

Ispitivanje inhibicijskog djelovanja 1,8 - cineola na koroziju aluminija

Čović, Lucija

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:128:475513>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-16**



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 REPOZITORIJI

VELEUČILIŠTE U KARLOVCU
ODJEL PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE
STRUČNI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE
PRERADA MLIJEKA

Lucija Čović

**ISPITIVANJE INHIBICIJSKOG DJELOVANJA 1,8-CINEOLA
NA KOROZIJU ALUMINIJA**

ZAVRŠNI RAD

Karlovac, 2019.

VELEUČILIŠTE U KARLOVCU
ODJEL PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE
STRUČNI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE
PRERADA MLIJEKA

Lucija Čović

**ISPITIVANJE INHIBICIJSKOG DJELOVANJA 1,8-CINEOLA
NA KOROZIJU ALUMINIJA**

ZAVRŠNI RAD

Mentor: dr.sc. Jasna Halambek, predavač

Broj indeksa studenta: 0253034311

Karlovac, mjesec 2019.

*Rad je izrađen u Kemijskom laboratoriju Veleučilišta u Karlovcu pod vodstvom dr.sc.
Jasne Halambek, pred.*

Ispitivanje inhibicijskog djelovanja 1,8 – cineola na koroziju aluminija

Sažetak

U ovom radu ispitana je inhibicijska djelotvornost 1,8-cineola na koroziju aluminija u modelnim otopinama 1% $C_6H_8O_7$, 1% $C_6H_8O_7$ + 1% NaCl i 1% $C_6H_8O_7$ + 1% NaCl + 1% $C_6H_8O_6$. Ispitivanja provedena gravimetrijskom metodom potvrdila su inhibicijsko djelovanje 1,8-cineola u svim ispitivanim modelnim otopinama, a najveći stupanj zaštite aluminija postignut je u otopini 1% limunske kiseline dodatkom 300 ppm 1,8-cineola i to od 82,8 %. Volumetrijskim određivanjem utvrđeno je da se koncentracija otopljenog aluminija u otopinama kreće u rasponu od 2,16 mg/L do maksimalno 54 mg/L. Na osnovi strukture molekule 1,8-cineola može se pretpostaviti da se ove molekule vežu procesom kemijske adsorpcije na površinu aluminija stvarajući zaštitni sloj. U svim ispitivanim otopinama 1,8-cineol štiti aluminij od korozivnog djelovanja otopina i može se primijeniti u prehrambenoj industriji kao učinkovit inhibitor korozije aluminija.

Ključne riječi: 1,8-cineol, inhibicijska djelotvornost, korozija aluminija.

Investigation of inhibition efficiency of 1,8-cineole on aluminium corrosion

Abstract

This thesis evaluates inhibition efficiency of 1,8 – cineole on aluminium corrosion in model solutions of 1% C₆H₈O₇, 1% C₆H₈O₇ + 1% NaCl i 1% C₆H₈O₇ + 1% NaCl + 1% C₆H₈O₆. Gravimetric analysis confirmed the inhibition activity of 1,8-cineole in all tested model solutions, and the highest degree of aluminium protection was achieved in 1% citric acid solution by adding 300 ppm 1,8-cineol and it was 82.8%. By volumetric determination, the concentration of dissolved aluminium in solutions ranges from 2.16 mg / L to 54 mg / L. Based on the structure of the 1,8 – cineole molecule, it can be assumed that these molecules can be chemically adsorbed on the aluminium surface creating a protective layer. In all tested solutions 1,8- cineole protects aluminium from the corrosion activity of solutions and can be used in the food industry as an effective corrosion inhibitor for aluminium.

Keywords: 1,8 – cineole, corrosion of aluminium, inhibition efficiency.

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. Metali i slitine u prehrambenoj industriji	2
2.2. Aluminij	3
2.2.1. Aluminij u prehrambenoj industriji	4
2.2.2. Limenke	5
2.2.3. Migracija aluminija u hranu iz ambalaže i opreme	7
2.2.4. Aluminij i zdravlje	8
2.3. Korozija	9
2.3.1. Opća korozija	10
2.3.2. Lokalna korozija	11
2.3.3. Selektivna korozija	12
2.3.4. Interkristalna korozija	13
2.5. Inhibitori korozije	13
2.5.1. Klasifikacija inhibitora korozije	14
2.5.2. Mehanizmi inhibicije korozije inhibitorima	14
2.5.3. Prirodni spojevi kao inhibitori korozije	15
3. EKSPERIMENTALNI DIO	18
3.1. Materijali	18
3.1.1. Aluminij	18
3.2. Kemikalije	18
3.2.1. Priprema modelnih otopina	18
3.2.2. Otopina 1,8-cineola	19
3.3. METODE RADA	20
3.3.1. Gravimetrijska mjerenja	20
3.3.2. Volumetrijsko određivanje sadržaja aluminija u otopini	21
4. REZULTATI	22
4.1. Gravimetrijska mjerenja	22
4.2. Volumetrijska mjerenja	25
5. RASPRAVA	27
6. ZAKLJUČCI	30
7. LITERATURA	31
Popis tablica	33
Popis slika	34

1. UVOD

Metalni materijali još uvijek imaju značajnu ulogu pri pakiranju i čuvanju prehrambenih proizvoda. Aluminij je kao drugi najviše korišteni metal odmah iza čelika našao svoju primjenu u prehrambenoj industriji kao i u kućanstvima. U prehrambenoj industriji se koristi u obliku različitih posuda za pripravu hrane, izmjenjivača topline, cjevovoda, filtera, a ponajviše kao ambalažni materijal u obliku limenki, poklopaca, omota, folija i sl. Iako je aluminij metal koji posjeduje visoku otpornost na koroziju te daje optimalna zaštitna svojstva kao nepropusna barijera na svjetlo, UV zrake, ulja i masti, kisik, vodenu paru i mikroorganizme, podložan je djelovanju nekih agresivnih vodenih sredina. Njegova otpornost na koroziju je posljedica stvaranja zaštitnog sloja oksida na površini, kao i brze regeneracije ukoliko je taj sloj oštećen (Vargel, 2004).

Korozija smanjuje uporabnu vrijednost materijala i skraćuje vrijeme trajanja industrijske i druge opreme te pogoršava kvalitetu proizvoda. Većina prehrambenih proizvoda se smatra blago korozivnom sredinom, no neki sastojci, bilo prirodni ili dodani tijekom procesa proizvodnje, mogu djelovati jače ili slabije korozivno. Pojavu korozije mogu uzrokovati komponente hrane poput različitih organskih kiselina (octena, mliječna, limunska, vinska, askorbinska itd.), te dodanih aditiva za čuvanje ili poboljšanje organoleptičkih svojstava hrane (natrij klorid, nitrati, nitriti, fosfati itd.) (Vasić-Rački i sur., 2010). S druge strane, dodatak različitih začina i ekstrakata različitih biljaka u korozivnu sredinu može utjecati na smanjenje brzine korozije tj. takve komponente se mogu smatrati inhibitorima korozije (Halambek i sur., 2010; Halambek i sur., 2013). Stoga je potrebno poznavati ponašanje metalnih ambalažnih materijala u različitim slanim i kiselim otopinama, uzimajući pritom u obzir i utjecaj ostalih parametara koji ubrzavaju koroziju metala (temperatura, atmosfera u kojoj se proizvod pakira u limenku, vrsta i debljina zaštitnih prevlaka, dodani aditivi, začini itd.).

Cilj ovog rada bio je ispitati korozijsko ponašanje aluminija u otopinama koje se koriste u prehrambenoj industriji tj. vodenim otopinama 1% $C_6H_8O_7$, 1% NaCl i 1% $C_6H_8O_6$ te njihovim smjesama bez i sa dodatkom različitih koncentracija 1,8-cineola. Ispitivanja su provedena korištenjem gravimetrijske metode pri temperaturi od $25^{\circ}C$, dok je sadržaj aluminija u otopinama nakon 7 dana izlaganja uzorcima aluminija određen volumetrijski.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Metali i slitine u prehrambenoj industriji

Pri pakiranju i čuvanju prehrambenih proizvoda metalni materijali još uvijek imaju značajnu ulogu. Premda su za tu svrhu odabrani metalni koji su otporni prema djelovanju namirnica i iako hrana ne predstavlja agresivnu korozivnu sredinu, ipak je moguća interakcija u sustavu hrana-ambalaža, pri čemu ioni metala nastali korozijom, izravno ulaze u hranu i pri tome utječu na promjenu organoleptičkih svojstava i kontaminiraju je.

Osim zahtjeva koji se postavljaju na konstrukcijske materijale, metalni materijali za uporabu u prehrambenoj industriji moraju zadovoljavati i neke specifične zahtjeve: ne smiju biti toksični, njihovi produkti korozije ne smiju zagađivati prehrambene proizvode niti mijenjati njihova organoleptička svojstva (boju, okus, miris, izgled, konzistenciju), moraju imati visoke kriterije estetskog oblikovanja, kemijsku otpornost prema agresivnim sredinama.

Metali ili slitine (legure) dolaze u dodir s hranom uglavnom tijekom proizvodnje (procesna oprema), pripreme (pribor) i čuvanja (metalna ambalaža: limenke, spremnici, aluminijska folija) hrane. Kao takvi predstavljaju sigurnosnu barijeru između hrane i okoliša, te se vrlo često prevlače zaštitnim prevlakama koje sprečavaju migraciju iona metala u hranu. Otopljeni metali tj. ioni metala u hrani mogu dovesti u opasnost i zdravlje potrošača, posebno ako ukupna koncentracija metala prijeđe preporučena ograničenja, no s druge strane pak dovode do neželjenih organoleptičkih promjena na hrani.

Opći i posebni uvjeti koji se odnose na zdravstvenu ispravnost materijala od kojih su izrađeni predmeti koji dolaze ili mogu doći, izravno ili neizravno, u dodir s hranom regulirani su Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom. Metalni ambalažni materijali podložni su promjenama koje su uzrokovane djelovanjem upakiranih namirnica odnosno složenih sustava, stoga je potrebno poznavati njihovo ponašanje u različitim slanim i kiselim otopinama, uzimajući pritom u obzir i utjecaj ostalih parametara koji ubrzavaju koroziju metala (temperatura, mehanička naprezanja, atmosfera u kojoj se proizvod pakira u limenku, vrsta i debljina zaštitnih prevlaka itd.) (Vujković i sur., 2007).

2.2. Aluminij

Aluminij je jedan od najpoznatijih i najupotrebljivijih metala u prehrambenoj industriji, srebrnasto – bijele boje sa plavkastim odsjajem, lagan je i mekan međutim s druge strane neelastičan metal. Izuzetna svojstva aluminija kao što su mala specifična težina, visoka čvrstoća aluminijevih legura, dobra provodljivost električne struje i topline, otpornost prema atmosferskim utjecajima, visoka reflektivnost za svjetlost i zračenje, stavljaju ga na drugo mjesto prema proizvedenoj količini i uporabi u industrijama nakon željeza.

Porastom potrošnje aluminija i njegovih legura u odnosu na druge metale može se pripisati zaslugama njegovih osnovnih i bitnih svojstava kao što su otpornost na koroziju, što je posebno značajno za prehrambenu industriju, lagan i mekan materijal sa gustoćom ($2,7 \text{ g/cm}^3$), prikladan je za površinske tretmane što znači da mu je mehanička čvrstoća dobra, toplinska vodljivost aluminija je izuzetno dobra zbog čega može poslužiti i u proizvodnji mnogobrojnih izmjenjivača topline u industriji, kondenzatora itd. Isto tako, u cilju povećanja njegovih mehaničkih svojstava (čvrstoće i tvrdoće) može se legirati s drugim metalima kao što su bakar, mangan, krom, silicij, magnezij, cink itd. Jednostavnost recikliranja i formiranja u industrijama također je neizostavan dio dobrih svojstava aluminija (Vargel, 2004; Žutinić, 2012).

Tablica 1. Svojstva čistog aluminija (Vargel, 2004).

Svojstvo	Veličina	Napomena
Atomski broj	13	
Gustoća, ρ	2698 kg m^{-3}	
Temperatura taljenja	$660,45^\circ\text{C}$	$<1013 \times 10^{-3} \text{ bar}$
Temperatura vrelišta	2056°C	$<1013 \times 10^{-3} \text{ bar}$
Tlak pare	$3,7 \times 10^{-3} \text{ Pa}$	kod 927°C
Unutarnja energija	$3,98 \times 10^5 \text{ Jkg}^{-1}$	
Toplinski kapacitet, C_p	$897 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$	kod 25°C
Toplinska vodljivost, λ	$237 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$	kod 25°C
Linearni koeficijent širenja	$23,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	kod 25°C
Električna otpornost	$26,548 \times 10^{-9} \text{ Am}$	kod 25°C

Magnetska osjetljivost, K	$0,6 \times 10^{-3}$	kod 25°C
Koeficijent toksičnosti	0,33	

Aluminij je otporan na octenu kiselinu koja ga može nagrizzati u vrlo malim količinama međutim topla octena kiselina gotovo da ne djeluje na njega, isto tako je otporan prema dušičnoj, kromnoj i sumpornoj kiselini, više ga otapaju lužine a najjača lužina koja na njega djeluje je 5 % otopina natrijevog hidroksida. Aluminij je vrlo osjetljiv na kisik i vlažni zrak jer u prirodnoj atmosferi dolazi do stvaranja tankog zaštitnog sloja od oksida i hidratiranih oksida koji imaju vrlo malu elektronsku vodljivost. Ta debljina zaštitnog sloja u prirodnoj atmosferi je od 0.01 do 0.05 μm , te na taj način štiti aluminij od agresivnog medija i koči elektrokemijske reakcije. Prisutnošću različitih aniona kao što su sulfati ili nitrati u otopinama klorida, može doći do lokalne korozije aluminija. Naime, što je aluminij čistiji korozijska otpornost mu je veća i samim time mu se povećava primjena (Halambek, 2011).

Zbog svojih dobrih fizikalnih svojstava – nepropusnosti vode, masnoće, plina, vodene pare, pogodan je za pakiranje aromatičnih i higroskopskih proizvoda koji nebi smjeli doći u interakciju s okolinom. Isto tako, bitno svojstvo aluminija je to što je fiziološki neškodljiv što znači da ne mijenja okus, boju i miris namirnica, također ljudski organizam ga ne asimilira niti akumulira već u organizmu taloži u obliku netopljivog fosfata u probavnom traktu i kao takav se izbacuje iz organizma (Halambek i sur., 2016).

2.2.1. Aluminij u prehrambenoj industriji

U prehrambenoj industriji aluminij ima široku primjenu zbog svojih mehaničkih svojstava, netoksičnosti te relativno dobre otpornosti na koroziju. U tehnološkim procesima služi kao materijal od kojeg se izrađuju razni tipovi uparivača, cjevovodi, filteri, razne izvedbe izmjenjivača topline, posuda za kuhanje, kondenzatori, fermentori itd. Dok za izradu ambalažnih materijala dolazi u oblicima limenki, tuba, poklopaca, omota, kotejnara za čuvanje i transport, folija, bačvi, te u kombinaciji s ostalim materijalima za dobivanje višeslojnih laminata, jer se aluminij može bojati, štampati i lakirati. Aluminij svoju primjenu ima u proizvodnji sokova, pekarstvu, pivarstvu, proizvodnji konzervi, preradi mesa, mlijeka i mliječnih proizvoda i šećera, konditorskih proizvoda itd (Esih i Dugi, 1990).

Kada govorimo o korozivnosti aluminijskog materijala ili migraciji, on unatoč tome što je otporan na korozivno djelovanje čitavog niza korozivnih otopina, a među njima i mnogih prehrambenih proizvoda, nije u potpunosti otporan na koroziju što zbog raznih namirnica niske pH vrijednosti, posebno ispod pH 4 koju imaju mnoge namirnice, od koncentrata rajčice do mnogih bezalkoholnih pića i ostalih sličnih proizvoda. Navedene namirnice i mnoge druge sličnog sastava stvaraju u manjoj mjeri problem u industriji zbog toga što utječu na senzoričku i sastav konačnog proizvoda. Do problema sa korozivnošću dolazi najčešće zbog toga što ambalaža od aluminijskog materijala u koju je stavljena određena namirnica nije zaštićena organskim prevlakama, jer što je namirnica kiselijska otapanje odnosno migracija aluminijskog materijala u prehrambeni proizvod je jače izražena. Relativno visoke koncentracije soli (preko 3,5 % NaCl) povećavaju migraciju aluminijskog materijala u namirnice (Begić, 2011).

Osim kao konstrukcijski ili ambalažni materijal aluminij se koristi u procesima proizvodnje namirnica u obliku aditiva odnosno njegovih soli. Njegove soli se dodaju u proizvode zbog poboljšanja organoleptičkih svojstava (tvari za rahljenje, emulgatori, regulaciju kiselosti, zgušćivači i sl.). Najpoznatiji odnosno najčešće korišten aditiv u prehrambenoj industriji koji u sebi sadrži aluminij je aluminijev natrijev fosfat pod oznakom (E 541), on se koristi za dodavanje u različite mješavine za kruh i kolače te pekarske proizvode (Halambek i sur., 2016).

2.2.2. Limenke

Jedan od najpoznatijih aluminijevih ambalažnih materijala jesu limenke. Limenke služe više od jednog stoljeća kao ambalažni materijal koji osigurava čuvanje, ali i pohranjivanje viška proizvoda uz jednostavnu uporabu. Različite vrste limenki služe za konzerviranje različitih proizvoda, pa tako dvodijelne limenke služe za konzerviranje prehrambenih proizvoda od mesa i ribe, dok se trodijelne limenke koriste za konzerviranje različitih proizvoda od mesa i ribe, gotovih jela, hrane za kućne ljubimce, različitih proizvoda od voća i povrća, masti i ulja, kavovina te ostalih prehrambenih proizvoda, dodataka prehrani, farmaceutskih proizvoda (Katalenić, 2004).

Metalna ambalaža koja dolazi u neposredan kontakt s hranom mora biti proizvedena po visokim higijenskim standardima, zahtjevima propisanom zakonskom regulativom i dobrom proizvođačkom praksom koja govori da ne smije u hranu otpuštati kemijske tvari, utjecati na senzorska svojstva upakiranog proizvoda, reagirati s hranom. Kod metalne ambalaže za

pakiranje hrane najbitnije je da, hrani očuva njezin izvor, svježinu i kvalitetu s naglaskom na zdravstvenu ispravnost, što znači da je čuva od različitih mehaničkih, kemijskih i mikrobioloških utjecaja u cilju povećanja trajnosti upakirane namirnice (Simić, 2013).



Slika 1. Korozija unutrašnjeg dijela limenke (<https://zir.nsk.hr/islandora/object/ptfos>)

Na slici je prikazana korozija unutrašnjeg dijela limenke u koju je bila zapakirana jedna vrsta voćnog kompota. Korozija je moguće nastala nakon nejednoličnog nanosa kositra ili organske prevlake na metalnu osnovu unutrašnjosti limenke zbog čega je uvjetovalo interakciju između sastojaka voćnog kompota i metalne površine limenke.



Slika 2. Korozija unutrašnje strane omotača limenke (<http://www.inspection.gc.ca>)

Na gornjoj slici je prikaz korozije sa unutrašnje strane omotača u koju je najvjerojatnije bila upakirana neka vrsta mesne prerađevine. Pojava korozije je nastala uslijed nejednakog nanosa zaštitnog sloja na unutrašnjost omotača limenke te je zbog toga došlo do kemijske reakcije između metalne osnove i soli iz prehrambene namirnice.

Zbog gore navedenih primjera, proizvođači metalne ambalaže za prehrambenu industriju se moraju strogo pridržavati Uredbi i Pravilnika koje prepisuje zakonodavstvo Europske unije, a određeni zakoni glase:

- Zakonodavstvo na razini Europske unije je donijelo Uredbu (EZ) br. 1935/2004 Europskog Parlamenta i Vijeća od 27. listopada 2004. o materijalima i predmetima koji dolaze u dodir s hranom. Uredba (EZ) br. 1935/2004 se temelji da svi materijali i predmeti koji dolaze u neposredni kontakt s hranom moraju biti inertni s ciljem izbjegavanja prijenosa tvari u hranu u količini štetnoj na ljudsko zdravlje.
- Uredba (EZ) br. 1881/2006 od 19. prosinca 2006. o utvrđivanju najvećih dopuštenih količina određenih kontaminanata u hrani propisala je maksimalnu dopuštenu količinu kositra za hranu i piće pakiranih u metalnu ambalažu (Šimić, 2016)

2.2.3. Migracija aluminija u hranu iz ambalaže i opreme

Proces korozije aluminija u prehrambenoj industriji se javlja u slučajevima kada se koriste namirnice niskih pH vrijednosti posebno ispod pH 4, takvu nisku vrijednost ima relativno velik broj namirnica od koncentrata rajčice, bezalkoholnih pića do ostalih slični proizvoda. Isto tako, u mnogim prerađenim namirnicama razina aluminija se može povećavati od 0.5 do čak 3 mg/100g suhe tvari, ukoliko se namirnica zagrijava u posudama koje su izrađene od aluminija ili u aluminijskoj foliji. Najčešći uzročnici korozije odnosno migracije aluminija u hranu jesu organske kiseline npr. vinska kiselina, jabučna, limunska kao i njihove soli, kojih ima u namirnicama kao što su konzervirano voće i povrće, također mnoga bezalkoholna pića dobivena od voćnih baza, biljnih ekstrakata ili sokova. Na taj način ovisno o vrsti u njima su prisutni različiti sastojci, koji mogu uzrokovati migraciju aluminija u proizvod te koroziju limenki (Lopez i sur. 2002).

Migraciju aluminija u namirnice mogu isto tako prouzročiti neki prisutni konzervansi kao što su benzojeva i sorbinska kiselina, također ugljična kiselina ukoliko se radi o gaziranim bezalkoholnim pićima. Sokovi koji se proizvode od biljnih ekstrakata kao naprimjer „coca cola“ ili „tonik“ sadrže ortofosforu kiselinu i kinin hidroklorid.

Njemački znanstvenici proveli su istraživanje u kojem se pokazalo da prilikom pečenja ribe u aluminijskoj foliji na visokoj temperaturi, dolazi do znatnog povećanja migracije aluminija u namirnicu odnosno ribu, a najviše u onoj ribi koja je pripremljena zamotana u

aluminijsku foliju i pečena na žaru. Iz čega možemo zaključiti da migracija aluminija u hranu isključivo ovisi o čimbenicima kao što su uvjeti pripreme hrane, temperatura zagrijavanja, vremenskom periodu termičke obrade, kemijskom sastavu sirove hrane dodacima poput začina, prisutnošću organskih kiselina i soli, pH vrijednosti namirnice i naravno složenosti reakcija koje mogu dovesti do otapanja kompleksiranog aluminija.

Isto tako pivo kao prehrambeni proizvod sadrži određenu količinu aluminija prvenstveno zbog toga što se on nalazi već u sirovinama za proizvodnju piva, a pri samom završetku proizvodnje količina aluminija se dodatno može povećati. Razlog povećanja koncentracije aluminija u pivu je zbog koncentriranja aluminija iz proizvodne opreme te iz komponenti filtera za pročišćavanje (Halambek i sur., 2016).

2.2.4. Aluminij i zdravlje

Kada govorimo o aluminiju koji se može nalaziti prirodno u hrani, možemo reći da ga ima najviše u namirnicama biljnog porijekla. Njegova koncentracija se može povećavati tijekom prerade hrane u industrijama, gdje koncentracija aluminija može dosegnuti do 10 mg/kg, dok namirnice koje nisu prerađene sadrže manje od 5 mg/kg aluminija.

Isto tako se aluminij može koristiti u farmaciji kao dodatak mnogim lijekovima u nekom svom obliku, pa ga tako možemo naći u aspirinu koji se puferira aluminijevim glicinatom ili aluminijevim hidroksidom.

Istraživanja su pokazala kako u mnogim zemljama diljem svijeta imamo različit dnevni unos aluminija, naprimjer u Italiji dnevni unos aluminija iznosi tek svega 6.8 mg dok u Sjedinjenim Američkim državama unos aluminija doseže čak do 35 mg. Odrasla osoba dnevno može unijeti putem hrane u svoj organizam oko 1.6 do 13 mg aluminija. Iz svega navedenog može se zaključiti da unos aluminija u organizam ovisi isključivo o načinu života, što uključuje prehrambene navike čovjeka, biranje namirnica koje sadrže manjak aluminija ili gotovo ništa, okolini u kojoj živimo – da li sadrži više metala ili manje i sličnim čimbenicima.

Unatoč svim tim činjenicama ljudski organizam je sposoban održati prirodne količine aluminija, tako što organizam izlučuje 75 – 96 % aluminija od našeg dnevnog unosa putem mokraće ili znojenjem. Aluminij kao što je navedeno u prethodnim tekstovima se vrlo slabo apsorbira u gastrointestinalnom traktu zdravog čovjeka, međutim apsorpcija je moguća ovisno o kemijskoj vrsti uzetog aluminija i povećava se sa aditivima kao što su citrati, glutaminati i

tartarati. Razlog zabrinutosti za javno zdravstvo zbog tih činjenica se povećao te je potreba za proširenjem znanja o sadržaju aluminija u našoj dnevnoj konzumaciji hrane bitno porasla (Lopez i sur., 2002.).

Tablica 2. Sadržaj aluminija u različitim namirnicama (Halambek i sur., 2016.)

Namirnica	Srednja vrijednost mg / kg	Raspon mg/kg
Junetina	3.25	2.90 - 6.85
Piletina	5.75	4.00 - 9.36
Riba	4.25	1.90 - 6.61
Žitarice	5.80	0.4 – 12.8
Povrće	13.7	0.2 – 29.7
Dječja hrana	0.80	0.51 – 1.05
Maslinovo ulje	41.1	19.6 – 70.1
Mliječni proizvodi	1.80	0.4 – 6.4
Začini i aromatsko bilje	19.7	3.7 – 56.5
Piće		
Negazirana voda	0.05	0.016 – 0.17
Vino	0.60	0.1 – 1.2
Pivo	0.30	0.04 – 0.8
Ostala alkoholna pića	0.20	0.02 – 0.7

2.3. Korozija

Korozija je neželjena reakcija koja nastaje kao posljedica djelovanja vanjske sile na metal, uzrokovana kemijskom ili elektrokemijskom reakcijom sa njegovom okolinom pri čemu nastaju fizikalno-kemijske promjene na metalu. Prema HRN EN ISO 8044 definicija korozije je sljedeća "fizikalno – kemijska interakcija metala i njegovog okoliša, koja može dovesti do oštećenja funkcije metala, također može utjecati na promjenu uporabnih svojstava metala, oštećenja okoliša ili sveukupnog tehničkog sustava".

Pojava korozije metala i oštećivanje konstrukcijskog materijala javlja se kada postoji određena mehanička, kemijska, biološka ili druga pokretačka sila (Esih i Dugi, 1990.).

Prema načinu djelovanja uzročnici korozije mogu biti (Stupnišek-Lisac, 2007):

- Kemijski (vlaga, alkalije, kiseline)
- Biološki (gljivice, plijesni, mikroorganizmi, alge, insekti)

- Fizikalni (svjetlost, mehanička djelovanja, temperatura)
- Kompleksni (uzrokovani promjenom klime, tla, vode itd.)
- Elektrokemijski (svi kemijski uzročnici u kojima nastaju galvanski mikroelementi u prisutnosti vodenih otopina elektrolita)

Vrste korozije prema mehanizmu procesa koje su ujedno i najvažnija podjela, možemo podjeliti na:

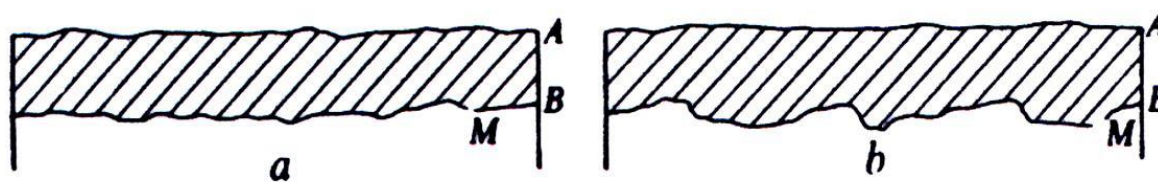
- Elektrokemijsku koroziju metala, koja teče u elektrolitima
- Koroziju ili degradaciju nemetala u fluidima te
- Kemijsku ili neelektrokemijsku koroziju metala, koja nastaje neelektrolitima

Koroziju prema geometrijskom obliku korozijskog razaranja metala dijelimo na:

1. lokalnu
2. opću
3. interkristalnu
4. selektivnu

2.3.1. Opća korozija

Opća korozija zahvaća cijelu izloženu površinu materijala, a može biti ravnomjerna ili neravnomjerna. Ravnomjerna korozija kada gledamo sa tehničke strane najmanje opasna zbog toga što se širi po cijeloj površini metala i lakše ju je pratiti i predvidjeti potrebu za popravak ili zamjenu materijala. Dok neravnomjerna opća korozija je opasnija, razlog tomu je što prilikom ispitivanja iste podaci koji pokazuju prosječnu dubinu prodiranja u materijal ne daju stvarnu sliku stanja, tako dolazi naprimjer do propuštanja materijala kao što su spremnici ili cjevovodi. Kada je površina nekog materijala izložena agresivnom mediju sa približno jednakim uvjetima s obzirom na unutrašnje i vanjske faktore korozije, tada nastaje opća korozija. Inhibitori koji mogu na učinkovit način smanjiti brzinu odvijanja korozije odnosno samog procesa su vanilin i nikotinska kiselina, dodatkom inhibitora znatno možemo usporiti brzinu otapanja aluminija u kiselom mediju (Esih i Dugi, 1997).



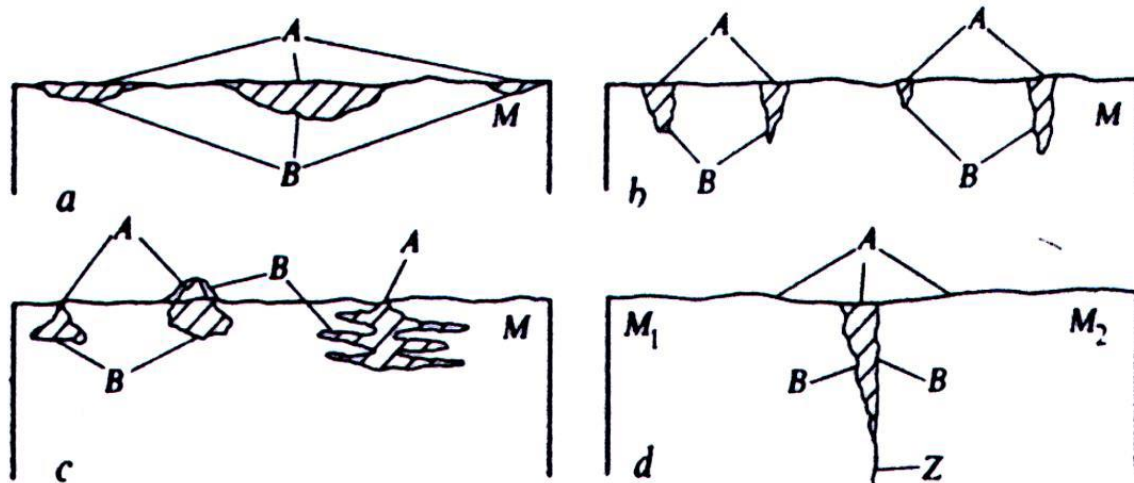
Slika 3. Opća korozija: *a* ravnomjerna, *b* neravnomjerna (Esih i Dugi, 1997)

2.3.2. Lokalna korozija

Vrsta korozije koja može zahvatiti neki dio površinskog materijala, djeluje ubrzano na manjem lokalnom području i nastaje na mikroskopskoj razini. Možemo je podijeliti na rupičastu ili pitting koroziju, pjegastu, kontaktnu i potpovršinsku koroziju. Pjegasta korozija je najraširenija od svih navedenih jer napada samo neke dijelove na površini materijala.

Nadalje, „pitting“ korozija čija je glavna karakteristika da visoko lokalizira gubitak metala, u prehrambenoj industriji je najčešće uzrokovana medijima koji sadrže kloride, osobito onima koji sadrže nisku pH vrijednost. Navedena vrsta korozije se smatra vrlo opasnom zbog toga što, rupice koje nastaju prilikom koroziranja nalaze se na površini i obično su skrivene slojem koruzijskih produkata i često ostaju neotkrivene tijekom pregledavanja površine. U ekstremnim se slučajevima može pojaviti kao duboka ali vrlo mala rupa u inače neoštećenoj površini. Zbog upravo tih razvijenih i potvrđenih teorija, navedeni su uvjeti uspostavljanja rupičaste korozije od kojih su:

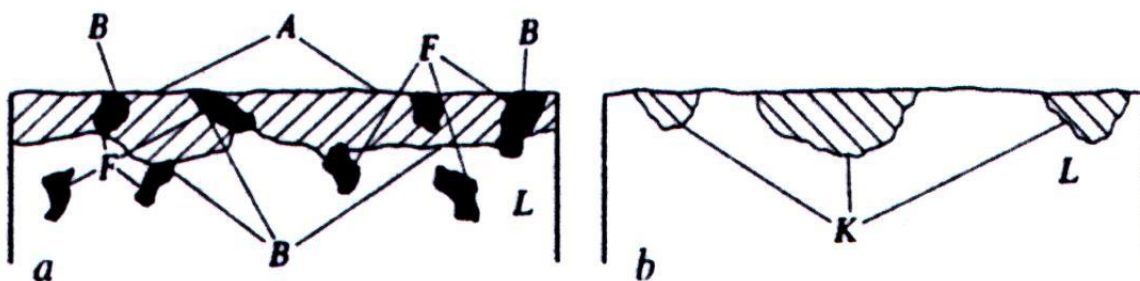
1. prisutnost agresivnih iona u otopini (najčešće Cl^- i SO_4^{2-} , rjeđe Br^- , I^- i perkloratni ioni);
2. potencijal mora prijeći (iako samo na trenutak i lokalno) kritičnu vrijednost E_{pit} – kritični pitting potencijal inicijacije rupičaste korozije;
3. postojanje oksidnog filma na površini metala – materijal je s termodinamičkog stajališta u pasivnom stanju;
4. vanjska ili unutrašnja pokretačka sila moraju biti prisutne (Halambek, 2011).



Slika 4. Lokalna korozija: *a* pjegasta, *b* točkasta, *c* potpovršinska, *d* kontaktna (Esih i Dugi, 1997).

2.3.3. Selektivna korozija

Selektivna korozija napada samo jednu (neplemenitiju) od faza ili komponenata višefaznog ili višekomponentnog materijala. Selektivna korozija može biti opća i lokalna. Češće se može pojaviti u elektrolitima nego u neelektrolitima. Pojava selektivne korozije je samo u višekomponentnim materijala npr. višefaznim materijalima kao što je decinkacija mjedi ili u obliku gratifikacije sivog lijeva. Može biti vrlo opasna zbog toga što čvrst metal pretvara u slab i krhak koji je na taj način podložan lomu. Kao takva može proći neopaženo i na taj način izazvati velike štete i probleme.



Slika 5. Selektivna korozija; *a* fazna, *b* komponentna (Esih i Dugi, 1997)

2.3.4. Interkristalna korozija

Interkristalna korozija je vrsta korozije koja se širi nevidljivo u unutarnjem – dubljem dijelu metala duž granica njegovih zrna, te na taj način postiže razaranje metalne veze između kristalita u mikrostrukturi čelika koje rezultira raspadom čitavog jednog dijela materijala. Taj oblik korozije je opasan zbog toga što dugo može biti neprimijećena a zatim može naglo smanjiti čvrstoću i žilavost materijala. Nehrdajući čelik, legure na bazi aluminija i nikla su najčešće zahvaćeni metalni interkristalnom korozijom (Žutinić, 2012.).



Slika 6. Interkristalna korozija (Esih i Dugi, 1997).

2.5. Inhibitori korozije

Inhibitori korozije su tvari anorganskog ili organskog spoja koje se dodaju u manjim količinama u agresivni medij kako bi spriječili ili smanjili koroziju nekog metala koji se nalazi u tom istom mediju. Kako bi se odabrao ispravan inhibitor mora se uzeti u obzir svojstvo metala, što znači da treba voditi računa o okolini u kojoj se metal nalazi – tlak, protok, temperatura, itd. Najčešća primjena inhibitora je u vodenim i djelomično vodenim sustavima, kao što su industrijske rashladne vode, vodovodi i sl., u neutralnom pH području od 5 -7. Isto tako, koriste se kao sredstvo u otopinama kiselina za dekapiranje i čišćenje cjevovoda od mineralnih naslaga te pri zaštiti atmosferske korozije (Stupnišek-Lisac, 2007).

2.5.1. Klasifikacija inhibitora korozije

Inhibitore korozije ne možemo u potpunosti klasificirati jer ne postoji općenita suglasnost u svrstavanju inhibitora u pojedine grupe.

Inhibiciju se može definirati na elektrokemijskoj osnovi, s obzirom na elektrokemijsku prirodu korozijskog procesa koji je sastavljen od najmanje dvije parcijalne elektrokemijske reakcije, katodne redukcije i anodne oksidacije. Prema tome dijeli se na:

- katodne inhibitore
- anodne inhibitore
- mješovite inhibitore

Prema sigurnosti razlikuju se „opasni“ i „sigurni“ inhibitori.

Kako bi se postigla djelotvornost inhibitora količina istog bi trebala biti iznad određene minimalne koncentracije. Što znači da ako je prisutan u nedovoljnoj koncentraciji može omogućiti nastavak samo jednolikog tipa korozije s brzinom koja nije veća od one u neinhibiranom sustavu što znači da se radi o „sigurnom“ tipu inhibitora. S druge strane „opasni“ inhibitor pojačava koroziju i u mnogim slučajevima čini situaciju gorom nego dok inhibitora nema (Stupnišek-Lisac, 2007).

2.5.2. Mehanizmi inhibicije korozije inhibitorima

Postoje tri osnovna mehanizma djelovanja inhibitora korozije, to su: *adsorpcija*, *precipitacija* i *pasivacija*. Najčešći način djelovanja inhibitora korozije je proces adsorpcije na površinu metala, sam proces ovisi o stanju površine metala, fizikalno – kemijskim svojstvima inhibitora kao što su sterički faktori, gustoća elektrona na reaktivnom centru molekule inhibitora, veličina molekule, te ovisi o temperaturi korozivne sredine.

- **Adsorpcija** – proces adsorpcije ovisi o temperaturi korozivne sredine, stanju površine metala i fizikalno – kemijskim svojstvima inhibitora. Postoje dvije glavne vrste međudjelovanja između inhibitora i metalne površine a to su *fizikalna adsorpcija* i *kemisorpcija*. Fizikalna adsorpcija je rezultat elektrostatskih privlačni sila između organskih iona i električki nabijene površine metala, čiji naboj ovisi i mijenja se s promjenom elektrodnog potencijala. Kemisorpcija je znatno sporiji proces i on ovisi o

temperaturi, odnosno kod viših temperatura stupanj inhibicije očekivano je veći. Proces kemisorpcije opisuje vezivanje molekula na čvrstu površinu metala jačim vezama od fizikalnih, isto tako uključuje prijenos elektrona između adsorbata i adsorbiranih molekula. Adsorpcijski inhibitori uglavnom su heterociklički organski spojevi koji u svojoj strukturi sadrže atom sumpora, dušika ili kisika odnosno atom sa slobodnim elektronskim parom koji sudjeluje u procesu adsorpcije na metalnu površinu.

- **Precipitacija** – mehanizam u kojem precipitacijski inhibitori blokiraju katodnu reakciju taloženjem na katodu, razlog tome je što dolazi do lokalnog povećanja pH vrijednosti, (cinkove soli).
- **Pasivacija** – kod pasivacije određeni inhibitori potiču korozijske procese na anodnim mjestima do granice gdje se površina pasivira odnosno nastaje sloj oksida dobrih zaštitnih svojstava. To su različiti nitriti, benzoati, kromati, molibdati, fosfati i dr. Ukoliko se pasivacijski inhibitor doda u nedovoljnoj količini može potaknut lokaliziranu koroziju (Halambek, 2011.).

2.5.3. Prirodni spojevi kao inhibitori korozije

„Zeleni inhibitori“ su skupina prirodnih spojeva koja zadovoljava sve one uvjete propisane za daljnju uporabu u prehrambenoj industriji, mogu biti biljnog ili životinjskog porijekla. Biorazgradivi su i ne sadržavaju teške metale i to ih čini ekološki prihvatljivima. Prirodni inhibitori korozije su najčešće biljni ekstrakti koji sadrže različite kemijske komponente koje u svojoj strukturi posjeduju atome kisika, sumpora i dušika kao glavne nosioce adsorpcijskih centara. Prirodni su antioksidansi, jeftini i ne štete okolišu.

Ukoliko se radi o anorganskoj supstanci mora imati sposobnost oksidacije metala, pri čemu stvara pasivni sloj na njegovoj površini, molekule organskih spojeva moraju biti – strukturno velike, posjedovati Π veze, aktivni centar, navedena svojstva daju molekuli sposobnost prekrivanja površine metala sa čvrsto vezanim filmom. Ono što je posebno važno kod inhibitora korozije u prehrambenoj industriji je to da moraju zadovoljavati svojstva netoksičnosti, kako ne bi ugrožavali život ljudi i drugih organizama te štetili okolišu. Tijekom vremenskih perioda mjenjala su se i tražena svojstva vezana za inhibitore, naprimjer ranih 60-ih traženo svojstvo inhibitora je zahtjevalo djelotvornost koju su davali kromati, fosfati, nitriti, borati, silikati, inhibitori sa cinkom. Između perioda 60-ih do 80-ih bitno svojstvo je bila

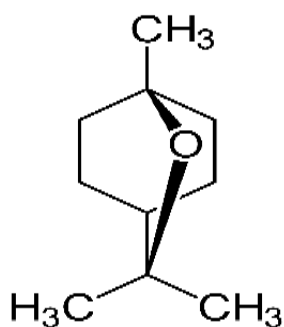
ekonomičnost, koju su davali polifosfati, glukonati, molibdati, karboksilati. Od 80-ih pa do danas najvažnije svojstvo pored ekonomičnosti i djelotvornosti je ekološka prihvatljivost inhibitora koju daju tanini, prirodni polimeri i vitamini (Stupnišek-Lisac, 2007) .

Upotreba prirodnih inhibitora bitno se povećala zbog opasnosti upotrebe organskih sintetiziranih inhibitora u pogledu zdravstvenog i ekološkog aspekta. Naprimjer, najpoznatiji i izrazito toksičan sintetizirani inhibitor korozije je benzotriazol (BTA) koji se koristi za premazivanje bakra i njegovih legura.

Neki zeleni inhibitori korozije aluminija:

- Gentisinska kiselina (dobivena ekstrakcijom lišća ružmarina)
- Vanilin
- Ekstrakt biljke *opuntia ficus Mill*
- *Gum arabic*
- Prirodni ekstrakt lista *Azadiracta Indice* (Neem tree)
- Mimoza tanin i kesten tanin
- Ekstrakt kore biljke *Musa acuminata*
- *Garcinia kola*
- *Aloe vera* (Xhanari i sur., 2017)

2.5.4. Eukaliptol (1,8-cineol)



Slika 7. Kemijska struktura 1,8 cineola

1,8-cineol po svom kemijskom sastavu je monociklički terpen sa eterskim mostom između prvog ugljikovog atoma i osmog ugljikovog atoma.

Eukaliptol (1,8 – cineol) je jedan od glavnih sastojaka eteričnog ulja eukaliptusa. Eukaliptus je zimzeleno stablo ili grm koji pripada rodu *Myrtaceae*. Rod *Eucalyptus* sadrži oko 700 vrsta, među njima, 300 vrsta roda sadrže esencijalna ulja koja se nalaze u lišću biljaka. Esencijalna ulja koja su dobivena iz različitih vrsta eukaliptusa koriste se u raznim industrijama kao što su farmaceutska, prehrambena, kozmetička, industriji toaletnih papira i sl. Molekule koje su prisutne u esencijalnim uljima značajno pridonose njihovim antiseptičkim, antioksidativnim, hiperglikemijskim, protuupalnim, začinskim svojstvima, te zbog istih imaju široku primjenu u industrijama. Unatoč dobroj antimikrobnoj aktivnosti ulja, prehrambena industrija primjenjuje eterično ulje uglavnom kao sredstvo za poboljšanje okusa, zbog toga što su potrebne veće koncentracije za postizanje dovoljne aktivnosti protiv mikroorganizama, te na taj način može doći do narušavanja organoleptičkih svojstava namirnica (Scientific Committee on Food, 2002.).

Eukaliptol se nalazi u raznim tvrdim slatkišima u kojem je korišteno od oko 130 mg eukaliptola / kg. Od strane američke agencije za hranu i lijekove (FDA) eukaliptol je odobren za korištenje u hrani, također i od strane FEMA (1965) je prihvaćen kao siguran sastojak u hrani.

Laboratorijska ispitivanja dokazala su da može doći do pojave akutne toksičnosti kod ljudi u slučaju izravnog unosa odnosno gutanja ulja eukaliptusa, no ne i eukaliptola kao takvog. S obzirom na ispitivanja o toksičnosti, izvješća ne daju točno određene informacije koja količina doze eukaliptola u ljudskom organizmu može biti toksična. Naime, da je eukaliptol i zaslužan za akutnu toksičnost ulja eukaliptusa kod ljudi, procijenjena dnevna doza unešenog eukaliptola putem hrane je i dalje niža od doze za koju se pretpostavlja da može biti toksična odnosno smrtonosna (Tyagi i sur., 2014.).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

3.1.1. Aluminij

Ispitivanja su provedena na uzorcima aluminija, čiji je kemijski sastav prikazan u tablici 3. Za sva gravimetrijska mjerenja korišteni su uzorci aluminija oblika kvadra prosječne površine 15 cm².

Tablica 3. Kemijski sastav ispitivanih uzoraka aluminija

Element	Si	Fe	Cu	Al
wt %	0,06	0,08	0,001	99,86

3.2. Kemikalije

Natrijev klorid (NaCl, p.a., Gram Mol, Zagreb)

L(+)-askorbinska kiselina (C₆H₈O₆, 99,7%-tna, Gram Mol, Zagreb)

Limunska kiselina (C₆H₈O₇, 99,7%-tna, Gram Mol, Zagreb)

Aceton (C₃H₆O, min. 99,5%-tna, Lachner, Zagreb)

1,8-cineol (C₁₀H₁₈O, Sigma Aldrich)

Otopina EDTA (c= 0,01 mol/L).

Otopina ZnSO₄ (c=0,01 mol/L)

Otopina NH₄OH (c= 2 mol/L)

Eriokrom crno T (Gram Mol, Zagreb).

3.2.1. Priprema modelnih otopina

Sve otopine su pripravljene od kemikalija analitičkog stupnja čistoće i destilirane vode.

3.2.1.1. Otopina 1% limunske kiseline

Za pripremu otopine 1% limunske kiseline korištena je 99,7% limunska kiselina i destilirana voda. Za pripremu 1 L otopine, odvagano je 10 g limunske kiseline i stavljeno u odmjernu tikvicu od 1000 mL te nadopunjeno destiliranom vodom.

3.2.1.2. Otopina 1% natrijeva klorida

Za pripremu otopine 1% natrijeva klorida korišten je p.a. NaCl i destilirana voda. Za pripremu 1 L otopine, odvagano je 10 g krutog NaCl i stavljeno u odmjernu tikvicu od 1000 mL te nadopunjeno destiliranom vodom.

3.2.1.3. Otopina 1% askorbinske kiseline

Za pripremu otopine 1% askorbinske kiseline korištena je p.a. C₆H₈O₆, i destilirana voda. Za pripremu 1 L otopine, odvagano je 10 g askorbinske kiseline i stavljeno u odmjernu tikvicu od 1000 mL te nadopunjeno destiliranom vodom.

3.2.1.4. Smjese modelnih otopina

U radu su korištene sljedeće otopine i njihove smjese u omjeru 1:1 i 1:1:1 i to:

- A) otopina 1% limunske kiseline
- B) otopina 1% limunske kiseline + 1% NaCl
- C) otopina 1% limunske kiseline + 1% NaCl + 1% askorbinska kiselina

3.2.2. Otopina 1,8-cineola

Za sva ispitivanja korištena je 30% (v/v) otopina 1,8-cineola u etanolu (98%) i to direktnim dodavanjem u pripremljene modelne otopine u koncentracijama od 100 do 500 ppm.

3.3. METODE RADA

3.3.1. Gravimetrijska mjerenja

Jedna od vrlo brzih metoda određivanja brzine korozije metala je gravimetrijska metoda. Određivanje brzine korozije ovom metodom zasniva se na mjerenju mase uzorka prije i nakon izlaganja djelovanju korozivnog medija, da bi se odredio gubitak ili prirast mase uzorka nakon djelovanja korozivnog medija (Esih i Dugi, 1990).

Za svako pojedinačno ispitivanje uporabljena su po dva uzorka, koja su mehanički obrađena brusnim papirom finoće 150, 400, 600 i 800 te isprani destiliranom vodom, i odmašćena acetonom prije provođenja mjerenja, odnosno prije uranjanja u ispitivane otopine. Pripremljeni uzorci su postavljeni u laboratorijske čaše tako, da im je cijela slobodna površina uronjena u ispitivanu otopinu bez dodira sa stjenkom. Pločice aluminijske postavljene su u čaše sa 50 mL modelne otopine te 50 mL modelne otopine i ispitivanog inhibitora (1,8-cineola) određene koncentracije. Određivanja brzina korozije aluminijske pri sobnoj temperaturi ($25^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$) provedena su nakon 7 dana izlaganja djelovanju ispitivanih medija.

Nakon navedenog određenog vremenskog perioda, tijekom kojeg su uzorci bili izloženi djelovanju ispitivanih otopina, uzorci su izvađeni iz otopina, osušeni filter papirom, te nakon hlađenja vagani na analitičkoj vagi, a u otopinama je određen sadržaj aluminijske volumetrijskom metodom.

3.3.1.1. Određivanje brzine korozije

Brzina korozije izračunava se prema izrazu (1):

$$v = \frac{\Delta m}{S * \Delta t} \quad (1)$$

Δm – razlika u masi uzorka prije i nakon eksperimenta (mg)

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

S – slobodna površina uzorka (cm^2)

Δt – vrijeme (period) izlaganja uzorka djelovanju ispitivanih otopina (h)

3.3.1.2. Određivanje pokrivenosti površine i stupnja zaštite aluminija

Na osnovi izračunatih brzina korozije u otopinama bez i sa dodanim 1,8-cineolom izračunava se pokrivenost površine uzorka aluminija:

$$\Theta = \frac{v_0 - v}{v_0} \quad (2)$$

Θ – pokrivenost površine metala

v_0 – brzina korozije uzorka u otopinama bez prisutnosti inhibitora ($\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$)

v – brzina korozije uzorka u otopinama uz prisutnost inhibitora ($\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$)

Učinkovitost inhibicije, tj. stupanj zaštite uzorka (z) od korozije računa se prema izrazu:

$$z = \Theta \cdot 100\% \quad (3)$$

z – stupanj zaštite uzorka od korozije

Θ – pokrivenost površine metala.

3.3.2. Volumetrijsko određivanje sadržaja aluminija u otopini

Sadržaj aluminija u otopini (g/L) određivan je volumetrijski metodom povratne titracije u otopinama koje su dobivene izlaganjem uzorka aluminija u vremenu od 7 dana pri 25°C bez i sa dodatkom različitih koncentracija 1,8-cineola.

25 mL otopine otpipetirano je u Erlenmayerovu tikvicu i dodano 35 mL otopine etilendiamintetraoctene kiseline (EDTA, $c=0,01 \text{ mol/L}$). Alikvotu je dodano 2 mL otopine NH_4OH da bi se postigla pH vrijednost od oko 8. Uzorci otopina zagrijavani su do vrenja i ohlađeni na sobnu temperaturu. U ohlađene otopine dodana je otopina indikatora eriokrom crnog T i provedena je titracija s otopinom ZnSO_4 ($c=0,01 \text{ mol/L}$) do pojave ljubičaste boje otopine. Titracije su provedene 2 puta te uzeta srednja vrijednost volumena otopine titranta. Iz dobivenog volumena utrošene otopine ZnSO_4 ($c=0,01 \text{ mol/L}$) izračunat je sadržaj aluminija u otopinama nakon izlaganja uzorcima aluminija prema izrazu (4):

$$\gamma \left(\frac{\text{g}}{\text{L}} \right) = \frac{[c_{\text{EDTA}} \cdot (V_{\text{EDTA}} - V_{\text{ZnSO}_4})] \cdot A_r(\text{Al})}{V(\text{otopine})} \quad (4)$$

4. REZULTATI

4.1. Gravimetrijska mjerenja

Rezultati određivanja brzina korozije aluminija metodom promjene mase uzoraka u ispitivanim otopinama, prikazani su u Tablicama 4. do 6. i slikama 8. do 10.

Tablica 4. Gubitak mase (Δm), brzine korozije (v) i pokrivenosti površine (θ) aluminija u otopini 1%-tne limunske kiseline ($C_6H_8O_7$) bez i sa dodatkom različitih koncentracija 1,8-cineola nakon 7 dana izlaganja, pri 25°C

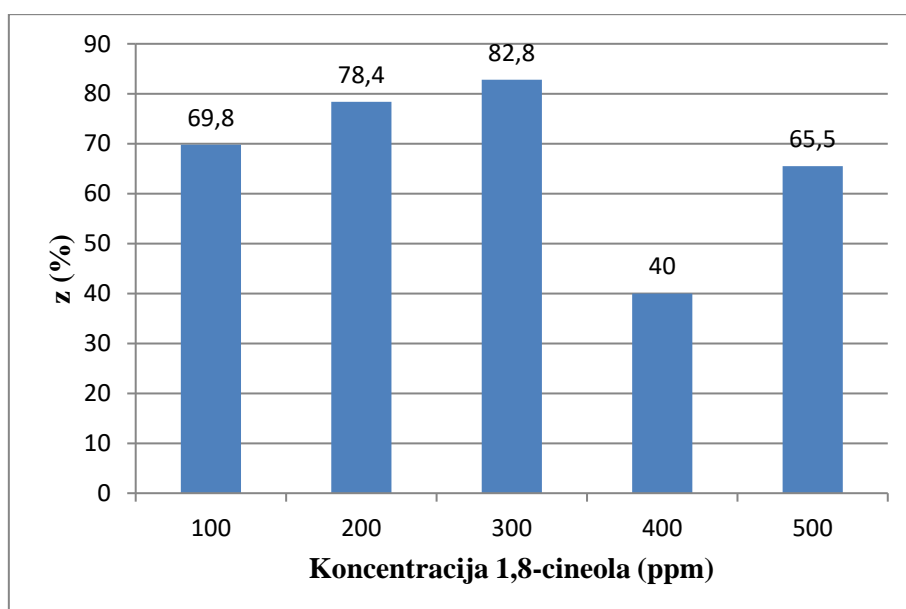
Medij	Koncentracija 1,8-cineola (ppm)	$\Delta m/mg$	v (mg/cm ² h)	θ
1% $C_6H_8O_7$	0	2,31	0,00092	-
	100	0,698	0,000277	0,698
	200	0,4989	0,000198	0,784
	300	0,3982	0,000158	0,828
	400	1,391	0,000552	0,400
	500	0,7988	0,000317	0,655

Tablica 5. Gubitak mase (Δm), brzine korozije (v) i pokrivenosti površine (θ) aluminija u otopini 1%-tne limunske kiseline ($C_6H_8O_7$) + 1% NaCl bez i sa dodatkom različitih koncentracija 1,8-cineola nakon 7 dana izlaganja, pri 25°C

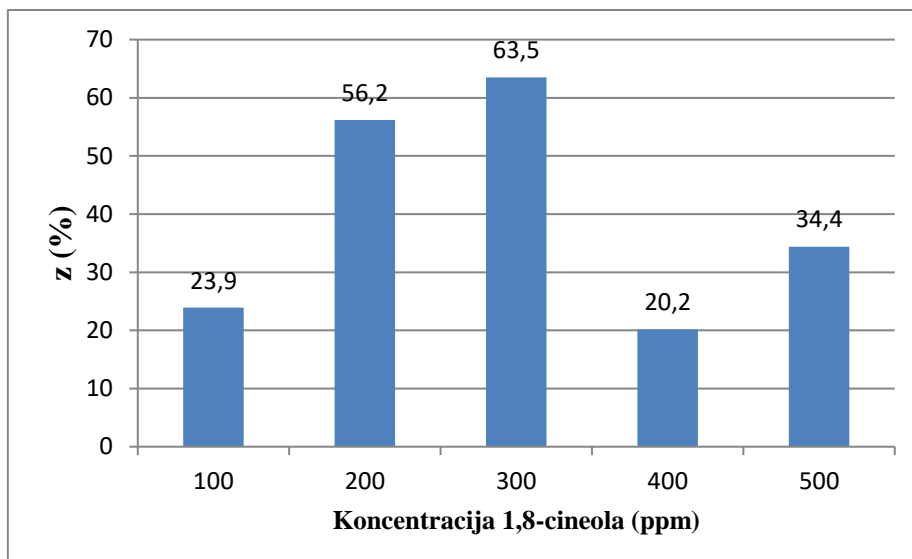
Medij	Koncentracija 1,8-cineola (ppm)	$\Delta m/mg$	v (mg/cm ² h)	θ
1% $C_6H_8O_7$ + 1% NaCl	0	4,107	0,00163	-
	100	3,124	0,00124	0,239
	200	1,799	0,000714	0,562
	300	1,499	0,000595	0,635
	400	3,276	0,00130	0,202
	500	2,696	0,00107	0,344

Tablica 6. Gubitak mase (Δm), brzine korozije (v) i pokrivenosti površine (θ) aluminija u otopini 1%-tne limunske kiseline ($C_6H_8O_7$) + 1% NaCl + 1% $C_6H_8O_6$ bez i sa dodatkom različitih koncentracija 1,8-cineola nakon 7 dana izlaganja, pri 25°C

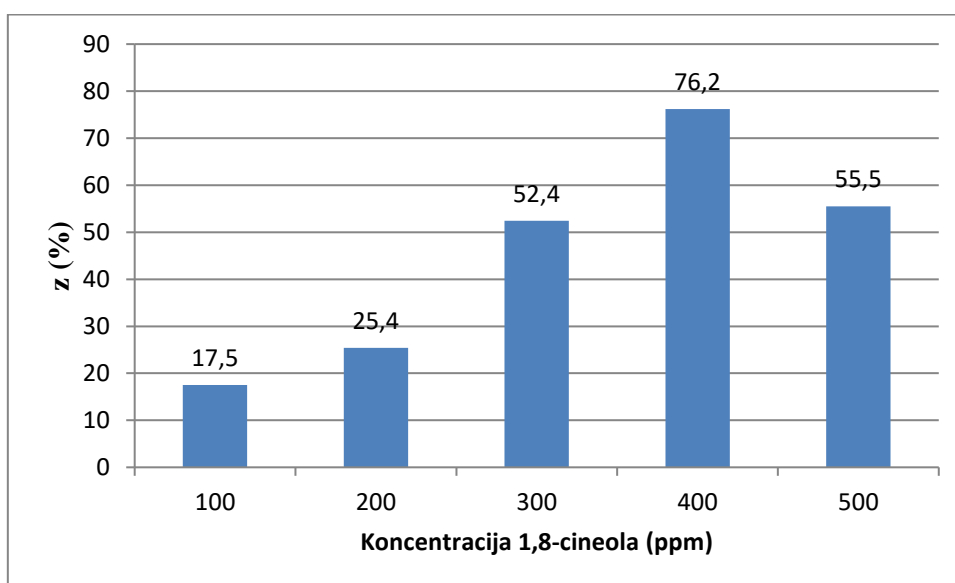
Medij	Koncentracija 1,8-cineola (ppm)	$\Delta m/mg$	v (mg/cm ² h)	θ
1% $C_6H_8O_7$ + 1% NaCl + 1% $C_6H_8O_6$	0	1,587	0,00063	-
	100	1,310	0,00052	0,175
	200	1,184	0,00047	0,254
	300	0,756	0,00030	0,524
	400	0,378	0,00015	0,762
	500	0,7056	0,00028	0,555



Slika 8. Stupanj zaštite z(%) aluminija od korozije u otopini 1% $C_6H_8O_7$ pri različitim koncentracijama dodanog 1,8-cineola pri 25°C.



Slika 9. Stupanj zaštite $z(\%)$ aluminija od korozije u otopini 1% $C_6H_8O_7$ + 1% NaCl pri različitim koncentracijama dodanog 1,8-cineola pri 25°C.



Slika 10. Stupanj zaštite $z(\%)$ aluminija od korozije u otopini 1% $C_6H_8O_7$ + 1% NaCl + 1% $C_6H_8O_6$ pri različitim koncentracijama dodanog 1,8-cineola pri 25°C.

4.2. Volumetrijska mjerenja

Rezultati određivanja koncentracije aluminija volumetrijskom metodom povratne titracije u ispitivanim otopinama, prikazani su u Tablicama 7. do 9.

Tablica 7. Utrošeni volumeni $ZnSO_4$ za titraciju (V/mL), razlika volumena (ΔV) i koncentracija aluminija ($\gamma/ mg L^{-1}$) u otopini 1%-tne limunske kiseline ($C_6H_8O_7$) bez i sa dodatkom različitih koncentracija 1,8-cineola nakon 7 dana izlaganja, pri $25^\circ C$.

Medij	Koncentracija 1,8-cineola (ppm)	V ($ZnSO_4$)/ mL	$\Delta V/ mL$	$\gamma(Al) / mg/L$
1% $C_6H_8O_7$	0	32,7	2,3	24,84
	100	34,0	1,0	10,8
	200	34,2	0,8	8,6
	300	34,5	0,2	2,16
	400	33,8	1,2	12,9
	500	33,5	1,5	16,2

Tablica 8. Utrošeni volumeni $ZnSO_4$ za titraciju (V/mL), razlika volumena (ΔV) i koncentracija aluminija ($\gamma/ mg L^{-1}$) u otopini 1%-tne limunske kiseline ($C_6H_8O_7$) + 1% NaCl bez i sa dodatkom različitih koncentracija 1,8-cineola nakon 7 dana izlaganja, pri $25^\circ C$.

Medij	Koncentracija 1,8-cineola (ppm)	V ($ZnSO_4$)/ mL	$\Delta V/ mL$	$\gamma(Al) / mg/L$
1 % + $C_6H_8O_7$ + NaCl	0	30,0	5,0	54,0
	100	31,2	3,8	41,04
	200	32,5	2,5	27,0
	300	32,8	2,2	23,8
	400	31,4	3,6	38,9
	500	31,9	3,1	33,5

Tablica 9. Utrošeni volumeni ZnSO_4 za titraciju (V/mL), razlika volumena (ΔV) i koncentracija aluminija ($\gamma/\text{mg L}^{-1}$) u otopini 1%-tne limunske kiseline ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) + 1% NaCl + 1% $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ bez i sa dodatkom različitih koncentracija 1,8-cineola nakon 7 dana izlaganja, pri 25°C .

Medij	Koncentracija 1,8-cineola (ppm)	V (ZnSO_4)/ mL	ΔV / mL	$\gamma(\text{Al})$ / mg/L
1 % + $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ + NaCl + $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	0	33,5	1,5	16,2
	100	33,7	1,3	14,04
	200	33,9	1,1	11,9
	300	34,0	1,0	10,8
	400	34,3	0,7	7,56
	500	34,1	0,9	9,72

5. RASPRAVA

Cilj ovog rada bio je ispitati inhibicijsko djelovanje 1,8-cineola na koroziju aluminijskih modelnih otopinama (otopinama koje se najčešće koriste u prehrambenoj industriji) i to vodenim otopinama 1% limunske kiseline ($C_6H_8O_7$), smjesi 1% $C_6H_8O_7$ i 1% NaCl i smjesi 1% $C_6H_8O_7$ + 1% NaCl + 1% askorbinske kiseline ($C_6H_8O_6$).

U tablicama 4. do 6. prikazani su rezultati gravimetrijskih ispitivanja, a prikazuju vrijednosti promjena mase Δm (mg), brzina korozije v ($mg\ cm^{-2}\ h^{-1}$) i pokrivenosti površine ϑ za aluminijski u ispitivanim modelnim otopinama sa i bez dodatka različitih koncentracija 1,8-cineola u rasponu od 100-500 ppm. Iz dobivenih rezultata promjena mase i brzina korozije ($mg\ cm^{-2}\ h^{-1}$) aluminijski dobivenima u otopinama koje ne sadrže 1,8-cineol dolazi do znatne korozije uzoraka aluminijski. Od ispitivanih otopina najveća brzina korozije aluminijski primijećena je u smjesi otopina 1% limunske + 1% NaCl ($0,00163\ mg\ cm^{-2}\ h^{-1}$). Ovakav rezultat je bio i očekivan s obzirom da je aluminijski stabilan samo u vodenim otopinama koje ne sadrže otopljene aktivirajuće anione ili katione. Poznato je da od aniona najagresivnije djelovanje imaju ioni Cl^- , koji razaraju oksidni film i na taj način ubrzavaju koroziju. Kloridni ioni imaju tendenciju prodiranja u pore prirodnog oksidnog filma prisutnog na aluminijski zbog svojih malih dimenzija, pri čemu mogu zamijeniti kisikove atome u rešetci i pritom olakšati difuziju aluminijskih iona u otopinu (Vargel, 2004.).

Najmanje agresivno djelovanje na koroziju aluminijski ima smjesa otopina 1% $C_6H_8O_7$ + 1% NaCl + 1% $C_6H_8O_6$. Ovakvo ponašanje može se pripisati činjenici da dodana askorbinska kiselina može sama po sebi utjecati inhibirajuće na agresivno djelovanje limunske kiseline i natrijevog klorida. Iako je brzina korozije u ovoj otopini najmanja ($0,00063\ mg\ cm^{-2}\ h^{-1}$) ona je još uvijek dostatna da uzrokuje znatno otapanje aluminijski ako se nađe u kontaktu s navedenim medijem.

Iz tablice 4. u kojoj su dane vrijednosti gravimetrijskih mjerenja izračunatih za aluminijski u otopini 1% limunske kiseline ($C_6H_8O_7$) bez i sa dodatkom različitih koncentracija 1,8-cineola vidljivo je da otopina limunske kiseline bez dodanog 1,8-cineola utječe na otapanje aluminijski i dovodi do njegove korozije (brzina korozije iznosi $0,00092\ mg\ cm^{-2}\ h^{-1}$). Korozija aluminijski u otopinama kiselina uzrokovana je prisustvom H^+ iona koji dovode do intenzivnog otapanja aluminijski (anodno otapanje), dok prisutni anioni imaju različito djelovanje na ovaj proces. U

ovom slučaju, prisutni citratni ioni imaju jaku tendenciju adsorpcije na hidratiranu površinu aluminijske stvarajući površinske komplekse (Hasenay i Šeruga, 2007).

Dodatak 1,8-cineola uzrokuje smanjenje brzina korozije u otopini 1% octene kiseline što je itekako vidljivo iz dobivenih pokrivenosti površine aluminijske (θ) u prisustvu navedenog spoja (do 0,828). Također je primijećeno da se brzine korozije smanjuju, a samim time pokrivenost površine raste povećanjem koncentracije 1,8-cineola do 300 ppm, te se nakon povećanja koncentracija iznad te vrijednosti navedene vrijednosti smanjuju.

Inhibicijsko djelovanje 1,8-cineola dokazano je i u otopini 1% $C_6H_8O_7$ + 1% NaCl (Tablica 5.) I kod ove otopine je vidljivo da povećanje koncentracije 1,8-cineola do 300 ppm dovodi do maksimalne postignute vrijednosti pokrivenosti površine aluminijske (0,635) te se daljnjim povećanjem koncentracije navedena vrijednost dalje ne povećava. Slični rezultati dobiveni su i u otopini 1% $C_6H_8O_7$ + 1% NaCl + 1% $C_6H_8O_6$ gdje je također vidljivo da dodatak 1,8-cineola dovodi do znatnog smanjenja brzina korozije i samim time do povećanja pokrivenosti površine ovim inhibitorom. Potrebno je naglasiti da je ovdje najbolje djelovanje dobiveno dodatkom 400 ppm 1,8-cineola u ispitivanu smjesu otopina.

Djelotvornost ispitivanog spoja kao inhibitora korozije najbolje se može prikazati stupnjevima zaštite z (%) koji su prikazani na slikama 8. do 10. Iz slike 8. koja prikazuje postignute stupneve zaštite z (%) aluminijske od korozije u otopini 1% $C_6H_8O_7$ pri različitim koncentracijama dodanog 1,8-cineola pri 25°C, vidljivo je da se maksimalna zaštita postigne dodatkom 300 ppm ispitivanog spoja (82,8 %). U otopini 1% $C_6H_8O_7$ + 1% NaCl (slika 9.) maksimalni stupanj zaštite 1,8-cineolom od 63,5% dobiven je dodatkom 300 ppm u navedenu otopinu, dok je za postizanje najbolje zaštite (76,2 %) ovim inhibitorom u smjesi otopina 1% $C_6H_8O_7$ + 1% NaCl + 1% $C_6H_8O_6$ (slika 10.) potrebno dodati 400 ppm 1,8-cineola.

Sadržaj aluminijske u otopini (mg/L) nakon izlaganja uzoraka aluminijske ispitivanim otopinama u vremenu od 7 dana pri 25°C bez i sa dodatkom različitih koncentracija 1,8-cineola, kao i dobiveni rezultati povratne titracije (volumen i razlika volumena otopine $ZnSO_4$) prikazani su u tablicama 7. do 9. Iz navedenih tablica vidljivo je da je najveća količina otopljenog aluminijske prisutna u onim otopinama koje u sebi nisu sadržavale 1,8-cineol, te da je najviše aluminijske migriralo u otopinu koja se sastojala od smjese otopina 1% + $C_6H_8O_7$ + NaCl od čak 54,0 mg/L. Ovakav rezultat je u skladu s gravimetrijskim mjerenjem jer je i brzina korozije u ovoj otopini bila najveća. Korelacija s gravimetrijskim mjerenjima uočena je i kod otopine 1% $C_6H_8O_7$ (tablica 8.) kao i smjese otopina 1% $C_6H_8O_7$ + 1% NaCl + 1% $C_6H_8O_6$

(tablica 9.) Kod svih ispitivanih otopina dodatkom različitih koncentracija 1,8-cineola dolazi do znatnog smanjenja količine prisutnog aluminijskog iona (u rasponu od 7,56 do 41,0 mg/L), odnosno najmanje aluminijski ion se otapa dodatkom 300 ppm 1,8-cineola u otopinu 1% $C_6H_8O_7$ gdje u otopinu prelazi svega 2,16 mg/L aluminijski ion.

Mogući mehanizam inhibicije korozije 1,8-cineolom u ispitivanim modelnim otopinama može se objasniti na sljedeći način: iz strukture molekule 1,8-cineola (slika 7.) vidljivo je da navedena molekula posjeduje kisikov atom sa slobodnim elektronskim parovima koji mogu djelovati kao centri adsorpcije na površinu aluminijskog iona. U ovom slučaju može doći jedino do procesa kemisorpcije molekula 1,8-cineola na površinu aluminijskog iona jer proces fizisorpcije nije moguć (molekula ne posjeduje skupine koje se mogu protonirati u kiselom mediju). Kemisorpcija podrazumijeva podjelu naboja (slobodni elektronski par) između molekule inhibitora i površinskih atoma metala zbog prazne orbitale metala (Halambek i Berković, 2012). Druga mogućnost je da se slobodni par elektrona na kisikovom atomu veže s nastalim Al^{3+} ionima u otopini tvoreći kompleks 1,8-cineol/aluminij koji stvara dodatni zaštitni sloj na površini aluminijskog iona.

6. ZAKLJUČCI

Na osnovi rezultata ispitivanja brzine korozije aluminijskog i sadržaja otopljenog aluminijskog u otopinama nakon što je aluminij bio izložen djelovanju modelnih otopina bez i sa dodatkom 1,8-cineola u rasponu koncentracija od 100 ppm do 500 ppm pri 25°C može se zaključiti sljedeće:

1. Brzine korozije aluminijskog u ispitivanim otopinama bez prisustva 1,8-cineola pri 25 °C rastu u sljedećem nizu: 1% $C_6H_8O_7$ + 1% NaCl + 1% $C_6H_8O_6$ < 1% $C_6H_8O_7$ < 1% $C_6H_8O_7$ + 1% NaCl
2. Dodatak 1,8-cineola u svim ispitivanim koncentracijama u sve ispitivane otopine dovodi do smanjenja brzina korozije aluminijskog u odnosu na one otopine koje nisu sadržavale 1,8-cineol
3. Optimalna koncentracija 1,8-cineola za otopine 1% $C_6H_8O_7$ i 1% $C_6H_8O_7$ + 1% NaCl iznosi 300 ppm, a za smjesu otopina 1% $C_6H_8O_7$ + 1% NaCl + 1% $C_6H_8O_6$ ona iznosi 400 ppm.
4. Najveći stupanj zaštite aluminijskog postignut je u otopini 1% $C_6H_8O_7$ dodatkom 300 ppm 1,8-cineola i to od 82,8 %.
5. Najveća koncentracija aluminijskog od 54,0 mg/L određena je u otopini 1% $C_6H_8O_7$ + 1% NaCl + 1% $C_6H_8O_6$ što je u skladu s gravimetrijskim mjerenjima
6. Inhibicijsko djelovanje 1,8-cineola na koroziju aluminijskog u ispitivanim otopinama može se objasniti kemijskom adsorpcijom ovih molekula na površinu aluminijskog uzrokovanom prisustvom atoma kisika na molekuli 1,8-cineola.
7. Ovi rezultati potvrđuju da se u svim ispitivanim otopinama 1,8-cineol može primijeniti kao zeleni inhibitor korozije aluminijskog u prehrambenoj industriji.

7. LITERATURA

1. Begić, D. (2011): Utjecaj eteričnog ulja lovora na proces korozije aluminijskog površinskog sloja, Diplomski rad, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu.
2. Halambek, J., Blažić, M., Šarić, T. (2016): Izvori aluminijskih spojeva u ljudskoj prehrani, VI. Međunarodni stručno-znanstveni skup Zaštita na radu i zaštita zdravlja, Zadar.
3. 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.
4. Esih, I. i Dugi, Z. (1990): Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga, Zagreb.
5. Halambek, J. (2011): Sinteza i evaluacija biološki aktivnih heterocikličkih spojeva kao inhibitora korozije, Disertacija, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. Hasenay, D., Šeruga, M. (2007): The growth kinetics and properties of potentiodynamically formed thin oxide films on aluminium in citric acid solutions, *Journal of Applied Electrochemistry* **37**, 1001-1008.
10. Katalenić, M. (2004): Limenke kroz stoljeća, Hrvatski zavod za javno zdravstvo, Zagreb.
11. Lopez, F.F., Cabrera, C., Lorenzo, M.L., Lopez, M.C. (2002): Aluminium levels in convenience and fast foods: in vitro study of the absorbable fraction, *The Science of the Total Environment* **300**, 69-79.
12. Scientific Committee on Food, (2002) Opinion of the Scientific Committee on Food on Bisphenol A. Europska komisija, Bruxelles.

13. Simić, I. (2013): Metalna ambalaža za prehrambenu industriju – trendovi i održivost, Institut za ambalažu i tiskarstvo Tectus, Zagreb.
14. Stupnišek-Lisac, E. (2007): Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.
15. Šimić, D. (2016): Elektrokemijske reakcije u sustavu metalni ambalažni materijal-hrana, Završni rad, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek.
16. Tyagi, A. K., Bukvicki, D., Gottardi, D., Tabanelli, G., Montanari, C., Malik, A., Guerzoni, M.E. (2014): Eucalyptus Essential Oil as a Natural Food Preservative: In Vivo and In Vitro Antiyeast Potential, *BioMed Research International*. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/969143>.
17. Vargel, C. (2004): Corrosion of aluminium, Elsevier Ltd, Oxford.
18. Vasić-Rački, Đ., Galić, K., Delaš, F., Klapac, T., Kipčić, D., Katalenić, M., Dimitrov, N., Šarkanj, B. (2010): Kemijske i fizikalne opasnosti u hrani, str. 150. Hrvatska agencija za hranu, Osijek.
19. Vujković, I., Galić, K., Vereš, M. (2007): Ambalaža za pakiranje namirnica, Tectus, Zagreb.
20. Xhanari, 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.
21. Žutinić, A. (2012): Inibicijska djelotvornost eteričnog ulja bosiljka i njegovih najviše zastupljenih komponenti na proces korozije, Diplomski rad, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu.

Internet izvori:

- <http://www.inspection.gc.ca> Pristupljeno 3. prosinca 2018.

Popis tablica

Tablica 1. Svojstva čistog aluminijskog [8].	3
Tablica 2. Sadržaj aluminijskog u različitim namirnicama [10].	9
Tablica 3. Kemijski sastav ispitivanih uzoraka aluminijskog	18
Tablica 4. Gubitak mase (Δm), brzine korozije (v) i pokrivenosti površine (θ) aluminijskog u otopini 1%-tne limunske kiseline ($C_6H_8O_7$) bez i sa dodatkom različitih koncentracija 1,8-cineola nakon 7 dana izlaganja, pri 25°C.....	22
Tablica 5. Gubitak mase (Δm), brzine korozije (v) i pokrivenosti površine (θ) aluminijskog u otopini 1%-tne limunske kiseline ($C_6H_8O_7$) + 1% NaCl bez i sa dodatkom različitih koncentracija 1,8-cineola nakon 7 dana izlaganja, pri 25°C.....	22
Tablica 6. Gubitak mase (Δm), brzine korozije (v) i pokrivenosti površine (θ) aluminijskog u otopini 1%-tne limunske kiseline ($C_6H_8O_7$) + 1% NaCl + 1% $C_6H_8O_6$ bez i sa dodatkom različitih koncentracija 1,8-cineola nakon 7 dana izlaganja, pri 25°C.....	23
Tablica 7. Utrošeni volumeni $ZnSO_4$ za titraciju (V/mL), razlika volumena (ΔV) i koncentracija aluminijskog ($\gamma/ mg L^{-1}$) u otopini 1%-tne limunske kiseline ($C_6H_8O_7$) bez i sa dodatkom različitih koncentracija 1,8-cineola nakon 7 dana izlaganja, pri 25°C.	25
Tablica 8. Utrošeni volumeni $ZnSO_4$ za titraciju (V/mL), razlika volumena (ΔV) i koncentracija aluminijskog ($\gamma/ mg L^{-1}$) u otopini 1%-tne limunske kiseline ($C_6H_8O_7$) + 1% NaCl bez i sa dodatkom različitih koncentracija 1,8-cineola nakon 7 dana izlaganja, pri 25°C.	25
Tablica 9. Utrošeni volumeni $ZnSO_4$ za titraciju (V/mL), razlika volumena (ΔV) i koncentracija aluminijskog ($\gamma/ mg L^{-1}$) u otopini 1%-tne limunske kiseline ($C_6H_8O_7$) + 1% NaCl + 1% $C_6H_8O_6$ bez i sa dodatkom različitih koncentracija 1,8-cineola nakon 7 dana izlaganja, pri 25°C.....	26

Popis slika

Slika 1. Korozija unutrašnjeg dijela limenke	6
Slika 2. Korozija unutrašnje strane omotača limenke	6
Slika 3. Opća korozija: <i>a</i> ravnomjerna, <i>b</i> neravnomjerna [16]	11
Slika 4. Lokalna korozija: <i>a</i> pjegasta, <i>b</i> točkasta, <i>c</i> potpovršinska, <i>d</i> kontaktna [16]	12
Slika 5. Selektivna korozija; <i>a</i> fazna, <i>b</i> komponentna [16]	12
Slika 6. Interkristalna korozija [16]	13
Slika 7. Kemijska struktura 1,8 cineola	16
Slika 8. Stupanj zaštite $z(\%)$ aluminijske površine od korozije u otopini 1% $C_6H_8O_7$ pri različitim koncentracijama dodanog 1,8-cineola pri 25°C	23
Slika 9. Stupanj zaštite $z(\%)$ aluminijske površine od korozije u otopini 1% $C_6H_8O_7$ + 1% NaCl pri različitim koncentracijama dodanog 1,8-cineola pri 25°C.	24
Slika 10. Stupanj zaštite $z(\%)$ aluminijske površine od korozije u otopini 1% $C_6H_8O_7$ + 1% NaCl + 1% $C_6H_8O_6$ pri različitim koncentracijama dodanog 1,8-cineola pri 25°C.	24