

# KOROZIJA NEHRĐAJUĆEG ČELIKA U TAMNOM PIVU TIJEKOM SKLADIŠTENJA

---

Krnjak, Tea

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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:128:117443>

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 REPOZITORIJI

**VELEUČILIŠTE U KARLOVCU**  
**STRUČNI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE**  
**PIVARSTVO**

**TEA KRNJAK**

**KOROZIJA NEHRĐAJUĆEG ČELIKA U CRNOM PIVU**  
**TIJEKOM SKLADIŠTENJA**

**ZAVRŠNI RAD**

**KARLOVAC, 2020.**



**Veleučilište u Karlovcu**

Stručni Studij Prehrambene Tehnologije

Pivarstvo

Tea Krnjak

Završni rad

**Korozija nehrđajućeg čelika u crnom pivu tijekom skladištenja**

Mentor: dr.sc. Jasna Halambek, v. predavač

Broj indeksa studenta: 0314615001

Karlovac, 2020.

*Zahvaljujem mojoj mentorici dr.sc. Jasni Halambek na nesebičnoj pomoći koju mi je pružila tijekom cijelog mog školovanja, te na svim savjetima i smjernicama tijekom izrade završnog rada.*

*Veliko hvala mojoj obitelji i prijateljima za strpljenje, podršku i oslonac.*

## IZJAVA O AUTENTIČNOSTI ZAVRŠNOG RADA

Ja, **Tea Krnjak**, ovime izjavljujem da je moj završni rad pod naslovom **Korozija nehrđajućeg čelika u crnom pivu tijekom skladištenja** rezultat vlastitog rada i istraživanja te se oslanja na izvore i radove navedene u bilješkama i popisu literature. Ni jedan dio ovoga rada nije napisan na nedopušten način, odnosno prepisan iz necitiranih radova i ne krši autorska prava.

Sadržaj ovog rada u potpunosti odgovara sadržaju obranjenoga i nakon obrane uređenoga rada.

Karlovac, 11.11. 2020.

Tea Krnjak

---

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

---

Veleučilište u Karlovcu  
Odjel prehrambene tehnologije  
Stručni studij prehrambena tehnologija

Završni rad

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti  
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

### Korozija nehrđajućeg čelika u crnom pivu tijekom skladištenja

*Tea Krnjak*

Rad je izrađen u kemijskom laboratoriju Veleučilišta u Karlovcu

Mentor: Dr.sc. Jasna Halambek, v. pred.

#### Sažetak

Korozija je neželjeni proces koji je uzrokovan kemijskom ili elektrokemijskom reakcijom metala s njegovom okolinom pri čemu nastaju fizikalno-kemijske promjene na metalu. Nehrđajući čelici imaju vrlo raširenu uporabu u prehrambenoj industriji, a posebice u pivarstvu. Glavni razlog je njihova izvanredna otpornost na koroziju, zajedno s njihovom snagom i izdržljivošću, njihovom sposobnošću da se lako očiste i steriliziraju bez oštećenja, korištenjem širokog spektra sustava za čišćenje i činjenici da ne utječu na okus i boju hrane. Cilj ovog rada bio je ispitati korozijsko ponašanje nehrđajućeg čelika X6CrNiTi18-10 u kontaktu s uzorcima crnog piva i crnog piva s dodatkom soka od višnje tzv. radlera. Brzina korozije nehrđajućeg čelika odredila se gravimetrijskom metodom nakon što su uzorci čelika bili izloženi djelovanju crnog piva i crnog piva s dodatkom soka od višnje tijekom 150 dana na 25°C. U ispitivanim uzorcima piva spektrofotometrijski je određen i sadržaj željeza (mg/L) prije i nakon izlaganja čeliku od 150 dana i to ASBC metodom.

**Broj stranica:** 26

**Broj slika:** 10

**Broj tablica:** 3

**Broj literaturnih navoda:** 23

**Broj priloga:** -

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Ključne riječi:** crno pivo, korozija, nehrđajući čelik, sadržaj željeza.

**Datum obrane:** 11. 11. 2020.

#### Stručno povjerenstvo za obranu:

1. *Dr.sc. Ines Cindrić, prof. v. škole*
2. *Dr.sc. Sandra Zavadlav, prof. v. škole*
3. *Dr.sc. Jasna Halambek, viši predavač*
4. *Dr.sc. Goran Šarić, viši predavač (zamjena)*

Rad je pohranjen u knjižnici Veleučilišta u Karlovcu, I. Meštrovića 10, 4700 Karlovac, Hrvatska.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

---

**Karlovac University of Applied Sciences**  
**Department of Food Technology**  
**Professional Study of Food Technology**

**Final paper**

**Scientific Area: Biotechnical Sciences**  
**Scientific Field: Food Technology**

### **Stainless steel corrosion in dark beer during storage**

*Tea krnjak*

**Final paper performed at Chemical laboratory of Karlovac University of Applied Sciences**  
**Supervisor:** Ph.D. *Jasna Halambek*, senior lecturer

#### **Abstract**

Corrosion is an unwanted process caused by the chemical or electrochemical reaction of a metal with its environment, resulting in physico-chemical changes in the metal. Stainless steels have a very widespread use in the food industry, and especially in brewing. The main reason is their outstanding corrosion resistance, along with their strength and durability, their ability to be easily cleaned and sterilized without damage using a wide range of cleaning systems and the fact that they do not affect the taste and color of food. The aim of this study was to examine the corrosion behavior of stainless steel X6CrNiTi18-10 in contact with samples of dark beer and dark beer with the addition of cherry juice so-called. radler. The corrosion rate of stainless steel was determined by gravimetric method after steel samples were exposed to the action of dark beer and dark beer with the addition of cherry juice for 150 days at 25 ° C. In the tested beer samples, the iron content (mg / L) before and after exposure to steel for 150 days was determined spectrophotometrically by the ASBC method.

**Number of pages:** 26

**Number of figures:** 10

**Number of tables:** 3

**Number of references:** 23

**Original in:** Croatian

**Key words:** corrosion, dark beer, iron content, stainless steel.

**Date of the final paper defense:** 11.11. 2020.

#### **Reviewers:**

1. Ph.D. *Ines Cindrić*, prof.
2. Ph.D. *Sandra Zavadlav*, prof.
3. Ph.D. *Jasna Halambek*, senior lecturer
4. Ph.D. *Goran Šarić*, senior lecturer (substitute)

**Final paper deposited in:** Library of Karlovac University of Applied Sciences, I. Meštrovića 10, Karlovac, Croatia.



## SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. TEORIJSKI DIO</b> .....	2
2.1.1. Nehomogenost u čeliku .....	2
2.1.2. Utjecaj ugljika na svojstva čelika .....	3
2.1.3. Upotreba i vrste čelika u prehrambenoj industriji .....	3
2.2. Korozija .....	5
2.2.1. Korozija čelika u prehrambenoj industriji .....	6
2.2.1.1. Vrste korozije čelika u industriji .....	7
2.3. Pivo .....	9
2.3.1. Osnovna podjela piva .....	9
2.3.2. Pakiranje piva .....	10
2.3.2.1. Staklena ambalaža .....	10
2.3.2.2. Plastične boce .....	11
2.3.2.3. Metalna ambalaža .....	12
2.3.2.4. Aktivna ambalaža .....	12
2.3.3. Skladištenje piva .....	13
2.4. Metalni ioni u pivu .....	13
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	15
3.1. Materijali .....	15
3.1.1. Uzorci piva .....	15
3.1.2. Uzorci čelika .....	15
3.1.3. Reagensi za određivanje sadržaja ukupnih kiselina .....	15
3.1.4. Reagensi za spektrofotometrijsko određivanje željeza .....	15
3.2. Metode rada .....	16
3.2.2. Određivanje sadržaja ukupnih kiselina .....	16
3.2.3. Gravimetrijsko određivanje brzine korozije .....	16
3.2.3.1. Određivanje brzine korozije .....	17
3.2.4. Spektrofotometrijsko određivanje željeza .....	17
<b>4. REZULTATI</b> .....	18
<b>5. RASPRAVA</b> .....	21
<b>6. ZAKLJUČCI</b> .....	24
<b>7. LITERATURA</b> .....	25

## 1. UVOD

Metalni materijali imaju značajnu ulogu ne samo pri proizvodnji već i pri pakiranju i čuvanju prehrambenih proizvoda. Za tu svrhu moraju se koristiti metali koji su netoksični i otporni prema djelovanju različitih namirnica. Usprkos upotrebi kemijski i korozijski postojanih metala u sustavu hrana- metal je moguća interakcija, posebice u kontaktu kiselih namirnica s metalom, pri čemu nastali ioni metala izravno ulaze u hranu i kontaminiraju je.

Metalni materijali u kontaktu s hranom podliježu procesu korozije koja je uvjetovana sadržajem određenih tvari prisutnih u namirnici kao što su soli, kiseline, začini, različiti aditivi itd. Korozija je neželjeni proces koji je uzrokovan kemijskom ili elektrokemijskom reakcijom metala 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".

Nehrđajući čelici imaju vrlo raširenu uporabu u prehrambenoj industriji, a posebice u pivarstvu. Glavni razlog je njihova izvanredna otpornost na koroziju, zajedno s njihovom snagom i izdržljivošću, njihovom sposobnošću da se lako očiste i steriliziraju bez oštećenja korištenjem širokog spektra sustava za čišćenje / sterilizaciju i činjenici da ne utječu na okus i boju hrane.

U praksi većina nehrđajućih čelika koji se koriste u kontaktima s hranom sadrži oko 18% kroma, jer je utvrđeno da je to optimalna koncentracija za otpornost na koroziju u širokom rasponu medija za hranu i piće. To je također koncentracija koja je idealna u smislu cijene i jednostavnosti izrade opreme.

Cilj ovog rada je ispitati korozijsko ponašanje nehrđajućeg čelika X6CrNiTi18-10 u kontaktu s uzorcima crnog piva i crnog piva s dodatkom soka od višnje tzv. radlera. Brzina korozije nehrđajućeg čelika odredila se gravimetrijskom metodom nakon što su uzorci čelika bili izloženi djelovanju crnog piva i crnog piva s dodatkom soka od višnje tijekom 150 dana na 25°C. U ispitivanim uzorcima piva spektrofotometrijski je određen i sadržaj željeza (mg/L) prije i nakon izlaganja čeliku od 150 dana i to ABSC metodom.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Čelik

Čelik je slitina željeza sa najviše 2,03% ugljika. Čelik se dobiva pretaljivanjem i pročišćavanjem otopljenog željeza ili oduzimanjem ugljika talini sirovog željeza. Talina se nakon smanjenja sadržaja ugljika skruti u oblik većeg bloka, koji se naziva ingot ili brama, što ovisi o obliku. Zbog svojih izvanrednih svojstva, kao što su tvrdoća, velika čvrstoća, otpornost prema koroziji i toplini, dobroj toplinskoj vodljivosti, elastičnosti, magnetskoj duktilnost i dr., čelik je našao veliku primjenu u industriji.

Svojstva čelika mogu se mijenjati legiranjem, površinskom obradom (npr. nitriranjem, cementiranjem), toplinskom obradom (npr. žarenjem, popuštanjem, kaljenjem), nanošenjem prevlake ili hladnim oblikovanjem, pa se zbog toga čelik može prilagoditi svakoj vrsti primjene. Čelik se tako može oblikovati valjanjem, kovanjem, rezanjem, prešanjem neovisno da li se nalazi u toplome ili hladnom stanju (Gabrić, i Šitić, 2012.).

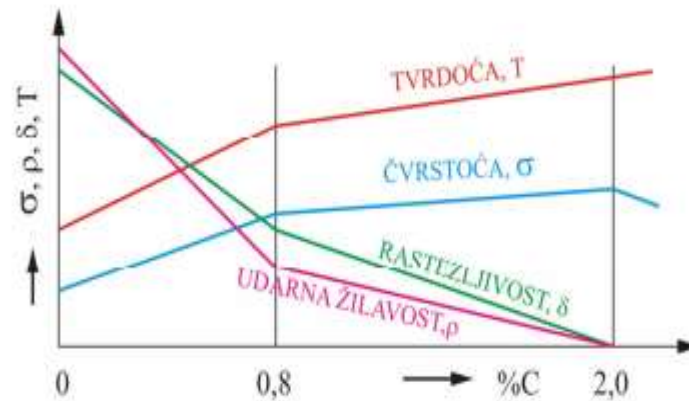
Čelik možemo podijeliti prema sastavu, svojstvima, proizvodnom postupku, namjeni, mikrostrukturi i dr. Kada gledamo sastav čelik možemo podijeliti na legirani čelik koji osim ugljika sadrži i druge elemente, uglavnom metale i ugljični čelik koji uz željezo sadrži samo ugljik. Prema mikrostrukturi čelik se dijeli na austenitni čelik, feritni čelik, perlitni čelik, ledeburitni čelik. Prema svojstvima razlikujemo kvalitetni, plemeniti, obični i čelici posebnih svojstava. Prema namjeni čelik možemo podijeliti na konstrukcijski, alatni, čelik za cijevi, za opruge, specijalni i dr. Prema proizvodnom postupku čelik se, s obzirom na primarni proizvodni agregat, dijeli na elektročelik, konvertorski i Siemens-Martinov čelik.

#### 2.1.1. Nehomogenosti u čeliku

Prilikom proizvodnje u čeliku zaostaju nečistoće koje mogu izazvati nehomogenost, a time i anizotropiju svojstava. Pogreške kod lijevanja ingota i brama također u kasnijoj preradi mogu uzrokovati greške u poluproizvodima. Npr. sumpor u čeliku tvori niskotaljivi željezni sulfid koji se izlučuje po granicama zrna. Prilikom zagrijavanja čelika na visoke temperature (npr. kovanja) dolazi do taljenja sulfida i nastanka toplih pukotina po granicama zrna. Sumpor u čeliku veže i manganov sulfid, koji je smješten u obliku izduženih uključaka u sredini poluproizvoda. Ovakvi uključci razbijaju homogenost čelika i slabe ga prema poprečnom opterećenju.

### 2.1.2. Utjecaj ugljika na svojstva čelika

Kod povišenih sadržaja ugljika, kod bržeg hlađenja dolazi do bezdifuzijske pretvorbe austenita u ferit. Zbog velike brzine pretvorbe zaostaje ugljik u kristalnoj rešetki koja ostaje deformirana. Ova struktura naziva se martenzit, prema metalurgu Martensu. Martenzitna pretvorba daje vrlo tvrdu i krhku struktura. Tvrdoća čelika raste od mekog ferita do čistog cementita za oko deset puta. Čisti ferit je rastezljiv, dok cementit praktički nema rastezljivosti. Porastom udjela cementita pada rastezljivost. Rastezna čvrstoća se ponaša slično kao i tvrdoća. Čvrstoća perlita je za oko tri puta veća od čvrstoće ferita. Ovo su samo načelna razmatranja jer je utjecaj primjesa također znatan, tako da se čisti ugljični čelici rjeđe susreću (Gabrić i Šitić, 2012).



**Slika 1.** Utjecaj ugljika na mehanička svojstva čelika za raspon koncentracije od 0,05 do 2% ugljika (Gabrić i Šitić, 2012.).

### 2.1.3. Upotreba i vrste čelika u prehrambenoj industriji

Nehrđajući čelici imaju vrlo raširenu uporabu u prehrambenoj industriji. Glavni razlog je njihova izvanredna otpornost na koroziju, zajedno s njihovom snagom i izdržljivošću, njihovom sposobnošću da se lako očiste i steriliziraju bez oštećenja korištenjem širokog spektra sustava za čišćenje / sterilizaciju i činjenici da ne utječu na okus i boju hrane. Nehrđajući čelici su skupina posebnih čelika s još većim udjelom elemenata, kako bi se postigla otpornost na koroziju koja ih čini "nehrđajućim". To su čelici s širokim rasponom sastava, ali koji uvijek sadrže visok postotak kroma (najmanje 10,5%), jer je to legirajući element od primarne važnosti za postizanje tipične otpornosti na koroziju nehrđajućih čelika.

U praksi većina nehrđajućih čelika koji se koriste u kontaktima s hranom sadrži oko 18% kroma, jer je utvrđeno da je to optimalna koncentracija za otpornost na koroziju u širokom rasponu medija za hranu i piće. To je također koncentracija koja je idealna u smislu cijene i

jednostavnosti izrade. Postoji više od 200 vrsta (razreda) nehrđajućeg čelika, ali samo oko 100 vrsta je u redovnoj komercijalnoj proizvodnji, a manje od 10 vrsta čini najveći dio uporabe (Schmidt i sur., 2012).

Opće prednosti nehrđajućeg čelika u odnosu na ostale materijale za kontakt s hranom su sljedeće:

- dobra otpornost na koroziju;
- velika čvrstoća, velika tvrdoća, visoki modul elastičnosti;
- dostupnost širokog spektra oblika proizvoda;
- relativna jednostavnost obrade i izrade; i
- relativno niska cijena.

Ne postoji univerzalno ograničenje na sastav nehrđajućeg čelika koji se koristi za izradu opreme i pribora u dodiru sa hranom. U pojedinim zemljama poput Francuske i Italije postoji zakonom je regulirano da nehrđajući čelik koji se koristi u dodiru sa hranom mora sadržavati najmanje 13% kroma i može sadržavati nikal i mangan. Maksimalna su ograničenja postavljena na neke druge legirajući elemente kao što su, 4% za Mo, Ti, Al i Cu i 1% za Ta, Nb i Zr. Navedene vrste čelika moraju proći ispitivanja na koroziju u destiliranoj vodi, maslinovom ulju, vodenoj otopini etanola i 3% otopini octene kiseline unutar odgovarajućih uvjeta. Nehrđajući čelici su od velike važnosti kao materijal u dodiru s hranom i pićem, bilo da se od njega izrađuje oprema za transport (npr. cisterne), procesna oprema (npr. proizvodnja voća), izrada spremnika za vino i pivo, izrada pribora i opreme (npr. miješalice za tijesto), odnosno svu opremu u industriji, kuhinjama, restoranima itd. (Šarkanj i sur. 2010.).

Najčešći nehrđajući čelici koji se koriste u opremi za preradu i rukovanje hranom izrađeni su od legura Fe-C-Cr i Fe-C-Cr-Ni, s ostalim legirajućim elementima koji se koriste u različitom stupnju. Krom nakon izlaganja zraku daje nehrđajućem čeliku karakterističnu visoku otpornost na koroziju stvaranjem tankog „pasivnog“ sloja krom (III) oksida ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), željeznog oksida i drugih oksida. Pasivni sloj štiti "aktivni" materijal (željezo), koji je osjetljiv na hrđu i koroziju. Nikal (kada je prisutan) pruža dodatnu otpornost na koroziju, kao i veću čvrstoću i strukturnu tvrdoću nehrđajućem čeliku. Međutim, nehrđajući čelici na osnovi Ni više su podložni jednoj vrsti korozije tzv. od korozije pod naponom, nego oni bez Ni.

Poboljšana obradivost čelika postiže se dodavanjem P, S i / ili Se. Nehrdajući čelici izvrsne čvrstoće, trajnosti, otpornosti na toplinu i otpornosti na koroziju (posebno u kiselom okruženju) mogu se postići dodatkom Ti. Zbog relativno visokih ekonomskih troškova, nehrđajući čelici na bazi titanija prvenstveno se koriste u situacijama u kojima se mogu susresti visoke razine kiseline i / ili soli (npr. sok od citrusa, proizvodi od rajčice) (Šarkanj i sur., 2010).

## **2.2. Korozija**

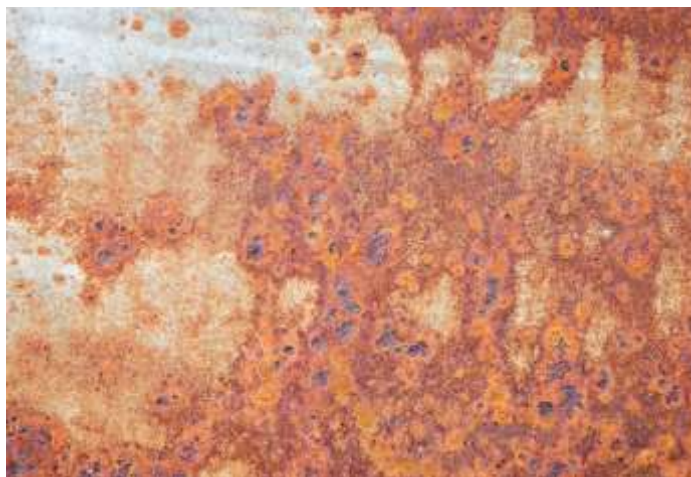
Prema HRN EN ISO 8044 definicija korozije je sljedeća "fizikalno – kemijska interakcija metala i njegovog okoliša, koja može dovesti do oštećenja funkcije metala, također može utjecati na promjenu uporabnih svojstava metala, oštećenja okoliša ili sveukupnog tehničkog sustava".

Proces koji nezaustavljivo teče, čak i bez našeg utjecaja, i uzrokuje gubitke i štete na praktički svim materijalima poznat je pod nazivom korozija. Od velike je važnosti poznavati procese koji dovode korozije i prolazi putove, ako već ne sprječavanja, a onda barem usporavanja tog spontanog procesa. Za to je, naravno, nužno poznavati ne samo procese putem kojih se odvija korozija već i materijale koji su podložni tim procesima. (Stupnišek-Lisac, 2007.)

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
- mikro elemenata u prisutnosti vodenih otopina elektrolita)
- biološki (mikroorganizmi, gljivice, plijesni, alge, insekti i dr.)
- kompleksni (uzrokovani su promjenom klime, tla, vode itd.) (Roberge, 2000).

Korozija može zahvatiti cijelu površinu metala ili samo neke dijelove.



**Slika 2.** Ravnomjerna korozija na čeliku (Anonymus, 2017.)

Nakon određenog vremena izlaganja metala atmosferi, na njihovim površinama se gotovo uvijek može uočiti barem jedan sloj korozije. Međutim, djelovanje korozije nije uvijek štetno. Tako je, primjerice, kod aluminija i bakra nastali sloj korozijskih produkata gust i čvrst čime je omogućeno sprječavanje daljnjeg razaranja metala, tako da taj sloj djeluje kao zaštita od daljnje korozije. Za razliku od aluminija i bakra, kod čelika i željeza to i nije slučaj jer je taj korozivni sloj porozan i lako omogućuje koroziji njeno daljnje nesmetano prodiranje u metal i razaranje metala.

Elektrokemijska korozija je najrašireniji oblik korozije i nastaje na metalima u kontaktu s elektrolitima, odnosno vodenim otopinama kiselina, baza i soli. Razlog zbog kojeg se zbiva ovaj tip korozije je njen afinitet, ali za razliku od kemijske korozije, on se očituje kao električni napon, tj. kao razlika potencijala između dva metala, između dva mjesta na površini metala ili između metala i elektrolita (Esih i Dugi, 1990.).

### **2.2.1. Korozija čelika u prehrambenoj industriji**

Poznato je da korozija ne samo da smanjuje uporabnu vrijednost materijala i skraćuje vrijeme trajanja industrijske i druge opreme već značajno utječe i pogoršava kvalitetu prehrambenog proizvoda. Pojedine vrste čelika podliježu koroziji i čelik brzo hrđa na zraku te se lako otapa u slabim kiselinama. Iz tog razloga, čelik se premazuje različitim premazima i zaštitnim slojevima ukoliko se upotrebljava kao ambalažni materijal. Uz to, postupkom legiranja s drugim metalnim proizvodi se nehrđajući čelik, koji je kao ambalažni materijal vrlo skup.

Čelik koji se upotrebljava za izradu metalne ambalaže po sadržaju je najbogatiji željezom (oko 99%) i u manjoj količini drugim elementima (ugljik, mangan, silicij, fosfor, sumpor) podrijetlom iz sirovina za proizvodnju čelika. Sadržaj metala u čeliku određuje nastanak korozije.

Veći udio ugljika, fosfora i sumpora povećava mogućnost nastanka korozije (Vujković i sur., 2007.).

Glavni način sprečavanja korozije je dovođenje čelika u pasivno stanje i neprekidno obnavljanje pasivnog filma određenim načinima pasiviranja opreme, a kasnije pravilnim održavanjem i rukovanjem (redovito pranje i čišćenje opreme). Najvažnije je pravilno oblikovati dijelove aparata, izbjegavati pukotine i oštre profile u kojima se može hrana zadržavati, kao i nečistoće, izrađivati aparate glatkih i zaobljenih površina, brusiti i polirati varove itd. Ispiranje toplom vodom uz dodatak fosfata smanjuje sklonost prema točkastoj koroziji. (Halambek i Berković, 2012.)

**Tablica 1.** Brzine korozije nehrđajućeg čelika u nekim prehrambenim proizvodima (Halambek i Berković, 2012.)

<b>Prehrambeni proizvod</b>	<b>Vrste čelika</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Trajanje testa</b>	<b>Brzina korozije (mm god<sup>-1</sup>)</b>
Sok od limuna	18Cr-8Ni	72	36 dana	0,02
Ekstrakt kave	20Cr-9Ni	49	38 dana	0,07
Sok grejpfruta	18Cr-8Ni	20	6 dana	0,2
Mlijeko	18Cr-8Ni	62	1,5-100 sati	0,2-2,2
Rajčica	18Cr-8Ni	92	7,5 sati	0,7
Sok od rajčice	18Cr-8Ni	98	7 sati	0,7

### 2.2.1.1. Vrste korozije čelika u industriji

- Jednolika korozija - ova vrsta korozije obično je povezana s kontinuiranim izlaganjem razrijeđenim otopinama kiselina i baza ili akutnim izlaganjem koncentriranoj kiselini ili vrućim lužinama. Opća otpornost na ovu vrstu korozije bolja je kod nehrđajućih čelika formuliranih s višim razinama kroma. Dodatak sumpora, koji zapravo poboljšava obradivost, smanjuje otpornost na jednoliku koroziju.
- Rupičasta (pitting) korozija - ova vrsta korozije rezultat je lokaliziranijeg uništavanja pasivnog sloja i naknadne korozije čelika iz unutrašnjosti legure. Najčešće nastaje u kontaktu s otopinama koje sadrže kloride, bromide i druge halogenide, a ubrzava se na visokim temperaturama i nižim pH vrijednostima. Jednom formirana, korozijska jamica



ima tendenciju daljnjeg rasta i teško ju je ukloniti. Vrste nehrđajućeg čelika sa višim udjelom Cr i Mo i / ili Ni imaju veću otpornost na ovu vrstu korozije.

- Korozija u procijepu- za ovu vrstu korozije postoji mogućnost kada se pukotine stvaraju tijekom izrade opreme ili kao rezultat nepravilnog dizajna opreme i može se pojaviti u bilo kojoj pukotini nastaloj tijekom izrade i / ili ugradnje (npr. ispod brtvila, nepotpunih zavarenih spojeva, preklapajućih površina).
- Galvanska korozija - određena rješenja mogu stvoriti ovu vrstu korozije zbog protoka električne struje, posebno tamo gdje su dva različita metala u dodiru. Sprječavanje galvanske korozije može se postići izbjegavanjem miješanih metalnih izrada.
- Kontaktna korozija-ova vrsta korozije javlja se kada na površini od nehrđajućeg čelika ostanu male čestice strane tvari (posebno ugljika). Kontaktna korozija obično je rezultat loših tehnika izrade koje omogućuju da ostaci ugljika ostanu na završnoj površini. U proizvodnji se uklanjanje ugljikovih ostataka vrši u postupcima dekapiranja i / ili pasivizacije.
- Interkristalna korozija javlja se na granicama kristalnih zrna gdje dolazi do izlučivanja željezo-krom-karbida, a opasnost od ove korozije povećava se na zavarenim dijelovima strojeva i uređaja.
- Transkristalna korozija javiti će se uz mehanička naprezanja pri povišenoj temperaturi npr. autoklavi.
- Biološka korozija- u objektima za preradu i rukovanje hranom, neadekvatno čišćenje procesne opreme može ubrzati biološku koroziju metala zbog dodira hrane s metalima odnosno mikrobiološkog sadržaja prehrambenog proizvoda. Mikrobní biofilmovi, posebno oni koji nastaju od visoko oksidirajućih bakterija, također će napadati površinu nehrđajućeg čelika, ubrzavajući reakcije korozije posebice u jamicama (Schmidt i sur., 2012).

## **2.3. Pivo**

Danas se pod pojmom pivo podrazumijeva osvježavajuće gazirano alkoholno piće s karakterističnom aromom po hmelju. Tako se za njegovu proizvodnju koriste četiri osnovne sirovine: ječmeni slad, voda, hmelj i kvasac. U Njemačkoj se za proizvodnju piva koriste isključivo navedene sirovine, dok ostale zemlje uz ječmeni slad mogu koristiti i ostale žitarice kao zamjena za dio ječmenog slada zbog financijskih razloga. Uz neslađene žitarice koriste se različiti dodaci kao glukozno – fruktozni sirup zbog veće količine ekstrakta koji se vrenjem prevodi u alkohol, i sl. Koriste se i različite kemikalije sa svrhom boljeg bistrenja te stabilizacije i dorade gotovog proizvoda.

Prema boji piva se dijele na: svijetla, tamna i crna. Danas su najpoznatije vrste tamnog piva Stout i Porter. Crna piva imaju okus gorke čokolade i izrazito su hranjiva, a boja tamnih piva proizlazi od prženog slada. Miješanjem različitih vrsti slada mogu se dobiti i piva drugačije boje, a neodgovarajuća boja može se doraditi dodatkom umjetnih boja koje samo u Njemačkoj nisu dozvoljene prema Zakonu o čistoći piva (Marić, 2009).

### **2.3.1. Osnovna podjela piva**

Prema sirovinama:

- Ječmeno sladno pivo
- Raženo pivo
- Pšenično pivo

Prema boji:

- Svijetla
- Tamna
- Crna

Prema udjelu ekstrakta:

- Slaba piva (6-8%)
- Standardna (10-12 %)
- Jaka (preko 15%)

Prema udjelu alkohola:

- Bezalkoholna piva (do 0,5 %)

- Standardna piva (preko 3,5 %)
- Jaka piva (preko 5 %)

Prema vrsti kvasca:

- Piva donjeg vrenja
- Piva gornjeg vrenja.

### **2.3.2. Pakiranje piva**

Svrha ambalaže je da štiti pivo do njene uporabe. Najbitnije karakteristike ambalaže su da zaštiti pivo od vanjskih utjecaja, lagana uporaba, lagan transport i skladištenje, te bolja prodaja. Standardna ambalaža za pivo je staklena ambalaža, a još se upotrebljava metalna, aluminijska i plastična.

#### **2.3.2.1. Staklena ambalaža**

Tradicionalna način pakiranja piva je staklena boca zatvorena zatvaračem. Pasterizacija piva u boci nakon zatvaranja jedan je od najčešćih načina koji osigurava mikrobiološku stabilnost. Cilj je zagrijati pivo na dovoljno visoku temperaturu i držati ga dovoljno dugo na toj temperaturi kako bi se uništili svi mikroorganizmi koji mogu dovesti do kvarenja. Pivarska industrija je razvija svoju mjeru učinkovitosti procesa pasterizacije i koristi pojam pasterizacijske jedinice u kojoj je 1 PU ekvivalentan držanju piva na 60°C jednu minutu. Oko 10 PU smatra se dovoljnom dužinom toplinske obrade za većinu pivskih boca.

Kruna za zatvaranje (čep) izrađen je od bijelog lima i sadrži stlačivu podstavu materijala. Sastav mu se mijenjao tijekom godina. Građen je od čvrstog pluta, plastike i aluminijske folije u raznim kombinacija. Danas je upotreba pluta vrlo rijetka, a većina čepova je obložena poli- vinil- kloridom (PVC) ili ponekad polietilenom visoke gustoće (PEHD). Pluto se omotava aluminijskom folijom kako bi mu se poboljšala barijerna svojstava (Robertson, 1993.).



**Slika 3.** Staklena ambalaža za pivo (Anonymus, 2019.)

### 2.3.2.2. Plastične boce

Korištenje polivinil-klorid, poliviniliden kopolimeraza oblaganje plastičnih boca od polietilen-teraftalata za pakiranje piva započelo je ranih 1980-ih u Velikoj Britaniji, ali tada još nije bilo rašireno u pivovarama u ostalim zemljama. Međutim, 1990-ih počinje sve veća uporaba plastične ambalaže. Premazom se nastoji osigurati prihvatljiva barijera za kisik, sprečavanje gubitka okusa piva i smanjenje propusnosti ugljikovog dioksida iz boce. (Robertson, 1993.)



**Slika 4.** Pivo u PET ambalaži (Stridon webshop, 2020).

### 2.3.2.3. Metalna ambalaža

Prvo uspješno pakiranje piva u metalnu ambalažu održano je 1933. godine u Newarku kada je za tržište proizvedeno 2000 limenki. Do kraj 1935. Najmanje 36 američkih pivovara konzerviralo je pivo u metalnu ambalažu. Najveći problem limenki za pakiranje piva je sprječavanje prelaska metalnih iona iz kositra čelika. Prisustvo metalnih iona rezultira neželjenim okusom i zamućenošću. U početku su se koristili premazi, no tek oko 1960. Dolazi do razvoja epoksi-fenolne smole koja je sposobna spriječiti otpuštanje metalnih iona (Robertson 1993.)



**Slika.5.** Metalna ambalaža za pivo (Konzum, 2020.)

### 2.3.2.4. Aktivna ambalaža

Aktivna ambalaža podrazumijeva uporabu materijala koji je konstruiran na način da otpušta aktivne komponente u hranu ili ih apsorbira iz hrane s ciljem produljenja trajnosti, održavanja ili poboljšavanja uvjeta pakiranja. Ovaj oblik pakiranja obuhvaća hvatanje/smanjenje koncentracije kisika, ugljikovog dioksida, vlage, uklanjanje etilena i antimikrobno pakiranje. Takva ambalaža ne smije mijenjati sastav niti organoleptička svojstva hrane i ne smije sadržavati tvari s namjerom prikrivanja procesa kvarenja hrane (Jakobek, 2015).

Aktivna ambalaža su zapravo limenke piva koja se same hlade i s tim osiguravaju održavanje osvježavajuće temperature.

### **2.3.3. Skladištenje piva**

Na čuvanje i dugotrajnost piva utječe više čimbenika kao što su kisik, svjetlo, temperatura i dužina skladištenja. Jedan od najvećih neprijatelja je kisik, kojeg je poželjno imati samo na početku fermentacije. Kod prenošenja piva iz jednog spremnika u drugi, kisik je nepoželjan zbog toga što dovodi do oksidacije piva. Svjetlo također utječe na komponente i arome piva, degradira ih i na kraju ne dobivamo pivo željene kvalitete. Smeđe boce u koje se puni pivo su najbolje i najkvalitetnije zbog toga jer ne propuštaju UV svjetlo i na taj način najbolje čuvaju pivo tijekom skladištenja. Kod skladištenja temperatura je najvažniji čimbenik i preporuča se da se pivo skladišti na temperaturi od 5-15°C. Uobičajeno velike pivovare pasteriziraju svoje pivo kako bi produžili vijek trajanja piva. Dužina skladištenja također utječe na arome piva npr. pivo u kojem su naglašene hmeljne note dužim vremenom skladištenja gube svoju kvalitetu, odnosno pivo ostaje dobro za konzumaciju, ali hmeljne note se više ne osjećaju u tolikoj mjeri.

### **2.4. Metalni ioni u pivu**

Kao što je već rečeno, pivo je proizvod alkoholne fermentacije ekstrakta sladnih žitarica, obično ječmenog slada, sa ili bez dodanog škrobnog materijala uz dodatak hmelja. Sve prirodne komponente koje se koriste za pivo, uključujući vodu, žitarice, ječam i kvasce glavni endogeni izvori metala u pivu. Mineralni sastav piva odražava se iz sastava sastojaka koji se koriste u proizvodnji piva i odnosi se uvelike i na procese uključene u proizvodnju piva. Sadržaj metala u pivu je promjenjiv i ovisi o kvalitetu uzetih supstrata, vrsta piva, kao i zemlji porijekla piva.

Metali u pivu mogu potjecati i iz drugih tvari koje se dodaju tijekom proizvodnje piva kako bi se kontrolirala fermentacija i procesi sazrijevanja. Još jedan egzogeni izvor metala u pivu može biti onečišćenje iz pivarske opreme poput cjevovoda, različitih posuda i spremnika, koji se koriste za rukovanje pivom, uključujući fermentaciju, kondicioniranje, filtriranje, karboniziranje i pakiranje. Također, ambalaža poput metalnih bačvi i limenki u koje se pakira, čuva i transportira pivo može biti potencijalni izvor onečišćenja piva različitim metalnim ionima.

Sadržaj metala u pivu uvjetovan je i relativno niskom pH vrijednošću piva i to u prosjeku oko pH 4,2, što može u velikoj mjeri pridonijeti povećanju metalnih iona, posebno u slučaju aluminijskih. S druge strane, također i kobalt (Co), krom (Cr), bakar (Cu), željezo (Fe) i nikal (Ni) lako migriraju u pivo.

U slučaju aluminijskih je dokazano da što je dulje skladištenja piva, to je veća koncentracija metala koji se mogu naći u pivu. Uz to, što je temperatura skladištenja viša, brža je brzina korozije

limenki koja se odvija, bez obzira na prevlaku na metalu, i time dolazi do veće akumulacije metala u pivo (Pohl, 2008).

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Materijali

##### 3.1.1. Uzorci piva

Uzorci piva dobiveni su iz pivovare Heineken te korišteni u svrhu ispitivanja:

1. Karlovačko crno pivo u staklenim bocama
2. Karlovačko crno pivo u aluminijskim limenkama
3. Karlovačko crna višnja u staklenim bocama.

##### 3.1.2. Uzorci čelika

Sva ispitivanja provedena su na uzorcima nehrđajućeg čelika X6CrNiTi18-10. Za gravimetrijska mjerenja uzeti su uzorci čelika u obliku valjka približne duljine oko 2,9 cm i težine oko 9 g. Kemijski sastav nehrđajućeg čelika prikazan je u Tablici 2.:

**Tablica 2.** Kemijski sastav čelika X6CrNiTi18-10 (wt%).

C	Si	Mn	Ni	P	S	Cr	Ti
max 0.08	max 1	max 2	9 - 12	max 0.045	max 0.015	17 - 19	max 0.7

##### 3.1.3. Reagensi za određivanje sadržaja ukupnih kiselina

Otopina fenolftaleina.

Otopina NaOH (c=0,1 mol/L)

##### 3.1.4. Reagensi za spektrofotometrijsko određivanje željeza

Otopina 1,10-fenantrolina

Askorbinska kiselina (s).



## 3.2. Metode rada

### 3.2.1. Određivanje pH i električne provodnosti piva

Pomoću multimetra Hach Lange tip HQ 440d određena je vrijednost pH i provodnost ( $\kappa$  /  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) piva pri sobnoj temperaturi odmah nakon što su uzorci doneseni u laboratorij.



Slika 6. Multimetar (vuka.hr)

### 3.2.2. Određivanje sadržaja ukupnih kiselina

Pomoću titracije s 0,1 M NaOH uz fenolftalein kao indikator određen je sadržaj ukupnih kiselina. 50 ml piva mućkanjem se oslobodi od  $\text{CO}_2$  u vodenoj kupelji pri  $40^\circ\text{C}$  kroz pola sata. Uzorcima piva dodano je 100 mL destilirane vode i titrirani su uz dodatak 5-6 kapi fenolftaleina. Koncentracija ukupnih kiselina u pivu se određuje pomoću formule (1):

$$c(\text{ukupnih kiselina}) = \frac{c(\text{NaOH}) \times V(\text{NaOH}) \times f}{V(\text{uzorka})} \text{ mol/L} \quad (1)$$

### 3.2.3. Gravimetrijsko određivanje brzine korozije

Proces korozije predstavlja fizikalno-kemijsko međudjelovanje metala i njegova okoliša koje uzrokuje promjenu uporabnih svojstava metala te može dovesti do oštećenja funkcije metala, okoliša ili tehničkog sustava koji oni čine. To je spontani proces koji se ne može spriječiti, ali se može usporiti.

Za određivanje brzine korozije korištena su po dva uzorka čelika koju su mehanički obrađeni brusnim papirom te isprani destiliranom vodom i odmašćeni acetonom prije provođenja mjerenja, odnosno uranjanja u pivo. Uzorci su postavljeni u laboratorijske bočice volumena 50 mL sa plastičnim čepom pazeći pritom da je cijela površina metala uronjena u pivo bez da dodiruje stjenke. Nakon 150 dana izlaganju djelovanju ispitivanih uzoraka piva pri sobnoj temperaturi ( $25\text{ °C} \pm 0,1\text{ °C}$ ) provedena su određivanja brzine korozije nehrđajućeg čelika.

Nakon 150 dana, uzorci čelika su izvađeni iz otopina, isprani u destiliranoj vodi, osušeni filter papirom, izvagani na analitičkoj vagi, a u ispitivanim uzorcima piva je pomoću spektroskopske metode određen sadržaj željeza.

### 3.2.3.1. Određivanje brzine korozije

Brzina korozije izračunava se prema sljedećoj formuli (2):

$$v = \frac{\Delta m}{S \times \Delta t} \quad (2)$$

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

$\Delta m$ - razlika u masi uzorka prije i nakon eksperimenta ( $\mu\text{g}$ )

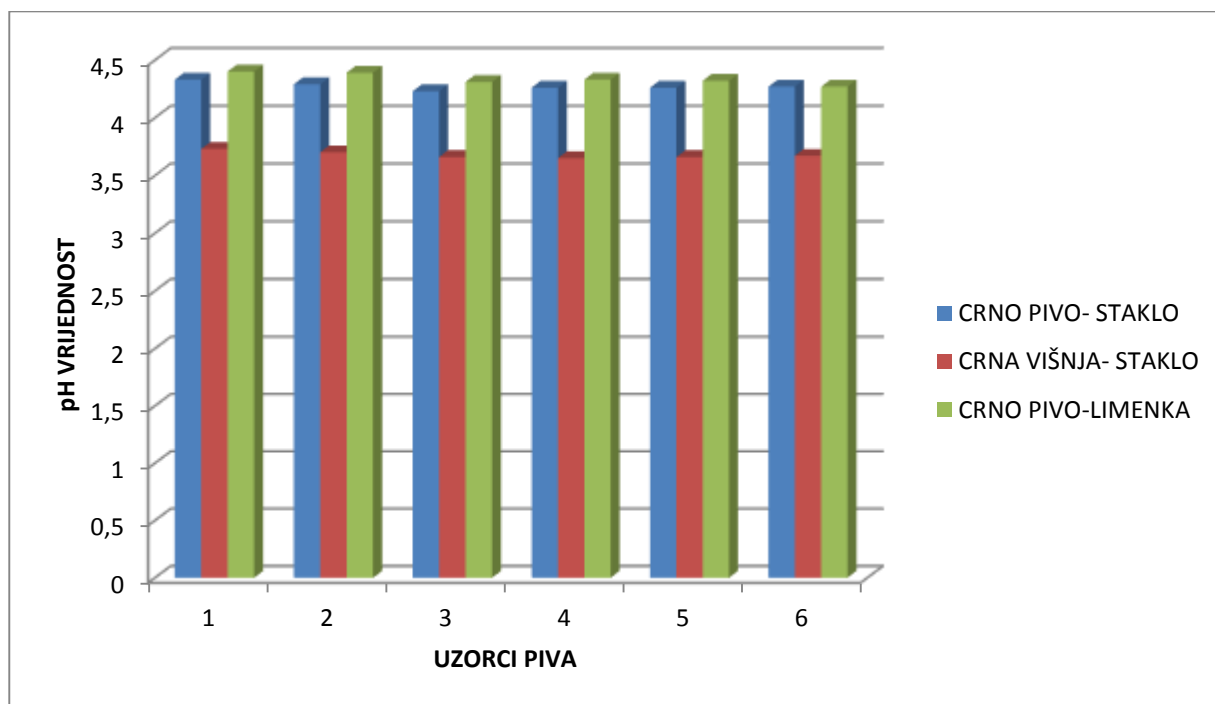
$S$ - slobodna površina uzorka ( $\text{cm}^2$ )

$\Delta t$  - vrijeme izlaganja uzorka djelovanju ispitivanih otopina ( dani)

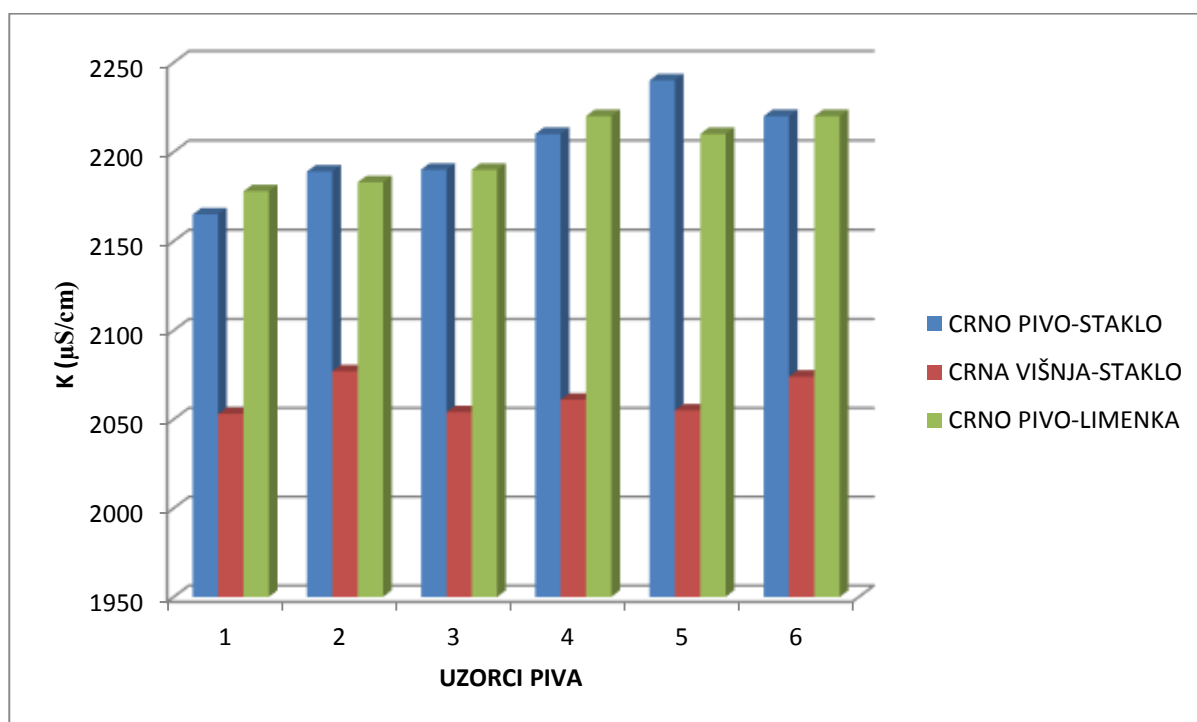
### 3.2.4. Spektrofotometrijsko određivanje željeza

Sadržaj željeza u uzorcima piva određen je nakon 150 dana izlaganja uzoraka čelika pivu spektrofotometrijskom ASBC metodom (određivanje željeza u pivu 1,10-fenantrolinom) (Spectroquant Prove, 2018.) na UV-Vis spektrofotometru Shimadzu tip UV 2600 UV/VIS. Absorbancija je mjerena na 528 nm.

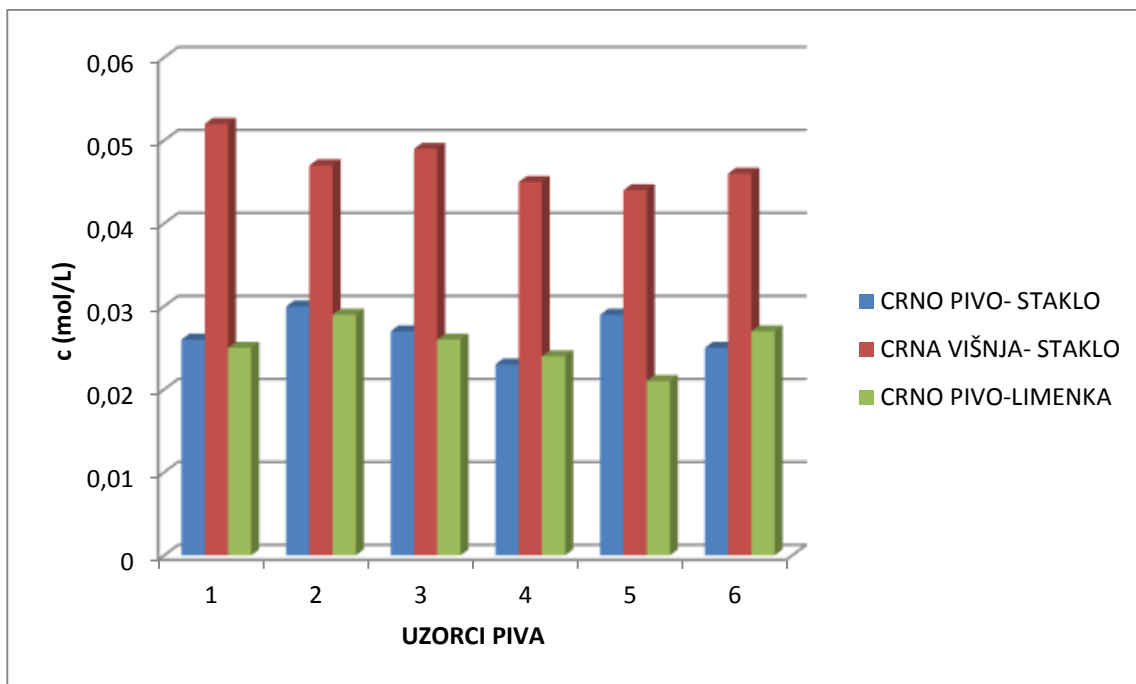
## 4. REZULTATI



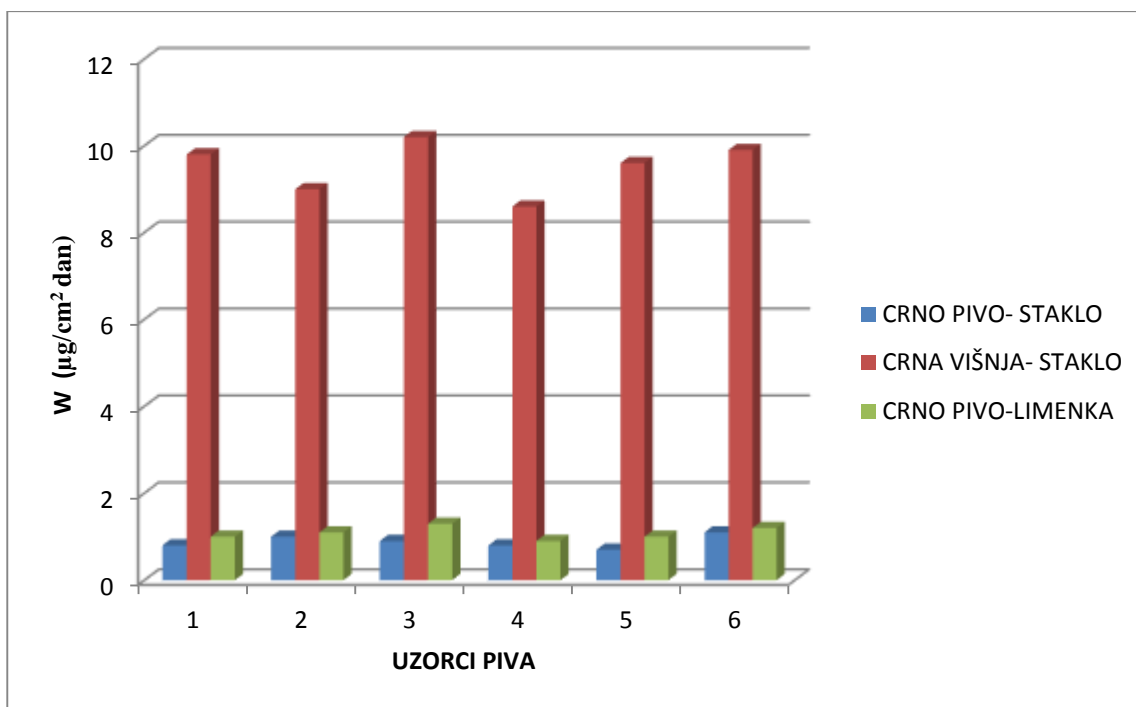
Slika 7. pH vrijednosti izmjerene u uzorcima piva na temperaturi od 25°C.



Slika 8. Vrijednosti električne provodnosti ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) izmjerene u uzorcima piva od 25°C.



**Slika 9.** Sadržaj ukupnih kiselina određen titrimetrijski u uzorcima piva (mol/L).



**Slika 10.** Srednje vrijednosti brzine korozije čelika ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  dan) u uzorcima piva određene gravimetrijskom metodom na  $25^\circ\text{C}$ .

**Tablica 3.** Sadržaj željeza (mg/L) u uzorcima piva određen spektrofotometrijski na 25°C.

	Sadržaj željeza mg/L					
	<i>Crno pivo-staklo</i>		<i>Crna višnja-staklo</i>		<i>Crno pivo-limenka</i>	
	A	B	A	B	A	B
<b>Uzorak 1</b>	0,558	15,852	1,582	30,552	0,482	10,235
<b>Uzorak 2</b>	0,532	18,225	1,325	33,120	0,421	12,558
<b>Uzorak 3</b>	0,520	14,741	1,445	35,505	0,408	15,004
<b>Uzorak 4</b>	0,518	16,360	2,044	33,698	0,465	14,288
<b>Uzorak 5</b>	0,544	18,014	1,875	35,012	0,460	12,360
<b>Uzorak 6</b>	0,504	15,987	1,552	32,074	0,488	12,881
<b>Srednja vrijednost</b>	0,529	16,530	1,637	33,327	0,454	12,887

A- Sadržaj željeza određen u uzorcima piva prije gravimetrijske analize

B- Sadržaj željeza u uzorcima piva nakon gravimetrijske analize.

## 5. RASPRAVA

Korozivna postojanost nehrđajućih čelika očituje se u stvaranju nevidljivog sloja kromovog oksida koji površinu metala učinkovito štiti od korozije. Nastajanje ovog oksidnog sloja je posljedica visokog legiranja kromom, odnosno ispitanu nehrđajući čelik u svom sastavu sadrži između 17 i 19 % kroma. Pasivnost ove vrste čelika posebice dolazi do izražaja u vlažnoj atmosferi ili vodenim otopinama koje sadrže oksidanse, no s druge strane do depasivacije dolazi u sredinama koje sadrže različite ione kao što su organske kiseline. Depasivacije korozivski postojanih čelika nastaje i u solnoj kiselini, redukativnim elektrolitima, sumpornoj kiselini, osobito pri povišenim temperaturama, a dovodi do brže ili sporije opće korozije. Najopasnija je lokalna depasivacija, jer se tada čelik nalazi u aktivno-pasivnom stanju, a korozija koja se pojavljuje na aktivnom dijelu površine je i nekoliko puta brža od korozije ugljičnih čelika (Pavlinec, 2012.).

Stoga je cilj ovog rada bio ispitati korozivno ponašanje nehrđajućeg čelika X6CrNiTi18-10 u uzorcima crnog karlovačkog piva i radlera koji se satojao od crnog piva i soka od višnje tzv. Crna višnja. Uzorci crnog piva bili su pakirani u staklenu ambalažu i aluminijske limenke. Brzina korozije čelika ispitana je gravimetrijskom metodom, dok su u uzorcima piva određene i pH vrijednosti, električna provodnost te sadržaj ukupnih kiselina titrimetrijski.

Izmjerene pH vrijednosti u uzorcima crnog piva i radlera prikazane su na Slici 7. iz koje je vidljivo da su pH vrijednosti crnog piva pakiranog u staklo i limenke podjednake i kreću se između 4,20 i 4,40. Prema pravilniku o pivu i pivu s dodacima pH vrijednost piva mora biti u granicama od 4,0 do 4,8 da bi se pivo moglo staviti na tržište (NN 42/2005).

S druge strane pH vrijednosti uzoraka radlera crna višnja pokazuju niže vrijednosti i to oko 3,6. Niža pH vrijednost radlera koji je sadržavao sok višnje u odnosu na crno pivo najvjerojatnije je rezultat je kemijskog sastava radlera odnosno njegove proizvodnje jer dodatak soka koji u sebi sadržava veće količine limunske kiseline značajno može utjecati na smanjenje pH vrijednosti.

Na Slici 8. prikazane su vrijednosti električne provodnosti u ispitivanim uzorcima piva i može se uočiti da se u svim ispitivanim uzorcima crnog piva vrijednosti električne provodnosti kreću između 2170  $\mu\text{S}/\text{cm}$  i 2240  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , dok su vrijednosti električne provodnosti izmjerene u radleru nešto niže i iznose oko 2050  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Vrijednosti električne provodnosti ovise prvenstveno o sadržaju otopljenih tvari odnosno iona kao i o temperaturi, a kod radlera ovakvi rezultati su

najvjerojatnije mogući jer se u radleru nalazi velika količina slabih organskih kiselina koje imaju malu vrijednosti stupnja disocijacije, a samim time i nižu električnu provodnost.

Dobiveni rezultati mjerenja pH vrijednosti potvrđeni su i titrimetrijskim određivanjem sadržaja ukupnih kiselina u ispitivanim uzorcima piva i radlera, pa je tako na Slici 9. vidljivo da najveću koncentraciju ukupnih kiselina imaju uzorci radlera crna višnja i to u rasponu od 0,044 do 0,052 mol/L. Sadržaj ukupnih kiselina određen u uzorcima crnog piva (staklo i limenka) je u prosjeku u pola manji u odnosu na uzorke radlera i kreće se između 0,020 do 0,027 mol/L.

Da bi se odredila brzina korozije nehrđajućeg čelika provedena je gravimetrijska analiza u ispitivanim uzorcima crnog piva i radlera nakon 150 dana izlaganja pri 25°C. Izračunate vrijednosti brzina korozije ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  dan) uzoraka nehrđajućeg čelika u crnom pivu i radleru crna višnja prikazane su na Slici 10. Prikazane vrijednosti brzina korozije čelika ukazuju da u radleru crna višnja dolazi do značajno veće brzine korozije nego u uzorcima crnog piva koje je bilo pakirano u staklene boce i limenke prije ispitivanja. Brzina korozije aluminijska u radleru je značajno viša i kreće se u rasponu od 8,66 do 10,0  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  dan, dok su te vrijednosti za crno pivo puno niže i kreću se u rasponu od 0,7 do 1,2  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  dan. Ovakvo korozijsko ponašanje čelika u ispitivanim uzorcima piva je očekivano, s obzirom da su prije navedena ispitivanja pH vrijednosti i sadržaja ukupnih kiselina dokazale da uzorci radlera crna višnja imaju značajno nižu pH vrijednost i viši sadržaj ukupnih kiselina u odnosu na uzorke crnog piva. Korozija čelika u uzorcima radlera najvjerojatnije je posljedica otapanja ne samo prisutnog zaštitnog sloja kromovog oksida već i same osnove čelika uslijed niske pH vrijednosti elektrolitičkog medija.

Prilikom elektrokemijske korozije metala u ovom slučaju čelika u kiselom mediju dolazi do otapanja i izlučivanja metalnih iona što može dovesti do povećanog sadržaja metalnih iona u proizvodu. Ove interakcije ovise o nizu različitih faktora a najvažniji su kemijski sastav namirnice, pH namirnice, prisutnosti kisika, te vrsta i kvaliteta metalne ambalaže. U sustavu hrana- ambalaža dolazi do elektrokemijskih reakcija koje uzrokuju otpuštanje metalnih iona u namirnicu koji dovode do promjena senzorskih svojstava namirnice, ali mogu utjecati i na njezinu zdravstvenu ispravnost (Esih i Dugi, 2009).

Bez obzira što su gravimetrijska ispitivanja dokazala da dolazi do korozije nehrđajućeg čelika u uzorcima crnog piva i radlera crna višnja, dobivene vrijednosti brzina korozije čelika zapravo nisu visoke i moglo bi se zaključiti da u ispitivanim uzorcima crnog piva ne dolazi do značajnije korozije čelika. Iako su brzine korozije čelika u crnom pivu izrazito male (oko 1  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) bilo je potrebno odrediti sadržaj otopljenog željeza, odnosno Fe iona koji mogu migrirati iz

čelika u pivo, posebice jer je dokazano da je brzina korozije ispitivanog čelika X6CrNiTi18-10 za oko 10 puta veća u radleru. Stoga je sadržaj željeza u uzorcima crnog piva i radlera određivan spektrofotometrijski prije provođenja gravimetrijske metode (izlaganj čelika tijekom 150 dana crnom pivu i radleru) i nakon provedene gravimetrijske analize.

U Tablici 3. prikazani su rezultati provedenih spektroskopskih mjerenja, te je jasno vidljivo da je sadržaj željeza u svim uzorcima piva prije provođenja gravimetrijske analize daleko manji u odnosu na sadržaj željeza u uzorcima piva u kojima se nalazio nehrđajući čelik tijekom 150 dana pri 25°C. Usporedimo li srednje vrijednosti sadržaja željeza prisutnog u ispitivanim uzorcima piva prije gravimetrijske analize može se uočiti da najmanje željeza ima u uzorcima crnog piva koje je bilo pakirano u limenke (0,454 mg/L), iako ta vrijednost kod crnog piva pakiranog u staklene boce nije daleko različita i iznosi 0,529 mg/L. Sadržaj željeza u uzorcima radlera je nešto viši i iznosi 1,637 mg/L.

Nakon što su uzorci piva bili u kontaktu s nehrđajućim čelikom tijekom 150 dana na 25°C vidljivo je i da se sadržaj željeza u uzorcima piva i radlera značajno povećao. U uzorcima crnog piva ta se vrijednost kreće između 12,887 i 16,530 mg/L. Kako je bilo i za očekivati najveće vrijednosti sadržaja željeza izmjerene su u uzorcima radlera crna višnja i srednja vrijednost iznosi 33,327 mg/L.



## 6. ZAKLJUČCI

Na temelju rezultata dobivenih ispitivanjem korozijskog ponašanja nehrđajućeg čelika X6CrNiTi18-10 u crnom pivu i radleru crna višnja može se zaključiti sljedeće:

1. pH vrijednosti crnog piva pakiranog u staklo i limenke podjednake su i kreću se između 4,20 i 4,40; dok su pH vrijednosti uzoraka radlera crna višnja pokazale niže vrijednosti i to oko 3,6.
2. Dobiveni rezultati mjerenja pH vrijednosti potvrđeni su i titrimetrijskim određivanjem sadržaja ukupnih kiselina i najveću koncentraciju ukupnih kiselina imaju uzorci radlera crna višnja i to oko 0,05 mol/L, dok je sadržaj ukupnih kiselina u uzorcima crnog piva (staklo i limenka) u prosjeku u pola manji.
3. Brzina korozije čelika u uzorcima radlera je za oko 10 puta veća (oko  $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) nego u uzorcima crnog piva koje je bilo pakirano u staklene boce i limenke prije ispitivanja.
4. Korozija čelika u uzorcima radlera najvjerojatnije je posljedica otapanja ne samo prisutnog zaštitnog sloja kromovog oksida već i same osnove čelika uslijed niske pH vrijednosti elektrolitičkog medija.
5. Sadržaj željeza u svim uzorcima piva prije provođenja gravimetrijske analize daleko je manji u odnosu na sadržaj željeza u uzorcima crnog piva u kojima se nalazio nehrđajući čelik tijekom 150 dana pri  $25^\circ\text{C}$ , što dokazuje da dolazi do migracije željeza u sustavu pivo-nehrđajući čelik.
6. Ova ispitivanja potvrdila su da crno pivo ne uzrokuje značajnu koroziju nehrđajućeg čelika i da je ovaj tip čelika (X6CrNiTi18-10) zaista korozijski otporan i može se upotrebljavati u procesima proizvodnje piva.

## 7. LITERATURA

1. Alar, V. (2015): Kemijska postojanost metala, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb
2. Anonymus (2017): What You Need To Know About Steel Corrosion: The Basics, <https://steelfabservices.com.au/what-you-need-to-know-about-steel-corrosion-the-basics/>, pristupljeno (30.07.2020.)
3. Anonymus (2019a): Glavne karakteristike najznačajnijih nehrđajućih čelika koji se koriste u prehrambenoj i procesnoj industriji, Serto-bel, <http://www.serto-bel.hr/inox-opcenito/glavne-karakteristike-najznacajnijih-nehrdjajucih-celika-inox.html> (pristupljeno 15.07.2020).
4. Anonymus (2019b): <https://plavakamenica.hr/2019/07/11/6-izvrsnih-piva-u-boci-koja-se-osobito-dobro-piju-u-srpnju-i-kolovoze/> (Pristupljeno 30.08.2020).
5. Esih, I., Dugi, Z. (1990): Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga, Zagreb.
6. Gabrić, I., Šitić, S. (2012.): Materijali 1, Sveučilište u Splitu, Split
7. Halambek, J., Berković, K., (2012.) : Neki problemi korozije u prehrambenoj industriji, Prehrambeno-biotehnološki fakultet Zagreb, Zagreb
8. Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje (2020): Čelik, Leksikografski zavod Miroslav Krleža. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=13250> (3.8.2020.)  
<http://www.serto-bel.hr/inox-opcenito/glavne-karakteristike-najznacajnijih-nehrdjajucih-celika-inox.html> (27.7.2020.)
9. <https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/15cf791a-4c97-4f29-84d9-17c1b47ceccc/kemija-2/m05/j05/index.html> (8.8.2020.)
10. Jakobek, L., (2015.): Ambalaža i pakiranje hrane, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek.
11. Konzum (Webshop) (2020), <https://www.konzum.hr/web/products/karlovacko-crno-pivo-limenka-0-5-l>, pristupljeno 05.08.2020.
12. Marić, V. (2009): Tehnologija piva, Veleučilište u Karlovcu, Karlovac
13. Narodne novine (2005): Pravilnik o pivu i pivu s dodacima, NN 42/2005, [https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2005\\_04\\_42\\_820.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2005_04_42_820.html), pristupljeno (20.09.2020.)
14. Pavlinec, M., (2012.): Utjecaj stanja površine na korozijsku otpornost nehrđajućih čelika, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

15. Pohl, P. (2008): Determination and fractionation of metals in beer: A review, *Food Additives and Contaminants* 25, 6, 693–703.
16. Roberge, P. R. (2000): *Handbook of Corrosion Engineering*, McGraw-Hill, New York
17. Robertson, G.L. (1993.): *Food packaging-Principles and practice*, New York.
18. Schmidt, R.H., Erickson, D.J., Sims, S., Wolff, P. (2012): Characteristics of Food Contact Surface Materials: Stainless Steel, *Food Protection Trends* 10, 574-584.
19. Spectroquant Prove (2018) : *Analysis Methods for the Brewery Industry*, Supelco Analytical Products, Merck KGaA, Darmstadt, Germany.
20. Stridon webshop (2020): <https://shop.stridon.hr/trgovina/26-pica/alkoholna/1-pivo/lowenbrau-pivo-2l-pet>, pristupljeno 30.08.2020.
21. Šakić, N., (2005.): *Tehnologija proizvodnje piva*, Sarajevo
22. Šarkanj, B., i sur. (2010.): *Kemijske fizikalne opasnosti u hrani*, Osijek
23. Štupnišek-Lisac, E., (2008.): *Korozija i zaštita konstrukcijskih metala*, Zagreb
24. Veselov, I. J., Čukmasova M. A. (1966.) : *Tehnologija pive*, Beograd
25. Vujković, I., Galić, K., Verešn, M. (2007.) : *Ambalaža za pakiranje namirnica*, Zagreb