

KOROZIJA ALUMINIJA U OTOPINAMA ORGANSKIH KISELINA S DODATKOM PRAHA ROGAČA

Perić, Kristijan

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:128:494000>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-15**



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
PRERADA MLIJEKA

KRISTIЈAN PERIĆ

KOROZIЈA ALUMINIЈA U OTOPINAMA ORGANSKIЈH
KISELINA S DODATKOM PRAHA ROGAČA

ZAVRŠNI RAD

KARLOVAC, 2020.

Veleučilište u Karlovcu
Stručni studij prehrambena tehnologija
Prerada mlijeka

Kristijan Perić

**Korozija aluminija u otopinama organskih kiselina s dodatkom
praha rogača**

ZAVRŠNI RAD

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

Broj indeksa studenta: 0248053897

Karlovac, 15.07. 2020.

Zahvaljujem mentorici dr.sc. Jasni Halambek na danim savjetima i smjericama, a koja je svojim znanjem doprinijela izradi završnog rada. Hvala joj na nesebičnoj pomoći koju mi je pružila ne samo prilikom izrade završnog rada, već tijekom cijelog studija.

Nadasve zahvaljujem svojoj obitelji koja mi je bila podrška i oslonac kroz cijelo moje školovanje.

IZJAVA O AUTENTIČNOSTI ZAVRŠNOG RADA

Ja, **Kristijan Perić**, ovime izjavljujem da je moj završni rad pod naslovom **Korozija aluminija u otopinama organskih kiselina s dodatkom praha rogača** rezultat vlastitog rada i istraživa te se oslanja se na izvore i radove navedene u bilješkama i popisu literature. Ni jedan dio ovoga rada nije napisan na nedopušten način, odnosno nije prepisan iz necitiranih radova i ne krši autorska prava.

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

Karlovac, 14.07. 2020.

Kristijan Perić

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Veleučilište u Karlovcu
Odjel prehrambene tehnologije
Stručni studij prehrambena tehnologija

Završni rad

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

KOROZIJA ALUMINIJA U OTOPINAMA ORGANSKIH KISELINA S DODATKOM PRAHA ROGAČA

Kristijan Perić

Rad je izrađen u kemijskom laboratoriju Veleučilišta u Karlovcu
Mentor: Dr.sc. *Jasna Halambek, v. pred.*

Sažetak

Aluminij se dugi niz godina upotrebljava za proizvodnju ambalaže u prehrambenoj industriji i kao takav manje ili više, podliježe koroziji, a pogotovu u prisustvu kiselina ili otopina soli. Zbog tih razloga upotreba metalne ambalaže ograničena je na pakiranje namirnica koje ne uzrokuju koroziju ili se metalna ambalaža mora posebnim postupcima zaštititi. Umjesto organskih premaza, postoji veliko zanimanje za upotrebu različitih biljnih polisaharida, tj. biopolimera poput pektina, karagenana itd. kao i njihova upotreba u proizvodnji inhibitora korozije. U ovom radu ispitan je utjecaj organskih kiselina koje se često koriste u prehrambenoj industriji (3% octena, mliječna i limunska) na koroziju aluminija bez i s dodatkom različitih koncentracija praha rogača. Brzine korozije aluminija određene su gravimetrijskom metodom na 4°C i 25°C nakon 30 dana izlaganja uzoraka aluminija u ispitivanim otopinama, dok su površine uzoraka aluminija snimljene optičkim metalografskim mikroskopom. Prah rogača dodavan je u otopine kiselina u koncentracijama od 5g/L, 10 g/L, 15 g/L, 20 g/L i 25 g/L nakon čega se provela ekstrakcija aktivnih komponenti na 60°C.

Broj stranica: 31

Broj slika: 14

Broj tablica: 2

Broj literaturnih navoda: 23

Broj priloga: -

Jezik izvornika: hrvatski

Ključne riječi: aluminij, korozija, organske kiseline, rogač.

Datum obrane: 15.07. 2020.

Stručno povjerenstvo za obranu:

1. dr. sc. *Sandra Zavadlav*, prof. v. škole
2. dr. sc. *Ines Cindrić*, prof. v. škole
3. dr. sc. *Jasna Halambek*, v. pred.
4. dr. sc. *Bojan Matijević*, prof. v. škole (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

CORROSION OF ALUMINIUM IN ORGANIC ACID SOLUTIONS WITH THE ADDITION OF CAROB POWDER

Kristijan Perić

Final paper performed in Chemical laboratory of Karlovac University of Applied Sciences
Supervisor: Ph.D. Jasna Halambek, sen. lecturer

Abstract

Aluminum has been used for many years for the packaging production in the food industry and as such is more or less subject to corrosion, especially in the presence of acids or salt solutions. For these reasons, the use of metal packaging is limited to the packaging of non-corrosive foodstuffs or metal packaging must be protected by special procedures. Instead of organic coatings, there is great interest in the use of various plant polysaccharides, i.e. biopolymers such as pectin, carrageenan, etc. as well as their use in the production of corrosion inhibitors. In this paper, the influence of organic acids often used in the food industry (3% acetic, lactic and citric) on the corrosion of aluminum without and with the addition of different concentrations of carob powder was investigated. Aluminum corrosion rates were determined by gravimetric method at 4°C and 25°C after 30 days of exposure of aluminum samples in the tested solutions, while the surfaces of aluminum samples were recorded with an optical metallographic microscope. Carob powder was added to acid solutions in concentrations of 5 g / L, 10 g / L, 15 g / L, 20 g / L and 25 g / L after which the active components were extracted at 60°C.

Number of pages: 31

Number of figures: 14

Number of tables: 2

Number of references: 23

Original in: Croatian

Key words: aluminium, corrosion, carob powder, organic acids.

Date of the final paper defense: 15.07. 2020.

Reviewers:

1. Ph.D *Sandra Zavadlav*, prof.
2. Ph.D. *Ines Cindrić*, prof.
3. Ph.D. *Jasna Halambek*, sen. lecturer
4. Ph.D. *Bojan Matijević*, prof. (substitute)

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

Sadržaj

| | |
|---|----|
| 1.UVOD | 1 |
| 2.TEORIJSKI DIO | 2 |
| 2.1. Aluminijski..... | 2 |
| 2.2. Limenke i metalne tube | 3 |
| 2.2.1 Metalne tube | 5 |
| 2.3. Korozija | 7 |
| 2.3.1. Podjela korozije prema geometrijskom obliku..... | 8 |
| 2.3.2. Korozija i migracija aluminijski..... | 9 |
| 2.3.3. Toksičnost aluminijski..... | 10 |
| 2.4. Inhibitori korozije | 10 |
| 2.4.1. Biljni poliaridi kao inhibitori korozije..... | 11 |
| 2.4.2. Rogač | 14 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 16 |
| 3.1 Materijali | 16 |
| 3.1.1. Uzorci aluminijski | 16 |
| 3.1.2. Prah rogača..... | 16 |
| 3.1.3. Otopine organskih kiselina..... | 17 |
| 3.1.4. Otopine kiselina sa rogačem | 17 |
| 3.2. Metode rada | 18 |
| 3.2.1. Gravimetrijsko određivanje brzine korozije..... | 18 |
| 3.2.2. Određivanje brzine korozije | 18 |
| 3.2.2.1. Određivanje stupnja zaštite aluminijski z(%)..... | 19 |
| 3.2.3. Mjerenje pH vrijednosti | 19 |
| 3.2.4. Snimanje površine uzoraka aluminijski metalografskim mikroskopom | 19 |
| 4. REZULTATI | 20 |
| 5. RASPRAVA | 25 |
| 6. ZAKLJUČCI | 29 |
| 7. LITERATURA | 30 |

1.UVOD

Metalni materijali danas još uvijek imaju značajnu ulogu pri pakiranju i čuvanju prehrambenih proizvoda. Hrana se u metalnu ambalažu pakira više od 200 godina te je i dalje jedan od najvažnijih i najsigurnijih oblika pakiranja. Novija otkrića u dizajnu i kvaliteti limenki otvorila su nova poglavlja u industriji metalne ambalaže. Prednosti upotrebe metalne ambalaže su višestruke: lako se oblikuje ima dobra mehanička svojstva, zahtijeva upotrebu manje aditiva u proizvodnji hrane, može se hermetički zatvoriti, izdržava promjene temperature, nepropusna je za vlagu, masnoću, ali i za UV zrake. Sa stajališta proizvodnje ambalaže metali uz dobra svojstva imaju i više loših osobina. Tako većina metala, koji dolaze u obzir za proizvodnju ambalaže, manje ili više, podliježe koroziji, a pogotovu u prisustvu kiselina ili otopina soli. Zbog tih razloga upotreba metalne ambalaže ograničena je na pakiranje namirnica koje ne uzrokuju koroziju ili se metalna ambalaža mora posebnim postupcima zaštititi (Vujković i sur., 2007., Muhamedbegović i sur., 2015.). Iako aluminij posjeduje dobru korozijsku otpornost na djelovanje čitavog niza agresivnih sredina i mnogih prehrambenih proizvoda, u prehrambenoj industriji može doći do korozije aluminijske koja u tom slučaju ima utjecaj na konačni proizvod. Da bi se stabilizirala metalna površina i spriječila kontaminacija hrane aluminijem, najčešće korištena metoda u prehrambenoj industriji predstavlja upotrebu premaza ili dodataka u prehrambeni proizvod koji mogu djelovati kao inhibitori korozije. Umjesto organskih premaza, postoji veliko zanimanje za upotrebu različitih biljnih polisaharida, tj. biopolimera poput pektina, karagenana itd. kao i njihova upotreba u proizvodnji inhibitora korozije. Potencijalna primjena biljnih polisaharida kao inhibitora korozije bazira se na njihovoj kemijskoj strukturi, odnosno pojedine kemijske komponente mogu stvarati pasivizacijske slojeve na metalu (Xhanari i sur., 2017).

U ovom radu ispitan je utjecaj organskih kiselina koje se često koriste u prehrambenoj industriji (3% mliječna, octena i limunska) na koroziju aluminijsku bez i s dodatkom različitih koncentracija praha rogača. Brzine korozije aluminijske određene su gravimetrijskom metodom na 4°C i 25°C nakon 30 dana izlaganja uzoraka aluminijske u ispitivanim otopinama, dok su površine uzoraka aluminijske snimljene optičkim metalografskim mikroskopom. Prah rogača dodavan je u otopine kiselina u koncentracijama od 5 g/L, 10 g/L, 15 g/L, 20 g/L i 25 g/L nakon čega se provela ekstrakcija aktivnih komponenti na 60°C.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Aluminij

Aluminij je treći najzastupljeniji (7,5-8,1 %) element u Zemljinoj kori, ali je po industrijskoj važnosti drugi, odmah iza željeza, zbog svojih odličnih kemijsko-fizikalnih svojstava. Odmah nakon čelika, aluminij je kao drugi najviše korišteni metal 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.. Aluminij je metal koji posjeduje visoku otpornost na koroziju te daje optimalna zaštitna svojstava kao nepropusna barijera na svjetlo, UV zrake, ulja i masti, kisik, vodenu paru i mikroorganizme, svejedno je podložan djelovanju nekih agresivnih vodenih sredina (Vargel, 2004).

Iako se aluminij upotrebljava kao ambalažni materijal od početka 20. stoljeća, u području pakiranja namirnica je postao značajan tek od drugog svjetskog rata kada se pokazao pogodnim materijalom za pakiranje namirnica i drugih proizvoda namijenjenih vojsci. S aspekta pakiranja namirnica, aluminij i njegove legure odlikuju se čitavim nizom dobrih svojstava. Aluminij je metal srebrnasto-bijele boje sa slabim plavkastim odsjajem i metalnim sjajem, što daje privlačan izgled ambalaži. Njegov prirodni privlačan izgled obično se grafičkom obradom još i poboljšava.

Aluminij se ubraja u lake metale. Najvažnije svojstvo aluminija je njegova mala gustoća 2,7 g/cm³ (oko 2,9 puta je lakši od čelika). Unatoč maloj gustoći, odlikuje se dobrom mehaničkom otpornošću, iako je ta otpornost znatno slabija u usporedbi s čelikom. Zahvaljujući dobroj toleranciji na visoke i niske temperature, ambalaža od aluminija je pogodna za pakiranje namirnica koje se konzerviraju sterilizacijom ili zamrzavanjem, kao i za namirnice kojima je potrebna određena toplinska obrada. Budući da ne propušta vodu, masnoće, vodenu paru i plinove prikladan je za pakiranje higroskopskih, aromatičnih i drugih proizvoda koji ne smiju stupati u interakcije s okolinom.

Aluminij je amfoteran, što znači da se otapa u jačim kiselinama i jačim lužinama. Lako se spaja s kisikom iz zraka stvarajući na površini zaštitni sloj aluminijeva oksida Al₂O₃ ili hidratiziranog oksida, koji se ne otapa u vodi, te je zbog toga otporan prema svim otopinama čiji je pH između 4,5 - 8,5. Aluminij ima dobru električnu i toplinsku provodnost, te je pogodan za

obradu plastičnim deformacijama (valjanjem, prešanjem, izvlačenjem). Valjanje se primjenjuje za izradu limova, tankih traka i folija. i (Esih i Dugi, 1990; Vargel, 2004)

Transportna ambalaža (bačve) se izrađuje od aluminijskih limova, a od tanjih aluminijskih traka poklopci za staklene boce, staklenke i čaše. Za izradu raznih posuda za pakiranje služe deblje aluminijske trake, folije se upotrebljavaju za zamatanje roba (npr. maslaca, margarina, čokolade) i za proizvodnju višeslojnih (laminiranih) ambalažnih materijala. Također se mogu proizvoditi profili različitih oblika, npr. cijevi za proizvodnju tuba.

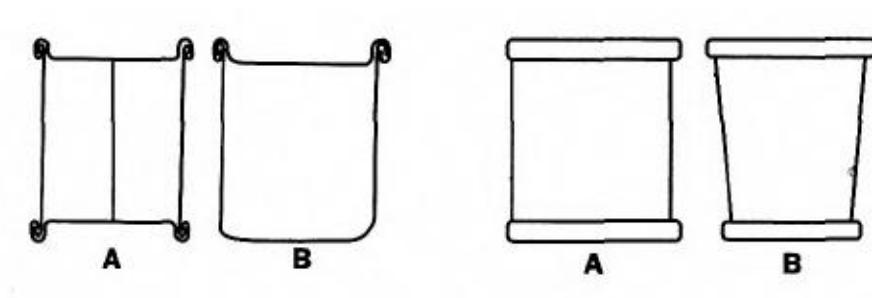
Dobro svojstvo aluminija je što je fiziološki neškodljiv. Ljudski organizam ga ne akumulira, već se poput kalcija i magnezija, taloži u obliku netopljivog fosfata u probavnim organima i izbacuje iz organizma. Zaštita aluminija može se postići stvaranjem umjetnog zaštitnog sloja Al_2O_3 elektrolitičkim postupkom oksidacije (eloksiranjem) ili nanošenjem premaza (Vujković i sur., 2007.)

2.2. Limenke i metalne tube

Noviteti i promjene prehrambene industrije, prisilili su proizvođače metalne ambalaže da počnu razvijati i proizvoditi ambalažu koja je visokokvalitetna i zdravstveno ispravna. Limenke su se razvijale tijekom mnogo godina u skladu razvoju znanosti i noviteta u prehrambenoj industriji. U industriji hrane i pića zasigurno je prisutna najveća raznolikost upotrebe metalne ambalaže s obzirom na različitost proizvoda. Danas se u metalnu ambalažu, dvodijelne i trodijelne limenke, pakira više od 1500 različitih prehrambenih proizvoda. Postoje različite limenke u kojima se konzervira hrana, tako se u dvodijelne limenke konzerviraju proizvodi od mesa i ribe, dok se trodijelne koriste za voće, povrće, gotova jela, hrana za kućne ljubimce, masti i ulja, te za pakiranje konditorskih proizvoda, kavovina, ostalih prehrambenih praškastih proizvoda, farmaceutskih proizvoda i dodataka prehrani (Katalenić, 2004).

Prema obliku limenke razlikuju se:

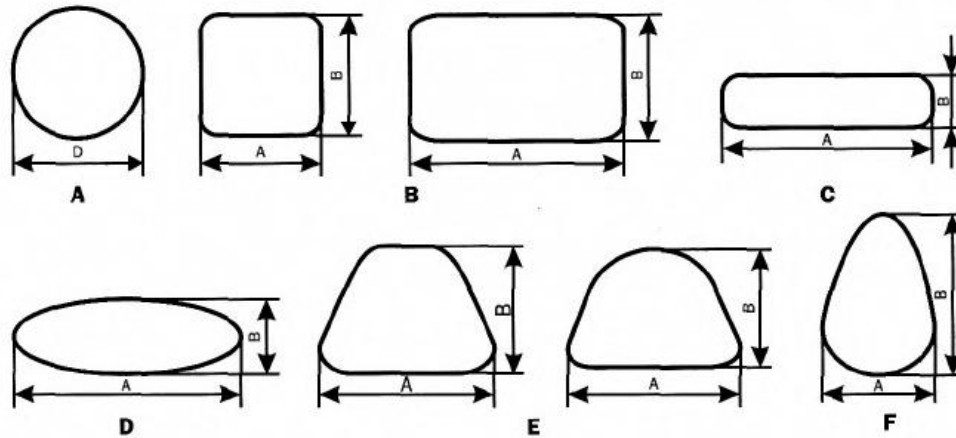
- cilindrične limenke – metalna posuda s glatkim omotačem ili sa suženjem neposredno uz kružni spoj dna, odnosno s pojačanjima na omotaču, poprečnog presjeka plašta istoga kao i dna poklopca
- konusna limenka – metalna posuda s glatkim plaštom, čiji se poprečni presjek tijela postepeno mijenja od dna do poklopca (Slika 1).



Slika 1. Trodjelna i dvodjelna limenka, te cilindrična i konusna limenka (Efendić, 2020)

Pod kapacitetom limenke se podrazumijeva unutrašnji volumen zatvorene limenke. Poprečni presjek limenki može biti različit, tako da prema poprečnom presjeku postoji:

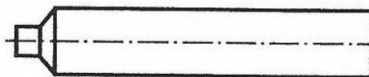
- okrugla limenka - metalna posuda s kružnim poprečnim presjekom,
- četvrtasta limenka - metalna posuda s kvadratnim ili pravokutnim poprečnim presjekom i blago zaobljenim krajevima,
- četvrtasto zaobljena limenka - metalna posuda čiji poprečni presjek čine dvije paralelne strane međusobno spojene s dvije polukružne strane,
- ovalna limenka - metalna posuda s ovalnim poprečnim presjekom,
- trapezna limenka - metalna posuda s pravokutnim poprečnim presjekom i blago zaobljenim krajevima,
- mandolina limenka - metalna posuda približno trokutnog poprečnog presjeka sa zaobljenim krajevima i stranama (Slika 2.).



Slika 2. Poprečni presjek limenki (Efendić, 2020)

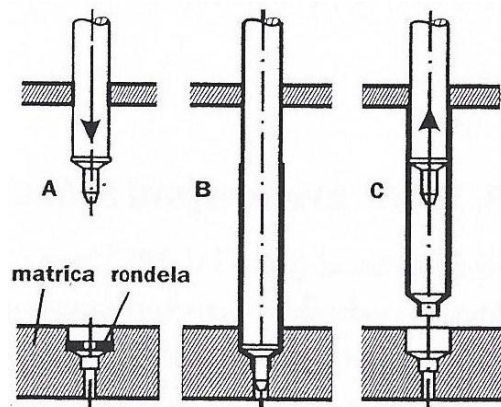
2.2.1 Metalne tube

Prve tube su proizvedene u 19. stoljeću i to od kositra. Oblik tube se od tad nije bitno mjenjao, ali se promjenila tehnologija proizvodnje, kao i materijal koji se koristi za njihovu proizvodnju. Tube su fleksibilna, nepovratna, prodajna ambalaža, koje imaju cilindrično tijelo koje na gornjem dijelu naglo prelazi u kratki vrat, a na kraju se nalazi grlo (Slika 3.). Otvor je zatvoren aluminijskom membranom, koja se uglavnom mora probušiti prije prve upotrebe.



Slika 3. Izgled metalne tube (Efendić, 2020)

U današnje vrijeme metalne tube se proizvode od aluminijskih rondela sa ili bez otvora na sredini (Slika 4.).



Slika 4. Proizvodnja aluminijskih tuba (Efendić, 2020)

Aluminijske tube ponekad imaju vrat (suženi dio tube s navojem) načinjen od plastične mase. Kakav god da je vrat, bio od aluminijske ili plastične mase, na vanjskoj strani se nalazi grlo s navojem za učvršćivanje zatvarača. Danas se isključivo za zatvaranje tuba upotrebljavaju zatvarači od plastičnih masa. Prazne tube na drugom kraju imaju otvor koji služi za punjenje. U tube se uglavnom pakiraju pastozni sadržaji i viskozne tekućine. Nakon punjenja, zatvaranje tube punjenja se obavlja dvostrukim savijanjem donjeg dijela (otvora za punjenje) tube. Za hermetičko pakovanje tuba na vrhu navoja mora biti zatvorena (dobijena iz pune ronđele, tj. ronđele bez otvora u sredini), a na unutrašnju stranu otvora za punjenje se nanosi termolak ili ljepilo, koje zajedno s višestrukim savijanjem osigurava nepropusnost (hermetičnost) tube.

U prehrambenoj industriji se tube vrlo malo koriste, iako imaju veliku mogućnost upotrebe. Najviše se koriste za pakiranje koncentrata rajčice, majoneza, senfa i pašteta. U nekim zemljama u tube se pakira i topljeni sir, kreme za ukrašavanje kolača, koncentrat juha, začini i med. Namirnice u tubama se mogu podvrgnuti termičkoj sterilizaciji (Vujković i sur., 2007.)

2.3. Korozija

Pod pojmom korozija, općenito se smatra proces nenamjernog i nepoželjnog trošenja materijala, koji se odvija zbog kemijskog, mehaničkog ili biološkog djelovanja okoline. Korozija znatno skraćuje vrijeme trajanja industrijske i druge opreme, a isto tako može znatno utjecati na kvalitetu gotovog proizvoda, posebice na proizvod prehrambene industrije. Uzročnici korozije mogu biti:

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

Prema mehanizmu djelovanja, korozija se dijeli na:

- kemijsku koroziju metala, koja se zbiva u neelektrolitima
- elektrokemijsku koroziju metala, koja se zbiva u vodenim otopinama elektrolita
- koroziju ili degradaciju nemetala u fluidima (Esih, 2003).

Elektrokemijska korozija je važan proces koji se zbiva u svim vodljivim vodenim otopinama (posebice otopinama kiselina i soli) pri čemu dolazi do otapanja površinskog sloja metala, odnosno atomi metala gube elektrone te nastaju slobodni ioni koji sekundarnim procesima daju produkte korozije. Elektrokemijska korozija je stoga vrlo raširena u kemijskoj, prehrambenoj, tekstilnoj i metaloprerađivačkoj industriji, jer je velik broj metalnih konstrukcija i postrojenja izložen vodi ili otopinama, vlažnom tlu ili vlažnoj atmosferi (Pavić, 2014).

2.3.1. Podjela korozije prema geometrijskom obliku

Prema geometrijskom obliku korozijskog razaranja metala korozija se dijeli na:

- Opću koroziju
- Lokalnu koroziju
- Selektivnu koroziju
- Interkristalnu koroziju (Stupnišek-Lisac, 2007).

Opću ili jednoliku koroziju karakteriziraju pukotine mikrometarskih promjera, pri čemu nastaju kontinuirana oštećenja po cijeloj zahvaćenoj površini metala. Ovaj oblik korozije prevladava u jako kiselim i lužnatim otopinama i pri visokim temperaturama. Opća korozija ne predstavlja opasan tip korozije, jer se može lako pratiti i spriječiti.

Lokalna korozija napada samo neke dijelove izložene površine materijala, a može biti pjegasta (ograničena na pojedine veće dijelove površine) ili točkasta (usko lokalizirana na žarišta kružnog presjeka). Za ovaj oblik korozije je karakteristično da je dubina oštećenja nakon dovoljno dugog vremena nekoliko puta veća od njegove širine na površini materijala. Upravo stoga je lokalna korozija mnogo opasnija od opće korozije, jer se teže prati pošto dolazi do iznenadnih promjena premda je gubitak materijala neznatan.

Selektivna korozija je najrjeđi oblik korozije pri kojoj je napadnut samo jedan element metalne legure. Dobar primjer selektivne korozije je decinkacija, gdje dolazi do izvalačenja cinka iz legure koja sadrži značajan sadržaj cinka. U tom slučaju ne dolazi do značajne promjene dimenzija, ali legura postaje oslabljena, porozna i krhka (Rački-Weihnacht, 2004).

Interkristalna korozija razara materijal na granicama zrna te se na taj način širi u dubinu. Najčešće se pojavljuje na legurama, dok su amorfni materijali sigurni od ovog tipa korozije. Interkristalna korozija je najopasniji tip korozije, jer se teško primjećuje. Ovaj oblik korozije dovodi do naglog smanjenja žilavosti i čvrstoće materijala, što naposljetku dovodi do loma ili čak raspada materijala u zrna (Stupnišek-Lisac, 2007).

2.3.2. Korozija i migracija aluminija

Na aluminiju i njegovim legurama se mogu pojaviti različiti oblici korozije, koji su više ili manje vidljivi golim okom kao što je jednolika (opća) korozija, lokalizirana korozija koja se javlja u više oblika npr. jamičasta (pitting korozija), interkristalna i transkristalna korozija, kao i korozija pod naprezanjem. U prehrambenoj industriji do procesa korozije aluminija prvenstveno dolazi u slučajevima korištenja namirnica niskih pH vrijednosti, posebice ispod pH 4, što imaju mnoge namirnice krenuvši od različitih bezalkoholnih pića, pa sve do koncentrata rajčice i sličnih proizvoda. Do korozije aluminija dolazi i u raznim izmjenjivačima topline, uparivačima, cjevovodima itd. Korozija je moguća pri procesima odmaščivanja posuda u mesnoj industriji gdje se koristi solna kiselina koja izaziva tzv. točkastu koroziju (Esih i Dugi, 1990.)

Octena kiselina može nagrizzati aluminij, međutim topla octena kiselina gotovo da ne djeluje na njega. Otporan je 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 električnu 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 usporava elektrokemijske reakcije. Zbog prisutnosti različitih aniona kao što su sulfati ili nitrati u otopinama klorida, može doći do lokalne korozije aluminija. Naime, što je aluminij čišći korozijska otpornost mu je veća i samim time mu se povećava primjena (Halambek, 2011).

Organske kiseline kao što su 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 također utječu na otapanje i koroziju aluminija, te su najčešći uzročnici korozije odnosno migracije aluminija u hranu. 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 (Lopez i sur. 2002).

2.3.3. Toksičnost aluminija

Kao treći najzastupljeniji element u Zemljinoj kori, ne čudi da se aluminiji prirodno nalazi i u životinjskim i biljnim tkivima. Toksičnost metala direktno ovisi o unesenoj količini, stoga svi metali uzrokuju bolesti, čak i esencijalni metali kao željezo i bakar pri neuravnoteženom unosu. Unatoč velikoj zastupljenosti aluminija u prirodi, ne postoji niti jedan poznat podatak o fiziološkoj i biološkoj funkciji aluminija u organizmu ljudi, ali zbog strukturne sličnosti sa ostalim esencijalnim metalima u organizmu, može djelovati kao kompetitivni inhibitor.

Oko 93 % unesenog aluminija vezano je u obliku Al^{3+} na transferin, a preostalih 8 % na anione male molekule mase kao što su sulfati, citrati i hidroksidi, te se dalje izlučuje bubrežnim putem. Kod osoba sa normalnim funkcioniranjem sustava izlučivanja aluminiji ne uzrokuje velike zdravstvene probleme (Harris i sur., 2003).

2.4. Inhibitori korozije

U vodenim medijima najčešći oblik zaštite od korozije, posebice u otopinama kiselina je primjena inhibitora korozije, koji dodani u malim količinama utječu na usporavanje procesa korozije. Inhibitori korozije su tvari organskog ili anorganskog porijekla, te djeluju tako da smanjuju brzinu korozije u elektrolitima i vlažnim sredinama, a ponekad i u ugljikovodičnim kapljevina (npr. u mazivima). Inhibitori većinom djeluju selektivno, tj. samo u određenim sustavima metal/elektrolit, a na stupanj inhibicije bitno utječe njihova koncentracija, pH-vrijednost otopine i temperatura. Vrlo često se zajedno primjenjuju dva ili više inhibitora koji djeluju sinergistički i to kako bi se povećao stupanj inhibicije. Za zaštitu postrojenja s potpuno kružnim tokom elektrolita inhibicija je osobito prikladna, ali se često isplati i u postrojenjima s djelomično kružnim, a ponekad čak i s protočnim tokom (Esih i Dugi, 1990).

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

2.4.1. Biljni polisaharidi kao inhibitori korozije

Danas su u cilju očuvanja zdravlja ljudi i okoliša, sve raširenija istraživanja i upotreba prirodnih spojeva kao inhibitora korozije. Ono što je posebno važno kod primjene inhibitora korozije u prehrambenoj industriji je to da moraju zadovoljavati svojstva netoksičnosti, kako ne bi ugrožavali život ljudi i drugih organizama te štetili okolišu. Sve više istraživanja su usmjerena na inhibitorska svojstva raznih tvari koje se mogu izolirati iz prirodnih sirovina, poput ekstrakata različitih biljaka, eteričnih ulja, različitih prirodnih polimera i biološki aktivnih komponenata izoliranih iz tih istih prirodnih izvora, kao što su flavonoidi, alkaloidi, terpeni, masne kiseline, aminokiseline i druge aktivne komponente (Raja, 2008).

Glavna prednost prirodnih tzv. zelenih inhibitora korozije je njihova netoksičnost i biorazgradivost, a najveći nedostatak takvih inhibitora je nestabilnost koja je posljedica lake biorazgradivosti. U mnogim slučajevima, efikasnost inhibitora izoliranih iz prirodnih tj. biljnih sirovina smanjuje se s vremenom, što znači da se većina zelenih inhibitora veže procesom fizisorpcije na površinu metala (Vargel, 2004).

Polisaharidi koji se javljaju u prirodi su biopolimeri koji nastaju tijekom biokemijskih procesa u živim sustavima. Veliki broj biopolimera koristi se za razne svrhe posebno u zaštiti materijala, kao npr. veziva, prevlake, kapsuliranje lijekova, inhibitori korozije itd. Polisaharidi izolirani iz biljaka uglavnom se otapaju u uljima i organskim otapalima. Neki biljni polisaharidi su lako topljivi u vodi, dok drugi ili adsorbiraju vodu i nabubre u vodi ili se otapaju u vodi dajući viskoznu otopinu ili gel. Sve se više istražuje primjena biopolimera (biljnih polisaharida) i njihova upotreba u proizvodnji inhibitora korozije koji bi se trebali koristiti za različite primjene na terenu. Njihova potencijalna primjena u te svrhe bazira se na njihovoj kemijskoj strukturi, jer adsorpcijski mehanizam koji ih prati uključuje fizikalnu adsorpciju na metalnim površinama i kemisorpciju. Poznato je da neke mješavine biljnih polisaharida sadrže kemijske komponente koje mogu stvarati pasivizacijske slojeve na metalu, koji sprečavaju prolazak korozivnih iona i molekula preko međusloja metala /otopine (Xhanari i sur., 2017).

Do danas su detaljno ispitani različiti biljni polisaharidi poput gume eksudata, karboksimetil i hidroksietil celuloze, škroba, pektina i pektata, supstituirani / modificirani kitozani, karagenan, dekstrin / ciklodekstrin i alginati na njihovo antikorozijsko djelovanje u mnogim otopinama i na raznim metalima. Ono što je karakteristično za sve ove molekule jest

relativno velika molekularna masa s jedinstvenim koloidnim svojstvima. Na primjer, guma arabika lako formira suspenzije i / ili gelove sa niskim viskozitetom koji mogu apsorbirati veliku količinu vode. Ova jedinstvena klasa polimera upravo je dosta istraživana kao inhibitori korozije zbog svojih velikih funkcionalnih skupina i njihove sposobnosti vezanja s ionima metala na površinama stvarajući komplekse. Prekrivajući velike površine metala u vodenom mediju, ovi kompleksi štite površinu od napada korozivnih molekula i iona nudeći potrebnu zaštitu. Učinkovitost biljnih polisaharida kao inhibitora korozije je različita, a najviše ovisi o molekularnoj masi, količini cikličkih prstenova, kao i dostupnosti skupina koje tvore vezu (npr. sulfonske kiseline) i obilje adsorpcijskih centara (npr. heteroatomi) (Rajendran i sur. 2005).

Primjena molekularnog **škroba** kao inhibitora korozije nema široku primjenu zbog smanjene topljivosti i čvrstoće nastalih zaštitnih slojeva na površini metala. Neka istraživanja koja uključuju njegovu primjenu u kiselinskim i neutralnim medijima za inhibiciju metala objavljena su na osnovi fizikalnih ili kemijskih modifikacija molekule škroba, radi poboljšanja njegove antikorozijske sposobnosti. Sposobnost škroba da inhibira koroziju može se povezati s njegovim jedinstvenim molekularnim strukturama; s obzirom da posjeduje velik broj hidroksilnih skupina koje su bogate elektronima, ova molekula ima sposobnost koordiniranog vezanja popunjavanjem praznih ili djelomično popunjenih orbitala metala dakle dobru inhibiciju korozije.

Drugi dosta ispitani biljni polisaharid je **pektin** koji se obično ekstrahira iz agruma i jabuka, a koristi se kao sredstvo za geliranje i zgušnjavanje u prehrambenoj industriji i kao stabilizator u nekim slasticama, kao i u pićima. Pektin posjeduje karboksilne ($-\text{COOH}$) i karboksimetilne ($-\text{COOCH}_3$) funkcionalne skupine, što ga čini potencijalno dobrim inhibitorom korozije u različitim medijima i na različitim metalima. Pektin je biorazgradljiv, netoksičan, lako dostupan i zeleni inhibitor korozije (Halambek i sur. 2020).

Karagenan je prirodno biljno sredstvo za zgušnjavanje i želiranje, no pokazao se kao ekološki prihvatljiv i biorazgradiv polimer s potencijalom zaštite od korozije baš kao i drugi slični biljni polisaharidi. Pokazao se kao dobar inhibitor korozije zahvaljujući svojoj jedinstvenoj kemijskoj strukturi i funkcionalnim skupinama koje posjeduju sposobnost kompleksiranja iona metala na površinama i na taj način inhibiraju koroziju u vodenim medijima (Umoren i Edouk, 2016).

Biljni polisaharidi najviše se zapravo koriste u farmaceutskoj i prehrambenoj industriji, a kao inhibitori korozije ispitani su i zbog toga što u svom sastavu sadrže spojeve bogate atomima dušika i kisika koji služe kao centri adsorpcije na površinu metala. Također, vrlo često dolazi i do nastajanja kompleksa između metala i polisaharida pri čemu nastaje barijerni sloj koji štiti metal od djelovanja agresivnih iona iz korozivnog medija.

Biljni polisaharidi posjeduju niz karakterističnih osobina koje ih čine dobrim inhibitorima korozije aluminija i njegovih legura, a to su:

- preko funkcionalnih skupina prisutnih na molekulama imaju mogućnost stvaranja kompleksa s metalnim ionima pri čemu se formira zaštitni sloj na površini metala
- kompleksi koji nastaju prekrivaju veliku površinu metala, pri čemu se štiti metal od korozivnih komponenti prisutnih u otopini.
- spojevi prisutni u ovim makromolekulama sadrže atome kisika i dušika koji mogu poslužiti kao centri adsorpcije.
- većina posjeduje -COOH funkcionalne skupine, koje mogu povećati doprinos prijenosa elektrona ili naboja i stoga olakšati inhibiciju putem adsorpcije.
- nisu toksični za ljude, biorazgradivi su i ekološki prihvatljivi (Eddy i sur. 2013).

2.4.2. Rogač

Rogač (*Ceratonia siliqua*, L.) je samoniklo drvo ili grm iz porodice mahunarki (*Leguminosae*), koje raste po maslenicima, šumama i kamenitim mjestima. U ljudskoj prehrani koristi se već više od 4000 godina, a sjemenke rogača u antičko doba su služile kao jedinica za mjeru vaganja zlata. Bez obzira na veličinu i uvjete čuvanja, sjemenke rogača uvijek imaju jednaku masu od 0,18 grama. Jedna sjemenka = 1 karat (zrno rogača, grč. = keration). Naziv se rabi i danas za 0,18 grama zlata.



Slika 5. Plod i brašno rogača (<https://shop.dinakhader.com/product-p/2344.htm>).

Sjemenke se smatraju najvrjednijim dijelom ploda rogača i od njih se proizvodi guma rogača, a komadići plodova prerađuju se u brašno. Brašno rogača, poznatije je pod nazivom rogač u prahu ili mljeveni rogač te se može koristiti izravno, kao sastojak drugih namirnica ili se prerađivati u svrhu ekstrakcije specifičnih sastojaka, kao što su npr. saharoza, prehrambena vlakana, antioksidansi (Golub, 2016).

Sjemenke rogača sadrže proteine, oleinsku, linoleinsku i palmitinsku kiselinu, tanine i gumu. Brašno sjemenki rogača prirodni je biljni zgušnjivač, sredstvo za želiranje, emulgator i stabilizator, a upotrebljava se u pekarskim proizvodima, mliječnim proizvodima, desertima na bazi voća i povrća, masama za punjenje, preljevima, prašku za puding, kremama, bezalkoholnim napitcima, koncentratima za juhe i umake, grickalicama od žitarica i krumpira, senfu i dodatcima prehrani. Također se koristi i kao zamjena za kakao, a u medicinskoj dijetetici kao niskokalorična hrana. Ekstrakt rogača se pak upotrebljava se kao aroma u proizvodnji široke palete proizvoda

(alkoholna i bezalkoholna pića, smrznuti mliječni proizvodi, bomboni, pekarski proizvodi, pudinzi, mesni proizvodi, mješavine začina, voćni proizvodi i dr.)

Plod rogača sadrži 13% jednostavnih šećera (fruktoza, maltoza i glukoza), 20% saharoze, 2-3% pektina, 4% bjelančevina, 3 % sluznih polisaharida i 35% škroba. Od mineralnih tvari sadrži 36% kalcija, 24% kalija, 29% bakra, a od vitamina najviše ima riboflavina (28%). Rogač ima mali udio masti, ne sadrži kofein i teobromin, te rijetko djeluje kao alergen. Pulpa rogača ima visok udjel fenolnih spojeva od kojih su naznačajniji tanini (16-20%). U plodu rogača udio fenolnih spojeva ovisi o klimatskom podneblju, sorti rogača, stupnju dozrelosti ploda i načinu prerade (Dobričević i sur., 2014).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 Materijali

3.1.1. Uzorci aluminija

Ispitivanja brzine korozije i migracije aluminija provedena su na uzorcima aluminijskog lima (99,85% Al). Za sva gravimetrijska mjerenja korišteni su uzorci aluminija oblika kvadra prosječnih dimenzija 2,5 cm x 2,5 cm.

3.1.2. Prah rogača

U eksperimentalnom djelu je korišten prah rogača koji je komercijalno dostupan, Komiški rogač (bio&bio) prikazan na Slici 6., a prosječna hranjiva vrijednost prikazana je u Tablici 1.



Slika 6. Komiški rogač (www.biobio.hr)

Tablica 1. Prosječna hranjiva vrijednost rogača (deklaracija)

| | |
|-------------------------|--------------------|
| Energija | 1475 kJ / 352 kcal |
| Masti | 0,5 g |
| Zasićene masne kiseline | 0,12 g |
| Ugljikohidrati | 81,4 g |
| Ukupni šećeri | 44,3 g |
| Bjelančevine | 5,3 g |
| Sol | 0,3 g |
| Kalcij | 222 mg |

3.1.3. Otopine organskih kiselina

U svim provedenim mjerenjima korištene su sljedeće otopine organskih kiselina:

3% otopina mliječne kiseline ($C_3H_6O_3$)

3% otopina octene kiseline (CH_3COOH)

3% otopina limunske kiseline ($C_6H_8O_7$)

3.1.4. Otopine kiselina sa rogačem

Svim navedenim otopinama organskih kiselina dodavan je prah rogača da bih se pripremile otopine rogača u koncentracijama od: 5 g/L, 10 g/L, 15 g/L, 20 g/L i 25 g/L.

Otopine za gravimetrijska ispitivanja pripremane su tako da se vršila ekstrakcija aktivnih sastojaka iz praha rogača na način da su se otopine s određenom količinom praha rogača zagrijavale na 60°C uz miješanje od 15 minuta na magnetskim mješalicama. Tako pripremljene otopine filtrirane su kroz naborani filter papir, te ekstrakti korišteni za daljnja ispitivanja.

3.2. Metode rada

3.2.1. Gravimetrijsko određivanje brzine korozije

Određivanje brzine korozije gravimetrijskom metodom zasniva se na mjerenju mase uzoraka prije i nakon izlaganja djelovanju korozivnog medija, da bi se odredio gubitak ili prirast mase uzoraka nakon djelovanja korozivnog medija (Esih i Dugi, 1990).

U ovom istraživanju korištena su 36 uzorka aluminija koja su mehanički obrađena brusnim papirom te isprani destiliranom vodom i odmašćena acetonom prije provođenja mjerenja, odnosno prije uranjanja u ispitivane uzorke kiselina sa dodatkom rogača različitih koncentracija. Pripremljeni uzorci su postavljeni u laboratorijske bočice s plastičnim čepom (50 mL), pazeći pri tome da im je cijela slobodna površina metala uronjena u ispitivanu otopinu bez dodira sa stjenkom. Određivanja brzina korozije ispitivanih metala u uzorcima kiselina sa dodatkom rogača različitih koncentracija provedena su na temperaturama od +4°C i +25°C ± 0,1°C nakon 30 dana izlaganja djelovanju ispitivanih uzoraka kiseline bez i sa dodatkom praha rogača različitih koncentracija.

Nakon navedenog određenog vremenskog perioda, uzorci aluminija su izvađeni iz otopina, osušeni filter papirom, te vagani na analitičkoj vagi da se utvrdi razlika s obzirom na početnu masu.

3.2.2. 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 (μg)

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

S – slobodna površina uzorka (cm^2)

Δt – vrijeme (period) izlaganja uzoraka djelovanju ispitivanih otopina (dani)

3.2.2.1. Određivanje stupnja zaštite aluminijske zaštite z(%)

Učinkovitost inhibicije, tj. stupanj zaštite uzorka aluminijske zaštite (z) od korozije računa se prema izrazu (2):

$$z (\%) = \frac{v_0 - v}{v_0} \times 100 \quad (2)$$

Gdje su:

$z (\%)$ – stupanj zaštite uzorka metala od korozije

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

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

3.2.3. Mjerenje pH vrijednosti

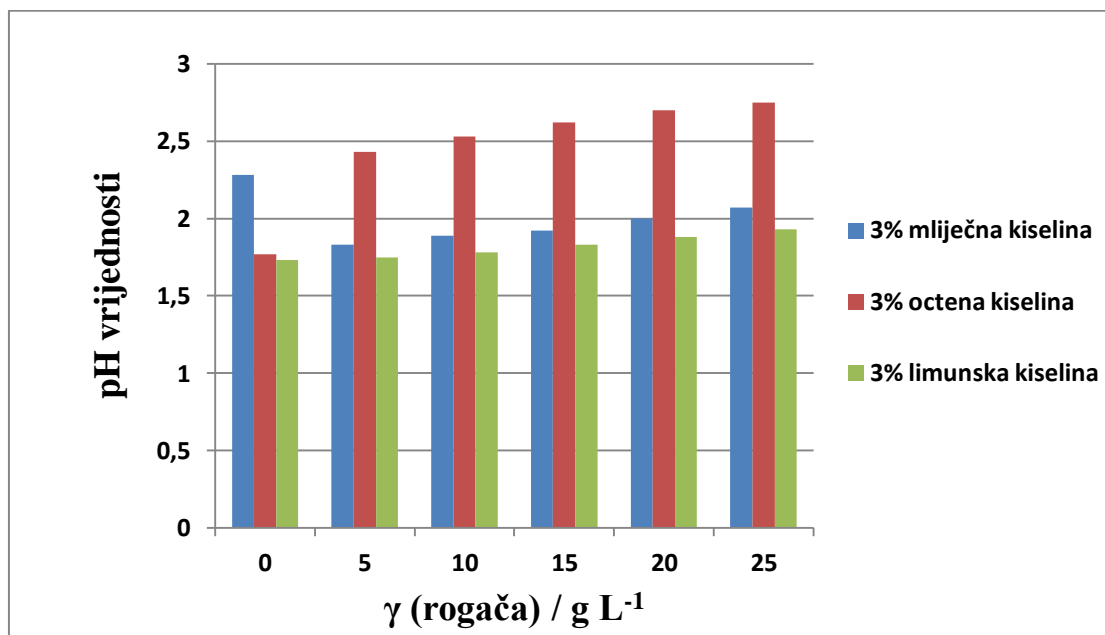
Određivanje pH vrijednosti provedeno je na sobnoj temperaturi. Mjerenje se provodilo na pH metru Metler Toledo (Seven Compact S220).

Sonda za mjerenje pH se uroni u otopinu kiseline i rogača te se na pH metru nakon 1-2 minute prikaže izmjerena pH vrijednost. Osim određivanja pH vrijednosti otopina kiseline i rogača određivala se i pH vrijednost čistih kiselina bez dodatka rogača.

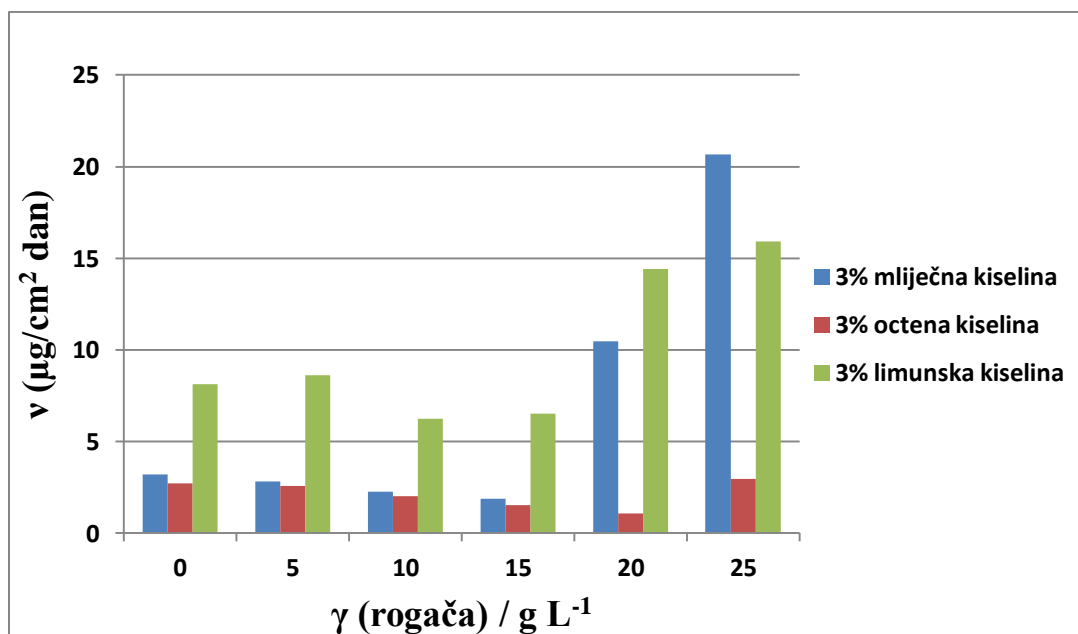
3.2.4. Snimanje površine uzoraka aluminijske zaštite metalografskim mikroskopom

Površine uzoraka aluminijske zaštite snimljene su metalografskim optičkim mikroskopom Olympus Tokio, Epityp II, Type MO21 pri uvećanju 250 X. Površine uzoraka snimljene su nakon što su uzorci bili izloženi djelovanju otopina organskih kiselina bez i sa dodatkom različitih koncentracija prašina rogača tijekom 150 dana na 25°C.

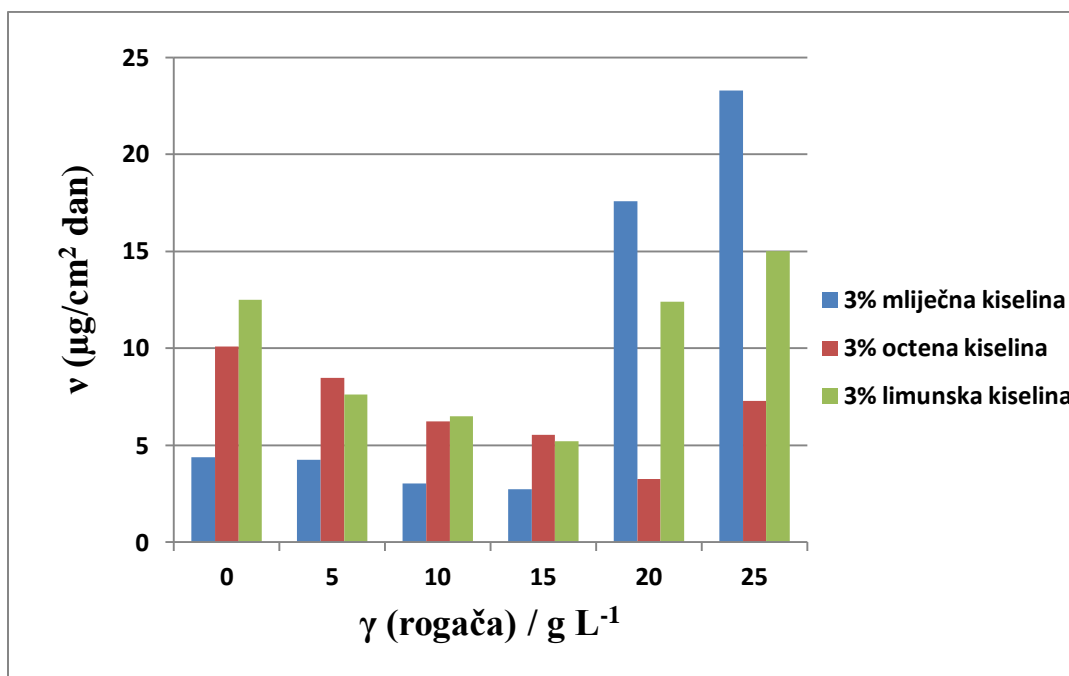
4. REZULTATI



Slika 7. Izmjerene pH vrijednosti u otopinama organskih kiselina bez i sa dodatkom različitih koncentracija praha rogača pri 25°C.



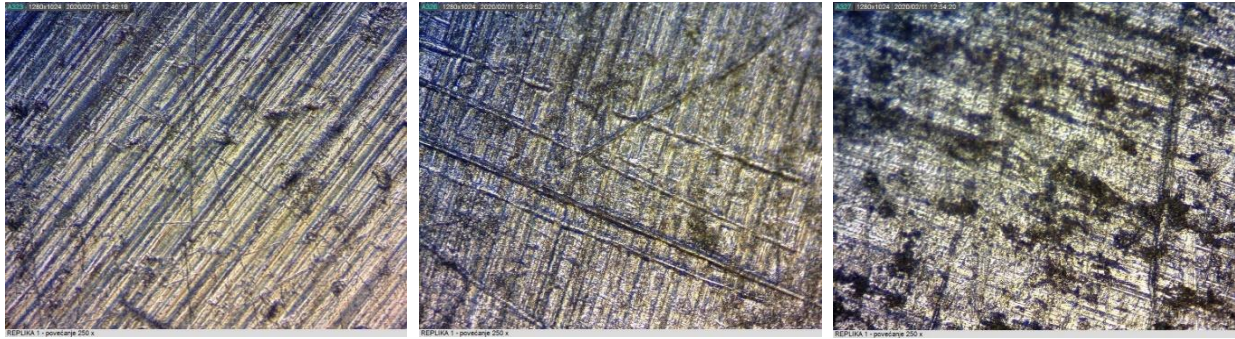
Slika 8. Brzine korozijske aluminija (μg/cm² dan) u otopinama organskih kiselina bez i sa dodatkom različitih koncentracija praha rogača određene gravimetrijskom metodom na +4°C.



Slika 9. Brzine korozije aluminija ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$ dan) u otopinama organskih kiselina bez i sa dodatkom različitih koncentracija praha rogača određene gravimetrijskom metodom na 25°C .

Tablica 2. Izračunate vrijednosti stupnja zaštite (z%) površine aluminija u otopinama organskih kiselina bez i sa dodatkom različitih koncentracija rogača pri 4°C i 25°C .

| γ (rogača)/ g L ⁻¹ | z (%) | | | | | |
|---|-----------------------|-------|---------------------|-------|-----------------------|-------|
| | 3 % mliječna kiselina | | 3 % octena kiselina | | 3 % limunska kiselina | |
| | 4 °C | 25 °C | 4 °C | 25 °C | 4 °C | 25 °C |
| 0 | - | - | - | - | - | - |
| 5 | 12,5 | 2,95 | 5,55 | 16,1 | - | 39,0 |
| 10 | 29,4 | 30,7 | 25,5 | 38,4 | 23,2 | 48,0 |
| 15 | 41,3 | 37,7 | 43,7 | 45,2 | 19,9 | 58,4 |
| 20 | - | - | 61,1 | 67,6 | - | 0,8 |
| 25 | - | - | - | 27,8 | - | - |

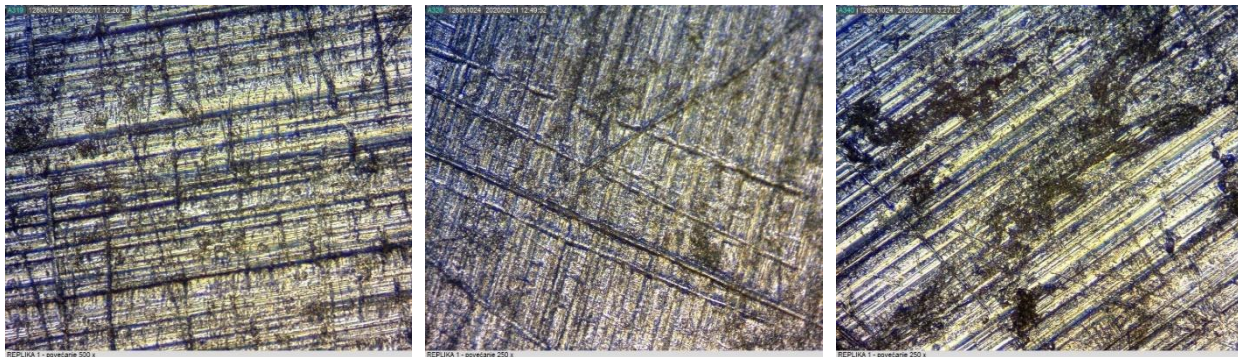


(a)

(b)

(c)

Slika 10. Površine aluminija snimljene optičkim metalografskim mikroskopom (250X) nakon 30 dana izlaganja u čistoj 3% otopini mliječne kiseline (a), s dodatkom 15 g/L rogača (b) i 25 g/L rogača na 4°C.

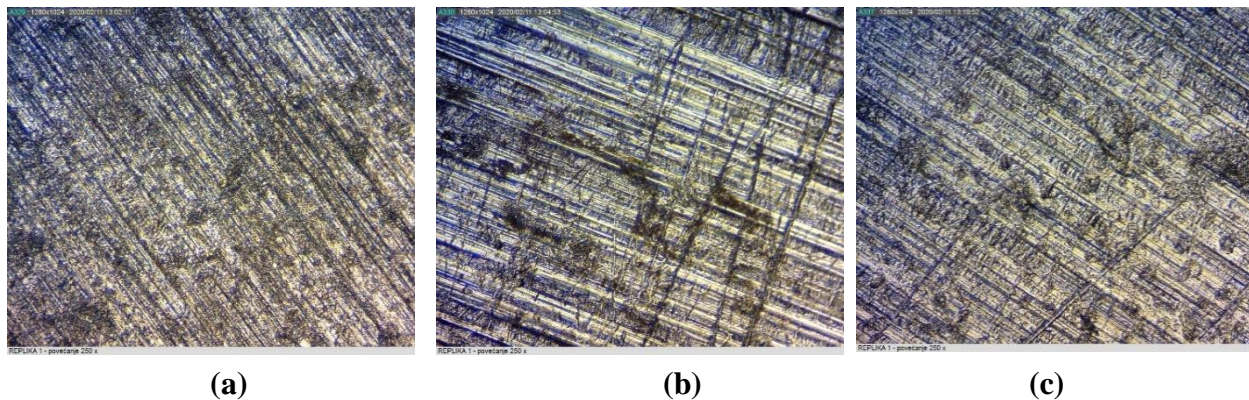


(a)

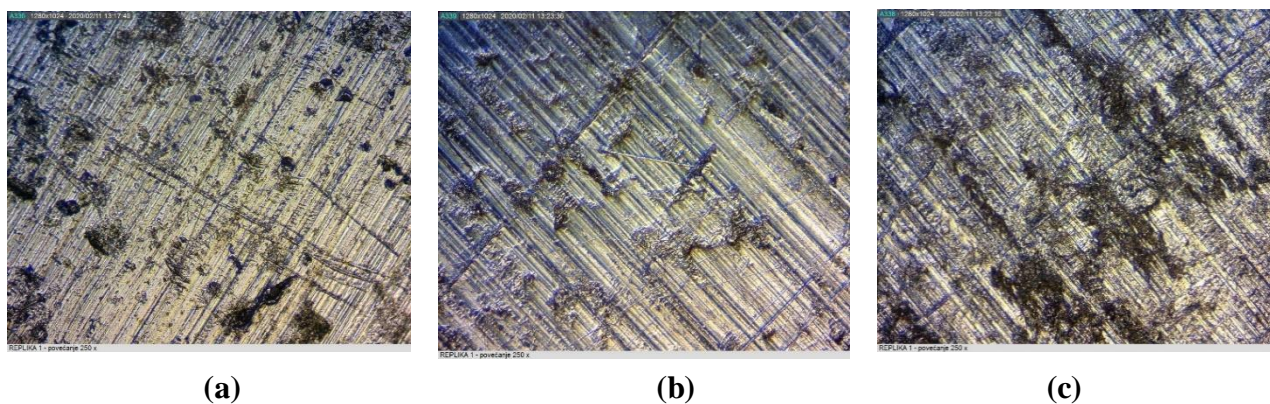
(b)

(c)

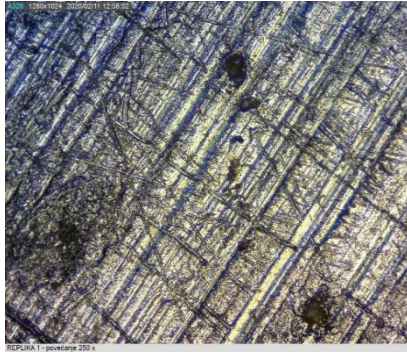
Slika 11. Površine aluminija snimljene optičkim metalografskim mikroskopom (250X) nakon 30 dana izlaganja u čistoj 3% otopini mliječne kiseline (a), s dodatkom 15 g/L rogača (b) i 25 g/L rogača na 25°C.



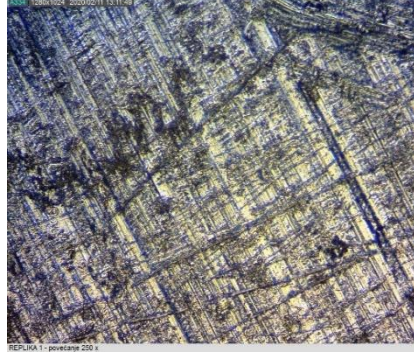
Slika 12. Površine aluminija snimljene optičkim metalografskim mikroskopom (250X) nakon 30 dana izlaganja u čistoj 3% otopini octene kiseline pri 4°C (a), pri 25°C (b) i s dodatkom 15 g/L rogača (c).



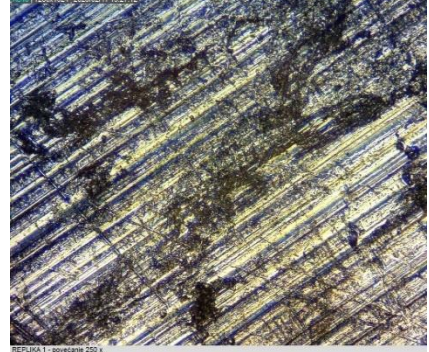
Slika 13. Površine aluminija snimljene optičkim metalografskim mikroskopom (250X) nakon 30 dana izlaganja u čistoj 3% otopini limunske kiseline (a), s dodatkom 15 g/L rogača (b) i 25 g/L rogača na 4°C.



(a)



(b)



(c)

Slika 14. Površine aluminija snimljene optičkim metalografskim mikroskopom (250X) nakon 30 dana izlaganja u čistoj 3% otopini limunske kiseline (a), s dodatkom 15 g/L rogača (b) i 25 g/L rogača na 25°C.

5. RASPRAVA

Aluminij ima veliku primjenu u prehrambenoj industriji prvenstveno zbog svojih dobrih mehaničkih svojstava, netoksičnosti, a ponajviše zbog svoje relativno dobre otpornosti na koroziju. Usprkos tome vrlo često dolazi do površinskog nagrizanja i pojave oštećenja na ambalaži i predmetima koji dolaze u kontakt s namirnicama niske pH vrijednosti. Na koroziju aluminijske površine odnosno na otapanje zaštitnog površinskog sloja oksida na aluminiju prvenstveno utječe djelovanje sredina koje imaju pH niži od 4. S obzirom da je cilj ovog rada bio ispitati korozijsko ponašanje aluminijske površine u 3% otopinama mliječne, octene i limunske kiseline bez i s dodatkom različitih koncentracija praška rogača, u svim pripremljenim otopinama izmjerene su pH vrijednosti odmah nakon pripreme otopina odnosno ekstrakcije aktivnih sastojaka iz praška rogača. Na Slici 7. prikazane su izmjerene pH vrijednosti u pripremljenim otopinama kiseline bez i sa dodatkom 5 g/L, 10 g/L, 15 g/L, 20 g/L i 25 g/L praška rogača. Iz slike je vidljivo da se pH vrijednosti čistih 3% kiselina kreću u rasponu od 1,7 do 2,3. Najniža pH vrijednost izmjerena je u otopini limunske kiseline (pH 1,7) a najviša u otopini mliječne kiseline od 2,3.

U 3% otopini mliječne kiseline dodatkom praška rogača dolazi do sniženja pH vrijednosti otopina za oko 0,5 pH jedinica. S druge strane u otopinama 3% octene kiseline dolazi do značajnijeg povećanja pH vrijednosti dodatkom praška rogača i to s 1,7 na 2,8 s dodatkom 25 g/L rogača. Dok dodatak praška rogača u 3% otopinu limunske kiseline ne utječe na značajne promjene pH vrijednosti polazne otopine, te se pH vrijednost s povećanjem koncentracije rogača tek neznatno povećava (s 1,7 na 1,9).

Brzine korozije aluminijske površine dobivene gravimetrijskom metodom u ispitivanim otopinama kiselina nakon 30 dana izlaganja uzoraka aluminijske površine u otopinama bez i s dodatkom različitih koncentracija rogača prikazane su na slikama 8. i 9. Na Slici 8. dane su brzine korozije aluminijske površine ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$ dan) u otopinama organskih kiselina na $+4^\circ\text{C}$. Prvo što je vidljivo na ovoj slici su razlike u brzini korozije aluminijske površine u čistim 3% otopinama organskih kiselina, pa je tako vidljivo da najkorozivnije djelovanje na aluminij ima 3% otopina limunske kiseline ($8,11 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ dan) dok 3% mliječna i octena imaju znatno manji utjecaj na koroziju aluminijske površine i brzine korozije su $3,2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ dan i $2,7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ dan. Dodatak rogača u ove otopine ima različit utjecaj na koroziju aluminijske površine, pa se tako brzine korozije u svim ispitivanim otopinama organskih kiselina smanjuju s

dodatkom rogača do koncentracije od 15 g/L, dok daljnje povećanje koncentracije dovodi do suprotnog efekta, odnosno dolazi do značajnog povećanja brzine korozije što je posebno vidljivo kod otopina mliječne i limunske kiseline. Najveća brzina korozija aluminija zabilježena je u otopini mliječne kiseline uz dodatak 25 g/L rogača i to čak 20,7 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ dan.

Slika 9. prikazuje brzine korozije aluminija ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$ dan) u otopinama organskih kiselina bez i sa dodatkom različitih koncentracija praha rogača određene gravimetrijskom metodom na 25°C. Povišenje temperature uzrokuje povećanje korozije u otopinama kiselina bez dodatka rogača, a najviše vrijednosti dobivene su u 3% otopini octene (10,1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ dan) i limunske kiseline (12,5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ dan). Do značajnog povećanja brzine korozije aluminija nije došlo jedino u 3% otopini mliječne kiseline gdje ta vrijednost pri 25°C iznosi svega 4,4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ dan. Ponovno se brzine korozije smanjuju s dodatkom praha rogača do 15 g/L i to u otopinama mliječne i limunske kiseline, dok daljnji porast koncentracije rogača do 25 g/L dovodi do značajnog povećanja vrijednosti brzina korozije aluminija u ovim otopinama (23,3 i 15,0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ dan). Kontinuirani pad brzina korozije aluminija s povećanjem koncentracije dodanog rogača primijećen je samo u 3% otopini octene kiseline, gdje se te vrijednosti spuštaju do 3,3 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ da uz dodatak 20 g/l rogača.

S obzirom da je u pojedinim otopinama primijećeno da dodatak praha rogača u određenim koncentracijama dovodi do smanjenja brzina korozije aluminija u otopinama kiselina, u Tablici 2. dane su izračunate vrijednosti stupnjeva zaštite (z%) površine aluminija u ispitivanim otopinama organskih kiselina. Stupanj zaštite (z%) jedan je od pokazatelja inhibicijskog djelovanja pojedine tvari na koroziju metala, te se ovim parametrom može utvrditi posjeduje li ispitivani prah rogača i u kojim koncentracijama inhibicijsko djelovanje na koroziju aluminija. Iz Tablice 2. jasno je vidljivo inhibicijsko djelovanje praha rogača praktički u svim otopinama organskih kiselina do koncentracije od 15 g/L, osim kod octene kod koje i kod 20 g/L rogača dolazi do zaštite aluminija od agresivnog djelovanja octene kiseline. Najveći stupanj zaštite je upravo i postignut u 3% otopini octene kiseline s dodatkom 20 g/L rogača i na 4°C (61,1%) i na 25°C (67,6%). U otopini mliječne kiseline postiže se maksimalan stupanj zaštite od oko 40% na obje temperature. U otopini limunske kiseline kod 4°C dodatak rogača ne pokazuje značajna inhibicijska svojstva, no kod 25°C dolazi do povećanja vrijednosti stupnjeva zaštite i to do 58,4% dodatkom 15 g/L praha rogača.

Primjenom optičkih tehnika kao što su optička mikroskopija, skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), transmisijska elektronska mikroskopija (TEM) i drugim optičkim metodama moguće je dobiti podatke o obliku, veličini i gustoći oštećenja te njihovoj raspodjeli na površini metala (Halambek, 2011). Iz tog razloga površine uzoraka aluminijske legure snimljene su optičkim metalografskim mikroskopom pri uvećanju od 250X nakon izlaganja čistim otopinama organskih kiselina i s dodatkom 15 g/L i 25 g/L rogača na različitim temperaturama.

Na Slikama 10. i 11. prikazane su površine aluminijske legure nakon 30 dana izlaganja u čistoj 3% otopini mliječne kiseline (a), s dodatkom 15 g/L rogača (b) i 25 g/L rogača na 4°C i 25°C. Na obje slike vidljivo je da u otopini čiste 3% mliječne kiseline nije došlo do značajnijeg razaranja površine aluminijske legure, te da su prisutne vidljive linije na površini najvjerojatnije posljedica čišćenja i poliranja površine uzoraka. Također se može primijetiti da s dodatkom 15 g/L rogača nije došlo do značajnijeg pogoršanja površine aluminijske legure ni na jednoj temperaturi. Značajne promjene vidljive su u otopini s dodatkom 25 g/L rogača i to se djelovanje otopine na aluminijsku leguru manifestira kao rupičasta morfologija površine aluminijske legure, odnosno jasno su vidljiva rupičasta oštećenja površine, što potvrđuje prethodno dobivene rezultate gravimetrijskih mjerenja. Na osnovu toga se može pretpostaviti da prah rogača dodan u koncentraciji od 25 g/L pospješuje proces korozije aluminijske legure dodatkom u 3% otopinu mliječne kiseline.

Na slici 12. prikazane su površine aluminijske legure nakon izlaganja u čistoj 3% otopini octene kiseline pri 4°C (a), pri 25°C (b) i s dodatkom 15 g/L rogača (c). Jasno se može uočiti da ova kiselina dovodi do značajnijeg oštećenja površine aluminijske legure u odnosu na mliječnu kiselinu i pri 4°C i 25°C, dok dodatak 15 g/L rogača u otopinu octene kiseline značajno ne utječe na daljnja eventualna razaranja površinskog sloja aluminijske legure, što dovodi do zaključka da prah rogača u ovoj koncentraciji u 3% otopini octene kiseline ima inhibicijsko djelovanje na koroziju aluminijske legure.

Utjecaj limunske kiseline na koroziju aluminijske legure prikazan je na slikama 13. i 14. Tako su površine aluminijske legure snimljene optičkim metalografskim mikroskopom (250X) nakon 30 dana izlaganja u čistoj 3% otopini limunske kiseline prikazane na slikama 13.a) i 14.a). Na obje slike vidljivo je da u 3% otopini limunske kiseline bez dodanog rogača dolazi do najvećeg broja vidljivih oštećenja površine aluminijske legure i to u obliku rupičastih oštećenja, što ukazuje da u otopini limunske kiseline može doći do pojave tzv. lokalizirane pitting korozije. Korozija aluminijske legure

otopinama kiselina uzrokovana je prisustvom H^+ iona koji dovode do intenzivnog otapanja aluminijske površine, dok prisutni citratni ioni imaju jaku tendenciju adsorpcije na hidratiranu površinu aluminijske stvarajući površinske komplekse (Hasenay i Šeruga, 2007).

Ako se usporede površine aluminijske koja je bio izložen djelovanju limunske kiseline s dodatkom 15 g/L rogača s onima koje su bile u čistoj limunskoj kiselini tada je jasno vidljivo poboljšanje morfologije površine aluminijske što ukazuje na zaštitno djelovanje rogača. Na osnovu toga se može zaključiti da je i u ovoj otopini došlo do adsorpcije molekula ekstrahiranih iz praha rogača na površinu aluminijske, odnosno da je došlo do usporavanja brzine korozije aluminijske u 3% otopini limunske kiseline, iako su ta poboljšanja i zaštitni sloj bolje izraženi na 25°C u odnosu na 4°C.

Daljnijim pregledom površine aluminijske koja je bio izložen djelovanju 3% otopine limunske kiseline uz dodatak 25 g/L rogača može se zaključiti da ova koncentracija rogača dovodi do najvećeg razaranja površine aluminijske, čak većeg od onog uzrokovano djelovanjem čiste limunske kiseline, što ponovno potvrđuje prethodne rezultate da rogač dodan u količini većoj od 15 g/L pospješuje proces korozije aluminijske u otopinama mliječne i limunske kiseline.

6. ZAKLJUČCI

Na temelju provedenih istraživanja korozije aluminijske u otopinama organskih kiselina (3% mliječne, octene i limunske) bez i s dodatkom praha rogača i dobivenih rezultata može se zaključiti sljedeće:

1. Najagresivnije djelovanje na aluminij pokazala je 3% otopina limunske kiseline, odnosno brzine korozije aluminijske u ispitivanim organskim kiselinama kreću se u nizu limunska kiselina > octena kiselina > mliječna kiselina.
2. Povišenje temperature uzrokuje povećanje korozije u otopinama kiselina bez dodatka rogača, a najviše vrijednosti dobivene su u 3% otopini octene ($10,1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ dan) i limunske kiseline ($12,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ dan).
3. Inhibicijsko djelovanje praha rogača dokazano je u svim otopinama organskih kiselina do koncentracije od 15 g/L, dok dodatak većih koncentracija u otopine mliječne i limunske kiseline pospješuje proces korozije aluminijske.
4. Prah rogača pokazuje inhibicijska svojstva na koroziju aluminijske u svim ispitivanim koncentracijama samo u 3% otopini octene kiseline.
5. Najveći stupanj zaštite ($z\%$) postignut je u 3% otopini octene kiseline s dodatkom 20 g/L rogača i na 4°C (61,1%) i na 25°C (67,6%).
6. Površine aluminijske snimljene optičkim metalografskim mikroskopom nakon 30 dana izlaganja djelovanju 3% otopina organskih kiselina bez i s dodatkom praha rogača potvrdile su rezultate gravimetrijskih određivanja brzine korozije aluminijske.

7. LITERATURA

1. Dobričević, N., Voća, S., Šic Žlabur, J., Pliestić, S., Galić, A. (2014): Sjemenke rogača kao prirodni ugušćivač džemova od voća // Zbornik sažetaka 9. znanstveno-stručnog savjetovanja hrvatskih voćara s međunarodnim sudjelovanjem, Split.
2. Esih, I. i Dugi, Z. (1990): Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga, Zagreb.
3. Efendić, M. (2020): Metalna ambalaža u prehrambenoj industriji
[https://www.academia.edu/24805461/Metalna_ambala%C5%BEa_u_prehrambenoj_indus pristupljeno \(12.06. 2020.\)](https://www.academia.edu/24805461/Metalna_ambala%C5%BEa_u_prehrambenoj_indus<triji)
4. Golub, N. (2016): Utjecaj sastava sirovine i veličine čestica na bioaktivna svojstva ekstrakata rogača, Diplomski rad, Sveučilište u zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb.
5. Halalmbek, J., Cindrić, I., Ninčević Grassino, A. (2020): Evaluation of pectin isolated from tomato peel waste as natural tin corrosion inhibitor in sodium chloride/acetic acid solution, Carbohydrate Polymers 234,115940.
6. Halalmbek, J. (2011): Sinteza i evaluacija biološki aktivnih heterocikličkih spojeva kao inhibitora korozije, Disertacija, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu.
7. Halalmbek, J., Blažić, M., Šarić, T. (2016): Izvori aluminija u ljudskoj prehrani, Zbornik radova VI. Međunarodnog stručno-znanstvenog skupa Zaštita na radu i zaštita zdravlja, Zadar.
8. Harris, W. R., Wang, Z., Hamada, Y. Z. (2003): Competition between transferrin and the serum ligands citrate and phosphate for the binding of aluminum, Inorganic Chemistry 42, 3262-3273.
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. Melvin, C., Jewell, E., Miedema, J., Lammers, K., de Vooy, A., Allman, A., McMurray N. (2019): Identifying interlayer surface adhesion failure mechanisms in tinplate packaging steels, *Packaging Technology and Science*, 32, 345–355.
13. Stipanelov Vrandečić, N. (2010): *Ambalaža, Nastavni materijali Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu*, <http://www.ktf-split.hr/bib/ambalaza.pdf> pristupljeno (12.6.2020).
14. Pavić, M. (2014): *Inhibicijska djelotvornost R(-)- karvona na koroziju aluminija*, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb.
15. Rački-Weihnacht, N. (2004): *Boje i lakovi - jučer danas sutra*, Chromos boje i lakovi d.d., Zagreb.
16. Rajendran, S., Sridevi, S.P., Anthony, N., John, A.A., Sundearavadivelu, M. (2005): Corrosion behaviour of carbon steel in polyvinyl alcohol, *Anti-Corrosive Methods and Materials* 52, 102–107.
17. Roberge, P. R. (2000): *Handbook of Corrosion Engineering*. McGraw-Hill, New York.
18. Saha D., Bhattacharya S. (2010): Hydrocolloids as thickening and gelling agents in food: a critical review, *Journal of food Science and Technology*, 47(6), 587-597.
19. Stupnišek-Lisac E. (2007): *Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala*, FKIT, Zagreb.
20. Umoren, S.A., Edouk, U.M (2016): Application of carbohydrate polymers as corrosion inhibitors for metal substrates in different media: A review, *Carbohydrate Polymers* 140, 314-341.
21. Vargel, C. (2004): *Corrosion of aluminium*, Elsevier Ltd, Oxford.
22. Vujković, I., Galić, K., Vereš, M. (2007): *Ambalaža za pakiranje namirnica*, Tectus, Zagreb.
23. Khanari, K., Fingšar, M., Knez-Hrnčić, M., Maver, U., Knez, Ž., Seiti, B. (2017): Green corrosion inhibitors for aluminium and its alloys: a review, *RSC Advanced* 7, 27299–27330.