Inhibicija korozije metala uporabom Padina pavonica (Linnaeus) Thivy ekstrakta

Hrepić, Antea

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:986426

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-23**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

Inhibicija korozije metala uporabom *Padina pavonica* (Linnaeus) Thivy ekstrakta

ZAVRŠNI RAD

ANTEA HREPIĆ

Matični broj: 362

Split, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE

Inhibicija korozije metala uporabom *Padina pavonica* (Linnaeus) Thivy ekstrakta

ZAVRŠNI RAD

ANTEA HREPIĆ

Matični broj: 362

Split, rujan 2019.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMISTRY

Corrosion inhibition of some metals by *Padina pavonica* (Linnaeus) Thivy extract

BACHELOR THESIS

ANTEA HREPIĆ

Parent number: 362

Split, September 2019

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Studij: Preddiplomski studij Kemije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na XIX. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta
Mentor: doc. dr. sc. Ivana Smoljko
Pomoć pri izradi: doc. dr. sc. Ivana Smoljko

Inhibicija korozije metala uporabom *Padina pavonica* (Linnaeus) Thivy ekstrakta

Antea Hrepić, 362

Sažetak
Zbog široke primjene konstrukcijskih materijala neminovno je djelovanje različitih vanjskih utjecaja koja uzrokuju oštećenja. Najznačajni proces odgovoran za ista je korozija pa se, kako bi se spriječila, podliježe metodama zaštite, prvenstveno upotrebom inhibitora. Zeleni inhibitori dobivaju sve više pozornosti jer većina dobivena iz prirodnih proizvoda djeluje antikorozivno, a ujedno su ekološki prihvatljivi i bezopasni te djeluju već pri niskim koncentracijama. Biljni ekstrakti smatraju se bogatim, prirodno sintetiziranim kemijskim spojevima. U ovom završnom radu ispitano je djelovanje vodenog ekstrakta smeđe alge *Padina pavonica*, u volumnim koncentracijama 0,2 % te 0,8 %, na inhibiciju korozije bakra, AISI 304 nehrđajućeg čelika te aluminija tehničke čistoće u 0,5 mol dm^{-3} otopini NaCl. Izvršena je ekstrakcija fenolnih spojeva u ultrazvučnoj kupelji te je sadržaj ukupnih fenola određen spektrofotometrijski. Daljnja su ispitivanja provedena elektrokemijskim metodama (metodom mjerenja potencijala otvorenog kruga, metodom linearne polarizacije i potenciodinamičkom polarizacijskom metodom), dok je površina ispitivanih materijala analizirana optičkim mikroskopom pri različitim uvećanjima. Na temelju dobivenih rezultata elektrokemijskih mjerenja, moguće je vodeni ekstrakt *P. pavonica* klasificirati kao djelotvorni inhibitor korozije u vodenoj otopini soli za sve ispitane metale, a prvenstveno za aluminij. Djelotvornost inhibicije raste s porastom koncentracije ekstrakta u otopini pa se tako 0,8 %-tni ekstarakt pokazao kao najbolji inhibitor korozijskog djelovanja.

Ključne riječi: smeđe alge, *Padina pavonica*, inhibitor korozije, bakar, nehrđajući čelik, tehnički aluminij, otopina NaCl.

Rad sadrži: 111 stranica, 47 slika, 15 tablica i 158 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. prof. dr. sc. Nenad Kuzmanić	predsjednik
2. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović	član
3. doc. dr. sc. Ivana Smoljko	član-mentor

Datum obrane: 9. rujna 2019.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Study: Undergraduate Study of Chemistry

Scientific area: Technical Sciences
Scientific field: Chemical Engineering
Thesis subject was approved by Faculty of Chemistry and Technology session no. XIX.
Mentor: Ph. D. Ivana Smoljko, Assistant Professor
Technical assistance: Ph. D. Ivana Smoljko, Assistant Professor

Corrosion inhibition of some metals by *Padina pavonica* (Linnaeus) Thivy extract

Antea Hrepić, 362

Abstract
Wide usage of construction materials in modern world means that such materials are exposed to various external influences that result in damage of the material. Most important process responsible for such damage is corrosion. As a mean to prevent those damages, materials are introduced to methods of protection, most often by using inhibitors. Green inhibitors are attracting more and more attention since majority of them are anti-corrosive and are produced from natural sources, while at the same time are ecologically sustainable and harmless and are effective even in small concentrations. Herbal extracts are considered to be rich with naturally synthesized chemical compounds. This bachelor thesis aims to study the inhibition effect of aquaeous extract of brown algae *Padina pavonica* (in 0.2% and 0.8% (v/v) concentration) on corrosion of copper, AISI 304 stainless steel and technical aluminium in the 0.5 mol dm^{-3} NaCl solution. Total phenolic compounds were isolated by ultrasound assisted extraction and were determined spectrofotometrically. Following experiments were conducted using electrochemical techniques (linear polarization and potentiodynamic polarization technique). Surface of the samples was analyzed using optical microscope with various enlargements. The collected experimental results revealed that aqueous extract of *P. pavonica* can be classified as an effective corrosion inhibitor in saline solution for all of the tested metals, especially for aluminium. The inhibition efficiency increased with increasing extract concentration, thus 0.8% extract proved to be the best corrosion inhibitor.

Keywords: brown algae; *Padina pavonica*; corrosion inhibition; copper, stainless steel; technical aluminium; sodium chloride solution.

Thesis contains: 111 pages, 47 figures, 15 tables and 158 references

Origin in: Croatian

Defence committee:

1. Ph. D. Nenad Kuzmanić, Full Professor	chair person
2. Ph. D. Ladislav Vrsalović, Full Professor	member
3. Ph. D. Ivana Smoljko, Assistant Professor	supervisor

Defence date: 9 September 2019

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad izrađen je u Zavodu za elektrokemiju i zaštitu materijala Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, pod mentorstvom doc. dr. sc. Ivane Smoljko, u razdoblju od ožujka do lipnja 2019. godine.

Veliko hvala mojoj mentorici, doc. dr. sc. Ivani Smoljko, što mi je otvorila puno pitanja na koja mi je bilo zadovoljstvo tražiti odgovore.
Veliko hvala i na uvijek otvorenim vratima da mi znanstvenim i stručnim savjetima pomogne kako bih svoje ideje i stečeno znanje pretočila u ovaj rad.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Uzorak smeđe alge *Padina pavonica* osušiti te samljeti, a zatim ekstrahirati fenolne spojeve primjenom ekstrakcije potpomognute ultrazvukom uz upotrebu vode kao otapala u trajanju od 60 min pri 40 °C. U dobivenom ekstraktu spektrofotometrijski odrediti sadržaj ukupnih fenola Folin-Ciocalteu metodom.

Ispitati inhibitorsku djelotvornost dobivenog vodenog ekstrakata *P. pavonica* (u volumnim koncentracijama 0,2 % i 0,8 %) na proces korozije bakra, AISI (*American Iron and Steel Institute*) 304 nehrđajućeg čelika i aluminija tehničke čistoće u 0,5 mol dm^{-3} otopini NaCl pri 30 °C primjenom elektrokemijskih metoda, tj. mjerenjem potencijala otvorenog kruga, metodom linearne polarizacije i metodom potenciodinamičke polarizacije. Nakon provedenih polarizacijskih mjerenja, površine ispitivanih uzoraka vizualno pregledati, a detaljniju analizu površine uzoraka napraviti optičkim mikroskopom pri različitim uvećanjima.

SAŽETAK

Zbog široke primjene konstrukcijskih materijala neminovno je djelovanje različitih vanjskih utjecaja koja uzrokuju oštećenja. Najznačajni proces odgovoran za ista je korozija pa se, kako bi se spriječila, podliježe metodama zaštite, prvenstveno upotrebom inhibitora. Zeleni inhibitori dobivaju sve više pozornosti jer većina dobivena iz prirodnih proizvoda djeluje antikorozivno, a ujedno su ekološki prihvatljivi i bezopasni te djeluju već pri niskim koncentracijama. Biljni ekstrakti smatraju se bogatim, prirodno sintetiziranim kemijskim spojevima. U ovom završnom radu ispitano je djelovanje vodenog ekstrakta smeđe alge *Padina pavonica*, u volumnim koncentracijama 0,2 % te 0,8 %, na inhibiciju korozije bakra, AISI 304 nehrđajućeg čelika te aluminija tehničke čistoće u 0,5 mol dm^{-3} otopini NaCl. Izvršena je ekstrakcija fenolnih spojeva u ultrazvučnoj kupelji te je sadržaj ukupnih fenola određen spektrofotometrijski. Daljnja su ispitivanja provedena elektrokemijskim metodama (metodom mjerenja potencijala otvorenog kruga, metodom linearne polarizacije i potenciodinamičkom polarizacijskom metodom), dok je površina ispitivanih materijala analizirana optičkim mikroskopom pri različitim uvećanjima. Na temelju dobivenih rezultata elektrokemijskih mjerenja, moguće je vodeni ekstrakt *P. pavonica* klasificirati kao djelotvorni inhibitor korozije u vodenoj otopini soli za sve ispitane metale, a prvenstveno za aluminij. Djelotvornost inhibicije raste s porastom koncentracije ekstrakta u otopini pa se tako 0,8 %-tni ekstarakt pokazao kao najbolji inhibitor korozijskog djelovanja

Ključne riječi: smeđe alge, *Padina pavonica*, inhibitor korozije, bakar, nehrđajući čelik, tehnički aluminij, otopina NaCl.

ABSTRACT

Wide usage of construction materials in modern world means that such materials are exposed to various external influences that result in damage of the material. Most important process responsible for such damage is corrosion. As a mean to prevent those damages, materials are introduced to methods of protection, most often by using inhibitors. Green inhibitors are attracting more and more attention since majority of them are anti-corrosive and are produced from natural sources, while at the same time are ecologically sustainable and harmless and are effective even in small concentrations. Herbal extracts are considered to be rich with naturally synthesized chemical compounds. This bachelor thesis aims to study the inhibition effect of aquaeous extract of brown algae *Padina pavonica* (in 0.2% and 0.8% (v/v) concentration) on corrosion of copper, AISI 304 stainless steel and technical aluminium in the 0.5 mol dm^{-3} NaCl solution. Total phenolic compounds were isolated by ultrasound assisted extraction and were determined spectrofotometrically. Following experiments were conducted using electrochemical techniques (linear polarization and potentiodynamic polarization technique). Surface of the samples was analyzed using optical microscope with various enlargements. The collected experimental results revealed that aqueous extract of *P. pavonica* can be classified as an effective corrosion inhibitor in saline solution for all of the tested metals, especially for aluminium. The inhibition efficiency increased with increasing extract concentration, thus 0.8% extract proved to be the best corrosion inhibitor.

Keywords: brown algae; *Padina pavonica*; corrosion inhibition; copper, stainless steel; technical aluminium; sodium chloride solution.

SADRŽAJ

UVOD 1

1. OPĆI DIO 3
1.1. Konstrukcijski materijali 3
1.1.1. *Bakar* 4
1.1.2. *Nehrđajući čelik* 6
1.1.3. *Aluminij* 9
1.2. Korozija 12
1.2.1. *Korozija prema mehanizmu djelovanja* 13
1.2.1.1. *Kemijska korozija* 13
1.2.1.2. *Elektrokemijska korozija* 14
1.2.2. *Korozija prema izgledu korozijskog oštećenja* 15
1.2.3. *Korozija prema korozijskim sredinama* 16
1.2.3.1. *Biokorozija* 16
1.2.4. *Korozija bakra* 17
1.2.5. *Korozija nehrđajućeg čelika* 19
1.2.6. *Korozija aluminija* 21
1.3. Zaštita materijala od korozije 24
1.3.1. *Zaštita materijala obradom korozijske sredine* 24
1.3.1.1. *Uklanjanje aktivatora korozije* 25
1.3.1.2. *Inhibitori korozije metala* 25
1.3.1.3. *Zeleni inhibitori* 28
1.3.2. *Inhibicija korozije bakra* 29
1.3.3. *Inhibicija korozije nehrđajućeg čelika* 31
1.3.4. *Inhibicija korozije aluminija* 33
1.4. Smeđe alge 35
1.4.1. *Padina pavonica* 38
1.4.2. *Steroidi* 45
1.4.3. *Lipidi* 46
1.4.4. *Fenolni spojevi* 49
1.4.4.1. *Ekstrakcija fenolnih spojeva* 58
1.4.4.2. *Ultrazvučna ekstrakcija* 59
1.4.4.3. *Spektrofotometrijsko određivanje ukupnih fenola* 61
1.5. Elektrokemijske metode 63
1.5.1. *Tehnike s istosmjernom strujom (DC – tehnike)* 63
1.5.2. *Određivanje korozijskog potencijala* 64
1.5.3. *Određivanje polarizacijskog otpora (metoda linearne polarizacije)* 65
1.5.4. *Tafelova ekstrapolacija (potenciodinamička polarizacijska metoda)* 67

2. EKSPERIMENTALNI DIO 70
2.1. Materijal 70
2.2. Kemikalije i standardi 70
2.3. Metode 71
2.3.1. *Ekstrakcija fenolnih spojeva u ultrazvučnoj kupelji* 71
2.3.2. *Spektrofotometrijsko određivanje ukupnih fenola* 71
2.4. Elektrokemijska mjerenja 73
2.4.1. *Radna elektroda* 73
2.4.2. *Elektrolit* 74
2.4.3. *Aparatura* 74
2.4.4. *Metode mjerenja* 75
3. REZULTATI 76
3.1. Spektrofotometrijsko određivanje ukupnih fenola 76
3.2. Potencijal otvorenog kruga 76
3.3. Metoda linearne polarizacija 79
3.4. Potenciodinamička polarizacijska mjerenja 81
3.5. Analiza površine uzoraka optičkim mikroskopom 83
4. RASPRAVA 85
5. ZAKLJUČAK 97
6. LITERATURA 98

UVOD

Široka primjena konstrukcijskih materijala od kojih su, zbog brojnih pozitivnih karakteristika, najviše zastupljeni metali,[1,2] kao posljedicu ima izlaganje istih djelovanju različitih vanjskih utjecaja koji uzrokuju štetne promjene, umanjujući im uporabnu vrijednost. Korozija je proces koji predstavlja najveći problem jer osim što smanjuje uporabnu vrijednost i vijek trajanja materijala, uzrokuje i ekološke te ekonomske probleme.[3] Zato se podliježe metodama zaštite.[3-47]

Inhibitori korozije smanjuju korozijsko djelovanje agresivnih komponenti elektrolita pa je odabir odgovarajućeg inhibitora ključan. Budući da je mnogo inhibitora korozije toksično i predstavlja opasnost za okoliš, njihova je upotreba ograničena te su u posljednjem desetljeću zelene alternative dobile sve više pozornosti.[3,48] Dobivaju se iz prirodnih proizvoda i većina djeluje antikorozivno, dok su istovremeno ekološki prihvatljivi te bezopasni. Biljni ekstrakti smatraju se bogatim izvorima kemijskih spojeva s antikorozivnim djelovanjem.[48-59]

U Sredozemnom i Jadranskom moru smeđe su alge glavni građevni elementi bentoske vegetacije,[60] čineći tako dostupan izvor prirodnih organskih spojeva.

Padina pavonica (Paunov rep) široko je rasprostranjena smeđa alga iz koje su, od početka prošlog stoljeća, izolirani brojni primarni i sekundarni metaboliti odgovorni za čitavu lepezu bioloških aktivnosti.[61-139]

Krasi je visok sadržaj minerala, aminokiselina, vitamina topljivih u mastima, karotenoida, terpenoida, polisaharida, steroida, lipida te posebno fenolnih spojeva, od kojih se mogu izdvojiti florotanini karakteristični isključivo za smeđe alge.[70-139]

Ekološki je i medicinski važna alga, koja pokazuje antimikrobne, antivirusne, antipiretičke, antitumorske, antidijabetičke, antialergijske, protuupalne te antioksidacijske aktivnosti.[64-139]

Korištena je za pripravu nutraceutika, kozmetičkih i farmaceutskih proizvoda te je bogata bioaktivnim spojevima s potencijalnim zdravstvenim prednostima[120,121] pa je, stoga, preporučena alternativa u prehrani.[66-121]

Također, recentna istraživanja pokazala su visoku djelotvornost ekstrakata algi kao inhibitora korozije bakra,[140] čelika[141-145] i legura aluminija[146] pri različitim uvjetima.

U ovom radu ispitana je mogućnost primjene vodenih ekstrakata smeđe alge *Padina pavonica*, u volumnim koncentracijama 0,2 %, odnosno 0,8 %, prikupljene na lokaciji Lučka kapetanija, Split, početkom veljače 2018. godine, kao inhibitora korozije bakra, AISI 304 nehrđajućeg čelika te aluminija tehničke čistoće u 0,5 mol dm^{-3} otopini NaCl.

Izvršena je ekstrakcija fenolnih spojeva u ultrazvučnoj kupelji te je sadržaj ukupnih fenola određen spektrofotometrijski. Daljnja su ispitivanja provedena elektrokemijskim metodama (metodom mjerenja potencijala otvorenog kruga, metodom linearne polarizacije i potenciodinamičkom polarizacijskom metodom), dok je površina ispitivanih materijala analizirana optičkim mikroskopom pri različitim uvećanjima.

1. OPĆI DIO

1.1. Konstrukcijski materijali

Materijal, pojam bez kojeg život kakav danas znamo zvuči nezamisliv, podrazumijeva čvrstu tvar koja ulazi u sastav različitih materijalnih tvorevina. Kako se razvijala civilizacija, razvijali su se i materijali.

Kroz kameno, bakreno, brončano i željezno doba očitovao se njihov značaj u prapovijesti, a njihova primjena u svim sferama života ukazuje na isti i danas. Proučavanje sastava, strukture i svojstava čini sponu između temeljnih znanosti i inženjerstva, a zbog svoje velike primjene, tehnički, odnosno konstrukcijski metali, zauzeli su posebnu skupinu.[1,2]

Konstrukcijski materijali dijele se na metalne materijale, anorganske nemetalne materijale, organske materijale te posebne materijale (kompozite, nanomaterijale i dr.).[3]

Metalima (lat. *metallum*: rudnik; ruda)[4] pripadaju elementi s lijeve strane te u sredini periodnog sustava elemenata, a karakteriziraju ih metalna svojstva: dobra električna i termička vodljivost, metalni sjaj, kovkost i duktilnost, a najčešće i velika gustoća pa su, osim žive, koja je u tekućem, pri sobnoj temperaturi u čvrstom agregatnom stanju. Može se smatrati kako kemijska svojstva metala proizlaze iz sposobnosti elemenata da izgube elektrone i dijeleći slobodne, delokalizirane elektrone, tvore metalnu vezu.

Dakle, elementi s niskom energijom ionizacije, vjerojatno će biti metali.

Rijetko se koriste u elementarnom stanju, već se, zbog poboljšanja mehaničkih i kemijskih svojstava, legiraju. Legure se proizvode kombiniranjem dva ili više metala ili metala i nemetala u rastaljenom stanju te njihovim hlađenjem. Zbog brojnih pozitivnih fizikalnih i kemijskih karakteristika, jedni su od najzastupljenijih i najčešće primjenjivanih sirovina te konstrukcijskih materijala pa su, upravo iz tog razloga, izloženi raznim vanjskim utjecajima, od kojih je svakako najznačajnija korozija. Najkorišteniji metalni konstrukcijski metali u praksi na bazi su bakra, željeza, aluminija, cinka, olova, kositra, titanija, magnezija te njihovih legura.[5,6]

1.1.1. Bakar

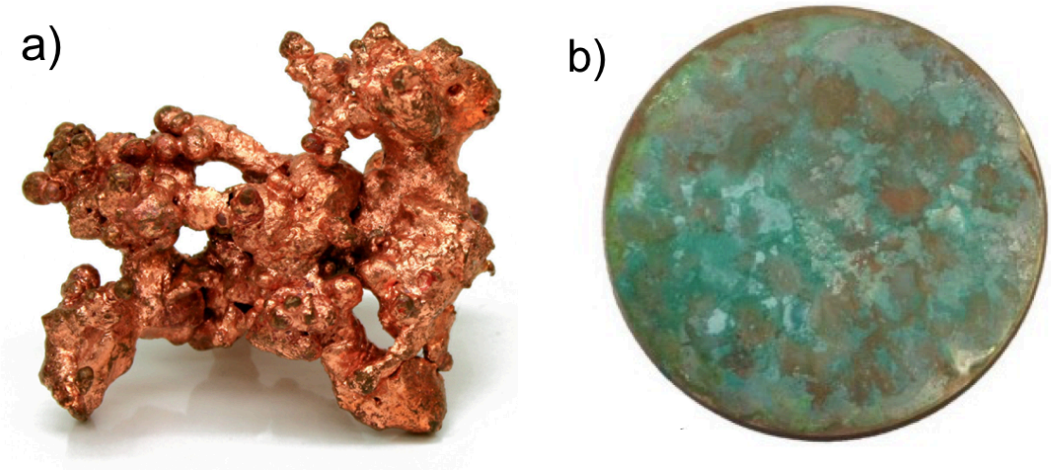
Bakar je poznat još iz prapovijesnih vremena, kada se upotrebljavao za izradu oruđa i oružja, a kako je u antičko doba dolazio gotovo jedino s Cipra, bio je poznat pod nazivom *aes cyprium* (ciparska ruda), iz čega potječe njegovo latinsko ime (*cuprum*).[7] Nakon željeza, tehnički je najvažniji metal, međutim, njegov je udio u Zemljinoj kori vrlo nizak, samo $1x10^{-4}$ %, ali su mu nalazišta jako koncentrirana i dostupna. U prirodi se nalazi i kao elementarna tvar i u obliku sulfidnih te nešto manje oksidnih ruda.[8]
Zbog jednog nesparenog elektrona u s-orbitali valentne ljuske, pripada 11. skupini periodnog sustava (tablica 1).

Tablica 1. Karakteristike bakra[8,9]

Simbol	Cu
Atomski broj	29
Relativna atomska masa (g mol^{-1})	63,546
Elektronska konfiguracija	[Ar] $3d^{10}$ $4s^1$
Oksidacijska stanja	+1 +2 (+3)
Elektronegativnost	1,9
Atomski radijus (pm)	127,8
Gustoća (g cm^{-3})	8,92
Talište/Vrelište (ºC)	1083/2,567

Metal je karakteristične svijetlocrvene do crvenkastosmeđe boje (slika 1a), relativno mekan, ali vrlo žilav i rastezljiv pa se lako oblikuje. Najmanje je reaktivan element prve periode prijelaznih elemenata. Stabilan je u čistom zraku, ali duljim stajanjem dobiva zelenu patinu (slika 1b) koja, ovisno o nečistoćama u atmosferi, može biti hidroksidikarbonat, hidroksidisulfat ili hidroksidiklorid. U prisutnosti zraka reagira s razrijeđenim kiselinama, a u

odsutnosti istog, zbog pozitivnog standardnog redukcijskog potencijala, ne reagira s neoksidirajućim kiselinama, odnosno s kiselinama koje nemaju izražena oksidacijska svojstva, već reagira s dušičnom i vrućom koncentriranom sumpornom kiselinom. Nakon srebra, metal je kojeg karakterizira najveća vodljivost elektriciteta, što mu osigurava široku primjenu u elektrotehnici. Izvanredna toplinska vodljivost, otpornost prema koroziji i dobre mehaničke osobine, omogućavaju mu i primjenu u drugim područjima, u ulozi električnih vodiča, u gradnji generatora, motora i transformatora, za izradu spremnika, cijevi, izmjenjivača topline i drugih uređaja za kemijsku i prehrambenu industriju te kućanstvo, a bakreni lim ima ulogu u pokrivanju krovova.[8-10]



Slika 1. Bakar a) bez patine,[11] b) prekriven patinom.[12]

Bakrene slitine čvršće su od čistog bakra, lakše se lijevaju i zavaruju, ali slabije vode elektricitet i toplinu. One su uglavnom s cinkom, kositrom, niklom, aluminijem, manganom i silicijem. Slitine s cinkom nazivaju se mjed, a zamijeni li se dio cinka niklom, nastaje novo srebro. Pod pojmom bronce podrazumijevaju se sve bakrene slitine koje ne sadrže cink kao glavni legirni dodatak. Bakar se kao legirni element za poboljšanje mehaničkih svojstava dodaje aluminijskim slitinama i slitinama plemenitih metala.

Bakrov(II) acetat, bakrov(II) bazični karbonat, bakrov(I) klorid, bakrov(II) klorid, bakrov(I) cijanid, bakrov(II) hidroksid, bakrov(I) oksid, bakrov(II) oksid

te bakrov(II) sulfat pentahidrat (modra galica), spojevi su bakra od najveće tehničke važnosti.[9]

1.1.2. Nehrđajući čelik

Čelik (tur. *çelik*), konstrukcijski je materijal sa širokom primjenom u gotovo svim područjima tehnike u suvremenoj civilizaciji, a ista se temelji na njegovim izvanrednim svojstvima kao što su velika čvrstoća, tvrdoća, duktilnost, elastičnost, otpornost prema koroziji i toplini, magnetska permeabilnost te toplinska vodljivost, kojima se ne mogu pohvaliti drugi, jednako pristupačni i razmjerno jeftini materijali.[13]

Kemijski gledano, čelici su slitine željeza, ugljika i drugih elemenata. Dodavanjem ugljika (C), poboljšavaju se mehanička i kemijska svojstva, a ovisno o njegovom postotku, čelici se klasificiraju kao niskougljični, srednjeugljični i visokougljični. Niskougljični čelici sadrže do 0,25 % C, srednjeugljični 0,25 % do 0,45 %, a visokougljični čelici sadrže 0,45 % do 1,50 % C. Dodavanjem drugih metala ovim ugljičnim čelicima, može se manipulirati strukturom, svojstvima pa stoga i primjenom čelika.[5]

Nehrđajući čelik (engl. *stainless steel*) zajednički je naziv za korozijski postojane slitine željeza s kromom kao osnovnim legirnim elementom. U usporedbi s brojnim drugim metalima i materijalima, nehrđajući čelici relativno su nova klasa, čija se važnost danas najbolje očituje primjenom u nizu područja: arhitekturi, brodogradnji, građevinarstvu, automobilskoj, kemijskoj i drugim industrijama te medicini – od medicinskih instrumenata pa do implantata.

Zbog odlučujućeg utjecaja na fizikalna i mehanička svojstva, najčešći kriterij podjele nehrđajućih čelika po njihovoj je kristalografskoj strukturi na sobnoj temperaturi. Tako su nehrđajući čelici prema kristalografskim fazama podijeljeni u četiri osnovne klase:

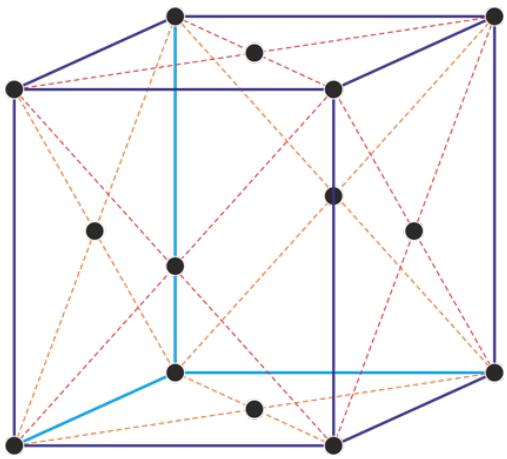
1. feritni,
2. austenitni,
3. martenzitni i
4. austenitno-feritni (dupleks) nehrđajući čelici.[14]

Nazivi klasa potječu od alotropskih modifikacija željeza, osnovne komponente svih čelika. Željezo pokazuje alotropiju, tj. javlja se u više kristalnih formi ovisno o temperaturi. Tako je ferit intersticijski kristal, mješanac ugljika i *α* željeza, s deformiranom volumnocentriranom kubičnom (BCC) rešetkom, a austenit intersticijski kristal, mješanac ugljika i γ željeza, s deformiranom plošnocentriranom kubičnom (FCC) rešetkom. Naglim hlađenjem austenita nastaje martenzitna struktura, koja pak podrazumijeva tetragonsku prostornocentriranu rešetku (BCT).[14,17]

Austenitni čelici najveća su i uporabno najvažnija skupina unutar obitelji nehrđajućih čelika. Uglavnom sadrže 0,02 – 0,15 % C, 15 – 20 % Cr, 7 – 20 % Ni, uz moguće dodavanje određene količine molibdena, titanija, niobija, tantala i dušika. Svi dodaci, osim dušika, dovode do pojave ferita u mikrostrukturi.[15,16]

Nemagnetični su, karakterizira ih odlična plastičnost te oksidacijska i korozijska otpornost (posebno na atmosfersku koroziju i koroziju pri povišenoj temperaturi). Kao što je navedeno, imaju plošnocentriranu kubičnu kristalnu rešetku, koja osigurava visoku deformabilnost i postojanost u širokom temperaturnom rasponu (od tališta do vrlo niskih temperatura).[14,16,18,19]

Kristalna struktura austenitnog čelika prikazana je na slici 2:



Slika 2. Kristalna struktura austenitnog čelika.[20]

Inoks i prokrom sinonimi su i trgovački nazivi za ovaj čelik.[18]

Primjenjuje se u prehrambenoj, kemijskoj, farmaceutskoj, tekstilnoj, filmskoj i foto industriji, industriji celuloze i papira, za izradu kućanskih aparata, ugostiteljske opreme, proizvodnju kirurških i medicinskih instrumenata.[19]

Svi se austenitni čelici prema vrsti gamagenih legirnih elemenata mogu podijeliti u dvije podskupine:

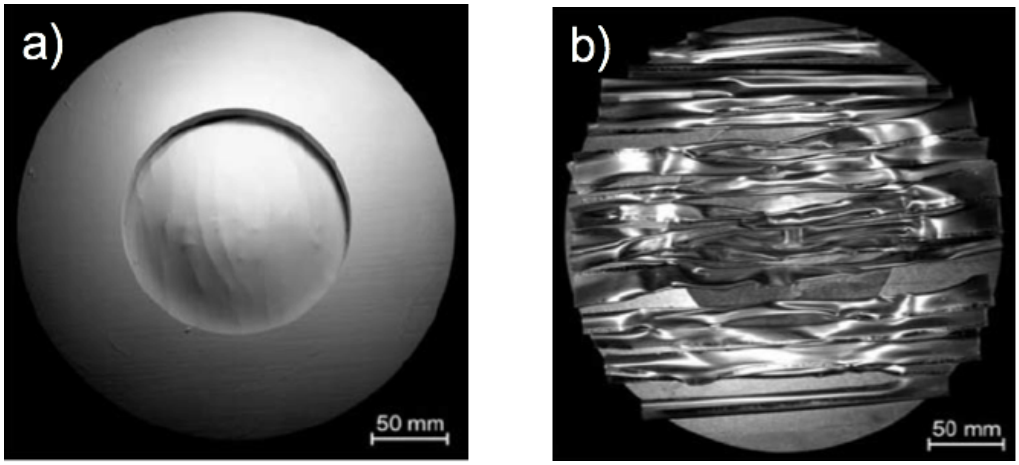
- austenitni nehrđajući čelici s niklom i
- Ni-Mn-N – austenitni nehrđajući čelici.

Prema američkom sustavu označavanja (engl. AISI – *American Iron and Steel Institute*) prva podskupina pripada seriji 300, a čelici iz druge podskupine spadaju u seriju 200. Iako je razvijeno mnogo različitih vrsta austenitnih čelika, vrste s oznakom 300 (po AISI sustavu) najstarije su te imaju najširu primjenu.[21]

Uklanjanje ili smanjenje potencijalnih nedostataka može se postići povišenjem udjela kroma, sniženjem udjela ugljika te legiranjem molibdenom, niklom, titanijem ili niobijem. Znatna poboljšanja svojstava postižu se dobivanjem vrlo niskih udjela nečistoća i primjesa pomoću suvremenih metoda rafinacije (indukcijska vakuumska peć, elektronski mlaz i slično) te se zbog niskih udjela „dodataka“, takvi čelici nazivaju ELA čelici (engl. *Extra Low Additions*). Ukoliko je potrebno dodatno spriječiti pojavu interkristalne korozije, to se postiže snižavanjem sadržaja ugljika ispod 0,03 %. U stručnoj se literaturi takvim čelicima, uz brojčanu oznaku dodaje slovni dodatak L, LC ili ELC (engl. *Low Carbon* ili *Extra Low Carbon*).[16]

Najčešće primjenjivani austenitni čelici su: AISI 304, AISI 304L, AISI 316, AISI 316L, AISI 316Ti, AISI 321 i AISI 310S.[19]

Čelik tipa 304 (slika 3) temeljni je, najsvestraniji i najčešće korišten nehrđajući čelik. To je 18/10 Cr-Ni čelik, otporan na kiseline te ga je moguće koristiti za temperature do 300 °C.[22]



Slika 3. AISI 304 nehrđajući čelik a) prije, b) nakon mehaničkog djelovanja.[23]

Ovaj je čelik otporan na vodu, vodenu paru, vlagu iz zraka, konzumne, kao i na slabe organske i anorganske kiseline te ima široke mogućnosti primjene, od prehrambene industrije, proizvodnje pića, u mljekarstvu, pivarstvu i podrumarstvu, u farmakološkoj i kozmetičkoj industriji, u izradi kemijskih aparata, arhitekturi, automobilskoj industriji, za kućanske predmete i aparate, kirurške instrumente, sanitarne uređaje pa do upotrebe u proizvodnji izmjenjivača topline.[22]

1.1.3. Aluminij

Aluminij, s masenim udjelom od 7,5 %, zauzima treće mjesto prema rasprostranjenosti u Zemljinoj kori, odmah nakon kisika i silicija. U prirodi se nikada ne pojavljuje kao elementarna tvar, nego pretežno u obliku alumosilikata, a industrijski se dobiva isključivo iz rude boksita.

Poput srebra bijel, mekan i lagan metal karakterizira dobra električna vodljivost i mogućnost izvlačenja u tanku foliju valjanjem. Ipak, električna vodljivost aluminija je 60 % vodljivosti bakra, ali zbog male gustoće, žica aluminija ima polovinu mase bakrene žice iste električne vodljivosti.[8]

U tablici 2 navedene su neke karakteristike aluminija.

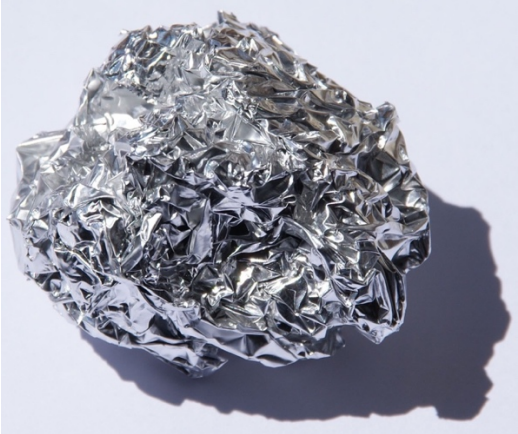
Tablica 2. Karakteristike aluminija[8,24]

Simbol	Al
Atomski broj	213
Relativna atomska masa (g mol^{-1})	26,981
Elektronska konfiguracija	[Ne] $3s^2$ $3p^1$
Oksidacijska stanja	+3
Elektronegativnost	1,61
Atomski radijus (pm)	143,2
Gustoća (g cm^{-3})	2,70
Talište/Vrelište (ºC)	660/2467

Za posljedicu sudjelovanja manje od tri elektrona u metalnoj vezi, aluminij ima dosta nižu temperaturu tališta od očekivane s obzirom na položaj u periodnom sustavu elemenata.

Iako ima vrlo nizak standardni redukcijski potencijal (-1,68 V), ne pokazuje svojstva koja takvom potencijalu odgovaraju, kao što su vrlo lako formiranje spojeva i korozija. Korozija se brzo zaustavlja jer aluminij na površini stvara zaštitni oksidni sloj, Al_2O_3, koji mu daje plemenitiji karakter i omogućava postojanost na zraku, u vodi i nitratnoj kiselini. Odvaja aluminij od agresivnog medija i koči elektrokemijske reakcije – odgovoran je za njegovu antikorozivnost. Taj mu sloj, s druge strane, ograničava upotrebu jer otežava zavarivanje i lemljenje pa se mora ukloniti kemijskim ili mehaničkim postupcima.[3,8] Ukoliko se sloj ošteti, oksidacijom odmah dolazi do formiranja novog. Njegovu je kvalitetu moguće poboljšati postupcima kemijskog fosfatiranja i kromatiranja te provođenjem anodizacije, kojom se umjetno povećava debljina oksidnog sloja (eloksiranje).[25]

Aluminij (slika 4) reagira s kiselinama i lužinama uz razvijanje vodika. Reakcijom s kiselinama nastaje trovalentni aluminijev kation, a reakcijom s lužinama, aluminatni anion.[26]



Slika 4. Aluminij.[27]

Aluminij se dosta upotrebljava u industriji automobila, aviona, brodova te u elektrotehničkoj industriji. Dijelovi motora i nekih drugih električnih uređaja napravljeni su upravo od aluminija kako bi bili što manje mase. Zbog dobrih mehaničkih, električnih i kemijskih svojstava pa i lijepa izgleda, aluminij se upotrebljava i u kemijskoj te prehrambenoj industriji, kućanstvu, građevinarstvu, a aluminijev prah služi kao pigment u bojama, kao sastojak eksploziva, raketnoga goriva i za aluminotermiju.[26]

Dakle, njegova lakoća, otpornost na koroziju i činjenica da se lako reciklira, omogućavaju mu široku tehnološku upotrebu.

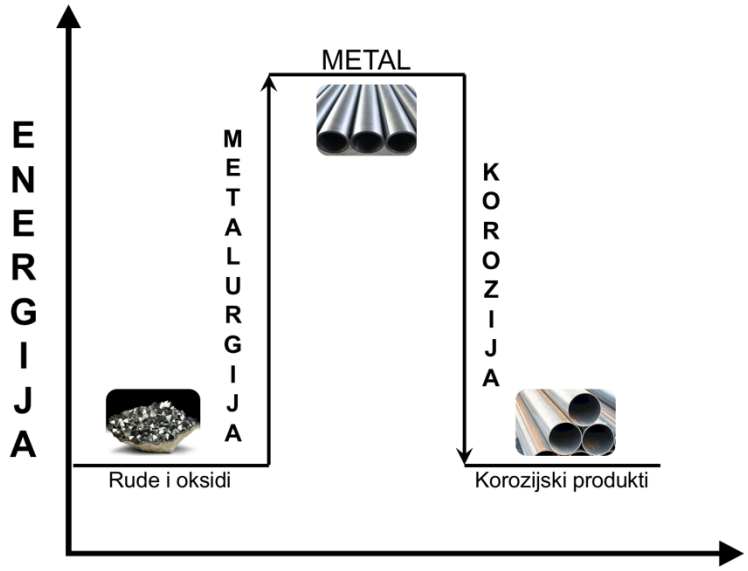
Čisti je aluminij premekan pa se prerađuje u slitine kako bi mu se poboljšala svojstva pa time i povećala primjena. Od aluminijskih slitina tehnički su najvažnije one s bakrom, manganom, silicijem, magnezijem i cinkom. Odlikuju se malom gustoćom uz znatnu čvrstoću, otpornost prema koroziji i kemijskim utjecajima te sposobnošću oblikovanja i lijevanja.[3,8,26]

S obzirom na otežanu rafinaciju sirovog aluminija, najčešće se dobiva metal oko 99,0 %-tne čistoće. Moguće je dobiti i aluminij veće čistoće (do 99,999 %), ali uz bitno višu cijenu.[25]

Aluminij tehničke čistoće ima široku primjenu: koristi se za izradu aparata, posuda i rezervoara u prehrambenoj i kemijskoj industriji, za izradu kuhinjskog posuđa, u graditeljstvu (krovovi, žljebovi, ukrasi), za pakiranje (tube, folije, limenke) te za izradu električnih vodiča.[28]

1.2. Korozija

Korozija potječe od latinske riječi *corrodere* što znači "nagrizati" te se može definirati kao spontan i nezaustavljiv proces razaranja strukture metala. Temeljni uzrok ili pokretačka snaga korozije težnja je neplemenitih metala da se iz metastabilnog stanja više, vrate u ravnotežno stanje niže energije, koju su imali prije nego su ekstrahirani iz ruda i oksida (slika 5). Dakle, korozija je proces dostizanja minimalne razine energije sustava, koji je praćen negativnom promjenom Gibbsove energije ($\Delta G < 0$).[14]
Uzrokuje promjenu uporabnih svojstava metala te može dovesti do oštećenja funkcije metala, okoliša ili tehničkog sustava koji oni čine.[29]



Slika 5. Prikaz energijskih promjena pri dobivanju i koroziji metala.[3]

Količina napadnutog konstrukcijskog materijala, kao posljedica napretka tehnologije pa samim time sve češće primjene visokih temperatura, tlakova i agresivnih kemikalija, sve je veća te će takvi pogoršani korozijski uvjeti, ukoliko se zanemare, uzrokovati materijalne gubitke, prestanak proizvodnje ukoliko se radi o industrijskom pogonu te se mogu reflektirati na život, zdravlje ljudi i okoliš.

Korozija se klasificira prema:

1. mehanizmu djelovanja,
2. izgledu, odnosno geometrijskom obliku korozijskog oštećenja,
3. korozijskoj sredini.[3]

1.2.1. Korozija prema mehanizmu djelovanja

Osnovna je podjela korozije na kemijsku i elektrokemijsku, a glavna se razlika zasniva na mehanizmu djelovanja. Kemijska korozija odvija se u neelektrolitima, medijima koji ne provode električnu struju, kao posljedica izravne reakcije metala i najčešće suhog reaktivnog plina ili bezvodne organske tekućine. Najčešći su korozijski produkti oksidi i sulfidi. Za razliku od kemijske, elektrokemijska se korozija odvija u elektrolitima, medijima s ionskom vodljivošću. Odvija se redoks proces, odnosno dolazi do oksidacije atoma metala, koji je u ulozi reducensa, u slobodni kation kao primarni produkt, uz istodobnu redukciju nekog oksidansa (depolarizatora).[30-33]

1.2.1.1. Kemijska korozija

Kemijska korozija proces je reakcije atoma metala s molekulama nekog elementa ili spoja iz okoline, pri čemu izravno nastaju korozijski produkti. Može se odvijati u neelektrolitima i suhim plinovima. Vrući plinovi i organske tekućine najvažniji su mediji koji u praksi izazivaju kemijsku koroziju metala. Uvjet nastanka kemijske korozije u plinovima njihova je suhoća, odnosno visoka temperatura, koja ne dopušta nastanak vode ni vodene otopine na metalu jer bi inače došlo do odvijanja elektrokemijske korozije. Tekući neelektroliti, kao što su organske tekućine i otopine raznih tvari u njima, mogu izazvati kemijsku koroziju, ali samo ako su bezvodni jer u suprotnom dolazi do elektrokemijske korozije. Primjer ove vrste korozije oksidacija je metala s kisikom: [3,31-33]

$$x\mathrm{Me} + \frac{y}{2}\mathrm{O_2} \rightarrow \mathrm{Me}_x\mathrm{O}_y \qquad (1)$$

1.2.1.2. Elektrokemijska korozija

Elektrokemijska je korozija pojava kod koje atomi metala izlaze iz kristalne rešetke, pri čemu gube elektrone, a kao posljedica prvo nastaju slobodni ioni, koji tek sekundarnim procesima daju produkte korozije. Kako bi se elektrokemijska reakcija korozije uopće odvila, sustav mora imati određene osnovne elemente: anodu i katodu između kojih mora postojati razlika potencijala, elektrolit i nekakav oblik veze između anodnog i katodnog područja, koji će omogućiti tok elektrona. Ova vrsta korozije odvija se prema zakonima elektrokemijske kinetike u otopinama elektrolita kao što su voda, vodene otopine kiselina, lužina i soli te se odvija preko niza reakcija koje uključuju prijenos elektrona i iona. Moguć način pojave elektrokemijske korozije stvaranje je mikroelemenata na tehničkim metalima koji nisu potpuno čisti pa tako ni elektrokemijski homogeni. Razlika potencijala može nastati kao posljedica neravnomjernih vanjskih i unutarnjih naprezanja i deformacija, kristalografske nehomogenosti površine metala, neravnomjerno nanesenih filmova i prevlaka na metalnoj površini, elektrolita neujednačenog sastava, koncentracije, brzine protjecanja i temperature, neravnomjerne pristupačnosti kisika otopljenog u elektrolitu. Anoda i katoda ne moraju nužno biti dva odvojena metala, već ih mogu tvoriti i različita područja istog metala jer zbog lokalne razlike potencijala na površini, isti materijal postaje anoda i katoda. Do stvaranja mikroelemenata, a time i do pojave elektrokemijske korozije, najčešće dolazi zbog različite koncentracije otopljenog kisika u točkama elektrolita ili stvaranjem galvanskog članka, u kojemu je korodirajući metal jedna od elektroda. U galvanskim se člancima otapa elektroda s negativnijim potencijalom.

Elektrokemijska je korozija redoks proces, koji se sastoji od međusobno paralelnih reakcija oksidacije i redukcije.

Proces elektrokemijske korozije može se prikazati reakcijama: [31-33]

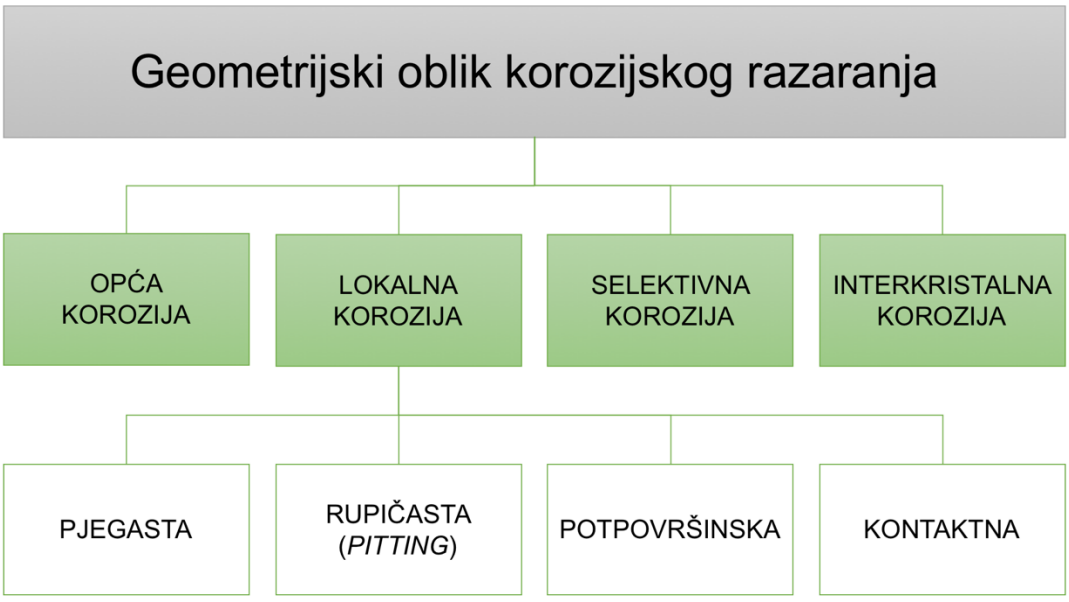
$$\mathrm{Me} \rightarrow \mathrm{Me}^{z+} + z^{-} \quad \text{(oksidacija)} \tag{2}$$

$$z^{-} + \mathrm{Oks} \rightarrow \mathrm{Oks}^{z-} \quad \text{(redukcija)} \tag{3}$$

$$\mathrm{Me} + \mathrm{Oks} \rightarrow \mathrm{Me}^{z+} + \mathrm{Oks}^{z-} \tag{4}$$

1.2.2. Korozija prema izgledu korozijskog oštećenja

Vrste korozije prema geometrijskom obliku korozijskog razaranja prikazane su na slici 6.



Slika 6. Klasifikacija korozije prema geometrijskom obliku korozijskog razaranja.

1.2.3. Korozija prema korozijskim sredinama

Korozijsko oštećenje može biti uzrokovano utjecajem raznih čimbenicima pa se tako, prema korozijskim sredinama, može podijeliti na:

- atmosfersku koroziju,
- koroziju u tlu,
- koroziju u suhim plinovima,
- koroziju u neelektrolitnim tekućinama,
- koroziju u elektrolitima,
- kontaktnu koroziju,
- koroziju zbog lutajućih struja,
- koroziju uz naprezanje,
- biokoroziju.[3]

1.2.3.1. Biokorozija

Biokorozija ili biološka korozija najčešća je pojava na brodovima i u lukama, nastala kao posljedica djelovanja flore i faune. Na metalima se biokorozija karakterizira kao mikrobiološka korozija, koju ubrzavaju bakterije taložeći se na površini i izlučujući organske kiseline. Zbog toksičnih spojeva za žive organizme u moru i tlu, predstavlja veliki ekološki, ali i ekonomski problem s obzirom na količinu potrošenih biocidnih kemikalija.[3,32]
Posljedice biokorozije mogu se vidjeti na slici 7.

Slika 7. Biokorozija.[32]

1.2.4. Korozija bakra

Za široku primjenu bakra u raznim industrijskim granama odgovorna su njegova dobra mehanička svojstva, izvanredna električna i toplinska vodljivost te otpornost prema koroziji, posebno u neoksidirajućim sredinama, što potvrđuju njegovi standardni redukcijski potencijali:

$E°(Cu/Cu^{2+}) = + 0,337$ V

$E°(Cu/Cu^{+}) = + 0,520$ V.[33]

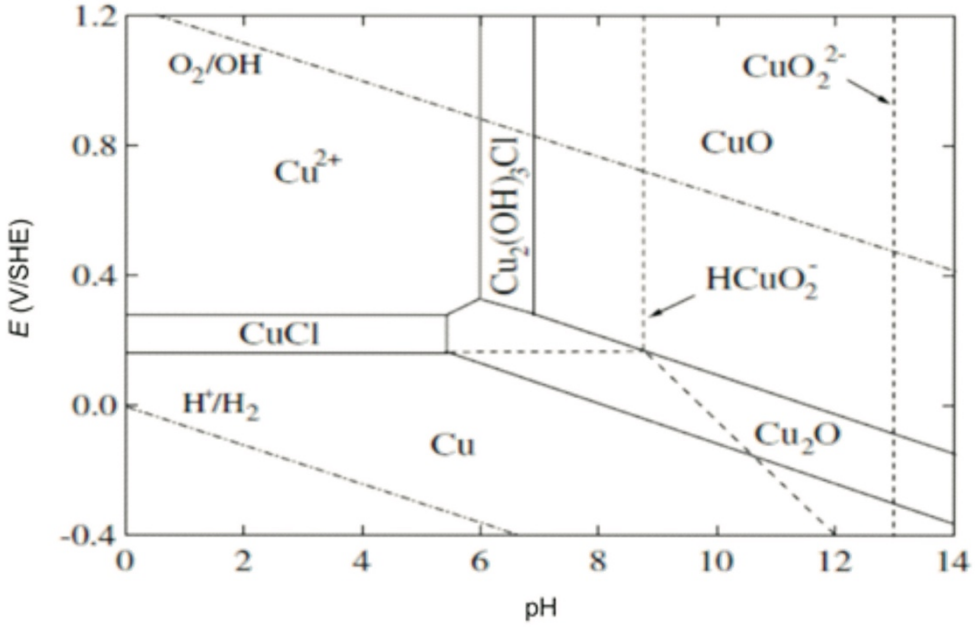
Korozija bakra i njegovih legura dosta je istražena u različitim medijima te je utvrđeno kako kompleksirajući ioni, od kojih posebno kloridni, imaju važan utjecaj jer u velikoj mjeri izazivaju koroziju. Na površini bakra stvaraju se zaštitni filmovi, koji se sastoje uglavnom od produkata korozije, CuCl i Cu_2O. Iako se CuCl brzo formira, nakon duljeg vremena uranjanja u NaCl otopini, Cu_2O postaje dominantna komponenta.

Karakteristično svojstvo bakra njegova je osjetljivost na koroziju pri velikim brzinama strujanja vodenih otopina, nazvana „udarni napad“. Ta je vrsta erozijske korozije posebno izražena u aeriranim otopinama, u kojima ona raste porastom sadržaja klorida i smanjenjem pH.

U morskoj vodi brzina korozije bakra iznosi 0,02 – 0,07 mm god^{-1} kada je bakar konstantno uronjen, a kod periodičnog uranjanja, brzina korozije je 0,02 – 0,1 mm god^{-1}. Dakle, otpornost bakra prema koroziji u morskoj vodi na zadovoljavajućem je nivou kada je brzina kretanja vode manja od 1 m s^{-1}.[34]

Elektrokemijsku koroziju metala moguće je prikazati dijagramom, koji termodinamičke uvjete prikazuje kao funkciju elektrodnog potencijala (*E*) i koncentracije vodikovih iona, izražene kao pH elektrolita. Takvi *E*–pH ili Pourbaixovi dijagrami pokazuju uvjete pri kojima je metal stabilan i ne korodira, gdje nastaju topljivi reakcijski produkti i odvija se korozija ili nastaju netopljivi reakcijski produkti pa je metal u pasivnom stanju.[35,36]

E–pH dijagram za bakar prikazan je na slici 8.



Slika 8. Pourbaixov dijagram za Cu u morskoj vodi saliniteta 35 ‰ pri 25 ºC.[36]

Prema Pourbaixovom dijagramu za Cu u NaCl otopini, može se vidjeti kako je do pH ≈ 6 glavni korozijski produkt CuCl te kako ne dolazi do stvaranja stabilnog površinskog oksidnog sloja.

Bakar se u otopini klorida otapa prema reakcijama: [35-37]

$$\mathrm{Cu} + \mathrm{Cl^-} \rightarrow \mathrm{CuCl_{ads}} + \mathrm{e^-} \quad (5)$$

$$\mathrm{CuCl_{ads}} + \mathrm{Cl^-} \rightarrow \mathrm{CuCl_2^-} \quad (6)$$

$$\mathrm{Cu} + 2\mathrm{Cl^-} \rightarrow \mathrm{CuCl_2^-} + \mathrm{e^-} \quad \text{(sporo)} \quad (7)$$

Kako je CuCl slabo topljiv u otopini NaCl, dolazi do nastajanja kompleksnog iona $CuCl_2^-$, a reakcija je ireverzibilna uglavnom zbog snažnog, termodinamički povoljnijeg kompleksiranja bakrova, kloridnim ionom.

U katodnoj reakciji u neutralnim otopinama dominira ireverzibilna redukcija kisika:[35-37]

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \quad (8)$$

U otopini NaCl, bakrov(I) oksid, čija stabilnost ovisi o koncentraciji kloridnih iona, može nastati i hidrolizom $CuCl_2^-$ iona: [35-37]

$$2CuCl_2^- + H_2O \rightarrow Cu_2O + 2H^+ + 4Cl^- \quad (9)$$

ili izravno oksidacijom bakra:

$$2Cu + H_2O \rightarrow Cu_2O + 2H^+ + 2e^- \quad (10)$$

Ukoliko pasivni film koji nastane na metalu nema dobra zaštitna svojstva, u prisutnosti agresivnih iona doći će do pojave *pitting* korozije, koja je vrlo opasna zbog brzog prodiranja duboko u masu metala, što pod naprezanjem može dovesti do pucanja konstrukcije. Pojava *pitting* korozije može se anulirati ili reducirati korištenjem inhibitora i legiranjem.[35-37]

1.2.5. Korozija nehrđajućeg čelika

Austenitni nehrđajući čelici imaju superiornu otpornost prema koroziji, izvrsna mehanička svojstva i dobru sposobnost zavarivanja. AISI 304 dominantan je austenitni nehrđajući čelik te ima primjenu gotovo u svim industrijama. Njegova otpornost prema koroziji posljedica je postojanja tankog sloja kromovog oksida na površini, a isti se može kategorizirati kao regenerirajući sloj, koji se nakon oštećenja, u prisutnosti kisika, može brzo izliječiti. Pri normalnim atmosferskim uvjetima i u vodi, nehrđajući čelik, kao što je AISI 304, neće korodirati. Međutim, dođe li u dodir s nekim kemikalijama, osobito s kiselinama, lužinama i kloridnim ionima, podliježe koroziji, za vrijeme koje dolazi do ravnomjernog gubitka metala na cijeloj površini čelika.[38-40]

Do korozije čelika dolazi uslijed odvijanja anodne oksidacije željeza prema reakciji: [41]

$$\mathrm{Fe(s) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + 2e^-} \quad (11)$$

uz odvijanje odgovarajuće katodne reakcije: [41]

a) bez kisika $\mathrm{2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)}$ (12)

a) s kisikom $\mathrm{4H^+(aq) + O_2\,(g) + 4e^- \rightarrow 2H_2O}$ (13)

Osim njih, odvijaju se i sekundarne reakcije, a pH vrijednost je ta koja određuje koja će se sekundarna reakcija odviti.

Pri pH > 2 odvijat će se: [41]

$$\mathrm{4Fe^{2+} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe^{3+} + 4OH^-} \quad (14)$$

Pri 2 < pH > 5,5 dolazi do taloženja oksid-hidroksida, hidratiziranih oksida i hidroksida dvovalentnog i trovalentnog željeza:[41]

$$\mathrm{4Fe^{2+} + O_2 + 6H_2O \rightarrow 4FeO(OH) + 8H^+} \quad (15)$$

Pri pH > 5,5 prvo dolazi do taloženja željezo(II) hidroksida:[41]

$$\mathrm{Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2} \quad (16)$$

koji zatim u prisustvu kisika oksidira prema jednadžbama:[41]

$$\mathrm{4Fe(OH)_2 + O_2 \rightarrow 4FeO(OH) + 2H_2O} \quad (17)$$

$$\mathrm{6Fe(OH)_2 + O_2 + (2x - 6)H_2O \rightarrow 2(Fe_3O_4\,x\,H_2O)} \quad (18)$$

Smjesa oksid-hidroksida, hidratiziranih oksida i hidroksida željeza nastala ovim i srodnim reakcijama naziva se hrđom, a njezin se sastav može izraziti formulom: $xFe_2O_3 \times yFeO \times zH_2O$.[41]

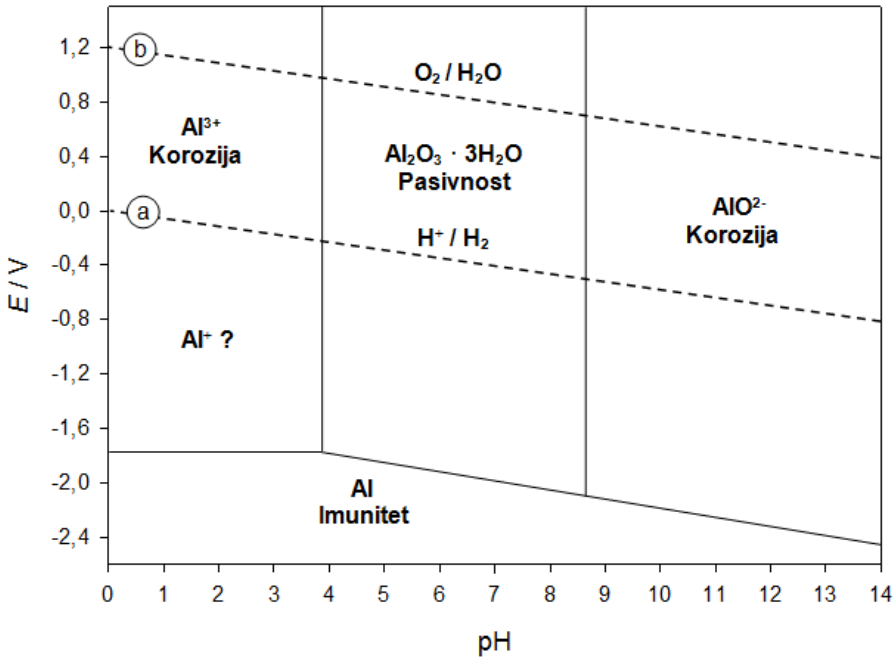
1.2.6. Korozija aluminija

Aluminij se zbog svojih kvalitetnih svojstava brzo popeo na drugo mjesto u proizvodnji metala u svijetu, odmah nakon željeza. S termodinamičkog aspekta, jako reagira s kisikom i vlažnim zrakom, ali je upravno to svojstvo odgovorno za njegovu stabilnost, s obzirom da pri takvim uvjetima stvara zaštitni sloj od oksida i hidratiziranih oksida male električne vodljivosti. Taj ga sloj štiti od agresivnog medija i blokira bilo kakve elektrokemijske reakcije, ali otežava njegovo zavarivanje i lemljenje, što mu ograničava upotrebu. Temeljna značajka korozijskog ponašanja aluminija na zraku, u oksidacijskim plinovima i elektrolitima (pH = 4 – 9), sklonost je pasiviranju nastajanjem površinskog Al_2O_3 filma.

Aluminij je, zbog amfoternog karaktera, nepostojan u lužnatim sredinama. Otporan je prema sumporovoj, dušičnoj, kromnoj i octenoj kiselini, a korodira u klorovodičnoj i fluorovodičnoj kiselini. Upravo mu otpornost na koroziju omogućava široku primjenu u mnogim sferama života. Čišći metal znači veća korozijska otpornost jer kod prisutnih nečistoća može doći do pojave *pitting* korozije.[42-44]

Elektrokemijsko ponašanje aluminija u vodenim otopinama može se prikazati Pourbaixovim dijagramom (slika 9), koji je dobiven razmatranjem reverzibilnih potencijala nastajanja ionskih vrsta i oksida te njihove topljivosti u funkciji pH vrijednosti otopine za sustav Al-H_2O.

Međutim, u realnim uvjetima može doći do velikih odstupanja od termodinamičkih predviđanja, budući da pri konstruiranju Pourbaixovog dijagrama nisu u obzir uzeti utjecaji raznih čimbenika na koroziju aluminija kao što su: prisustvo oksidnog sloja, specifično djelovanje pojedinih aniona, mikroheterogenost površine i drugi.[45]



Slika 9. Pourbaixov dijagram za za sustav Al-H_2O pri 25 °C.[45]

Prikazani *E*-pH dijagram ilustrira amfoternu prirodu aluminija: nepostojan je i otapa se u jako kiselom i jako lužnatom mediju, dok je u pH području od 4 do 9 postojan zbog stvaranja zaštitnog oksidnog sloja. Stvaranje oksida uslijed kontakta aluminija s čistom vodom odvija se prema reakciji:[45]

$$2\mathrm{Al} + 3\mathrm{H_2O} \rightarrow \mathrm{Al_2O_3} + 3\mathrm{H_2} \qquad (19)$$

Oksidni, Al_2O_3, sloj ima svojstvo regeneracije pa je površina metala uvijek njime prekrivena.

Otapanje aluminija u vodi pojednostavljeno se može prikazati reakcijom, u kojoj dolazi do oksidacije aluminija iz elementarnog stanja u trovalentni kation: [43,46]

$$\mathrm{Al} \rightarrow \mathrm{Al^{3+}} + 3\mathrm{e^-} \qquad (20)$$

S obzirom na prisustvo iona u otopini, anodna reakcija oksidacije popraćena je odgovarajućom katodnom reakcijom redukcije. U vodenim medijima, u

kojima je pH blizu neutralnog, kao što je u morskoj vodi, pronađene su dvije moguće reakcije redukcije.
Jedna je redukcija protona, koji su se u otopini stvorili disocijacijom vode: [43,46]

$$3H^+ + 3e^- \rightarrow \frac{3}{2}H_2 \quad (21)$$

Druga se temelji na redukciji kisika otopljenog u vodi: [43-46]

- u bazičnom ili neutralnom mediju:

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \quad (22)$$

- u kiselom mediju:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \quad (23)$$

Istraživanja su pokazala kako se adsorpcija kloridnih iona na pasivnom aluminiju linearno povećava s potencijalom. Zaključeno je kako aluminij nema prag za koncentraciju klorida ispod kojeg se neće dogoditi *pitting* korozija. Prisustvo inhibitora odgodit će, ali ne i spriječiti početak korozije.[43-47]

1.3. Zaštita materijala od korozije

Konstrukcijski materijali imaju afinitet prema štetnim promjenama koje umanjuju njihovu uporabnu vrijednost pa se, iz tog razloga, podliježe metodama zaštite. Korozija je proces koji predstavlja najveći problem, kako smanjujući uporabnu vrijednost i vijek trajanja materijala, tako i uzrokujući ekološke te ekonomske probleme.

Različite su metode zaštite materijala od korozije, od kojih su najčešće:

- elektrokemijske metode zaštite:
  - katodna zaštita,
  - anodna zaštita,
- zaštita prevlakama,
- zaštita obradom korozijske sredine:
  - uklanjanje aktivatora korozije iz agresivne sredine,
  - uvođenje inhibitora korozije u agresivnu sredinu.[3]

1.3.1. Zaštita materijala obradom korozijske sredine

Obrada korozijske sredine metoda je kojom se brzina korozije metalnih konstrukcija u otopinama, koje se povremeno obnavljaju ili ne obnavljaju uopće, može smanjiti.

Ove se metode primjenjuju prvenstveno za zaštitu izmjenjivača topline, parnih kotlova, kondenzatora, kada za dekapiranje i cisterni za čuvanje ili za transport kiselina i drugih agresivnih otopina.[3]

Korozija metala i njihovih legura može se smanjiti ako se iz agresivne sredine, koja je odgovorna za korozijski proces, ukloni aktivator, odnosno, ako se u istu uvede inhibitor.

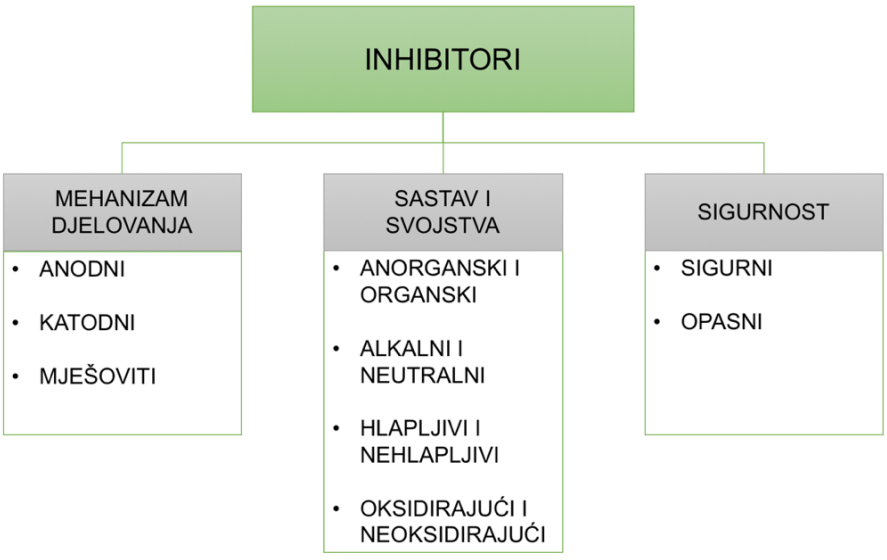
1.3.1.1. Uklanjanje aktivatora korozije

Aktivatore korozije te sastojke koji povećavaju agresivnost korozijske sredine moguće je ukloniti:

- neutralizacijom kiselina,
- uklanjanjem kisika iz vode,
- uklanjanjem soli iz vode,
- sniženjem relativne vlažnosti zraka,
- uklanjanjem čvrstih čestica.[3]

1.3.1.2. Inhibitori korozije metala

Inhibitori korozije tvari su koje, dodane u agresivni medij u vrlo malim količinama, smanjuju korozijsko djelovanje elektrolita, odnosno agresivnih komponenti istog, do tehnološki prihvatljivih vrijednosti. Odabir odgovarajućeg inhibitora ključan je korak pa je u obzir potrebno uzeti sve parametre – sredinu i uvjete u kojima se metalna konstrukcija nalazi te sama svojstva inhibitora i metala na koji djeluje.[3]
Više je klasifikacija inhibitora, a neke od glavnih prikazane su na slici 10.



Slika 10. Klasifikacija inhibitora.

Inhibitori smanjuju brzinu jedne ili obje parcijalne reakcije, anodne oksidacije, odnosno katodne redukcije pa se, stoga, mogu podijeliti na anodne, katodne i mješovite.

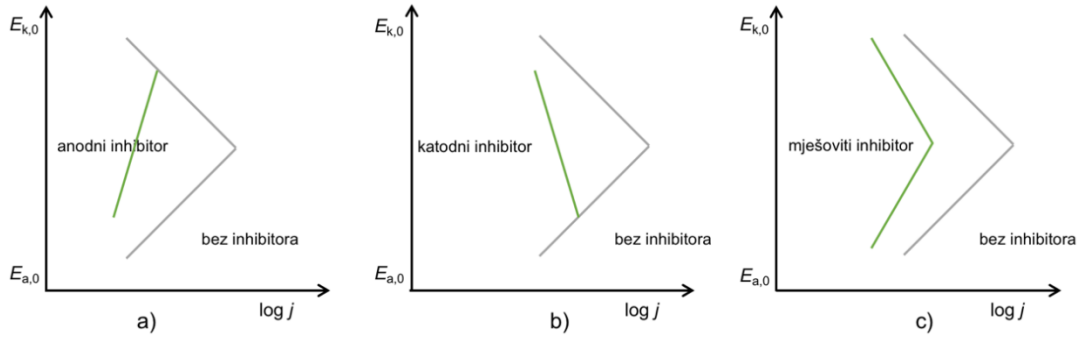
Anodni inhibitori na anodnim mjestima stvaraju jako tanke filmove oksida ili topljivih soli, čineći tako barijeru između metala i okoline. Povećavaju anodnu polarizaciju te pomiču korozijski potencijal u pozitivnom smjeru, koji bez obzira na mehanizam djelovanja, mora biti pozitivniji od potencijala stvaranja i stabiliziranja filma. Klasificiraju se kao „opasni“ i „nesigurni“ inhibitori jer pri određenoj nižoj koncentraciji ne štite cijelu površinu metala, već uzrokuju nastajanje male anodne i velike katodne površine, što može rezultirati prijelazom opće korozije u *pitting* koroziju, koja brzo napreduje. Anodni inhibitori povećavaju sklonost metala pasiviranju, prevode ga iz aktivnog stanja u pasivno te se efikasna zaštita može postići samo s onim koncentracijama inhibitora pri kojima je korozijski potencijal u području pasivnog stanja.

Primjena katodnih inhibitora zasniva se na usporenju katodne reakcije, redukcije vodika, odnosno kisika, ili na smanjenju površine katodnih dijelova metala. Povećavaju katodnu polarizaciju, korozijski potencijal pomiče se u negativnom smjeru te na taj način sprječava koroziju. Stvaraju filmove slične gelu, koji su deblji od onih što ih stvaraju anodni inhibitori te su u usporedbi s njima, u jednakoj koncentraciji, manje djelotvorni. Katodni inhibitori ne uzrokuju mjestimičnu koroziju pa se smatraju „sigurnima“. U neutralnim i lužnatim otopinama prednost imaju anorganski, a u kiselim organski katodni inhibitori.

Mješoviti inhibitori korozijski su inhibitori koji istovremeno anodno i katodno polariziraju metal te se uspostavljen potencijal uglavnom ne mijenja, već dolazi do smanjenja korozijske struje. Uglavnom su to organski spojevi koji se fizikalno i kemijski adsorbiraju na površinu metala. Fizikalna adsorpcija rezultat je elektrostatskih privlačnih sila između organskih iona ili dipola i električki nabijene površine metala. Proces elektrostatske adsorpcije ima malu energiju aktivacije, relativno je neovisan o temperaturi, a ovisi o svojstvima organskog inhibitora, vrijednosti korozijskog potencijala te tipu prisutnih aniona u agresivnom mediju. Kemisorpcija se odvija znatno sporije i

s višom energijom aktivacije. Ovisi o temperaturi pa se tako pri višim temperaturama očekuje veći stupanj inhibicije. Dolazi do stvaranja koordinacijskih veza između inhibitora i metalne površine prijenosom naboja.[3,47]

Na slici 11 prikazano je djelovanje navedenih vrsta inhibitora.



Slika 11. Djelovanje inhibitora korozije: a) anodnog, b) katodnog i c) mješovitog.

Ukoliko se odvojeno promatraju situacije u kojima je:

- metalna površina bez oksida, obično povezana s kiselim medijem, tj.
- metalna površina prekrivena oksidima, hidroksidima ili solima, obično u neutralnim sredinama,

inhibirajuće se djelovanje može racionalizirati.

Uroni li se metal u kiseli medij, nastaje potencijalna razlika između metala i kiseline, stvara se metalna površina bez oksida. Trenutačan skok potencijala (1 – 0,001 s) kod neplemenitih materijala rezultira prijelazom metalnih iona u otopinu. Prevladava tendencija izlaska metalnih iona iz kristale rešetke, što rezultira nabijanjem metala negativnim nabojem. Pozitivni ioni, koji su prešli u otopinu, tvore dvosloj metal – kiselina. U odsutnosti prethodnog filma na metalnoj površini, inhibitor može djelovati samo ukoliko se prvo adsorbira na površinu, a tek onda djeluje na anodnu, katodnu, odnosno obje reakcije.

Naboj površine, funkcijska skupina i struktura inhibitora, međusobno djelovanje čestica te veličina adsorbirane molekule, parametri su koji utječu na adsorpciju inhibitora.[3]

Kiselinski su inhibitori uglavnom organski spojevi, čija djelotvornost ovisi o elektronskoj strukturi i prirodi njegovih funkcijskih skupina. Elektronska gustoća i polarnost funkcijskih skupina oko reakcijskog centra utječu na jakost adsorpcijskih veza. Jakost tih veza ovisi još i o svojstvima metala, odnosno popunjenosti d-orbitala prijelaznih metala. Mnogi organski inhibitori u svojoj strukturi sadrže barem jednu polarnu grupu i atom dušika (≡ N), sumpora (= S), kisika (= O) ili fosfora (≡ P).[47]

U neutralnim otopinama, korozijski procesi koji zahvaćaju metal na njemu stvaraju teško topljive korozijske produkte: okside i hidrokside. Mehanizam djelovanja inhibitora podrazumijeva:

- stabiliziranje pasivnog oksidnog filma smanjenjem njegove brzine otapanja i
- obnavljanje oksidnog filma stvaranjem netopljivih površinskih spojeva koji uzrokuju začepljenje pora.[3]

1.3.1.3. Zeleni inhibitori

Za zaštitu metala i slitina od korozije primjenjuju se metode, kao što su izoliranje strukture od agresivnih medija (koristeći premaze ili kemikalije koje stvaraju zaštitne filmove) ili kompenziranje izgubljenih elektrona iz korodirane strukture. Inhibicija korozije uključuje anorganske ili organske spojeve koji se adsorbiraju na metalnu površinu izolirajući je pritom od medija koji je okružuje, kako bi se zaustavili procesi oksidacije i redukcije.[48]

Organski inhibitori stvaraju zaštitni sloj na metalu ili slitini adsorbirajući se na njihovu površinu, a kako bi inhibicija bila što efikasnija, poželjne su određene karakteristike te interakcije. To su elektrostatska privlačnost metala prema nabijenim molekulama inhibitora te interakcija π elektrona dvostrukih, odnosno trostrukih veza ili slobodnih elektrona heteroatoma (dušika, fosfora, kisika ili sumpora) s praznim d-orbitalama metala. Anorganski inhibitori, s druge strane, djeluju kao anodni inhibitori i njihovi su metalni ioni zatvoreni u filmu kako bi im se pospješila otpornost prema koroziji. S obzirom da je puno inhibitora korozije toksično i da predstavljaju opasnost za okoliš, njihova je upotreba ograničena. Zato je u posljednjem desetljeću zelena kemija dobila

sve više pozornosti. Dizajniraju se kemikalije, tehnologije i komercijalni produkti s ciljem izbjegavanja toksina i smanjenja otpada. Došlo je do razvoja novih, zelenih, inhibitora. Većina, dobivena iz prirodnih proizvoda, djeluje antikorozivno, a ujedno su i ekološki prihvatljivi i bezopasni te djeluju već pri niskim koncentracijama. Biljni ekstrakti smatraju se bogatim, prirodno sintetiziranim kemijskim spojevima, koji utječu na brzinu korozije adsorbirajući aktivne komponente na površinu metala na par načina:

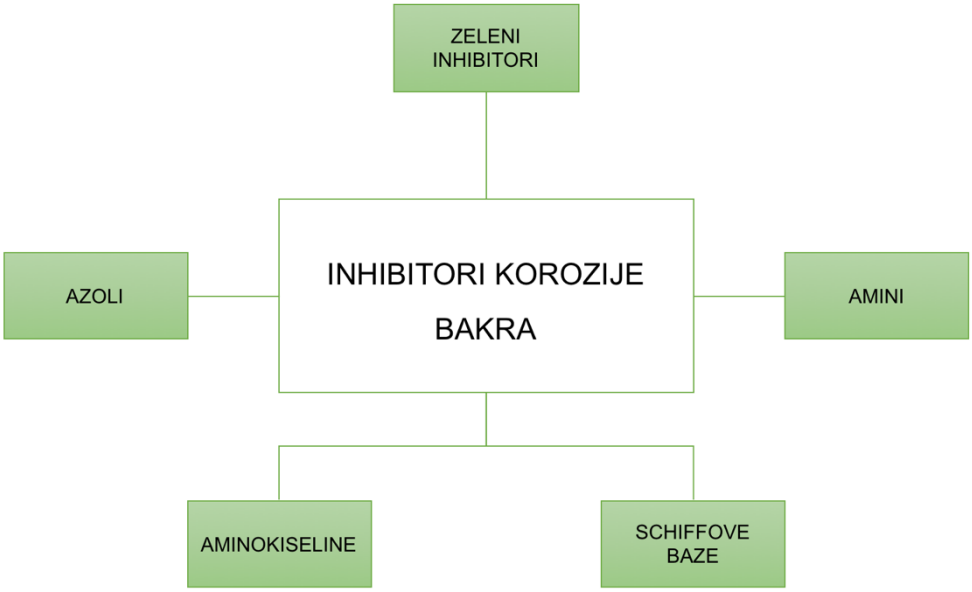
- mijenjaju brzinu anodnih i/ili katodnih reakcija,
- utječu na brzinu difuzije agresivnih iona koji su u interakciji s metalnim strukturama,
- povećavaju električni otpor metalne površine tako da na njoj tvore film.[48]

Adsorpcija je prvi korak u stvaranju zaštitnog filma na metalnoj površini u prisutnosti agresivnog medija te je nekoliko čimbenika koji na nju utječu: kemijska struktura inhibitora (funkcijske skupine, prisutnost aromatskih komponenti, mogući sterički efekti), temperatura, vrsta elektrolita te priroda i naboj metala.[49] Efikasnost korozije ovisi o: veličini organske molekule, prisutnosti aromatske komponente i/ili konjugirane veze, duljini ugljikovog lanca, jakosti veze između inhibitora i metala, sposobnosti sloja da postane kompaktan ili umrežen te sposobnosti formiranja kompleksa.[50]

1.3.2. Inhibicija korozije bakra

Zbog dobrih osobina, bakar ima vrlo široku primjenu – u elektrotehnici, brodogradnji, za desalinizaciju morske vode, u elektranama, izmjenjivačima topline, za izradu žica, limova i cijevi. Iako je otporan na djelovanje atmosfere i mnogih kemikalija, u agresivnim sredinama ipak podliježe koroziji, a budući da u takvim sredinama neće doći do stvaranja zaštitnog pasivnog sloja, neminovna je upotreba inhibitora. Učinkovitost inhibicije korozije jedna je od glavnih parametara za procjenu kvalitete inhibitora u određenom okruženju. Ona ovisi o kemijskom sastavu, strukturi i elektrostatskim svojstvima korozijskog inhibitora, prirodi metala te različitim uvjetima u okolišu. Inhibitori korozije bakra mogu se podijeliti na anorganske i organske. Iako se koriste

kromati, molibdati i tetraborati kao predstavnici anorganskih inhibitora, zbog slabe efikasnosti nemaju široku primjenu pa njihovo mjesto zauzimaju organski inhibitori, kao i derivati istih. Najčešće su korišteni spojevi iz grupe azola, amini, Schiffove baze, aminokiseline, zeleni inhibitori te brojni drugi (slika 12). Kako molekulska struktura inhibitora igra bitnu ulogu u interakcijama s metalnom površinom, kod organskih je inhibitora prisutnost heteroatoma (kisika, dušika, sumpora i fosfora) odgovorna za poboljšanje tog učinka.[51,52]



Slika 12. Najčešći inhibitori korozije bakra.

Otapanje bakra najčešće rezultira oksidacijom do oksidacijskog stanja +2 i kao takav, s devet elektrona u 3d-orbitalama, ima tendenciju vezanja liganada i stvaranja kompleksa. U kompleksima bakra(II) s heteroatomima, koordinacijski broj bakra kreće se od četiri do šest. Biokemijska istraživanja pokazala su kako Cu(II) radi komplekse s raznim aminokiselinama i oligopeptidima. Najveći broj različitih kompleksa bakar ostvaruje s glicinom, alaninom, argininom i triptofanom.[10]

Učinkovitost inhibitora u zaštiti bakra od korozije ovisi o π-π i Van der Waalsovim interakcijama, jakosti vezanja s metalnom površinom te prisutnošću heteroatoma u molekulskoj strukturi inhibitora.[52]

Zato se sve više sintetiziraju organski spojevi takve strukture da tu učinkovitost povećavaju omogućavajući kemisorpciju te tako modificiraju površinu metala. Dodatno, upotrijebe li se spojevi veće molekulske mase, dolazi do povećanja fizisorpcije.[51]

Efikasnost inhibicije korozije ovisi o temperaturi, koncentraciji inhibitora, pH vrijednosti te općenito o stanju korozijskog okoliša. Neki zeleni inhibitori odgovorni za inhibiciju korozije bakra dani su u tablici:

Tablica 3. Pregled zelenih inhibitora bakra

BAKAR	ZELENI INHIBITOR
	piperin[52]
	etanolni ekstrakt biljke *Ziziphus mauritiana*[52]
	etanolni ekstrakt sjemenke *Capparis decidua*[52]
	Cannabis ekstrakt[52]
	prirodni med[52]
	arganovo ulje[52]
	Morinda tinctoria (ekstrakt lista)[52]
	Myrtus communis[48]
	kora naranče[48]
	Tagetes erecta[48]

1.3.3. Inhibicija korozije nehrđajućeg čelika

Oštećenja nehrđajućih čelika uzrokovana korozijom veliki su problem industrijske proizvodnje i pogonskih postrojenja jer uzrokuju degradaciju opreme. To rezultira proizvodnim gubicima, skupim održavanjem i visokim operativnim troškovima, a curenje procesnih tekućina može dovesti do neprihvatljivih posljedica za okoliš te zdravlje i sigurnost ljudi.

Nehrđajući čelici poznati su po svojoj dobroj otpornosti na koroziju u mnogim korozijskim sredinama zbog prisutstva kroma, koji tvori pasivan sloj kromovog oksida, ali u prisutnosti kloridnih, sulfatnih, tiosulfatnih te bromidnih

iona dolazi do lokaliziranog napada, posebno na mjestima nedostataka ili defekata, što rezultira *pitting* korozijom. Zato se u takvim medijima dodatno zaštićuju prevlakama ili inhibitorima korozije. Inhibitori korozije dodaju se kako bi onemogućili, odnosno smanjili oštećenja zaštitnog sloja, koji je u ulozi barijere između nehrđajućeg čelika i agresivnog medija. Najveću važnost imaju organski inhibitori, a njihova velika učinkovitost ovisi o strukturi, kemijskim svojstvima i adsorpciji pasivnog sloja koji se formira na površini nehrđajućeg čelika. Spojevi koji sadrže kisik, dušik, sumpor i njihove derivate te π elektrone u strukturi, omogućavaju formiranje veza s metalnom površinom pa se pokazuju kao najefikasniji. Primjeri takvih spojeva u kiselom mediju su: triazoli, tetrazoli, piridini, pirazoli, pirimidini, piridazini, indoli i kinoloni; a u neutralnom su to: benzoati i nitriti.[53,54]

Neki autori[55,56] pokazali su kako je adsorpcija kemijskog surfaktanta dobar način inhibicije korozije. Pregled pronađenih zelenih inhibitora za nehrđajući čelik dan je u tablici 4.

Tablica 4. Pregled zelenih inhibitora nehrđajućeg čelika

NEHRĐAJUĆI ČELIK	ZELENI INHIBITOR
	ulje rukole[53]
	ulje slatkog badema[53]
	vitamin C[53]
	Tridax procumbens *Chromolaena odorata*[48]
	Andrographis Paniculata[53]
	Tenormin - kardiovaskularni lijek[57]
	ulje peršina[53]
	ulje sezama[53]

1.3.4. Inhibicija korozije aluminija

Aluminij se u većini životinjskih i biljnih tkiva te u prirodnim vodama nalazi u ioniziranom obliku. Njegova je najvažnija značajka povoljan omjer čvrstoće i težine, a visoka električna i toplinska vodljivost te relativno niska cijena čine ga izuzetno atraktivnim u raznim primjenama. Uslijed visoke elektronegativnosti, aluminij je jedan od metala koji se najlakše oksidira. Oksidni sloj na aluminiju nastaje u vremenu 1 ms pa se alumij ponaša kao vrlo stabilan metal, osobito u oksidirajućim medijima. Međutim, izložen kiselom, alkalnom i mediju koji sadrži kloride, oksidni se sloj oštećuje, izlažući pritom aluminij napadu korozijske sredine. Stoga se podliježe korištenju inhibitora korozije. Prirodni proizvodi odlična su alternativa komercijalnim inhibitorima zbog svoje dostupnosti, netoksičnosti i jer ne zagađuju okoliš. Mnogo je istraživanja fokusirano na proučavanje djelovanja biljnih ekstrakata te je utvrđeno kako su glavne komponente različiti organski spojevi, uključujući polifenole, terpene, karboksilne kiseline i alkaloide. Većina njih sadrži heteroatome i višestruke veze u strukturi, koji služe kao vezni centri za njihovu adsorpciju na aluminijsku površinu. Učinkovitost inhibicije tih zelenih inhibitora u pravilu se povećava povećanjem koncentracije te dolazi do sinergističkog efekta dodatkom halida, posebno jodida. Suprotno tome, povećanje temperature rezultira smanjenjem inhibicijskog efekta. Fizisorpcija je najvjerojatniji mehanizam adsorpcije ovih spojeva na površinu aluminija te se djelovanje objašnjava formiranjem zaštitnog filma. Adsorpcija se odvija preko adsorpcijskih centara prisutnih u njihovim aktivnim komponentama.

Polifenolni ekstrakti zadovoljavaju sve zahtjeve inhibitora korozije, uz to što imaju prednost nad ostalim biljnim ekstraktima jer su manje toksični. Dobivena je dobra korelacija između učinkovitosti inhibicije biljnih ekstrakata i njihovog ukupnog fenolnog sadržaja. Veći ukupan sadržaj fenola – veća učinkovitost inhibicije korozije.

Eterična ulja koncentrirane su hidrofobne tekućine koje sadrže monoterpenske i seskviterpenske ugljikovodike te oksigenirane spojeve (alkohole, aldehide, ketone, kiseline, fenole, okside, laktone, etere i estere) te su se neka, s obzirom na dostupnost i prisutnost ovih komponenti, pokazala

kao dobri inhibitori korozije aluminija. Neki su se lijekovi (npr. Ampicilin, Amoksicilin, Amikacin, Cefaleksin) također pokazali kao dobri inhibitori korozije aluminija i njegovih legura.[48,58,59]

U tablici 5 prikazani su neki zeleni inhibitori aluminija.

Tablica 5. Pregled zelenih inhibitora aluminija

ALUMINIJ	ZELENI INHIBITOR
	Sansevieria trifasciata[48]
	vodeni ekstrakt biljke duhana[59]
	Hibiscus sabdariffa (ekstrakt)[48]
	kora manga[48]
	Vernonia amygdalina (gorki list)[59]
	Prosopis cineraria[59]
	Aloe eru list[48]
	soja[48]
	metanolni ekstrakt ljuske kave[58]
	vodeni ekstrakt lista *Senna auriculata*[58]

1.4. Smeđe alge

More, koje zauzima otprilike 71 % Zemljine površine, infinitezimalan je izvor genetičke raznolikosti. Dva su područja koja naseljavaju morski organizmi: pelagijal (*pelagos*), koji naseljavaju nepričvršćeni organizmi otvorenog mora i bental (*bentos*), na koji su se naselili organizmi na neki način povezani s morskim dnom, bili oni sesilni ili pokretni.

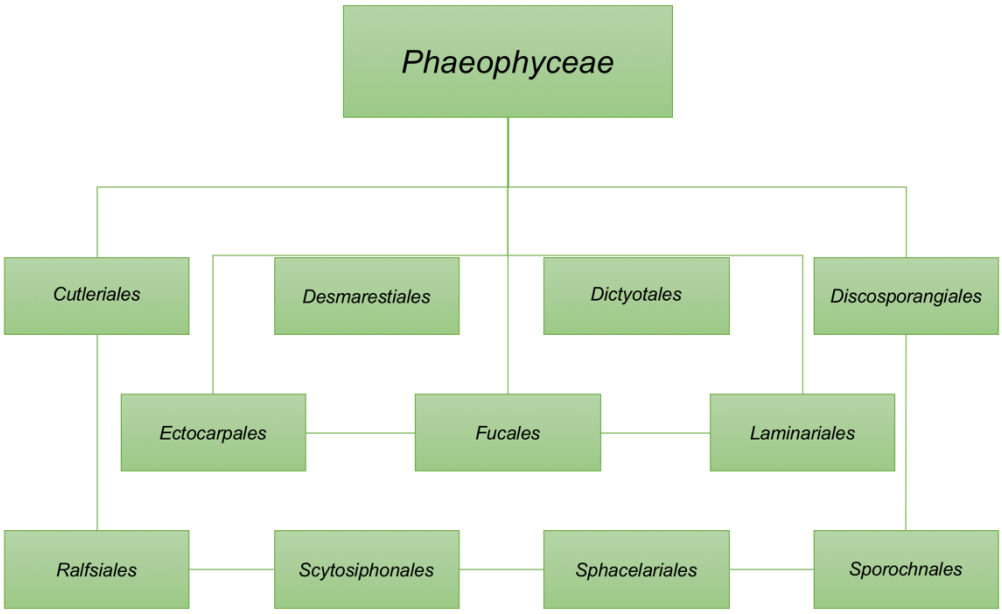
Bentoski organizmi mogu biti dio zoobentosa, koji uključuje životinje koje stalno žive na dnu, odnosno povremeno na njega dolaze zbog raznih životnih potreba ili fitobentosa, kojeg čine morske cvjetnice te makroskopske i mikroskopske alge. Pet je carstava na koja se živi svijet može podijeliti, a autotrofni i miksotrofni organizmi, čije tijelo nije građeno od tkiva, nego od pojedinačnih stanica nitastog, pločastog ili pseudoparenhimatoznog talusa, alge, pripadaju carstvu Protoctista. To su alge koje imaju eukariotske stanice i u njih se ubrajaju one iz odjeljaka *Rhodophyta* (crvene alge), *Phaeophyta* (smeđe alge) i *Chlorophyta* (zelene alge).

Sastav i rasprostranjenost bentoske flore i vegetacije ovisi o biološkim i ekološkim čimbenicima i mijenja se ovisno o dubini i sezoni.[60-63]

Smeđe su alge na hrvatskom dijelu Jadrana uključene samo u jedan taksonomski razred (*Phaeophyceae*) i 11 taksonomskih redova[60] (slika 12).

U Sredozemnom i Jadranskom moru, smeđe su alge glavni građevni elementi bentoske vegetacije na stjenovitoj podlozi do 20 – 30 m dubine, ali mogu naseljavati i šljunkovita i pjeskovita dna. Također, veoma su česti obraščivaći drugih algi i morskih cvjetnica (epifiti), mogu živjeti u talusu drugih algi (endofiti), a ponekad se mogu naseliti i na životinje (epizooiti). Zbog fotosinteze, smeđe su alge ograničene na naseljavanje morskoga dna do razmjerno malih dubina, gdje je 0,1 % fotosintetskog svjetla dostupno. Sa svojim mekanim i nemineraliziranim talusima, nisu sposobne stvarati fosile pa je fosila algi iz te skupine vrlo malo, iako postoje podaci koji ukazuju na činjenicu kako su smeđe alge živjele u prekambriju i devonu.

Višestanični su organizmi, koji mogu imati busenasto razgranat, vrpčasto spljošten i dihotomski razgranat, kožasto lepezast talus, talus cjevastog oblika te stupanj organizacije talusa koji podsjeća na biljke.



Slika 12. Taksonomski redovi *Phaeophyceae*.

Osnovna boja smeđih algi potječe od pigmenta fukoksantina, ali su uglavnom, u različitim omjerima, prisutni i drugi ksantofili – violaksantin, anteraksantin, neoksantin i diatoksantin pa je tako i ß-karoten široko rasprostranjen u istima, a od klorofila, smeđe alge sadrže klorofil *a*, *c1* i *c2*. Svi su pigmenti smješteni u pločastim ili vrpčastim kloroplastima.

Prisutno je mnogo mjehurića oko jezgre, a njihov sadržaj, feoficejski tanin i florotanin, nastaje u kloroplastima

Glavna funkcija florotanina sprječavanje je herbivora da se hrane algom, odnosno sprječavanje naseljavanja epifitskih algi i životinja.

Rezervne tvari su alkohol manit, kapljice ulja i polisaharid laminarin.

Unutarnji sloj stanične stijenke građen je od celuloze, a vanjski od pektina. Staničnoj stijenci često je pridodan polisaharid algin, kalcijeva sol alginske kiseline, koji čini vanjski dio stijenke želatinastim i koji može ispuniti međustanične prostore. Soli alginske kiseline neotrovni su spojevi široko primjenjivani zbog svog koloidnog svojstva. Koriste se u proizvodnji građevinskog materijala, ljepila, papira, boja, u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji kao stabilizatori emulzija i suspenzija te u fotografskoj i tekstilnoj industriji.

Smeđe alge razmnožavaju se nespolno (vegetativno ili zoosporama), odnosno spolno, izomorfnom ili heteromorfnom izmjenom generacija.[60,61]

Jedne su od ekološki i ekonomski najvažnijih živućih bogatstava mora i oceana, primjenjive kao indikatori zagađenja jer su endemske vrste pa, stoga, reflektiraju stupanj zagađenja lokacije na kojoj rastu. Sposobne su biosintetizirati sekundarne metabolite koji mogu eksprimirati širok spektar bioloških aktivnosti, što rezultira njihovom sve većom primjenom i komercijalnim značajem.

Dakle, smeđe su alge vrijedan izvor sekundarnih metabolita, koji uključuju fenolne spojeve, karotenoide, vitamine, steroide, terpenoide, lipide te ostalih bioaktivnih komponenti kao što su aminokiseline, ugljikohidrati, minerali i elementi u tragovima, halogenirani ketoni, ciklički polisulfidi i drugi.

Morske makroalge jedne su od živih obnovljivih izvora iz mora s potencijalnom primjenom u prehrani jer su ekstrakti izolirani iz istih biorazgradivi, netoksični, ne zagađuju i bezopasni su za ljude i životinje. Bogatstvo hranjivih tvari daje im status potencijalne nisko kalorične hrane, što može biti jako bitno za kardiovaskularno zdravlje, a mogle bi biti i bitan izvor određenih minerala s obzirom da su neki elementi u tragovima prisutni u algama nepostojeći u kopnenim biljkama. Istraživanja na ljudima i životinjama rezultirala su zaključcima kako bi optimalan unos elemenata, kao što su natrij, kalij, magnezij, kalcij, mangan, bakar, cink i jod, mogao reducirati individualne rizične faktore za mnoga zdravstvena stanja. Sve se više teži korištenju prirodnih alternativa u različitim aspektima pa se tako vrši sve više farmakoloških istraživanja na smeđim algama, koja su otkrila kako kemijske komponente sadržane u njima imaju različite biološke aktivnosti: protupalnu, antimikrobnu, antibakterijsku, antivirusnu, antigljivičnu, antimutagenu, antibiotsku, antihelminitičku te antioksidacijsku.[64-69] Jedna od najvećih prijetnji u razvijenim zemljama, kao i u onima u razvoju, je rak, a prirodne antitumorske komponente mogu kontrolirati rast tumorskih stanica bez ili s minimalno nuspojava. Smatra se kako konzumacija smeđih algi može pomoći i kod visoke razine kolesterola. Od nedavno, morske su alge dobile pozornost zbog svog potencijala kao izvora prirodnih antioksidansa, a ta je aktivnost bitna za brojne farmakološke aktivnosti, kao što su *anti-aging*,

protuupalna i antitumorska aktivnost i tvrdi se kako je ona prisutna u većini nutraceutika i kozmeceutika.

S obzirom da mnogo sintetičkih antioksidansa nije sigurno zbog toksičnosti, prirodni imaju prednost, a istraživanja veliku ulogu u njihovoj biološkoj aktivnosti pripisuju polifenolnim spojevima – florotaninima.

Djelotvoran efekt primjene ekstrakata algi rezultat je sinergističkog djelovanja različitih komponenata u različitim koncentracijama. Zbog svega navedenog, postala je aktualna izolacija i identifikacija bioaktivnih komponenti i ostalih komponenata iz jestivih morskih algi.[64-76]

1.4.1. *Padina pavonica*

Padina pavonica, poznata kao Paunov rep (slika 13), smeđa je alga, čija je sistematika[77] dana u tablici 6.

Slika 13. Padina pavonica.[78-80]

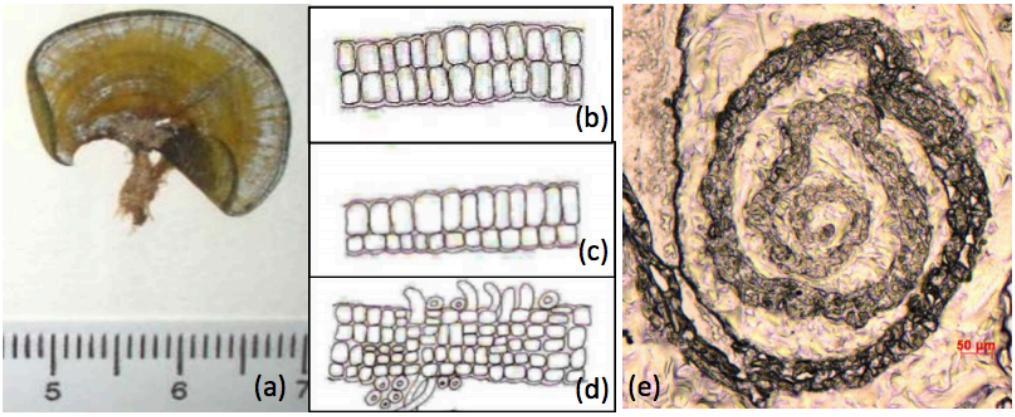
Raste u svim oceanima, mnogim morima i na obalama istih, ali najviše je rasprostranjena u Sredozemnom moru i Atlantskom oceanu.[81-83]

Okolina u kojoj raste *P. pavonica*, bila ona pjeskovita ili stjenovita, karakterizirana je turbulentnim strujanjem vode, promjenjivim salinitetom, velikim varijacijama u pH-vrijednostima, visokim temperaturama i povremenim isušivanjem za vrijeme oseke.[84]

Tablica 6. Sistematika *Padina pavonica*

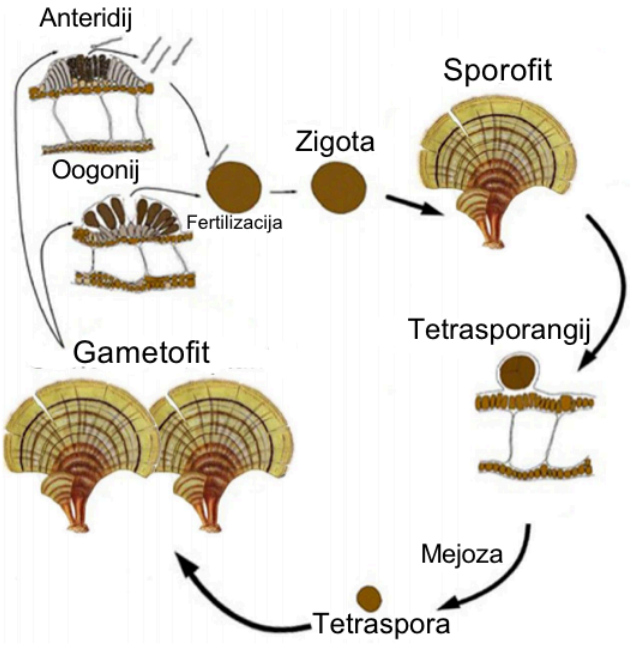
Domena	Eukarioti
Carstvo	Chromista
Odjeljak	Ochrophyta
Razred	Phaeophyceae
Podrazred	Dictyotophycidae
Red	Dictyotales
Porodica	Dictyotaceae
Tribus	Zonarieae
Rod	Padina
Vrsta	*Padina pavonica*

Ima višegodišnji životni ciklus, njezin se talus svake zime odvaja te ponovno raste u proljeće i poput većine smeđih algi, ima haploidno-diploidni ciklus reprodukcije.[85,86] Uzorci *Padina pavonica* morfološki su upečatljivi tako da je njezino prepoznavanje jednostavno. Listovi, koji su lepezasti ili u obliku uha te prekriveni tankim slojem sluzi na unutarnjem dijelu, mogu doseći duljinu od 15 cm, a u bazi se sužavaju na duljinu oko 1 mm te širinu oko 2 mm.[81,87]
Slika 14 prikazuje morfologiju stanice *P. pavonica*, gdje se na mikroskopskoj razini vidi uvrnuti vrh lista (slika 14e) koji je posljedica nejednakog rasta njegovih dijelova, što je način zaštite osjetljivih mladih stanica.[88] Gornji se dio sastoji od bačvastih stanica (slika 14b), a donji od stanica u obliku kvadrata ili pravokutnika (slika 14c). Na slici 14d vidi se prijelaz perifernih stanica u rizoidne niti.[89]



Slika 14. Morfologija stanice *P. pavonica* a) list, b) poprečni presjek gornjih slojeva stanice, c) poprečni presjek srednjih slojeva stanice, d) poprečni presjek staničnih slojeva uz rizoid (končasti organ u funkciji korijena),[90] e) uvrnuta vršna margina talusa pod mikroskopom.[89]

Haploidno-diploidni izomorfni životni ciklus podrazumijeva spolnu reprodukciju preko gametofita (haploidnih jedinki), koji proizvode gamete te nespolnu preko tetrasporofita (diploidnih jedinki), koji proizvode četiri haploidne nepokretne spore,[77,91] što je prikazano na slici 15.



Slika 15. Haploidno-diploidni izomorfni životni ciklus *P. pavonica*.[91]

Padina pavonica jedna je od, danas poznate, dvije smeđe alge koja kalcificira. Dolazi do taloženja $CaCO_3$ u mikroskopskom obliku igala aragonita, koje se makroskopski vide kao linije koje prate oblik lepeze na listu.[89]

Karakterizira je velik broj primarnih i sekundarnih metabolita, koji rezultiraju čitavom paletom bioloških aktivnosti.

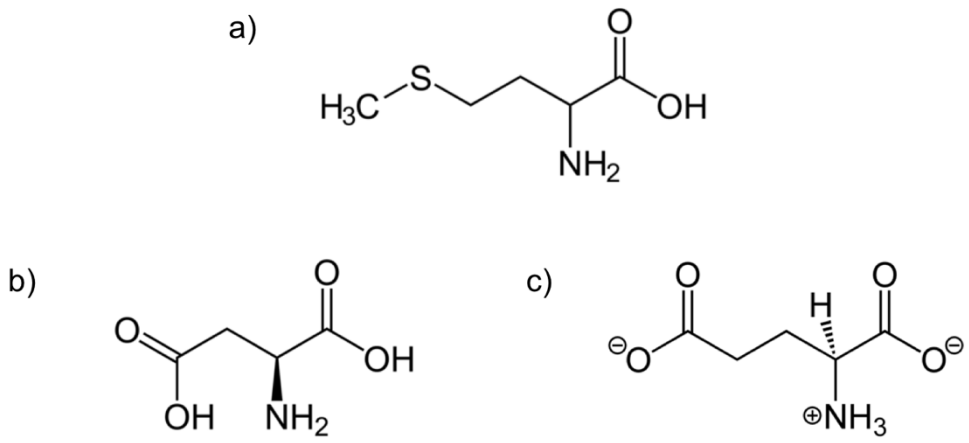
Alge općenito, pa tako i *P. pavonica*, imaju visok sadržaj minerala budući da njihovi polisaharidi i proteini staničnih stijenki sadrže karboksilne, sulfatne i fosfatne skupine, koje su odlična vezna mjesta za metale. Najdominantniji makrominerali su Na, Ca i K, a od elemenata u tragovima najzastupljeniji su Sr, U, Ni, Mn, Cr, Fe, Co i Cu.[70,72]

Visoka razina akumulacije arsena u smeđim algama povezana je s visokom koncentracijom fosfata u istima, s obzirom da alge uzimaju i bioakumuliraju arsen iz mora kao analog fosfora. Mogu biotransformirati anorganski arsen, apsorbiran iz mora, u manje toksične organske arsenske vrste. Visoke koncentracije stroncija povezane su s polisaharidom alginom, sadržajem staničnih membrana, koji sadrži karboksilne grupe. Smatra se kako je glavni akumulacijski mehanizam za stroncij u smeđim algama izmjena iona između onih iz mora i iz algina u staničnoj stijenci. Visoke koncentracija stroncija u *Padina pavonica* mogu se objasniti i selektivnom akumulacijom istog u odnosu na kalcij na vanjskoj površini talusa, koji se nataložio kao kalcijev karbonat. Visoke koncentracije uranija u *P. pavonica* također su objašnjene kao rezultat apsorpcije na algine koji čine staničnu stijenku.

Visoke koncentracije nikla, mangana i kroma objašnjavaju se i vjerojatnošću da ova alga, s obzirom da raste „u dodiru“ sa sedimentima, akumulira elemente ne samo iz otopine, već i iz sedimenta ili suspendiranih anorganskih čestica, što rezultira visokim koncentracijama elementa u odnosu na koncentraciju istog u algama koje ne rastu kraj sedimenata.[72]

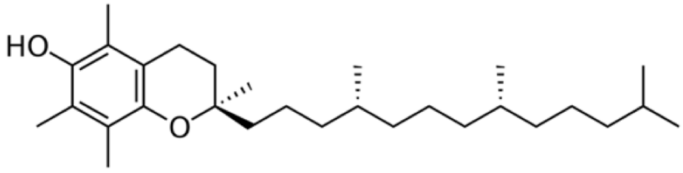
Rezultati pokazuju kako smeđe alge imaju visoku koncentraciju sulfata, posebno u odnosu na zelene. U fotosintetskim organizmima stanice uzimaju sumpor uglavnom u obliku sulfata, a u algi se primarna asimilacija istih odvija u kloroplastu. Koncentracija sulfata u morskim vodama je visoka.[71] Sadržaj minerala pokazuje kako se smeđe alge mogu koristiti kao dodatak prehrani kako bi se zadovoljio dnevni unos makrominerala i elemenata u tragovima.[70]

Padina pavonica bogata je kako esencijalnim, tako i aminokiselinama općenito. Metionin (slika 16a) prisutan je u najvećoj koncentraciji, a kisele aminokiseline dominiraju nad bazičnim pa su tako jako zastupljeni aspartat (slika 16b) i glutamat (slika 16c). Jedine koje nisu pronađene su cistein i triptofan.[70]



Slika 16. Kemijska struktura aminokiselina: a) metionina,[92] b) aspartata,[93] c) glutamata.[94]

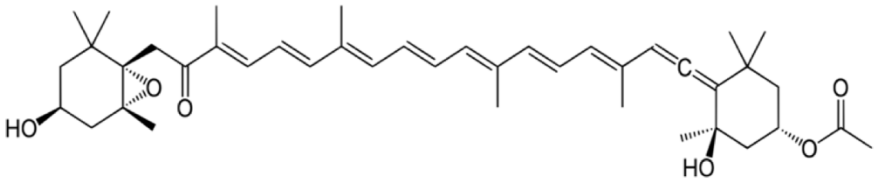
Padina pavonica dobar je izvor vitamina topljivih u mastima. Vitamini u algama važni su ne samo zbog biokemijskih funkcija i antioksidacijske aktivnosti, već i zbog drugih zdravstvenih beneficija, kao što su smanjenje krvnog tlaka, prevencija kardiovaskularnih bolesti i smanjenje rizika za tumorska oboljenja. Visoke koncentracije α-tokoferola (slika 17), snažnog antioksidansa, omogućuju njihovu primjenu u prehrani.[69]



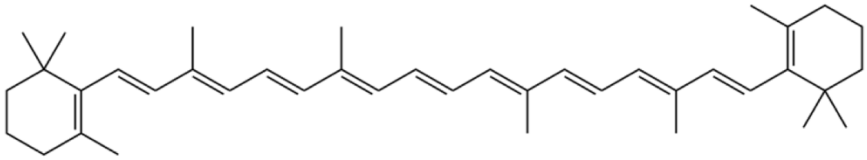
Slika 17. Kemijska struktura α-tokoferola.[95]

Prisutnost karotenoida, najviše fukoksantina (slika 18a), najkarakterističnijeg pigmenta u smeđim algama, ß-karotena (slika 18b) te ostalih pripadnika ove skupine, također ih čini pogodnima za zdravlje.[74]

a)



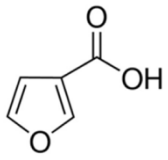
b)



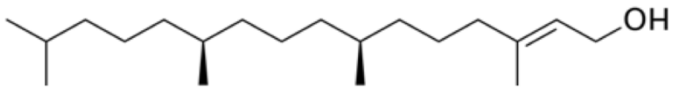
Slika 18. Kemijska struktura karotenoida prisutnih u smeđim algama: a) fukoksantina,[96] b) ß-karotena.[97]

Terpenoidi su prirodni spojevi koji tvore najveću klasu svih poznatih biljnih metabolita. Biljni su terpenoidi jako korišteni kao industrijski bitne kemikalije, uključujući mnoge farmaceutike, okuse, mirise, pesticide i dezinficijense te kao polazni materijal u kemijskim industrijama. *Padina pavonica* zabilježila je dosta visoku razinu terpenskih spojeva, od kojih je najznačajniji hemiterpen, 3-furionska kiselina (slika 19a), kojeg slijedi diterpen fitol (slika 19b), ali su prisutni i triterpeni, tetraterpeni, seskviterpeni te jedan monoterpen.[75]

a)



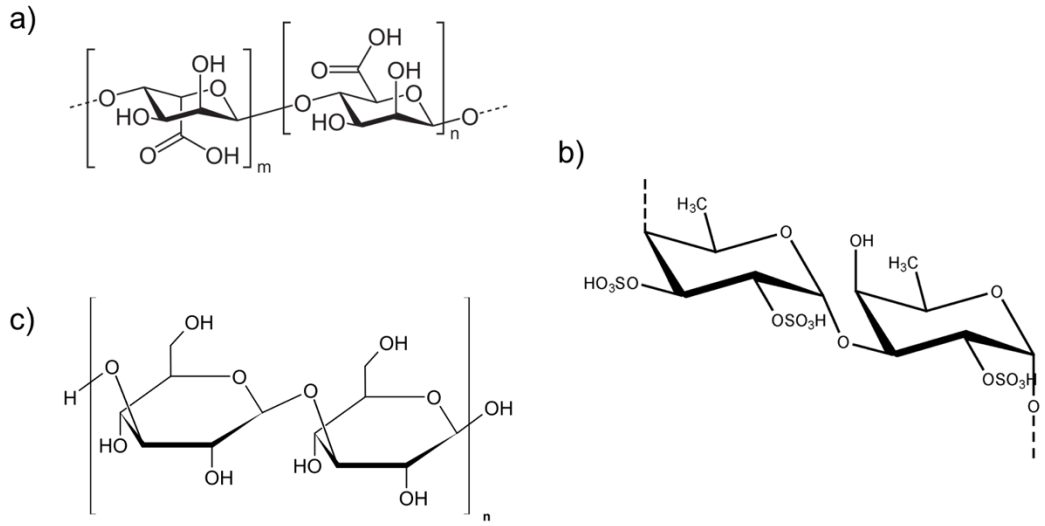
b)



Slika 19. Kemijska struktura terpena: a) 3-furionske kiseline,[98] b) fitola.[99]

Smeđe su alge vrijedan izvor i polisaharida, kao što su alginska kiselina (slika 20a), fukoidani (slika 20b) i laminarini (slika 20c), koji su odgovorni za niz bioloških aktivnosti. Zabilježeno je kako polisaharidi iz *P. pavonica* pokazuju antikoagulacijsku aktivnost te je utvrđeno kako je njezin glavni polisaharid alginska kiselina, prirodni biljni zgušnjivač, sredstvo za želiranje i mijenjanje konzistencije,[100] kao i fukoidan, koji pokazuju antitumorsku aktivnost protiv ljudskih stanica melanoma.

Polisaharidi izolirani iz alge pokazuju razne biološke aktivnosti: antitumorske, antivirusne, protuupalne, antikoagulacijske.[67]



Slika 20. Kemijska struktura polisaharida: a) alginske kiseline,[101] b) fukoidana,[102] c) laminarina.[103]

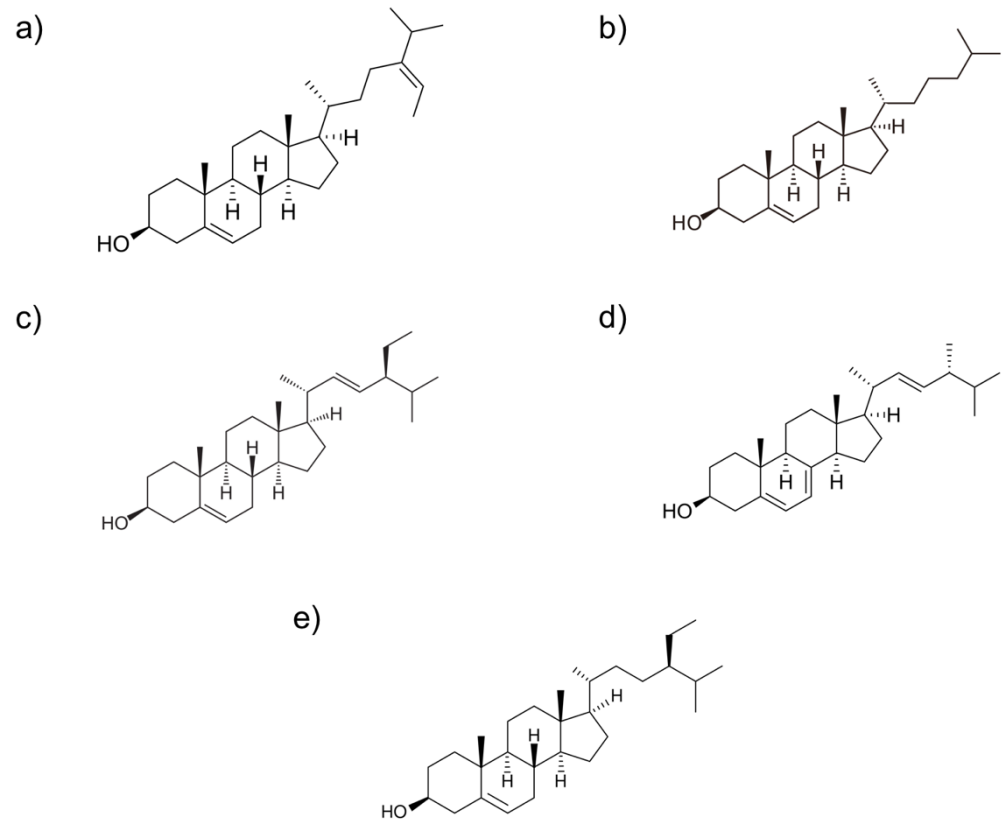
P. pavonica dosta je proučena od početka prošlog stoljeća te kao ekološki i medicinski važna alga, široko je korištena kao sirovina za proizvodnju biodizela, u biosorpciji teških metala, kao bioindikator onečišćenja, biomonitor metala u tragovima, antioksidans, lijek protiv raka, antibakterijski agens i bioinsekticid.[89]

Navedenim spojevima pronađenima u njoj pripisuju se karakteristike koje za posljedicu imaju razne biološke aktivnosti, ali su u *P. pavonica* u nešto

većem udjelu nađeni steroidi, lipidi te posebno fenolni spojevi, za koje se vjeruje kako igraju najveću ulogu u eksprimiranju tih aktivnosti.

1.4.2. Steroidi

Steroli su vrsta steroida esencijalnih za sve eukariote te su pronađeni u smeđim algama, potencijalno rezultirajući biološkom aktivnošću i primjenom u kemotaksonomijskim istraživanjima.
Sastavnica su membrana i imaju funkciju u regulaciji membranske fluidnosti i permeabilnosti. Također, igraju važnu ulogu kao prekursori za mnoge steroidne hormone, uključujući vitamin D, kao i za cijeli niz sekundarnih metabolita, kao što su saponini i glikoalkaloidi.
Fukosterol (slika 21a) predominantan je i karakterističan sterol u smeđim algama i utvrđeno je kako posjeduje antioksidacijske, hepatoprotektivne te antidijabetičke inhibicijske aktivnosti.
Međutim, neka su istraživanja pokazala[73,75] kako *Padina pavonica* pokazuje odstupanja u fukosterol : kolesterol (F:C) omjeru te da je u njoj dominantan sterol kolesterol.
Kolesterol (slika 21b) je neophodan za staničnu funkciju jer utječe na fluidnost stanične membrane i u ulozi je sekundarnog glasnika u razvojnoj signalizaciji. Prekursor je za vitamine topljive u mastima i steroidne hormone.
Fitosteroli su također prisutni, ali u malim količinama, a česti su primjeri stigmasterol (slika 21c), ergosterol (slika 21d) i ß-sitosterol (slika 21e), koji je prisutan u svim biljnim lipidima i korišten za sintezu steroida.
Fitosteroli su bioaktivne komponente koje se mogu naći u različitim biljnim namirnicama i mnoga su istraživanja pokazala njihovu sposobnost reduciranja kolesterola u krvi. Istraživanja također pokazuju kako hrana obogaćena fitosterolima smanjuje apsorpciju crijevnog kolesterola. Pronađena su i protuupalna, antipiretička te antidijabetička svojstva. [69,73,75]



Slika 21. Kemijska struktura nekih sterola prisutnih u smeđim algama: a) fukosterola,[104] b) kolesterola,[105] c) stigmasterola,[106] d) ergosterola,[107] e) ß-sitosterola.[108]

1.4.3. Lipidi

Biološki lipidi nastaju iz ketoacilnih i izoprenskih skupina, a uključuju glicerolipide, sfingolipide, poliketide i masne kiseline. Igraju ulogu u pohranjivanju energije, signaliziranju te kao strukturne komponente.[109]

Algalni lipidi velike su dijetalne komponente za primarne potrošače jer su izvor energije i esencijalnih hranjivih tvari. Značajan doprinos kvaliteti hrane za beskralježnjake i doprinos somatskom i populacijskom rastu, preživljavanju te reproduktivnim uspjesima, pripisuje se ulozi algalnih polinezasićenih masnih kiselina (PUFA), što uključuje i esencijalne masne kiseline za ljude.[69]

Općenito, masne su kiseline u prirodnim mastima i uljima kemijski građene od ugljikovog lanca s terminalnom metilnom skupinom na jednom i

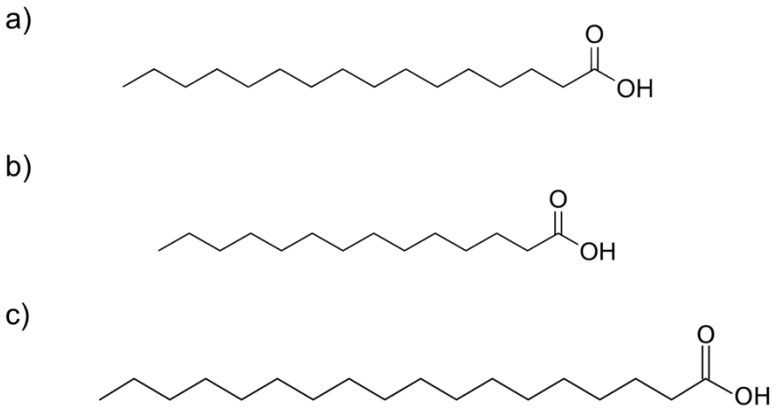
karboksilnom skupinom na drugom kraju lanca. Klasifikacija masnih kiselina temelji se na različitoj dužini ugljikovog lanca, prisutnosti i broju dvostrukih veza (zasićene, mononezasićene i polinezasićene kiseline), položaju prve dvostruke veze u ugljikovom lancu (omega-9, omega-3, omega-6) te prostornom obliku dvostrukih veza (*cis* i *trans* izomeri). Isto ih tako, s obzirom na mogućnost sinteze u organizmu, možemo podijeliti na esencijalne te neesencijalne masne kiseline.[110]

Masne su kiseline vitalan sastojak smeđih algi te nutritivno esencijalni za većinu morskih vrsta, utječući na njihovo stanje i rast.

Od zasićenih, palmitinska kiselina (C16:0) nađena je u najvišoj koncentraciji, a slijede je miristinska (C14:0) i stearinska (C18:0). Od nezasićenih kiselina, najzastupljenija je oleinska (C18:1), a nakon nje palmitoleinska (C16:1) te arahidonska kiselina (C20:4). Polinezasićene masne kiseline (PUFA) od najvećeg su značaja u ljudskom metabolizmu. Glavni su sastojak staničnih membrana, odnosno fosfolipida. Također, koriste se u biosintezi eikosanoida i signalnih molekula nalik hormonima. Osim primarne uloge u metabolizmu, PUFA imaju beneficijalne antibakterijske, protuupalne, antioksidacijske osobine, ulogu u prevenciji kardioloških bolesti te kao ulogu inhibitora rasta tumora pa su zbog tih svojstava primjenjivi u nutricionističke i farmaceutske svrhe.

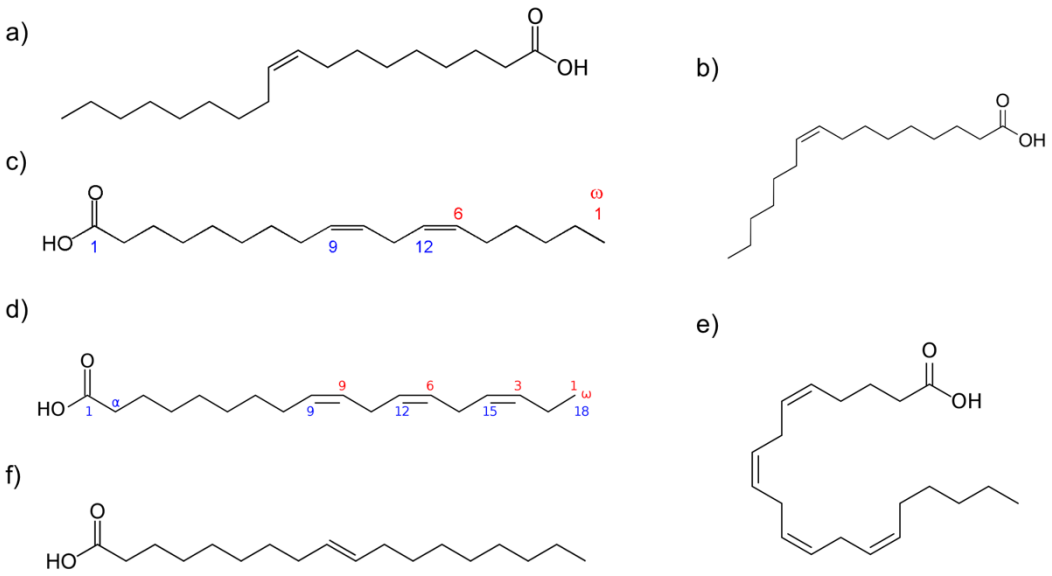
Masne se kiseline mogu otpustiti iz lipida, uglavnom djelovanjem enzima, kako bi se dobile slobodne masne kiseline (FFA). FFA imaju raznoliku i potentnu biološku aktivnost, kao što je mogućnost da inhibiraju ili zaustave rast bakterija pa upravo to svojstvo omogućava morskim algama obranu od parazita i patogenih bakterija. Antibakterijska aktivnost FFA ovisi o strukturi, duljini lanca, poziciji i orijentaciji dvostruke veze.[68]

U *Padina pavonica*, koncentracija zasićenih masnih kiselina (SFA) otprilike je jednaka koncentraciji nezasićenih (USFA). Od zasićenih masnih kiselina, ali i općenito, dominantna je palmitinska kiselina (slika 22a), ali nađene su i miristinska (slika 22b) te stearinska (slika 22c) kiselina.[68]



Slika 22. Kemijska struktura najzastupljenijih zasićenih masnih kiselina u smeđim algama: a) palmitinske kiseline,[111] b) miristinske kiseline,[112] c) stearinske kiseline.[113]

Od nezasićenih masnih kiselina najzastupljenija je oleinska (slika 23a), a slijede je palmitoleinska (slika 23b), linolna (slika 23c), α-linoleinska (slika 23d), arahidonska (slika 23e) te elaidinska (slika 23f) kiselina.[68]



Slika 23. Kemijska struktura najzastupljenijih nezasićenih masnih kiselina u smeđim algama: a) oleinske kiseline,[114] b) palmitoleinske kiseline,[115] c) linolne kiseline,[116] d) α-linoleinske kiseline,[117] e) arahidonske kiseline,[118] f) elaidinske kiseline.[119]

1.4.4. Fenolni spojevi

Fenoli, odnosno polifenolni spojevi, sekundarni su metaboliti biljaka koji sadrže nebrojne fenolne strukture, kojima je zajednički aromatski prsten kao jezgra, na koju je vezan jedan ili više hidroksilnih supstituenata. Trenutno je poznato više od 8000 fenolnih struktura koje obuhvaćaju širok spektar spojeva, od jednostavnih fenolnih molekula do vrlo polimeriziranih spojeva. Većina prirodno prisutnih polifenola javlja se u obliku konjugata monosaharida i polisaharida te se mogu pojaviti kao funkcionalni derivati, odnosno esteri i metilesteri. Šećeri vezani na fenole mogu biti glukoza, arabinoza, ksiloza, ramnoza i galaktoza. Fenolni spojevi obično su karakterizirani kao spojevi proizvedeni kao posljedica stresnih uvjeta pa su tako uključeni u kemijske zaštitne mehanizme protiv abiotičkih stresora.

Polifenolni spojevi u algama variraju ovisno o staništu, godišnjem dobu te lokalnim okolišnim čimbenicima, kao što su salinitet, UV-zračenje, svjetlost i dostupnost hranjivih tvari.

Dakle, fenolni spojevi sekundarni su metaboliti, derivati put pentoza fosfata, šikimata te fenilpropanoid puta u biljkama. Imaju važnu ulogu kao signalne molekule i u procesima UV-zaštite, obrane od predatora i patogena te razmnožavanju biljaka.[120-125]

Karakterizira ih i vezivanje za metale, s obzirom na mogućnost stvaranja kelatnih kompleksa s njima.

Zbog sposobnosti vezanja slobodnih radikala, fenolni spojevi snažni su antioksidansi, sprječavaju oksidacijska oštećenja biomolekula reakcijama posredovanim slobodnim radikalima, a njihovi blagotvorni učinci uključuju protuupalna, antidijabetička, kardio i neuropotektivna, antitumorska, antimikrobna, antimutagena te *anti-aging* svojstva.[126]

Dva su glavna mehanizma kojima antioksidansi postižu navedene efekte:

- inaktivacija slobodnih radikala te
- prijenos elektrona.

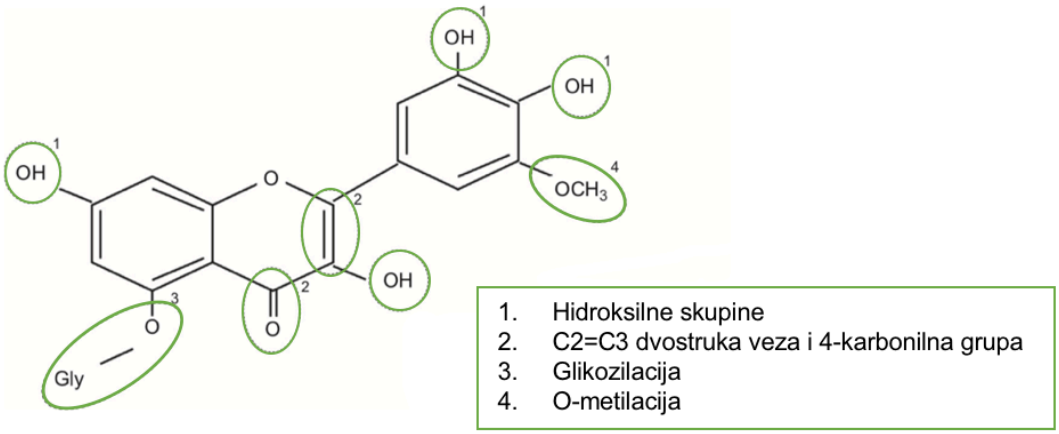
U prvom mehanizmu slobodni radikali uklanjaju atom vodika iz antioksidansa te na taj način on postaje radikal:

$$\mathrm{R}\cdot + \mathrm{ArOH} \rightarrow \mathrm{RH} + \mathrm{ARO}\cdot \qquad (24)$$

U mehanizmu prijenosa elektrona, antioksidans može donirati elektron slobodnim radikalima pa onda sam postaje kationski radikal:[126]

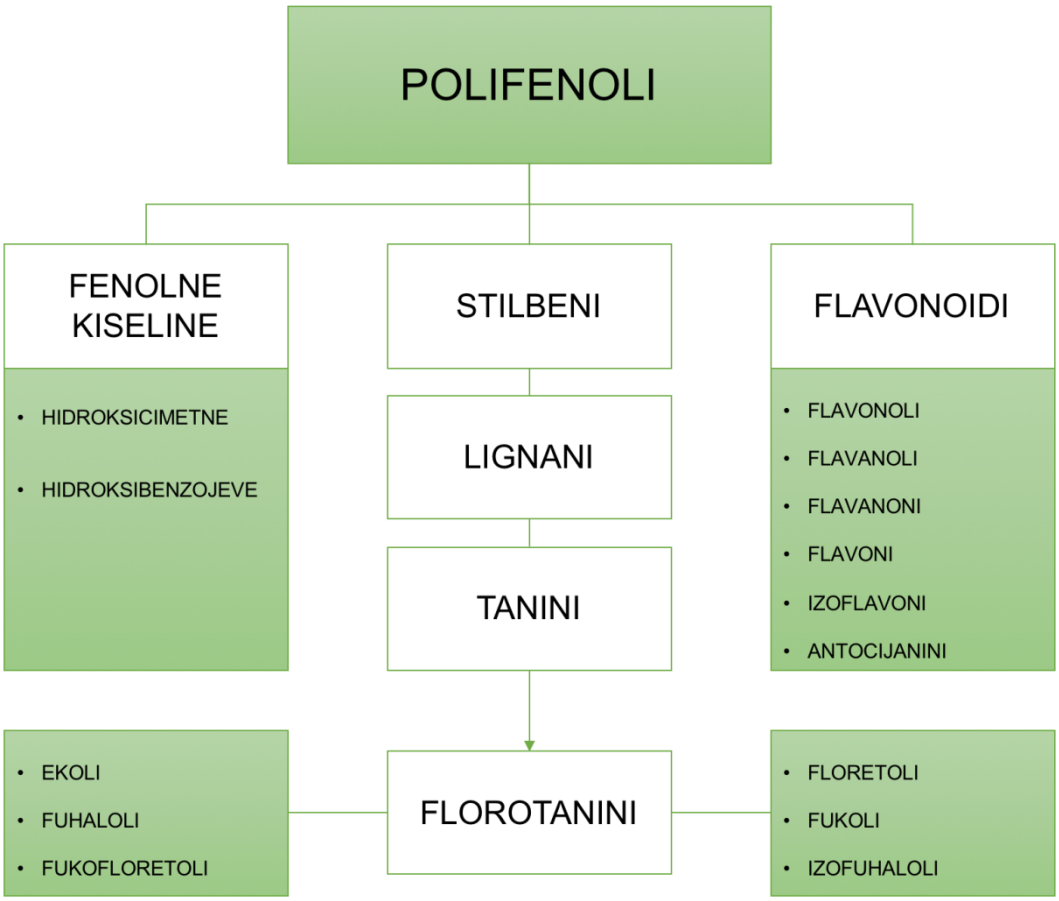
$$\mathrm{R}\cdot + \mathrm{ArOH} \rightarrow \mathrm{RH}^{-} + \mathrm{ARO}\cdot^{+} \qquad (25)$$

Antioksidacijsko djelovanje fenola utvrđeno je odnosom između strukture i aktivnosti,[127] što uključuje broj i položaje hidroksilnih skupina, postojanje dvostruke veze na C2-C3 položaju, glikozilaciju te prisutnost supstituenata na prstenu.[128] Na slici 24 dan je primjer fenolnog spoja s navedenim karakteristikama zaslužnim za poboljšanje antioksidacijskog djelovanja.



Slika 24. Fenolni spoj s istaknutim karakteristikama odgovornim za antioksidacijsko djelovanje.[126]

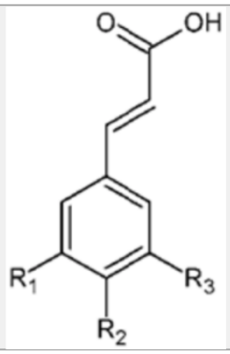
Antioksidacijska aktivnost ovisi o strukturi pa se tako obitelj polifenola može klasificirati prema porijeklu, biološkoj funkciji i kemijskoj strukturi (slika 25).[120]



Slika 25. Klasifikacija polifenola.

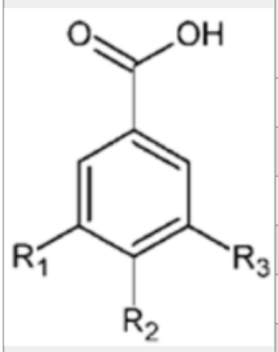
Fenolne kiseline dosta su zastupljena skupina fenolnih spojeva i dijele se u dvije podgrupe, na hidroksibenzojeve i hidroksicimetne kiseline. Hidroksibenzojeve kiseline aromatski su spojevi koje karakterizira C_6-C_1 struktura, dok hidroksicimetne kiseline imaju aromatsku jezgru s bočnim lancem od tri ugljikova atoma. Najčešći predstavnici navedenih kiselina dani su u tablicama 7 i 8.[129]

Tablica 7. Kemijska struktura hidroksicimetnih kiselina



DERIVATI HIDROKSICIMETNE KISELINE	SUPSTITUENTI		
	R_1	R_2	R_3
cimetna kiselina	H	H	H
p-kumarinska kiselina	H	OH	H
kafeinska kiselina	OH	OH	H
ferulinska kiselina	CH_3	OH	H
sinapinska kiselina	CH_3	OH	CH_3

Tablica 8. Kemijska struktura hidroksibenzojevih kiselina

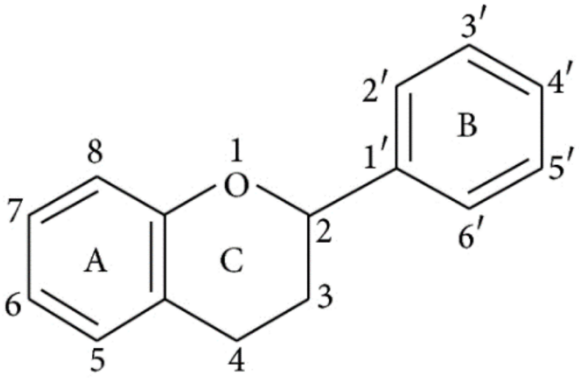


DERIVATI HIDROKSIBENZOJEVE KISELINE	SUPSTITUENTI		
	R_1	R_2	R_3
benzojeva kiselina	H	H	H
p-hidroksibenzojeva kiselina	H	OH	H
protokatehinska kiselina	H	OH	OH
vanilinska kiselina	CH_3	OH	H
siringinska kiselina	CH_3	OH	CH_3
galna kiselina	OH	OH	OH

Antioksidacijska aktivnost fenolnih kiselina ovisi o broju i položaju hidroksilnih skupina u odnosu na karboksilne. Monohidroksibenzojeve kiseline s –OH skupinom u –orto, odnosno –para položaju u odnosu na karboksilnu skupinu ne pokazuju antioksidacijsku aktivnost, za razliku od monohidroksibenzojevih kiselina kod kojih se –OH skupina nalazi u –meta položaju. Antioksidacijska aktivnost fenolnih kiselina povećava se sa stupnjem hidroksilacije pa tako galna kiselina, s tri hidroksilne skupine, pokazuje visoku antioksidacijsku aktivnost. Hidroksicimetne kiseline pokazuju veću antioksidacijsku aktivnost u odnosu na hidroksibenzojeve.[122]

Flavonoidi predstavljaju najveću skupinu biljnih fenolnih spojeva i najšire su rasprostranjeni polifenolni spojevi općenito. Male su molekulske mase, sastoje se od 15 ugljikovih atoma raspoređenih u C_6-C_3-C_6 strukturi. Ta se

struktura sastoji od dva aromatska prstena, A i B, povezana 3-karbonskim mostom, najčešće u formi heterocikličkog prstena, C.[122] Osnovna struktura flavonoida prikazana je na slici:

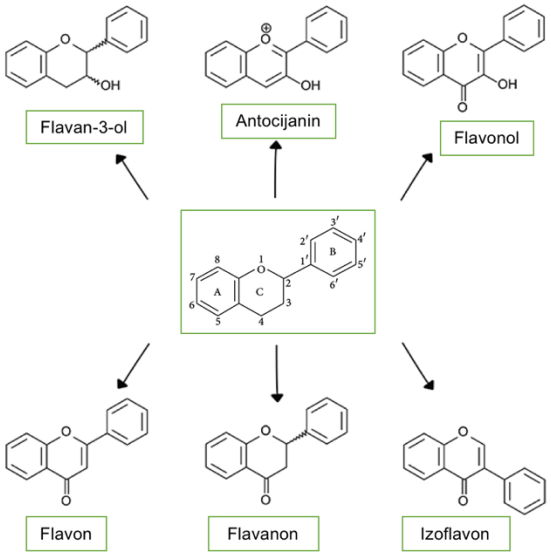


Slika 26. Kemijska struktura flavonoida.[130]

Kao što je gore navedeno, flavonoidi se, ovisno o supstituentima na prstenu C, mogu podijeliti u šest glavnih podgrupa koje čine:

- flavonoli,
- flavanoli,
- flavanoni,
- flavoni,
- izoflavoni i
- antocijanini.[120]

U flavonole se ubrajaju kvercetin i miricetin, a katehin i epikatehin pripadaju skupini flavan-3-ola. Supstitucija na prstenovima A i B, koja može uključivati oksidaciju, alkilaciju, glikozilaciju, acilaciju i sulfataciju, rezultira velikim spektrom spojeva unutar svake grupe flavonoida.[122] Na slici 27 prikazane su kemijske strukture podgrupa flavonoida.



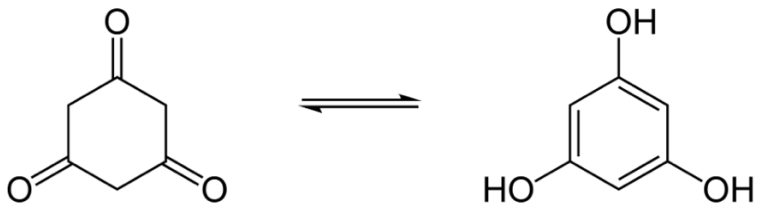
Slika 27. Kemijske strukture glavnih podgrupa flavonoida.[131]

Neke strukturne značajke koje određuju antioksidacijsko djelovanje flavonoida uključuju:

1. stupanj hidroksilacije i položaj –OH skupina na prstenu B, gdje se antioksidacijsko djelovanje povećava povećanjem broja –OH skupina;
2. prisutnost hidroksilnih skupina na 3'-, 4'- i 5'- položaju na prstenu B;
3. dvostruka veza između C-2 i C-3 atoma u kombinaciji s 4-okso skupinom na prstenu C koja povećava sposobnost vezanja slobodnih radikala;
4. dvostruka veza između C-2 i C-3 atoma u kombinaciji s 3-OH skupinom u prstenu C;
5. supstitucija hidroksilnih grupa metoksilnim na prstenu B, koja smanjuje sposobnost vezanja slobodnih radikala.[122]

Tanini čine treću važnu skupinu fenola. To su spojevi relativno visoke molekulske mase, prisutni u mnogim kopnenim biljkama, a u zadnjih su nekoliko desetljeća privukli veliku pozornost zbog visokog antioksidacijskog kapaciteta. Različita svojstva tanina uključuju: vezanje za proteine, pigmente, velike molekulske spojeve i metalne ione te antioksidacijska aktivnost. Tanini se, s obzirom na strukturu, često dijele u tri različite skupine:

1. Tanini koji se mogu hidrolizirati: u osnovi su izvedeni iz jednostavnih fenolnih kiselina, kao što su galna i elaginska. To su molekule s poliolom jezgrom, a hidroksilne skupine ovih ugljikohidrata djelomično su ili potpuno esterificirane fenolnim skupinama, kao što je galna kiselina (galotanini) i elaginska kiselina (elagitanini). Zagrijavanjem s klorovodičnom ili sumpornom kiselinom, tanini daju galnu, odnosno elaginsku kiselinu.
2. Kondenzirani tanini (nehidrolizirajući tanini/flavolani): nalaze se uglavnom u drvenastim biljakama i, primjerice, crvenom vinu, čaju i kakao zrnima,[132] a nastaju biosintezom flavina i katehina. Flavonoidi čine najveću skupinu biljnih fenola, više od polovice 8000 fenolnih spojeva koji se javljaju u prirodi.
3. Florotanini, za razliku od prve dvije skupine, oligomeri su floroglucinola i ograničeni su na smeđe morske alge.[133] Floroglucinol je 1,3,5-trihidroksibenzen i javlja se dva oblika koja su u ravnoteži, između kojih vlada keto-enolna tautomerija (slika 28).[121]

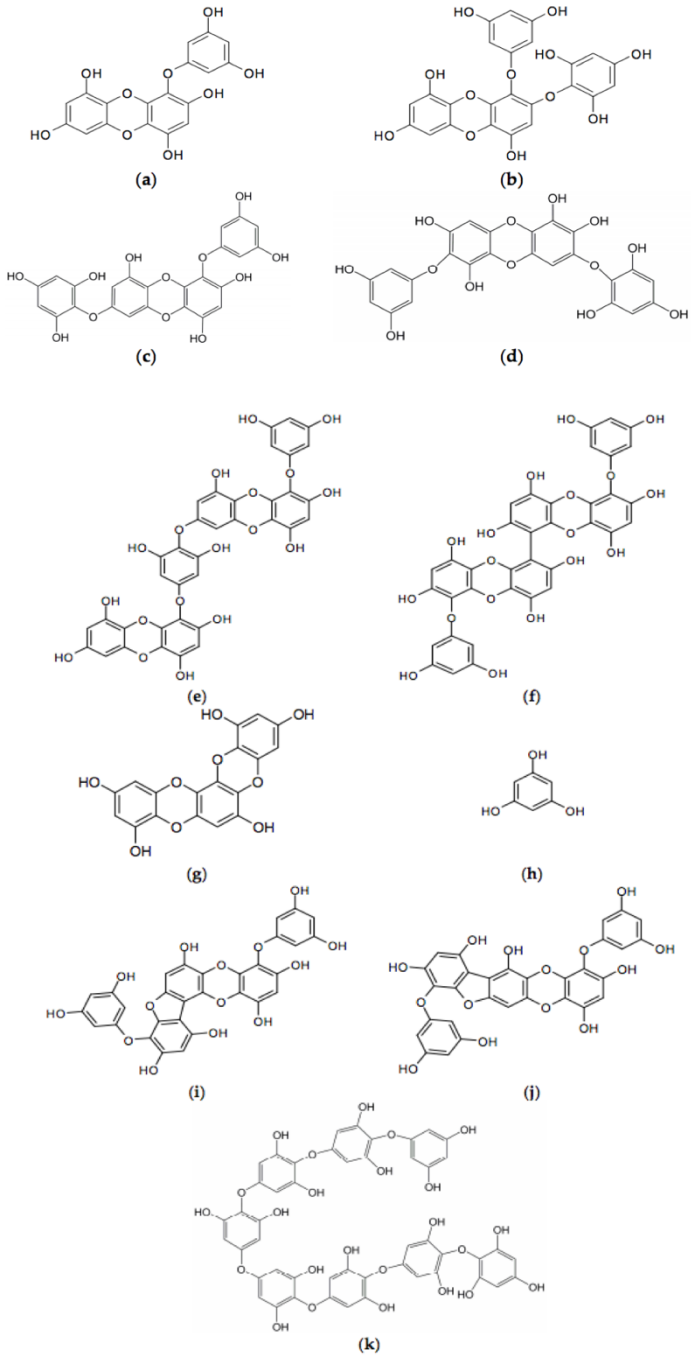


Slika. 28. Keto-enolna tautomerija floroglucinola.[134]

Ekskluzivni za smeđe morske alge, florotanini imaju ulogu izuzetno značajnih sekundarnih metabolita, čiji sadržaj može doseći i do 40 %.[135]

Posjeduju jedinstvenu strukturu koja se ne nalazi u kopnenim biljkama, a njihova koncentracija varira s obzirom na stanište, vrijeme žetve, intenzitet svjetlosti kojemu su izložene i dostupnost hranjivih tvari. Imaju nekoliko zajednička svojstva s nekim taninima iz vaskularnih biljaka, kao što su sposobnost vezanja za metalne ione i precipitacija proteina i ugljikohidrata iz otopine, ali kemijski su potpuno razlikuju.

Do danas su iz smeđih algi izolirani i karakterizirani: ekol, 2-floroekol, 7-floroekol, difloretohidroksikarmalol, diekol, 6,6-biekol, dioksinodehidroekol, floroglucinol, florofukofuroekol A, florofukofuroekol B i oktafloretol A,[136] koji su prikazani na slici 29.



Slika 29. Kemijska struktura florotanina: a) ekola, b) 2-floroekola, c) 7-floroekola, d) difloretohidroksikarmalola, e) diekola, f) 6,6 -biekola, g) dioksinodehidroekola, h) floroglucinola, i) florofukofuroekola A, j) florofukofuroekola B i k) oktafloretola A.[136]

Florotanini su vrlo hidrofilni spojevi širokog raspona veličina,[133] izrazito heterogena skupina molekula sastavljena od jedinica floroglucinola, karakterizirana razlikama u prirodi strukturnih veza te broju prisutnih hidroksilnih grupa.

Karakteristični su za smeđe alge te ih one proizvode kako bi se zaštitile od biljojeda i stresnih uvjeta, minimizirajući oksidacijska oštećenja nastala kao posljedica nedostatka hranjivih tvari i ultraljubičastog zračenja.[120] Za florotanine pročišćene iz nekih smeđih algi utvrđeno je kako posjeduju snažnu antioksidacijsku aktivnost, koja može biti posljedica specifičnog uklanjanja radikala nastalih tijekom peroksidacije, uklanjanja spojeva koji sadrže kisik ili sposobnosti keliranja metala. Ta se aktivnost vjerojatno može pripisati jedinstvenom molekularnom kosturu.

Multifunkcionalna antioksidacijska aktivnost polifenolnih spojeva u velikoj je mjeri povezana s fenolnim prstenovima, koji se ponašaju kao elektronske zamke za uklanjanje peroksidnih i superoksidnih iona te hidroksilnih radikala. Florotanini iz smeđih algi imaju do osam međusobno povezanih prstenova pa su stoga snažni sakupljači slobodnih radikala te puno efektivniji od polifenola kopnenih biljaka s manjim brojem prstenova.[137-139]

Za navedene je spojeve poznato kako postoje u topljivim oblicima ili vezani za stanične stijenke te kako su neophodni za fiziološki integritet algi i uključeni u bitne sekundarne uloge. Ove su fitokemikalije privukle mnogo pozornosti jer su, slično drugim polifenolnima, bioaktivni spojevi s potencijalnim zdravstvenim prednostima za brojne ljudske bolesti zbog svog inhibicijskog učinka te antimikrobne, antivirusne, antitumorske, antidijabetičke, antialergijske i protuupalne aktivnosti.[120] Florotanini imaju potencijal kao aktivni sastojci za pripravu nutraceutika, kozmetičkih i farmaceutskih proizvoda.[121] Stoga, kako su florotanini bogati izvori raznih zdravstveno korisnih i ostalih bioloških aktivnosti, smeđe morske alge preporučena su alternativa u prehrani.

S obzirom na sve navedeno, vidljivo je kako konzumacija smeđih algi rezultira nizom pogodnosti za koje su vjerojatno najviše zadužena antioksidacijska svojstva.

Istraživanja pokazuju kako antioksidacijska aktivnost *Padina pavonica* može biti uzrokovana prisustvom fenolnih spojeva.[66]

1.4.4.1. Ekstrakcija fenolnih spojeva

Kao jako važan korak u izolaciji i identifikaciji spojeva, ekstrakcija se može definirati kao operacija izdvajanja tvari iz homogenih smjesa na osnovi njihove različite topljivosti u različitim otapalima koja se međusobno ne miješaju.

Predstavlja ravnotežu otopljenih tvari između tih faza pa ukoliko se otopina neke tvari dovede u kontakt s drugim otapalom, ona će se, zbog različite topljivosti, raspodijeliti između te dvije otopine.

Ekstrakcija je učinkovita i brza metoda razdvajanja i koncentriranja tvari, a postotak uspješnosti ovisi o uvjetima provođenja samog postupka, sastavu i vrsti otapala te o veličini čestica.

Učinak ekstrakcije bolji je ukoliko se ona provodi više puta s manjom količinom otapala. Prednost imaju otapala koja su kemijski inertna prema prisutnim tvarima te lako hlapljiva pa se nakon ekstrakcije mogu lakše ukloniti. Otopina i otapalo trebaju biti različite gustoće, ekstrahirana tvar treba imati što bolju topljivost u odabranom otapalu te ono treba biti stabilno na djelovanje topline, kisika i svjetla, imati niski viskozitet te biti ekološki i ekonomski prihvatljivo. Najčešće korištena otapala za ekstrakciju fenolnih spojeva su metanol, etanol, etil-acetat, kloroform, dietil eter, aceton te njihove kombinacije s vodom u različitim omjerima.[147-149]

Procesi ekstrakcije mogu se provoditi diskontinuirano, pseudokontinuirano ili kontinuirano, a glavna je razlika u tome što se kod diskontinuiranih procesa koristi samo jedan uređaj za ekstrakciju (tzv. difuzer), dok se kod kontinuiranih koristi njih više te su obično međusobno povezani. Prema agregatnom stanju faza, razlikuju se dva tipa ekstrakcije: ekstrakcija tekuće -tekuće i ekstrakcija kruto-tekuće (izluživanje).[150]

Kod ekstrakcije tekuće-tekuće, dvije su tekuće faze – otopina koja sadrži tvar koju se želi izolirati i otapalo. Kako bi došlo do ekstrakcije željene komponente, jedna se faza mora dispergirati u drugoj pa se ovaj tip ekstrakcije najčešće primjenjuje kada nije moguće koristiti destilaciju (za azeotropne smjese ili termolabilne sastojke).[150]

Ekstrakcija kruto-tekuće difuzijski je proces tijekom kojeg jedna ili više komponenti, na temelju različitih topljivosti, prelaze iz čvrstog materijala u tekuće otapalo. Proces se općenito sastoji od tri faze: kontakt krutog materijala i otapala, „lijepljenje“ topljive tvari na površinu čestica otapala te potpuna difuzija topljive tvari u otapalo.[151]

Kod ekstrakcije čvrstih tvari treba povećati površinu uzajamnog djelovanja među fazama, što se postiže usitnjavanjem i homogenizacijom. Kod ekstrakcije u tekućoj sredini, treba povećati brzinu gibanja faza, a prilikom povećanja količine tvari, treba produljiti vrijeme trajanja ekstrakcije.[149]

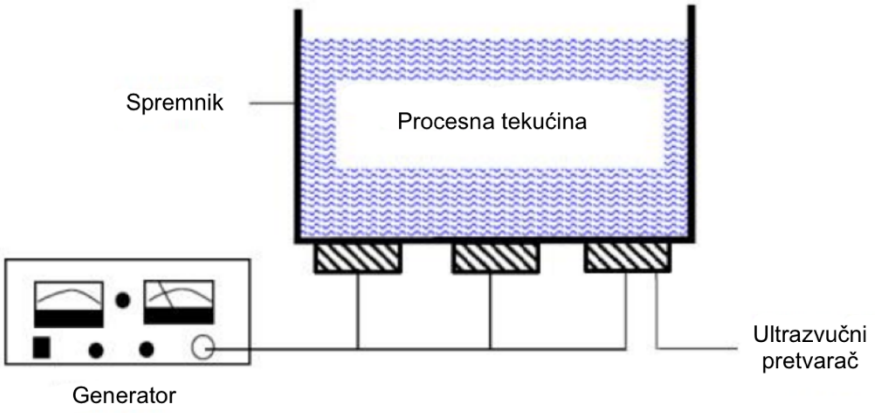
Postupak ekstrakcije obično je sekvencijski te sustavno oslobađa fenolne spojeve iz odgovarajućih oblika, a s obzirom na široku lepezu istih, koje karakteriziraju različita struktura i svojstva, razlikuju se i metode ekstrakcije, tako da ne postoji univerzalna, već se odabire ovisno o željenoj skupini polifenola ili svojstvima materijala iz kojih se izoliraju.[36,147]

Konvencionalne metode, kao što su destilacija, maceracija, Soxhlet ekstrakcija te ekstrakcija refluksiranjem mogu se primijeniti za ekstrakciju prirodnih fenolnih spojeva, međutim, zbog ionizacije, hidrolize i oksidacije, dolazi do gubitaka pa se podliježe upotrebi nekih pogodnijih metoda. U posljednjih su se desetak godina razvile različite nove tehnike za izolaciju fenolnih spojeva koje mimoilaze navedene prepreke: ultrazvučna ekstrakcija (ekstrakcija otapalom potpomognuta ultrazvukom), mikrovalna ekstrakcija (ekstrakcija otapalom potpomognuta mikrovalovima), ekstrakcija superkritičnim i subkritičnim fluidima (ekstrakcija s CO_2), ekstrakcija potpomognuta visokim hidrostatskim tlakom (HHP) te enzimima potpomognuta ekstrakcija.[147]

1.4.4.2. Ultrazvučna ekstrakcija

Ekstrakcija potpomognuta ultrazvukom (engl. *Ultrasound assisted extraction*, UAE) učinkovita je ekstrakcijska tehnika kojom se znatno skraćuje vrijeme trajanja procesa, povećava prinos i kvaliteta ekstrakta. Primjenom ultrazvuka (slika 30) dolazi do povećanja propusnosti staničnih zidova i pojave kavitacije, koja dovodi do bubrenja stanice i pucanja stanične stjenke čime se

znatno ubrzavaju procesi difuzije. Omogućeno je jednostavnije istjecanje sastojaka iz stanice jer pucanjem stjenke dolazi do direktnog kontakta sa sadržajem uzorka pa se povećava prijenos tvari. Tako se olakšava i ubrzava ekstrakcija, a i povećava njezina djelotvornost.



Slika 30. Ultrazvuk za ultrazvučnu ekstrakciju.[152]

Razaranje stanične stjenke osjetljiv je proces jer ona ima sposobnost da izdrži visoki osmotski pritisak iznutra pa se, stoga, mora provoditi uz dobru kontrolu. Ultrazvuk može dovesti do permeabilnosti stanične stijenke za ione, a može i značajno smanjiti selektivnost stanične membrane. Također, dolazi do smanjenja veličine čestica djelovanjem ultrazvučne kavitacije te se povećava površina kontakta čvrste i kapljevite faze, što za posljedicu ima primjenu ultrazvuka u mnogim industrijama. Tehnologijom UAE može se potencijalno povećati ekstrakcija određenih komponenti, kao što su polifenoli, antocijani, aromatske tvari, polisaharidi, ulja i funkcionalni spojevi, kada se ultrazvuk koristi kao predtretman obrade uzorka. Novi postupci UAE nude potencijal za modifikaciju biljnog materijala, čime se omogućava poboljšana bioraspoloživost mikronutrijenata, zadržavajući njihovu prirodnu kvalitetu, uz izbjegavanje nastajanja hidroksilnih i vodikovih radikala. To je osobito važno u vodenim sustavima kako bi se izbjegla degradacija bioaktivnih sastojaka te potencijal korištenja radikala s ciljem postizanja ciljane hidroksilacije

polifenola i karotenoida, na koji bi im se način omogućilo povećanje biološke aktivnosti.

Kako bi ekstrakcija bila što uspješnija, potrebno je optimizirati temperaturu procesa, snagu ultrazvuka te pravilno odabrati otapalo. Ultrazvučna ekstrakcija obično se provodi u ultrazvučnim kupeljima ili pomoću ultrazvučne sonde.

Ovisno o jakosti frekvencije koja se koristi, razlikuje se ultrazvuk niskog intenziteta, koji djeluje u frekvencijskom rasponu od 2 MHz na više te ultrazvuk visokog intenziteta, koji djeluje u frekvencijskom rasponu od 20 do 100 kHz. Ultrazvuk niskog kapaciteta ne uzrokuje nikakve fizikalne ni kemijske promjene u mediju na koji se primjenjuje pa se često koristi kao analitička tehnika za kontrolu obrade hrane, za mjerenja teksture, sastava, viskoznosti, brzine protjecanja ili koncentracije tvari u hrani. Ultrazvuk visokog kapaciteta dovodi do fizikalnih i/ili kemijskih promjena u materijalu na koji se primjenjuje pa se najčešće koristi u procesima kao što su sušenje, otplinjavanje i homogenizacija tekućina, destilacija te sterilizacija.

UAE, osim što je veoma učinkovita i brza, omogućava korištenje male količine otapala i provođenje ekstrakcije pri nižim temperaturama.[150,152]

1.4.4.3. Spektrofotometrijsko određivanje ukupnih fenola

Spektrometrijske metode temelje se na apsorpciji, emisiji ili fluorescentnoj emisiji zračenja, koja je proporcionalna količini, odnosno koncentraciji analita u uzorku. Apsorpcijska spektroskopija ograničena je na ultraljubičasto (UV) i vidljivo (Vis) zračenje (200 – 800 nm) jer su samo te frekvencije energetski povoljne za pobuđivanje elektronskih prijelaza. Često je korištena tehnika u kvantitativnoj kemijskoj analizi zbog svoje široke primjene, velike osjetljivosti, prihvatljive točnosti, jednostavnosti i brzine izvođenja.

Spektrofotometrija se temelji na apsorpciji UV i/ili Vis zračenja u organskim molekulama, pri čemu dolazi do prijelaza elektrona iz osnovnog u pobuđeno energijsko stanje, odnosno dolazi do promjene raspodjele elektronske gustoće unutar molekule, koja rezultira pojavom odgovarajućih spektara. Postoje brojni čimbenici koji utječu na apsorpciju u UV/Vis području:

- valna duljina pri kojoj molekula apsorbira energiju ovisi o jakosti kojom su vezani njezini elektroni,
- prisutnost kromofora – nezasićenih organskih funkcijskih skupina (npr. karbonilna skupina, C=O) koje imaju karakterističnu optičku apsorpciju na određenim valnim duljinama, s vrlo malim utjecajem ostalih skupina u molekuli na njih,
- prisutnosti auksokorma – grupa s jednim ili više nesparenih elektronskih parova koji sami ne apsorbiraju, ali znatno mijenjaju apsorpcijska svojstva kromofora (npr. –OH, $–NH_2$).

Logaritam omjera intenziteta ulazne i izlazne zrake daje vrijednost koja se zove apsorbancija (*A*), a definira se kao mjera koja govori koliko je svjetla apsorbirano u uzorku na određenoj valnoj duljini. Iz izmjerene apsorbancije računa se koncentracija tvari u uzorku i to pomoću krivulje umjeravanja, tj. „baždarnog dijagrama" (linearnog odnosa apsorbancije i koncentracije), koja se izrađuje pomoću koncentracijskog niza razrjeđivanjem ishodne otopine ili poredbenih otopina.[153]

Korištena metoda za određivanje ukupnih fenola metoda je po Folin-Ciocalteu, spektrofotometrijska metoda koja se temelji na oksidaciji fenolnih skupina dodatkom Folin-Ciocalteu reagensa, pri čemu nastaje plavo obojenje, a intenzitet istog određuje se mjerenjem apsorbancije otopina pri 765 nm.[36]

1.5. Elektrokemijske metode

Elektrokemijska priroda procesa korozije metala osnova je za primjenu elektrokemijskih mjerenja za određivanje intenziteta korozije.
Struja i potencijal dvije su temeljne varijable svakog elektrokemijskog eksperimenta pa se mjerenjem njihove ovisnosti u kontroliranim uvjetima može odrediti sklonost metala nastanku rupičaste korozije, pasivnost, brzina i mehanizam korozije, priroda ispitivanog elektrokemijskog sustava, kvaliteta zaštitnih filmova te njihova stabilnost.
Elektrokemijska mjerenja krasi brzina pa je tako za ista potrebno tek nekoliko sati, zbog čega su, uz ostali spektar prednosti, vrlo popularne tehnike.[36,41]

1.5.1. Tehnike s istosmjernom strujom (DC – tehnike)

Pri elektrokemijskim ispitivanjima procesa korozije DC – tehnikama, upotrebljavaju se polarizacijske metode mjerenja (potenciostatička i galvanostatička polarizacija). Potenciostatička polarizacija provodi se upotrebom posebnog uređaja, potenciostata, pomoću kojeg se na mjernoj elektrodi uspostavlja određeni potencijal, a mjeri se struja odziva sustava. Kod galvanostatičke se polarizacije za mjerenje koristi galvanostat, a djeluje na principu uspostavljanja određene struje na mjernoj elektrodi, dok se pritom mjeri napon odziva sustava. Ukoliko se narinuti potencijal, odnosno struja polako kontinuirano mijenjanju te se prati odziv, riječ je o potenciodinamičkim i galvanodinamičkim mjerenjima.
Karakteristika polarizacijskih mjerenja djelovanje je na sustav signalom izvana, pri čemu se prati odziv istog. Cilj mjerenja snimanje je krivulja polarizacije struja-napon, a na temelju anodnih i katodnih krivulja dobiva se slika o korozijskom ponašanju određenog materijala u određenom mediju. Elektrokemijska mjerenja provode se u elektrokemijskoj ćeliji sastavljenoj od tri elektrode: radne (ispitivani metal/uzorak), referentne (Hg/Hg_2Cl_2, Ag/AgCl, $Cu/CuSO_4$ ili dr.) i pomoćne (grafit ili platina) elektrode. Te se elektrode spajaju na potenciostat ili galvanostat.[3,36]

Referentna elektroda definira se kao elektroda s konstantnim potencijalom, koji ne ovisi o sastavu otopine. Koristiti se kao polučlanak s poznatim potencijalom te ne sudjeluje u strujnom krugu, već se u odnosu na nju određuje potencijal radne elektrode. U laboratorijskim se uvjetima često primjenjuje zasićena kalomelna elektroda, ZKE, koja, s obzirom na konstantu koncentraciju kloridnih iona, ima vrijednost standardnog elektrodnog potencijala +0,2411 V (pri 30 ºC)[154] u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu.

Protuelektroda, izrađena od korozijski postojanog materijala dobre vodljivosti, postavlja se nasuprot radne elektrode, čime se postiže simetrično električno polje. Ne sudjeluje u reakciji s redoks-parom koji formira njezin potencijal, već služi samo kao izvor elektrona.[3,36,155]

1.5.2. Određivanje korozijskog potencijala

Prije početka polarizacijskog mjerenja, sustav metal-elektrolit treba se stabilizirati, odnosno, nakon uranjanja u elektrolit, električni se krug između radne i protuelektrode pusti otvorenim, pri čemu se razlika potencijala između referentne i radne elektrode prati kao funkcija vremena.

Dobivene krivulje na *E-t* dijagramu ovise o vrsti materijala radne elektrode koji se ispituje.

Nakon određenog vremena, uspostavlja se približno stacionarno stanje na nekoj vrijednosti potencijala, koji je jednak potencijalu otvorenog strujnog kruga, E_{ok} ili korozijskom potencijalu, E_{kor}. Na površini metala uronjenog u elektrolit uspostavlja se stacionarno stanje, dakle, anodna struja otapanja metala i katodna struja redukcije istog su iznosa, ali suprotnog smjera ($j_a = j_k = j_{kor}$).

Praćenjem vremenskih promjena stacionarnog potencijala otvorenog strujnog kruga, E_{ok}, moguće je dobiti podatak o korozijskom ponašanju ispitivanog uzorka u određenom mediju:

- pozitivne vrijednosti E_{ok} ukazuju na stabilnost elektrode (imunost uzorka u ispitivanoj vodenoj otopini),

- negativne vrijednosti E_{ok} ukazuju na nestabilnost, odnosno na otapanje (koroziju),
- ukoliko se vrijednosti mijenjaju od negativnih prema pozitivnima, dolazi do spontane pasivacije površine radne elektrode.

Kada na granici faza metala i otopine ne dolazi do uspostavljanja stacionarnog stanja, vrijednost razlike potencijala odstupa od vrijednosti korozijskog potencijala za iznos napona koji se označava s η i naziva prenaponom.[3,36,156]

1.5.3. Određivanje polarizacijskog otpora (metoda linearne polarizacije)

Metoda linearne polarizacije nedestruktivna je metoda određivanja polarizacijskog otpora, koja se provodi u uskom području potencijala otvorenog strujnog kruga.

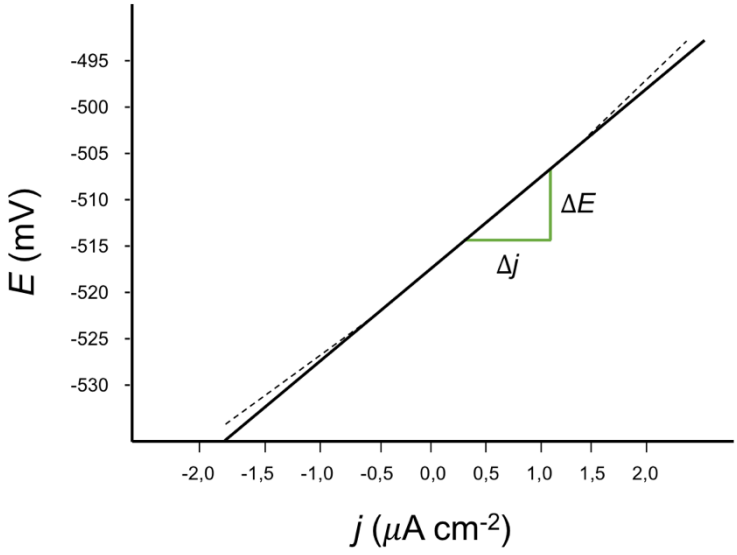
Polarizacijski otpor, R_p, definira se kao otpor metala prema koroziji, odnosno prolazu elektroaktivnih čestica iz metala u otopinu i obrnuto. Predstavlja nagib krivulje potencijal-struja u neposrednoj blizini korozijskog potencijala ($E = E_{kor} \pm 15$ mV).

Dakle, mjerenje obično započinje na potencijalu koji je približno 15 mV negativniji, a završava na potencijalu koji je približno 15 mV pozitivniji od potencijala otvorenog strujnog kruga. Kao odgovor na signal pobude linearne promjene potencijala, dobije se struja koja se prikazuje u ovisnosti o potencijalu,[3,156,157] što je prikazano na slici 31.

Prema Mansfeldu, odnos struje i potencijala u tom je području linearan (linearna polarizacija), a njegova se vrijednost određuje iz nagiba dobivenog pravca, prema jednadžbi:

$$R_p = \frac{S\Delta E}{\Delta l} \tag{24}$$

gdje je S površine elektrode.



Slika 31. Određivanje polarizacijskog otpora iz nagiba polarizacijske krivulje u blizini korozijskog potencijala.

Na temelju Wagner-Traudove jednadžbe elektrodnog potencijala M. Stern i L. Geary postavili su jednadžbu koja omogućava izračunavanje korozijske struje koristeći eksperimentalno određene vrijednosti polarizacijskog otpora.[36]

$$I_{kor} = \frac{b_a * b_k}{2{,}303(b_a + b_k) * R_p} = \frac{B}{R_p} \tag{26}$$

$$B = \frac{b_a * b_k}{2{,}303(b_a + b_k)} \tag{27}$$

1.5.4. Tafelova ekstrapolacija (potenciodinamička polarizacijska metoda)

Potenciodinamička polarizacijska metoda, za razliku od metode linearne polarizacije, destruktivna je metoda, dakle, radna se elektroda prije slijedećeg mjerenja ne može koristiti bez da se prethodno mehanički obradi. Ovisnost gustoće struje o narinutom prenaponu dana je Butler-Volmerovom jednadžbom:

$$j = j_0 \left\{ exp\left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}\right] - exp\left[\frac{-\alpha zF\eta}{RT}\right]\right\} \quad (28)$$

gdje je:

j – gustoća struje [μA cm^{-2}]

j_0 - gustoća struje izmjene

η - prenapon, $\eta = E - E^0$ [mV]

z - broj elektrona

F – Faradayeva konstanta, $F = 9{,}648 \cdot 10^4$ [Cmol^{-1}]

R – opća plinska konstanta, R = 8,314 [JK^{-1}mol^{-1}]

T – Termodinamička temperatura [K]

α – koeficijent prijenosa (vrijednost od 0 do 1).

Navedena jednadžba temelj je elektrokemijske kinetike pa tako i metode Tafelove ekstrapolacije. Opisuje ukupnu struju koja prolazi kroz granicu faza na kojoj se odvijaju jedna anodna i jedna katodna reakcija, koje nisu pod difuzijskom kontrolom.

Povećanjem prenapona, dolazi do usporavanja reakcije redukcije i ubrzavanja reakcije oksidacije. Kada je prenapon toliko velik da se struja redukcije može zanemariti (η > 120 mV), Butler–Volmerova jednadžba poprima slijedeći oblik:

$$j = j_0 \left\{ exp\left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}\right]\right\} \quad (29)$$

koja se logaritmiranjem prevodi u oblik:

$$\eta = \frac{-2{,}303RT}{zF(1-\alpha)}\log j_0 + \frac{-2{,}303RT}{zF(1-\alpha)}\log j \tag{30}$$

Može se pisati i u obliku 31, poznatom kao Tafelova jednadžba pravca, iz koje je moguće izračunati vrijednosti odsječka anodnog i katodnog pravca u polarizacijskoj krivulji te nagibe anodnih i katodnih pravaca:

$$\eta = a + b * \log j \tag{31}$$

gdje su:

$$a_a = \frac{-2{,}303RT}{zF(1-\alpha)}\log j_0 \tag{32}$$

$$a_k = \frac{-2{,}303RT}{\alpha zF}\log j \tag{33}$$

$$b_a = \frac{2{,}303RT}{zF(1-\alpha)} \tag{34}$$

$$b_k = \frac{2{,}303RT}{\alpha zF} \tag{35}$$

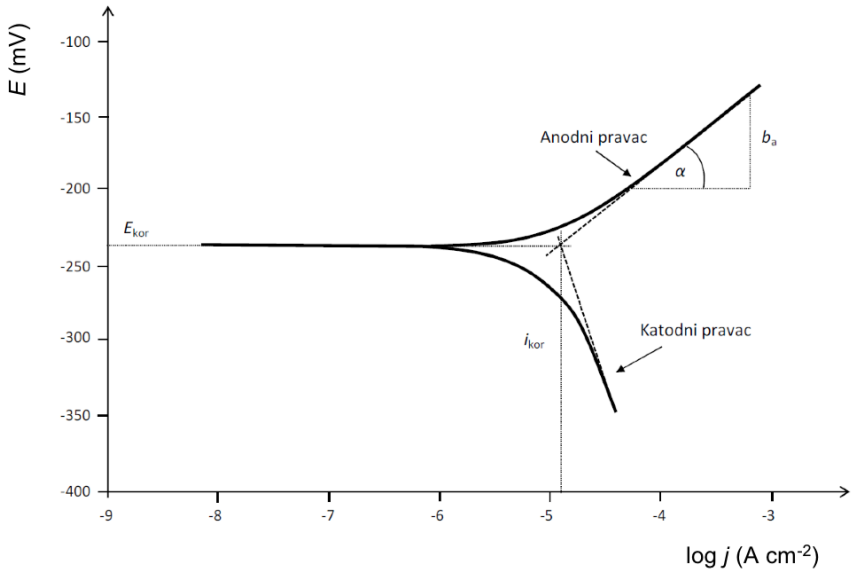
a_a – vrijednost odsječka anodnog Tafelovog pravca

a_k – vrijednost odsječka katodnog Tafelovog pravca

b_a – nagib anodnog Tafelovog pravca

b_k – nagib katodnog Tafelovog pravca.

Ovom se metodom određuju korozijski parametri prikazom rezultata, dobivenih katodnom i anodnom polarizacijom u širokom području potencijala oko korozijskog ($E = E_{kor} \pm 250$ mV), u polulogaritamskom obliku (E – log j). Ekstrapoliraju se linearni dijelovi anodnih i katodnih Tafelovih pravaca te se u njihovom sjecištu određuju vrijednosti gustoće korozijske struje j_{kor} i korozijskog potencijala E_{kor} (slika 32).[36,41,156,158]

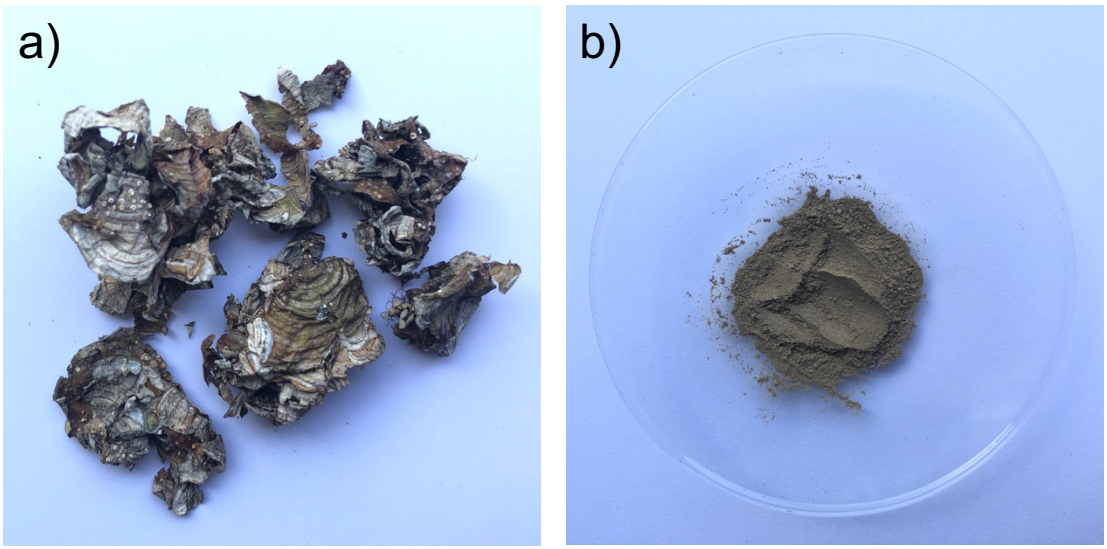


Slika 32. Prikaz Tafelove ekstrapolacije.[41]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijal

Biljni materijal korišten u ovom rada bio je suhi uzorak smeđe alge *Padina pavonica* (slika 33). Za provedbu eksperimenta, uzorci *P. pavonica* su samljeveni (homogenizirani).



Slika 33. Uzorak *Padina pavonica*: a) osušeni, b) homogenizirani.

2.2. Kemikalije i standardi

Kemikalije za postupak ekstrakcije:

- destilirana voda

Kemikalije i standardi za određivanje ukupnih fenola:

- Folin-Ciocalteu fenol reagens, (Sigma-Aldrich, Steinheim, Njemačka)
- otopina natrijevog karbonata, $w(Na_2CO_3)$ = 20 %: 200 g bezvodnog natrijevog karbonata (p.a., T.T.T. Sv. Nedelja, Hrvatska) otopi se u 1 L destilirane vode uz kuhanje; otopina se nakon 24 sata filtrira.

- matična otopina standarda (galne kiseline), $c(C_7H_6O_5)$ = 2000 mg L^{-1}: 100 mg galne kiseline (Acros organics, Geel, Belgija) se otopi u 50 mL destilirane vode.

2.3. Metode

2.3.1. Ekstrakcija fenolnih spojeva u ultrazvučnoj kupelji

U falcon epruvetu ili plastičnu epruvetu odvaže se 1 g samljevenog uzorka alge te se doda 25 ml otapala. Pripravi se uzorak, a kao otapalo koristi se destilirana voda. Zatim slijedi ekstrakcija u ultrazvučnoj kupelji Ultra Sonic Cleaner UC 450 u trajanju od 60 minuta pri 40 °C. Nakon završene ekstrakcije, uzorci se centrifugiraju u trajanju od 5 minuta te se potom dekantiraju i filtriraju uporabom Whatman (Grade 1) filter papira.

2.3.2. Spektrofotometrijsko određivanje ukupnih fenola

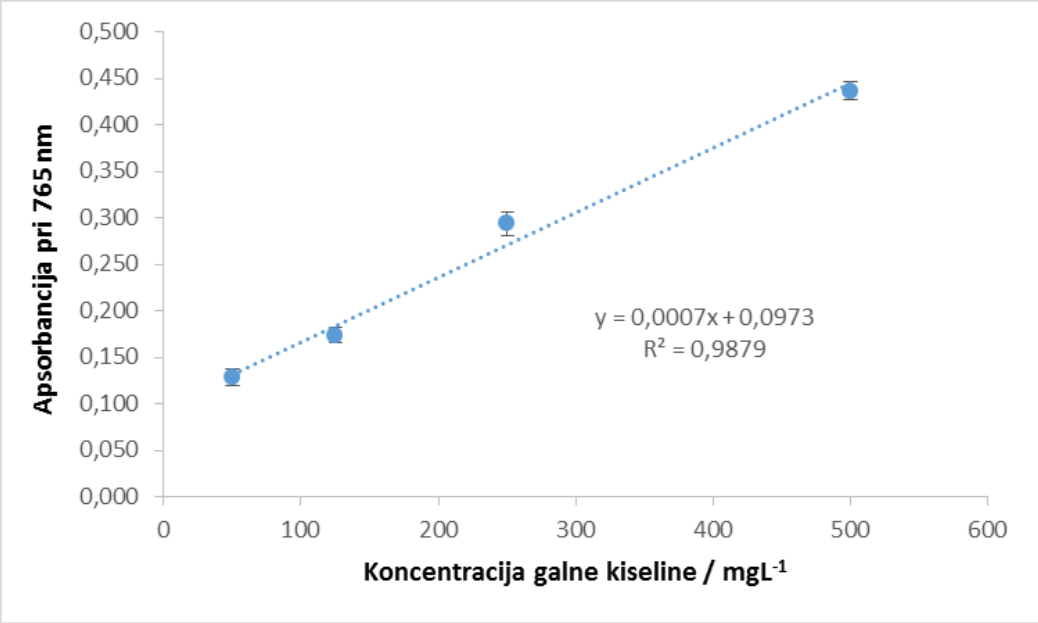
Ukupni fenoli u pripravljenim ekstraktima smeđe alge određeni su metodom po Folin-Ciocalteu. To je spektrofotometrijska metoda, koja se temelji na oksidaciji fenolnih grupa dodatkom Folin-Ciocalteu reagensa, pri čemu nastaje plavo obojenje. Intenzitet obojenja određuje se mjerenjem apsorbancije otopina pri 765 nm.

Postupak određivanja:
U kivetu se otpipetira 25 µL uzorka, 1975 µL destilirane vode i 125 µL Folin-Ciocalteu reagensa. Otopina se promiješa i nakon par minuta doda se 375 µL otopine natrijevog karbonata. Otopine se ostave stajati 2 sata na sobnoj temperaturi, nakon čega im se izmjeri apsorbancija pri 765 nm na spektrofotometru (Perkin-Elmer UV-VIS spectrometar, Lambda EZ 201). Sadržaj fenolnih spojeva u uzorku izračuna se preko jednadžbe baždarnog pravca dobivene testiranjem otopina standarda, galne kiseline, u različitim

razrjeđenjima. Rezultati sadržaja ukupnih fenola u uzorcima izražavaju se u mg ekvivalenta galne kiseline (GAE) po 1 L ekstrakta (mg GAE L^{-1}).

Izrada baždarnog pravca:

Za izradu baždarnog pravca pripravljene su otopine standarda, galne kiseline, koncentracija od 0 do 500 mg L^{-1}, koje su testirane prema opisanom postupku. Iz izmjerenih vrijednosti apsorbancije izradi se baždarni pravac s vrijednostima koncentracija galne kiseline na apscisi i vrijednostima apsorbancije na ordinati (slika 34). Koncentracija ukupnih fenola izračuna se prema dobivenoj jednadžbi pravca.



Slika 34. Baždarni pravac za određivanje ukupnih fenola.

2.4. Elektrokemijska mjerenja

2.4.1. Radna elektroda

Istraživanja su provedena na uzorku bakra (čistoće 99,9 %), proizvođača Sigma Aldrich, AISI 304 nehrđajućeg čelika i tehničkog aluminija (čistoće 99,8 %, pripremljenog u tvornici Aluminij d.d., Mostar). U tablici 9 prikazan je kemijski sastav AISI 304 nehrđajućeg čelika i aluminija tehničke čistoće.

Tablica 9. Kemijski sastav AISI 304 nehrđajućeg čelika i aluminija tehničke čistoće

	AISI 304 nehrđajući čelik								
Element	Fe	Cr	Ni	Mn	Si	C	N	S	Ostali
Sadržaj / %	69,0	19,05	10,0	1,3	0,52	0,04	0,05	0,02	0,02
	Aluminij tehničke čistoće								
Element	Al	Cu	Mn	Mg	Si	Fe	Zn	Ti	Ostali*
Sadržaj / %	99,8	0,00048	0,00075	0,00133	0,02610	0,15079	0,00097	0,00255	0,01703

* Cd + Cr(IV) + Pb + Hg < 100 ppm (8,4 + 1,1 + 1 + 0) ppm = 10,5 ppm
Li – 0,9 ppm
Na –18,6 ppm
Ca – 0,5 ppm

Kao radne elektrode, od uzoraka metala napravljene su elektrode oblika valjka, koji je bio s vanjskim krugom spojen preko bakrene žice te zaštićen sa svih strana, osim s jedne, akrilatnim materijalom (Polirepar S). Baza valjka određene geometrijske površine predstavljala je radnu površinu, tj. dio radne elektrode koji je bio u kontaktu s elektrolitom.

Prije svakog mjerenja, radna površina elektroda mehanički je obrađena brušenjem brusnim papirima različite finoće (320, 600, 800, 1000 i 1200) na uređaju Metkon Forcipol 1V. Elektroda je potom ispirana mlazom destilirane vode, odmašćena u etanolu, nakon čega je isprana destiliranom vodom te postavljena u elektrokemijski reaktor.

2.4.2. Elektrolit

Sva mjerenja provedena su u 0,5 mol dm^{-3} otopini NaCl bez i uz dodatak ispitivanog vodenog ekstrakta alge u različitim koncentracijama. Otopina NaCl pripremljena je otapanjem određene mase krutog NaCl (čistoće p.a.) u određenom volumenu destilirane vode.

Određeni volumen vodenog ekstrakta alge dodan je u određeni volumen 0,5 mol dm^{-3} otopine NaCl te su pripremljene otopine volumnih koncentracija 0,2 % i 0,8 %.

Sva mjerenja provedena su pri 30 ^{o}C.

2.4.3. Aparatura

Elektrokemijska mjerenja provedena su na kompjuteriziranoj aparaturi, koja se sastojala od sljedećih dijelova:

- staklenog elektrokemijskog reaktora s dvostrukim stijenkama s troelektrodnim sustavom,
- potenciostata/galvanostata EG&G PAR model 273A,
- termostata KISS Huber,
- računala.

Elektrokemijski stakleni reaktor s dvostrukim stjenkama omogućio je održavanje stalne temperature sadržaja reaktora tijekom mjerenja. Pri mjerenju se upotrebljavao troelektrodni sustav, koji se sastojao od radne elektrode, referentne elektrode i protuelektrode. Kao referentna elektroda upotrebljavana je zasićena kalomel elektroda (ZKE), koja je preko Luggin kapilare bila u kontaktu s radnom elektrodom. Pri izvođenju mjerenja, položaj referentne elektrode u odnosu na radnu elektrodu bio je isti. Sve vrijednosti potencijala u ovom radu dane su u odnosu na zasićenu kalomel elektrodu. Protuelektroda je bila od platinastog lima i postavljena nasuprot radnoj elektrodi, čime je postignuto simetrično električno polje.

2.4.4. Metode mjerenja

Ispitivanja korozijskog ponašanje bakra, AISI 304 nehrđajućeg čelika i aluminija tehničke čistoće u 0,5 mol dm^{-3} otopini NaCl bez i uz dodatak ispitivanog ekstrakta alge u različitim koncentracijama provedena su uporabom sljedećih metoda:

- mjerenje potencijala otvorenog kruga u ovisnosti o vremenu,
- metoda linearne polarizacije,
- potenciodinamička polarizacijska metoda.

Mjerenje potencijala otvorenog kruga (E_{OK}) ispitivanih materijala u 0,5 mol dm^{-3} NaCl otopini bez i uz dodatak ispitivanih ekstrakata alge u različitim koncentracijama pri temperaturi od 30 °C provedeno je u vremenskom periodu od 60 minuta.

Mjerenja linearne polarizacije, odnosno određivanja polarizacijskog otpora, provodila su se u području potencijala ±20 mV od potencijala otvorenog kruga. Brzina promjene potencijala iznosila je 0,2 mV s^{-1}.

Potenciodinamička polarizacijska mjerenja provodila su se u području potencijala od -250 mV prema E_{OK} do 400 mV prema E_{OK} za bakar i aluminij, a za čelik u području potencijala od -250 mV prema E_{OK} do 600 mV prema E_{OK} uz brzinu promjene potencijala 0,5 mV s^{-1}.

Nakon provedenih polarizacijskih mjerenja, površine ispitivanih uzoraka vizualno su pregledane, a detaljnija analiza površine uzoraka napravljena je optičkim mikroskopom MXFMS-BD, Ningbo Sunny Instruments Co. pri različitim uvećanjima (50, 100, 200 i 500 puta) te je fotografirana digitalnim fotoaparatom.

3. REZULTATI

U ovom su radu ekstrahirani fenolni spojevi iz smeđe alge *Padina pavonica* primjenom ekstrakcije potpomognute ultrazvukom uz upotrebu vode kao otapala u trajanju od 60 min pri 40 °C. U dobivenim ekstraktima spektrofotometrijski je određivan sadržaj ukupnih fenola Folin-Ciocalteu metodom.

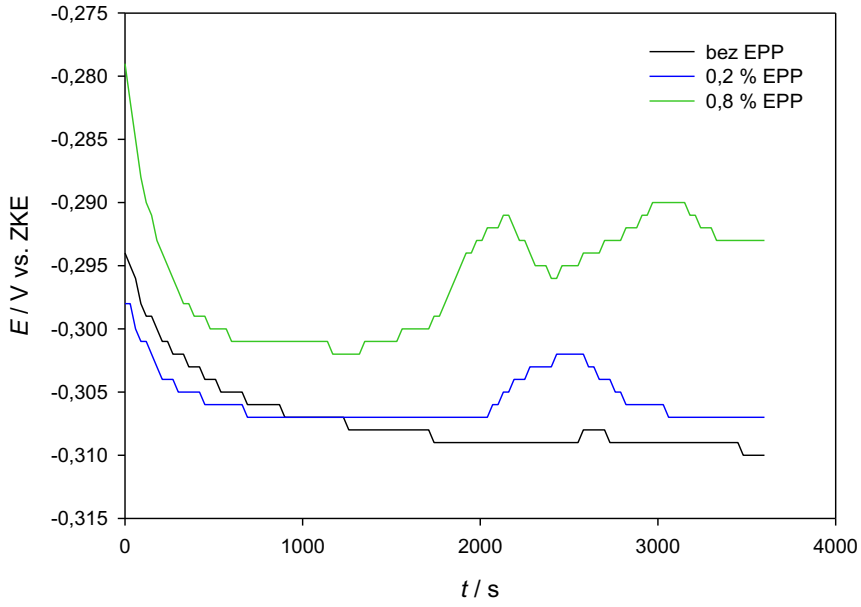
Inhibitorska djelotvornosti ekstrakta *P. pavonica* na proces korozije bakra, AISI 304 nehrđajućeg čelika i tehničkog aluminija u 0,5 mol dm^{-3} otopini NaCl pri 30 °C određena je primjenom elektrokemijskih metoda.

3.1. Spektrofotometrijsko određivanje ukupnih fenola

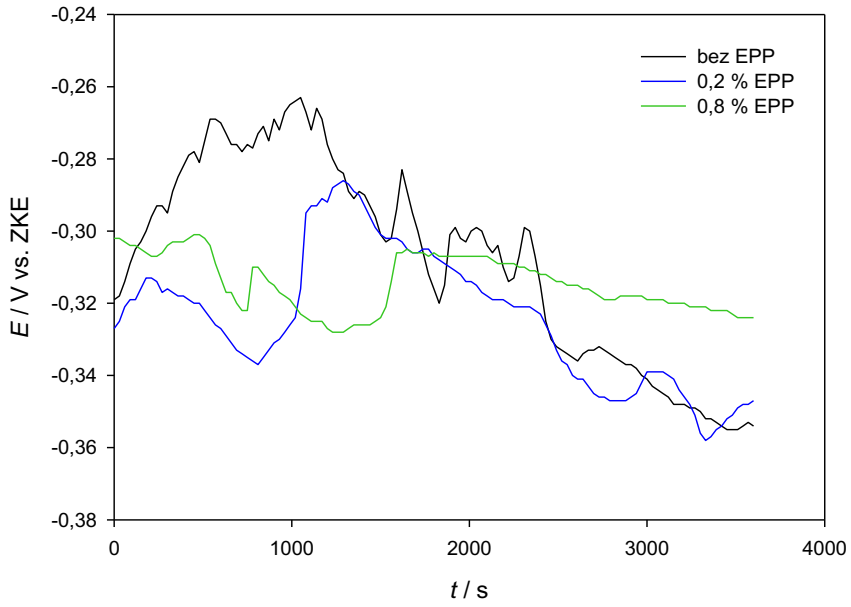
Sadržaj ukupnih fenola određen je spektrofotometrijskom metodom Folin-Ciocalteu i iznosio je 279,16 mg GAE dm^{-3}. Rezultati su izraženi u miligramima ekvivalenta galne kiseline po litri uzorka.

3.2. Potencijal otvorenog kruga

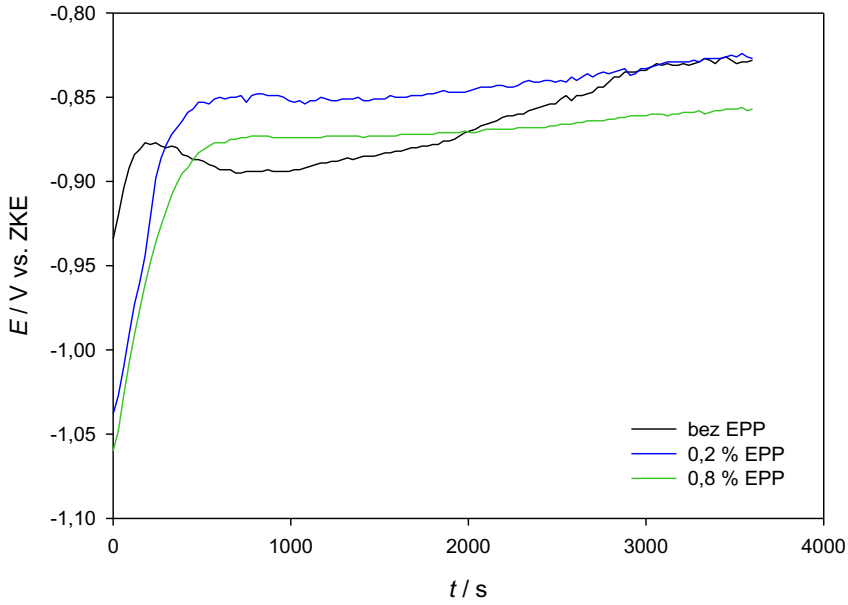
Rezultati mjerenja potencijala otvorenog kruga bakra, AISI 304 nehrđajućeg čelika i tehničkog aluminija tijekom jednog sata u 0,5 mol dm^{-3} otopini NaCl bez i uz dodatak ispitivanog vodenog ekstrakta *P. pavonica* (EPP) u volumnim koncentracijama 0,2 % i 0,8 % pri 30 °C prikazani su na slikama 35, 36, 37.



Slika 35. Ovisnost potencijala otvorenog kruga bakra u 0,5 mol dm^{-3} otopini NaCl bez i uz dodatak 0,2 % i 0,8 % ekstrakta *P. pavonica* pri 30 °C o vremenu.



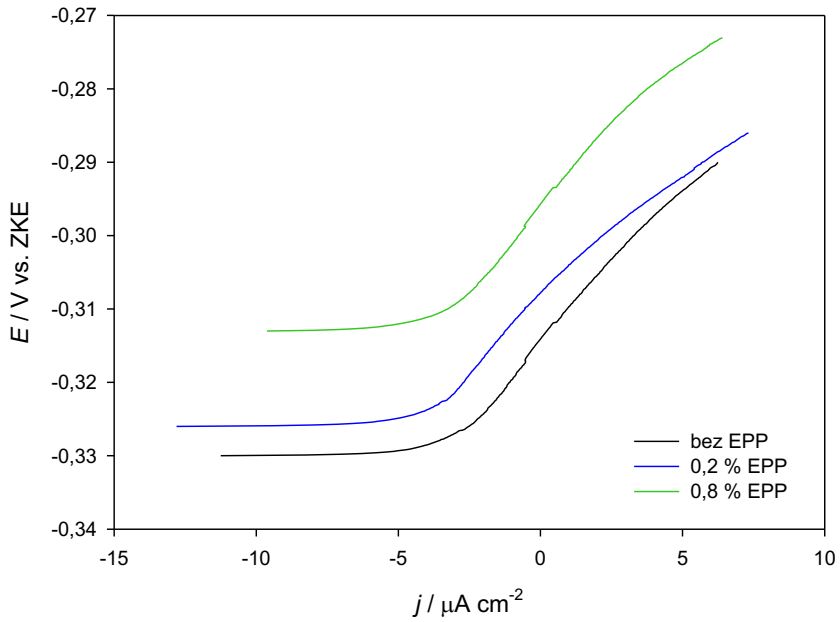
Slika 36. Ovisnost potencijala otvorenog kruga AISI 304 nehrđajućeg čelika u 0,5 mol dm^{-3} otopini NaCl bez i uz dodatak 0,2 % i 0,8 % ekstrakta *P. pavonica* pri 30 °C o vremenu.



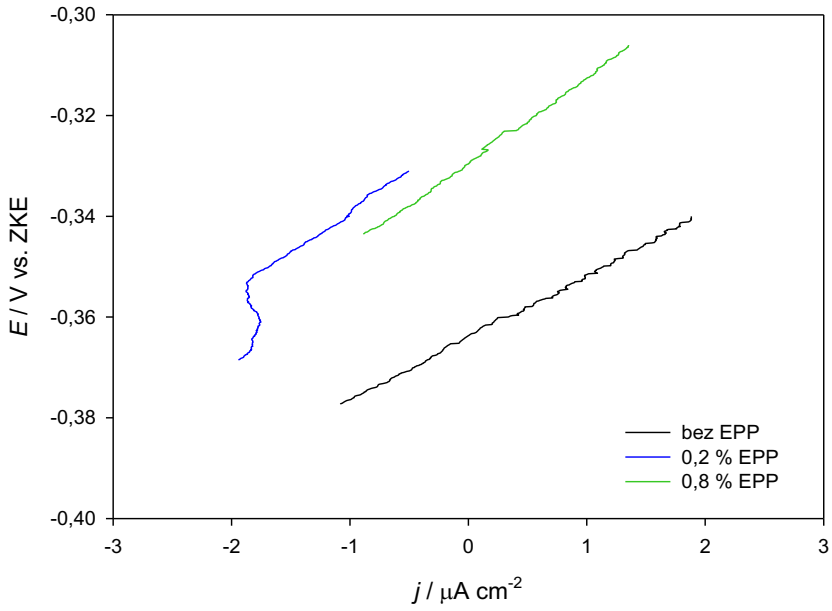
Slika 37. Ovisnost potencijala otvorenog kruga tehničkog aluminija u 0,5 mol dm^{-3} otopini NaCl bez i uz dodatak 0,2 % i 0,8 % ekstrakta *P. pavonica* pri 30 °C o vremenu.

3.3. Metoda linearne polarizacija

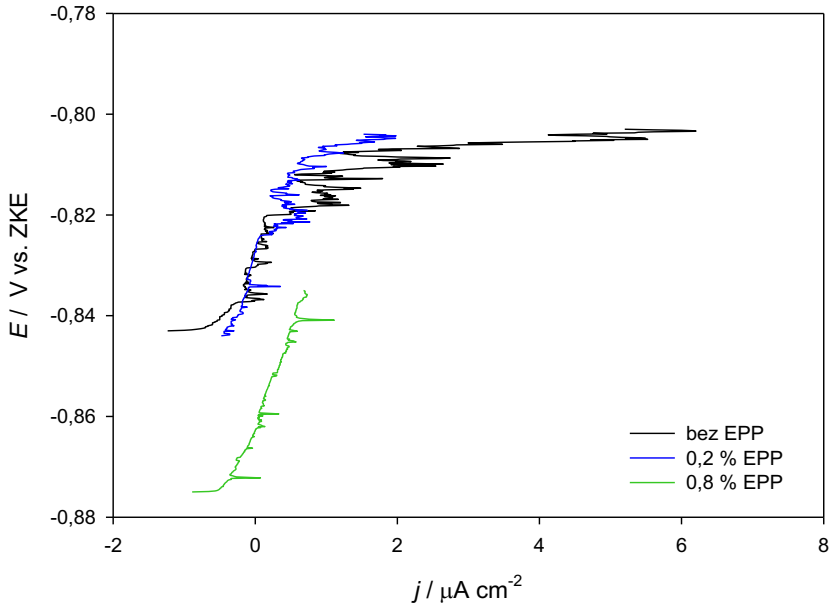
Na slikama 38, 39 i 40 prikazani su rezultati dobiveni potenciostatskom polarizacijom bakra, AISI 304 nehrđajućeg čelika, odnosno tehničkog aluminija u otopini 0,5 mol dm^{-3} NaCl bez i uz dodatak vodenog ekstrakta *P. pavonica* u volumnim koncentracijama 0,2 % i 0,8 % pri 30 °C.



Slika 38. Polarizacijske krivulje bakra u 0,5 mol dm^{-3} otopini NaCl bez i uz dodatak vodenog ekstrakata *P. pavonica* u različitim koncentracijama pri 30 °C.



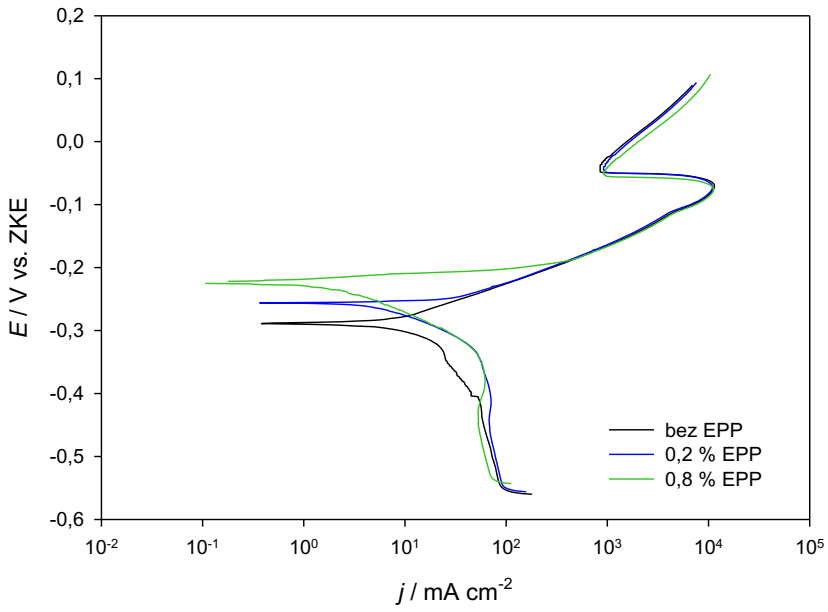
Slika 39. Polarizacijske krivulje AISI 304 nehrđajućeg čelika u 0,5 mol dm^{-3} otopini NaCl bez i uz dodatak vodenog ekstrakata *P. pavonica* u različitim koncentracijama pri 30 °C.



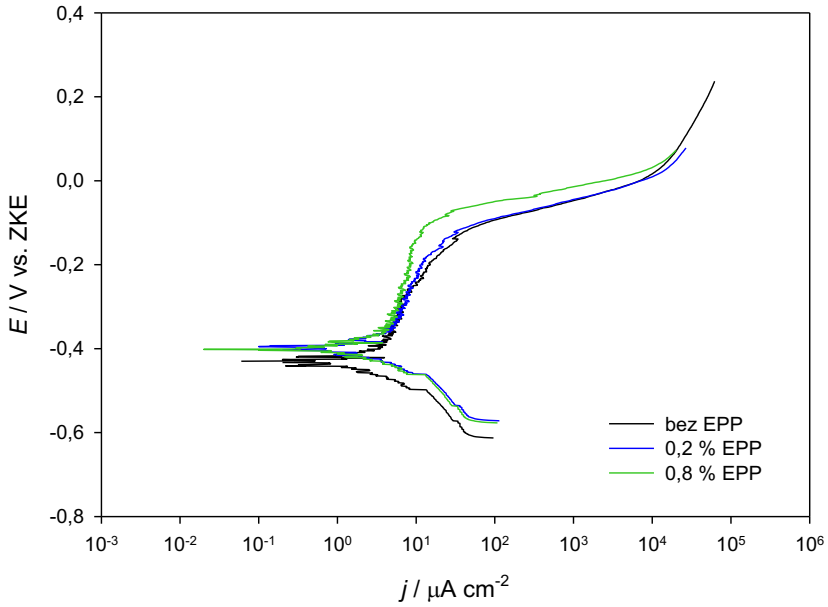
Slika 40. Polarizacijske krivulje tehničkog aluminija u 0,5 mol dm^{-3} otopini NaCl bez i uz dodatak vodenog ekstrakata *P. pavonica* u različitim koncentracijama pri 30 °C.

3.4. Potenciodinamička polarizacijska mjerenja

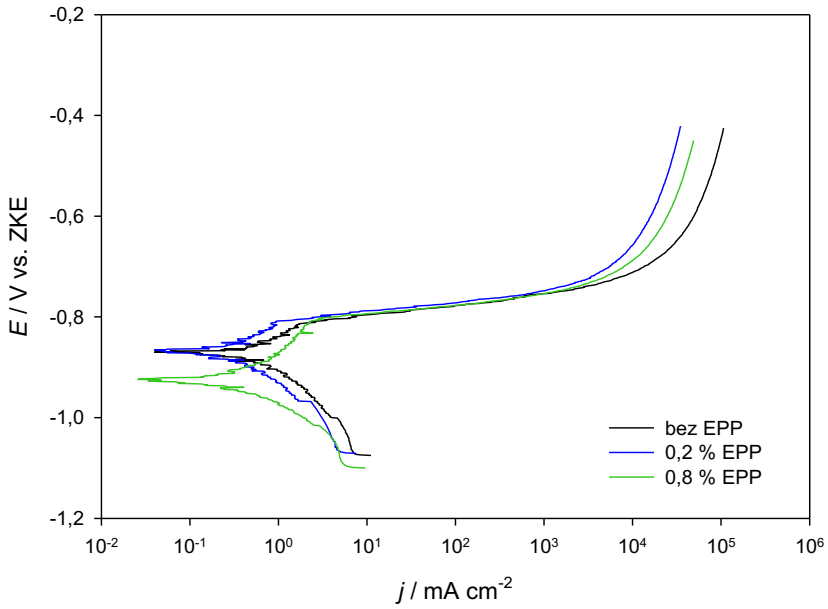
Rezultati potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja bakra, AISI 304 nehrđajućeg čelika i tehničkog aluminija u 0,5 mol dm^{-3} otopini NaCl bez i uz dodatak 0,2 %, odnosno 0,8 % vodenog ekstrakta *P. pavonica* pri 30 °C prikazani su na slici 41, odnosno na slikama 42 i 43.



Slika 41. Anodne i katodne krivulje polarizacije bakra u 0,5 mol dm^{-3} otopini NaCl bez i uz dodatak ekstrakata *P. pavonica* u različitim koncentracijama pri 30 °C.



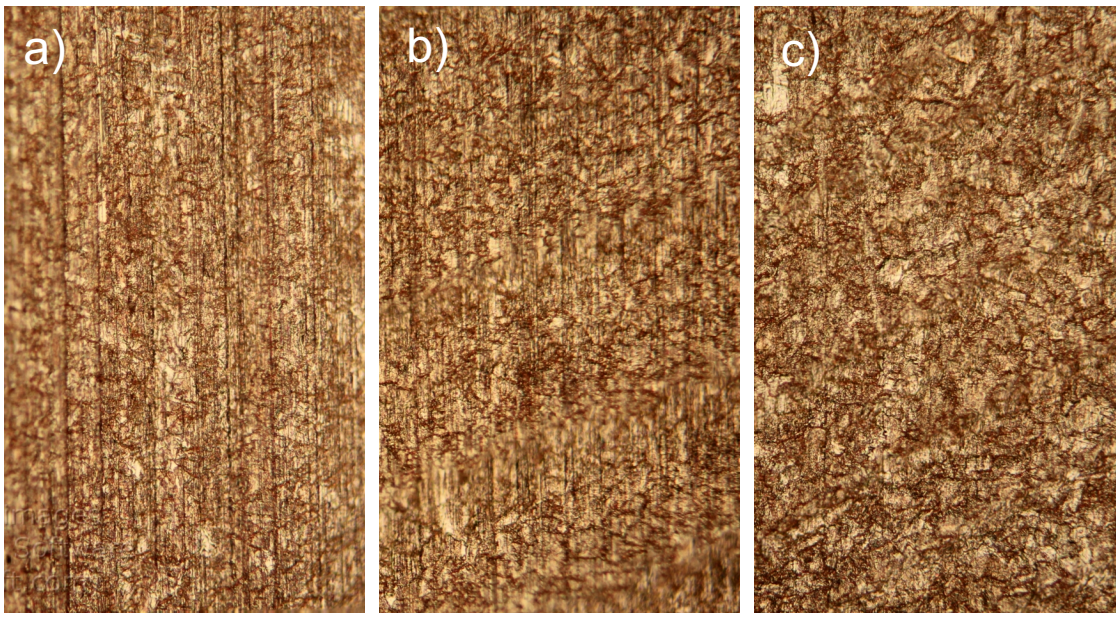
Slika 42. Anodne i katodne krivulje polarizacije AISI 304 nehrđajućeg čelika u 0,5 mol dm^{-3} otopini NaCl bez i uz dodatak ekstrakata *P. pavonica* u različitim koncentracijama pri 30 °C.



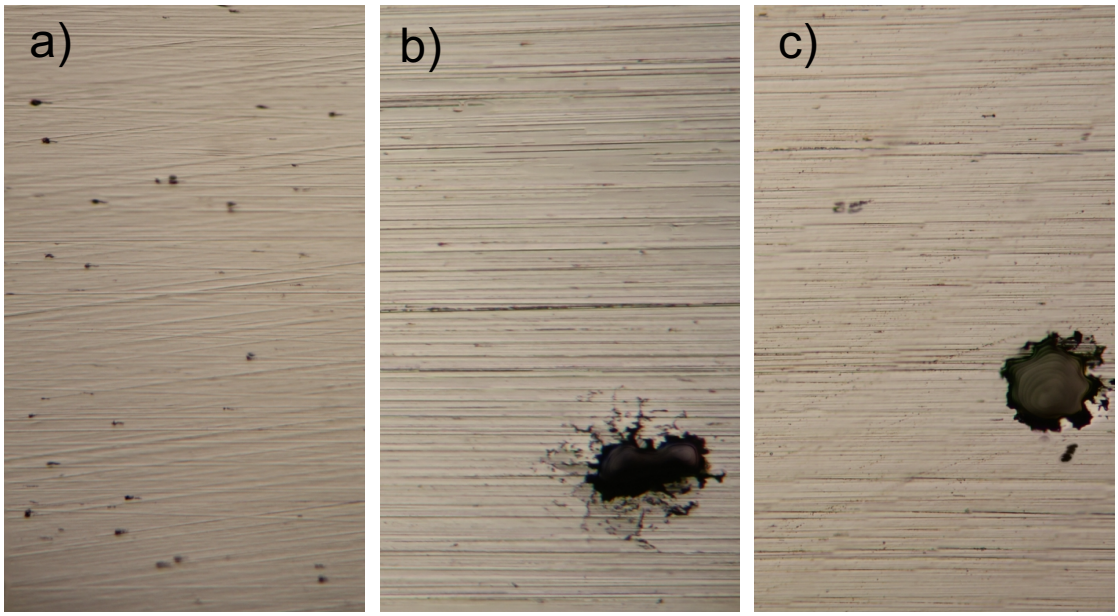
Slika 43. Anodne i katodne krivulje polarizacije tehničkog aluminija u 0,5 mol dm^{-3} otopini NaCl bez i uz dodatak vodenog ekstrakata *P. pavonica* u različitim koncentracijama pri 30 °C.

3.5. Analiza površine uzoraka optičkim mikroskopom

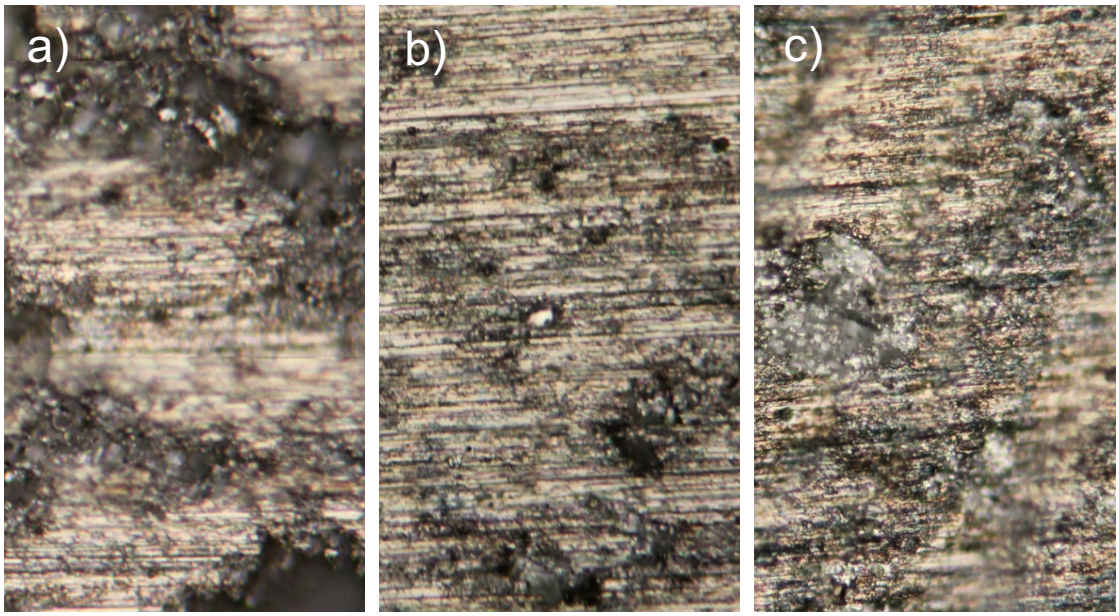
Nakon provedenih polarizacijskih mjerenja, površine ispitivanih uzoraka bakra, AISI 304 nehrđajućeg čelika i tehničkog aluminija vizualno su pregledane, a detaljnija analiza površine uzoraka napravljena je optičkim mikroskopom pri različitim uvećanjima (50, 100, 200 i 500 puta) te je fotografirana digitalnim fotoaparatom. Površine ispitivanih uzoraka prikazane su na slikama 44, 45 i 46.



Slika 44. Fotografije površine bakra nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,5 mol dm^{-3} otopini NaCl a) bez i uz dodatak vodenog ekstrakata *P.pavonica* b) 0,2 % i c) 0,8 % pri uvećanju od 200 puta.



Slika 45. Fotografije površine AISI 304 nehrđajućeg čelika nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,5 mol dm^{-3} otopini NaCl a) bez i uz dodatak vodenog ekstrakata *P. pavonica* b) 0,2 % i c) 0,8 % pri uvećanje od 200 puta.



Slika 46. Fotografije površine tehničkog aluminija nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u 0,5 mol dm^{-3} otopini NaCl a) bez i uz dodatak vodenog ekstrakata *P. pavonica* b) 0,2 % i c) 0,8 % pri uvećanje od 200 puta

4. RASPRAVA

Ukupni fenoli u vodenom ekstraktu *Padina pavonica*, volumnog udjela 0,2 %, odnosno 0,8 %, određeni su spektrofotometrijskom metodom po Folin-Ciocalteu. Ova smeđa alga bogata je brojnim organskim spojevima, od kojih su najzastupljeniji polifenoli karakterizirani strukturom koja manifestira antioksidacijsko djelovanje, a elementi koji istoj pridonose uključuju hidroksilne skupine, dvostruku vezu na C2=C3 položaju, karbonilnu grupu na C4, glikozilaciju te metilaciju kisikova atoma.[126] Zbog navedenih strukturnih osobina dolazi do oksidacije fenolnih grupa dodatkom Folin-Ciocalteu reagensa, što je temelj navedene metode. Vrijednosti izmjerene apsorbancije nanesene su na ordinatu, dok su na apscisu nanesene vrijednosti koncentracija galne kiseline. Izrađen je baždarni pravac (slika 34) iz čije je jednadžbe izračunana koncentracija ukupnih fenola.

Bakar:

Rezultati mjerenja potencijala otvorenog kruga bakra tijekom jednog sata u 0,5 mol dm^{-3} otopini NaCl bez i uz dodatak ispitivanog ekstrakta u različitim koncentracijama pri 30 °C prikazani su na slici 35. Na slici je vidljivo kako se nakon uranjanja elektrode u NaCl otopinu potencijal otvorenog kruga negativira, što je u početku naglo, a vremenom usporava, sve do uspostavljanja relativno stabilnog potencijala otvorenog kruga.
Promjena potencijala posljedica je strukturnih promjena do kojih dolazi zbog odvijanja elektrodne reakcije na granici faza elektroda/otopina.
U prisutnosti vodenog ekstrakta *Padina pavonica*, u volumnim koncentracijama 0,2 % i 0,8 %, također dolazi do negativiranja potencijala na početku, ali se on vremenom pozitivira, što je posljedica formiranja zaštitnog sloja, a porast vrijednosti potencijala pokazuje kako otpornost uzoraka na koroziju vremenom značajno raste.

Pomicanje potencijala prema negativnijim vrijednostima nakon opisanog pozitiviranja ukazuje na slaba zaštitna svojstva površinskog sloja na ovom uzorku.
Navedeno je posebno naglašeno kod 0,8 %-tnog ekstrakta, koji pokazuje najveću vrijednost potencijala, moguće jer sadrži veću koncentraciju spojeva potencijalno odgovornih za takvo ponašanje.

Na slici 38 prikazani su rezultati dobiveni potenciostatskom polarizacijom bakra u 0,5 mol dm^{-3} NaCl otopini bez i uz dodatak 0,2 %, odnosno 0,8 % ispitivanih ekstrakata *P. pavonica* pri 30 °C u uskom području potencijala.
Vrijednosti polarizacijskog otpora određene su iz nagiba linearnih dijelova krivulja te su prikazane u tablici 10. Stupanj djelotvornosti inhibitora izračunan je prema izrazu:

$$z = \frac{R_{pi} - R_{p0}}{R_{pi}} \cdot 100 \qquad (36)$$

gdje je R_{pi} i R_{p0} predstavljaju vrijednosti polarizacijskog otpora s inhibitorom, odnosno bez inhibitora.

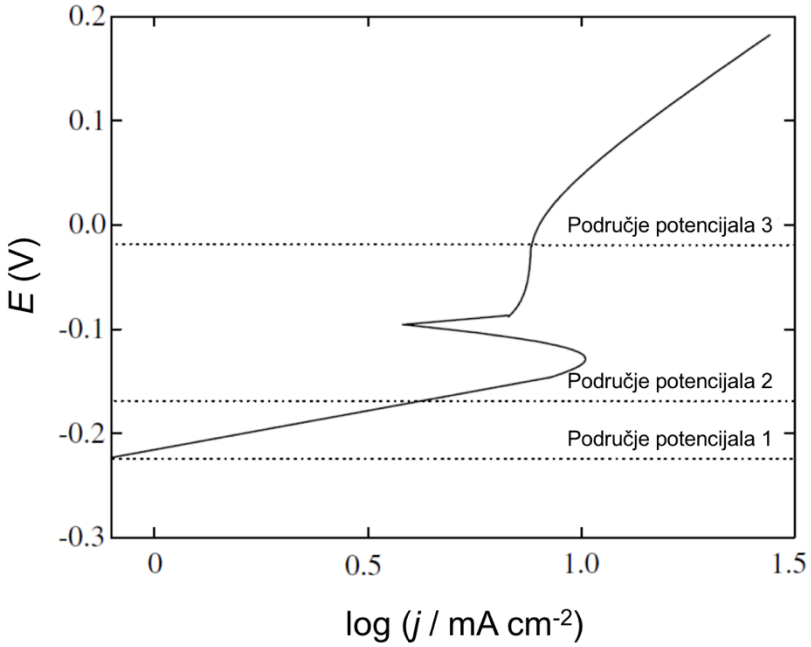
Tablica 10. Korozijski parametri određeni metodom linearne polarizacije za bakar u 0,5 mol dm^{-3} otopini NaCl bez i uz dodatak ispitivanog ekstrakta *Padina pavonica* u različitim koncentracijama

φ (ekstrakt *P. pavonica)* (v/v)	E_{kor} / V	R_p / kΩ cm^2	*z* / %
0	-0,3147	4,3006	-
0,2 %	-0,3078	4,4046	2,36
0,8 %	-0,2959	4,9132	12,5

Polarizacijski otpor mjera je otpornosti materijala. Što je on iznosom veći, materijal je otporniji na koroziju. Tablični rezultati pokazuju kako prvo dodatkom pa onda i porastom koncentracije inhibitora, dolazi do povećanja polarizacijskog otpora, odnosno, povećanja otpornosti bakra na koroziju.

Dokazana je i korelacija između udjela fenolnih spojeva i otpornosti na korozijsko djelovanje, što dati podaci potvrđuju. Dakle, povećanje koncentracije fenolnih te drugih organskih spojeva rezultira povećanjem inhibicijskog djelovanja. Povećanjem koncentracije ekstrakta, povećava se udio tih spojeva i zato djelotvornost inhibitora raste. Ekstrakt volumnih udjela 0,8 % može klasificirati kao najučinkovitiji.

Na slici 41 prikazane su anodne i katodne krivulje polarizacije bakra u elektrolitu bez inhibitora te uz dodatak 0,2 %, odnosno 0,8 % ispitivanih ekstrakata *P. pavonica* pri 30 °C. Kako su ispitivanja provedena u NaCl otopini, koja je za vrijeme eksperimenta bila u kontaktu sa zrakom, katodna reakcija trebala bi biti redukcija kisika. Anodni dio polarizacijskih krivulja karakterizira otapanje bakra u korozijskom mediju, a može se podijeliti na tri odvojena područja: linearno Tafelovo područje, pseudopasivno područje i područje u kojem dolazi do porasta gustoće struje (slika 47).



Slika 47. Tipična anodna polarizacijska krivulja za bakar u kloridnoj otopini.[37]

S obzirom na činjenicu da su kompleksirajući kloridni ioni prisutni u otopini, postoji tendencija formiranja topljivog $CuCl_2^-$ kompleksa. $CuCl_2^-$ ioni s površine metala difundiraju u otopinu, što predstavlja spori stupanj te ujedno onaj koji kontrolira anodnu reakciju otapanja bakra i samim tim dirigira njegovo polarizacijsko ponašanje u linearnom Tafelovom području.

Korozijski produkti koji nastaju na površini bakra pri visokim vrijednostima potencijala smanjuju njegovo aktivno otapanje, što rezultira smanjenjem gustoće struje, koje se najčešće objašnjava nastajanjem površinskih spojeva CuCl i Cu_2O. Daljnjim porastom potencijala, gustoća struje raste, ukazujući kako nastali površinski spojevi ne predstavljaju kompaktni zaštitni film te kako se otapanje bakra nastavlja stvaranjem topljivih Cu(II) spojeva.

Metodom Tafelove ekstrapolacije, iz polarizacijskih krivulja određeni su korozijski parametri bakra u ispitivanim otopinama pri 30 °C (tablica 11).

Iz odnosa gustoće korozijske struje u mediju s (j_i) i bez (j_0) inhibitora, izračunana je inhibitorska djelotvornost (z) prema sljedećem izrazu:

$$z = \frac{j_0 - j_i}{j_o} \cdot 100 \qquad (37)$$

Tablica 11. Korozijski parametri određeni metodom Tafelove ekstrapolacije za bakar u 0,5 mol dm^{-3} otopini NaCl bez i uz dodatak ispitivanog ekstrakta *Padina pavonica* u različitim koncentracijama

φ (ekstrakt *P. pavonica)* (v/v)	E_{kor} / V	j / μA cm^2	b_a / V dek^{-1}	$-b_k$ / V dek^{-1}	z / %
0	-0,2861	13,513	0,06529	0,2171	-
0,2 %	-0,2590	8,5425	0,05155	0,1396	36,78
0,8 %	-0,2202	1,7654	0,01496	0,07127	86,93

Budući da su polarizacijske krivulje bakra u ispitivanim sustavima snimljene pri dvije različite koncentracije ekstrakata *P. pavonica*, analiziran je utjecaj koncentracije na djelotvornost inhibitora.

Povećanje korozijske struje ukazuje na intenziviranje korozije bakra. Naime, u prisutnosti vodenog ekstrakta, u obje ispitivane koncentracije zamjećuje se

kako dolazi do smanjenja korozijske struje povećanjem koncentracije vodenog ekstrakta *Padina pavonica*. Tablični prikaz potvrđuje porast djelotvornosti s koncentracijom inhibitora. Također, može se vidjeti kako povećanje koncentracije inhibitora korozije uzrokuje pomak potencijala u smjeru pozitivnijih vrijednosti, što pokazuje kako ekstrakt *P. pavonica* ima jači utjecaj na anodni proces korozije nego na katodni. Ekstrakti *P. pavonica* bogati su brojnim organskim spojevima koje krase prvenstveno čitav spektar različitih funkcijskih skupina, heteroatomi, aromatski prstenovi s raznim supstituentima, od kojih vjerojatno najznačajnije hidroksilne skupine, a potenciodinamička ispitivanja potvrđuju pretpostavku kako su upravo oni odgovorni za smanjenje gustoće struje, odnosno ulogu *P. pavonica* kao djelotvornog inhibitora.[35-37]

AISI 304 nehrđajući čelik:

Rezultati mjerenja potencijala otvorenog kruga AISI 304 nehrđajućeg čelika tijekom jednog sata u 0,5 mol dm^{-3} otopini NaCl bez i uz dodatak ispitivanog ekstrakta *Padina pavonica* u različitim koncentracijama pri 30 °C prikazani su na slici 36. Potencijal otvorenog kruga nehrđajućeg čelika u otopini NaCl pomiče se prema pozitivnijim vrijednostima te nakon nekog vremena postiže maksimalnu vrijednost. Daljnjim izlaganjem djelovanju elektrolita vrijednost potencijala se smanjuje. Potencijal otvorenog strujnog kruga uzorka čelika u otopini NaCl uz dodatak 0,2 %-tnog ekstrakta mijenja se na približno sličan način. Dodatkom ekstrakta *Padina pavonica* volumnog udjela 0,8 % u otopinu NaCl, potencijal otvorenog kruga na početku se blago negativira te nakon sat vremena poprima vrijednosti potencijala pozitivnije nego preostala dva uzorka.

Pozitivnije vrijednosti potencijala dodatkom ekstrakta posljedica su međudjelovanja nehrđajućeg čelika sa spojevima sadržanima u ekstraktu *P. pavonica.* Rezultat međudjelovanja može biti adsorpcija molekula inhibitora na površinu elektrode ili formiranje kompleksa, što dovodi do stvaranje zaštitnog sloja između metala i agresivnih iona u otopini.

Na slici 39 prikazani su rezultati dobiveni potenciostatskom polarizacijom nehrđajućeg čelika u 0,5 mol dm^{-3} otopini NaCl bez i uz dodatak 0,2 %, odnosno 0,8 % ispitivanih ekstrakata *P. pavonica* pri 30 °C u uskom području potencijala. Iz nagiba lineranih dijelova krivulja određene su vrijednosti polarizacijskog otpora te prikazane u tablici 12, a stupanj djelotvornosti inhibitora izračunan je prema izrazu 36.

Tablica 12. Korozijski parametri određeni metodom linearne polarizacije za AISI 304 nehrđajući čelik u 0,5 mol dm^{-3} otopini NaCl bez i uz dodatak ispitivanog ekstrakta *Padina pavonica* u različitim koncentracijama

φ (ekstrakt *P. Pavonica)* (v/v)	E_{kor} / V	R_p / kΩ cm^2	*z* / %
0	-0,3646	12,994	-
0,2 %	-0,3226	16,389	20,72
0,8 %	-0,3297	17,352	25,12

Nagib polarizacijske krivulje, s obzirom da predstavlja odnos potencijala i struje, pokazuje mjeru otpornosti materijala prema koroziji pa se veći nagib očituje kao veći polarizacijski otpor, odnosno veća otpornost na koroziju. Na slici 39 može se vidjeti kako je on najmanji za nehrđajući čelik uronjen u otopinu NaCl bez dodatka ekstrakta, ukazujući kako mu ta sredina ne pruža zaštitu od korozijskog djelovanja. Prisutnost fenolnih te drugih organskih spojeva u ekstraktu ima suprotan efekt, što se očituje većim polarizacijskim otporom kada je metal uronjen u otopinu s ekstraktima *P. pavonica*, potvrđujući tako kako isti pružaju zaštitu AISI 304 nehrđajućeg čelika od korozije.

Slika 42 prikazuje anodne i katodne krivulje polarizacije AISI 304 nehrđajućeg čelika u elektrolitu bez inhibitora te uz dodatak 0,2 %, odnosno 0,8 % ispitivanih ekstrakata *P. pavonica* pri 30 °C. Iz dijagrama je vidljiva pojava pasiviteta kod anodnih djelova krivulja, što ujedno predstavlja karakteristično anodno ponašanje nehrđajućeg čelika u neutralnim aeriranim otopinama. Stupanj djelotvornosti inhibitora računa se prema izrazu 37, a

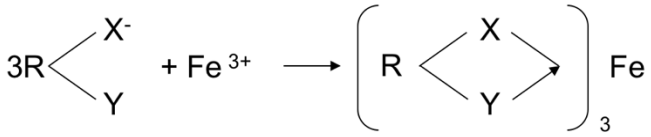
pregled korozijskih parametara u ispitivanim otopinama, dobivenih iz polarizacijskih krivulja metodom Tafelove ekstrapolacije, dan je u tablici 13.

Tablica 13. Korozijski parametri određeni metodom Tafelove ekstrapolacije za AISI 304 nehrđajući čelik u 0,5 mol dm^{-3} otopini NaCl bez i uz dodatak ispitivanog ekstrakta *Padina pavonica* u različitim koncentracijama

c (ekstrakt *P. Pavonica)* (v/v)	E_{kor} / V	j / μA cm^2	b_a / V dek^{-1}	$-b_k$ / V dek^{-1}	z / %
0	-0,4291	5,136	0,2821	0,1792	-
0,2 %	-0,3997	4,518	0,4300	0,1538	12,03
0,8 %	-0,4012	4,512	0,6227	0,1610	12,15

Dodatak inhibitora, bilo u 0,2 % ili 0,8 % volumnom udjelu, za posljedicu ima smanjenje vrijednosti korozijskih struja, što pak implicira smanjenje brzine korozije AISI 304 nehrđajućeg čelika. Tablični podaci potvrđuju navedenu premisu, a ista se objašnjava adsorpcijom spojeva, prisutnih u inhibitoru, na površinu metala, s kojom prave komplekse. Inhibitor *P. pavonica* smjesa je organskih spojeva koji se mogu adsorbirati na metalnu površinu te djelovati na anodnu i/ili na katodnu reakciju. Organski spojevi koji u svojoj strukturi imaju najmanje dvije polarne funkcijske grupe mogu formirati kemijski kompleksne spojeve, tzv. kelate. U njima je metalni atom (ili ion) koordinacijski povezan s barem dva nemetalna atoma u molekuli liganda (R), što za posljedicu ima nastanak prstenaste stukture. Do kelacije može doći interakcijom metalnih iona prisutnih u površinskom oksidnom filmu (M_s) (38) ili reakcijom metalnih kationa koji nastaju otapanjem metala (npr. Fe^{3+}, Fe^{2+}), pri čemu nastaje kelatni kompleks velike molarne mase i niske topljivosti koji se taloži na površini metala i na taj način tvori barijerni film (39), što za posljedicu ima smanjenje brzine korozije.[41]

(38)



(39)

Tehnički aluminij:

Rezultati mjerenja potencijala otvorenog kruga tehničkog aluminija tijekom jednog sata u 0,5 mol dm^{-3} otopini NaCl bez i uz dodatak ispitivanog ekstrakta u različitim koncentracijama pri 30 °C prikazani su na slici 37.
U sva se tri slučaja na početku mjerenja može uočiti naglo pozitiviranje potencijala, tj. potencijal se pomiče u anodnom smjeru. Daljnjim izlaganjem aluminija djelovanju elektrolita, vrijednosti potencijala otvorenog kruga postaju sve pozitivnije. Promjena potencijala prema pozitivnijim vrijednostima posljedica je spontanog stvaranja oksidnog sloja na površini uzorka tehničkog aluminija.

Rezultati dobiveni potenciostatskom polarizacijom tehničkog aluminija u 0,5 mol dm^{-3} otopini NaCl bez i uz dodatak 0,2 %, odnosno 0,8 % ispitivanog ekstrakta *P. pavonica* pri 30 °C u uskom području potencijala prikazani su na slici 40, a vrijednosti polarizacijskog otpora određene iz nagiba linearnih dijelova krivulja dane su u tablici 14. Stupanj djelotvornosti inhibitora izračunan je prema izrazu 36.

Tablica 14. Korozijski parametri određeni metodom linearne polarizacije za tehnički aluminij u 0,5 mol dm^{-3} otopini NaCl bez i uz dodatak ispitivanog ekstrakta *Padina pavonica* u različitim koncentracijama

φ (ekstrakt *P. Pavonica)* (v/v)	E_{kor} / V	R_p / kΩ cm^2	*z* / %
0	-0,8290	9,263	-
0,2 %	-0,8301	16,569	44,09
0,8 %	-0,8618	36,579	74,68

Iz rezultata dobivenih metodom linearne polarizacije vidljivo je kako se povećanjem koncentracije inhibitora smanjuje nagib polarizacijske krivulje što znači da se povećava polarizacijski otpor. Budući da je polarizacijski otpor mjera otpornosti materijala, može se zaključiti da što je on iznosom veći da je materijal otporniji na koroziju. Korozijski parametri prikazani u tablici 14 ukazuju na veću djelotvornost inhibitora pri 0,8 %-tnoj koncentraciji ekstrakta *Padina pavonica.*

Anodne i katodne krivulje polarizacije tehničkog aluminija u elektrolitu bez inhibitora te uz dodatak 0,2 % i 0,8 % ispitivanih ekstrakata *P. pavonica* pri 30 °C prikazane su na slici 43.

Budući da su ispitivanja provedena u otopini NaCl, koja je pri mjerenju bila u kontaktu sa zrakom, katodna bi reakcija trebala biti redukcija kisika, dok anodni dio polarizacijskih krivulja ilustrira otapanje tehničkog aluminija.

Na polarizacijskim krivuljama za uzorak tehničkog aluminija u otopini NaCl uočava se područje potencijala u kojem vrijednost struje polagano raste njegovim pozitiviranjem, tj. dolazi do pojave pasivacije, što ukazuje na pojavu stabilnog oksidnog filma na površini uzoraka. Nakon pasivnog područja, postiže se kritični potencijal, kod kojeg nagli porast struje ukazuje na razaranja oksidnog sloja i lokalno otapanje aluminija tehničke čistoće.

Polarizacijska mjerenja pokazuju kako dodatak ekstrakta *P. pavonica* mijenja elektrokemijsko ponašanje aluminija tehničke čistoće. Promjene su izražene i u anodnom i u katodnom dijelu polarizacijske krivulje. Dodatkom 0,8 %-tnog ekstrakta, uz navedene promjene uočava se pomicanje korozijskog potencijala prema negativnijim vrijednostima i manje povećanje pasivnog područja. Također, u odnosu na NaCl otopinu, katodni dio polarizacijske krivulje aluminija tehničke čistoće u otopini uz dodatak ekstrakta pomaknut je prema nižim vrijednostima gustoće struje. Navedene promjene ukazuju kako vodeni ekstrakt u uvjetima ispitivanja inhibira katodnu reakciju na aluminiju.

U tablici 15 dan je pregled korozijskih parametara u ispitivanim otopinama, dobivenih iz polarizacijskih krivulja metodom Tafelove ekstrapolacije, iz kojih je stupanj djelotvornosti inhibitora izračunan prema izrazu 37.

Tablica 15. Korozijski parametri određeni metodom Tafelove ekstrapolacije za tehnički aluminij u 0,5 mol dm^{-3} otopini NaCl bez i uz dodatak ispitivanog ekstrakta *Padina pavonica* u različitim koncentracijama

c (ekstrakt *P. Pavonica)* (v/v)	E_{kor} / V	j / μA cm^2	b_a / V dek^{-1}	$-b_k$ / V dek^{-1}	z / %
0	-0,8672	0,0794	0,1111	0,1831	-
0,2 %	-0,8657	0,0443	0,1151	0,1613	44,21
0,8 %	-0,9222	0,0263	0,1065	0,1067	66,87

Prateći utjecaj različitih koncentracija ekstrakata *P. pavonica* te onaj same NaCl otopine na tehnički aluminij, može se zaključiti kako dodatak 0,8 %-tnog ekstrakata pozitivno utječe na ponašanje metala.

Tablični podaci otkrivaju pad korozijske struje s inhibitorom u manjoj koncentraciji, a povećanje iste povećanjem koncentracije inhibitora, navodeći na zaključak kako, u tom slučaju, dolazi do smanjenja korozije. Metal uronjen u NaCl otopinu s 0,8 %-tnim ekstraktom pokazuje najnižu vrijednost struje pa je u takvoj sredini, u odnosu na ispitane uzorke, najmanje sklon korozijskom utjecaju. Dakle, ekstrakt *P. pavonica* u većoj koncentraciji djelotvoran je inhibitor korozije tehničkog aluminija u 0,5 mol dm^{-3} otopini NaCl pri eksperimentalnim uvjetima ovog završnog rada.

Nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja, radne površine ispitivanih uzoraka bakra, AISI 304 nehrđajućeg čelika i tehničkog aluminija vizualno su pregledane, a detaljnija analiza površine uzoraka napravljena je optičkim mikroskopom pri različitim uvećanjima te je fotografirana digitalnim fotoaparatom. Na slikama 44, 45 i 46 prikazane su površine ispitivanih uzoraka snimljene uz uvećanje od 200 puta.

Na slici 44a prikazane su fotografije površine bakra nakon potenciodinamičke polarizacije u otopini NaCl, a na 44b i 44c uz dodatak ekstrakta *P. pavonica.*

Fotografija (slika 44a) pokazuje izgled površine bakrenog uzorka koji je bio izložen korozivnom djelovanju kloridne otopine, gdje su jasno vidljiva korozijska oštećenja površine. Usporedbom slika 44b i 44c vidljivo je kako je

površina uzorka slabije korodirala od one u neinhibiranoj otopini. Zbog toga se može pretpostaviti kako ovaj inhibitor na površini bakra stvara tanki adsorbirani film inhibitora koji usporava korozijski proces.

Za razliku od bakra, na površini nehrđajućeg čelika mogu se uočiti rupičasta korozijska oštećenja nepravilnog oblika (slika 45). Ovakva oštećenja posljedica su elektrokemijskog razaranja uzrokovanog lokalnom depasivacijom metala u vodenoj otopini u kojoj su prisutni kloridni ioni. Također, kloridi su relativno mali anioni s velikom moći difuzije, što ometa pasivaciju metala. Dodatkom ekstrakta *P. pavonica* te povećanjem koncentracije, uočava se smanjenje lokalnih korozijskih oštećenja, a ostatak površine je sjajan (slika 45b i 45c).

Aluminij je vrlo otporan prema koroziji zbog tankog, ali izvanredno kompaktnog površinskog sloja aluminijevog oksida koji nastaje na njegovoj površini. Ovaj sloj najstabilniji je u pH području od 6,5 do 7,5, zbog čega je aluminij otporan u prirodnom vodenom okolišu, uključujući i utjecaj atmosferilija. Međutim, u neutralnim otopinama klorida, ti ioni aktiviraju anodno otapanje aluminija u vodi. Naime, zbog malih dimenzija i velike mobilnosti, kloridni ioni mogu zamijeniti atome kisika u rešetci aluminijeog oksida. To dovodi do smanjenja otpornosti oksidnog sloja, što olakšava difuziju atoma aluminija u vodenu otopinu. Rezultat navedenih procesa rupičasta je korozija, tj. oblik lokalizirane korozije karakteriziran formiranjem šupljina nepravilnih oblika na površini metala. Fotografije površine aluminija u otopini NaCl (slika 46a) pokazuju kako je površina aluminija oštećena uslijed otapanja metala u korozivnom mediju. Na površini se mogu uočiti lokalna korozijska oštećenja, nehomogenosti koja su posljedica odvijanja rupičaste korozije. Dodatak ekstrakta *P. pavonica* uzrokuje smanjenje ovih oštećenja (slika 46b i 46c), a povećanje koncentracije ekstrakta uzrokuje i promjenu boje površine elektrode. Zbog toga se može pretpostaviti kako na površini tehničkog aluminija nastaje sloj, najvjerojatnije uslijed adsorpcije organskih spojeva prisutnih u ispitivanom ekstraktu *P. pavonica,* koji usporava korozijski proces.

Budući da na adsorpciju inhibitora utječu: naboj površine, funkcijska grupa i struktura inhibitora, međusobno djelovanje adsorbiranih čestica inhibitora i veličina adsorbirane molekule te sama kompleksnost kvantitativnog i kvalitativnog sastava ekstrakata *P. pavonica,* pozitivan utjecaj na inhibirajuće svojstvo i mehanizam djelovanja ne može se pripisati specifičnom spoju ili grupi spojeva.

5. ZAKLJUČAK

Na kraju su izdvojeni sljedeći zaključci:

- Elektrokemijskim je mjerenjima ispitana mogućnost primjene vodenog ekstrakta *Padina pavonica*, u volumnim koncentracijama 0,2 % i 0,8 %, kao inhibitora korozije bakra, AISI 304 nehrđajućeg čelika te aluminija tehničke čistoće u 0,5 mol dm^{-3} otopini NaCl te je utvrđeno kako ekstrakt *P. pavonica* ima pozitivan utjecaj na smanjenje korozijskog djelovanja.

- *Padina pavonica* atraktivna je zbog kompleksnosti kemijskog sastava i mnoštva organskih spojeva koji se mogu adsorbirati na površinu ispitivanih metala te formirati zaštitni sloj. Rezultati istraživanja potvrđuju premisu alge kao djelotvornog zelenog inhibitora. Naime, korozijski parametri određeni metodom linearne polarizacije pokazali su kako se za ispitane metale brzina korozije u prisustvu ekstrakta smanjuje, sugerirajući na povećanje inhibicijskog djelovanja s koncentracijom. Dakle, 0,8 %-tni vodeni ekstrakt alge može se klasifcirati kao najučinkovitiji, što potvrđuju rezultati dobiveni metodom Tafelove ekstrapolacije, a ilustriraju fotografije radne površine bakra, AISI 304 nehrđajućeg čelika te tehničkog aluminija nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja.

- Uspoređujući djelotvornost *P. pavonica* kao inhibitora za ispitane metale, tablični podaci dobiveni elektrokemijskim mjerenjima demonstriraju kako je ona najmanja za nehrđajući čelik, ukazujući na slabo inhibicijsko djelovanje na njemu, dok su bakar i tehnički aluminij pokazali veći postotak djelotvornosti koji, kako je već naglašeno, raste porastom koncentracije. Blagu prednost ipak ima aluminij, koji je pokazao najbolju reakciju na primjenu *Padina pavonica* kao inhibitora korozijskog djelovanja.

6. LITERATURA

1. *J. Šundrica, N. Jurjević, M. Prčan*, Znanost i tehnologija materijala s osvrtom na primjenu, Naše more **51** (2004) 105-120.
2. URL: http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=60649 (23. 5. 2019.)
3. *E. Stupnišek-Lisac*, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
4. URL: http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=33551 (1. 8. 2019.)
5. *P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, F. A. Armstrong*, Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry, Vol. 5, Oxford University Press, Great Britain, 2010.
6. *C. E. Housecroft, A. G. Sharpe*, Inorganic Chemistry, Vol. 2, Pearson Education Limited, Essex, 2005.
7. URL: http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=5344 (23. 5. 2019.)
8. *I. Filipović, S. Lipanović*, Opća i anorganska kemija, II. dio, Kemijski elementi, njihove elementarne tvari i spojevi, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
9. URL: https://www.periodni.com/hr/cu.html (23. 5. 2019.)
10. *P. Dičak*, Zrenje banana i neobični kompleksi bakra s biljnom aminokiselinom, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, 2017.
11. URL: https://www.kisspng.com/png-native-copper-metal-chemical-element-group-11-elem-1707645/download-png.html (23. 5. 2019.)
12. *G. Di Carlo, C. Giuliani, C. Riccucci, M. Pascucci, E. Messina, G. Fierro, M. Lavorgna, G. M. Ingo*, Artificial patina formation onto copper-based alloys: Chloride and sulphate induced corrosion processes, Applied Surface Science **421** (2017) 120-127.

13. URL: http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=13250 (3. 8. 2019.)
14. *I. Bačić*, Poboljšanje korozijske zaštite nehrđajućeg čelika nanostrukturnim sol-gel ZrO_2 filmovima, Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, 2016.
15. *K. H. Lo, C. H. Shek, J. K. L. Lai*, Recent developments in stainless steels, Materials Science and Engineering R. **65** (2009) 39–104.
16. *S. Kožuh*, Specijalni čelici, Skripta, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2010.
17. *C. P. Dilon*, Corrosion resistance of stainless steels, Materials and Corrosion **47** (1996) 283-287.
18. URL: http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=43280 (24. 5. 2019.)
19. URL: http://www.serto-bel.hr/inox-opcenito/index.html (13. 6. 2019.)
20. URL: https://www.periodni.com/gallery/facecentered_cubic_unit_cell.png (24. 5. 2019.)
21. *D. Vidranski*, Optimizacija tehnologije zavarivanja za spoj čelika AISI 321 i AISI 316, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2017.
22. URL: http://www.serto-bel.hr/inox-opcenito/glavne-karakteristike-najznacajnijih-nehrdjajucih-celika-inoxa.html (13. 6. 2019.)
23. URL: https://www.researchgate.net/figure/mages-of-AISI-304-stainless-steel-sandwich-panel-with-soft-I-core-case-II-thicker-wet_fig1_226626753 (13. 6. 2019.)
24. URL: https://www.periodni.com/hr/al.html (23. 5. 2019.)
25. *I. Zadelj*, Aluminijeve legure za rad na povišenim temperaturama, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2012.
26. URL: http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=2044 (23. 5. 2019.)
27. URL: https://bs.wikipedia.org/wiki/Aluminij#/media/Datoteka:Aluminium.jpg (23. 5. 2019.)

28. *T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof*, Svojstva i primjena materijala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2002.
29. *J. Kranželić*, Napetosna korozija zavarenih spojeva visokolegiranih Cr-Ni čelika, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2017.
30. *I. Esih, Z. Dugi*, Tehnologija zaštite od korozije I, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
31. *G. Tumara*, Zaštita pocinčanih čeličnih konstrukcija vodorazrijedivim premazima, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2011.
32. *M. Domitrović*, Ispitivanje otpornosti višefaznih konstrukcijskih čelika na lokalnu koroziju, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2018.
33. *I. Ivanić*, Utjecaj toplinske obrade na mikrostrukturu i svojstva CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika, Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2017.
34. *J. Nakomčić*, Proučavanje korozije bakra u prisustvu odabranih derivata tiazola, Doktorski rad, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, 2016.
35. *B. Tubić*, Utjecaj medija i temperature na korozijska svojstva i mikrostrukturu bakra i mesinga, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2017.
36. *M. Rako*, Ekstrakti komine grožđa kao inhibitori korozije bakra u NaCl otopini, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2018.
37. *D. Gracić*, Inhibicija korozije bakra pomoću propolisa, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2016.
38. *I. Hamidah, A. Solehudin, A. Setiawan, A. Hamdani, M. A. S. Hidayat, F. Adityawarman, F. Khoirunnisa, A. B. D. Nandiyanto*, Corrosion study of AISI 304 on KOH, NaOH and NaCl solution as an electrode on electrolysis process, Journal of Engineering Science and Technology **13** (2018) 1345-1351.

39. *V. Zatkalíková, L. Markovičová*, Corrosion resistance of electropolished AISI 304 stainless steel dependence of temperature, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering **465** (2019) 1-9.
40. *S. M. Salih, I. K. Shakir, A. M. A. Al-Sammarraie*, Comparison of Aggressiveness Behavior of Chloride and Iodide Solutions on 304 and 304L Stainless Steel Alloys, Materials Sciences and Applications **8** (2017) 1-10.
41. *Z. Jurun*, Zaštita ugljičnog čelika od korozije u otopini NaCl uporabom komine maslina, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2018.
42. *E. Zvonc*, Utjecaj cerijevog klorida na inhibiranje korozije aluminijske legure 2024-T3, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2018.
43. *C. Vargel*, Corrosion of Aluminium, Elsevier Ltd, Oxford, 2004.
44. *Z. Szklarska-Smialowska*, Pitting corrosion of aluminium, Corrosion Science **41** (1999) 1743-1767.
45. *I. Smoljko*, Elektrokemijska istraživanja materijala za Al/zrak kemijske izvore struje i generiranje vodika, Doktorski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2010.
46. *M. Pourbaix*, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous solutions, Pergamon Press, London, 1966.
47. *M. Metikoš-Huković*, Elektrokemija, Interni udžbenik, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2000.
48. *O. S. Shehata, L. A. Korshed, A. Attia*, Green Corrosion Inhibitors, Past, Present, and Future, Corrosion Inhibitors, Principles and Recent Applications, IntechOpen, 2017.
49. *S. Marzorati, L. Verotta, S. P. Trasatti*, Green Corrosion Inhibitors from Natural Sources and Biomass Wastes, Molecules **24** (2019) 1-24.
50. B. Sanyal, Organic compounds as corrosion inhibitors in different environments – A review, Progress in Organic Coatings **9** (1981) 165-236.
51. *M. Antonijević, M. Petrović*, Inhibitori korozije bakra, Zaštita materijala **48** (2007) 3-20.

52. *A. Fateh, M. Aliofkhazraei, A. R. Rezvanian*, Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors, Arabian Journal of Chemistry **10** (2017) 1-64.
53. *E. Uwiringiyimana, O. P. Sylvester, I. V. Joseph, F. V. Adams*, The effect of corrosion inhibitors on stainless steels and aluminium alloys: A review, African Journal of Pure and Applied Chemistry **10** (2016) 23-32.
54. *R. T. Loto, C. A. Loto*, Pitting Corrosion Inhibition of Type 304 Austenitic Stainless steel by 2-Amino-5-ethyl-1,3,4-thiadiazole in Dilute Sulphuric Acid, Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces **51** (2015) 693–700.
55. *C. Dagbert, T. Meylheuc, M. Bellon-Fontaine*, Corrosion behaviour of AISI 304 stainless steel in presence of a biosurfactant produced by Pseudomonas fluorescens, Electrochimica Acta **51** (2006) 5221–5227.
56. *T. Leisinger, R. Margraff*, Secondary metabolites of the fluorescent pseudomondas, Microbiology Reviews **43** (1979) 422-442.
57. *R. K. Pathak, P. Mishra*, Drugs as Corrosion Inhibitors: A Review, International Journal of Science and Research **5** (2016) 2319-7064.
58. *K. Xhanari, M. Finšgar, M. K. Hrnčič, U. Maver, Ž. Knez, B. Seiti*, Green corrosion inhibitors for aluminium and its alloys: A review, The Royal Society of Chemistry **7** (2017) 27299–27330.
59. *B. E. A. Rani, B. B. J. Basu*, Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview, International Journal of Corrosion **2012** (2012) 1-15.
60. *B. Antolić, V. Nikolić, A. Žuljević*, Crveni popis morskih alga i morskih cvjetnica Hrvatske, Institut za oceanografiju i ribarstvo, Split, 2011.
61. URL: http://hirc.botanic.hr/botanika/Predavanja/BOTANIKA-MB-06-%20Phaeophyta.pdf (15. 6. 2019.)
62. *A. Cikoš. S. Jokić, D. Šubarić, I. Jerković*, Overview on the Application of Modern Methods for the Extraction of Bioactive Compounds from Marine Macroalgae, Marine drugs **16** (2018) 348.
63. URL: http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=1687 (15. 6. 2019.)

64. *G. Sudha, A. Balasundaram*, Analysis of bioactive compounds in *Padina pavonica* using HPLC, UV-VIS and FTIR techniques, Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry **7** (2018) 3192-3195.
65. *N. M. Al-Enazi, A. S. Awaad, M. E. Zain, S. I. Alqasoumi*, Antimicrobial, antioxidant and anticancer activities of *Laurencia catarinensis*, *Laurencia majuscula* and *Padina pavonica* extracts, Saudi Pharmaceutical Journal **26** (2018) 44-52.
66. *N. Khaled, M. Hiba, C. Asma*, Antioxidant and Antifungal activities of *Padina pavonica* and *Sargassum vulgare* from the Lebanese Mediterranean Coast, Advances in Environmental Biology **6** (2012) 42-48.
67. *R. V. Menshova, S. P. Ermakova, S. M. Rachidi, A. H. Al-Hajje, T. N. Zvyagintseva, H. M. Kanaan*, Seasonal variations of the composition, structural features, and antitumor properties of polysaccharides from *Padina pavonica* (Lebanon) as a function of composition, Chemistry of Natural Compounds **47** (2012) 870-875.
68. *G. A. El Shoubaky, E. A. El Rahman Salem*, Active ingredients fatty acids as antibacterial agent from the brown algae *Padina pavonica* and *Hormophysa triquetra*, Journal of Coastal Life Medicine **2** (2014) 431-438.
69. *F. Caf, Ö. Yilmaz, F. Durucan, N. Ş. Özdemir*, Biochemical components of three macroalgae (*Padina pavonica*, *Ulva lactuca*, *Taonia atomaria*) from levantine sea cost of antalya, Turkey, Journal of Biodiversity and Environmental Sciences **6** (2015) 401-411.
70. *M. Tabarsa, M. Rezaei, Z. Ramezanpour, J. R. Waaland, R. Rabiei*, Fatty acids, amino acids, mineral contents, and proximate composition of some brown seaweeds, Phycological Society of America **48** (2012) 285-292.
71. *A. Chbani, S. Majed, H. Mawlawi*, Mineral Content of Mediterranean Seaweeds, *Padina pavonica* L. (*Pheophytae*), *Ulva lactuca* L. and *Ulva linza* L. (*Chlorophytae*) from Biofertilizing Use, International Journal of Horticultural Science and Tecnology **2** (2015) 133-140.
72. *P. Malea, T. Kevrekidis*, Trace element patterns in marine macroalgae, Science of Total Environment **494-495** (2014) 144-157.

73. *G. D. Kanias, H. Skaltsa, E. Tsitsa, A. Loukis, J. Bitis*, Study of the correlation between trace elements, sterols and fatty acids in brown algae from the Saronikos Gulf of Greece, Fresenius' Journal of Analytical Chemistry **344** (1992) 334-339.
74. *A. Rodríguez-Bernaldo de Quirós, S. Frecha-Ferreiro, A. M. Vidal-Pérez, J. López-Hernández*, Antioxidant compounds in edible brown seaweeds, European Food Research and Technology **231** (2010) 495-498.
75. *G. A. El Shoubaky, E. A. Salem*, Terpens and Sterols Composition of Marine Brown Algae *Padina pavonica* (Dictyotales) and *Hormophysa triquetra* (Fucales), International Journal of Pharmacognosy and Phytochemical Research **6** (2014) 894-900.
76. *G. Lopes, C. Sousa, P. Valentão, P. B. Andrade*, Sterols in Algae and Health, Bioactive Compounds from Marine Foods: Plant and Animal Sources **1** (2013) 173-191.
77. URL: http://www.algaebase.org/search/species/detail/?species_id=61 (5. 7. 2019.)
78. URL: http://european-marine-life.org/62/photo-padina-pavonica-js34.php (5. 7. 2019.)
79. URL: https://www.pinterest.co.uk/pin/488007309595961381/ (6. 7. 2019.)
80. URL: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Trichteralge-Padina-pavonica.jpg (5. 7. 2019.)
81. URL: https://www.marlin.ac.uk/species/detail/1423 (5. 7. 2019.)
82. *N. N. Win, T. Hanyuda, S. Arai, M. Uchimura, A. Prathep, S. G. A. Draisma, S. M. Phang, I. A. Abbott, A. J. K. Millar, H. Kawai*, A Taxonomic Study of the Genus Padina (Dictyotales, Phaeophyceae) Including the Descriptions of Four New Species from Japan, Hawaii, and the Andaman Sea, Journal of Phycology **47** (2011) 1193-1209.
83. *T. Silberfeld, L. Bittner, C. Fernandez-Garcia, C. Cruaud, F. Rousseau, B. De Reviers, F. Leliaert, C. E. Payri, O. De Clerck*, Species Diversity, Phylogeny and Large Scale Biogeographic Patterns of the Genus Padina (Phaeophyceae, Dictyotales), Journal of Phycology **49** (2013) 130-142.

84. *K. M. Befus, M. B. Cardenas, D. V. Erler, I. R. Santos, B. D. Eyre*, Heat Transport Dynamics at a Sandy Intertidal Zone, Water Resources Research **49** (2013) 3770-3786.
85. *L. R. Pettit, C. W. Smart, M. B. Hart, M. Milazzo, J. M. Hall-Spencer*, Seaweed Fails to Prevent Ocean Acidification Impact on Foraminifera along a Shallow-Water CO2 Gradient, Ecology and Evolution **5** (2015) 1784-1793.
86. *B. K. Mable, S. P. Otto*, The Evolution of Life Cycles with Haploid and Diploid Phases, BioEssays **20** (1998) 453-462.
87. *K. Aisha, M. Shameel*, Occurrence of the Genus Padina (Dictyophyceae, Phaeophycota) in the Coastal Waters of Karachi, Pakistan Journal of Botany **42** (2010) 319-340.
88. *P. W. Carter*, The Life-History of Padina pavonia. I. The Structure and Cytology of the Tetrasporangial Plant, Annals of Botany **41** (1927) 139-159.
89. *M. Benita, Z. Dubinsky, D. Iluz*, *Padina pavonica*: Morphology and Calcification Functions and Mechanism, American Journal of Plant Sciences **9** (2018) 1156-1168.
90. URL: http://struna.ihjj.hr/naziv/rizoid/17950/ (7. 7. 2019.)
91. *B. Wichachucherd*, Phylogeography of Padina boryana Thivy (Dictyotales, Phaeophyceae) around The Thai-Malay Peninsula, Doktorski rad, Prince of Songkla University, Hat Yai, 2014.
92. URL: https://hr.wikipedia.org/wiki/Metionin#/media/Datoteka:Methionin_-_Methionine.svg (7. 7. 2019.)
93. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Aspartic_acid#/media/File:L-Asparagins%C3%A4ure_-_L-Aspartic_acid.svg (7. 7. 2019.)
94. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Glutamate_(neurotransmitter)#/media/File:L-Glutamate_Structural_Formulae.png (7. 7. 2019.)
95. URL: https://sh.wikipedia.org/wiki/Alfa-Tokoferol#/media/Datoteka:Tocopherol,_alpha-.svg (7. 7. 2019.)

96. URL: https://sh.wikipedia.org/wiki/Fukoksantin#/media/Datoteka:Fucoxanthin.svg (7. 7. 2019.)
97. URL: https://sh.wikipedia.org/wiki/Beta-karoten#/media/Datoteka:Beta-Carotin.svg (7. 7. 2019.)
98. URL: https://www.indiamart.com/proddetail/3-furoic-acid-14026024333.html (7. 7. 2019.)
99. URL: https://sh.wikipedia.org/wiki/Fitol#/media/Datoteka:Phytol.svg (7. 7. 2019.)
100. URL: https://e-brojevi.udd.hr/400.htm (7. 7. 2019.)
101. URL: https://sr.wikipedia.org/wiki/Algininska_kiselina#/media/%D0%94%D0%B0%D1%82%D0%BE%D1%82%D0%B5%D0%BA%D0%B0:Algins%C3%A4ure.svg (9. 8. 2019.)
102. *N. V. Thomas, S. K. Kim*, Beneficial Effects of Marine Algal Compounds in Cosmeceuticals, Marine drugs **11** (2013) 146-164.
103. URL: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/8/80/Laminarin_haworth.svg (9. 8. 2019.)
104. URL: https://sh.wikipedia.org/wiki/Fukosterol#/media/Datoteka:Fucosterol.svg (7. 7. 2019.)
105. URL: https://sh.wikipedia.org/wiki/Holesterol#/media/Datoteka:Cholesterol.svg (7. 7. 2019.)
106. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Stigmasterol#/media/File:Stigmasterin.svg (7. 7. 2019.)
107. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Ergosterol#/media/File:Ergosterol_structure.svg (7. 7. 2019.)
108. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Beta-Sitosterol#/media/File:Sitosterol_structure.svg (7. 7. 2019.)
109. URL: https://www.nature.com/subjects/lipids (8. 7. 2019.)

110. URL: http://veterina.com.hr/?p=32109 (8. 7. 2019.)
111. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Palmitic_acid#/media/File:Palmitic_acid.svg (7. 7. 2019.)
112. URL: https://bs.wikipedia.org/wiki/Miristinska_kiselina#/media/Datoteka:Myristic_acid.png (7. 7. 2019.)
113. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Stearic_acid#/media/File:Stearic_acid.svg (7. 7. 2019.)
114. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Oleic_acid#/media/File:Oleic-acid-skeletal.svg (7. 7. 2019.)
115. URL: https://sh.wikipedia.org/wiki/Palmitoleinska_kiselina#/media/Datoteka:Palmitoleic_acid.svg (7. 7. 2019.)
116. URL: https://sh.wikipedia.org/wiki/Linolna_kiselina#/media/Datoteka:LAnumbering.png (7. 7. 2019.)
117. URL: https://sh.wikipedia.org/wiki/Alfa-linoleinska_kiselina#/media/Datoteka:ALAnumbering.svg (7. 7. 2019.)
118. URL: https://bs.wikipedia.org/wiki/Arahidonska_kiselina#/media/Datoteka:Arachidonic_acid.svg (7. 7. 2019.)
119. URL: https://sh.wikipedia.org/wiki/Elaidinska_kiselina#/media/Datoteka:Elaidic-acid-2D-skeletal-reverse.png (7. 7. 2019.)
120. *M. Gómez-Guzmán, A. Rodríguez-Nogales, F. Algieri, J. Gálvez*, Potential Role of Seaweed Polyphenols in Cardiovascular-Associated Disorders, Marine drugs **16** (2018) 250-271.
121. *Y. Freile-Pelegrín, D. Robledo*, Bioactive Phenolic Compounds from Algae, Bioactive Compounds from Marine Foods: Plant and Animal Sources **1** (2013) 113-129.

122. *N. Balasundram, K. Sundram, S. Samman*, Phenolic compounds in plants and agriindustrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses, Food Chemistry **99** (2006) 191–203.

123. *E. Grotewold*, The Science of Flavonoids, Springer Science & Business Media, Inc., New York, 2006.

124. *H. P. V. Rupasinghe, S. Jayasankar, W. Layb*, Variation in total phenolics and antioxidant capacity among European plum genotypes, Scientia Horticulturae **108** (2006) 243– 246.

125. *R. Guimarães, L. Barros, R. C. Calhelha, A. M. Carvalho, M. J. Queiroz, I. C. Ferreira*, Bioactivity of different enriched phenolic extracts of wild fruits from Northeastern Portugal: a comparative study, Plant Food for Human Nutrition **69** (2014) 37-42.

126. *M. M. Vuolo, V. S. Lima, M. R. Maróstica Junior*, Phenolic Compounds: Structure, Classification, and Antioxidant Power, Bioactive Compounds **1** (2019) 33-50.

127. *E. Bendary, R. R. Francis, H. M. G. Ali, M. I. Sarwat, S. E. Hady*, Antioxidant and structure – activity relationships (SARs) of some phenolic and anilines compounds, Annals of Agricultural Science **58** (2013) 173-181.

128. *T. Wang, Q. Li, K. Bi*, Bioactive flavonoids in medicinal plants : structure, activity and biological fate, Asian Journal of Pharmaceutical Sciences **13** (2018) 12-23.

129. *D. Kovač*, Biotehnološki potencijal filamentoznih sojeva cijanobakterija sa područja Vojvodine, Doktorski rad, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, 2017.

130. *A. Rakitić*, Komunikacija u rizosferi: Uloga flavonoida, Završni rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za biologiju, 2018.

131. URL: http://zdravaprehrana.info/flavonoidi-2/ (9. 8. 2019.)

132. *C. Santos-Buelga, C. Scalbert*, Proanthocyanidins and tannin-like compounds—nature, occurrence, dietary intake and effects on nutrition and health, Journal of the Science of Food and Agriculture **80** (2000) 1094-1117.

133. *M. A. Ragan, K. W. Glombitza*, Phlorotannins, brown algal polyphenols, Progress in Phycological Research **4** (1986) 129-241.

134. *URL:* http://seaweednation.blogspot.com/2010/11/active-components-preparation.html (9. 7. 2019.)

135. *M. Mihajlovski*, Primjena mikrovalne ekstrakcije za izolaciju bioaktivnih spojeva iz smeđe alge Dictyota Dichotoma var. Intricate, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2018.

136. *M. S. Azam, J. Choi, M. S. Lee, H. R. Kim*, Hypopigmenting Effects of Brown Algae-Derived Phytochemicals: A Review on Molecular Mechanisms, Marine drugs **15** (2017) 1-16.

137. *G. N. Ahn, K. N. Kim, S. H. Cha, C. B. Song, J. Lee, M. S. Heo, I. K. Yeo, N. H. Lee, Y. H. Jee, J. S. Kim, M. S. Heu, Y. L. Jeon*, Antioxidant activities of phlorotannins purified from Ecklonia cava on free radical scavenging using ESR and H_2O_2-mediated DNA damage. European Food Research and Technology **226** (2007) 71–79.

138. *R. A. S. Hemat*, Fat and muscle dysfunction, Andropathy. Urotext, Dublin, 2007.

139. *Y. X. Li, I. Wijesekara, Y. Li, S. K. Kim*, Phlorotannins as bioactive agents from brown algae, Process Biochemistry **46** (2011) 2219–2224.

140. *A.Bazzi, M. Hilali, L. Bazzi, S. Elissami Souad, H. Zejli*, Study of copper corrosion inhibition by the mineralization of the red alga gellidium in nitric acid investigated by chemical and spectroscopic techniques, American Journal of Innovative Research and Applied Sciences **7** (2018) 159-168.

141. *S. Manimegalai, P. Manjula*, Thermodynamic and adsorption studies for corrosion inhibition of mild steel in aqueous media by Sargasam swartzii (Brown algae), Journal of Material and Environmental Science **6** (2015) 1629-1637.

142. *A. Khanra, M. Srivastava, M. P. Rai, R. Prakash*, Application of Unsaturated Fatty Acid Molecules Derived from Microalgae toward Mild Steel Corrosion Inhibition in HCl Solution: A Novel Approach for Metal-Inhibitor Association, ACS Omega, PubMed. **3** (2018) 12369–12382.

143. *M. Ramdani, H. Elmsellem, N. Elkhiati, B. Haloui, A. Aouniti, M. Ramdani, Z. Ghazi, A. Chetouani, B. Hammouti*, Caulerpa prolifera green algae using as eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl media, Der Pharma Chemica **7** (2015) 67-76.

144. *S. Manimegalai, P. Manjula*, Electrochemical Studies of Mild Steel Corrosion Inhibition in Aqueous Solution by Sargassum swartzii Extract, International journal for innovative research in multidisciplinary field **3** (2017) 213-222.

145. *T. Benabbouha, M. Siniti, H. El Attari, K. Chefira, F. Chibi, R. Nmila, H. Rchid*, Red Algae Halopitys Incurvus Extract as a Green Corrosion Inhibitor of Carbon Steel in Hydrochloric Acid, Journal of Bio- and Tribo-Corrosion **4** (2018) 39-47.

146. *J. G. Sriram, M. H. Sadhir, M. Saranya*, A. Srinivasan, Novel Corrosion Inhibtors Based On Seaweeds For AA7075 Aircraft Aluminium Alloys Chemical Science Review and Letters **2** (2013) 402-407.

147. *I. Ignat, I. Volf, V. I. Popa*, A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables, Food Chemistry **126** (2011) 1821–1835.

148. URL: https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=ekstrakcija (13. 7. 2019.)

149. *H. Drmić, A. R. Jambrak*, Ultrazvučna ekstrakcija bioaktivnih spojeva, Croatian Journal of Food Science and Technology **2** (2010) 22-33.

150. *V. Butorac*, Utjecaj primjenjene metode ekstrakcije na izolaciju bioaktivnih komponenti iz lavande, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2018.

151. *Lj. Savić*, Metode ekstrakcije biljnih materijala: Uporedna analiza cirkulatorne ekstrakcije i ekstrakcije primenom superkritičnog ugljen dioksida. Lek. sirov. **34** (2014) 93-103.

152. *M. Gretić*, Ultrazvučna, mikrovalna i tlačna ekstrakcija otapalom, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.

153. *T. Živko*, Određivanje antioksidativnog učinka, ukupnih fenola i tanina u plodu rogača, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet, 2012.
154. URL: https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html (25. 7. 2019.)
155. URL: http://struna.ihjj.hr/naziv/inertna-elektroda/3587/ (25. 7. 2019.)
156. *I. Majdak*, Korozijska postojanost nanostrukturiranih tvrdih metala, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2016.
157. *D. Novosel*, Korozijska zaštita ugljičnog čelika fosfonskim kiselinama, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2015.
158. *I. Mekjavić*, Fizikalna kemija 2, Sveučilište u Splitu, Golden marketing, Zagreb, 1999.