 5% polena i 5% drugih supstanci, najčešće flavonoida. Pretpostavlja se da flavonoidi, koji su prisutni u propolisu imaju jako dobra antioksidativna svojstva [20]. Zahvaljujući hemijskom sastavu propolis djeluje kao inhibitor korozije metala tako što se adsorbuje na metalnoj površini [21-25].

Zahvaljujući osobinama polimera kao što: biorazgradivost, netoksičnost, dostupnost, obnovljivost, rastvorljivost u vodi i sl. upotreba polimernih materijala (prirodnih i sintetičkih) u kontroli korozije metalnih materijala u različitim agresivnim sredinama postala je vrlo aktualna [26]. Polimeri i njihove smješe su efikasniji inhibitori korozije u odnosu na jednostavna organska jedinjenja jer posjeduju višestruke funkcionalne i supstituentne grupe koje djeluju kao donori ili akceptori elektrona. Inhibitorsko dejstvo polimera se objašnjava formiranjem kompleksnih jedinjenja sa jonima metala koji predstavljaju zaštitni film na površini [27].

Polietilen glikol (PEG) je biopolimer koji djeluje kao plastifikator. Ova biopolimerna tečna supstanca se zbog svoje netoksičnosti primjenjuje u različitim proizvodima te ima značajnu primjenu u formiranju prevlaka koje se nanose na različitim površinama u vodenim i nevodenim sredinama. Odabran je kao dodatak inhibitorskoj smješi jer se očekuje da će uticati na povećanje inhibicione efikasnosti ispitivanih inhibitora promjenom svojstava formiranog inhibitorskog sloja [28].

Skrob je prirodni biopolimer, koji u svojoj strukturi sadrži od 20 do 25 % amiloze i od 70 do 75 % amilopektina [33]. Poznato je da na površini elektrode formira film, koji predstavlja barijeru za ulazak kiseonika iz vazduha, kao i prolazak kapljica vodene pare, što efikasno utiče na inhibiciju korozije. Zbog toga je i odabran kao komponenta smješe u cilju poboljšanja inhibicionih svojstava korišćenih inhibitora.

Dodatno, skrob i PEG mogu djelovati kao emulgatori koji potpomažu ravnomjernu raspodjelu propolisa u rastvoru.

Novina ove disertacije je to što će se ispitati sinergijsko dejstvo smješe od pet komponenti kao inhibitora korozije metalnih materijala u neutralnoj sredini, dok je u većini ranijih radova ispitivana inhibicija korozije u kiseloj sredini i s manjim brojem komponenti.

Sinergijsko dejstvo hemijskih jedinjenja je veoma važno u procesu inhibicije korozije metalnih materijala i služi kao osnova za većinu savremenih smješa koje se koriste kao inhibitori korozije [35]. Sinergizam omogućava veću efikasnost i pri niskim koncentracijama primijenjenih inhibitora [36,37].

Metalni materijali su tokom primjene često izloženi dejstvu agresivne sredine kao rezultat čega dolazi do njihove korozije. Stoga je sprječavanje korozionog propadanja ovih materijala izuzetno važno, a primjena inhibitora korozije u ovoj oblasti se pokazala kao veoma uspješna. Istraživanje inhibicije korozije metalnih materijala, kao i iznalaženje prirodnih inhibitora ili njihove smješe koja će pri optimalnim koncentracijama imati efikasnost komercijalno dostupnih inhibitora ja značajno prije svega za njihovu praktičnu primjenu.

B2. Cilj i hipoteze

Cilj ove disertacije je smanjenje brzine korozije metalnih materijala u neutralnom hloridnom medijumu do prihvatljivo niske vrijednosti sinergijskim djelovanjem ekološki prihvatljivih inhibitora (propolisa, tanina i natrijum benzoata), uz dodavanje polietilen glikola (PEG-a) i skroba kao emulgatora. Određivanje optimalne koncentracije pri kojoj se postižu najbolji rezultati i određivanje vremena dugotrajnosti zaštite je, takođe, predmet ovog istraživanja. Takođe će biti proučavana i zavisnost efikasnosti ispitivane smješe inhibitora od temperature kako bi se odredili kinetički parametri procesa korozije. Analiziraće se adsorpcione izoterme, s ciljem pronalaženja modela koji najbolje opisuje proces adsorpcije inhibitora, a dobijeni rezultati koristiće se za određivanje ključnih termodinamičkih parametara procesa adsorpcije inhibitora.

U literaturi je pronađeno da propolis svoje inhibitorsko dejstvo ispoljava tako što se adsorbuje na površini metala, tanin ispoljava inhibitorsko dejstvo tako što formira sloj tanata na površini metala, dok benzoat svoje inhibitorsko dejstvo ispoljava tako što pasivira površinu metala. Pošto se literaturni podaci uglavnom odnose na efikasnost navedenih inhibitora u kiseloj sredini,

neophodno je eksperimentima potvrditi hipotezu rada, odnosno pokazati da se sinergijskim djelovanjem inhibitora postiže zadovoljavajuća efikasnost u neutralnim hloridnim rastvorima. Miješanje rastvora poboljšava disperzibilnost propolisa, a time i njegovu inhibitorsku efikasnost. Dodatkom skroba i PEG kao emulgatora očekuje se da će postići zadovoljavajuća depozicija i iz mirnog rastvora, što takođe predstavlja jednu od hipoteza rada. Naime, treba dokazati i hipotezu da je inhibicija korozije efikasna i u protočnom i u mirnom sistemu, što je veoma značajno za efikasnu šaržnu primjenu istraživanih inhibitora u protočnim sistemima. S obzirom na značaj metalnih materijala i na njihovu čestu primjenu u neutralnom hloridnom medijumu, sasvim je opravdano posvetiti se ispitivanju u ovoj oblasti.

B3. Metode i plan istraživanja

Za elektrohemijška ispitivanja koristiće se uređaj Palm Sens 3, koji je povezan sa računarom, odnosno softverom za elektrohemijška ispitivanja PC Trace 3.5. Mjerenja će se vršiti u troelektrodnom sistemu. Kao radna elektroda koristiće se valjkasti uzorak metalanog materijala, koji je prethodno zalemljen za izolovanu bakarnu žicu, kako bi se ostvario dobar električni kontakt i sa svih strana izolovan polimernom masom. Radnu elektrodu predstavljaće neizolovana baza valjka koja će biti u kontaktu sa elektrolitom. Površina elektrode iznosi $0,2 \text{ cm}^2$. Elektroda će prije mjerenja biti mehanički očišćena brušenjem brusnim papirima finoće 240, 600 i 800, zatim ultrazvučno odmašćena u etanolu i isprana redestilovanom vodom, pa uronjena u radni elektrolit. Zasićena kalomelova elektroda služiće kao referentna. Kao pomoćna elektroda koristiće se super čisti grafit valjkastog oblika. Sve vrijednosti potencijala u radu biće prikazane u odnosu na zasićenu kalomelovu elektrodu (ZKE).

Od elektrohemijških metoda koristiće se sljedeće metode:

- Metoda linearne polarizacije u intervalu potencijala $\pm 250 \text{ mV}$ u odnosu na potencijal otvorenog kola pri brzini skeniranja od 1 mV/s u mirnom rastvoru, kao i u rastvoru sa miješanjem pri brzinama od 100, 250, 450 i 700 o/min ,

- Elektrohemijška impendansna spektroskopija (EIS) u frekvenciji od 1 mHz do 50 kHz u mirnom rastvoru, nakon 24 h stajanja u čistom $0,51 \text{ M NaCl}$ bez inhibitora i sa inhibitorima. Nakon toga elektrode sa formiranim slojem premjestiće se u $0,51 \text{ M NaCl}$, pri čemu će mjerenja elektrohemijškom impendansnom spektroskopijom biti vršena u mirnom rastvoru, dok će linearna polarizacija biti primijenjena u mirnom rastvoru, kao i u rastvoru sa miješanjem pri navedenim brzinama.

Za praćenje brzine korozije u dužem vremenskom periodu koristiće se ručni MS1500L uređaj za koroziona ispitivanja (RCSL) povezan na LPR probu Model 2000, sa dva metalna pina. Ovom metodom mjeriće se brzina korozije i piting korozije. Pinovi se prije upotrebe mehanički obrađuju brušenjem brusnim papirom finoće 240 i nakon toga ultrazvučno odmašćuju etanolom, pa zatim isperu redestilovanom vodom. Pinovi se potapaju u rastvor $0,51 \text{ M NaCl}$ bez inhibitora, kao i sa inhibitorima i ostavljaju da stoje 24 h, nakon čega se na njima formira sloj. Potom se sa slojem prebacuju u $0,51 \text{ M NaCl}$, pri čemu se vrše mjerenja u mirnom rastvoru, kao i u rastvoru sa miješanjem pri brzinama od 90 do 150 o/min

Ispitivanja će se vršiti u rastvoru $0,51 \text{ M NaCl}$ bez prisustva inhibitora, kao i u prisustvu inhibitora: propolisa, tanina i natrijum benzoata pojedinačno i u smješi sva tri inhibitora sa i bez dodatka polietilen glikola (PEG-a) i skroba kao emulgatora. Istraživanja će se sprovoditi u mirnom rastvoru, kao i u rastvoru sa miješanjem pri različitim brzinama.

U cilju ispitivanja osobina oksidnog sloja bez i u prisustvu inhibitora biće snimani FTIR spektri korišćenjem Perkin Elmer spektrometra Spectrum One. Spektri će biti dobijeni u području od 400 do 4000 cm^{-1} , rezolucijom skeniranja 4 cm^{-1} . Peleti koji će biti korišćeni kao uzorci za snimanje dobijaju se u kalupu pomoću hidraulične prese. Uzorci će se praviti skidanjem korozivnih produkata sa površine čeličnih pločica trljanjem sa 350 g KBr , koji će predstavljati nosač.

Metodom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) biće sniman izgled površine uzoraka izloženih dejstvu čistog 0,51 M NaCl, kao i rastvoru NaCl sa navedenim inhibitorima, pri uvećanjima od 10x, 35x, 100x, 1000x, 2000x i 5000x, nakon čega će pomoću EDX metode biti određeni elementi koji su prisutni u sloju adsorbovanom na površini uzoraka.

Pored navedenih metoda vršiće se i sljedeća istraživanja: ispitivanje u slanoj komori, XRD metoda, ispitivanje dugotrajnosti zaštite elektrode najdjelotvornijom kombinacijom inhibitora i mjerenje koncentracije metala u elektrolitu pomoću spektrofotometrije - ICP-MS.

Svi eksperimenti biće urađeni na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, koji posjeduje opremu za navedena ispitivanja.

B4. Naučni doprinos

Tokom istraživanja ponašanja metalnih materijala u rastvoru NaCl očekuje se naučno objašnjenje za optimalnu smjesu inhibitora kojom će se pri niskim koncentracijama dostići efikasnost komercijalno dostupnih inhibitora. Naime, na osnovu elektrohemijskih ispitivanja koja će biti sprovedena odrediće se mehanizam interakcije inhibitora i površine elektrode. Na površini elektrode može doći do adsorpcije molekula inhibitora ili do formiranja nerastvornih kompleksa u reakciji između inhibitora i jona metala. U oba slučaja dolazi do formiranja zaštitnog filma, što predstavlja osnovu inhibitorskog dejstva ispitivanih jedinjenja. Svi inhibitori koji će biti ispitivani su ekološki prihvatljivi i u svojoj molekulskoj strukturi sadrže heteroatome, čije prisustvo poboljšava inhibiciona svojstva inhibitora.

Pored toga, očekuje se da istraživana smjesa inhibitora uz dodatak emulgatora efikasno inhibira koroziju u mirnom i miješanom rastvoru, čime bi se dokazala efikasna primjena inhibitora za sprječavanje korozije u stacionarnim i protočnim sistemima izgrađenim od metala, što otvara značajnu mogućnost za primjenu u industriji.

B5. Finansijska i organizaciona izvodljivost istraživanja

Budući da je planirano istraživanje veoma kompleksno i da zahtijeva različite tehnike mjerenja (elektrohemijske, mjerenja u komorama, ispitivanja površinskih svojstava uzoraka, mjerenja na LPR probi, spektrofotometrijske metode itd.), a da Metalurško-tehnološki fakultet u Podgorici ne raspolaže adekvatnom opremom za sve navedene tehnike, kandidat je iskoristio šest mjeseci za boravak u Zagrebu na Fakultetu kemiskog inženjerstva i tehnologije u okviru programa CEEPUS. Tokom boravka kandidat je odradio veći dio eksperimenata vezanih za različite režime mjerenja uz varijaciju uticajnih parametara. Produženjem njegovog boravka za još tri mjeseca odradiće se i karakterizacija površine uzoraka, kao i vremenska stabilnost zaštite od korozije.

Mišljenje i prijedlog komisije

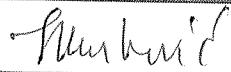
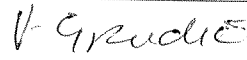
Nakon uvida u materijal Polaznih istraživanja, prezentovanja na javnoj odbrani i odgovora kandidata na postavljena pitanja, Komisija je jednoglasno odlučila da je tema originalna i naučno opravdana, te preporučuje Vijeću Metalurško- tehnološkog fakulteta i Senatu UCG da je usvoji. Dosadašnja istraživanja služiće kao dobra osnova za definisanje konačnog pravca ispitivanja i sinergijskog dejstva ekološki prihvatljivih inhibitora za zaštitu metalnih materijala od korozije.

Prijedlog izmjene naslova

/

Prijedlog promjene mentora i/ili imenovanje drugog mentora

/

Planirana odbrana doktorske disertacije		
2019		
Izdvojeno mišljenje		
Ime i prezime _____		
Napomena		
/		
ZAKLJUČAK		
Predložena tema po svom sadržaju odgovara nivou doktorskih studija.	DA	NE
Tema je originalan naučno-istraživački rad koji odgovara međunarodnim kriterijumima kvaliteta disertacije.	DA	NE
Kandidat može na osnovu sopstvenog akademskog kvaliteta i stečenog znanja da uz adekvatno mentorsko vođenje realizuje postavljeni cilj i dokaže hipoteze.	DA	NE
Komisija za ocjenu podobnosti teme i kandidata		
Prof. dr Ivana Bšković, Metalurško-tehnološki fakultet, Univerzitet Crne Gore, Crna Gora		
Prof. dr Veselinka Grudić, Metalurško-tehnološki fakultet, Univerzitet Crne Gore, Crna Gora		
Prof. dr Sanja Martinez, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Hrvatska,		
DEKAN _____		
MP		

PRILOG

PITANJA KOMISIJE ZA OCJENU PODOBNOSTI DOKTORSKE TEZE I KANDIDATA	
Prof. dr Ivana Bošković	Kakva je uloga polietilenglikola i skroba u pomenutoj smješi inhibitora? Koju vrstu polietilenglikola ste koristili?
Prof. dr Veselinka Grudić	Objasniti ideju upotrebe navedene smješe inhibitora. Kojim redosledom ste dodavali pojedine inhibitore tokom ispitivanja njihovog sinergijskog dejstva?
Prof. dr Sanja Martinez	Očekujete li isto djelovanje smjese inhibitora na različitim vrstama metala? Kako objašnjavate veću djelotvornost nhibitora pri bržem protoku?
PITANJA PUBLIKE DATA U PISANOJ FORMI	
(Ime i prezime)	
(Ime i prezime)	
(Ime i prezime)	
ZNAČAJNI KOMENTARI	