Utjecaj meda Vrijes (Erica) na elektrokemijsko ponašanje kositra u otopini natrijevog klorida

Garvanović, Ines

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:167:755415

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

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

UTJECAJ MEDA *Vrijes (erica)* NA ELEKTROEMIJSKO PONAŠANJE KOSITRA U OTOPINI NATRIJEVOG KLORIDA

ZAVRŠNI RAD

INES GARVANOVIĆ

Matični broj: 1349

Split, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U SPLITU KEMIJSKO TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

KEMIJSKO INŽENJERSTVO

UTJECAJ MEDA *Vrijes (erica)* NA ELEKTROEMIJSKO PONAŠANJE KOSITRA U OTOPINI NATRIJEVOG KLORIDA

ZAVRŠNI RAD

INES GARVANOVIĆ

Matični broj: 1349

Split, rujan 2019.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TEHNOLOGY

UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
CHEMICAL ENGINEERING

INFLUENCE OF THE HONEY *Vrijes (erica)* ON THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF TIN IN SODIUM CHLORIDE SOLUTION

INES GARVANOVIĆ

Parent number: 1349

Split, September 2019.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Kemijska tehnologija

Znanstveno područje: Prirodne znanosti
Znanstveno polje: Kemija
Tema rada: prihvaćena na 19. sjednici Fakultetskog vijeća 23. 11. 2018. godine.
Mentor: Prof. dr. sc. Zoran Grubač
Pomoć pri izradi:

UTJECAJ MEDA *Vrijes (erica)* NA ELEKTROEMIJSKO PONAŠANJE KOSITRA U OTOPINI NATRIJEVOG KLORIDA

Ines Garvanović, 1349

Sažetak:

Ispitivano je elektrokemijsko ponašanje kositra u 3 %-tnoj otopini NaCl, pH=3.0 pri temperaturi 25 ^{o}C bez i uz prisutnosti monoflornog meda *Vrijes (erica).* Mjerenja su provedena metodama linearne polarizacije i elektrokemijske impedancije spektroskopije. Određeni su korozijski kinetički parametri: nagibi katodnih i anodnih Tafelovih pravaca b_k i b_a, gustoće korozijske struje j_{kor}, vrijednosti korozijskih potencijala E_{kor} i polarizacijski otpor R_p. Uspoređeni su rezultati dobiveni korištenim metodama. U ispitivanom koncentracijskom području med *Vrijes (erica)* ne može se uspješno koristiti kao inhibitor korozije kositra u 3 %-tnoj otopini NaCl, pH = 3.0.

Ključne riječi: Kositar, med, korozija, linearna polarizacija, elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Rad sadrži: 44 stranica, 23 slike, 4 tablice, 23 literarne reference

Jezik izvornika: Hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Senka Gudić	član
2. Prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović	član
3. Prof. dr. sc. Zoran Grubač	član-mentor

Datum obrane: 16. 09. 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

Chemical Technology

Scientific area: **Natural Sciencies**
Scientific field: **Chemistry**
Thesis subject: was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 19, November 23rd, 2018.
Mentor: Zoran Grubač, PhD, Professor
Technical assistance:

INFLUENCE OF THE HONEY *Vrijes (erica)* ON THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF TIN IN SODIUM CHLORIDE SOLUTION

Ines Garvanović, 1349

Abstract:

The electrochemical behavior of tin in 3% NaCl solution, pH = 3.0 at 25 °C without and in the presence of monochlorine honey Vrijes (erica) was investigated. The measurements were performed by linear polarization and electrochemical impedance spectroscopy methods. The corrosion kinetic parameters were determined: the slope of the cathode and anode Tafel directions b_k and b_a, the corrosion current density j_{kor}, the values of the corrosion potentials of E_{kor} and the polarization resistance R_p. The results obtained by the methods used were compared. In the tested concentration range, honey *Vrijes (erica)* cannot be successfully used as a tin corrosion inhibitor in 3% NaCl solution, pH = 3.0.

Keywords: Tin, honey, corrosion, linear polarization, electrochemical impedance spectroscopy

Thesis contains: 44 pages, 23 pictures, 4 tables, 23 literature references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Senka Gudić, PhD, Professor	member
2. Ladislav Vrsalović, Professor	member
3. Zoran Grubač, PhD, Professor	supervisor

Defence date: 16. 09. 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 je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Zoran Grubača u vremenskom razdoblju od travnja do rujna 2019. godine.

ZAHVALA

Veliku zahvalnost, u prvom redu, dugujem mentoru prof. dr. sc. Zoranu Grubaču na uloženom trudu, savjetima, objašnjenjima i pomoći prilikom izrade ovog rada.

Posebno se zahvaljujem obitelji i prijateljima koji su mi bili velika potpora tijekom studija.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Pripremiti elektrode od polikristaliničnog kositra za elektrokemijska mjerenja.
2. Ispitati elektrokemijsko ponašanje kositra u otopini NaCl, pH = 3.0 bez i uz dodatak različitih koncentracija otopine meda *Vrijes (erica)* na temperaturi 25 ^{o}C metodama linearne polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije.

SAŽETAK

Ispitivano je elektrokemijsko ponašanje kositra u 3 %-tnoj otopini NaCl, pH=3.0 pri temperaturi 25 ^{o}C bez i uz prisutnosti monoflornog meda *Vrijes (erica).* Mjerenja su provedena metodama linearne polarizacije i elektrokemijske impedancije spektroskopije. Određeni su korozijski kinetički parametri: nagibi katodnih i anodnih Tafelovih pravaca b_k i b_a, gustoće korozijske struje j_{kor}, vrijednosti korozijskih potencijala E_{kor} i polarizacijskog otpora R_p. Uspoređeni su rezultati dobiveni korištenim metodama. U ispitivanom koncentracijskom području med *Vrijes (erica)* ne može se uspješno koristiti kao inhibitor korozije kositra u 3 %-tnoj otopini NaCl, pH = 3.0.

SUMMARY

The electrochemical behavior of tin in 3% NaCl solution, pH = 3.0 at 25 °C without and in the presence of monochlorine honey *Vrijes (erica)* was investigated. The measurements were performed by linear polarization and electrochemical impedance spectroscopy methods. The corrosion kinetic parameters were determined: the slope of the cathode and anode Tafel directions b_k and b_a, the corrosion current density j_{kor}, the values of the corrosion potentials of E_{kor} and the polarization resistance R_p. The results obtained by the methods used were compared. In the tested concentration range, honey *Vrijes (erica)* cannot be successfully used as a tin corrosion inhibitor in 3% NaCl solution, pH = 3.0.

SADRŽAJ

Uvod 1
1. OPĆI DIO 3
1.1. Kositar 3
1.2. Pourbaixov dijagram za kositar 4
1.3. Korozija 6
1.3.1. Kemijska korozija 7
1.3.2. Elektrokemijska korozija 7
1.4. Inhibitori korozije 8
1.5. Metode ispitivanja korozije 10
1.6. Eksperimentalne metode 11
1.6.1. Metoda linearne polarizacije 11
1.6.2. Potenciodinamička metoda 13
1.6.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija 14
1.7. Med 18
1.7.1. Kemijski sastav meda 19
1.7.2. Fizikalna svojstva meda 20
2. EKSPERIMENTALNI DIO 22
2.1. Korozijska ćelija 22
2.2. Elektrode 22
2.3. Priprema otopina 23
2.4. Aparatura 23
2.5. Provedba mjerenja 24
3. REZULTATI 26
4. RASPRAVA 35
6. LITERATURA 43

Uvod

Kositar je amfoterni metal poznat još od davnih vremena. Otapa se u kiselinama i lužinama, dok je relativno otporan u približno neutralnom mediju. Koristi se kao zaštitna prevlaka na bakru, niklu ili čeliku.

Kositar visoke čistoće slabo se otapa u kiselinama u odsutnosti zraka ili drugih oksidacijskih sredstava gdje je reakcija otapanja kontrolirana brzinom difuzije oksidansa. Visoke koncentracije oksidansa mogu izazvati pasivaciju te zaustaviti koroziju. Korozija se povećava ako je kositar legiran metalom niskog potencijala te ako su prisutne male količine metalnih nečistoća, kao što su one u komercijalnim vrstama kositra.[1]

Elektrokemijsko ponašanje kositra je od interesa zbog njegove široke tehnološke primjene. Veliki broj istraživanja usmjeren je na elektrokemijsko ponašanje metala u prisutnosti organskih kiselina. Te su kiseline prirodno prisutne u konzerviranoj hrani i mogu izravno sudjelovati u elektrokemijskoj koroziji i/ili pasivaciji metala.[1]

Jednolika korozija kositra uočena je u čistoj limunskoj kiselini. Korozijska otpornost kositra u otopini limunske kiseline posljedica prisutnosti tankog stabilnog pasivnog filma formiranog na metalnoj površini. Anodni film koji je formiran na površini kositra izložen je agresivnom djelovanju različitih iona koji mogu dovesti do njegovog raspada.[1]

Jamičasta (pitting) korozija zbiva se kada je površina metala izložena vodenim otopinama koje sadrže agresivne anione kao što su halogenidi. Pri njoj dolazi do lokalnog otapanja i stvaranja jamica (šupljina) u pasiviranim metalima ili legurama. Jedna od najizrazitijih značajki ovog tipa lokaliziranog napada je postojanje praga anodnog potencijala ispod kojeg se ne pojavljuje jamica u danom sustavu metal-elektrolit. Ovaj prag potencijala naziva se kritični pitting potencijal.

Jedna od metoda za sprječavanje korozije metala je primjena inhibitora korozije. Inhibitori korozije su tvari čijim dodatkom vlažnim plinovima ili elektrolitima dolazi do usporavanja, odnosno sprječavanja korozije metala ili legura.[2]

Raznolika primjena kositra može dovesti do njegova izlaganja različitim agresivnim sredinama koje mogu dovesti do nastanka korozijskih procesa i ugroziti postojanost ovog metala. Zato

provodimo neke od eksperimentalnih metoda kako bi utvrdili korozijsko ponašanje kositra u NaCl otopini.

1. OPĆI DIO

1. OPĆI DIO

1.1. Kositar

Kositar, simbol Sn (lat. stannum) je metal srebrno bijele boje. Niskog je tališta i visoka vrelišta, te važan metal u industriji i elektrotehnici. Posjeduje visoku sposobnost refleksije, te se može dobro polirati. Kositar kao elementarna tvar ima malu tvrdoću, ali je iznimno kovak, pa se može valjati u vrlo tanke folije (tzv. Staniol – folije). Također, kositar se javlja još i u nemetalnoj sivoj modifikaciji dijamantne strukture. Na temperaturi nižoj od 13°C metalna modifikacija prelazi polagano u nemetalnu sivu, praškastu modifikaciju, a pri -40°C naglo prelazi u sivi prah. Isto tako, brzina prijelaza povećava se ako je metalni kositar u doticaju sa sivom modifikacijom. Siva se modifikacija vrlo lako, često samo dodirom, može usitniti u prah pa se zbog toga prijelaz bijelog i metalnog kositra u sivi, dodirom na niskim temperaturama naziva kositrena kuga. Kositar se ne mijenja na zraku ili u vodi pri običnoj temperaturi. S kisikom se spaja u SnO_2, tek na temperaturi bijelog žara (iznad 1300 °C).[3,4] Otporan je na kemikalije, a u razrijeđenim se kiselinama otapa vrlo sporo, dajući odgovarajuće kositrove(II) soli:

$$Sn\,(s) + 2H^+ \rightarrow Sn^{2+} + H_2\,(g) \qquad (1.1)$$

U koncentriranim kiselinama otapanje je brže, a otapanjem u koncentriranoj dušičnoj kiselini nastaje SnO_2 :

$$Sn\,(s) + 4H^+ + 4\,NO_3^- \rightarrow SnO_2\,(s) + 4\,NO_2\,(g) + 2H_2O \qquad (1.2)$$

Kositar se otapa i u vrućim lužinama pri čemu nastaju odgovarajući stanati(II):

$$Sn\,(s) + 2OH^- + 2H_2O \rightarrow Sn(OH)_4^{2-} + H_2\,(g) \qquad (1.3)$$

U vrijućim lužinama oksidacija kositra ide do stanata(IV):

$$Sn\,(s) + 2OH^- + 4H_2O \rightarrow Sn(OH)_6^{2-} + 2H_2\,(g) \qquad (1.4)$$

Kositar vrlo lako reagira s halogenim elementima. Tako s klorom daje kositrov(IV) klorid:

$$Sn\,(s) + 2Cl_2\,(g) \rightarrow SnCl_4\,(s) \qquad (1.5)$$

Kositar je postojan na zraku, te se upotrebljava kao zaštitna prevlaka na mnogim metalima, osobito željezu. Tako se bijeli lim, koji je zapravo željezo s tankom prevlakom kositra, dobiva na

način da se očišćeno željezo uroni u rastaljeni kositar, ili se kositar elektrolitski nanese na željezo. Bijeli lim se u golemim količinama upotrebljava za izradu limenki. Ošteti li se ta prevlaka samo na jednom mjestu, dolazi do snažne korozije željeza uslijed stvaranja galvanskog članka u kojem se željezo anodno otapa. Već upotrijebljeni lim služi također kao dragocjen izvor za dobivanje kositra. Postupak se sastoji u djelovanju suhog klora na lim. Suhi klor ne reagira sa željezom, a s kositrom daje tetraklorid.

Vrlo je važna primjena kositra za dobivanje njegovih legura, u prvom redu raznih bronca. Treba spomenuti tzv. bijelu kovinu ili leguru za klizne ležajeve, koja se sastoji od antimona, kositra i nešto bakra. Legura kositra i bakra upotrebljava se za lemljenje metalnih predmeta.[5]

Kositar je polimorfan metal, koji ima dvije alotropske modifikacije: α-kositar (sivi kositar) s kubičnom rešetkom te β-kositar, obični bijeli metal tetragonske strukture. Najvažnija ruda kositra je kasiterit, SnO_2. Glavna nalazišta ove rude nalaze se na Malajskom poluotoku, u Indoneziji i Boliviji. Iz kasiterita metal se dobiva tako da se ruda najprije usitnjava i ispire vodom. Tako se odijeli teški kasiterit od laganije jalovine. Ruda se ponekad koncentrira flotacijom i magnetskom separacijom (kaserit je nemagnetičan), što ovisi o sastavu rude. Koncentrirana ruda zatim se prži. Prženjem se uklanjaju sumpor i arsen u obliku SO_2 odnosno As_4O_6, a prisutni metali prevode se u okside. Takav djelomično pročišćeni kasiterit reducira se ugljikom pri visokoj temperaturi:

$$SnO_2\,(s) + 2C\,(s) \rightarrow Sn\,(l) + 2CO\,(g) \qquad (1.6)$$

Dobiveni kositar je vrlo onečišćen, pretežno željezom. Za daljnje čišćenje sirovi kositar se zagrije malo iznad tališta na kosoj podlozi. Kositar se rastali i otječe po nagnutom dnu podloge, a teže taljive legure kositra s prisutnim metalima zaostanu na podlozi. Tako dobiveni kositar dalje se pročišćava elektrolizom.[5]

1.2. Pourbaixov dijagram za kositar

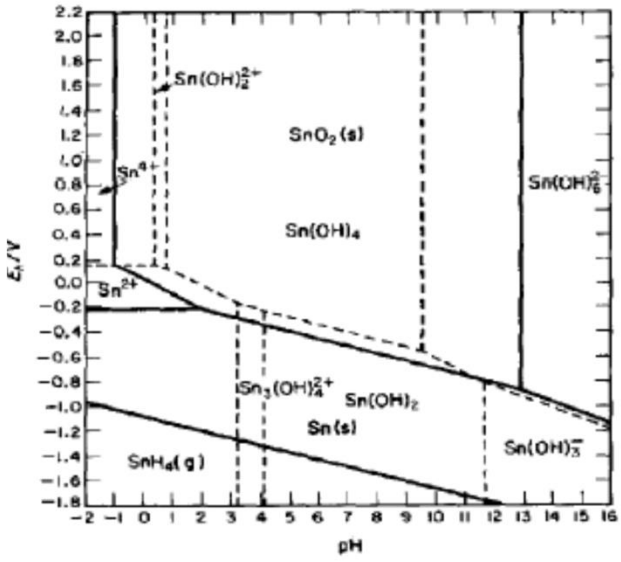
Marcel Pourbaix, dao je veliki doprinos u cilju jedinstvenog tumačenja korozijskih procesa izradivši elektrokemijske ravnotežne dijagrame (tzv. potencijal/pH dijagrame) u kojima su kao funkcija pH prikazane kemijske i elektrokemijske jednadžbe. Područja termodinamičke stabilnosti nekog metala ili spoja može se odrediti primjenom termodinamičkih podataka i Nernstove jednadžbe za elektrodne potencijale.[6]

Dijagram daje vizualni prikaz mogućnosti oksidacije i redukcije glavnih stabilnih spojeva pojedinog elementa.

Vodoravne crte Pourbaixovom dijagramu prikazuju redoks ravnoteže neovisne o pH, dok okomite crte predstavljaju ravnoteže koje ne uključuju promjenu stupnja oksidacije, pa su prema tome neovisne o potencijalu. Isprekidane crte označavaju redoks ravnoteže kisika i vodika. Na dijagramu se jasno uočavaju područja imuniteta, korozije i pasiviteta.

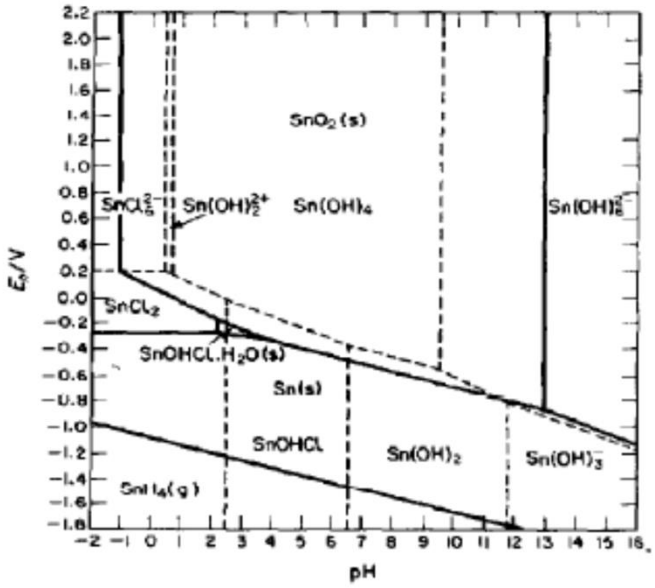
Nedostatak Pourbaixova dijagrama je u tome da ne govori ništa o kinetici odvijanja korozijskog procesa. Pourbaixovi dijagrami za svaki metal konstruirani su za određene vrijednosti temperature i tlaka te za određene koncentracije ionskih vrsta. Većina dijagrama razmatra čiste tvari. U područjima u kojima Pourbaixovi dijagrami pokazuju postojanje stabilnih oksida, ti oksidi ne moraju nužno imati dobra zaštitna svojstva.[8]

Na sljedećoj slici prikazan je Pourbaixov dijagram u vodi za Sn pri 25°C



Slika 1.1. *Pourbaixov dijagram za kositar u vodi pri 25°C* [6]

Kositar može u vodenoj otopini formirati okside i hidrokside, s tim da su prisutni hidroksidi nestabilniji u odnosu na okside (Slika 1.1.). Oksidacija kositra u pH području od 2-12 u početku proizvodi hidroksid stupnja oksidacije +2, koji dehidratacijom može preći u SnO× H_2O.



Slika 1.2. *Pourbaixov dijagram za kositar u otopini kloridnih iona koncentracije 1.00 mol dm^{-3} pri 25°C* [6]

1.3. Korozija

Korozija je nepoželjno trošenje materijala kemijskim djelovanjem okoline. Prema definiciji korozije, osim metala, korodirati mogu i drugi materijali kao što su keramika, staklo, polimerni materijali i beton. Međutim kad se govori o koroziji, a ne spominje se posebno materijal, prvenstveno se misli na koroziju metala.[7]

Koroziju se definira kao nepoželjno ili nenamjerno trošenje materijala pod utjecajem okoliša. Korozija je spontani proces koji je posljedica težnje povratka metala u spojeve u kojima se nalazi u prirodi (rude i minerali). Pri tomu je metalno stanje ono koje sadržava visoku energiju. Prirodna težnja metala je da reagiraju s drugim tvarima i oslobađanjem energije prelaze u stanje niže energije. Smanjivanje slobodne energije pokretačka je sila procesa korozije. Ta pokretačka sila uzrok je štetnoj pojavi ili procesu pa je brzina oštećivanja razmjerna pokretačkoj sili te se njezinom djelovanju opiru fizikalni i kemijski otpori kojima je brzina oštećivanja obrnuto razmjerna.

Pojava korozije klasificira se prema mehanizmu procesa, mediju u kojemu se nalazi, vrsti postrojenja i geometriji korozijskog razaranja.

Temeljna podjela korozije je prema mehanizmu procesa i mediju u kojem se tvar nalazi a tu razlikujemo kemijsku i elektrokemijsku koroziju.[9]

1.3.1. Kemijska korozija

Kemijska korozija odvija se u neelektrolitima, pri čemu nastaju metalni spojevi s nemetalnim elementima. Kemijska korozija nastaje u vrućim plinovima i u nevodenim tekućinama koje ne provode električnu struju (npr. nafti i njezinim derivatima).

1.3.2. Elektrokemijska korozija

Elektrokemijska korozija metala zbiva se u elektrolitima, tj. u medijima s ionskom vodljivošću. To je redoks proces pri kojemu dolazi do oksidacije atoma metala (donora elektrona) u slobodni kation uz istodobnu redukciju nekog oksidansa, tzv. depolarizatora (akceptora elektrona). Elektrokemijska korozija odvija se u prirodnoj i tehničkoj vodi, u vodenim otopinama kiselina, lužina, soli i drugih tvari, u vlažnom tlu, u sokovima biološkog porijekla, u talinama soli, oksida i hidroksida te u atmosferi.

Atmosferska korozija zbiva se uz oborine, odnosno u vodenim adsorbatima ili kondenzatima koji zbog vlažnosti zraka nastaju na površini metala i imaju karakter elektrolita.

Elektrokemijska korozija vrlo je raširena, jer je velik broj metalnih konstrukcija i postrojenja izložen vodi ili otopinama, vlažnom tlu ili vlažnoj atmosferi. Posebno dobri uvjeti za razvoj ovih procesa postoje u energetskim i metalurškim postrojenjima te u kemijskoj, prehrambenoj, tekstilnoj i metaloprerađivačkoj industriji.[9]

Za tok redoks-procesa potreban je afinitet koji je u izobarno-izotermnim uvjetima definiran Gibbsovom slobodnom energijom ΔG:

$$\Delta G = -zF\Delta E \tag{1.7}$$

gdje je:

z - broj elektrona koji sudjeluju u procesu

F - Faradayeva konstanta, F = 96485 C mol^{-1}

ΔE - razlika potencijala katode i anode

Za elektrokemijsku koroziju postoji, dakle afinitet samo ako je ravnotežni potencijal depolarizacije pozitivniji od ravnotežnog potencijala ionizacije metala.

1.4. Inhibitori korozije

Inhibitori korozije definiraju se kao tvari anorganskog ili organskog podrijetla koje dodane u elektrolit u vrlo malim koncentracijama smanjuju brzinu korozije do tehnološki prihvatljivih vrijednosti (0.1 mm / god.). Često su najisplativiji način da se spriječi ili kontrolira korozija, jer omogućuju korištenje manje skupih metala za korozivno okruženje. Inhibitori se u praksi često koriste kako bi se spriječilo korozijsko djelovanje agresivnih iona u elektrolitu. Postoje tisuće inhibitora korozije.

Nekoliko je mehanizama djelovanja inhibitora, a po pravilu se radi o stvaranju barijere (tankoga filma ili sloja korozijskih produkata) između okoline i metala ili pak o promjeni okoline (smanjenje korozivnosti) materijala koji se štiti. Inhibitori najčešće usporavaju koroziju u elektrolitima, ali se rabe i u zaštiti od atmosferske korozije. Prema načinu djelovanja inhibitori mogu biti:[10]

- anodni inhibitori
- katodni inhibitori
- mješoviti inhibitori

Posebnu skupinu inhibitora tvore hlapljivi inhibitori korozije, koji štite metale od atmosferske korozije.[10] Inhibitori se također primjenjuju pri konzervaciji različitih proizvoda. Po sastavu ih dijelimo na organske i anorganske.

Inhibitori djeluju selektivno, tj. samo u određenim sustavima metal-elektrolit, a na stupanj inhibicije bitno utječe:

- pH vrijednost i sastav otopine

- temperatura
- koncentracija inhibitora

Primjena inhibitorskih smjesa je vrlo raširena, jer dva, pa i više inhibitora u smjesi često djeluju sinergijski. Sinergizam je pojava povećanja stupnja inhibicije (usporenja brzine korozije) miješanjem inhibitora. Postiže se jači zaštitni učinak koji bi se postigao odvojenom uporabom pojedinog inhibitora uz jednaku ukupnu koncentraciju.

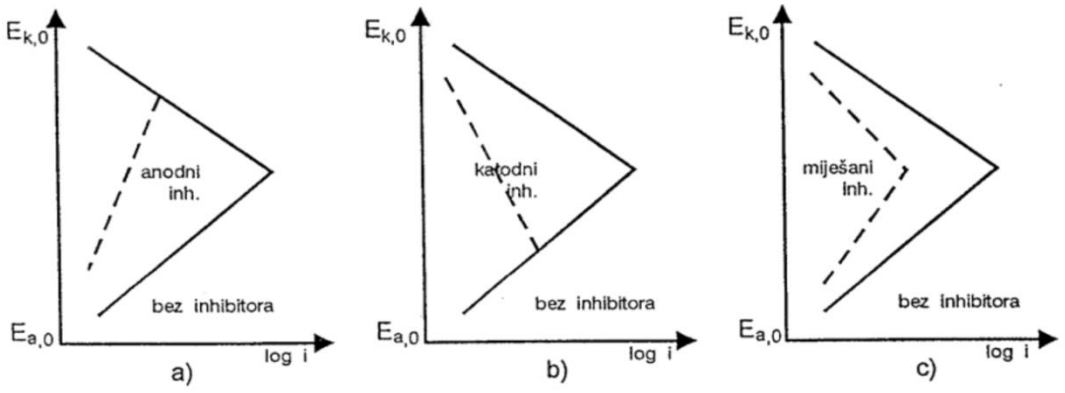
Anodni inhibitori (nazivaju se i pasivatori) usporavaju ionizaciju metala. Najvažniji anodni inhibitori su topljive soli oksidativnih aniona (kromati, nitriti, molibdati, volframati i vanadati) koji u otopinama pH 5-9 prevode Fe, Ni, Co i njihove legure u pasivno stanje. Takvi se inhibitori često nazivaju „opasnima“, jer uz nedovoljnu koncentraciju ne pasiviraju čitavu metalnu površinu, osjetno smanjujući anodnu i povećavajući katodnu površinu, što izaziva jamičastu koroziju. Funkcija anodnih inhibitora je i održavanje ili pojačanje prirodnog oksidnog filma koji se već nalazi na metalima i legurama. Anodni inhibitori smanjuju brzinu korozije zbog smanjenja brzine prijelaza metalnih iona u otopinu.

Među anodne inhibitore ubrajaju se i tzv. taložni inhibitori, koji s ionima konstrukcijskog metala nastalim na lokalnim anodama stvaraju slojeve netopljivih korozijskih produkata. Primjer je vodeno staklo (natrijev silikat) koje na anodama tvori tanki, golim okom nevidljiv sloj silikagela i metalnog silikata.

Katodni inhibitori sprječavaju katodnu reakciju (redukciju vodika ili kisika) ili djeluju kao taložni inhibitori, tvoreći na lokalnim katodama netopljive produkte. Pri dekapiranju i kiselinskom čišćenju postrojenja i uređaja često se rabe inhibitori koji povećavaju prenapon redukcije H^+ i izlučivanja vodika. Za razliku od anodnih, katodni inhibitori dodani u bilo kojoj količini smanjuju brzinu korozije i nisu opasni.

Mješoviti inhibitori imaju dvostruko djelovanje: usporavaju i anodnu i katodnu reakciju. Najčešće su to organski spojevi koji se adsorbiraju na metalnu površinu tvoreći spojeve u obliku zaštitnih monomolekularnih filmova. Stoga se često nazivaju i adsorpcijski inhibitori. Najpoznatiji su agar-agar, škrob, želatina i tanin.

Hlapljivi inhibitori korozije su organske tvari u čvrstom stanju koje imaju dovoljno visok tlak para da bi sublimacijom okolni zrak učinile nekorozivnim. Koriste se u obliku praha ili se njihovom alkoholnom otopinom natapaju papiri i spužvaste tvari. Molekule organskih inhibitora su dipolne, tako da se pozitivni dio molekule veže za negativnu površinu, a negativni dio je okrenut prema mediju i on je hidrofoban, odnosno odbija vodu i kisik te izolira predmet od njegove okoline. Nastali film se dalje održava i nadomješta daljnjom kondenzacijom pare.[10]



Slika 1.3. *Prikaz djelovanja korozijskih inhibitora: a) anodni, b) katodni i c) miješani.*[6]

Inhibicija korozije uglavnom započinje adsorpcijom inhibitora na površini metala. Međudjelovanje inhibitora i metalne površine najčešće se opisuje pomoću fizikalne adsorpcije i kemisorpcije.[10,11]

1.5. Metode ispitivanja korozije

Za ispitivanje korozije koriste se različite metode. One se mogu podijeliti na:[12]

a) Kontrolu površine metala - predstavlja vizualni pregled površine metala. Vizualnim pregledom moguće je odrediti o kojem obliku korozije se radi, kakva je boja i oblik korozijskih produkata. Određuju se žarišta korozije, postotak korodirane površine itd. Da bi se dobio bolji uvid u stanje površine korodiranog metala, površina i presjek pregledavaju se pomoću mikroskopa. Moguće je odrediti i sastav korozijskih produkata primjenom raznih suvremenih

tehnika, a neke od njih su rendgenska difrakcija, nuklearna magnetska rezonancija, infracrvena spektrometrija i druge.
b) Gravimetrijske metode - temelje se na mjerenju promjena mase uzorka izloženog agresivnom mediju. Upotrebljavaju se metode mjerenja gubitka mase i metode mjerenja prirasta mase.

c) Volumetrijska metoda - za razliku od gravimetrijske metode, u ovoj se metodi mjeri volumen vodika koji nastaje prilikom korozije metala u kiselini ili utrošenog kisika tijekom oksidacije metala.

d) Analitičke metode - temelje se na određivanju koncentracije korozijskih produkata u otopini volumetrijskim, spektrofotometrijskim, kolorimetrijskim, polarografskim i drugim analitičkim metodama.

e) Konduktometrijske metode - temelje se na mjerenju razlike električnog otpora između metala prije izlaganja korozivnom mediju i nakon izlaganja korozivnom mediju.

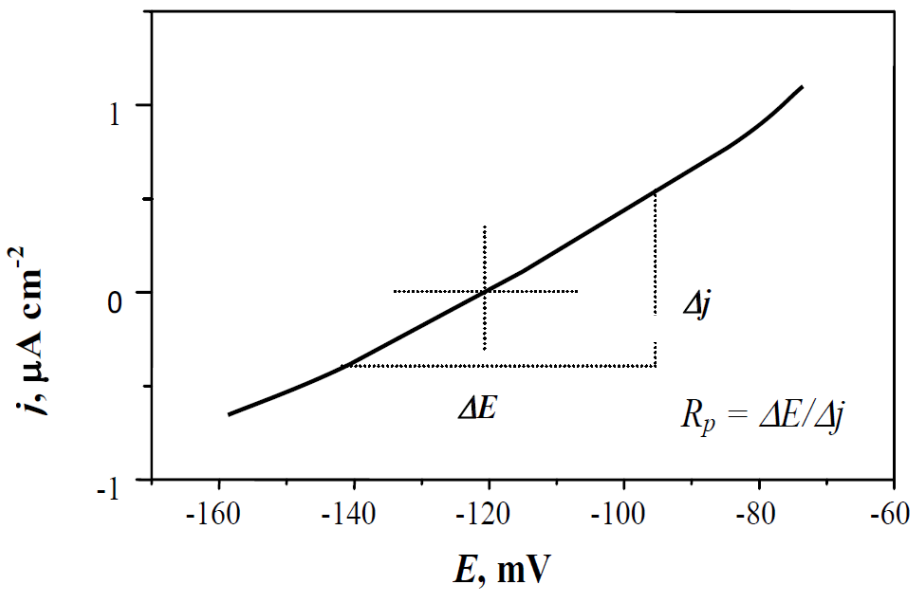
f) Elektrokemijske metode - omogućavaju primjenu različitih elektrokemijskih mjernih tehnika za određivanje intenziteta korozije. Koriste se dvije različite tehnike, s izmjeničnom i istosmjernom strujom.

1.6. Eksperimentalne metode

1.6.1. Metoda linearne polarizacije

Metoda linearne polarizacije je nedestruktivna elektrokemijska metoda. Znanstvenici Stern i Geary[12] postavili su teorijske osnove za ovu metodu ustvrdivši da se u području potencijala (10-15 mV) oko potencijala otvorenog strujnog kruga pojavljuje linearna ovisnost struje i potencijala.

Mjerenje počinje na potencijalu koji je 15 mV negativniji u odnosu na potencijal otvorenog strujnog kruga, a završava na potencijalu koji je 15 mV pozitivniji od potencijala otvorenog strujnog kruga. Kao rezultat mjerenja dobije se ovisnosti gustoće struje o potencijalu kako je prikazano na slici 1.4.



Slika 1.4.*Određivanje polarizacijskog otpora prema F. Mansfeldu*[12]

Vrijednost polarizacijskog otpora, R_p, određuje se iz nagiba pravca prema jednadžbi:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta j} \tag{1.8}$$

Princip određivanja polarizacijskog otpora vrlo je jednostavan. Snimi se polarizacijska krivulja (vrlo malom brzinom promjene potencijala) u uskom području potencijala oko potencijala otvorenog strujnog kruga i iz nagiba linearnog dijela krivulje odredi vrijednost polarizacijskog otpora.

M. Stern i A. L. Geary postavili su jednadžbu koja omogućuje izračunavanje korozijske struje koristeći eksperimentalno određene vrijednosti polarizacijskog otpora, a parametar *B* dobije se iz nagiba Tafelovih pravaca :

$$j_{kor} = \frac{B}{R_p} \tag{1.9}$$

$$B = \frac{b_a + b_k}{2.303(b_a + b_k)} \tag{1.10}$$

gdje su:

b_a- anodni Tafelov nagib

b_k – katodni Tafelov nagib

j_{kor} – korozijska struja

1.6.2. Potenciodinamička metoda

Butler - Volmerov izraz predstavlja osnovnu jednadžbu elektrokemijske kinetike i njime se opisuje ovisnost gustoće struje o primijenjenom prenaponu:

$$j = j_0 \left\{ exp\left[\frac{(1-\alpha)zF}{RT}\eta\right]\right\} - exp\left[-\frac{\alpha zF}{RT}\eta\right] \quad (1.11)$$

gdje je:

j- gustoća struje (A m^{-2})

j_0- gustoća struje izmjene (A m^{-2})

α- koeficijent prijelaza

R- opća plinska konstanta, R= 8.314 J K^{-1} mol

T- temperatura (K)

η- prenapon (V)

Ova jednadžba ujedno predstavlja i jednadžbu polarizacijske krivulje za slučaj kada je brzina reakcije jednaka brzini prijenosa naboja. Iz izraza se jasno vidi da je ukupna gustoća struje jednaka razlici između anodne i katodne gustoće struje.

Ako se polarizira u anodnom smjeru doći će do smanjenja brzine katodne reakcije pa su ukupna gustoća struje i anodna gustoća struje jednake:

$$j = j_0 exp\left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}\right] \quad (1.12)$$

Ukoliko se polarizira u katodnom smjeru dolazi do smanjenja brzine katodne reakcije pa su ukupna gustoća struje i gustoća struje redukcije jednake:

$$j = j_0 exp\left[-\frac{\alpha zF\eta}{RT}\right] \quad (1.13)$$

Logaritmiranjem prethodnih izraza dobiva se :

$$\eta = \frac{2.303RT}{zF(1-\alpha)} log j_0 + \frac{2.303\ RT}{zF(1-\alpha)} log j_a \quad (1.14)$$

odnosno:

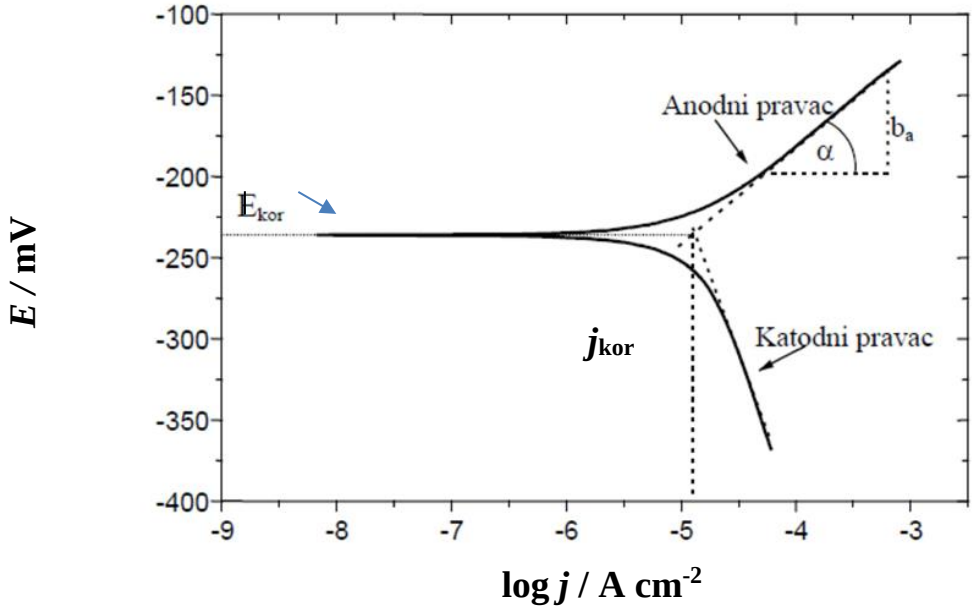
$$\eta = \frac{2.303RT}{zF\alpha} log j_o - \frac{2.303RT}{zF\alpha} log j_k \quad (1.15)$$

Nagibi anodnih (b_a) i katodnih (b_k) pravaca dati su izrazima:

$$b_a = \frac{2.303RT}{zF(1-\alpha)} \quad (1.16)$$

$$b_k = \frac{2.303\ RT}{-zF\alpha} \quad (1.17)$$

Mjerenje potenciodinamičkom polarizacijskom metodom izvodi se na način da se ispitivana elektroda polarizira (promjena potencijala radne elektrode) u katodnom i anodnom smjeru od potencijala otvorenog strujnog kruga. Dobivene rezultate eksperimentalnog mjerenja, gustoću struje i potencijal, prikazuje se u polulogaritamskom obliku kao što je prikazano na slici 1.5.



Slika 1.5. *Tafelova metoda određivanja korozijskih parametara iz polarizacijskih mjerenja*[14]

Na prethodnoj slici pri višim prenaponima vidljiva su dva linearna područja, tzv. Tafelova područja. Jedno linearno područje smješteno je na anodnoj grani krivulje, a drugo na katodnoj grani krivulje. Ekstrapolacijom anodnog i katodnog linearnog dijela polarizacijske krivulje na vrijednost korozijskog potencijala dobije se vrijednost gustoće korozijske struje i korozijskog potencijala. Tafelove konstante b_a i b_k računaju se iz nagiba linearnog dijela anodne odnosno katodne grane polarizacijske krivulje. Metoda je relativno brza i omogućuje izravno određivanje korozijske struje, ali je destruktivna, pa je nakon svakog mjerenja potrebno provesti obradu elektrode.[15]

1.6.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) koristi se za ispitivanje korozijskog

ponašanja metala sa zaštitnim filmom ili bez njega. Zasniva se na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije. Ova tehnika nije destruktivna, t e ne uzrokuje ubrzanje korozijskih reakcija. EIS može biti korištena za nadgledanje korozije sustava ili otpornosti prevlaka kao funkcije vremena. Pad otpora prevlaka ukazuje na prodor elektrolita kroz prevlaku ili na greške u prevlaci.

Impedancija, mjerena u omima, definirana je kao ukupni otpor kod električnog strujnog kruga pri prolazu izmjenične struje kod pojedinih frekvencija.[13] Kombinacija je otpora i reaktivnog otpora. Izraz za reaktivni otpor upotrebljava kompleksni broj $j = -1^{0.5}$, a impedancija Z može biti izražena kao:

$$Z = Z_{real} + jZ_{imag} \tag{1.18}$$

gdje Z_{real} i Z_{imag} predstavljaju realnu i imaginarnu komponentu impedancije.

Kod istosmjerne struje otpor je definiran Ohmovim zakonom:

$$R = E / I \tag{1.19}$$

Za izmjeničnu struju, gdje frekvencija nije nula, imamo analogiju s prethodnim izrazom:

$$Z(\omega) = E(\omega) / I(\omega) \tag{1.20}$$

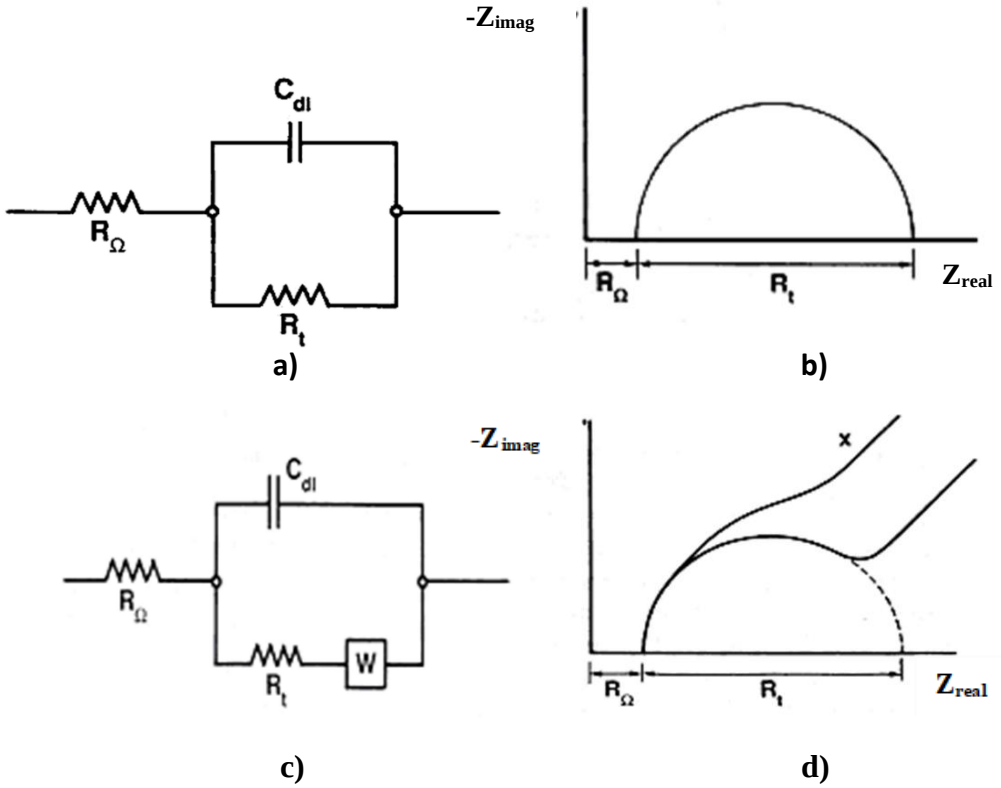
gdje su E i I vrijednosti izmjeničnog napona, odnosno struje, a

$$\omega = 2\pi f \tag{1.21}$$

gdje je f frekvencija.

Smatra se da se korodirajuća elektroda ponaša na način sličan Randles tipu ekvivalentnog kruga (slika 1.6 a). Odziv sustava u Nyquist kompleksnoj ravnini (Z_{imag} vs. Z_{real}) je u tom slučaju polukrug (slika 1.6 b). Kod visokih i niskih frekvencija impedancija ekvivalentnog kruga određena je omskim otporima R_Ω i $R_\Omega + R_{ct}$, gdje je R_{ct} otpor prijelazu naboja. Te vrijednosti dobivamo na mjestima gdje polukrug presijeca realnu os Z_{real}. U ovom slučaju imaginarna komponenta je jako mala, fazni kut (ω) blizu 0 stupnjeva, a impedancija ne ovisi o frekvenciji. Između ove dvije granične točke do izražaja dolazi imaginarni udio u impedanciji ili njen kapacitativni učinak (C_{dl}).

Fazni kut nije više nula, nego se njegova vrijednost mijenja s frekvencijom, a frekvencija koja odgovara vrhu polukruga, odnosno ω (φ = max) uzima se za računanje kapaciteta.



Slika 1.6. *Randlesov tip ekvivalentnog kruga (a) i odgovarajući odzivi kompleksne ravnine (b) i (d)*

Pod uvjetom da je korozija pod aktivacijskom kontrolom, a ne pod kontrolom difuzije, veličina R_{ct} jednaka je nagibu $\Delta E/\Delta j$ u Stern-Geary jednadžbi, odnosno polarizacijskom otporu R_p.

Problemi nastaju kad je korozija pod difuzijskom kontrolom. Zbog efekta difuzije neophodno je dodati još jedan element kruga *W*, u seriji s R_{ct}, kao što je prikazano na slici 1.6.c. Ovaj element poznat kao 'Warburgova impedancija' opisuje impedanciju procesa koji se odnosi na difuziju, a na kompleksnoj ravnini Nyquistovog dijagrama predstavljena je pravcem koji ima nagib 45^o prema osi (slika 1.6.d). Pod tim uvjetima, vrijednost R_{ct} dobiva se ekstrapolacijom polukruga na realnu os (slika 1.6.d).

U slučajevima gdje je polukrug toliko poremećen difuzijom ili drugim efektima tako da ekstrapolacija nije moguća (npr. x na slici 1.6.d) moraju se koristiti drugi postupci za dobivanje

R_{ct}.

Iz dobivenih ovisnosti može se doći do korisnih informacija o prirodi elektrokemijskog sustava. Da bi se analizirao frekvencijski odziv elektrokemijskog sustava ekvivalentnim krugom, općenito moraju biti prihvaćena četiri uvjeta:[16]

- odziv je uzrokovan samo a.c. signalom,

- odziv je neovisan o amplitudi a.c. signala,

- odziv je konačan pri frekvencijama $\omega \rightarrow 0$ i $\omega \rightarrow \infty$,

- sustav ostaje nepromijenjen nakon primjene a.c. signala.

Impedancija može biti mjerena korištenjem osciloskopa i generatora sinusnih valova ili modernih analizatora frekvencijskih odziva koji istovremeno proizvode i analiziraju signal. Koriste se još i računala koja prate eksperiment i prikupljaju podatke, tako da su danas impedancijska mjerenja visoko automatizirana.

1.7. Med

Med je sladak i gust sok kojega pčele medarice (*Apismellifera*) proizvode od nektara koji skupljaju na cvjetovima ili slatkim izlučevinama nekih kukaca. U njemu se nalaze gotovo svi sastojci koji grade ljudski organizam. Nektar koji pčele skupljaju iz cvijeća glavni je izvor ugljikohidrata koje pčele pretvaraju u lako probavljivu glukozu i fruktozu kao glavni sastojak meda. Glukoza i fruktoza imaju vrlo niski aktivitet vode (a_w), što uzrokuje da je vrlo malo slobodne vode dostupno mikroorganizmima što osigurava vrlo nepovoljne uvjete za njihov rast i razvoj. Antibakterijska svojstva meda ostvaruju se kao rezultat niskog aktiviteta vode koji utječe na osmozu, peroksidni učinak i povišenu kiselost, odnosno niski pH meda, pri čemu se ne može zanemariti učinak polifenolnih tvari prisutnih u medu. [17]

Med je bogat i mineralnim tvarima: željezo, bakar, mangan, silicij, klor, kalcij, kalij, natrij, fosfor, aluminij, magnezij. U medu se nalaze i kiseline: glukonska, mravlja, jabučna, limunska, jantarna i mliječna. Zbog visokog sadržaja šećera, kiseli okus se ne primjećuje. Bogat je enzimima i vitaminima B kompleksa. Prisutni su i vitamini: PP, K, C, A.

Med se označava prema određenoj biljnoj vrsti, ako u netopljivom sedimentu sadrži najmanje 45% peludnih zrnaca iste biljne vrste, uz iznimke za med pitomog kestena, gdje je potrebno izbrojati 85%, odnosno za med vrijeska 20% peludnih zrnaca, a za med planike i agruma samo 10% peludnih zrnaca u netopljivom sedimentu.[18]

Prema podrijetlu medonosnih biljaka ili medne rose med dijelimo na:

- Nektarski med - proizvod kojeg proizvode medonosne pčele od nektara cvjetova medonosnih biljaka različitih vrsta (bagrem, lipa, kadulja, lavanda i dr.), a može biti:
- Sortni ili monoflorni - mora imati svojstveni okus i miris označene medonosne biljke
- Cvjetni ili poliflorni - med od više biljnih vrsta
- Medljikovac - proizvod medonosnih pčela koje ga proizvode od medne rose crnogoričnih i bjelogoričnih biljaka (četinarki i lisičara) ili iz sekreta kukaca roda Hemiptera koji sišu žive dijelove biljaka
- Miješani med – mješavina cvjetnog ili nektarnog meda i medljikovca.[18]

Osim široke prehrambene uloge, medu se kroz povijest, pripisuju i mnoga blagotvorna svojstva. Med se tisućama godina koristi u terapeutske svrhe, u liječenju različitih bolesti, no tek nedavno

su na kemijskoj razini objašnjena određena antiseptička i antibakterijska svojstva meda. Neki medovi, poput australskih i novozelandskih medova podrijetlom od roda *Leptospermum,* uvršteni su kao potencijalni terapeutski pripravci.

1.7.1. Kemijski sastav meda

U kemijskom pogledu med predstavlja izvanredno složenu smjesu više od 70 različitih komponenata. Neke od njih u med dodaju pčele, neke vode podrijetlo od medonosne biljke, a neke nastaju tijekom zrenja meda u saću. Unatoč razvoju različitih analitičkih metoda sastav meda do danas nije u potpunosti razjašnjen što onemogućuje industrijsku proizvodnju, te tako zadržava svojstva prirodne namirnice, proizvedene isključivo od strane pčela.

Vrijednost pH i kiselost meda su veličine koje se smatraju da posjeduju određeni diskriminatorni potencijal prilikom karakterizacije medova. pH meda se kreće od 3.50 do 5.50 ovisno o botaničkom podrijetlu. Uvjetovana je sadržajem mineralnih soli u medu te prema tome med kestena i meduni zauzimaju gornji dio navedenog raspona, dok nektarni medovi kao što su med lavande, majčine dušice i agruma posjeduju niže pH vrijednosti.[20]

Kiselost meda ovisi o njegovom botaničkom podrijetlu, dužini čuvanja i skladištenja, pojavi vrenja meda i slično. Poželjna je kiselost koja dolazi do prirodnih kiselina iz nektara i pčela, dok je nepoželjna kiselost nastala nakon vrenja, odnosno nakon kvarenja meda. Ukupna kiselost je vrlo važan pokazatelj kakvoće meda.

Najzastupljeniji sastojci su ugljikohidrati, i to većinom fruktoza i glukoza, te voda koji zajedno čine više od 99 % meda. Ostatak čine proteini (uključujući enzime), mineralne tvari, vitamini, organske kiseline, fenolni spojevi, tvari arome (hlapljivi spojevi) i razni derivati klorofila. Iako je udio tih tvari u medu vrlo mali (< 1 %) one su uvelike odgovorne kako za senzorska tako i za nutritivna svojstva meda.[19]

U tablici 1.1. naveden je prosječni sastav meda.

Tablica 1.1. *Prosječni sastav meda*

Tvar	Maseni udio / %
Fruktoza	38.50
Glukoza	31.00
Voda	17.10
Minerali, enzimi i vitamini	11.9
Saharoza	1.50

1.7.2. Fizikalna svojstva meda

U fizikalna svojstva meda ubrajaju se kristalizacija, viskoznost, higroskopnost, električna vodljivost, optička svojstva, indeks refrakcije te specifična masa i usko su povezana sa kemijskim sastavom meda. Zbog razlika u sastavu meda normalno je očekivati da će vrijednosti ovih parametara pojedinih vrsta meda biti specifične i različite. Pojedini sastojci meda utječu na određeno svojstvo ili istovremeno na nekoliko njih. Tako, na primjer, o udjelu vode ovisi viskoznost, indeks refrakcije i specifična masa. Optička aktivnost je povezana sa sastavom i udjelom pojedinih ugljikohidrata, a električna vodljivost ovisi prije svega o udjelu mineralnih tvari.[19,21]

Viskoznost označava stupanj likvidnosti, odnosno tekućeg stanja te je jedno od temeljnih svojstava meda. Na viskoznost utječe više faktora kao što su sastav meda, medonosno bilje od kojeg potječe nektar, temperatura te broj i veličina kristala u medu. Što je veći udio vode, manja je viskoznost, dok se povećanjem temperature pri konstantnom udjelu vode viskoznost također smanjuje jer je manje molekularno trenje te hidrodinamičke sile. Osim vode na viskoznost utječe i sastav ugljikohidrata tako da veći udjel di- i trisaharida doprinosi većoj viskoznosti.

Med je prezasićena otopina glukoze i spontano prelazi u stanje ravnoteže kristalizacijom suvišne količine glukoze u otopini. Glukoza gubi vodu i prelazi u kristalni oblik. Voda, koja je prije bila vezana na glukozu, postaje slobodna tako da se povećava sadržaj vode u nekristaliziranim dijelovima meda. Zbog toga med postaje skloniji fermentaciji i kvarenju. Fruktoza ostaje u tekućem stanju i čini tanak sloj oko kristala glukoze. Med mijenja boju, postaje svjetliji, više nije proziran, a mijenja i okus.

Električna vodljivost je fizikalno svojstvo koje uvelike ovisi o udjelu mineralnih tvari i kiselina u medu; što je njihov udio veći, veća je i električna vodljivost meda.

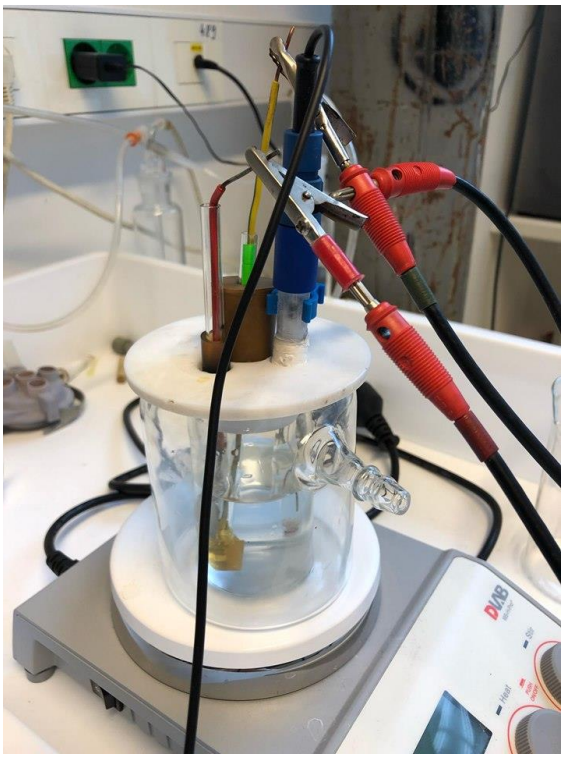
Udio vode odnosno topljive suhe tvari u medu određuje se mjerenjem indeksa refrakcije. Mjerenje se provodi refraktometrom koji radi na principu loma svjetlosti kad ona prolazi kroz otopinu. Mjerenje se provodi najčešće pri 20°C, a dobiveni rezultati se razlikuju ovisno o temperaturi mjerenja.[19]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Korozijska ćelija

Za elektrokemijska mjerenja korištena je elektrokemijska staklena ćelija u kojoj su bile smještene tri elektrode: radna elektroda, referentna elektroda te protuelektroda.



Slika 2.1. *Elektrokemijska ćelija*

2.2. Elektrode

Radna elektroda je izrađena od 99.5 % Sn. Korištena je elektroda u obliku valjka promjera 6 mm izolirana poliesterom, te je nezaštićena samo osnovica površine 0.282 cm^2. Električni kontakt na drugom kraju valjka ostvaren je zalemljenom bakrenom žicom.

Prije svakog mjerenja površina radne elektrode mehanički je obrađivana i pripremljena. Obrađivanje je vršeno vodobrusnim papirom gradacija 800 te vodenim suspenzijama Al_2O_3 veličine čestica 1.0 µm i 0,05µm. Poliranje je provedeno do zrcalnog sjaja. Elektroda je ispirana

destiliranom vodom u ultrazvučnoj vodenoj kupelji u trajanju od 3 minute. Nakon ispiranja u vodi odmašćena je u etanolu, isprana destiliranom vodom i osušena.

Kao referentna elektroda korištena je Ag/AgCl/zasićeni KCl, čiji potencijal iznosi +0.205 V u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu. Svi potencijali prikazani su u odnosu na referentnu elektrodu.

Kao protuelektroda korištena je platinska elektroda izrađena u obliku pločice. Elektroda je postavljena točno nasuprot radne elektrode, a osiguravala je uspostavu homogenog električnog polja.

2.3. Priprema otopina

Ispitivanja u ovom radu provedena su u 3 %-tnoj otopini NaCl u otopini HCl koncentracije 1×10^{-3} mol L^{-1}, pH= 3.0.

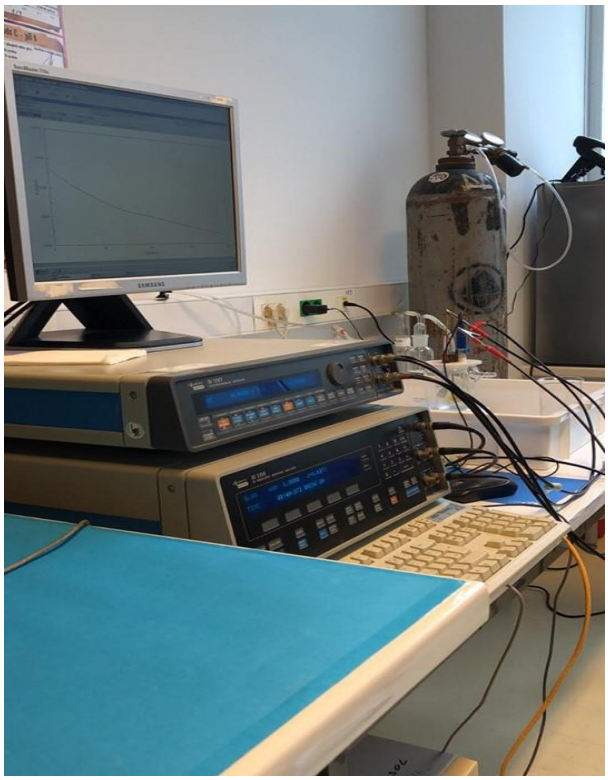
Izvorna otopina meda u vodi pripravljena je otapanjem 20 grama meda *Vrijes (erica)* u 100 mL destilirane vode. Utjecaj meda na elektrokemijsko ponašanje kositra u 3 %-tnoj otopini NaCl, pH = 3.0 provedena je dodavanjem određenog volumena (200 µL, 400 µL, 600 µL, 800 µL, 1000 µL, 2 mL i 5 mL) izvorne otopine meda u vodi (MV) u 100 mL osnovnog elektrolita. Otopina meda dodavana je mikropipetom.

2.4. Aparatura

Elektrokemijska ispitivanja u ovom radu su provedena na aparaturi od sljedećih komponenti:

- elektrolitske ćelije
- potenciostata/galvanostata Solartron SI1287
- analizatora frekvencija Solartron SA1255
- osobnog računala.

Računalo je korišteno za kontrolu potenciostata/galvanostata i analizatora frekvencija, prikupljanje i obradu podataka (slika 1.9.). Programi koji su korišteni tijekom rada za vođenje eksperimenta i prikupljanje podataka su ZPlot i CorrWare. Programi koji su korišteni za obradu podataka su Zview i CorrView.



Slika 2.2. *Aparatura za prikupljanje podataka*

2.5. Provedba mjerenja

Svježe pripremljena elektroda od kositra smještena je ćeliju za elektrokemijska mjerenja te je prvo praćena ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga o vremenu. Utvrđeno je da se u 3%-tnoj otopini NaCl, pH=3.0 stabilni korozijski potencijal uspostavlja u vremenu od 5 min.

Nakon uspostave stabilnog potencijala otvorenog strujnog kruga potenciodinamičke polarizacijske krivulje snimljene su brzinom promjene potencijala od 1 mV s^{-1} u području

potencijala ± 10 mV u odnosu na potencijal otvorenog strujnog kruga. Ove krivulje analizirane su Stern Geary metodom i prikazane na slikama od 3.2. do 3.7.

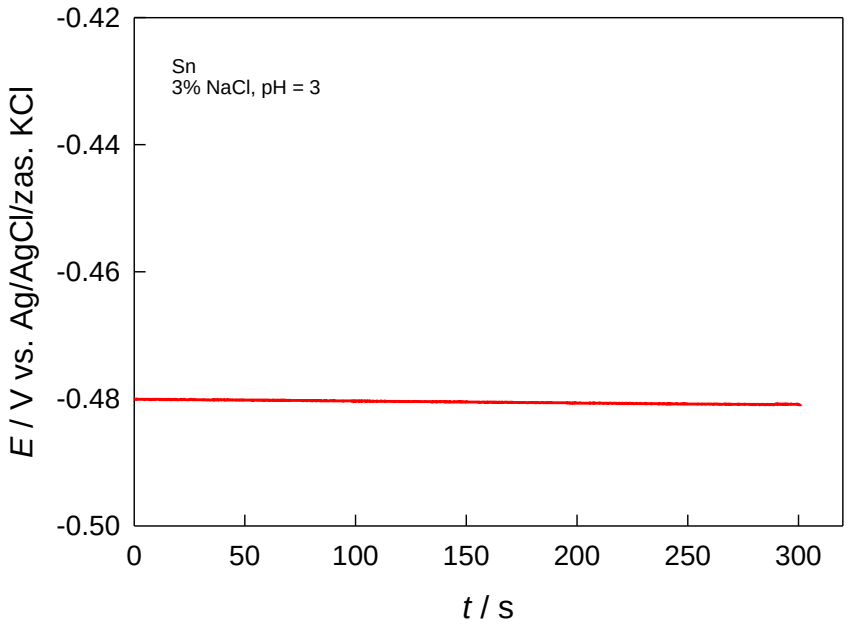
Elektrokemijski impedancijski spektri elektrode od kositra u 3%-tnoj otopini NaCl, pH=3.0, bez i uz dodatak otopine meda, snimljeni su u širokom području frekvencija (100 kHz - 50 mHz) na potencijalu otvorenog strujnog kruga. Dobiveni spektri prikazani su u Nyquistovom i Bodeovom prikazu na slici 3.14.

Potenciodinamičke polarizacijske krivulje snimljene su brzinom promjene potencijala od 10 mV s^{-1} polazeći od potencijala -0.67 V do potencijala -0.45 V (vs. Ag/AgCl/zas. KCl). Krivulje su prikazane na slikama od 3.8. do 3.13. u Tafelovom prikazu te su analizirane metodom ekstrapolarizacije Tafelovih pravaca.

3. REZULTATI

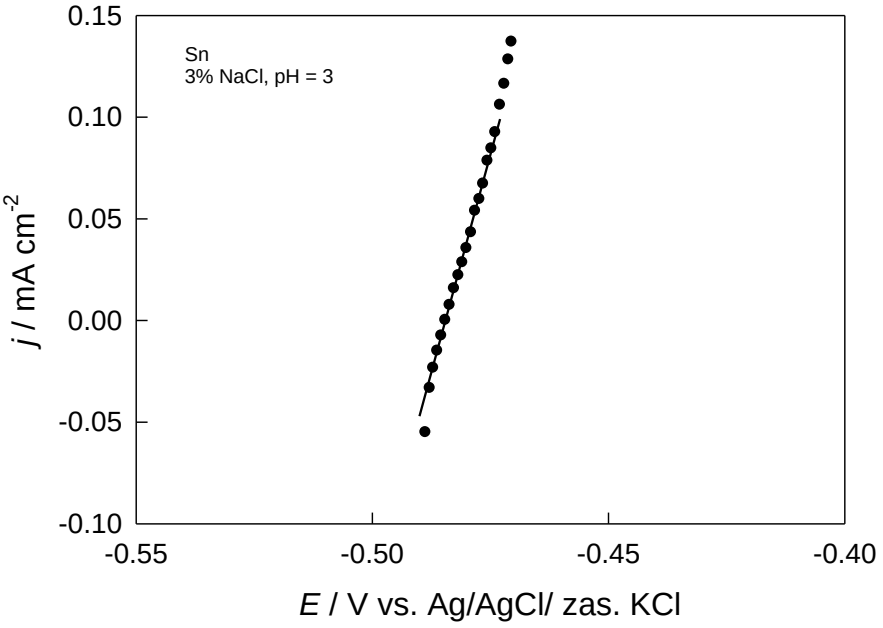
3. REZULTATI

Na slici 3.1. prikazana je ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga za elektrodu od kositra u 3%-tnoj otopini NaCl, pH=3.0 bez dodatka otopine meda. Sa slike je vidljivo da se stabilni potencijal uspostavlja vrlo brzo (trenutno). Ista situacija je bila i u slučaju kada su osnovnom elektrolitu dodavani ispitivani volumeni otopine meda.

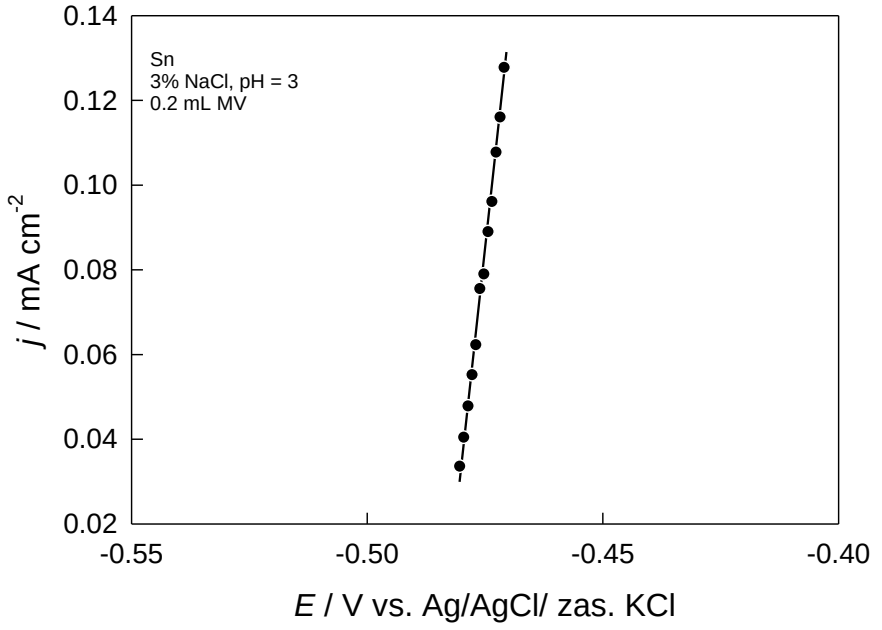


Slika 3.1. *Ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga, E_{ocp} o vremenu za elektrodu od kositra u 3%-tnoj otopini NaCl, pH = 3.0.*

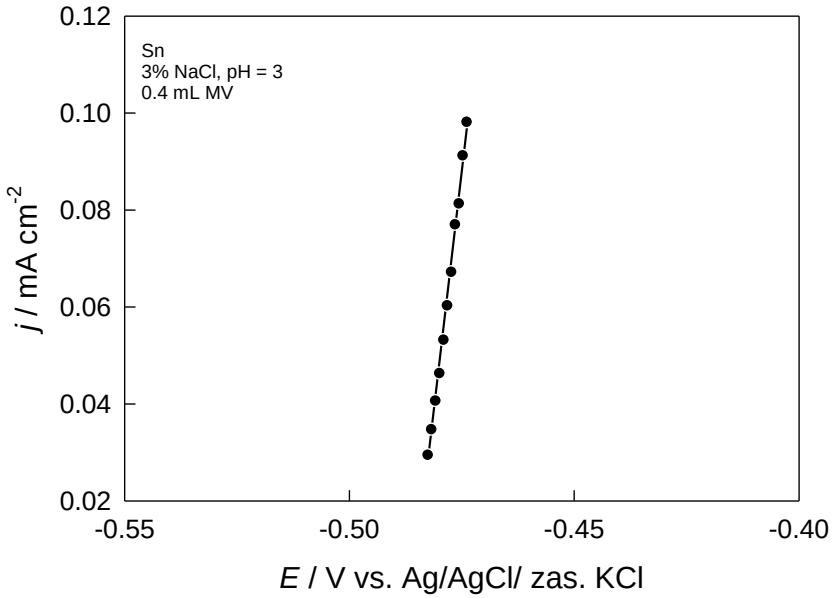
Nakon uspostave stabilnog potencijala otvorenog strujnog kruga potenciodinamičke polarizacijske krivulje snimljene su brzinom promjene potencijala od 1 mV s^{-1} u području potencijala ± 10 mV u odnosu na potencijal otvorenog strujnog kruga. Ove krivulje analizirane su Stern–Geary metodom i prikazane na slikama od 3.2. do 3.7.



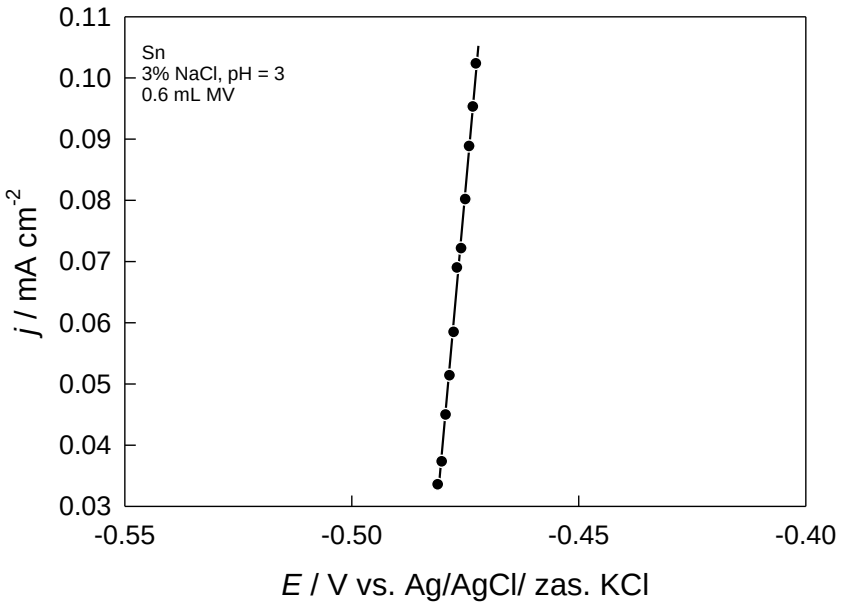
Slika 3.2. *Polarizacijska krivulja elektrode od kositra u 3%-tnoj otopini NaCl, pH = 3.0, snimljena brzinom promjene potencijala od 1 mV* s^{-1}.



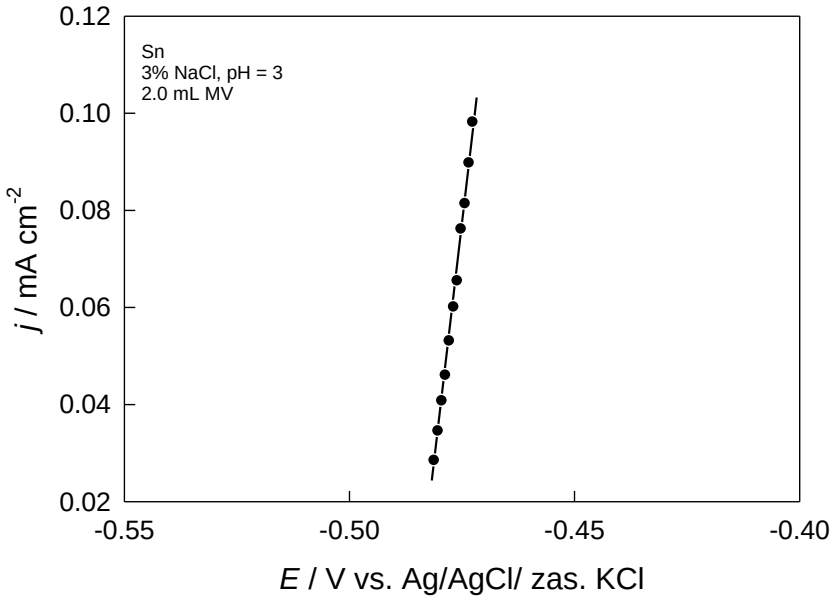
Slika 3.3. *Polarizacijska krivulja elektrode od kositra u 3%-tnoj otopini NaCl, pH = 3.0, uz dodatak 0.2 mL MV snimljena brzinom promjene potencijala od 1 mV* s^{-1}.



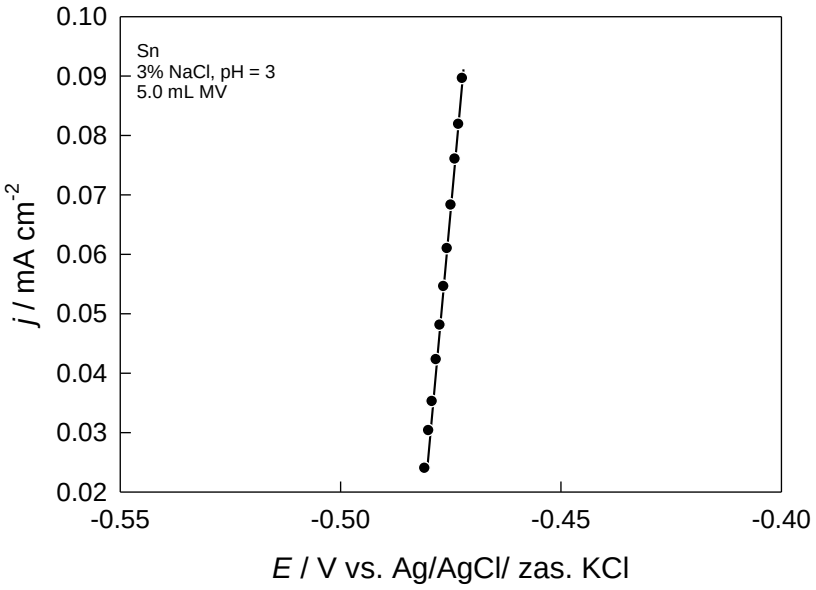
Slika 3.4. *Polarizacijska krivulja elektrode od kositra u 3%-tnoj otopini NaCl, pH = 3.0, uz dodatak 0.4 mL MV snimljena brzinom promjene potencijala od 1 mV* s^{-1}.



Slika 3.5. *Polarizacijska krivulja elektrode od kositra u 3%-tnoj otopini NaCl, pH = 3.0, uz dodatak 0.6 mL MV snimljena brzinom promjene potencijala od 1 mV* s^{-1}.

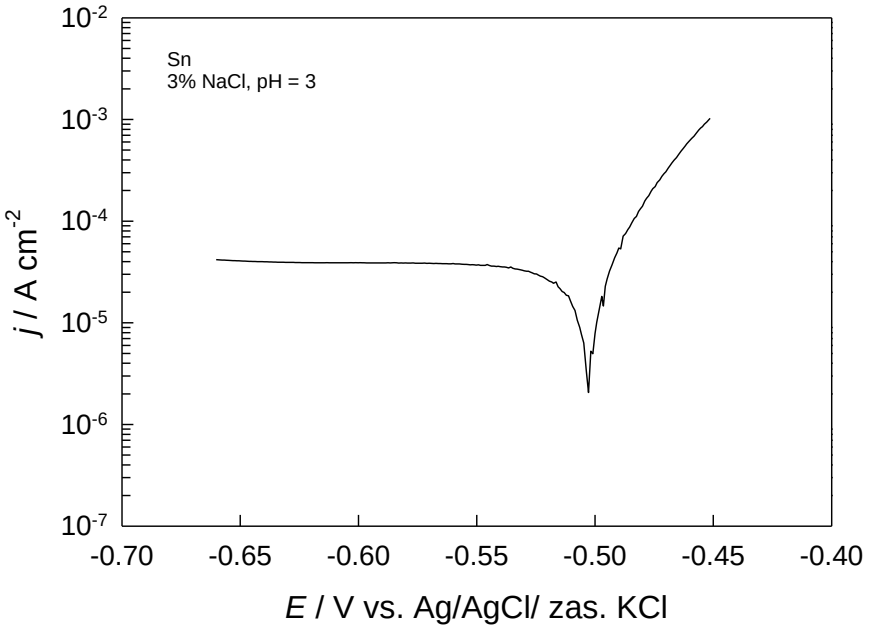


Slika 3.6. *Polarizacijska krivulja elektrode od kositra u 3%-tnoj otopini NaCl, pH = 3.0, uz dodatak 2.0 mL MV snimljena brzinom promjene potencijala od 1 mV* s^{-1}.

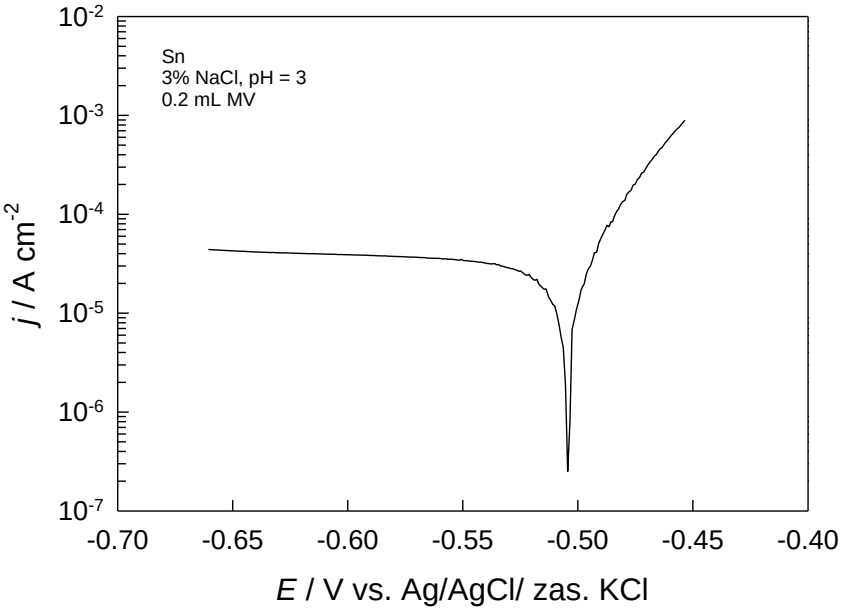


Slika 3.7. *Polarizacijska krivulja elektrode od kositra u 3%-tnoj otopini NaCl, pH = 3.0, uz dodatak 5.0 mL MV snimljena brzinom promjene potencijala od 1 mV* s^{-1}.

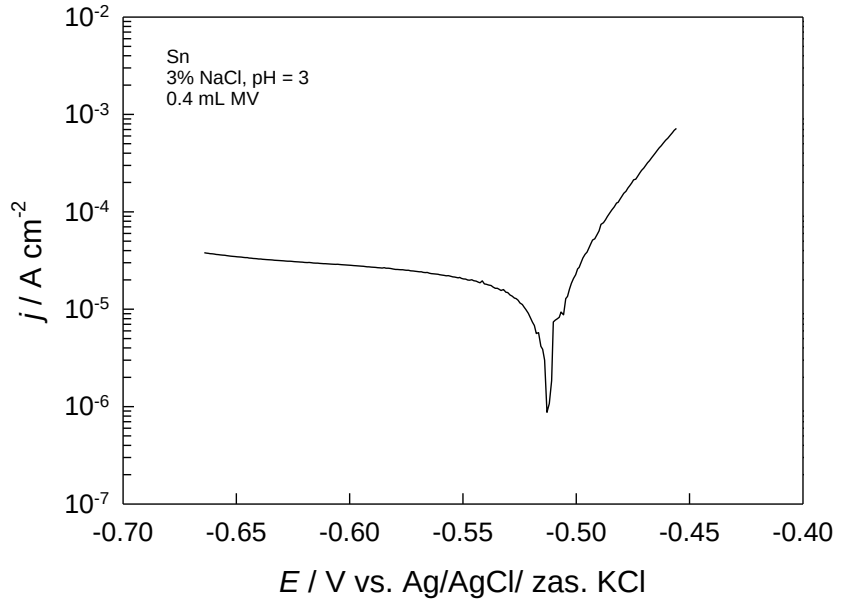
Potenciodinamičke polarizacijske krivulje snimljene su brzinom promjene potencijala od 10 mV s^{-1} polazeći od potencijala -0.67 V do potencijala -0.45 V (vs. Ag/AgCl/zas. KCl). Krivulje su prikazane na slikama od 3.8. do 3.13. u Tafelovom prikazu te su analizirane metodom ekstrapolarizacije Tafelovih pravaca.



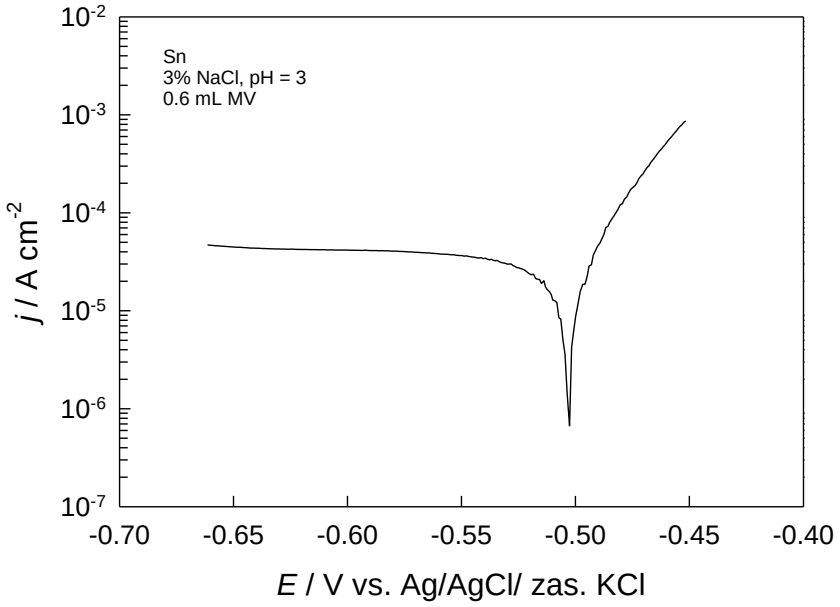
Slika 3.8. *Tafelov prikaz polarizacijske krivulje elektrode od kositra u 3%-tnoj otopini NaCl, pH = 3.0, snimljene brzinom promjene potencijala od 10 mV* s^{-1}.



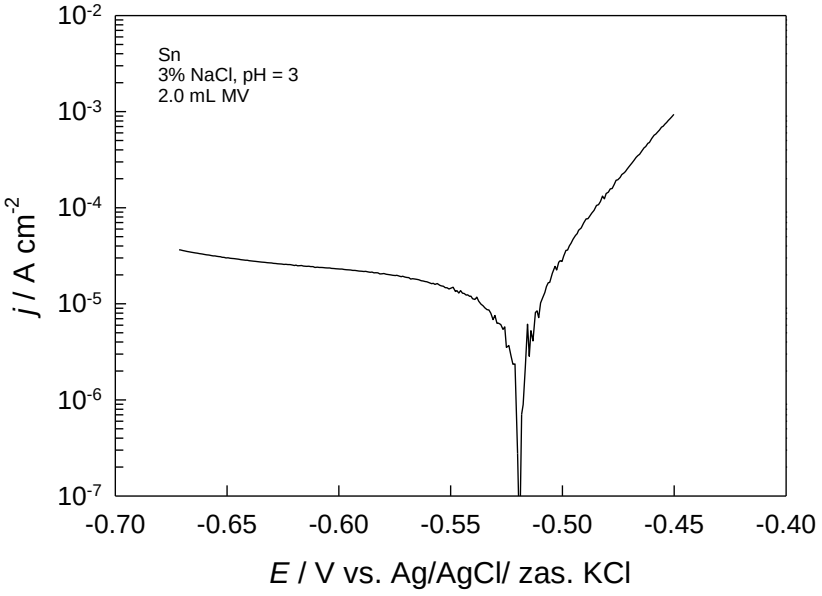
Slika 3.9. *Tafelov prikaz polarizacijske krivulje elektrode od kositra u 3%-tnoj otopini NaCl, pH = 3.0 uz dodatak 0.2 mL MV, snimljene brzinom promjene potencijala od 10 mV* s^{-1}.



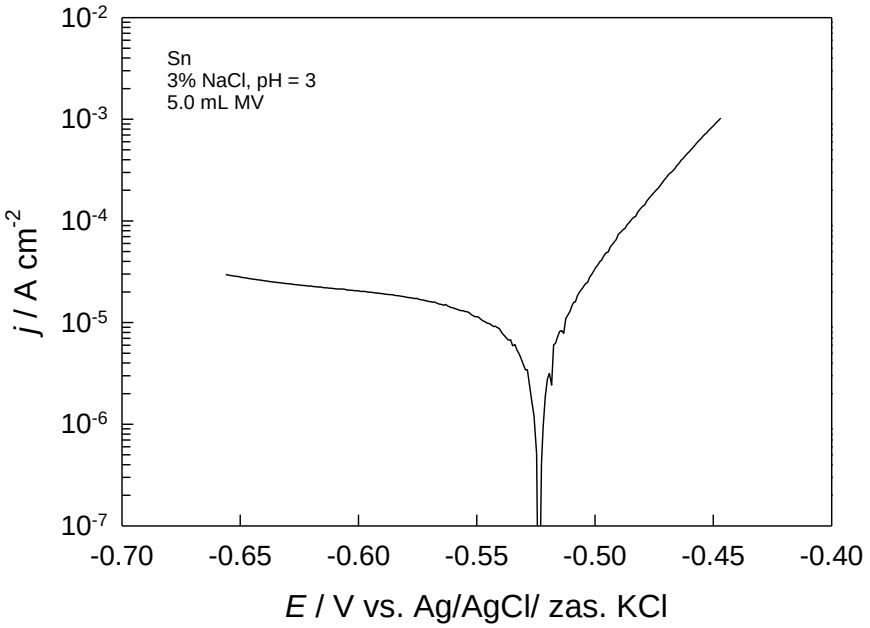
Slika 3.10. *Tafelov prikaz polarizacijske krivulje elektrode od kositra u 3%-tnoj otopini NaCl, pH = 3.0 uz dodatak 0.4 mL MV, snimljene brzinom promjene potencijala od 10 mV* s^{-1}.



Slika 3.11. *Tafelov prikaz polarizacijske krivulje elektrode od kositra u 3%-tnoj otopini NaCl, pH = 3.0 uz dodatak 0.6 mL MV, snimljene brzinom promjene potencijala od 10 mV* s^{-1}.

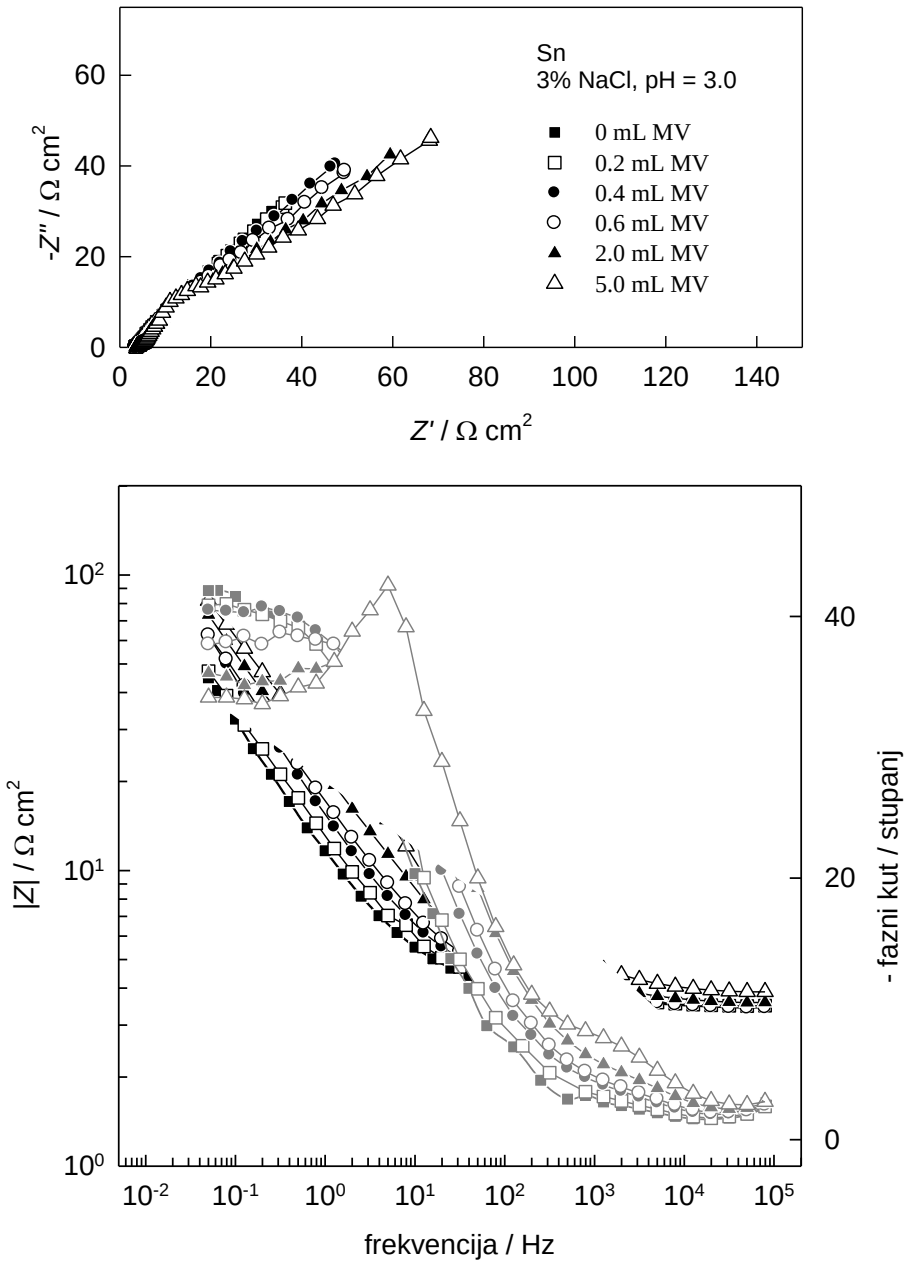


Slika 3.12. *Tafelov prikaz polarizacijske krivulje elektrode od kositra u 3%-tnoj otopini NaCl, pH = 3.0 uz dodatak 2.0 mL MV, snimljene brzinom promjene potencijala od 10 mV* s^{-1}.



Slika 3.13. *Tafelov prikaz polarizacijske krivulje elektrode od kositra u 3%-tnoj otopini NaCl, pH = 3.0 uz dodatak 5.0 mL MV, snimljene brzinom promjene potencijala od 10 mV* s^{-1}.

Elektrokemijski impedancijski spektri elektrode od kositra u 3%-tnoj otopini NaCl, pH=3.0, bez i uz dodatak otopine meda, snimljeni su u širokom području frekvencija (100 kHz - 50 mHz) na potencijalu otvorenog strujnog kruga. Dobiveni spektri prikazani su u Nyquistovom i Bodeovom prikazu na slici 3.14.



Slika 3.14. *Nyquistov i Bodeov prikaz utjecaja meda na impedancijske spektre elektrode Sn u 3%-tnoj otopini NaCl, pH=3.0, pri potencijalu otvorenog strujnog kruga*

4. RASPRAVA

4. RASPRAVA

Kositar je jedan od često korištenih materijala za izradu limenki koje se koriste u prehrambenoj industriji. U bijelom limu, od kojeg se proizvode limenke, kositar je površinski sloj na željezu.

Postoje značajni problemi vezani uz upotrebu bijelog lima prilikom pakiranja korozivnih prehrambenih proizvoda, kao što su korozija, propuštanje limenke ili problemi s bojom. Ovi problemi uzrokuju njihovo odbacivanje od strane potrošača. Nadalje, istraživanja pokazuju da visoka koncentracija kositra u hrani, kao posljedica korozije bijelog lima, može dovesti do problema s njezinom ispravnošću. Iako se ne smatra otrovnim metalom, velike doze kositra mogu prouzrokovati zdravstvene probleme.[22]

Proces korozije čistog kositra je relativno jednostavan zbog njegove homogenosti. Veći broj istraživanja posvećen je korozijskom ponašanju čistog kositra.

Anodno ponašanje kositra pokazuje aktivno - pasivni prijelaz u prisutnosti otopine citratnog pufera, otopine Na_2CO_3 u odsutnosti ili prisutnosti Cl^- ili I^- iona, otopine natrijevog borata koje sadrže halogenide i neke anorganske inhibitore, otopine NaOH. Proces korozije bijelog lima je složen zbog njegove složene strukture i heterogenosti. U kiselom mediju, poželjno je da kositar pruža zaštitu željeznoj podlozi, dok sam sporo korodira.

U malom broju istraživanja proučavana je korozija kositra, te je njegovo korozijsko ponašanje u neutralnim medijima još uvijek nedovoljno poznato.

Korozija kositra ovisi o mnogim čimbenicima koji uključuju materijal limenke (sastav, veličinu zrna, morfologiju površine, osnovni materijal), prirodu organskog premaza, prirodu sredstva s kojima je u kontaktu (vodene, masne namirnice), sastav ambalažiranog proizvoda (kisela hrana, sumpor i/ili hrana koja sadrži sol, itd.) i uvjete skladištenja (podtlak, trajanje, temperatura).

Iz literature je poznato da su korozijska svojstva limenke od bijelog lima u slanoj vodi i umaku od morskih plodova ispitivana na sobnoj temperaturi primjenom polarizacijskih metoda i EIS eksperimenata. Također su proučavana korozijska svojstva bijelog lima u otopini natrijeva klorida, industrijskoj vodi, otopini limunske kiseline, te napitcima od kave na sobnoj temperaturi.[22,2]

Uvjeti skladištenja, posebno temperature također imaju utjecaj na koroziju bijelog lima, utječući na brzinu otapanja kositra u konzerviranoj hrani. U istraživanju konzerviranih američkih vojnih obroka, sadržaj kositra u pet vrsta voća u limenkama pri 37 °C nakon 20 mjeseci je bio 12 puta veći nego na 1 °C. Za sedam vrsta miješanih obroka u nelakiranim limenkama, sadržaj kositra je pri 37 °C bio 6 puta veći nego pri 1 °C.[2]

U ovom radu studirana je korozija kositra u 3 % - tnoj otopini natrijevog klorida, bez i uz dodatak vodene otopine meda. Ispitano je djelovanje meda *Vrijes (erica)* kao potencijalnog inhibitora korozije. Med *Vrijes (erica)* je uniflorni med čije glavne fizikalno kemijske osobine su: boja 86-106 mm Pfund, specifičko optičko zakretanje od -16 do -13 °, električna vodljivost od 0.57 do 0.77 mS cm^{-1}, udio vode od 16.8 do 19.2 %, pH od 3.9 do 4.1, kiselost od 39.4 do 44.8 meq kg^{-1}, udio fruktoze 36.8 do 39.2 %, udio lukoze od 33.5 do 36.1 %, udio saharoze od 0 do 0.6 %, udio maltoze od 0.7 do 1.3 %, udio izomaltoze od 0 do 0.6 %.[23]

Praćenjem potencijala otvorenog strujnog kruga kositra s vremenom utvrđeno je da se u 3 %-tnoj otopini NaCl, pH = 3.0 bez i uz dodatak otopina meda različitih koncentracija tijekom 5 minuta uspostavlja stabilni korozijski potencijal (Slika 3.1.).

Po uspostavljanju stabilnog korozijskog potencijala snimljene su struja - potencijal karakteristike u uskom području potencijala (± 10 mV s^{-1} vs. E_{kor}). Stern-Geary metodom određen je polarizacijski otpor R_p kao tangenta na polarizacijsku krivulju pri korozijskom potencijalu. Iz vrijednosti polarizacijskog otpora bez prisutnosti meda (R_{p0}) i uz prisutnost meda (R_{pi}) određena je djelotvornost meda kao inhibitora korozije (η_i) u ispitivanom elektrolitu korištenjem izraza:

$$\eta_i = \frac{R_{pi} - R_{p0}}{R_{pi}} \qquad (4.1.)$$

Vrijednosti određenih korozijskih potencijala, polarizacijskog otpora te određene djelotvornosti inhibicije korozije kositra u ispitivanim elektrolitima prikazane su u tablici 4.1.

Tablica 4.1. *Korozijski kinetički parametri Sn elektrode u 3 % - tnoj otopini NaCl, pH=3.0 bez i uz dodatak otopine meda MV, dobiveni Stern Geary metodom.*

V (MV) / mL	E_{kor}/ V	R_p / Ω cm^2	$10^4 \times j_{kor}$ / A cm^{-2}	η_i / %
0	-0.484	111	2.34	-
0.2	-0.484	121	2.15	9.00
0.4	-0.487	149	1.75	34.23
0.6	-0.486	156	1.66	40.54
2.0	-0.485	170	1.53	53.15
5.0	-0.485	173	1.50	55.85

Iz tablice 4.1. uočljivo je da najnižu vrijednost polarizacijskog otpora pokazuje kositar u 3 %-tnoj otopini NaCl, pH = 3.0 bez dodatka otopine meda. Dodatak otopine meda uzrokuje povećanje polarizacijskog otpora, dok se vrijednost korozijskog potencijala značajno ne mijenja. Povećanjem polarizacijskog otpora R_p dolazi do smanjenja gustoće korozijske struje j_{kor}. Djelotvornost inhibicije korozije izračunata je prema jednadžbi 4.1. U ispitivanom koncentracijskom području s dodatkom otopine meda porastom koncentracije meda raste i djelotvornost inhibicije korozije: dodatak 5 ml otopine meda pokazuje djelotvornost od 55.85 %.

Na slikama 3.8 -3-13. prikazane su polarizacijske krivulje kositra u 3 %-tnoj otopini NaCl, pH = 3.0 snimljene u širokom području potencijala (od -0.67 V do -0.45 V) brzinom promjene potencijala od 10 mV s^{-1}. Polarizacijske krivulje prikazane su u polu logaritamskim koordinatama log j vs. E prikladnim za analizu metodom ekstrapolacije Tafelovih pravaca. Za ovu analizu korišten je računalni program CorrView koji je omogućio određivanje vrijednosti katodnog i anodnog Tafelovog pravca (b_k i b_a), korozijskog potencijala (E_{kor}) te korozijske struje (j_{kor}). Vrijednosti ovih korozijskih kinetičkih parametara prikazane su u tablici 4.2.

Tablica 4.2. *Korozijski kinetički parametri Sn elektrode u 3 % - tnoj otopini natrijevog klorida pri pH=3.0 bez i uz dodatak otopine meda MV, dobiveni ekstrapolacijom Tafelovih pravaca.*

V (MV) / mL	b_a / mV	$-b_k$ / mV	E_{kor} / V	j_{kor} / A cm^{-2}	η / %
0	31	172	-0.503	2.89 x 10^{-5}	-
0.2	27	100	-0.504	1.84 x 10^{-5}	36.33
0.4	30	200	-0.512	1.62 x 10^{-5}	43.94
0.6	34	81	-0.503	1.57 x 10^{-5}	45.67
2.0	28	58	-0.519	4.00 x 10^{-6}	86.10
5.0	29	59	-0.524	5.10 x 10^{-6}	82.35

Iz vrijednosti nagiba anodnih Tafelovih pravaca u tablici 4.2. uočljivo je da oni imaju vrijednost oko 30 mV dec^{-1}, što bi odgovaralo anodnoj reakciji otapanja kositra i nastajanja Sn^{2+} iona. Vrijednost katodnog Tafelovog nagiba za otopinu bez dodatka meda je 172 mV dec^{-1}, što ukazuje da je površina kositra prekrivena oksidnim filmom te da se katodna reakcija razvijanja vodika odvija preko oksidnog filma, a ne na čistom kositru. Ista situacija je i za dodatak 0.2 i 0.4 mL otopine meda, dok pri višim koncentracijama nagib katodnog Tafelovog pravca postiže vrijednost približno 60 mV dec^{-1} što ukazuje na odsutnost površinskog filma. Iz vrijednosti korozijskih struja određenih iz presjecišta anodnog i katodnog Tafelovog pravca određena je djelotvornost zaštite kositra medom prema relaciji 4.2.

$$\eta_i = \frac{j_{koro} - j_{kori}}{j_{koro}} \tag{4.2}$$

gdje je:

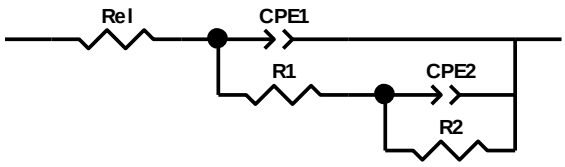
j_{kor0} - korozijska struja elektrode određena bez prisutnosti meda

j_{kori} – korozijska struja elektrode određena uz prisutnost meda

Elektrokemijski impedancijski spektri elektrode od kositra u 3%-tnoj otopini NaCl, pH=3.0, bez i uz dodatak otopine meda, snimljeni su u širokom području frekvencija (100 kHz - 50 mHz) na potencijalu otvorenog strujnog kruga. Rezultati su prikazani u obliku Nyquistovog prikaza ovisnosti imaginarne komponente impedancije Z_{imag} o realnoj komponenti impedancije Z_{real} na slici 3.14.

Nyquistovim prikazom u niskom frekvencijskom području možemo vidjeti linearan nagib od otprilike 42°. Iz nagiba zaključujemo da se proces korozije odvija pod difuzijskom kontrolom. Radijus kapacitativnih polukrugova se povećava s povećanjem koncentracije meda te se njihov centar nalazi ispod realne osi. Ovakav odnos je u suprotnosti s odzivom idealnog Randlesovog kruga koji se sastoji od polarizacijskog otpora R_p i otpor elektrolita R_{el} serijski vezanog s paralelnom kombinacijom kapaciteta dvostrukog sloja C_{dl}.

Impedancijski spektri sa slike 3.14 analizirani korištenjem ekvivalentnog električnog kruga sa slike 4.1.



Slika 4.1. *Shema električnog ekvivalentnog kruga korištenog za matematičko usklađivanje rezultata*

Impedancijski spektar matematički je usklađen s električnim ekvivalentnim krugom s dvije vremenske konstante (Slika 4.1.) koje su jasno vidljive na Bodeovom prikazu na slici 3.14.

Ovaj električki ekvivalentni krug često se koristi u opisu granice faza metal elektrolit. U jednom slučaju prva vremenska konstanta (R_1 – CPE_1) u visokom i srednjem frekvencijskom području impedancijskog spektra pripisuje se granici faza film/elektrolit. Druga vremenska konstanta (R_2 – CPE_2) u niskom frekvencijskom području opisuje unutarnji dio pasivnog filma na granici faza metal/film, dok R_{el} odgovara otporu elektrolita.

U slučaju kada je metal prekriven filmom prva vremenska konstanta (R_1 – CPE_1) u visokom frekvencijskom području impedancijskog spektra pripisuje se kapacitetu i otporu elektrokemijskog dvosloja, Druga vremenska konstanta (R_2 – CPE_2) u srednjem i niskom frekvencijskom području opisuje otpor i kapacitet filma na površini metala, R_{el} odgovara otporu elektrolita.

Iz vrijednosti elemenata električnog ekvivalentnog kruga u tablici 4.3 vidljivo je da se vrijednosti Q_1 i R_1 mogu pripisati kapacitetu električnog dvosloja i otporu prijelazu naboja. Niska vrijednost Q_2 te vrijednost $n_2 \approx 0.5$ ukazuje da ovi elementi opisuju difuziju elektroaktivnih specija i korozijskih produkata između elektrolita i elektrode.

Tablica 4.3. *Usklađivanjem dobivene vrijednosti elemenata ekvivalentnog električnog kruga za impedancijske spektre elektrode od kositra u 3 %-tnoj otopini NaCl, pH = 3.0 na potencijalu otvorenog strujnog kruga bez i uz dodatak otopine meda MV.*

V (MV) / mL	R_{el} / Ω cm^2	$10^5 \times Q_1$ / Ω^{-1} cm^{-2}s^n	n_1	R_1 / Ω cm^2	$10^2 \times Q_2$ / Ω^{-1} cm^{-2} s^n	n_2	R_2 / Ω cm^2	η_i / %
0	3.0	2.0	0.799	0.5	4.1	0.549	378	-
0.2	3.0	2.0	0.797	0.5	3.0	0.531	428	13
0.4	3.0	2.0	0.815	0.5	2.8	0.542	374	-1
0.6	3.0	2.0	0.807	0.5	2.5	0.532	262	-30
2.0	3.0	2.0	0.777	0.6	2.7	0.514	242	-36
5.0	3.7	3.9	0.745	0.5	2.3	0.505	213	-44

Iz tablice 4.3. uočava se da su vrijednosti otpora prijelazu naboja približno konstantne te da je vrijednost otpora elektrolita približno konstantna. Dodatak meda uzrokuje smanjenje vrijednosti R_2.

Djelotvornost meda kao inhibitora korozije kositra u ispitivanim elektrolitima za rezultate elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom određena je iz izraza:

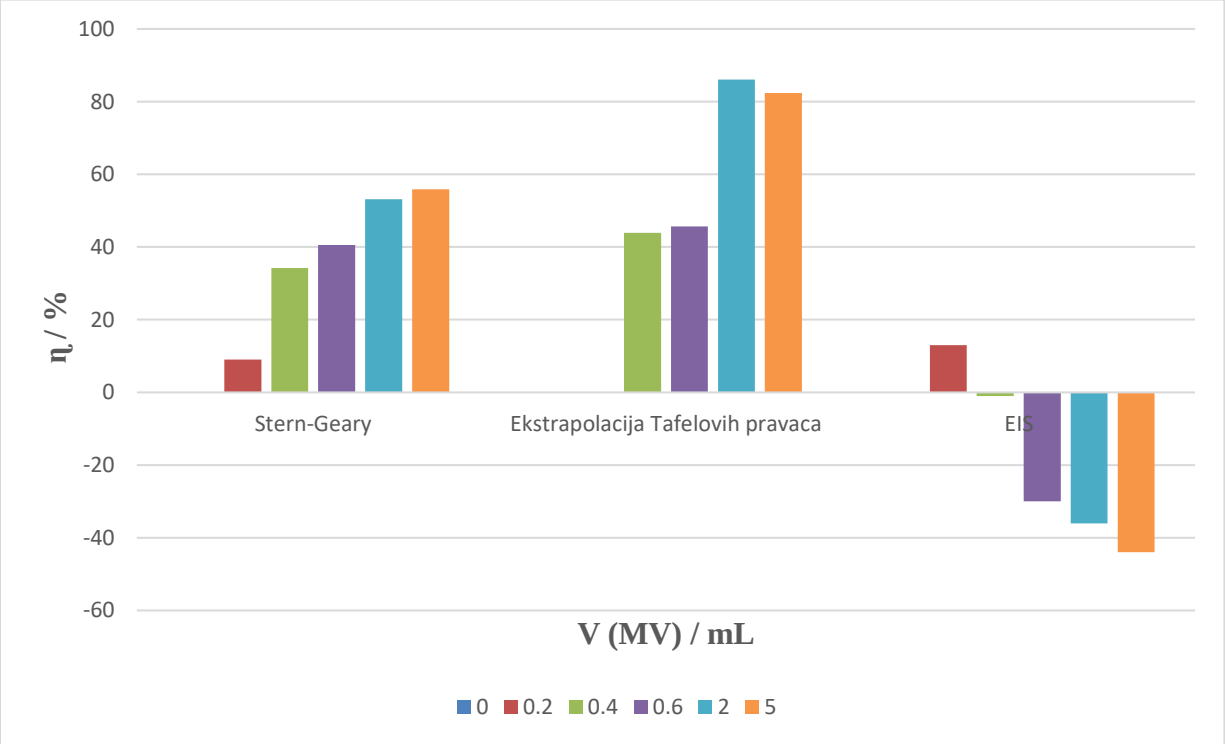
$$\eta_i / \% = ((R_{pi} - R_{p0}) / R_{pi}) \times 100 \quad (4.3)$$

gdje su:

R_{pi} – polarizacijski otpor elektrode u prisutnosti meda ($R_1 + R_2$),

R_{p0} – polarizacijski otpor elektrode bez prisustva meda ($R_1 + R_2$).

Usporedimo li vrijednosti djelotvornosti inhibicije korozije kositra prikazanih u tablicama 4.1., 4.2. i 4.3. možemo uočiti da su rezultati impedancijske spektroskopije razlikuju od i rezultati linearne polarizacije. Razlog ovom neslaganju je vezan uz difuzijske procese koji dominiraju prilikom snimanja impedacijskih spektara.



Slika 4.2. *Usporedba djelotvornosti inhibicije kositra uz i bez dodatka otopine meda u 3 % - tnoj otopini NaCl, pH = 3.0 određene iz polarizacijskog otpora u uskom području potencijala, ekstrapolacijom Tafelovih pravaca i elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom.*

5. ZAKLJUČCI

5. ZAKLJUČCI

U eksperimentalnom radu ispitivana je djelotvornost meda *Vrijes (erica)* kao inhibitora korozije kositra. Ispitivanje je provedeno u 3 % - tnoj otopini NaCl, pH = 3.0 pri temperaturi 25 ^{o}C.

Iz struja - potencijal karakteristika određenih u uskom području potencijala oko potencijala otvorenog strujnog kruga određen je polarizacijski otpor kao koeficijent smjera pravca provučenog kroz krivulju ovisnosti potencijala *E* o gustoći struje *j*. Iz dobivenog polarizacijskog otpora određena je djelotvornost meda kao inhibitora korozije kositra.

Analiza polarizacijskih krivulja snimljenih u širokom području potencijala oko korozijskog potencijala metodom ekstrapolacije Tafelovih pravaca omogućila je određivanje vrijednosti nagiba katodnog i anodnog Tafelovog pravca (b_k i b_a), korozijskog potencijala (E_{kor}) te korozijske struje (j_{kor}). Vrijednosti katodnog Tafelovog nagiba za otopinu bez dodatka kao i uz dodatak meda ukazuju na prekrivenost površine filmom.

Elektrokemijski impedancijski spektri elektrode od kositra u 3 % - tnoj otopini NaCl, pH = 3.0, bez i uz dodatak otopine meda, snimljeni su u širokom području frekvencija na potencijalu otvorenog strujnog kruga te analizirani korištenjem programa Zview i električkog ekvivalentnog kruga s dvije vremenske konstante. Dobiveni spektri prikazani su u Nyquistovom i Bodeovom prikazu.

Niske vrijednosti djelotvornosti meda *Vrijes (erica)* kao inhibitora korozije kositra u 3 % - tnoj otopini NaCl, pH = 3.0 pri 25 ^{o}C dobivene metodama linearne polarizacije te negativne vrijednosti dobivene metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije ukazuju da se med *Vrijes (erica)* ne može uspješno koristiti kao inhibitor korozije kositra u ispitivanom elektrolitu.

6. LITERATURA

6. LITERATURA

1. M. Jafarian, F. Gobal, I. Danaee, R. Biabani, M. G. Mahjani, Electrochemical studies of the pitting corrosion of tin in citric acid solution containing Cl^-, *Electrochim. Acta,* **53** (2008) 4528-4536.

2. D. Zhou, J. Wang, Y. Gao, L. Zhang, Corrosion behavior of tin plate in NaCl solution under different temperature, *Int. J. Electrochem. Sci*., **12** (2017) 192-205.

3. URL: https://www.britannica.com/science/tin, 2019.

4. URL: http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/ni/index.html, 2019.

5. I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1995, str. 894-896.

6. I. Raguž, Utjecaj meda na koroziju kositra, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko tehnološki fakultet, Split, 2018.

7. M. Stanić, Zaštita aluminijskih legura hlapljivim inhibitorima korozije, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2016.

8. URL: https://www.wou.edu/las/physci/ch412/pourbaix.html, 2019.

9. F. Szebeny, L. Hackl, Korozija metala, Tehnička knjiga, Beograd, 1980., str. 42-44.

10. I. Esih, Z. Dugi, Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga, Zagreb, 1990.

11. T. Levanić, Zaštita konstrukcija od korozije primjenom premaza, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2009.

12. I. Garvanović, Ispitivanje korozije traka CuAlNi legure dobivene brzim hlađenjem u NaCl otopini, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko tehnološki fakultet, Split, 2018.

13. URL: https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/corrosion-inhibitor, 2019.

14. E. Stupnišek-Lisac, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.

15. I. Gotovac, Ispitivanje korozije legure Cu13Al2,5Ni2,5Mn u NaCl otopini, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2017.

16. M. Metikoš- Huković, R. Babić, Z. Grubač, S. Brinić, Application of substituted N-arylpyrroles in the corrosion protection of aluminium, in hydrochloric acid, *J. Appl. Electrochem.*, **32** (2002) 35-41.

17. S. Bogdanov, T. Jurendić, R. Sieber, P. Gallman, Honey for Nutrition and Health: a Review, *Am. J. Colleg. Nutrit.,* **27** (2008) 677 – 689.

18. K. Batinić, D. Palinić, Priručnik o medu, Federalni agromediteranski zavod, Mostar, 2014, str. 27-35.

19. N. Vahčić., D. Matković, Kemijske, fizikalne i senzorske značajke meda, (2009): http://www. pcelinjak.hr/OLD/index.ph, 2019.

20. S. Bogdanov, P. Martin, Honey authenticity, *Mitteilungen aus dem Gebeite der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene*, **93** (2002) 232-254.

21. E. Corbella, D. Cozzolino, Classification of the floral origin of Uruguayan honeys by chemical and physical characteristics combined with chemometrics, *LWT - Food Sci. Techn.,* **39** (2006) 534 – 539.

22. D. Xia, S. Song, J. Wang, H. Bi, Y. Jiang, Z. Han, Corrosion behavior of tin plate in NaCl solution, Trans. *Nonferrous Met. Soc. China* **22** (2012) 717-724.

23. A. Sabatini, L. Bertoloti, Conoscere il miele, Instituto Nazionale di Apicoltora, CRA-API, G. Marcazzan ur, Bologna, 2009.