

EKOLOŠKI PRIHVATLJIVI INHIBITORI KOROZIJE ALUMINIJA U KISELOM MEDIJU

Devčić, Josipa

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Karlovac University of Applied Sciences / Veleučilište u Karlovcu**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:128:018969>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-02**



VELEUČILIŠTE U KARLOVCU
Karlovac University of Applied Sciences

Repository / Repozitorij:

[Repository of Karlovac University of Applied Sciences - Institutional Repository](#)



zir.nsk.hr



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

VELEUČILIŠTE U KARLOVCU
ODJEL PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE
STRUČNI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE
PIVARSTVO

Josipa Devčić

EKOLOŠKI PRIHVATLJIVI INHIBITORI KOROZIJE
ALUMINIJA U KISELOM MEDIJU

ZAVRŠNI RAD

Karlovac, 2019.

VELEUČILIŠTE U KARLOVCU
ODJEL PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE
STRUČNI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE
PIVARSTVO

Josipa Devčić

EKOLOŠKI PRIHVATLJIVI INHIBITORI KOROZIJE
ALUMINIJA U KISELOM MEDIJU

ZAVRŠNI RAD

Mentor: dr.sc. Jasna Halambek, predavač

Broj indeksa studenta: 0314613066

Karlovac, 2019.

Ekološki prihvatljivi inhibitori korozije aluminijske u kiselom mediju

Sažetak

Ekološki prihvatljivi inhibitori korozije danas su tema mnogih istraživanja zbog sve veće brige za očuvanje okoliša i primjene strožih odredbi u pogledu korištenja kemikalija koje mogu imati štetan utjecaj na okoliš. Glavni predstavnici ekološki prihvatljivih inhibitora korozije su biljni ekstrakti i eterična ulja, kao i polisaharidi izolirani iz biljaka tzv. prirodne gume. Njihova sposobnost inhibicije korozije u vodenim medijima pripisuje se činjenici, da se sastoje od smjese različitih organskih spojeva koji posjeduju atome koji služe kao centri adsorpcije na površinu metala. U ovom radu dan je pregled ekološki prihvatljivih inhibitora korozije aluminijske u otopinama kiselina, koje se koriste u različitim tehnološkim procesima i u mnogim granama industrije, posebice za dekapiranje, uklanjanje kamenca i u procesima odmaščivanja. S obzirom da je većina ovih spojeva u kiselom mediju protonirana, najčešći mehanizam inhibicije je proces fizikalne adsorpcije na površinu aluminijske.

Ključne riječi: aluminij, biljni ekstrakti, eterična ulja, inhibitori korozije.

Environmentally acceptable corrosion inhibitors for aluminium in acidic media

Abstract

Environmentally acceptable corrosion inhibitors today are the subject of many researches due to the growing concern for environmental conservation and the application of stricter provisions regarding the use of chemicals that may have a harmful impact on the environment. The main representatives of environmentally-acceptable corrosion inhibitors are herbal extracts and essential oils as well as polysaccharides isolated from plants called natural gums. Their ability to inhibit corrosion in aqueous media is attributed to the fact that most of them are mixtures of various organic compounds that possess atoms that serve as adsorption centers on the metal surface. This paper presents an overview of environmentally acceptable corrosion inhibitors for aluminium in acid solutions which are used in various technological processes and in many branches of the industry, especially for acid pickling, descaling and degreasing processes. Since most of the compounds in acidic media are protonated, the most common mechanism of inhibition is the process of physical adsorption on the surface of aluminum.

Keywords: aluminum, herbal extracts, essential oils, corrosion inhibitors.

Veliko hvala mojoj mentorici dr.sc. Jasni Halambek koja me je svojim savjetima i stručnošću vodila kroz čitav moj boravak na Veleučilištu te na neizmjernej pomoći prilikom izrade završnog rada.

Isto tako, zahvaljujem se obitelji i prijateljima koji su kroz čitav period studiranja bili uz mene i pružali mi veliku potporu.

Sadržaj

| | |
|--|-----------|
| 1.UVOD..... | 1 |
| 2.TEORIJSKI DIO..... | 2 |
| 2.1. Aluminij i njegove legure..... | 2 |
| 2.1.1. Svojstva aluminija..... | 2 |
| 2.1.2. Tehnički važne aluminijeve legure u prehrambenoj industriji..... | 3 |
| 2.2. Korozija..... | 5 |
| 2.2.1. Korozija aluminija..... | 5 |
| 2.2.2. Korozija aluminija u kiselom mediju..... | 6 |
| 2.3. Inhibitori korozije..... | 7 |
| 2.3.1. Podjela inhibitora..... | 8 |
| 2.3.1.1. Anodni inhibitori..... | 8 |
| 2.3.1.2. Katodni inhibitori..... | 9 |
| 2.3.1.3. Mješoviti inhibitori..... | 9 |
| 2.4. Metode ispitivanja djelotvornosti inhibitora..... | 9 |
| 2.4.1. Gravimetrijska metoda..... | 10 |
| 2.4.2. Mjerenje volumena razvijenog vodika..... | 10 |
| 2.4.3. Elektrokemijske metode..... | 11 |
| 2.5. Ekološki prihvatljivi inhibitori korozije..... | 12 |
| 2.5.1. Ekološki prihvatljivi inhibitori korozije aluminija i njegovih legura u kiselom mediju..... | 13 |
| 2.5.1.1. Ekstrakti biljaka..... | 15 |
| 2.5.1.2. Polisaharidi izolirani iz biljaka..... | 18 |
| 2.5.1.3. Eterična ulja kao inhibitori korozije..... | 21 |
| 3. | |
| RASPRAVA..... | 23 |
| 3.1. Mehanizam inhibicije..... | 24 |
| 4. ZAKLJUČCI..... | 28 |
| 5. LITERATURA..... | 29 |
| Popis slika..... | 33 |

1. UVOD

Korozija je već desetljećima predmet velikog broja istraživanja, prvenstveno kako bi se smanjili ekonomski, ekološki i energetska gubitci u mnogim granama industrije. Aluminij i njegove legure se upotrebljavaju u gotovo svim granama industrije zbog svoje male gustoće, izdržljivosti i fleksibilnosti. U tehnološkim procesima prehrambene industrije služi kao materijal od kojeg se izrađuju razni tipovi uparivača, cjevovodi, filteri, razne izvedbe izmjenjivača topline, posuda za kuhanje, kondenzatori, fermentori itd. i kao ambalažni materijal (Vujković i sur., 2007). Najčešći oblik zaštite u vodenim medijima, posebice u otopinama kiselina je primjena inhibitora korozije koji dodani u malim količinama utječu na smanjenje korozije. Tehnološki napredak u 20. stoljeću, te nagla industrijalizacija i urbanizacija dovela je do značajnih negativnih promjena u prirodi koje su utjecale na stvaranje ekološke osviještenosti u mnogim granama industrije, pa tako i u primjeni dotadašnjih inhibitora korozije. Iako su mnoge sintetske tvari pokazale izvanredna inhibicijska svojstva poput kromata kao univerzalnih inhibitora korozije, zbog svoje visoke toksičnosti za ljude i okoliš danas više nisu u upotrebi. Stoga su danas u cilju očuvanja zdravlja ljudi i okoliša, sve raširenija istraživanja i upotreba prirodnih spojeva kao inhibitora korozije (Patel i Mehkta, 2012).

Ekološki prihvatljivi inhibitori korozije su inhibitori modernog doba, a glavna prednost ovih inhibitora je u njihovoj biorazgradivosti, netoksičnosti i jednostavnom načinu dobivanja. Upravo je to jedan od glavnih razloga zašto se danas sve više istražuju inhibicijska svojstva raznih tvari dobivenih iz prirode poput ekstrakata različitih biljaka, njihovih eteričnih ulja, različitih prirodnih polimera i biološki aktivnih komponenata izoliranih iz tih istih prirodnih izvora, kao što su flavonoidi, alkaloidi i terpeni, masne kiseline, aminokiseline i druge brojne tvari (Raja i Sethuraman, 2008). Učinkovitost inhibitora korozije obično se procjenjuje iz izračuna djelotvornosti inhibicije, tj. izračunavanja postotka korozije u odnosu na medij bez ispitivanog inhibitora.

U ovom radu dan je pregled ispitivanih biljnih ekstrakata, eteričnih ulja i polisaharida izoliranih iz biljaka kao potencijalnih inhibitora korozije aluminijske i njegovih legura u otopinama različitih kiselina. Inhibicijsko djelovanje navedenih ekološki prihvatljivih inhibitora korozije objašnjeno je preko mogućih mehanizama inhibicije.

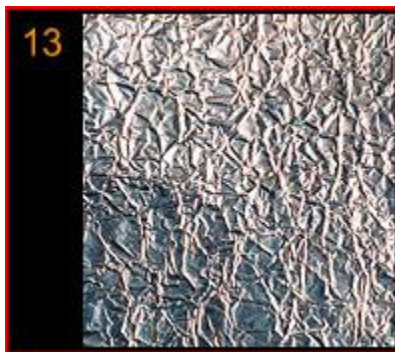
2. TEORIJSKI DIO

2.1. Aluminij i njegove legure

2.1.1. Svojstva aluminija

Aluminij se ubraja u lake metale, zbog svoje male gustoće od svega $2,7 \text{ g / cm}^3$, dobro vodi toplinu i električnu struju, ali posjeduje i vrlo veliku mehaničku otpornost. Važan podatak posebice za korištenje aluminija u prehrambenoj industriji je da aluminij i njegove legure (s izuzetkom vrlo tankih folija) ne propuštaju vodu, masnoće, vodenu paru i druge plinove, ne propuštaju svjetlost, odnosno reflektiraju svjetlosne i toplinske zrake, te na taj način usporavaju zagrijavanje proizvoda koji su direktno izloženi ovim utjecajima.

Postojan je u vodi i na zraku, otapa se u većini anorganskih kiselina, osim dušične (pri čemu nastaju soli u kojima je trovalentan) i u lužinama (pri čemu nastaju aluminati). Dobiva se iz boksita, tako da se na prethodno usitnjenu i dehidriranu rudu djeluje natrij-hidroksidom pod tlakom i na povišenoj temperaturi (Esih i Dugi, 1990). Na Slici 1. je prikazan aluminij u elementarnom stanju.



Slika 1. Aluminij u elementarnom stanju

Izvor: <http://www.chemsoc.org/>, Datum preuzimanja: 17.12.2018.

Aluminij se upravo zbog svoje male gustoće, izdržljivosti i fleksibilnosti upotrebljava u gotovo svim granama industrije. Aluminij je također i metal visoke čvrstoće i visoke otpornosti nekih njegovih legura na koroziju. Čvrstoća aluminija se može modificirati legiranjem s malom količinom drugih metala pri čemu se može dobiti čvrstoća čelika, sa samo trećinom mase. Povećanje čvrstoće aluminijevih legura ne dovodi do smanjenja plastičnosti. Aluminij se prirodno zaštićuje slojem oksida, čime postiže samozaštitu u normalnoj atmosferi, dok se

posebnim postupcima (anodizacijom, lakiranjem i sl.) postiže izvanredan dekorativan izgled površine. Vrlo važno svojstvo aluminijske legure je njeno mogućnost konstantnog recikliranja – aluminij je metal koji se može 100 % reciklirati bez smanjenja svojih osobina (Vargel, 2004).

2.1.2. Tehnički važne aluminijske legure u prehrambenoj industriji

Aluminij i njegove legure klasificiraju se prema:

1. kemijskom sastavu,
2. načinu prerade
3. i namjeni.

Prema kemijskom sastavu razlikuje se grupa tzv. čistog aluminijske u rasponu čistoća Al od 99,0 do 99,8 %. Ukoliko je stupanj čistoće ispod 99,0 % , radi se o materijalima iz grupe s posebnom namjenom, uglavnom za izradu materijala predviđenih za preradu postupcima tzv. dubokog izvlačenja (doze, posude, čepovi i sl.). Željezo i silicij se u tom slučaju ne smatraju onečišćenjima. Sadržaj im je definiran donjom i gornjom granicom koncentracije, kao i međusobni odnos. U slučaju čistoće Al 99,9 % i iznad, postoji grupa "rafinata" s vrlo uskom i specijalnom primjenom. Kod aluminijskih legura, sastav je baziran na Al kao osnovnom metalu, a sadrži još glavne dodatne (legirne) elemente (Mn, Si, Mg, Cu, Zn) i cijeli niz "sporednih" dodatnih elemenata (Pb, Sb, Sn, Bi, Cd, Ca, Ni, Co, Ti, B, Be, Zr, Cr, i Fe), ali ne po svom značaju, nego po prisutnoj koncentraciji (Askeland i Phule, 2003).

U nastavku su prikazane serije aluminijskih legura koje se koriste u prehrambenoj industriji:

- SERIJA 1XXX (ALUMINIJ, 10XX > 99.00%Al) Al 99.5 – Al 99.8

Ove legure imaju visoku električnu i toplinsku vodljivost, izvrsnu otpornost na koroziju, dobru mogućnost obrade, ali i nešto lošija mehanička svojstva. Legura 1050A čistoće 99,5 % se najviše koristi za proizvodnju ambalaže, različitih izmjenjivača topline, električnih vodiča i sl. Legure 1100 (99,0 do 99,3 % Al) i 1145 (99,45 do 99,6 % Al) koriste se za proizvodnju aluminijskih folija i ambalažnih spremnika.

- SERIJA 2XXX(BAKAR) AlCuMg, AlCuMgSi, AlCuSiMg, (Durali)

Mehanička svojstva ovih legura su slična, a u nekim slučajevima i bolja od mehaničkih svojstava niskougličnog čelika. Glavni predstavnik ove serije legura je legura 2017A poznatija kao duraluminij, a odlikuje se malom gustoćom i povišenom čvrstoćom. Po korozivnoj postojanosti te legure lošije su od tehničkog aluminija, jer su nakon izlaganja višim temperaturama (200-500°C) sklone interkristalnoj koroziji.

- SERIJA 3XXX(MANGAN) AlMnCu, AlMnMg,

Mangan koji se dodaje značajno poboljšava njihova mehanička svojstva i povećava korozivsku otpornost. Glavni predstavnik ove serije je legura 3003 koja ima izvanrednu plastičnost, otpornost na koroziju te se često koristi u proizvodnji izmjenjivača topline kao i za proizvodnju opreme za prehrambenu i kemijsku industriju.

- SERIJA 5XXX(MAGNEZIJ) AlMg , AlMgMn

Čvrstoća legure raste s povećanjem sadržaja magnezija, ali se ne preporuča dodatak više od 5 %. Legura 5052 s 2,5 % Mg te dodatkom kroma ima veliku primjenu u prehrambenoj industriji zbog dobre otpornosti na koroziju. Legura 5657 zbog svog dekorativnog izgleda najviše se koristi u proizvodnji ukrasne aluminijske ambalaže.

- SERIJA 6XXXX(SILICIJ I MAGNEZIJ) AlSiMg, AlMgSi, AlMgSiCu

Ove legure imaju dobru mogućnost oblikovanja i strojne obrade, kao i dobru korozivsku otpornost i vrlo atraktivan izgled površine. Njihova uporaba raširena je u proizvodnji strojeva, izmjenjivača topline i sl.

- SERIJA 8XXX različiti legirajući elementi npr. Al-Li, Sn, Zr ili B

Dvije najpoznatije legure iz ove serije su 8006 i 8011 koje se koriste u proizvodnji izmjenjivača topline. Također se koriste za proizvodnju različitih posuda u prehrambenoj industriji (Vargel, 2004).

2.2. Korozija

Pojam korozije dolazi od latinske riječi „*corrodere*“ što znači nagristi. Tehnički, pojam korozije odnosi se na metalne i nemetalne materijale, ali se u užem smislu često primjenjuje samo na metale. Za razaranje nemetalnih materijala još se koriste izrazi degradacija ili razgradnja nemetala. Korozija je danas jedan od važnih čimbenika svjetske krize materijala i energije i uzrok je znatnih gubitaka u gospodarstvu svake zemlje. Da bi došlo do pojave oštećivanja metalnih materijala, u nekom promatranom sustavu mora postojati određena kemijska, mehanička, biološka ili neka druga pokretačka sila. Prema mehanizmu djelovanja uzročnici korozije mogu biti:

- fizikalni (temperatura, svjetlost, mehanička djelovanja)
- kemijski (kisik iz zraka, vlaga, kiseline, lužine...)
- elektrokemijski (svi kemijski uzročnici kod kojih dolazi do nastajanja galvanskih mikroelemenata u prisutnosti vodenih otopina elektrolita)
- biološki (mikroorganizmi, gljivice, plijesni, alge, insekti i dr.)
- kompleksni (uzrokovani su promjenom klime, tla, vode itd.) (Roberge, 2000).

2.2.1. Korozija aluminija

Ne postoji specifičan oblik korozije aluminija, a koji oblik prevladava ovisi o mediju u kojem se aluminij nalazi kao i o ostalim uvjetima (temperatura, kisik, vlaga, itd.). Najčešći oblici korozije aluminija su opća (jednolika), galvanska, pitting i stres korozija. U slučaju opće korozije, anodne i katodne reakcije odvijaju se istom brzinom na cijeloj površini elektrode, dok se u slučaju lokalizirane korozije ova mjesta međusobno prostorno odvojena, i onda se reakcije oksidacije i redukcije odvijaju na različitim mjestima na površini elektrode.

Aluminij je otporan prema atmosferskoj koroziji, stabilan je u vodovodnoj i destiliranoj vodi te u neutralnim elektrolitima koji sadrže kisik, a nemaju otopljene aktivne anione (npr. kloride) ili katione teških ili plemenitih metala. Što se kiselina tiče, stabilan je u hladnoj sumpornoj kiselini, zatim u dušičnoj, bornoj, toploj octenoj i drugim organskim kiselinama dok klorovodična i mravlja kiselina na njega djeluju vrlo agresivno. Od aniona najagresivnije djelovanje imaju halogenidi, koji razaraju oksidni film i tako ubrzavaju koroziju. Od svih aniona kloridni ioni imaju najveći afinitet prema prodiranju u oksidni film uslijed malih dimenzija i velike mobilnost (Vargel, 2004).

2.2.2. Korozija aluminija u kiselom mediju

Elektrokemijsko ponašanje aluminija u vodenim otopinama ovisi o prirodnom sloju oksida, koji utječe na njegovu korozijsku otpornost. Jaka reaktivnost aluminija je temelj stabilnosti aluminija, jer se na njegovoj površini stvara tanki zaštitni sloj oksida i hidratiranih oksida vrlo male električne vodljivosti koji štiti aluminij od agresivnog korozivnog medija i onemogućava elektrokemijske reakcije (Vargel, 2004).



Slika 2. Jednolika korozija aluminija

Izvor: <https://penforhire.files.wordpress.com/2007/01/1752-aluminum-corrosion.jpg>

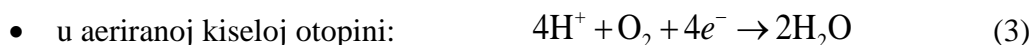
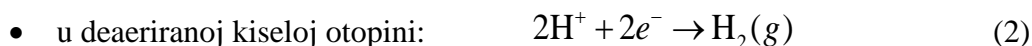
Već na zraku aluminij se prekriva pasivnim filmom Al_2O_3 , a nastali oksid je obično stabilan u otopinama pH vrijednosti između 4 – 9 topiv je u jako lužnatim otopinama i u jako

kiselim otopinama (osim HNO₃, koja je oksidans i pomaže stvaranju zaštitnog filma), pri čemu je aluminij izložen intenzivnom procesu korozije uz razvijanje vodika. Na slici 2. dan je prikaz jednolike korozije aluminijske površine.

Otapanje aluminijske površine u kiselim otopinama može se pojednostavljeno prikazati sljedećom jednačinom:



Navedena reakcija oksidacije praćena je katodnim redukcijskim reakcijama, čija priroda ovisi o uvjetima u otopini što se može vidjeti u sljedećim jednačinama:



Za aluminij je karakteristična jednolika (opća) korozija ako se nalazi u kontaktu s jako kiselim otopinama jer dolazi do otapanja zaštitnog oksida i korozije aluminijske površine. Kiseline se koriste u različitim tehnološkim procesima i u mnogim granama industrije, a najviše za dekapiranje metala u metalurgiji i različitim industrijskim postrojenjima. Najraširenija je upotreba kiselina posebice klorovodične za uklanjanje kamenca i mineralnih naslaga u toplinskim sustavima. Uporaba jakih kiselina dovodi do korozije odnosno intenzivnog otapanja metalnih materijala te je neophodna primjena tvari koje u znatnoj mjeri smanjuju brzinu korozije, a to su najčešće inhibitori korozije (Vargel, 2004).

2.3. Inhibitori korozije

Najčešći oblik zaštite od korozije u elektrolitima podrazumijeva zaštitu promjenom okoline – koja se provodi promjenom uzročnika koji se nalaze u okolini, a sudjeluju u procesu oštećenja. Najčešći oblik zaštite u vodenim medijima, posebice u otopinama kiselina je primjena inhibitora korozije koji dodani u malim količinama utječu na smanjenje korozije.

Inhibitori korozije su tvari organskog ili anorganskog porijekla koje u vrlo malim koncentracijama utječu na smanjenje brzine korozivnog procesa. Inhibitori se rabe za kočenje korozije u elektrolitima i vlažnim sredinama, a ponekad i u ugljikovodičnim kapljevina (npr. u mazivima). Inhibitori većinom djeluju selektivno, tj. samo u određenim sustavima metal/elektrolit, a na stupanj inhibicije bitno utječe njihova koncentracija, pH-vrijednost otopine i

temperatura. Kako bi se povećao stupanj inhibicije, vrlo često se zajedno primjenjuju dva ili više inhibitora koji djeluju sinergistički. Inhibicija je osobito prikladna za zaštitu postrojenja s potpuno kružnim tokom elektrolita, ali se često isplati i u postrojenjima s djelomično kružnim, a ponekad čak i s protočnim tokom (Esih i Dugi, 1990).

Prilikom odabira inhibitora treba voditi računa o metalu koji se štiti, o okolini u kojoj se taj metal nalazi, o uvjetima u kojim se metal nalazi (temperatura, tlak, protok, itd.), djelotvornosti, raspoloživosti, toksičnosti i ekonomičnosti inhibitora.

2.3.1. Podjela inhibitora

Postoje brojne metode klasifikacije inhibitora međutim niti jedna od njih nije cjelovita i u suštini ne postoji generalna suglasnost oko njihovog svrstavanja u pojedine grupe.

Prema sastavu i svojstvima, inhibitori se tako mogu svrstati u više kategorija:

- anorganski i organski
- kiselinski, alkalni i neutralni
- hlapljivi i nehlapljivi
- oksidirajući i neoksidirajući itd.

S obzirom na mehanizam djelovanja mogu se podijeliti na:

- anodne
- katodne
- mješovite

2.3.1.1. Anodni inhibitori

Anodni inhibitori stvaraju na anodnim mjestima filmove oksida ili slabo topljivih soli i tako čine barijeru koja izolira temeljni metal. Funkcija anodnih inhibitora je i održavanje, obnavljanje ili pojačanje prirodnog oksidnog filma koji se već nalazi na metalima i legurama. Kod anodnih inhibitora treba naročito voditi računa o njihovoj koncentraciji jer pri određenoj nižoj koncentraciji stimuliraju neke oblike korozije pa su stoga klasificirani kao “opasni” i

“nesigurni” inhibitori. Osim intenziteta korozije u sistemu u koji je dodan anodni inhibitor u nedovoljnoj koncentraciji, mijenja se i raspodjela korozije.

2.3.1.2. Katodni inhibitori

Katodni inhibitori izravno koče katodnu reakciju (redukciju vodika ili kisika) ili djeluju kao taložni inhibitori, tvoreći na lokalnim katodama netopljive produkte. Pri dekapiranju i kiselinskom čišćenju postrojenja i uređaja često se rabe inhibitori koji povećavaju napon redukcije H^+ i izlučivanja vodika (npr., spojevi As, Sb, Sn, Bi, itd.). U slabo kiselim, neutralnim i lužnatim otopinama u kojima je katodna reakcija korozijskog procesa redukcija kisika apsorbiranog iz zraka (redukcija kisika), rabe se katodni taložni inhibitori. Takvo djelovanje imaju cinkove i kalcijeve soli. Za razliku od anodnih, katodni inhibitori dodani u bilo kojoj količini smanjuju brzinu korozije i nisu opasni.

2.3.1.3. Mješoviti inhibitori

Mješoviti inhibitori imaju dvostruko djelovanje, i anodno i katodno (usporavaju anodnu i katodnu reakciju). To su najčešće organski spojevi koji se adsorbiraju na metalnu površinu, tvoreći spojeve u obliku zaštitnih monomolekulskih filmova, pa se često nazivaju i adsorpcijski inhibitori. Najpoznatiji su želatina, agar-agar, škrob, tanin, K-glukonat. U ovu skupinu inhibitora spadaju i derivati acetilena, soli organskih kiselina, spojevi s dušikom (amini) i njihove soli (nitrati), spojevi sa sumporom, tioalkoholi (merkaptani), sulfidi (Pavić, 2014).

2.4. Metode ispitivanja djelotvornosti inhibitora

Ispitivanje djelotvornosti tvari (stupnja inhibicije, z %) koja bi se mogla koristiti kao inhibitor korozije pojedinog metala u određenom korozivnom mediju provodi se istim metodama kao i određivanje brzine korozije metala. Najbrže metode koje se mogu koristiti za ova ispitivanja u kiselim otopinama su svakako gravimetrijska mjerenja, određivanje volumena razvijenog vodika i elektrokemijske metode poput linearne polarizacije, potenciodinamičke polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije (Roberge, 2000).

2.4.1. Gravimetrijska metoda

Jedna od vrlo brzih metoda određivanja brzine korozije metala je gravimetrijska metoda. Gravimetrijska metoda određivanja brzine korozije i učinkovitosti inhibitora zasniva se na mjerenju gubitka mase uzoraka metala u elektrolitu sa i bez dodatka različitih koncentracija inhibitora. Promjena mase se tijekom eksperimenta provodi vaganjem uzoraka na analitičkoj vagi, prije i nakon izlaganja djelovanju agresivne sredine (Esih i Dugi, 1990).

Brzina korozije se izračuna po izrazu (4):

$$v = \frac{\Delta m}{S \Delta t} \quad (4)$$

gdje je:

v – brzina korozije ($\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$)

Δm – razlika u masi uzorka prije i nakon pokusa (g)

S – površina uzorka (cm^2)

Δt – vrijeme trajanja izlaganju agresivnom mediju (h)

Ova metoda vrijedi za jednoliku koroziju i propisana je normom ASTM G 31 – 72 (1990).

Stupanj djelotvornosti inhibitora tj. stupanj zaštite uzorka od korozije, z (%), je tada definiran kao:

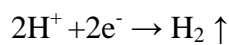
$$z(\%) = \frac{v_0 - v}{v_0} \times 100 \quad (5)$$

gdje je: v_0 – brzina korozije u otopini bez inhibitora ($\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$)

v – brzina korozije u otopini s inhibitorom ($\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$)

2.4.2. Mjerenje volumena razvijenog vodika

Ova metoda se temelji na mjerenju volumena plina (vodika) nastalog katodnom reakcijom korozije metala u kiselini prema reakcijama:

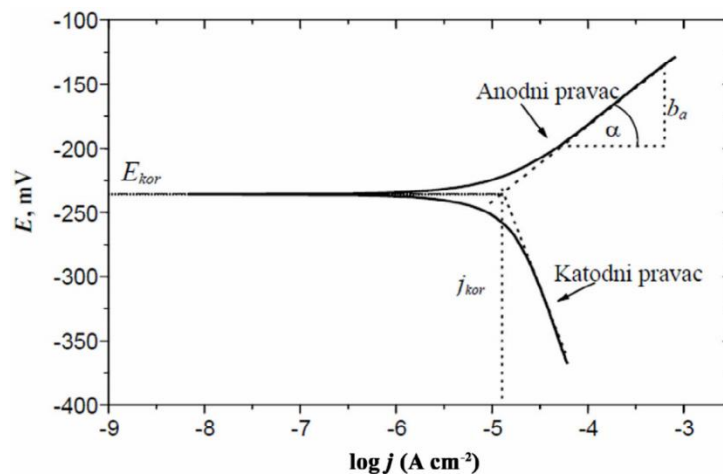


Masa korodiranog metala izračunava se primjenom opće plinske jednadžbe, a na temelju volumena razvijenog vodika u otopini bez inhibitora i sa inhibitorom izračuna se stupanj djelotvornosti inhibitora (Malina, 2004).

2.4.3. Elektrokemijske metode

Elektrokemijska priroda procesa korozije omogućuje primjenu raznih elektrokemijskih mjernih tehnika za određivanje intenziteta korozije. Razlikuju se tehnike s istosmjernom strujom (DC - tehnike, engl. direct current technics) te s izmjeničnom strujom (AC - tehnike, engl. alternating current technics). Pri elektrokemijskim ispitivanjima procesa korozije DC-tehnikama upotrebljavaju se polarizacijske metode mjerenja (potenciostatička i galvanostatička polarizacija). Cilj mjerenja je snimanje krivulja polarizacije struja-napon. Ukoliko se potencijal programirano mijenja određenom brzinom, tada je riječ o potenciodinamičkoj polarizaciji na kojoj se osniva više metoda za određivanje brzine korozije (Tafelova ekstrapolacija (slika 3.), određivanje polarizacijskog otpora i dr.). Pri uporabi elektrokemijskih tehnika koje se temelje na istosmjernoj struji (DC - tehnika) koje se osnivaju na polarizaciji, dolazi do narušavanja sustava, što ima za posljedicu promjenu stanja površine elektrode i njene okoline.

Kod elektrokemijskih tehnika s izmjeničnom strujom ne dolazi do narušavanja sustava, pa se metodi elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) daje prednost pri istraživanju elektrokemijskih reakcija na granici faza. Metoda EIS se temelji na mjerenju impedancije u širokom spektru sinusoidalnog signala od 0,01 Hz do 100 kHz (Bockris i sur., 2000).



Slika 3. Tafelova ekstrapolacija – princip određivanja gustoće korozijske struje (Stupnišek-Lisac, 2007).

2.5. Ekološki prihvatljivi inhibitori korozije

Ekološka prihvatljivost koja je danas vrlo važan čimbenik u odabiru određene tvari kao inhibitora korozije metala, zapravo podrazumijeva netoksičnost inhibitora za ljude i organizme s kojima dolazi u doticaj, te njegovu biorazgradivost. Tako je danas uobičajena praksa da tvari, a posebice mnogi anorganski i organski sintetski dobiveni spojevi koji ne zadovoljavaju navedene uvjete, više se ne mogu i ne smiju koristiti kao inhibitori korozije, bez obzira na njihovu djelotvornost. Upravo je to jedan od glavnih razloga zašto se danas sve više istražuju inhibitorska svojstva raznih tvari dobivenih iz prirode poput ekstrakata različitih biljaka, njihovih eteričnih ulja, različitih prirodnih polimera i biološki aktivnih komponenata izoliranih iz tih istih prirodnih izvora, kao što su flavonoidi, alkaloidi i terpeni, masne kiseline, aminokiseline i druge brojne tvari (Raja, 2008).

Ekološki prihvatljivi inhibitori se zapravo prema svojoj strukturi mogu svrstati u grupu prirodnih organskih inhibitora, i vrlo često su smjesa različitih spojeva, a najviše heterocikličkih organskih spojeva koji u svojoj strukturi sadrže atom dušika, sumpora ili kisika (atom sa slobodnim elektronskim parom koji sudjeluje u procesu adsorpcije na metalnu površinu). Isto tako ovi inhibitori mogu djelovati i kao nabijene čestice, naročito u kiselim otopinama gdje se protoniraju.

Može se reći da su predstavnici ekološki prihvatljivih inhibitora biljni ekstrakti ili izolati kao lako dostupni, neškodljivi i obnovljivi izvori inhibitora korozije, jer su bogati sastojcima, koji imaju veliku sposobnost inhibicije. Općenito, glavne komponente biljnih ekstrakata su konjugirane aromatske tvari, dugolančane alifatske molekule sa hetero atomima poput N, S, O i P koji posjeduju slobodni elektronski par koji dalje ulazi u reakcije sa metalnom površinom i služe kao reakcijski centri procesa adsorpcije (vezanja molekula inhibitora na površinu metala). Prirodni polimeri i eterična ulja su dvije druge najveće skupine ekološki prihvatljivih inhibitora korozije dobiveni iz biljaka. Iako ovi inhibitori imaju mnoge prednosti, glavni nedostatak

ekološki prihvatljivih inhibitora je njihova nestabilnost u primjenjivanim vodenim otopinama kiselina i baza koja je posljedica lake biorazgradivosti (Rani i Basu, 2012).

2.5.1. Ekološki prihvatljivi inhibitori korozije aluminija i njegovih legura u kiselom mediju

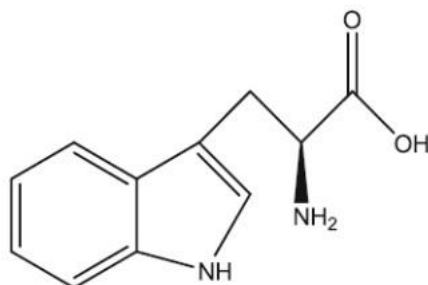
S obzirom da su aluminij i njegove legure u kiselinama podložni jakom agresivnom napadu zbog otapanja zaštitnog sloja oksida i daljnjeg razaranja osnovnog materijala, njihova zaštita ekološki prihvatljivim inhibitorima korozije u otopinama kiselina poput klorovodične, sumporne i octene kiseline predstavlja veliki izazov za današnje istraživače. Najviše ispitivane grupe ekološki prihvatljivih inhibitora korozije uključuju ekstrakte različitih dijelova biljaka, eterična ulja i prirodne polisaharide poput agara, ksantan gume i sl (Xhanari i sur., 2017).

Isto tako ispitivane su različite komponente izolirane iz biljnog materijala, pa su tako ispitane aminokiseline poput alanina, leucina, metionina, prolina, triptofana i valina koje su pokazale izvanredna inhibicijska svojstva na koroziju aluminija u otopini $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl} + 1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Kod ispitivanih aminokiselina primijećeno je da prisustvo aromatskog prstena i heteroatoma poput sumpora i dušika u strukturi aminokiseline ima značajan utjecaj na povećanje inhibicijske djelotvornosti pa se kao najbolji inhibitor pokazao triptofan koji ima heterocikličku strukturu. L-triptofan je aromatska aminokiselina iz skupine indola, a nalazi se u hrani bogatoj proteinima kao što su govedina, piletina, ribe i mliječni proizvodi. Također ta aminokiselina se nalazi i u sjemenkama biljke *Griffonia simplicifolia* (slika 4.), iz koje se proizvodi kao dodatak prehrani. Molekularna struktura L-triptofana se sastoji od indolnog prstena te atoma dušika i kisika koji su ključni za proces adsorpcije spoja na metalnu površinu. Slikom 5. dan je prikaz molekularne strukture L-triptofana. Sve navedene kiseline okarakterizirane su kao mješoviti inhibitori (djeluju i na katodnu i na anodnu reakciju). (Ashassi-Sorkhabi;2005).



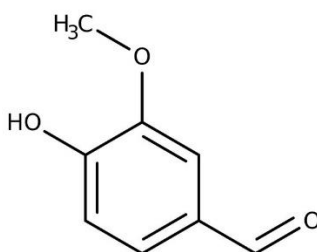
Slika 4. *Griffonia Simplicifolia*

Izvor: http://repozitorij.fsb.hr/8143/1/Mezdic_2017_diplomski.pdf, Datum preuzimanja: 08.01.2019.



Slika 5. Molekularna struktura L-triptofana

Vrlo dobrim inhibitorom korozije aluminija u 5 mol dm^{-3} otopini klorovodične kiseline pokazao se i vanilin. Vanilin je aromatski aldehid koji posjeduje karboksilnu, metoksi i hidroksilnu grupu smještene na aromatskom prstenu. Adsorpcija vanilina na površinu aluminija događa se preko tih funkcionalnih grupa. S obzirom, da je vanilin aromatski aldehid, koji se adsorpcijom veže na površinu aluminija preko aktivnih centara, rezultati dobiveni različitim metodama određivanja su usporedivi i daju vrlo mala odstupanja. (El-Etre, 2001).



Slika 6. Molekularna struktura vanilina

2.5.1.1. Ekstrakti biljaka

Biljni ekstrakt najčešće čini mješavina spojeva koji sadrže kisik, sumpor i dušik, a prirodni su oksidansi. Izoilacija pojedinih komponenti iz dobivenog ekstrakta provodi se najčešće nekom od kromatografskih tehnika. Također, važnu skupinu spojeva koji posjeduju izvanredna inhibicijska svojstva čine u prirodi vrlo rasprostranjeni fenolni spojevi koji imaju sposobnost stvaranja kelatnih kompleksa s metalima i vezanja na površinu. Lišće, sjemenke, pulpa i voćni sok, kora i stabljika te ljuska i cvijeće koriste se za pripremu biljnih ekstrakta.

Ekstrakti lišća različitih biljaka pokazuju vrlo dobra inhibicijska svojstva na aluminiju u kiselinama, kao npr. ekstrakti lišća *Ananas sativum* koji su se pokazali kao vrlo dobri inhibitori korozije u 0.1 M otopini HCl gdje inhibicijski učinak raste ne samo s porastom koncentracije ekstrakta već i temperature. (Ating i sur;2010)

Ekstrakt Aloe Vere ispitan je kao ekološki inhibitor korozije i primjećeno je da sa povećanjem koncentracije dodanog ekstrakta Aloe vere u otopinu klorovodične kiseline dolazi do smanjenja brzina korozije aluminijske uz porast djelotvornosti inhibitora. Elektrokemijskim i gravimetrijskim mjerenjima dokazano je da je ekstrakt Aloe vere predstavlja mješoviti tip inhibitora odnosno utječe i na anodnu i katodnu reakciju, a sam mehanizam inhibicije je adsorpcija na površinu aluminijske. (Al-Turkustani i sur., 2010)



Slika 7. Ekstrakti Aloe Vere

Izvor: <http://ba.miracle-pharmaceuticals.com/natural-plant-extract-powder/natural-ratio-and-standard-plant-extract-powder/aloe-vera-extract-powder.html>, Datum preuzimanja: 27.12.2018.

Najčešće se učinkovitost inhibicije ispitivanih biljnih ekstrakata povećavala s povećanjem koncentracije, neovisno o vrsti ekstrakta, korozivnom okolišu ili materijalu. Međutim, prilikom ispitivanja inhibicijske djelotvornosti ekstrakta indijskog oraščića (*Anacardium occidentale*) u acetonu kao inhibitora korozije na aluminijskoj leguri AA1060 u 0,1; 0,5 i 2,0 M otopinama HCl, povišenjem koncentracije ekstrakta u 0,5 i 2,0 M HCl otopinama raste i stupanj zaštite, dok je u 0,1 M otopini HCl opažena smanjenja djelotvornosti inhibicije s povećanjem koncentracije ekstrakta (Nnaji i sur., 2014).

Isto tako je uočeno da prilikom ispitivanja inhibicijske djelotvornosti etanolnih ekstrakata lišća i plodova biljke *Cola acuminata* i lišća biljke *Nicotiana* kao inhibitora korozije aluminijskih legura u sumpornoj kiselini (0,5 i 2,0 M) pri sobnoj temperaturi, pojedine koncentracije inhibitora djeluju kao aktivatori korozije na ispitivanom materijalu (Loto i Popola, 2012).

Prilikom ispitivanja inhibicijske djelotvornosti istog ekstrakta u različitim kiselinama vrlo često je inhibicijsko djelovanje bolje u samo jednoj ispitivanoj kiselini. Tako je prilikom ispitivanja ekstrakata plodova, stabljike i korijena biljke *Capparis decidua* u otopinama HCl i H₂SO₄ pri sobnoj temperaturi primijećeno da svi ispitivani ekstrakti imaju puno veću inhibicijsku djelotvornost u otopinama klorovodične kiseline (Arora i sur., 2007).

Isto ponašanje primjetili su i autori koji su ispitivali učinkovitost inhibicije ekstrakta biljke *Ficus virens* (sjemenki, lišća i kore) u metanolu kao inhibitore korozije aluminijskih u otopinama HCl i H₂SO₄ pri 25°C. Autori su dokazali da ekstrakti štite aluminij bolje u otopinama klorovodične nego u otopinama sumporne kiseline (Jain i sur., 2006).

Ispitivanja vodenog ekstrakta šafrana (*Crocus sativus*) kao inhibitora korozije 99,99% aluminijskih u 2 M otopini HCl pri 25°C ukazuju da se stupanj inhibicije povećava s povećanjem koncentracije ekstrakta listova šafrana do 600 ppm nakon čega se naglo smanjuje daljnjim povećanjem koncentracije (Soror, 2013).

Iako se povećanjem temperature smanjuje učinkovitost inhibicije većine ispitivanih ekstrakata kao inhibitora korozije aluminijskih i njegovih legura, stupanj djelotvornosti ekstrakta lišća biljke *Aspilia africana* u HCl na leguri AA3003 povećava se s povećanjem temperature do 60°C (Mejeha i sur., 2012).

Kao što je već rečeno, inhibitori se mogu svrstati prema tipu reakcije koju koče na anodne, katodne i mješovite. Tako su pojedini autori (Divya i sur., 2016) metodom potenciodinamičke polarizacije zaključili da ekstrakti sjemenja crnog papra (*Piper nigrum*) u metanolu postižu 99,2% zaštite aluminijskih u 1 M otopini HCl na 35 ° C kao mješoviti tip inhibitora s prevladavajućim djelovanjem na katodnu reakciju.

Slično su primjetili i Shalabi i sur., koji su proučavali učinkovitost inhibicije ekstrakta lista *Phoenix dactylifera L.* u metanolu na 99,55% aluminijskih i Al-Si leguri na 20–60 ° C, a na temelju PDP mjerenja. Ekstrakt djeluje kao inhibitor miješanog tipa, s prevladavajućim djelovanjem na katodnu reakciju korozije. Glavni sastojci ekstrakta bili su galska kiselina, kofeinska kiselina, β-karoten i lutein. Ekstrakt štiti Al-Si legure bolje od aluminijskih (Shalabi i sur., 2014).

Ispitivanja etanolnog ekstrakta lišća biljke Indigobush (*Amorfa fruticosa L.*) na koroziju aluminijskih u 0.5 M otopini HCl dokazano je da se maksimalni stupanj djelotvornosti od 78,4% postiže dodatkom 15 mg/L ekstrakta i da je riječ o katodnom inhibitoru korozije aluminijskih (Jakovljević i sur., 2015). Stupanj djelotvornosti nekih ispitivanih biljnih ekstrakata prikazan je u Tablici 1.

Tablica 1. Stupnjevi zaštite nekih ekstrakata biljaka ispitivanih na koroziju aluminija u otopinama klorovodične kiseline

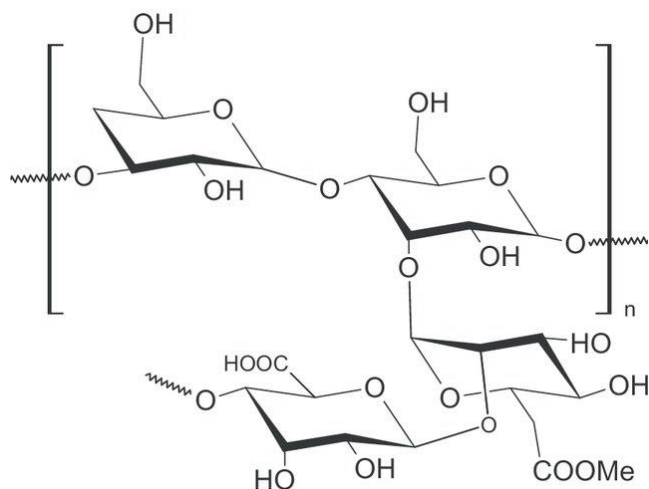
| Inhibitor | Koncentracija inhibitora | Stupanj zaštite z (%) | Referenca |
|--|---------------------------------|------------------------------|----------------------------|
| Ekstrakt lišća <i>Jasminum nudiflorum</i> Lindl. u etanolu | 0,1 -1,0 g/L | 69,0-93,6 | Deng i Li, 2012 |
| Ekstrakt ljuske kave u metanolu | 100–500 ppm | 48,9–92,7 | Fouda i sur., 2015 |
| Ekstrakt lista ananasa u etanolu | 0,1–0,5 g/L | 75,86–96,09 | Atting i sur., 2010 |
| Ekstrakt kokosovog vlakna u acetonu | 0,1–0,5 g/L | 18,6–80,0 | Umoren i sur., 2012 |
| Ekstrakt sjemena crnog papra u metanolu | 0,006–0,243 g/L | 35,45–99,66 | Divya i sur., 2016 |
| Ekstrakt lišća <i>Aloe vere</i> u vodi | 4–60 vol% | 15,0–88,42 | Al-Turkustani i sur., 2010 |
| Ekstrakt lisšća <i>Amorfa fructicosa</i> | 2,5-15,0 mg/L | 39,9-82,9 | Jakovljević i sur., 2015 |

2.5.1.2. Polisaharidi izolirani iz biljaka

Polisaharidi izolirani iz biljaka (prirodne gume) otapaju se u uljima i organskim otapalima. Međutim, u kontaktu s vodom, neki su lako topljivi, dok drugi ili adsorbiraju vodu i nabubre u vodi ili se otapaju u vodi dajući viskoznu otopinu ili gel. Hidrolizirane, te gume daju jednostavne monosaharide (galaktoza, manoza, arabinoza) i glukuronsku kiselinu. Većina se dobiva iz stabljike, a samo nekoliko njih iz drugih dijelova (korijenje, lišće, sjeme) biljaka iz porodice Leguminosae i Sterculiaceae (Xhanari, 2017).

Najviše se koriste farmaceutskoj i prehrambenoj industriji, a kao inhibitori korozije ispitani su zbog toga što u svom sastavu sadrže spojeve bogate atomima dušika i kisika koji služe kao centri adsorpcije na površinu metala. Također, vrlo često dolazi i do nastajanja kompleksa između metala i polisaharida pri čemu nastaje barijerni sloj koji štiti metal od djelovanja agresivnih iona iz korozivnog medija. Osim svega navedenog, takvi izolirani polisaharidi imaju nisku toksičnost, biorazgradivi su i ekološki prihvatljivi.

U Tablici 2. dan je prikaz nekih ispitanih prirodnih polisaharida izoliranih iz različitih biljaka kao inhibitora korozije aluminijskih i njegovih legura u otopinama klorovodične kiseline različitim metodama. Potrebno je naglasiti da su se za određivanja njihove inhibicijske djelotvornosti koristile samo gravimetrijska mjerenja, metoda razvijanja vodika i određivanja kinetičkih parametara na povišenim temperaturama (termometrijska mjerenja), dok niti jedan rad ne navodi primjenu elektrokemijskih mjerenja. Najviše je ispitano njihovo djelovanje na koroziju čistog aluminijskog tj. legure iz serije 1XXX.



Slika 8. Struktura ksantan gume (Saboctakin, 2013)

Polisaharidi izolirani iz biljaka (prirodne gume) pokazuju dobra inhibicijska svojstva na koroziju aluminijskih i njegovih legura iz sljedećih razloga:

- (1) preko funkcionalnih skupina prisutnih na molekulama tvore komplekse s metalnim ionima stvarajući zaštitni sloj na površini metala
- (2) nastali kompleksi zauzimaju veliku površinu, odnosno dolazi do dobrog prekrivanja površine pri čemu se štiti metal od korozivnih komponenti prisutnih u otopini.
- (3) spojevi poput arbinogalaktana, saharoze, oligosaharida, polisaharida i glukoproteina koji su prisutni u ovim makromolekulama sadrže atome kisika i dušika koji su centri adsorpcije.
- (4) većina ovih prirodnih guma posjeduje -COOH funkcionalne skupine, koje mogu povećati doprinos prijenosa elektrona ili naboja i stoga olakšati inhibiciju putem adsorpcije.
- (5) Većina prirodnih guma je manje toksična, zelena i ekološki prihvatljiva (Eddy i sur. 2013).

Tablica 2. Izolirani polisaharidi kao inhibitori korozije aluminijske u otopinama HCl (Xhanari i sur., 2017)

| Inhibitor | Koncentracija inhibitora | Medij | z (%) | Metode ispitivanja i uvjeti |
|--|---------------------------|-----------|-------------|--|
| Ksantan guma | 1–5 g L ⁻¹ | 0,5 M HCl | 6,05–48,55 | Gravimetrija nakon 1 do 5 dana uranjanja na 28 ° C |
| <i>Raphia hookeri</i> eksudatna guma | 0,5 g L ⁻¹ | 0.1 M HCl | 46,1–56,3 | Gravimetrija na 30–60 °C |
| Guma eksudata <i>Pachylobus edulis</i> | 0,1–0,5 g L ⁻¹ | 0.1 M HCl | 8,70–41,00 | Gravimetrija na 30–60 °C |
| <i>Commiphora pedunculata</i> | 0,1–0,5 g L ⁻¹ | 0.1 M HCl | 59,24–73,03 | Termometrijska mjerenja |

U svim je studijama objavljeno da se učinkovitost inhibicije ispitivanih polisaharidnih izolata povećava s povećanjem koncentracije. Nepravilan trend promjene djelotvornosti inhibicije s povišenom temperaturom uočili su Eddy i sur. za *Ficus tricopoda* gumu. Autori navode da dolazi do smanjenja učinkovitosti inhibicije s povećanjem temperature za koncentracije do 0,3 g L⁻¹, dok je za veće koncentracije gume učinkovitost inhibicije povećava s povećanjem temperature (Eddy i sur., 2013).

Djelotvornost inhibicije ksantan gume na koroziju 98,08% aluminijske u 0,5 M otopini HCl ispitivana je pri 28–60°C i zaključeno je da je mehanizam inhibicije posljedica sposobnosti protoniranih molekula da se adsorbiraju na katodnim i anodnim mjestima korodirajuće metalne površine (Arkulam i sur., 2014).

Ispitivanje *Raphia hookeri* gume kao inhibitora korozije aluminijske u 0,1 M i 2 M otopinama HCl na 30–60 ° C i ukazuje na visoku djelotvornost, a autori navode da se guma sastoji od D-manopiranoze i D-galaktopiranoze međusobno povezanih. Također daljnje povećanje djelotvornosti inhibicije uočeno je nakon dodavanja kalijevih halida (KI, KCl i KBr). Utvrđeno je da se sinergistički učinak halida smanjuje redom I-> Br-> Cl-. Redoslijed je pripisan utjecaju radijusa i elektronegativnosti halidnih iona na proces adsorpcije (Umoren i Ebenso, 2008).

2.5.1.3. Eterična ulja kao inhibitori korozije

Eterična ulja različitih biljaka jesu koncentrirane hidrofobne tekućine, smjese različitih terpena, alkohola, aldehida, ketona, kiselina, fenola, etera, estera itd., koji su odgovorni za njihov karakterističan miris i okus. Prisutnost gore spomenutih komponenata u kombinaciji s njihovom niskom toksičnošću i visokom raspoloživošću čine eterična ulja pogodna za upotrebu kao inhibitori korozije za različite metale u različitim sredinama. Međutim, samo je ograničen broj ulja testiran kao inhibitor korozije za aluminij i njegove legure i većina istraživanja provedena je u otopinama kiselina. Za razliku od prirodnih polisaharida, inhibicijska djelotvornost eteričnih ulja ispitivana je i elektrokemijskim metodama poput metode potenciodinamičke polarizacije (PP), linearne polarizacije (LP) i elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS). Prikaz ispitivanih eteričnih ulja kao i stupanj djelotvornosti i metode ispitivanja prikazani su u Tablici 3. Važno je naglasiti da s obzirom na hidrofobnost eteričnih ulja sva ulja su najprije otopljena u nekom organskom otapalu (najčešće etanolu i acetonu), a zatim dodavana u ispitivani korozivni medij (Xhanari i sur., 2017).

Tablica 3. Eterična ulja kao inhibitori korozije aluminijske u otopinama kiselina

| Inhibitor | Koncentracija | Medij | z (%) | Metode ispitivanja i uvjeti | Reference |
|---|---------------------------|-------------------------|-----------|---------------------------------|------------------------------------|
| Ocimum basilicum L. ulje u etanolu (bosiljak) | 0.2–5.7 g L ⁻¹ | 0.5 M HCl | 41,9–90,1 | Gravimetrija, PP i EIS na 30 °C | Halambek i sur., 2013 |
| Laurus nobilis L. u etanolu (lovor) | 9–45 mg L ⁻¹ | 1% CH ₃ COOH | 20,7–76,8 | LP i PP na 25 °C | Halambek i sur., 2014 |
| Lavandula angustifolia L. u etanolu (lavanda) | 50-500 ppm | 1 M HCl | 75,0-90,2 | PP i EIS na 25°C | Halambek i sur., 2013 ^a |

| | | | | | |
|---|------------|--|-----------|--------------------------------|---------------------------|
| Anethum graveolens L. u etanolu (kopar) | 20-300 ppm | 1 M HCl | 76,7-98,0 | Gravimetrija, PP i EIS na 25°C | Halambek i Berković, 2012 |
| Ricinus communis L. | 2-100 vol% | 2 M HCl i 2 M H ₃ PO ₄ | 18,0-99,0 | Gravimetrija i PP | Abdulwaha b i sur., 2012 |

Eterična ulja različitih biljaka, a posebice onih Mediteranskog podneblja poput kopra, lovora i bosiljka pokazuju vrlo veliku zaštitu površine aluminijske u otopinama klorovodične i octene kiseline (Halambek i sur., 2014).

Stupanj inhibicije eteričnog ulja bosiljka, *Ocimum basilicum* L. u etanolu kao inhibitora korozije 99,85% aluminijske u 0,5 M otopini HCl pri 30–85°C ispitan je gravimetrijskim i elektrokemijskim metodama. Primjenjena visoka temperatura od 85°C svakako pridonosi razgradnji prisutnih polifenola, osobito tijekom dužeg vremena izlaganja aluminijske otopini HCl. Međutim, degradacija se ne događa odmah, stoga kraće vrijeme izlaganja ne mora biti toliko štetno. Autori navode da je linalool glavna komponenta ovog ulja, nakon čega slijede manje količine eugenola, 1,8-cineola i geraniola (Halambek i sur., 2013).

Oblik polarizacijskih krivulja potvrđuje da ulje bosiljka utječe na katodno razvijanje vodika i blokira reakciju prijenosa metalnih iona na anodi, što ukazuje na pasivno ponašanje površine aluminijske zbog stvaranja tankog pasivnog filma. Očito je da anodni proces na Al u prisutnosti ovog ulja nije samo jednostavno otapanje aluminijske već su uključeni i drugi procesi kao što je adsorpcija molekula inhibitora na površini elektrode.

Isti autori istraživali su učinkovitost inhibicije ulja kopra, *Anethum graveolens* L. kao inhibitora korozije 99,85% aluminijske u 1 M otopini HCl na 25–75 ° C i navode da su glavne komponente ulja karvon i limonen odgovorne za inhibicijsku djelotvornost ovog ulja (Halambek i Berković, 2012). Ispitivano ulje djeluje samo katodnu reakciju razvijanja vodika te se stoga smatra katodnim inhibitorom aluminijske u kiselom mediju. Također je primjećeno da ako je koncentracija ulja kopra veća od 100 ppm, na površini aluminijske se formira kompaktan i koherentan sloj, koji djeluje kao fizička barijera kako bi se spriječio lokalizirani korozijski napad otopine klorovodične kiseline.

Osim na korzijsko ponašanje aluminijske u otopinama klorovodične kiseline, eterična ulja ispitivana su i na koroziju aluminijske i njegove legure AA5754 u otopini 3% octene kiseline. Tako

se pokazalo da dodatak etanolne otopine eteričnog ulja lovora (*Laurus nobillis L.*) u koncentracijama od 9 do 45 mg/L ima bolje djelovanje na sprečavanje korozije aluminijske legure (84,4 %) od čistog aluminijskog (65%) (Halambek i sur., 2014).

Eterično ulje lavande (*Lavandula angustifolia L.*) ispitano je na korozijsko ponašanje 99,85% aluminijskim elektrokemijskim metodama u otopini 1 M klorovodične kiseline. I kod ovog ulja je dokazano da u kiselj otopini djeluje samo na katodnu reakciju razvijanja vodika i da se maksimalan stupanj djelotvornosti od 90% postiže dodatkom 500 ppm lavandinog ulja u 1 M HCl (Halambek i sur., 2013)

Abdulwahab i sur. testirali su eterično ulje *Ricinus communis L.* kao inhibitor korozije 99,01% aluminijskog u 2 M HCl i 2 M H₃PO₄ na 25°C. Izvijestili su da ulje sadrži uglavnom nezasićene masne kiseline (ricinolna kiselina), nakon čega slijedi umjereni sadržaj zasićenih masnih kiselina (palmitinske, stearinske, linolne, linolne i dihidroksilstearinske kiseline). Zaključili su da ne postoji značajna razlika u učinkovitosti ulja (bez značajne promjene u vrijednostima stupnja djelotvornosti, z%) u dvije različite kiseline (Abdulwahab i sur., 2012).

3.RASPRAVA

Primjena tvari izoliranih iz biljnih izvora u zaštiti metala od korozije posebice u otopinama kiselina poput klorovodične, sumporne, fosforne i octene kiseline još je uvijek u fazi ispitivanja. Najviše ispitivani ekološki prihvatljivi inhibitori korozije aluminijskih i njegovih legura su svakako ekstrakti različitih biljaka, eterična ulja i polisaharidi (biljne gume) izolirani iz biljnih izvora. Sve ove ispitivane grupe inhibitora pripadaju skupini biorazgradivih i netoksičnih komponenti koje dodane u malim količinama u korozivni medij imaju vrlo veliki stupanj djelotvornosti. Njihovo inhibicijsko djelovanje može se objasniti na više načina no najviše se objašnjava preko procesa adsorpcije kojim se molekule inhibitora vežu na površinu metala, pa tako postoji mehanizam fizikalne, kemijske i mješovite adsorpcije ovih spojeva.

Fizikalna adsorpcija odnosno fizisorpcija nastaje kao rezultat elektrostatskih i Van der Waalsovih privlačnih sila između iona ili dipola inhibitora i električki nabijene metalne površine. Naboj metala ovisi o električnom polju vanjskog Helmholtzovog sloja u elektrokemijskom dvosloju koji nastaje na granici faza metal/elektrolit odnosno o pH vrijednosti otopine agresivnog korozivnog medija. Ovaj proces ne ovisi o temperaturi, brzine kojima se odvija su velike, a ovisan je o svojstvima organskih inhibitora, vrijednostima korozijskih potencijala, te o vrsti aniona prisutnih u agresivnom mediju. Inhibitore koji se vežu ovim načinom na površinu metala moguće je ukloniti sa površine metala (desorpcijom) povišenjem temperature i povećanim protokom medija (Patel i Mehkta, 2012).

Kemijska adsorpcija odnosno kemisorpcija uzrokovana je interakcijom i prijenosom neveznog elektrona inhibitora i metala čime nastaje kemijska veza. Mnogi ekološki prihvatljivi inhibitori sadrže funkcionalne skupine, koje predstavljaju reakcijske centre u procesu kemisorpcije. Kemisorpcija nije potpuno reverzibilan proces i sporija je u odnosu na fizisorpciju, ali je učinkovitija od fizisorpcije, te ovisi o temperaturi, stoga se sa povišenjem temperature očekuje veći stupanj inhibicije (Roberge, 2000).

Ekološki prihvatljivi inhibitori korozije zapravo su prema svojoj strukturi organski inhibitori koji najčešće djeluju tako da stvaraju film na površini metala. Prekrivenost metala zaštitnim filmom bitno ovisi o koncentraciji inhibitora i stoga je ispravan odabir koncentracije od ključne važnosti u zaštiti metala od korozije primjenom ove metode. Njihova uspješnost u sprječavanju korozije ovisi o mnogo čimbenika, a s obzirom da je stvaranje filma na površini metala adsorpcijski proces, važni čimbenici su temperatura medija, brzina kretanja i tlak medija.

3.1. Mehanizam inhibicije

Općenito, kada se objašnjava inhibicijsko djelovanje biljnih izolata, autori se pozivaju na njihovu sposobnost adsorbiranja na površinu metala kroz adsorpcijske centre sadržane u sastojcima biljnih ekstrakata i eteričnih ulja. U većini slučajeva ne preciziraju koji spoj ili spojevi su odgovorni za adsorpciju, iako postoje i oni radovi u kojima se detaljno navode koji spojevi i na koji način sudjeluju u procesu adsorpcije na površinu metala. Također je primjećeno da se kod izbora biljnog ekstrakta kao potencijalnog inhibitora korozije metala može uzeti u obzir ukupni sadržaj fenola u ekstraktu jer što je veći ukupni sadržaj fenola, to je veća učinkovitost inhibicije ekstrakta (Xhanari i sur., 2017).

Ispitivanjem vodenog ekstrakta šafrana (*Crocus sativus*) kao inhibitora korozije 99,99% aluminija sugeriralo se da je inhibicijsko djelovanje ovog ekstrakta posljedica stvaranja kompaktnog barijernog filma adsorpcijom aktivnih komponenti na metalnoj površini i istovremenim premještanjem molekula vode. Štoviše, predlaže se formiranje koordinacijske kovalentne veze između usamljenog para elektrona prisutnih u atomima kisika molekule inhibitora i metala (Soror, 2013).

Efikasnost inhibicije različitih ekstrakata izoliranih iz lišća, najviše se pripisuje prisustvu spojeva poput polifenola, tiola, antocijana i tanina koji su ujedno i glavne komponente većine ekstrakata. Nnaji i sur. izvijestili su da su kvercetin, azaleatin, katehin, epikatehin i definidin među glavnim komponentama ekstrakta indijskog oraščića u acetonu. Na temelju kvantno kemijskih parametara, autori su predložili da se ekstrakt adsorbira na površini aluminija kroz aromatska C - C, C- O i H-O mjesta sadržana u protoniranim oblicima komponenti ekstrakta. Zbog toga je fizisorpcija predloženi mehanizam za adsorpciju ekstrakta indijskog oraščića na površini legure (Nnaji i sur., 2014).

Najviše autora navodi fizisorpciju kao mehanizam inhibicije biljnih ekstrakata na površinu aluminija i njegovih legura u kiselim otopinama pa tako Ejikeme i suradnici navode da glavne komponente pronađene u ekstraktu listova *Treulia africana* u 96% etanolu alkaloidi, flavonoidi, terpeni i proteini adsorbiraju na površinu aluminijske legure AA1060 u 1 M otopini HCl elektrostatskim interakcijama odnosno fizisorpcijom (Ejkime i sur., 2014).

Također je dokazano i sinergističko djelovanje nekih iona ili molekula na učinkovitost inhibicije ekstrakta, što znači da je učinkovitost inhibicije korozije veća za smjesu različitih komponenata prisutnih u ekstraktu ili eteričnom ulju nego za pojedinačne komponente. Al-Turkustani i suradnici dodali su NaI vodenom ekstraktu listova Aloe vere i zatim proučavali njegovu učinkovitost inhibicije na koroziju 95,30% aluminijsku u 0,25-1,5 M otopini HCl na 30 ° C. Rezultati su pokazali daljnje povećanje učinkovitosti inhibicije ekstrakta kada je dodan 0.01 M NaI.

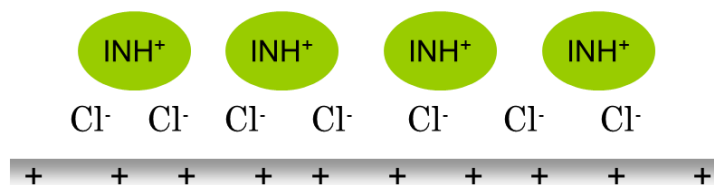
Istraživanja učinkovitosti inhibicije ekstrakta lista *Vernonia amygdalina* u HCl kao inhibitora korozije za 99% aluminijsku u 2 M otopini HCl su na temelju termodinamičkih proračuna ukazala na moguću kemisorpciju kao mehanizam adsorpcije ekstrakta *Vernonia amygdalina* na površini aluminijske. Isti mehanizam adsorpcije predložen je za ekstrakt lista i sjemena biljke *Mentha pulegium* u HCl (Khadraoui i sur., 2013). Autori su zaključili da se ekstrakti inicijalno adsorbiraju na površini aluminijske, a zatim dolazi do stvaranja kemisorpcije kroz stvaranje koordinatnih veza između p- orbitala aluminijske i atoma kisika i dušika ili -OH skupina prisutnih u strukturi glavnih komponenti ovih ekstrakata.

Kod eteričnih ulja može se zaključiti da aktivne komponente svakog ispitivanog eteričnog ulja značajno utječu na njegovu inhibicijsku djelotvornost. Primjećeno je da u jako kiselim otopinama ove komponente mogu postojati ili kao neutralne molekule ili u obliku protoniranih iona (kationi), dakle mogu postojati dva načina adsorpcije, fizisorpcija i kemisorpcija. Pregledom literature je ustanovljeno da glavne komponente većine eteričnih ulja koja su ispitivana u otopinama kiselina sadrže uglavnom kisikove atome i dvostruke veze u svojoj strukturi, tako da se mogu adsorbirati na metalnu površinu preko slobodnih parova elektrona kisikovog atoma ili na temelju interakcija između π -elektrona dvostruke veze u aromatskom prstenu i prazne p-orbitale aluminijske.

Tako je inhibicijsko djelovanje ulja bosiljka posljedica prisutnosti linalola koji je glavna komponenta ovog ulja (65%). Linalool (2,6-dimetil-2,7-oktadien-6-ol) je prirodni terpenički alkohol koji se najviše upotrebljava u kozmetici i farmaciji. Adsorpcija ovog spoja temelji se na čistoj elektrostatičkoj interakciji koja je brza i reverzibilna zbog niske aktivacijske energije. Osim što se molekule linalola mogu protonirati u kiselj otopini, one također sadrže kisikov atom u O-

H funkcionalnoj grupi i dvostruke veze u njihovoj strukturi koje su glavna karakteristika tipičnih inhibitora.

Kao što je navedeno, fizikalna adsorpcija zahtijeva prisutnost i električno nabijene površine metala i nabijenih vrsta u ispitivanoj korozivnoj otopini. Kloridni ioni se mogu specifično adsorbirati na površini metala, tako da ovi ioni mogu poboljšati adsorpciju organskih kationa u otopini formiranjem međuprostora između metalne površine i molekule protoniranog inhibitora (Slika 9.). Sinergizam inhibicije korozije rezultat je povećane površinske pokrivenosti koja proizlazi iz interakcija ionskih parova između organskih kationa i aniona. S obzirom na gore navedeno, mehanizam adsorpcije može se objasniti na sljedeći način: prvo, kloridni anioni (Cl^-) se elektrostatski adsorbiraju na pozitivno nabijenoj površini oksida i metala, što dovodi do porasta negativnog naboja na metalnoj površini; drugo, organski kationi su fizički privučeni slojem aniona koji se formira na metalnoj površini (katodnom području), tvoreći elektrostatski zaštitni sloj na aluminiju (Halambek i sur., 2013; Halambek i Berković, 2012).

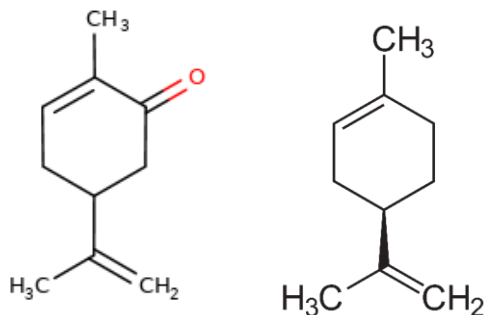


Slika 9. Sinergizam inhibicije protoniranih molekula i kloridnih iona na površinu aluminija

Isto tako na temelju molekularnih struktura glavnih sastojaka eteričnog ulja kopra *Anethum graveolens* L. (karvona i limonena), mogla bi se predložiti dva načina adsorpcijskog procesa kako bi se objasnilo inhibicijsko djelovanje ovog ulja na koroziju aluminija u 1 M otopini HCl. Tako u vodenim kiselim otopinama molekule karvona postoje ili kao neutralne molekule ili u obliku protoniranih vrsta (kationi), dok molekule limonena postoje kao neutralne vrste. U jednom načinu, neutralne molekule mogu biti adsorbirane na metalnu površinu putem kemisorpcije, uključujući premještanje molekula vode s površine metala i dijeljenje elektrona između atoma kisika i aluminija (Halambek i Berković, 2012).

Ako se pak promatra različito adsorpcijsko ponašanje eteričnog ulja lovora na aluminijskoj leguri od adsorpcijskog ponašanja na površini čistog aluminija, tada ono može biti

posljedica površinske nehomogenosti. Potrebno je napomenuti da kada se aluminij uroni u kiselinu, kiselina najprije otapa sloj oksida koji se formira prirodno na aluminiju, a zatim slijedi brzi napad na sami metal. S druge strane, smanjenje prisutnog kisika u otopini i niska razina razvoja vodika mogu zajedno povećati pH vrijednost oko intermetalnih čestica i pojačati otapanje oksidnog filma na tim česticama i ubrzati kiselinski napad na leguru AA5754 (Halambek i sur., 2014).



Slika 10. Strukturne formule karvona i limonena

Izvor: <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/a?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+707>

4.ZAKLJUČCI

- Sve veća briga za očuvanje okoliša dovela je do uvođenja i primjene strožih odredbi u pogledu korištenja kemikalija koje mogu imati štetan utjecaj na okoliš, što je dovelo do potpunog smanjivanja ili potpunog prestanka upotrebe određenog broja vrlo djelotvornih inhibitora korozije.
- Ekološki prihvatljivi inhibitori korozije su inhibitori modernog doba, a glavna prednost ovih inhibitora je biorazgradivost, netoksičnost i jednostavan način dobivanja odnosno izolacije.
- Predstavnicima ekološki prihvatljivih inhibitora korozije su biljni ekstrakti ili izolati kao lako dostupni, neškodljivi i obnovljivi izvori, jer su bogati sastojcima, koji imaju veliku sposobnost inhibicije. Prirodni polimeri i eterična ulja su dvije druge najveće skupine ekološki prihvatljivih inhibitora korozije dobiveni iz biljaka.
- Gravimetrijska metoda, razvijanje vodika i elektrokemijske metode poput potenciodinamičke polarizacije i EIS metode su najčešće korištene tehnike za procjenu učinkovitosti inhibicije korozije ispitivanih ekološki prihvatljivih inhibitora korozije
- Inhibicijsko djelovanje ovih proizvoda pripisuje se stvaranju zaštitnog sloja na površini aluminijske i njegovih legura procesom adsorpcije od kojih je proces fizikalne adsorpcije najviše prihvaćeni mehanizam inhibicije.
- Većina biljnih ekstrakata i eteričnih ulja u svom sastavu sadrži komponente koje se u kiselim otopinama mogu protonirati stoga u ovim otopinama može postojati sinergistički učinak aniona kiseline i prisutnih protoniranih vrsta (kationi).
- Iako ovi inhibitori imaju mnoge prednosti, glavni nedostatak ekološki prihvatljivih inhibitora je njihova nestabilnost u primjenjivanim vodenim otopinama kiselina koja je posljedica lake biorazgradivosti.
- Iako je proveden znatan broj istraživanja, ovo je još uvijek relativno neistraženo područje i postoji veliki potencijal za poboljšanje objašnjenja mehanizma inhibicije i pronalaženja inhibitora koji će biti univerzalni i imati veliku djelotvornost, a da su istovremeno ekološki prihvatljivi.

5.LITERATURA

1. Abdulwahab, M., Popola, A. P. I., Fayomi, O. S. I. (2012): Inhibitive Effect by Ricinus communis on the HCl/H₃PO₄ Acid Corrosion of Aluminium Alloy, *International Journal of Electrochemical Science* **7**, 11706–11717.
2. Al-Turkustani, A.M., Arab, S.T., R. H. Al-Dahiri (2010): Aloe Plant Extract as Environmentally Friendly Inhibitor on the Corrosion of Aluminum in Hydrochloric Acid in Absence and Presence of Iodide Ions, *Modern Applied Science* **4**,(5) 105-124.
3. Arora, P., Kumar, S. , Sharma, M. K., Mathur, S. P. (2007): Corrosion inhibition of aluminium by Capparis decidua in Acidic Media, *E-J. Chemistry* **4**, 450-456.
4. Arukalam, I.O., Ijomah, N. T., Nwanonenyi, S. C., Obasi, H. C., Aharanwa, B. C., Anyanwu, P. I. (2014): Studies on acid corrosion of aluminium by a naturally occurring polymer (Xanthan gum), *International Journal of Scientific and Engineering Research* **5**, 663–673.
5. Ashassi-Sorkhabi, H., Ghasemi, Z., Seifzadeh, D. (2005): The inhibition effect of some amino acids towards the corrosion of aluminum in 1 M HCl + 1 M H₂SO₄ solution, *Applied Surface Science* **249**, 408–418.
6. Askeland, D.R., Phule, P.P. (2003): *The science and Engineering of Materials*, Thomas Brooks/Cole, USA.
7. Ating, E. I., Umoren, S. A., Udousoro, I. I., Ebenso, E. E., Udoh, A. P. (2010): Leaves extract of Ananas sativum as green corrosion inhibitor for aluminium in hydrochloric acid solutions. *Green Chemistry Letters and Reviews* **3**, 61-68.
8. Bockris, J.M., Reddy, A.K.N., Gamboa, M., (2000): *Modern Electrochemistry, Vol. 2A, Fundamentals of Electrode Processes*, Kluwer Academic/Plenum Publisher, New York.
9. Deng, S., Li, X. (2012): Inhibition by Jasminum nudiflorum Lindl. leaves extract of the corrosion of aluminium in HCl solution, *Corrosion Science* **64**, 253–262.
10. Divya, L., Nisha, S., Suresh, T., Mohsin, L., Prakash, J. (2016): Corrosion inhibition and adsorption behaviour of black pepper extract on pure aluminum in hydrochloric acid medium, *Pigment & Resin Technology* **45**:2, 106-118.
11. Eddy, N.O., Ameh, P.O., Gwarzo, M.Y., Okopand, I.J., Dodo, S. N. (2013): Physicochemical Study and Corrosion Inhibition Potential of Ficus tricopoda for Aluminium in Acidic Medium, *Portugalia Electrochimica Acta* **31**, 79–93.

12. Ejikeme, P. M., Umana, S. G., Onukwuli, O. D. (2012): Corrosion Inhibition of Aluminium by Treculia Africana Leaves Extract in Acid Medium, *Portugalia Electrochimica Acta* **30**, 317–328.
13. El-Etre, A. Y. (2001): Inhibition of acid corrosion of aluminum using vanillin. *Corrosion Science*, **43**, 1031–1039.
14. Esih, I. i Dugi, Z. (1990): Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga, Zagreb.
15. Halambek, J. (2011): Sinteza i evaluacija biološki aktivnih heterocikličkih spojeva kao inhibitora korozije, Disertacija, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu.
16. Halambek, J., Berković, K. (2012): Inhibitive Action of Anethum graveolens L. oil on Aluminium Corrosion in Acidic Media, *International Journal of Electrochemical Science* **7**, 8356-8368.
17. Halambek, J., Berković, K., Gojo, M. (2013), Inhibition of acidic aluminium corrosion using ethanol solution of lavender essential oil, *Proceedings of International Conference on Materials, Tribology, Recycling (MATRIB)*, Croatian Society for Materials and Tribology, Zagreb, 185-191.
18. Halambek, J., Berković, K., Vorkapić-Furač, J. (2010): The influence of *Lavandula angustifolia* L. oil on corrosion of Al-3Mg alloy, *Corrosion Science* **52**, 3978-3983.
19. Halambek, J., Berković, K., Vorkapić-Furač, J. (2013): *Laurus nobilis* L. oil as green corrosion inhibitor for aluminium and AA5754 aluminium alloy in 3% NaCl solution, *Materials Chemistry and Physics* **137**, 788-795.
20. Halambek, J., Cvjetko Bubalo, M., Radojčić Redovniković, I., Berković, K. (2014): Corrosion Behaviour of Aluminium and AA5754 Alloy in 1% Acetic Acid Solution in Presence of Laurel Oil, *International Journal of Electrochemical Science* **9**, 5496 – 5506.
21. Halambek, J., Žutinić, A., Berković, K. (2013): *Ocimum basilicum* L. Oil as Corrosion Inhibitor for Aluminium in Hydrochloric Acid Solution, *International Journal of Electrochemical Science* **8**, 11201-11214.
22. Jain, T., Chowdhary, R., Mathur, S. P. (2006): Electrochemical behavior of aluminium in acidic media, *Material Corrosion* **57**, 422–426.
23. Jakovljević, T., Halambek, J., Radošević, K., Hanousek, K., Gradečki-Poštenjak, M., Gaurina Srček, V., Radojčić Redovniković, I., De Marco, A. (2015): The Potential Use of Indigobush

- (*Amorpha fruticosa* L.) as Natural Resource of Biologically Active Compounds, South-east European Forestry **6** (2), 15-13.
24. Khadraoui, A., Khelifa, A., Touafri, L., Hamitouche, H., Mehdaoui, R. (2013): Acid extract of *Mentha pulegium* as a potential inhibitor for corrosion of 2024 aluminum alloy in 1 M HCl solution, *Journal of Materials Environmental Science* **4**, 663–670.
 25. Loto, C. A., Popoola, A. P. I. (2012): Plants extracts corrosion inhibition of aluminium alloy in H₂SO₄, *Canadian Journal of Pure and Applied Science* **6**, 1973–1980.
 26. Malina, J. (2004): Upute za vježbe iz korozije metala, Interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak.
 27. Mejeha, I.M., Nwandu, M. C., Okeoma, K. B., Nnanna, L. A., Chidiebere, M. A., Eze, F. C., Oguzie, E. E. (2012): Experimental and theoretical assessment of the inhibiting action of *Aspilia africana* extract on corrosion aluminium alloy AA3003 in hydrochloric acid, *Journal of Material*
 28. Nnaji, N. J. N., Obi-Egbedi, N. O., Okoye, C. O. B. (2014): Corrosion Resistance of Aluminum against Acid Activation: Impact of Benzothiazole-Substituted Gallium Phthalocyanine, *Portugalia Electrochimica Acta* **32**, 157–182.
 29. Patel, N., Mehta, G. (2012) *New Era of Eco-Friendly Corrosion Inhibitors U: Green Corrosion Chemistry and Engineering Opportunities and Challenges.* (Sharma, K. S., ured.) Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA., Weinheim, str. 125-148.
 30. Pavić, M. Inhibicijska djelotvornost R(-)- karvona na koroziju aluminija, Diplomski rad, Sveučilište u zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, 2014.
 31. Raja, P. B., Sethuraman, M. G. (2008) Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media-A review, *Material Letters* **62**, 113-116.
 32. Rani, B. E.A., Basu, B.B.J. (2012): Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview, Hindawi Publishing Corporation International Journal of Corrosion.
 33. Roberge, P. R. (2000) *Handbook of Corrosion Engineering.* McGraw-Hill, New York.
 34. Saboktakin, M. R. (2013): Biomedical Properties Study of Modified Chitosan Nanoparticles for Drug Delivery Systems, U: *Nanopharmaceuticles : The pharmaceutical application of nanotechnology,* World Scientific Publishing Company, Ltd.

35. Shalabi, K., Fouda, A. S., Elewady, G. Y., El-Askalany, A. (2014): Adsorption and inhibitive properties of *Phoenix dactylifera* L. Extract as a green inhibitor for aluminum and aluminum-silicon alloy in HCl, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* **50**, 420–431.
36. Soror, T.Y. (2013) Saffron extracts as environmentally safe corrosion inhibitors for aluminium dissolution in 2 M HCl solution, *European Chemistry Bulletin* **2**, 191–196.
37. Stupnišek-Lisac, E. (2007) *Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu.
38. Umoren, S. A., Ebenso, E. E. (2008): Studies of the anti- corrosive effect of *Raphia hookeri* exudate gum- halide mixtures for aluminium corrosion in acidic medium, *Pigment Research Technology* **37**, 173–182.
39. Umoren, S. A., Eduok, U. M., Israel, A. U., Obot, I. B., Solomon, M. M. (2012): Coconut coir dust extract: a novel eco-friendly corrosion inhibitor for Al in HCl solutions, *Green Chemistry Letters and Review* **5**, 303–313.
40. Vargel, C. (2004): *Corrosion of aluminium*, Elsevier Ltd, Oxford.
41. Vujković, I., Galić, K., Vereš, M. (2007): *Ambalaža za pakiranje namirnica*, Tectus, Zagreb.
42. Khanari, K., Fingšar, M., Knez-Hrnčić, M., Maver, U., Knez, Ž., Seiti, B. (2017): Green corrosion inhibitors for aluminium and its alloys: a review, *RSC Advanced* **7**, 27299– 27330.

Popis slika

| | |
|---|--------------------------------------|
| Slika 1. Aluminij u elementarnom stanju | 2 |
| Slika 2. Jednolika korozija aluminija..... | 6 |
| Slika 3. Tafelova ekstrapolacija-princip određivanja gustoće korozijske struje..... | 11 |
| Slika 4. Griffonia Simplicifolia | Error! Bookmark not defined.3 |
| Slika 5. Molekularna struktura L - triptofana | 14 |
| Slika 6. Molekularna struktura vanilina | 14 |
| Slika 7. Ekstrakti Aloe Vere | 15 |
| Slika 8. Struktura ksantan gume | 18 |
| Slika 9. Sinergizam inhibicije protoniranih molekula i kloridnih iona na površinu aluminija | 26 |
| Slika 10. Strukturne formule karvona i limonena | 27 |