

Inhibicija korozije bakra pomoću propolisa

Gracić, David

Master's thesis / Diplomski rad

2016

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:590189>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-17**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

INHIBICIJA KOROZIJE BAKRA POMOĆU PROPOLISA

DIPLOMSKI RAD

DAVID GRACIĆ
Matični broj: 135

Split, studeni 2016.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
MATERIJALI

INHIBICIJA KOROZIJE BAKRA POMOĆU PROPOLISA

DIPLOMSKI RAD

DAVID GRACIĆ
Matični broj: 135

Split, studeni 2016.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
MATERIALS

COPPER CORROSION INHIBITION BY PROPOLIS

DIPLOMA THESIS

DAVID GRACIĆ
Parent number: 135

Split, November 2016

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Studij: Diplomski studij Kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na IV. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta
Mentor: izv. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović
Pomoć pri izradi:

Inhibicija korozije bakra pomoću propolisa

David Gracić, 135

Sažetak

U radu je ispitana mogućnost inhibicije korozije bakra pomoću propolisa u mirujućoj $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini i uz miješanje otopine magnetskom miješalicom. Mjerenja su provedena u 200 cm^3 NaCl otopine u koju je dodano 4 ml alkoholnog ekstrakta propolisa. Također je ispitano i zaštitno djelovanje propolisa nanesenog na površinu elektrode i osušenog na zraku pri čemu se formirala suha prevlaka propolisa na površini. Rezultati ispitivanja su pokazali da prevlaka propolisa znatno pozitivira potencijal otvorenog strujnog kruga Cu, značajno povećava vrijednost polarizacijskog otpora i dovodi do smanjenja gustoće korozijske struje. Dodatak propolisa u otopinu značajnije ne mijenja stabilnu vrijednost potencijala otvorenog strujnog kruga bakra, ali dovodi do povećanja vrijednosti polarizacijskog otpora i smanjenja vrijednosti gustoća korozijske struje. Miješanje otopine dovodi do smanjenja vrijednosti polarizacijskog otpora i povećanja vrijednosti gustoća korozijske struje što je osobito izraženo kod ispitivanja korozije bakra u neinhibiranim otopinama NaCl. Najmanji utjecaj miješanja zamijećen je pri ispitivanju s elektrodama bakra koje su bile zaštićene prevlakom propolisa. Prevlaka propolisa i nakon polarizacijskih ispitivanja u potpunosti prekriva površinu Cu elektrode, što ukazuje na dobru prionjivost propolisa na Cu elektrodi. Nakon otapanja prevlake propolisa u etanolu utvrđeno je da je površina elektrode u velikoj mjeri ostala sačuvana kako u mirujućoj tako i u otopini uz miješanje, što ukazuje na visoka zaštitna svojstva prevlake propolisa za bakar u NaCl otopini.

Ključne riječi: bakar, inhibicija korozije, elektrokemijske metode

Rad sadrži: 45 stranica, 23 slike, 3 tablice, 53 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. izv. prof. dr. sc. Sandra Svilović - predsjednik
2. doc. dr. sc. Ivana Smoljko - član
3. izv. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović - član-mentor

Datum obrane: 29. studenoga 2016.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Study: Graduate Study of Chemical Technology

Scientific area: Technical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

Thesis subject was approved by Faculty of Chemistry and Technology session no. IV.

Mentor: Ph. D. Ladislav Vrsalović, Associate Professor

Technical assistance:

Copper corrosion inhibition by propolis

David Gracić, 135

Abstract

In this investigation the possibility for inhibiting corrosion of copper using propolis in 0.5 mol dm⁻³ NaCl solution without and with stirring with a magnetic stirrer were examined. The measurements were carried out in 200 cm³ of NaCl solution in which 4 ml of alcoholic extract of propolis was added. The protective effect of propolis coating, which were formed by applying alcoholic extract of propolis to the electrode surface and dried in air, were also investigated. The results showed that the coating of propolis significantly change the value of open circuit potential of Cu in positive direction, significantly increases the value of polarization resistance and leads to a reduction in corrosion current density. Addition of propolis in solution leads to a minor changes in the value of a stable open circuit potential of copper, leads to an increase in the value of polarisation resistance and decrease in value of corrosion current density. Stirring the solution leads to a reduction in the value of polarization resistance and increase the value of corrosion current density which is especially pronounced in investigations of copper corrosion in uninhibited NaCl solution. The smallest influence of stirring was observed in investigations with copper electrodes protected by propolis coating. The propolis coating after polarization investigations completely cover the surface of the Cu electrode, indicating good adhesion of propolis on the Cu electrode. After dissolving the propolis coating in ethanol it was found that the surface of the electrode is largely preserved in still and stirring solution, which indicates the high protective properties of the propolis coating to copper in NaCl solution.

Keywords: copper, corrosion inhibition, electrochemical methods

Thesis contains: 45 pages, 23 figures, 3 tables, and 53 references

Origin in: Croatian

Defence committee:

1. Ph. D. Sandra Svilović, Associate Professor - chair person
2. Ph. D. Ivana Smoljko, Assistant professor - member
3. Ph. D. Ladislav Vrsalović, Associate Professor - supervisor

Defence date: 29. November 2016

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

Završni rad je izrađen u Zavodu za elektrokemiju i zaštitu materijala, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Ladislava Vrsalovića u razdoblju od svibnja do studenog 2016. godine.

Zahvala

Zahvaljujem se mentoru izv. prof. dr. sc. Ladislavu Vrsaloviću na trudu i savjetima oko izrade ovoga diplomskog rada.

Zahvaljujem se i doc. dr. sc. Ivani Smoljko te svim kolegama i djelatnicima u Zavodu za elektrokemiju i zaštitu materijala.

Također se zahvaljujem svim prijateljima, kolegama, a najviše roditeljima na pruženoj podršci i razumijevanju tijekom moga studiranja.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Pratiti promjene potencijala otvorenog strujnog kruga 99,9% Cu u 200 cm^3 $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini bez i u prisustvu propolisa koji je dodan u otopinu (4 ml) ili nanešen na Cu elektrodu i osušen na zraku. Mjerenja provesti bez miješanja otopine i uz miješanje otopine pomoću magnetske miješalice s brzinom vrtnje miješala od 250 okretaja u minuti.
2. Metodom linearne polarizacije odrediti vrijednosti polarizacijskog otpora (R_p) bakra u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl bez i u prisustvu propolisa (dodanog u otopinu ili nanesenog na elektrodu). Ispitivanja provesti u mirujućoj otopini i uz miješanje otopine magnetskom miješalicom.
3. Potenciodinamičkom metodom ispitati korozijsko ponašanje bakra u otopini NaCl koncentracije $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ bez i u prisustvu propolisa (dodanog u otopinu ili nanesenog na elektrodu), te odrediti elektrokemijske parametre: korozijski potencijal (E_{kor}), gustoću korozijske struje (i_{kor}) te nagibe anodnih (β_a) i katodnih (β_k) Tafelovih pravaca. Također provesti ispitivanja pri miješanju otopine magnetskom miješalicom.
4. Snimiti površine elektroda optičkim mikroskopom nakon provedenih polarizacijskih ispitivanja.

SAŽETAK

U radu je ispitana mogućnost inhibicije korozije bakra pomoću propolisa u mirujućoj 0,5 mol dm⁻³ NaCl otopini i uz miješanje otopine magnetskom miješalicom. Mjerenja su provedena u 200 cm³ NaCl otopine u koju je dodano 4 ml alkoholnog ekstrakta propolisa. Također je ispitano i zaštitno djelovanje propolisa nanesenog na površinu elektrode i osušenog na zraku pri čemu se formirala suha prevlaka propolisa na površini. Rezultati ispitivanja su pokazali da prevlaka propolisa znatno pozitivira potencijal otvorenog strujnog kruga Cu, značajno povećava vrijednost polarizacijskog otpora i dovodi do smanjenja gustoće korozijske struje. Dodatak propolisa u otopinu značajnije ne mijenja stabilnu vrijednost potencijala otvorenog strujnog kruga bakra, ali dovodi do povećanja vrijednosti polarizacijskog otpora i smanjenja vrijednosti gustoća korozijske struje. Miješanje otopine dovodi do smanjenja vrijednosti polarizacijskog otpora i povećanja vrijednosti gustoća korozijske struje što je osobito izraženo kod ispitivanja korozije bakra u neinhibiranim otopinama NaCl. Najmanji utjecaj miješanja zamijećen je pri ispitivanju s elektrodama bakra koje su bile zaštićene prevlakom propolisa. Prevlaka propolisa i nakon polarizacijskih ispitivanja u potpunosti prekriva površinu Cu elektrode, što ukazuje na dobru prionjivost propolisa na Cu elektrodi. Nakon otapanja prevlake propolisa u etanolu utvrđeno je da je površina elektrode u velikoj mjeri ostala sačuvana kako u mirujućoj tako i u otopini uz miješanje, što ukazuje na visoka zaštitna svojstva prevlake propolisa za bakar u NaCl otopini.

Ključne riječi: bakar, inhibicija korozije, elektrokemijske metode

ABSTRACT

In this investigation the possibility for inhibiting corrosion of copper using propolis in 0.5 mol dm⁻³ NaCl solution without and with stirring with a magnetic stirrer were examined. The measurements were carried out in 200 cm³ of NaCl solution in which 4 ml of alcoholic extract of propolis was added. The protective effect of propolis coating, which were formed by applying alcoholic extract of propolis to the electrode surface and dried in air, were also investigated. The results showed that the coating of propolis significantly change the value of open circuit potential of Cu in positive direction, significantly increases the value of polarization resistance and leads to a reduction in corrosion current density. Addition of propolis in solution leads to a minor changes in the value of a stable open circuit potential of copper, leads to an increase in the value of polarisation resistance and decrease in value of corrosion current density. Stirring the solution leads to a reduction in the value of polarization resistance and increase the value of corrosion current density which is especially pronounced in investigations of copper corrosion in uninhibited NaCl solution. The smallest influence of stirring was observed in investigations with copper electrodes protected by propolis coating. The propolis coating after polarization investigations completely cover the surface of the Cu electrode, indicating good adhesion of propolis on the Cu electrode. After dissolving the propolis coating in ethanol it was found that the surface of the electrode is largely preserved in still and stirring solution, which indicates the high protective properties of the propolis coating to copper in NaCl solution.

Keywords: copper, corrosion inhibition, electrochemical methods

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. Bakar.....	2
1.2. Korozija.....	3
1.2.1. Korozija bakra.....	4
1.3. Inhibicija korozije.....	5
1.3.1. Adsorpcija inhibitora.....	7
1.3.2. Fizikalna adsorpcija.....	7
1.3.3. Kemisorpcija.....	9
1.3.4. Inhibicija u kiselim otopinama.....	10
1.3.5. Inhibicija u neutralnim otopinama.....	11
1.3.6. Inhibicija korozije u alkalnim otopinama.....	13
1.3.7. Ekološki prihvatljivi inhibitori korozije.....	13
1.4. Propolis.....	14
1.4.1. Sastav propolisa.....	15
1.4.2. Primjena i djelovanje propolisa.....	16
1.5. Eksperimentalne metode.....	17
1.5.1. Metoda linearne polarizacije.....	17
1.5.2. Potenciodinamička polarizacijska metoda.....	18
2. EKSPERIMENTALNI DIO	21
2.1. Priprema radne elektrode.....	21
2.2. Priprema otopina.....	21
2.3. Aparatura.....	22
2.4. Metode mjerenja.....	23
3. REZULTATI	24
3.1. Mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga.....	24
3.2. Mjerenje polarizacijskog otpora metodom linearne polarizacije.....	26
3.3. Potenciodinamička polarizacijska mjerenja.....	28
3.4. Optička ispitivanja površina elektroda.....	30
4. RASPRAVA	33
5. ZAKLJUČCI	40
6. LITERATURA	42

UVOD

Proces korozije, tj. nenamjerno razaranje konstrukcijskih materijala zbog djelovanja okoliša, ima presudan utjecaj na ljude, privredu i okoliš. U svakodnevnoj primjeni nužno je zaštititi konstrukcijske materijale od razarajućeg djelovanja korozijskog procesa, ne samo zbog materijalne štete koju on nanosi već i zbog zaštite ljudi i okoliša. Jedna od vrlo često primjenjivanih metoda je zaštita metala inhibitorima korozije. Inhibitori korozije su tvari koje dodane u maloj količini u agresivni medij mogu u velikoj mjeri smanjiti brzinu korozije metala. Industrijska primjena poznaje mnoge vrlo djelotvorne inhibitore korozije, no primjena većine od njih danas je zabranjena zbog njihove toksičnosti. Zbog toga se još uvijek intenzivno radi na pronalaženju novih djelotvornih, ali netoksičnih spojeva.

Bakar je metal koji zbog svojih dobrih osobina ima veoma široku primjenu. Koristi se u elektrotehnici, za izradu žica, limova, cijevi, kao i za proizvodnju legura. Otporan je na utjecaj atmosfere i mnogih kemikalija, međutim, poznato je da u agresivnim sredinama podliježe koroziji. Upotreba inhibitora korozije bakra je u ovim slučajevima neophodna zato što se ne može očekivati stvaranje zaštitnog pasivnog sloja.

U ovom radu provedena su istraživanja i navedeni rezultati elektrokemijskih mjerenja kojima je ispitano inhibicijsko djelovanje propolisa na koroziju 99,9% Cu u mirujućoj $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini i uz miješanje otopine magnetskom miješalicom.

1. OPĆI DIO

1.1. Bakar

Bakar je element koji se nalazi u 1B grupi periodnog sustava elemenata s rednim brojem 29. Postoje dva izotopa bakra: ^{63}Cu i ^{65}Cu . Atomska težina bakra iznosi $63,54 \text{ g mol}^{-1}$, a relativna gustoća je $8,92 \text{ g cm}^{-2}$. Talište čistog bakra iznosi $1083 \text{ }^\circ\text{C}$, a točka vrelišta je pri $3210 \text{ }^\circ\text{C}$.⁽¹⁾

Elementarni bakar je metal sjajne svijetle crvene do crvenkastosmeđe specifične bakrene boje, kubične plošno centrirane kristalne rešetke. Poslije srebra bakar je najbolji vodič elektriciteta, stoga se preko 50% ukupne proizvodnje bakra upotrebljava za izradu različitih elemenata i uređaja u elektroindustriji. Velika toplinska vodljivost osigurava mu široku primjenu kod izrade izmjenjivača topline, grijača i hladnjaka.⁽²⁾ Zbog svog sjaja i otpornosti prema koroziji upotrebljava se i za izradu ukrasa i predmeta u domaćinstvu. Pronalaskom izmjenične struje počela je nova era u elektrotehnici, a time i u primjeni bakra u industriji. Električna energija u obliku izmjenične struje počinje se prenositi bakrenim vodičima na velike udaljenosti. Od tada elektroindustrija postaje glavni potrošač čistog bakra. Posebno mjesto u industriji imaju brojne legure bakra, koje znatno proširuju njegovu primjenu.

Čisti metal je vrlo žilav, može se lako kovati i valjati u hladnom i vrućem stanju. U usporedbi s drugim obojanim metalima kao što su cink, olovo i kositar, bakar je mnogo tvrdi. Prisustvo raznih nečistoća u bakru znatno mijenja njegove osobine. Nečistoće u bakru se nalaze u obliku krutih otopina (Fe, Ni, As, Sb i P) ili kao neotopljene primjese (Bi, Pb, Se, Te i S). Neotopljene primjese, naročito S, Se i Te štetno utječu na mehaničke osobine bakra. Primjese koje su potpuno topljive u bakru kao što su As, Sb, Fe, povećavaju električnu otpornost i tvrdoću bakra.

Ukoliko je bakar duže vremena izložen utjecaju atmosfere, na njegovoj površini se formira zelena prevlaka baznog karbonata, tzv. patina, koja štiti bakar od daljnjeg razaranja. Na raznim umjetničkim predmetima, prevlaka patine se često namjerno proizvodi, i to na više načina, pri čemu se dobivaju prevlake različitih nijansi.

Posebno mjesto u industriji imaju brojne legure bakra, koje izvanredno proširuju njegovu primjenu. Bakar se kao legirni element za poboljšanje mehaničkih svojstava dodaje slitinama plemenitih metala i aluminijskim slitinama. Najčešće se legira s

cinkom, kositrom, aluminijem, niklom, manganom i silicijem. Legure bakra su važni tehnički materijali odličnih mehaničkih svojstava. Čvršće su od čistog bakra, lakše se lijevaju, obrađuju i zavaruju, izuzetno su otporne prema koroziji i habanju ali slabije vode elektricitet i toplinu od bakra. Mogu se obrađivati metodama tople i hladne deformacije te termičkim metodama. Dije se na: tehničke legure bakra, bakar s manjim dodacima primjesa, mjedi i bronce.

1.2. Korozija

Korozija je nenamjerno razaranje konstrukcijskih materijala, uzrokovano fizikalnim, kemijskim i biološkim agensima. Očituje se najčešće nagrivanjem i razaranjem površine, čime se mijenjaju svojstva konstrukcija i tehničkih sustava koji su od njih izrađeni. To je zapravo spontani heterogeni kemijski proces u kojem kao reaktanti sudjeluju konstrukcijski materijali, odnosno bar jedna njegova faza ili komponenta, i bar jedna faza ili komponenta okoline (sredine, medija) koja je najčešće tekuća, ali također može biti plinovita i čvrsta. Ovaj će proces teći samo ako između spomenutih reaktanata postoji afinitet kojim se kvantitativno izražava težnja tvari da međusobno spontano reagiraju (pokretačka sila). Brzina i tok korozije ovise o afinitetu i o otporima koji se suprotstavljaju tom procesu. Ako su otpori dovoljno veliki, korozija je spora čak i uz znatan afinitet među reaktantima. Postoje dvije glavne vrste otpora koroziji i to kinetički (aktivacijski) otpori koji energetski kočé kemijske reakcije i difuzijski (transportni) otpori koji usporavaju prijenos reaktanata iz okoline do konstrukcijskog materijala, odnosno otežavaju uklanjanje produkata korozije s površine. Teorija korozije ima stoga dva aspekta, i to termodinamički (kada proučava afinitet koji ovisi o promjenama termodinamičkih veličina) i kinetički (kada proučava brzinu i tok korozije).⁽³⁾

Na afinitet i otpore korozijskom procesu djeluju vanjski i unutarnji faktori korozije, tj. karakteristike okoline i konstrukcijskog materijala. Ti se faktori vremenom redovito mijenjaju pa brzina korozije u većini slučajeva nije konstantna, a tok korozije nije linearan.

Čimbenici koji uvjetuju koroziji su: kemijski, fizikalni, biološki, električni, kompleksni čimbenici uzrokovani promjenom klime, tla, vode, radnih uvjeta i ostalih ne toliko relevantnih faktora.

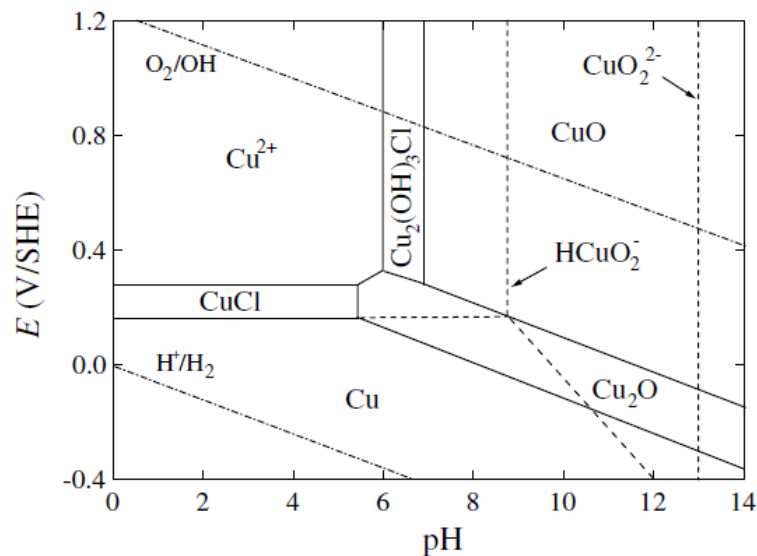
Budući da je područje korozije vrlo široko i raznovrsno, postoji više različitih podjela korozije, i to prema:

- mehanizmu procesa (kemijska i elektrokemijska)
- mediju
- geometrijskom obliku korozijskog razaranja (opća, lokalna, selektivna, interkristalna).

1.2.1. Korozija bakra

Velik broj istraživača je proučavao korozijsko ponašanje Cu u vodenim otopinama.⁽⁴⁾ Ispitivanjima je utvrđena visoka korozijska otpornost bakra u neoksidirajućim sredinama. Međutim, u prisustvu kompleksirajućih iona, kao što su Cl^- ioni, može doći do intenzivne korozije bakra.

Na sljedećoj slici prikazan je Pourbaixov dijagram za Cu u morskoj vodi pri temperaturi od 25 °C.⁽⁴⁾



Slika 1. E -pH dijagram za Cu u morskoj vodi saliniteta 35 ‰ pri 25 °C

Prema Pourbaixovom dijagramu za Cu u NaCl otopini može se vidjeti da je do $\text{pH} \approx 6$ glavni korozijski produkt CuCl te da se stvaranje stabilnog površinskog oksidnog sloja, koji bi doveo do pasiviteta površine, ne očekuje. Nastajanje sloja CuCl odvija se prema reakciji:



CuCl je slabo topljiv u NaCl otopini, pri čemu dolazi do nastajanja kompleksnog iona CuCl_2^- :



Opće je prihvaćeno mišljenje da anodno otapanje Cu ovisi o koncentraciji Cl^- iona te da ne ovisi o pH vrijednosti otopine. Kod koncentracija Cl^- iona većih od 1 mol dm^{-3} moguće je formiranje složenijih kompleksa kao što su CuCl_3^{2-} i CuCl_4^{3-} .^(4,5,6)

Katodna reakcija u neutralnim otopinama je:



U kontaktu sa zrakom na površini bakra se stvara prirodni oksidni film čija je debljina mala, a ovisi o više faktora kao što su: čistoća metala, prethodna obrada, uvjeti oksidacije itd. U deaeriranim NaCl otopinama oksidni film stvoren na zraku spontano se uklanja s površine Cu već nakon 5 minuta. Dok u aeriranim NaCl otopinama, zbog progresivnog rasta drugog tipa oksida, prirodni oksidni film stvoren na zraku ostaje sačuvan i nekoliko sati.

U NaCl otopini bakrov (I) oksid može nastati i hidrolizom CuCl_2^- iona:



ili izravno oksidacijom bakra:



Nakon dva dana izlaganja bakra aeriranoj $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl vodenoj otopini, ustanovljeno je da debljina oksidnog sloja iznosi oko 150 nm .⁽⁷⁾

1.3. Inhibicija korozije

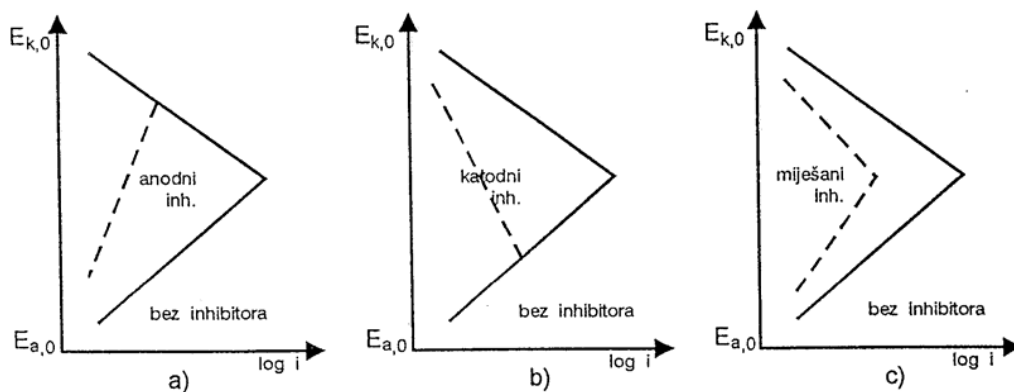
Korozijsko djelovanje agresivnih komponenata u elektrolitu u praksi se vrlo često smanjuje primjenom inhibitora korozije metala. Inhibitori korozije se definiraju kao tvari koje dodane u malim količinama u agresivni medij mogu u velikoj mjeri smanjiti brzinu korozije metala.⁽⁸⁾

Inhibitori smanjuju brzinu korozivnog procesa na jedan od sljedećih načina:

- povećanjem anodne ili katodne polarizacije
- smanjenjem difuzije agresivnih iona do metalne površine
- povećanjem električnog otpora metalne površine.

Odabir inhibitora ovisi o metalu koji se štiti, sredini u kojoj se metal nalazi, uvjetima koji vladaju u korozivnoj sredini (tlak, temperatura, protok i sl.), prirodi inhibitora, njegovoj djelotvornosti, toksičnosti, cijeni i sl.

Postoji više klasifikacija inhibitora korozije. S obzirom na elektrokemijsku prirodu korozivnog procesa sastavljenog od dvije parcijalne elektrokemijske reakcije, anodne oksidacije i katodne redukcije, inhibicija se može definirati na elektrokemijskoj osnovi. Inhibitori smanjuju brzinu jedne ili obje parcijalne reakcije pa stoga razlikujemo anodne, katodne i miješane. Anodni inhibitori povećavaju anodnu polarizaciju i pomiču korozivni potencijal u pozitivnom smjeru (sl. 2. a). Katodni inhibitori povećavaju katodnu polarizaciju, (sl. 2. b), pri čemu se korozivni potencijal pomiče u negativnom smjeru i tako sprječava koroziju. Miješani inhibitori istovremeno anodno i katodno polariziraju metal te se uspostavljeni miješani potencijal uglavnom ne mijenja, već se bitno smanjuje korozivna struja (sl. 2. c).⁽⁹⁾



Slika 2. Prikaz djelovanja korozivnih inhibitora: a) anodni, b) katodni i c) miješani

Anodni inhibitori smanjuju brzinu korozije iz dva razloga:⁽¹⁰⁾

- smanjuju otapanje metala (npr. uslijed adsorpcije pozitivno nabijenih čestica u dvostrukom sloju uz elektrodu)
- izazivaju pasivaciju anodne površine stvaranjem netopljivih zaštitnih filmova.

Postoje dva tipa pasivacijskih inhibitora⁽¹¹⁾ oksidirajući anioni (kromati, nitrati, nitriti), koji mogu pasivirati čelik čak i u odsutnosti kisika te neoksidirajući ioni (fosfati, molibdati i volframati), kojima je za pasivaciju nužna prisutnost kisika u korozijskom mediju.

U slučaju da su anodni inhibitori, koji izazivaju pasivaciju površine metala, dodani u nedovoljnoj količini, može doći do odvijanja korozije većom brzinom nego u sustavu bez inhibitora, jer zbog nepotpune pasivacije anodnih površina dolazi do povećanja omjera katodnih i anodnih površina, tj. stvara se opasna kombinacija mala anoda-velika katoda. Zbog toga se ovi inhibitori ponekad nazivaju i "opasnim" inhibitorima korozije.⁽¹¹⁾

Katodni inhibitori usporavaju katodne procese djelujući na reakciju izlučivanja vodika ili redukciju kisika. Katodni inhibitori smanjuju brzinu korozije na način da smanjuju brzinu katodne reakcije ili smanjuju površinu katode taloženjem netopljivih ili slabo topljivih spojeva na njenoj površini.

Miješani inhibitori inhibiraju anodnu i katodnu reakciju. To su najčešće organski spojevi koji se adsorbiraju na površinu metala i na taj način štite metal od korozije.⁽¹¹⁾

Inhibitore prema kemijskoj prirodi dijelimo na tvari organskog ili anorganskog podrijetla, a prema kemijskim svojstvima dijelimo ih na oksidirajuće i neoksidirajuće spojeve. Može se uvesti i dodatna podjela s obzirom na pH vrijednost otopina u kojima se primjenjuju, pa tako razlikujemo inhibitore za kisele, neutralne i alkalne otopine.

1.3.1. Adsorpcija inhibitora

Inhibicija korozije najčešće započinje adsorpcijom inhibitora na površini metala. Proces adsorpcije ovisi o stanju površine metala, uvjetima koji vladaju u korozijskoj sredini (temperatura i tlak) te fizikalno-kemijskim svojstvima inhibitora. Glavne vrste međudjelovanja inhibitora i metalne površine su fizikalna adsorpcija i kemisorpcija.⁽¹²⁾

1.3.2. Fizikalna adsorpcija

Fizikalna adsorpcija je rezultat elektrostatskih privlačnih sila između inhibirajućih organskih molekula ili dipola i električnog naboja površine metala.⁽¹³⁾ Površinski

naboj se može odrediti odnosom potencijala metala, E_{kor} , i potencijala nultog naboja E_{NN} . Potencijal nultog naboja, predstavlja potencijal u kojem dolazi do promjene predznaka naboja površine metala u odnosu na otopinu. Na potencijalima pozitivnijim od E_{NN} , elektroda je nabijena pozitivno, dok je na potencijalima negativnijim od E_{NN} elektroda nabijena negativno. Dakle, kada je razlika potencijala iskazana jednadžbom:

$$E_{kor} - E_{NN} = \varphi \quad (6)$$

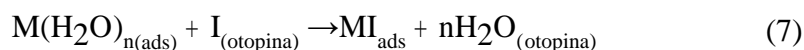
negativna, pretpostavlja se adsorpcija kationa na površinu elektroda, a u slučaju pozitivne vrijednosti dolazi do adsorpcije aniona. Ovo vrijedi ne samo za spojeve s pozitivnim i negativnim nabojem, već i za dipole, čija će orijentacija biti određena vrijednošću potencijala, φ .⁽¹³⁾

Ako različiti metali imaju istu vrijednost potencijala, elektrostatske interakcije bit će neovisne o prirodi metala, što je iskorišteno kao baza za usporedbu adsorpcije inhibitora na različite metale. Tako je Antropov pokazao ispitivanjima adsorpcije inhibitora na željezu i živi da se može očekivati slično ponašanje inhibirajućih vrsta u istim sredinama kod jednakih vrijednosti φ za različite metale.⁽¹³⁾

Uzimajući u obzir prethodna razmatranja, može se uočiti da će se inhibirajući kationi teško adsorbirati na pozitivnu površinu metala. Međutim, ako korozivna sredina sadrži adsorbirajuće anione (npr. halogenidne ione) isti se adsorbiraju na površini metala stvarajući orijentirane dipole što za posljedicu ima porast adsorpcije inhibirajućih kationa na dipole. U ovim slučajevima se javlja pozitivan inhibirajući učinak, stoga je stupanj inhibicije u prisustvu adsorbiranih aniona i inhibirajućih kationa veći od zbroja pojedinačnih djelovanja. Elektrostatsku adsorpciju proučavao je Foroulis⁽¹⁴⁾ koji naglašava važnost strukturnih parametara, kao što su duljina lanca kod alifatskih ugljikovodika, priroda i položaj supstituenta u aromatskom prstenu i sl., a koji mogu imati značajan utjecaj na stupanj inhibicijskog djelovanja inhibitora. Proces elektrostatske adsorpcije ima malu energiju aktivacije i relativno je neovisan o temperaturi. Povećanje temperature medija može imati i negativan utjecaj te poticati desorpciju inhibitora s površine metala. Inhibirajuće vrste brzo reagiraju s površinom metala, ali se isto tako mogu lako ukloniti s površine.⁽¹²⁾

1.3.3. Kemisorpcija

Kemisorpcija je proces koji uključuje sudjelovanje ili prijenos naboja s molekule inhibitora na površinu metala pri čemu nastaje koordinativni tip veze. Pri kemisorpciji inhibitora na površini metala dolazi do istovremene desorpcije molekula vode, što se može prikazati sljedećom općenitom reakcijom:⁽¹³⁾



Gdje je n broj molekula vode koje su istisnute s površine metala sa svakom molekulom adsorbiranog inhibitora.

Proces kemisorpcije je mnogo sporiji od elektrostatske adsorpcije, a potrebna je i viša energija aktivacije. Također, kemisorpcija je i temperaturno ovisna i u pravilu se veći stupanj inhibicije može očekivati pri većim temperaturama. Proces kemisorpcije je specifičan i uglavnom nije reverzibilan.⁽¹³⁾ Prijenos elektrona je karakterističan za metale koji imaju nepopunjene energetske orbitale s niskim sadržajem energije, kao i za spojeve s relativno slabim elektronskim vezama. Prijenos elektrona s inhibitora na metal olakšan je u slučaju kada molekula inhibitora ima slobodan elektronski par na donorskom atomu funkcionalne grupe, a također u slučaju kada organska molekula u svojoj strukturi posjeduje višestruke veze ili aromatske prstenove.

Većina organskih inhibitora su tvari s najmanje jednom funkcijskom skupinom, koja se može smatrati centrom kemisorpcijskog procesa. Jakost veze ovisi o gustoći elektrona donorskog atoma funkcijske skupine, kao i o sklonosti funkcijske skupine da se polarizira. Npr. inhibicijsko djelovanje homolognog niza organskih spojeva koji imaju različite donorske atome (heteroatome) smanjuje se u nizu od fosfora do kisika. Strukturne značajke ostalog dijela molekule mogu utjecati na stvaranje i jačinu veze uslijed djelovanja na gustoću elektrona funkcijske skupine.⁽¹⁵⁾ Pravilne i sustavne izmjene u strukturi molekule inhibitora (npr. supstitucija različitih elemenata u različitim položajima kod cikličkih organskih spojeva) utječu na gustoću elektrona i mogućnost inhibiranja korozije. Značajan utjecaj na djelotvornost organskog inhibitora korozije imaju još molekulska masa, molekulska konfiguracija te projicirana površina molekule inhibitora.

1.3.4. Inhibicija u kiselim otopinama

Vodene otopine kiselina spadaju među najkorozivnije medije. Uslijed toga, brzina korozije metala i slitina u kiselom mediju općenito je vrlo velika, osobito ukoliko dolazi do formiranja topljivih korozivskih produkata.⁽¹⁶⁾ Vodene otopine kiselina koriste se u različitim granama kemijske i prerađivačke industrije pri industrijskom čišćenju metalnih površina, uklanjanju kamenca, zakiseljavanju uljnih bušotina te u mnogim proizvodnim procesima, pa se u svrhu smanjenja korozivnog napada na metalne materijale koriste inhibitori.

U kiselim otopinama na površini metala nije prisutan oksidni sloj pa se anodni proces sastoji od odlaska metalnih iona s površine metala u otopinu, dok je glavni katodni proces redukcija vodikovih iona pri čemu nastaje plinoviti vodik.

Izbor odgovarajućeg inhibitora uglavnom ovisi o metalu koji je izložen agresivnom djelovanju kisele otopine, vrsti kiseline, njejoj koncentraciji i temperaturi, brzini protoka, prisustvu otopljenih plinova, organskih i anorganskih tvari.⁽¹⁶⁾

Kao inhibitori korozije u kiselim sredinama najčešće se koriste ugljikovodici s trostrukom vezom, alifatski, aromatski i heterociklički spojevi s dušikom, sulfoksidi, sulfidi, merkaptani te mnogi drugi jednostavni organski spojevi ili kondenzacijski produkti nastali reakcijom između različitih vrsta (npr. aldehida i amina).

Djelovanje inhibitora na koroziju metala u kiseloj sredini može se odvijati različitim mehanizmima, koji uključuju:

- formiranje fizičke barijere
- smanjenje reaktivnosti metala
- sudjelovanje inhibitora u parcijalnim eklektrokemijskim reakcijama
- promjene u elektrokemijskom dvosloju.

Adsorbirani inhibitor može na površini metala stvoriti površinski film koji djeluje kao fizička barijera koja ograničava difuziju iona ili molekula prema metalnoj površini i od nje te tako smanjuje brzinu korozije. Ovakvo djelovanje pokazuju brojni organski spojevi koji posjeduju funkcionalne skupine koje sadrže dušik, sumpor ili kisik. Prema mehanizmu smanjivanja reaktivnosti metala, inhibitor se adsorbira na aktivnim mjestima površine metala gdje dolazi do parcijalnih elektrokemijskih reakcija. Blokiranjem ovih mjesta smanjuje se brzina anodne ili

katodne reakcije ili obje, proporcionalno stupnju prekrivenosti aktivnih mjesta s adsorbiranim inhibitorom. Ovaj tip inhibicije korozije ne dovodi do promjene mehanizma reakcije već samo do smanjenja gustoće struje i pomaka korozijskog potencijala.

I anodna reakcija otapanja metala i katodna reakcija oslobađanja vodika odvijaju se u stupnjevima uz formiranje odgovarajućih adsorbiranih međuprodukata. U nekim slučajevima adsorbirani inhibitor može sudjelovati u formiranju međuprodukata, a na površini metala nastaje kompleksni spoj inhibitora i međuprodukta. U praksi često nije moguće opisati djelovanje inhibitora isključivo jednim mehanizmom zbog toga što se mehanizam inhibicije može promijeniti s promjenom eksperimentalnih uvjeta. Dominantan mehanizam djelovanja nekog inhibitora može se mijenjati ovisno o promjeni njegove koncentracije, pH vrijednosti kiseline, prirodi aniona kiseline, prisutnosti drugih iona ili molekula u otopini i sl.⁽¹⁷⁾

1.3.5. Inhibicija u neutralnim otopinama

Izbor inhibitora za neutralne otopine značajno se razlikuje od onog za kisele otopine i to zbog razlika u mehanizmu korozijskih procesa. Naime, u kiselim otopinama inhibitor je u dodiru sa čistom površinom metala, tj. adsorbira se na površinu metala koja nije prekrivena oksidnim slojem, dok je u neutralnim otopinama površina metala prekrivena slojem slabo topljivih površinskih produkata, najčešće oksida, hidroksida ili soli. U ovakvom mediju glavni katodni proces je najčešće katodna reakcija redukcija kisika. Dok je u kiselom mediju dominantan oblik korozije opća korozija metala, u neutralnom mediju se pored opće korozije javljaju i različiti oblici lokalne korozije, kao što je jamičasta (pitting) korozija, korozija u pukotini, interkristalna korozija i sl.. Lokalni tip korozije susreće se kod svih metala čija je površina prekrivena oksidnim slojem kao što su Al, Zn, Fe, Ti, Cr, Mg, Ni i Co. Djelovanje inhibitora u neutralnom mediju očituje se u zadržavanju ili poboljšavanju kvalitete zaštitnih filmova na površini metala. Tipični predstavnici inhibitora korozije za neutralne otopine su anioni slabih kiselina kao što su kromati, nitriti, benzoati, silikati, fosfati i borati.^(18,19) Njihovim djelovanjem na površini metala nastaje pasivacijski oksidni film koji pruža veliki otpor difuziji metalnih iona pa je na taj način inhibirana anodna reakcija otapanja metala, uslijed čega ovi inhibitori spadaju u anodne inhibitore korozije.

U slučaju lokalne korozije, pasivirajući inhibitori smanjuju struju pasivacije i pomiču pitting potencijal prema pozitivnijim vrijednostima. Smatra se da početni stupanj inhibicije pomoću kromata podrazumijeva njihovu adsorpciju na površinu metala, nakon čega dolazi do redukcije heksavalentnog kroma u trivalentni krom. Međutim u neutralnim otopinama koje sadrže otopljeni kisik, redukcija kisika se odvija brže nego redukcija kromatnih iona, pa bi se moglo reći da je kisik stvarni inhibitor dok kromat smanjuje kritičnu struju za pasivaciju kao rezultat njegove adsorpcije na površini metala. Slično ponašanje pokazuju i nitriti, jer je i u nitritnim otopinama koje sadrže otopljeni kisik, redukcija kisika brža od redukcije nitritnog aniona.

Prema Thomasu⁽¹⁸⁾ mehanizam djelovanja anionskih inhibitora na koroziju metala u neutralnom mediju obuhvaća:

- smanjenje brzine otapanja metala stabilizacijom pasivacijskog oksidnog filma
- obnavljanje oksidnog filma uslijed poboljšanja njegovih zaštitnih svojstava ili ponovnog formiranja
- poboljšanje zaštitnih svojstava oksidnog filma stvaranjem netopljivih spojeva ili zatvaranjem pora
- sprječavanje adsorpcije agresivnih iona uslijed istovremene adsorpcije inhibirajućih aniona.

Inhibicija u neutralnom mediju moguća je također i pomoću precipitacijskih inhibitora, koji na površini metala tvore netopljive soli. Inhibitori koji tvore zaštitne filmove ovog tipa uključuju:

- soli metala kao što su cink, magnezij, mangan i nikal, koji tvore netopljive hidrokside, osobito na katodnim dijelovima koji su bazičniji uslijed stvaranja hidroksidnih iona reakcijom s kisikom
- topljive kalcijeve soli, koje se, u prisustvu otopljenog CO₂, talože na površini metala kao kalcij karbonat, također na katodnim dijelovima gdje povećana pH vrijednost dozvoljava dovoljno visoku koncentraciju karbonatnih iona
- polifosfate, koji u prisustvu Zn ili Ca formiraju tanki amorfni zaštitni film. Navedeni zaštitni filmovi koji mogu biti i znatne debljine ograničavaju difuziju, osobito otopljenog kisika do površine metala. Kako su ovi filmovi slabi elektronski vodiči, redukcija kisika se na njima ne odvija, pa se ovi inhibitori zbog svog djelovanja svrstavaju u katodne inhibitore.

Kao inhibitori korozije u neutralnim otopinama koriste se također različiti organski spojevi, kao što su triazoli i njihovi derivati, derivati imidazola, piridin i njegovi derivati, katehin, karboksilati, aminokiseline i karboksilne kiseline te slični spojevi.^(5,6,20) Mehanizam njihova djelovanja je različit, ali zajedničko je da do inhibicije korozije dolazi uslijed adsorpcije organskih molekula ili iona na površini metala. Organski inhibitori će se adsorbirati na površini metala ovisno o njihovom ionskom naboju i naboju metalne površine. Ukoliko se kao inhibitori korozije u neutralnim otopinama koriste soli organskih kiselina, njihovo djelovanje se može povezati s adsorpcijom aniona na površini metala slično kao i kod adsorpcije inhibitora u kiseloj sredini. Druga mogućnost djelovanja je proces izmjene iona, koji se događa kada se adsorbirani ioni inhibitora zamjene s ionima kisika koji napušta oksidnu rešetku. Također je moguće da do inhibicije korozije dođe uslijed formiranja kompleksa između organskog aniona i metalnog kationa i njegove adsorpcije na površini metala.

1.3.6. Inhibicija korozije u alkalnim otopinama

Svi metali, čiji su hidroksidi amfoterni kao i metali koji su pokriveni zaštitnim oksidnim slojem, podliježu korozijskom napadu u alkalnim sredinama. Lokalni korozijski napad moguć je zbog stvaranja jamica (pittinga) i nastajanja pukotina. Ispitivanja inhibicije korozije najviše su se provodila na Al, Zn, Cu i Fe u raznim alkalnim sredinama s taninom i želatinom kao inhibitorima. Ovi inhibitori djeluju tako što proširuju pH područje u kojem je zaštitni sloj na metalu postojan, zatvaraju pore u oksidnim i hidroksidnim filmovima te smanjuju brzinu difuzije reaktanata na metalnu površinu ili uklanjaju produkte korozije s površine.

1.3.7. Ekološki prihvatljivi inhibitori korozije

Sve veća briga za očuvanje okoliša dovela je do postavljanja strožih odredbi u pogledu korištenja kemikalija koje mogu imati štetan utjecaj na okoliš, što je dovelo do smanjivanja ili potpunog prestanka uporabe određenog broja vrlo djelotvornih korozijskih inhibitora.⁽⁸⁾ Tako su kromati uklonjeni s liste tehnički primjenjivih inhibitora korozije uslijed svoje toksičnosti, a smanjena je i uporaba polifosfata jer je nađeno da njihovo ispuštanje u prirodne vodotokove može dovesti do eutrofikacije – pretjeranog razvoja algi.⁽²¹⁾ Benzotriazoli i njihovi derivati često su korišteni kao

djelotvorni inhibitori korozije bakra, no neke od ovih spojeva zbog toksičnosti nastoje se zamijeniti novim ekološki prihvatljivim inhibitorima.

Posljednjih 15 godina istraživanja inhibicije korozije usmjerena su na pronalaženje i razvijanje ekološki prihvatljivih ili "zelenih" inhibitora, koji bi zamijenili toksične inhibitore. Ova istraživanja obuhvatila su anorganske i organske spojeve. Tako se kao alternativa kromatima kao djelotvorni, netoksični, anorganski inhibitori korozije navode soli lantanida, kao što su YCl_3 , $LaCl_3$, $PrCl_3$ i $NdCl_3$.^(22,23) Kao netoksični organski inhibitori navode se amino i karboksilne kiseline,^(25,26) karboksilati,⁽²⁴⁾ saharidi,⁽²⁷⁾ sintetizirani derivati imidazola^(28,29) i sl. Velik broj ispitivanja bio je usmjeren na prirodne organske spojeve koji se mogu dobiti iz biljnog materijala. Prirodni antioksidansi su jeftini, dostupni i obnovljivi spojevi koji se mogu dobiti ekstrakcijom iz biljnog materijala ili sintetizirati. Ispitivanja su pokazala da se određeni broj ovih spojeve može primijeniti kao efikasni inhibitori korozije metala.⁽³⁰⁻³²⁾

1.4. Propolis

Propolis, na engleskom poznat i pod imenom „*bee glue*“ (pčelinje ljepilo) je višenamjenski materijal kojeg koriste pčele za izgradnju i održavanje njihove košnice. To je smolasta, ljepljiva guma čija boja varira od žuto zelene do tamno smeđe, ovisno o svom izvoru i starosti.⁽³³⁾ Krhak i lomljiv kad je hladno, ali mekan i jako ljepljiv kada je toplo. Riječ „propolis“ dolazi iz starogrčkog jezika, a dolazi od dvije riječi – „pro“ (ispred) i „polis“ (grad). Ime je nastalo tako što su grčki pčelari uvidjeli da taj materijal pčele koriste za izgradnju zida ispred svoje košnice.⁽³⁴⁾



Slika 3. Propolis⁽³⁵⁾

Pčele propolis prikupljaju iz biljnih izvora, s pupoljaka drveća ili oštećenih dijelova biljke, s kojih se može pokupiti smola. Jedna košnica proizvede oko 150 do 200 grama propolisa godišnje, a zanimljivo je da samo europske vrste pčela proizvode propolis dok ga tropske vrste ga uopće ne koriste.

Propolisom pčele zatvaraju manje pukotine u saću, obično one manje od oko 5 mm, dok za saniranje većih pukotina koriste čisti vosak. Ipak, to nije jedina svrha koju propolis ima. Zatvaranjem eventualnih pukotina koje napadačima mogu poslužiti kao alternativni oblik ulaza postiže se veća sigurnost košnice. Budući da se propolis lako stvrdne i dobro učvršćuje, njime se i povećava čvrstoća same strukture saća, a služi i za ublaživanje vibracija.⁽³⁴⁾

1.4.1. Sastav propolisa

Precizni sastav propolisa varira od lokacije do lokacije. Općenito se sastoji od 50% smole drveća, 30% pčelinjeg voska, 10% esencijalnih i aromatičnih ulja, 5% peludi i 5% drugih tvari poput minerala i flavonoida.⁽³³⁾ Od minerala u najvećoj su koncentraciji prisutni željezo i cink, a od vitamina sadrži vitamine A, B₁, B₂, B₆, C i E.⁽³⁶⁾ Određeni flavonoidi koje propolis sadrži doprinose boljoj apsorpciji vitamina C u tijelu, čak i iz drugih izvora. Upravo su flavonoidi glavne tvari koje propolisu daju njegova ljekovita svojstva. Zaštitni učinak flavonoida odgovoran je za propolisov utjecaj na zdravlje srca, krvožilnog sustava, sprečavanje karcinoma, artritisa i neurodegenerativnih bolesti kao što su Parkinsonova i Alzheimerova bolest. To je zato što su oni snažni antioksidansi koji smanjuju količinu slobodnih radikala u tijelu te tako smanjuju razvoj upalnih procesa. Na listi sastojaka tu su još i hidrokinon, kafa kiselina te kvercetin (biljni pigment iz skupine flavonoida), koji su pokazali karcinomsko djelovanje kada su primjenjivani na glodavce. Međutim, sva tri sastojka se javljaju u hrani. Hidrokinon je prisutan u pivi i kavi, te je odobren kao indirektni aditiv u hrani, dok kafa kiselina i kvercetin nisu odobreni za upotrebu u hrani, ali u usporedbi sa drugim prirodnim izvorima hrane koji sadrže navedene sastojke propolis se ne može ni mjeriti. Na primjer, jedna jabuka može sadržavati od 5,8 do 26 mg kvercetina, dok jedna porcija salate od 27 do 56 mg kafa kiseline.⁽³³⁾

1.4.2. Primjena i djelovanje propolisa

Propolis ima širok spektar primjena. Osim što se koristi u medicinske svrhe, ima svoje primjene i u industriji. Može ga se naći u raznim kozmetičkim proizvodima, šamponima, pastama za zube, ruževima za usne i različitim vrstama krema. Iako se radi o stabilnom proizvodu, trebalo bi ga držati u zatvorenoj posudi na umjerenim temperaturama uz obaveznu zaštitu od izloženosti Sunčevim zrakama. Ne smije biti na preniskoj temperaturi – ako se smrzne, postat će krhak i lomljiv čak i nakon zagrijavanja.

Zbog svojih poznatih antiseptičkih svojstava, propolis pčelama koristi i za sprečavanje rasta bakterija i gljivica, kao i za „mumificiranje“ malih životinja koje nekako uspiju ući u košnicu (npr. štakori, miševi), a koje pčele ne mogu same iznijeti van jer su preteške i prevelike, a njihovo bi truljenje ugrozilo zdravlje cijele košnice. Kod pčela je izrazito bitno da u košnici nema štetnih mikroorganizama iz jednostavnog razloga, a to je taj da veliki broj pčela živi na izrazito malom prostoru, što omogućuje jako lak prijenos zaraze i bolesti. Samo jedna zaražena pčela može „presuditi“ cijelom roju, pa je stoga bitno održavati sve površine što je moguće čistima, a tu pomažu upravo antiseptička svojstva propolisa.⁽³⁴⁾

U nekim istraživanjima utvrđeno je da propolis ima protuupalna svojstva te ga se zato dosta koristi u liječenju upale grla i raznih tegoba respiratornog sustava. To mu je danas i glavna primjena, a proizvodi s pumpicama dostupni su u svakoj ljekarni. Poznata je njegova učinkovitost u ublažavanju simptoma prehlade, a djeluje i kod kronične upale krajnika. Pastile i sprejevi koji sadrže propolis imaju umirujući učinak na sluznicu grla i ždrijela, smanjujući time iritaciju, svrbež i kašalj.

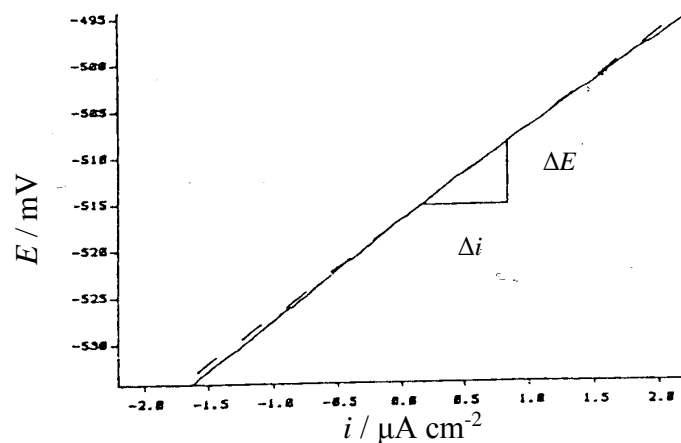
Propolis je, dakle, antiseptik, antimikotik, anestetik, antioksidans te djeluje antibakterijski i protuupalno.⁽³³⁾ U nekim je istraživanjima propolis uspješno usporio rast stanica raka jetre i maternice, dojke, kože, debelog crijeva i bubrega.

Propolis se uglavnom smatra bezopasnim proizvodom bez nekih većih nuspojava. Jedina značajnija i dokumentirana nuspojava javlja se u vidu kontaktnog dermatitisa, tj. lokalizirane reakcije koja prolazi brzo nakon prestanka primjene propolisa. Smatra se da je kofeinska kiselina odgovorna za većinu tih alergija.

1.5. Eksperimentalne metode

1.5.1. Metoda linearne polarizacije

Metoda linearne polarizacije je nedestruktivna polarizacijska metoda ispitivanja, a provodi se u uskom području potencijala oko potencijala otvorenog strujnog kruga. Teorijske osnove ove metode postavili su znanstvenici Stern i Geary^(37,38), koji su utvrdili da u području potencijala 10 do 15 mV oko potencijala otvorenog strujnog kruga postoji linearna ovisnost između struje i potencijala. 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 kao na slici 4.



Slika 4. Određivanje polarizacijskog otpora iz nagiba polarizacijske krivulje u blizini korozivnog potencijala

Polarizacijski otpor (R_p) mjeri je otpora metala prema koroziji, a definiran je nagibom polarizacijske krivulje u neposrednoj blizini korozivnog potencijala:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} (\Omega \text{ cm}^2) \quad (8)$$

Odnos između korozivne struje i polarizacijskog otpora dan je Stern i Geary-evom jednačbom⁽³⁷⁾:

$$i_{\text{kor}} = \frac{\beta_a \times \beta_k}{2.303(\beta_a + \beta_k)R_p} \quad (9)$$

gdje su β_a i β_k anodni i katodni Tafelovi nagibi, a i_{kor} korozivna struja.

Često puta se jednačba (9) prikazuje u obliku:

$$i_{\text{kor}} = \frac{B}{R_p} \quad (10)$$

gdje je

$$B = \frac{\beta_a \times \beta_k}{2.303(\beta_a + \beta_k)} \quad (11)$$

Iz jednačbe (10) proizlazi da što je veća vrijednost polarizacijskog otpora, manja je vrijednost korozijske struje, tj. manja je brzina korozije.

1.5.2. Potenciodinamička polarizacijska metoda

Osnovna jednačba elektrokemijske kinetike, Butler-Volmerov izraz, opisuje ovisnost gustoće struje o narinutom prenaponu:⁽³⁹⁻⁴¹⁾

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \eta \right] \right\} - \exp \left[-\frac{\alpha zF}{RT} \eta \right] \quad (12)$$

gdje je i gustoća korozijske struje (A m^{-2}), i_0 gustoća struje izmjene (A m^{-2}), α koeficijent prijelaza, z broj izmijenjenih elektrona, F Faradayeva konstanta, R opća plinska konstanta, T temperatura (K) i η prenapon (V).

Ova relacija predstavlja jednačbu polarizacijske krivulje u slučaju kada je brzina reakcije jednaka brzini prijenosa naboja. Kao što se iz izraza vidi ukupna gustoća struje jednaka je razlici anodne i katodne gustoće struje. Kod dovoljno visokih prenapona ($\eta > 120 \text{ mV}$) može se pretpostaviti da dominira jedna od parcijalnih gustoća struja. Polarizacijom u anodnom smjeru dolazi do smanjenja brzine katodne reakcije pa je ukupna gustoća struje jednaka anodnoj gustoći struje:

$$i = i_0 \exp \left[\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right] \quad (13)$$

Polarizacijom u katodnom smjeru dolazi do smanjenja anodne komponente struje pa je ukupna gustoća struje jednaka gustoći struje redukcije:

$$i = -i_0 \exp\left[-\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right] \quad (14)$$

Logaritmiranjem gornjih izraza dobiva se:

$$\eta = \frac{2.303RT}{zF(1-\alpha)} \log i_0 + \frac{2.303RT}{zF(1-\alpha)} \log i_a \quad (15)$$

odnosno

$$\eta = \frac{2.303RT}{zF\alpha} \log i_0 - \frac{2.303RT}{zF\alpha} \log i_k \quad (16)$$

gdje su i_a i i_k gustoće anodne i katodne struje.

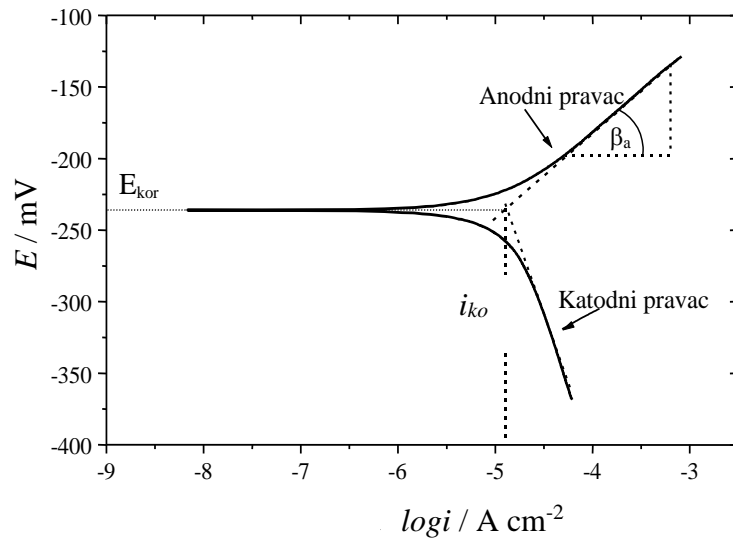
Izrazi (15) i (16) predstavljaju jednačbe tzv. Tafelovih pravaca.

Nagibi anodnih i katodnih pravaca β_a i β_k dani su izrazima:

$$\beta_a = \frac{2.303RT}{zF(1-\alpha)} \quad (17)$$

$$\beta_k = \frac{2.303RT}{zF\alpha} \quad (18)$$

Mjerenja metodom potenciodinamičke polarizacije provode se promjenom potencijala radne elektrode (polariziranjem ispitivane elektrode) od potencijala otvorenog strujnog kruga u katodnom i anodnom smjeru. Eksperimentalno izmjerene vrijednosti gustoće struje i i potencijala E prikazuju se u polu-logaritamskom obliku kao $E - \log i$ (slika 5). Na prikazanoj polarizacijskoj krivulji moguće je uočiti dva linearna područja, jedno na anodnoj, a drugo na katodnoj grani krivulje – tzv. Tafelova područja. Vrijednost gustoće korozijske struje dobiva se ekstrapolacijom linearnih dijelova anodne i katodne polarizacijske krivulje na vrijednost korozijskog potencijala, a iz nagiba linearnih dijelova izračunavaju se Tafelove konstante β_k i β_a .⁽⁴²⁾



Slika 5. Tafelova metoda određivanja korozivskih parametara iz polarizacijskih mjerenja

Ukoliko se ekstrapolacijski pravci ne sijeku na korozivskom potencijalu, tada kompleksniji mehanizmi utječu na jednu od reakcija. U ovom slučaju za određivanje korozivske struje koristi se linearnija Tafelova krivulja.⁽⁴²⁾

Metoda je brza i omogućuje izravno određivanje korozivske struje, ali je destruktivna, pa je nakon svakog mjerenja potrebno provesti odgovarajuću obradu elektrode.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Priprema radne elektrode

Cu elektrode pripremljene su rezanjem bakrene šipke (čistoće 99,9%) proizvođača Sigma Aldrich, pri čemu su dobiveni valjkasti uzorci koji su zalemljeni za izolirane bakrene žice kako bi se osigurao dobar električni kontakt, a zatim sa svih strana zaštićeni Polirepar zaštitnom masom. Neizolirane baze valjaka, površine 0,32 cm² služile su kao radne površine i bile su u kontaktu s elektrolitom.

Prije svakog mjerenja površina radne elektrode je mehanički obrađena brušenjem s brusnim papirom različite finoće: 400, 600, 800, 1000 i 1200. Elektroda je zatim intenzivno ispirana mlazom destilirane vode, polirana s polir pastom veličine čestica 0,05 µm, odmašćena ultrazvučno u etanolu pa potom intenzivno isprana destiliranom i redestiliranom vodom i uronjena u otopinu elektrolita.

Prevlake propolisa pripremljene su prekrivanjem obrađene površine bakrene elektrode tekućim propolisom nakon čega je elektroda ostavljena 24 sata kako bi propolis iz tekućeg prešao u kruto stanje i formirao prevlaku na bakru.

2.2. Priprema otopina

Ispitivanja su provedena u 0,5 mol dm⁻³ NaCl otopini bez i uz dodatak alkoholnog ekstrakta propolisa. NaCl otopina je pripremljena otapanjem izvagane količine soli NaCl čistoće p.a. u deioniziranoj vodi.

Alkoholni ekstrakt propolisa kupljen je od pčelara iz Krapine, a pripremljen je otapanjem krutog propolisa u 70% etanolu. Ispitivanje inhibicijskog djelovanja propolisa provedeno je dodatkom 4 ml alkoholne otopine propolisa u 200 ml NaCl otopine.

2.3. Aparatura

Elektrokemijska ispitivanja u ovom radu provedena su na aparaturi prikazanoj na slici 6., a koja se sastojala od sljedećih komponenata:

- staklenog elektrokemijskog reaktora opremljenog referentnom zasićenom kalomel elektrodom i Pt-protuelektrodom
- potenciostata/galvanostata PAR 273A Princeton Applied Research
- računala
- termostata.



Slika 6. Aparatura za provedbu elektrokemijskih mjerenja

U ovim ispitivanjima korišten je stakleni elektrokemijski reaktor dvostrukih stijenki, čime je omogućeno povezivanje s termostatom i održavanje temperature elektrolita na željenoj vrijednosti. Elektrokemijski reaktor, osim radne elektrode, bio je opremljen i s protuelektrodom od platinskog lima te zasićenom kalomel elektrodom (ZKE) kao referentnom elektrodom. Kalomel elektroda smještena je u Luggin kapilaru te je preko nje bila u kontaktu s radnom elektrodom. Mjerenja su provedena na temperaturi elektrolita od 25 °C, u mirujućoj otopini i uz miješanje otopine magnetskom miješalicom s brzinom miješanja od 250 okretaja u minuti.

2.4. Metode mjerenja

Za određivanje korozijskog ponašanja Cu u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini različitih pH vrijednosti, korištene su sljedeće metode:

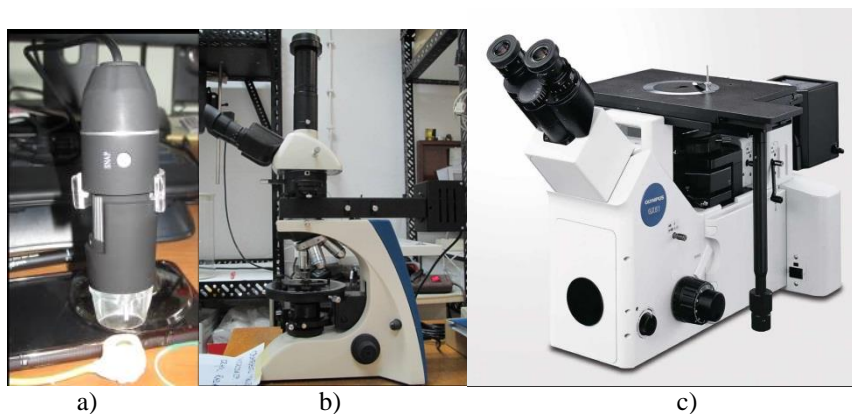
- praćenje potencijala otvorenog strujnog kruga u vremenskom periodu od 60 minuta
- metoda linearne polarizacije
- potenciodinamička polarizacijska metoda.

Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga Cu u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini praćena je u vremenskom periodu od 60 minuta pri temperaturi otopine od $25 \text{ }^\circ\text{C}$ bez i uz dodatak 4 ml propolisa. Ispitivanja s prevlakom propolisa provedena su uranjanjem elektrode u otopinu NaCl i mjerenjem potencijala elektrode svakih 30 sekunda.

Odmah nakon mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga, pristupilo se određivanju polarizacijskog otpora metodom linearne polarizacije u području potencijala od $\pm 15 \text{ mV}$ oko potencijala otvorenog strujnog kruga (E_{OC}). Brzina promjene potencijala iznosila je $0,2 \text{ mV s}^{-1}$.

Potenciodinamička polarizacijska mjerenja izvršena su nakon mjerenja metodom linearne polarizacije s brzinom promjene potencijala $0,5 \text{ mV s}^{-1}$, u području potencijala od -250 mV prema E_{OC} do 500 mV .

Nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja elektrode su izvađene iz elektrolita, osušene u eksikatoru, a zatim je površina uzoraka snimljena digitalnim fotoaparatom u makro načinu rada te je pregledana USB i optičkim mikroskopom uz različita uvećanja. Na slici 7. su prikazani uređaji za optička ispitivanja:

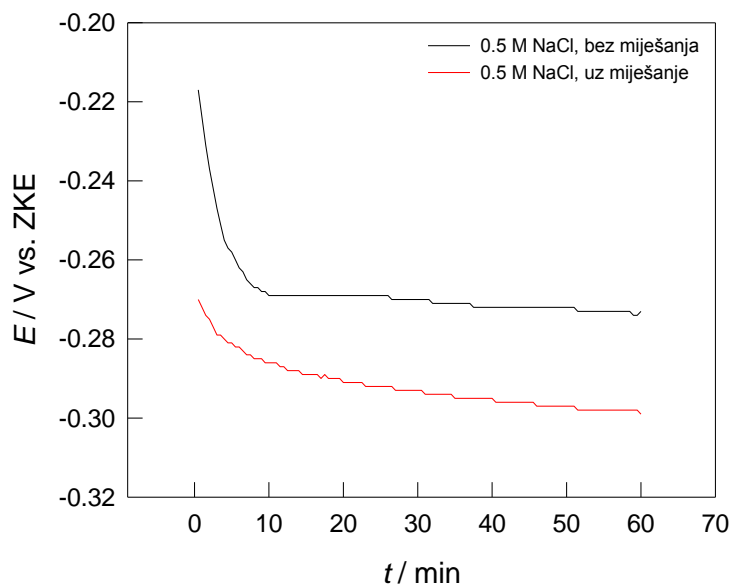


Slika 7. Uređaji korišteni za optička ispitivanja površine elektroda: a) USB mikroskop, b) Optički mikroskop BK-Polr, c) Optički mikroskop Olympus GX51

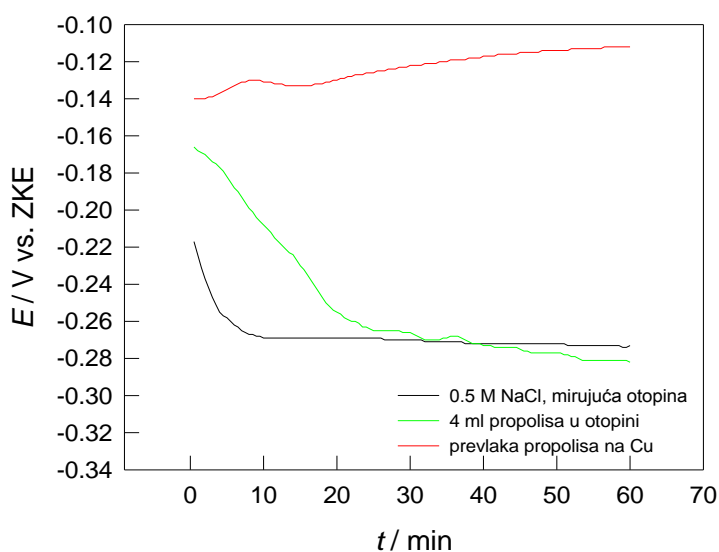
3. REZULTATI

3.1. Mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga

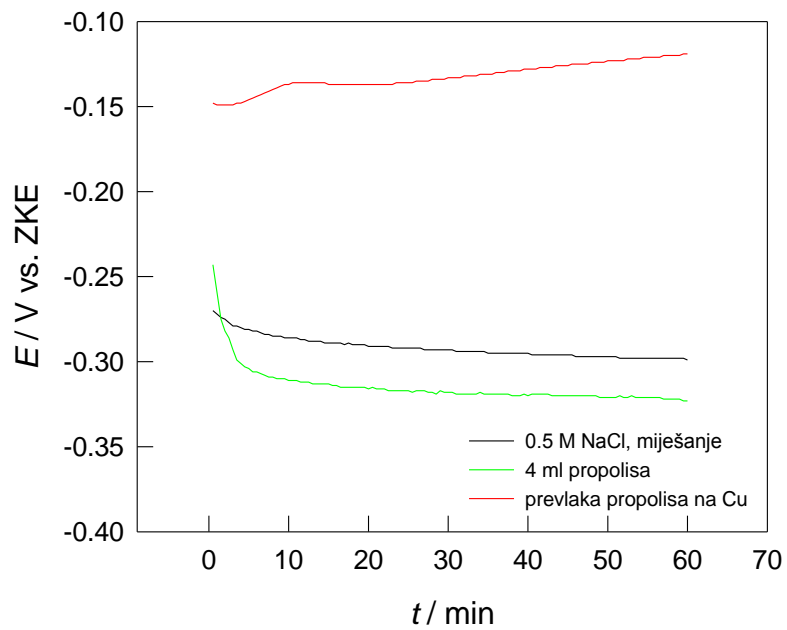
Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga Cu u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ bez i uz miješanje otopine magnetskom miješalicom prikazana je na slici 8. Na slici 9. prikazan je utjecaj propolisa (dodanog u otopinu ili nanesenog kao prevlaka na površinu elektrode) na vremensku ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga za Cu u mirujućoj NaCl otopini, dok su na slici 10. prikazani rezultati mjerenja uz miješanje otopine magnetskom miješalicom.



Slika 8. Mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga za Cu u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini bez i uz miješanje magnetskom miješalicom



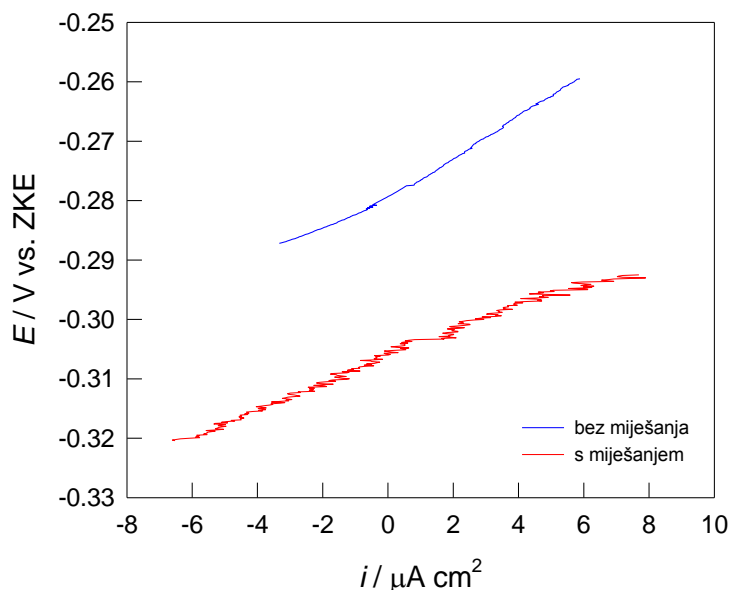
Slika 9. Praćenje potencijala otvorenog strujnog kruga za Cu u mirujućoj $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini, bez i uz dodatak propolisa u otopinu ili nanesenog kao prevlaka na Cu



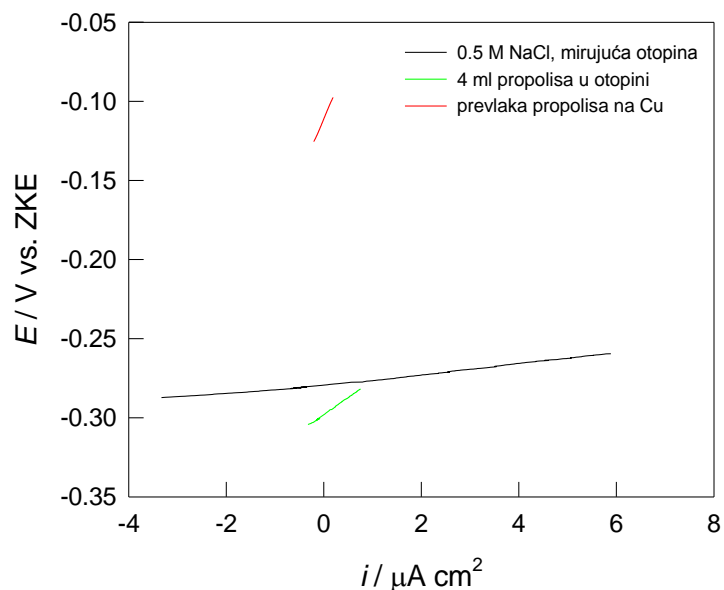
Slika 10. Praćenje potencijala otvorenog strujnog kruga za Cu u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini uz miješanje, bez i uz dodatak propolisa u otopinu ili nanesenog kao prevlaka na Cu

3.2. Mjerenje polarizacijskog otpora metodom linearne polarizacije

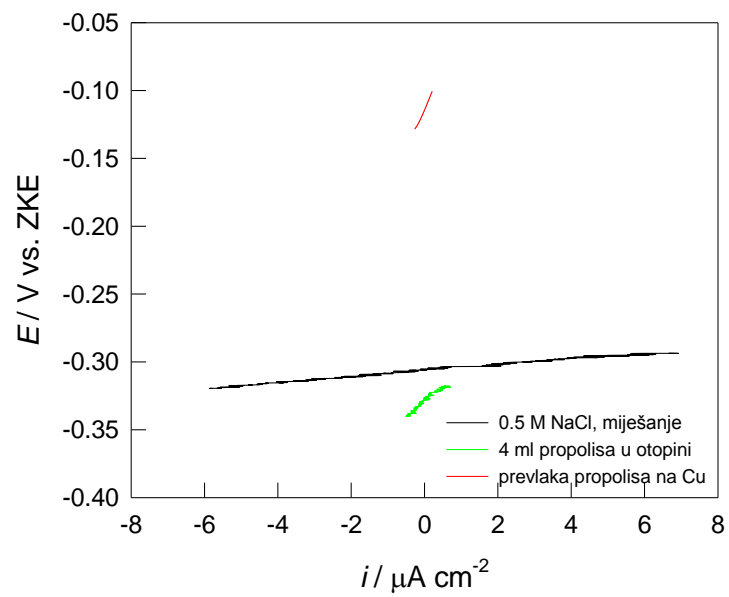
Na slici 11. prikazane su linearni dijelovi polarizacijskih krivulja dobiveni mjerenjima metodom linearne polarizacije za Cu u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini pri $T = 25^\circ\text{C}$ bez i uz miješanje otopine magnetskom miješalicom. Na slici 12. prikazan je utjecaj propolisa (dodanog u otopinu ili nanesenog kao prevlaka na površinu elektrode) na krivulje linearne polarizacije za Cu u mirujućoj NaCl otopini, dok su na slici 13. prikazani rezultati mjerenja uz miješanje otopine magnetskom miješalicom.



Slika 11. Krivulje linearne polarizacije za Cu u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini bez i uz miješanje otopine



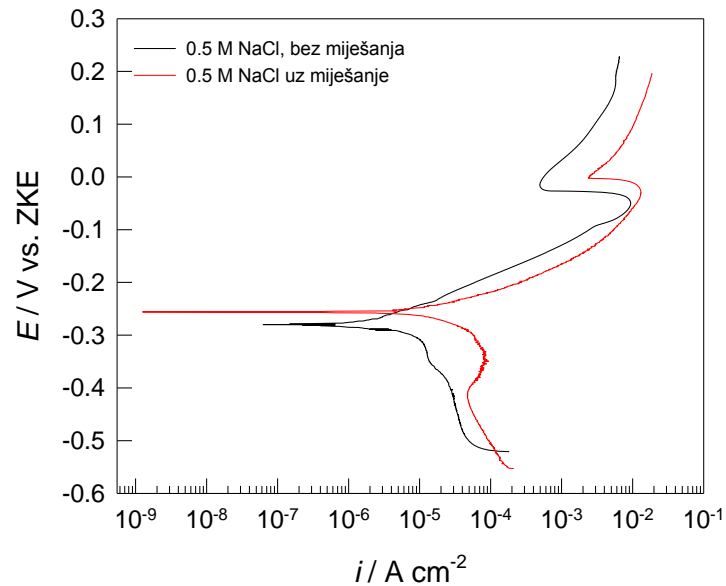
Slika 12. Krivulje linearne polarizacije za Cu u mirujućoj $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini bez i uz dodatak propolisa u otopinu ili nanesenog kao prevlaka na Cu



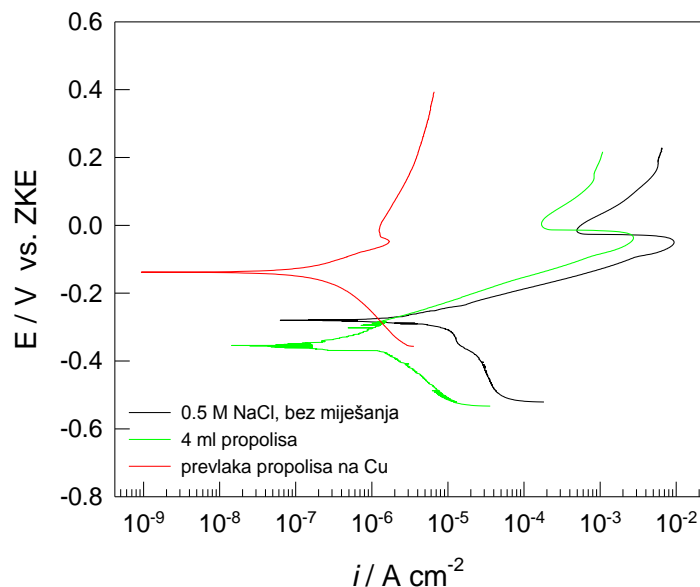
Slika 13. Krivulje linearne polarizacije za Cu u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini uz miješanje, bez i uz dodatak propolisa u otopinu ili nanesenog kao prevlaka na Cu

3.3. Potenciodinamička polarizacijska mjerenja

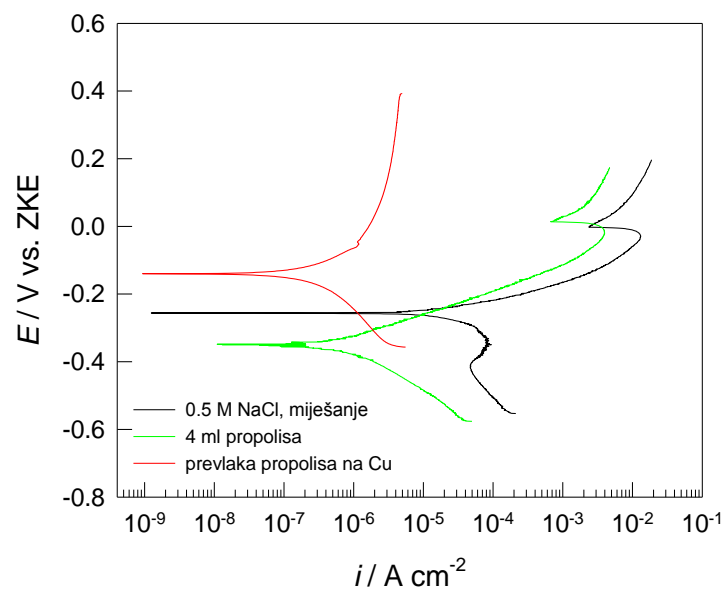
Na slici 14. prikazane su potenciodinamičke polarizacijske krivulje za Cu u mirujućoj $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini i uz miješanje magnetskom miješalicom, dok su na slici 15. i 16. prikazane potenciodinamičke polarizacijske krivulje za Cu u mirujućoj $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini i uz miješanje magnetskom miješalicom bez i uz dodatak propolisa u otopinu ili nanesenog kao prevlaka na Cu.



Slika 14. Potenciodinamičke polarizacijske krivulje za Cu u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini bez i uz miješanje otopine



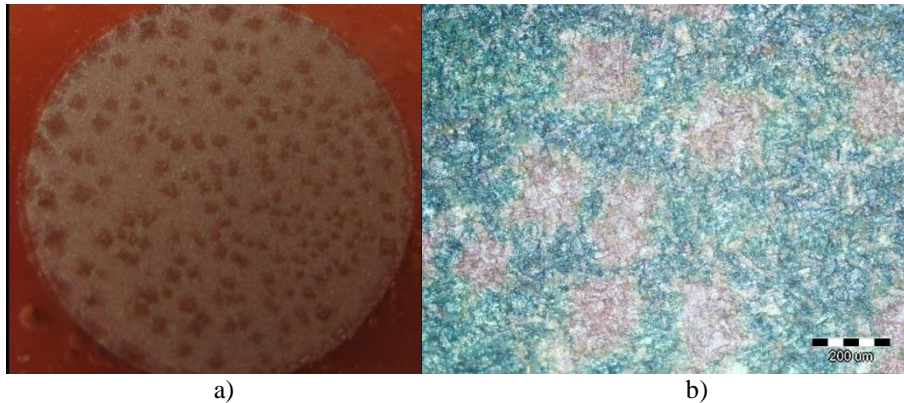
Slika 15. Krivulje potenciodinamičke polarizacije za Cu u mirujućoj $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini bez i uz dodatak propolisa u otopinu ili nanesenog kao prevlaka na Cu



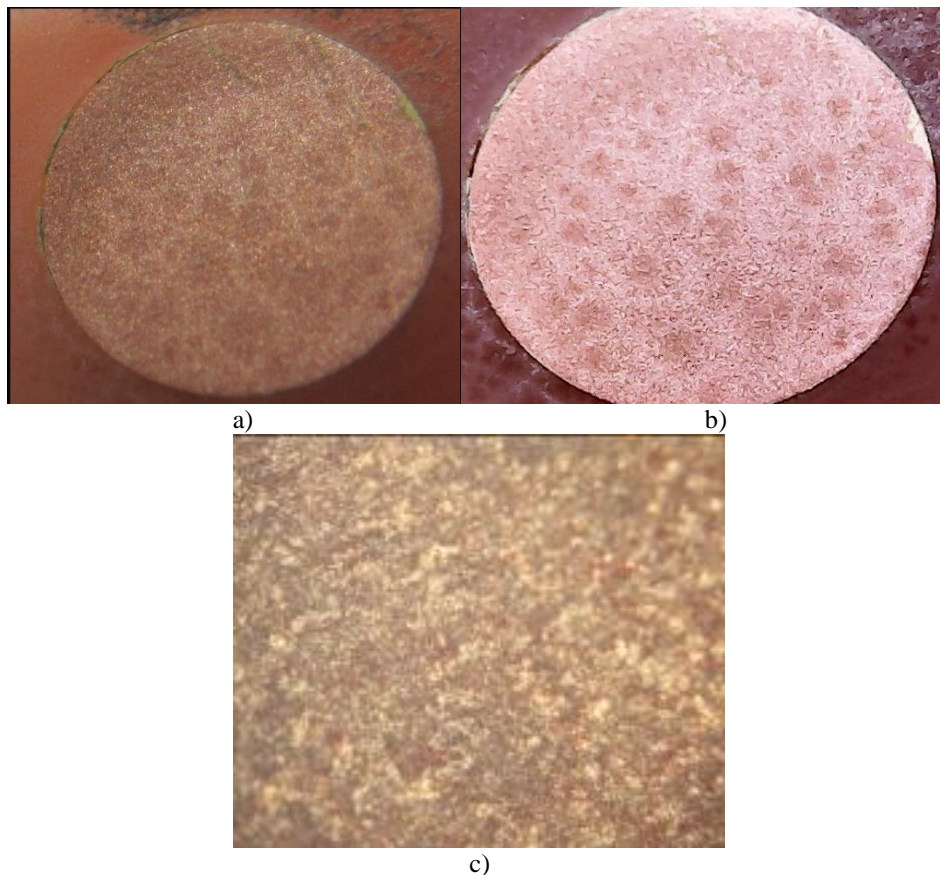
Slika 16. Krivulje potenciodinamičke polarizacije za Cu u $0,5\ mol\ dm^{-3}$ NaCl otopini uz miješanje, bez i uz dodatak propolisa u otopinu ili nanesenog kao prevlaka na Cu

3.4. Optička ispitivanja površina elektroda

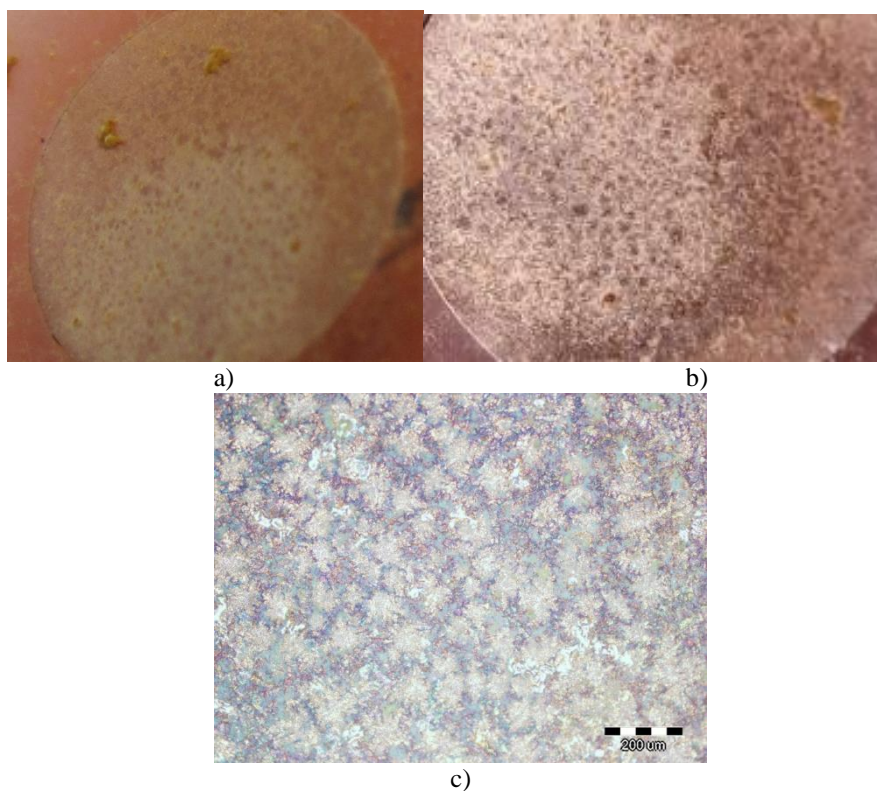
Nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja površina Cu elektroda je osušena, a zatim snimljena s digitalnim fotoaparatom Canon Ixus 1000 u makro načinu rada nakon čega je ispitana USB i optičkim mikroskopom kako bi se utvrdilo stanje površine. Rezultati ispitivanja prikazani su na slikama 17-22.



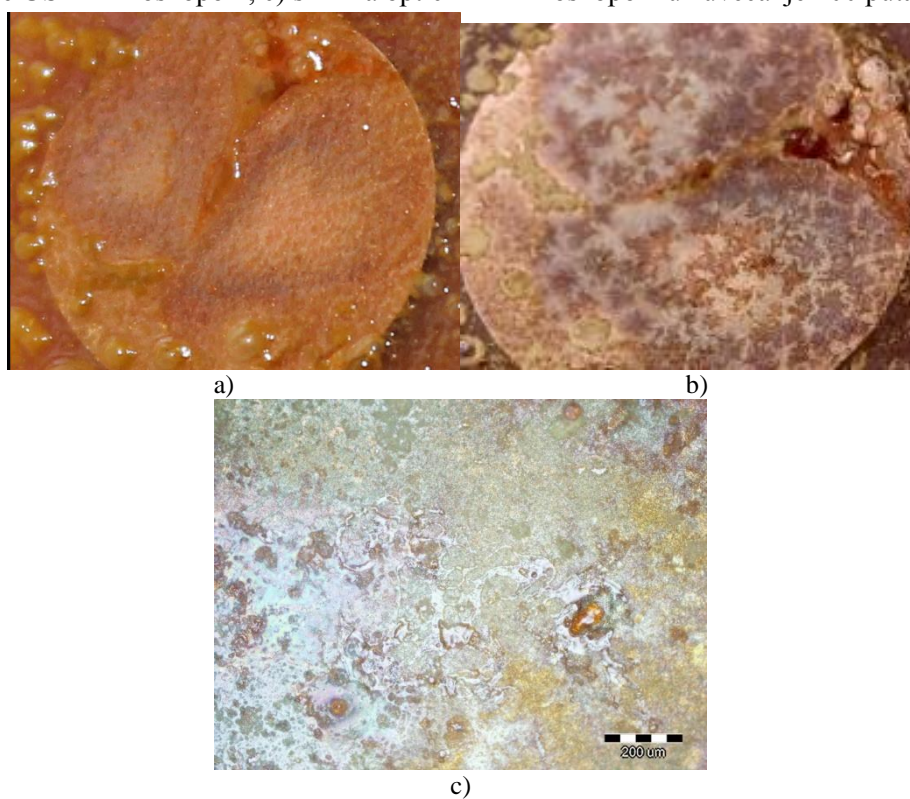
Slika 17. Površina Cu elektrode nakon potenciodinamičkog polarizacijskog ispitivanja u mirujućoj NaCl otopini: a) makro snimka površine, b) snimka optičkim mikroskopom uz uvećanje 100 puta



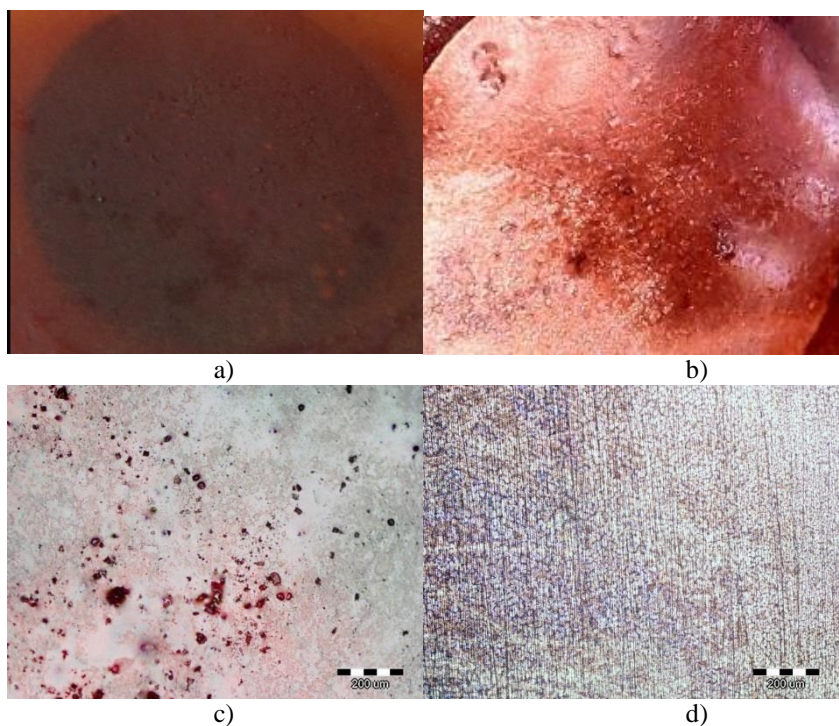
Slika 18. Površina Cu elektrode nakon potenciodinamičkog polarizacijskog ispitivanja u NaCl otopini uz miješanje: a) makro snimka površine, b) snimka površine USB mikroskopom, c) snimka optičkim mikroskopom uz uvećanje 100 puta



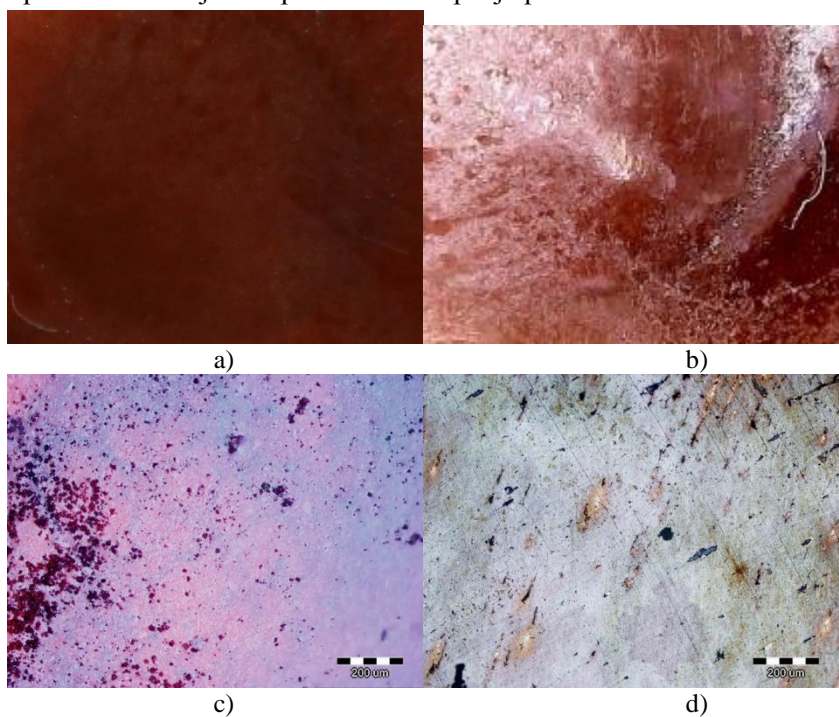
Slika 19. Površina Cu elektrode nakon potenciodinamičkog polarizacijskog ispitivanja u NaCl otopini uz dodatak 4 ml propolisa, bez miješanja: a) makro snimka površine, b) snimka površine USB mikroskopom, c) snimka optičkim mikroskopom uz uvećanje 100 puta



Slika 20. Površina Cu elektrode nakon potenciodinamičkog polarizacijskog ispitivanja u NaCl otopini uz dodatak 4 ml propolisa, uz miješanje: a) makro snimka površine, b) snimka površine USB mikroskopom, c) snimka optičkim mikroskopom uz uvećanje 100 puta



Slika 21. Površina Cu elektrode s prevlakom nakon potenciodinamičkog polarizacijskog ispitivanja u mirujućoj NaCl otopini: a) makro snimka površine, b) snimka površine USB mikroskopom, c) snimka optičkim mikroskopom uz uvećanje 100 puta, d) snimka optičkim mikroskopom uz uvećanje 100 puta nakon otapanja prevlake u etanolu



Slika 22. Površina Cu elektrode s prevlakom nakon potenciodinamičkog polarizacijskog ispitivanja u NaCl otopini uz miješanje: a) makro snimka površine, b) snimka površine USB mikroskopom, c) snimka optičkim mikroskopom uz uvećanje 100 puta, d) snimka optičkim mikroskopom uz uvećanje 100 puta nakon otapanja prevlake u etanolu

4. RASPRAVA

U znanstvenoj i tehničkoj literaturi o koroziji postoje opisi i liste brojnih kemijskih spojeva koji pokazuju sposobnost inhibicije korozije pojedinih metala. Da bi neki spoj postao prihvatljiv inhibitor korozije, on mora zadovoljiti odgovarajuće uvjete kao što su dostupnost, ekonomičnost, netoksičnost za ljude i okolinu te mora biti djelotvoran u inhibiranju korozije.⁽⁴³⁾ Veliki nedostatak brojnih djelotvornih inhibitora korozije je njihova toksičnost. Zbog toga su vrlo djelotvorni inhibitori korozije, kao što su šestorovalentni krom, arsenovi oksidi, nitriti, itd. danas zabranjeni za uporabu. Novija istraživanja usmjerena su na otkrivanje djelotvornih inhibitora korozije koji bi bili ekološki prihvatljivi, tj. netoksični za ljude i organizme s kojima će biti u dodiru te biorazgradljivi. Sve više se istražuju prirodne tvari koje bi mogle poslužiti kao inhibitori korozije kao što su različiti biljni ekstrakti.^(30-32,44-48) Pčelinji proizvodi kao što su med i propolis spadaju u relativno jeftine, lako dostupne i obnovljive prirodne proizvode bogate različitim organskim spojevima kao što su polifenolni spojevi, saharidi, organske kiseline, vitamini, itd. što ih čini potencijalnim inhibitorima korozije. Ispitivanja su pokazala da je med djelotvoran inhibitor korozije kositra,⁽⁴⁹⁾ legura bakra⁽⁵⁰⁾ i aluminijska.^(51,52)

U ovom radu provedena su ispitivanja inhibicijskog djelovanja propolisa na koroziju Cu u 0,5 mol dm⁻³ NaCl otopini. Ispitano je djelovanje propolisa dodanog u otopinu NaCl (4 ml), kao i inhibicijsko djelovanje suhe prevlake propolisa, koja je dobivena sušenjem alkoholnog ekstrakta propolisa na površini metala u vremenskom periodu od 24 sata, nakon čega su provedena elektrokemijska mjerenja.

Ispitivanja su provedena u mirujućoj otopini NaCl kao i u otopini koja se miješala pomoću magnetske miješalice s brzinom vrtnje miješala od 250 okretaja u minuti.

Elektrokemijska ispitivanja obuhvaćala su mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga u vremenskom periodu od 60 minuta, nakon čega su napravljena mjerenja linearne polarizacije te potenciodinamička polarizacijska mjerenja. Sva ispitivanja su provedena pri temperaturi od 25 °C.

Na slici 8. prikazani su rezultati mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga za Cu u 0,5 mol dm⁻³ NaCl otopini bez i uz miješanje magnetskom miješalicom. Vidljivo je da nakon uranjanja elektrode u elektrolit dolazi do negativiranja potencijala otvorenog strujnog kruga, najvjerojatnije zbog adsorpcije kloridnih iona na površinu

bakra. Negativiranje potencijala je u početku naglo, a zatim sve sporije te je nakon 40-ak minuta uspostavljen stabilan potencijal otvorenog strujnog kruga.

Na slici 9. prikazani su rezultati praćenja potencijala otvorenog strujnog kruga za Cu u mirujućoj 0,5 mol dm⁻³ NaCl otopini, bez i uz dodatak propolisa u otopinu ili nanesenog kao prevlaka na Cu. Vidljivo je da dodatak propolisa u otopinu dovodi do nešto sporijeg negativiranja potencijala otvorenog strujnog kruga što može ukazivati da dolazi do adsorpcije određenih organskih spojeva prisutnih u propolisu na površinu Cu elektrode. Nakon 60 minuta nema značajne razlike potencijala otvorenog strujnog kruga bakra u NaCl otopini bez i uz dodatak 4 ml propolisa. Prevlaka propolisa dovodi do značajne promjene ponašanja Cu elektrode izložene NaCl otopini. Potencijal elektrode s prevlakom je znatno pozitivniji u odnosu na potencijal otvorenog strujnog kruga Cu u NaCl otopini te se lagano pozitivira s vremenom. Ovo ponašanje ukazuje na značajno inhibicijsko djelovanje prevlake propolisa na bakar u NaCl otopini. Na slici 10. prikazan je utjecaj miješanja elektrolita na vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga bakra u 0,5 mol dm⁻³ NaCl otopini bez i u prisutvu propolisa u otopini ili kao prevlaka na elektrodi. Vidljivo je da miješanje pridonosi bržoj stabilizaciji potencijala otvorenog strujnog kruga te dovodi do negativiranja vrijednosti potencijala. I pri ovim uvjetima vidljiva je značajna razlika potencijala između bakrene elektrode na kojoj je nanescena prevlaka propolisa i potencijala elektroda uronjenih u NaCl otopinu bez i u prisustvu 4 ml propolisa. Vrijednosti promjene potencijala bakra s vremenom u otopini NaCl bez i u prisustvu različitih koncentracija propolisa prikazane su u tablici 1.

Tablica 1. Vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga za bakar u NaCl otopini bez i u prisustvu propolisa

t / min	0	10	30	40	50	60
0,5 M NaCl, mirujuća otopina	-0,217	-0,269	-0,270	-0,272	-0,272	-0,273
0,5 M NaCl, miješanje	-0,270	-0,286	-0,293	-0,295	-0,297	-0,299
0,5 M NaCl + 4 ml propolisa, mirujuća otopina	-0,166	-0,208	-0,266	-0,273	-0,277	-0,282
0,5 M NaCl + 4 ml propolisa, miješanje	-0,243	-0,311	-0,318	-0,320	-0,321	-0,323
0,5 M NaCl, mirujuća otopina prevlaka propolisa	-0,140	-0,131	-0,122	-0,117	-0,114	-0,112
0,5 M NaCl, miješanje prevlaka propolisa	-0,148	-0,137	-0,133	-0,128	-0,123	-0,119

Nakon 60 minuta praćenja potencijala otvorenog strujnog kruga provedeno je mjerenje metodom linearne polarizacije u cilju određivanja vrijednosti polarizacijskog otpora. Na slici 11. prikazani su rezultati mjerenja za bakar u mirujućoj $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini i uz miješanje otopine magnetskom miješalicom. Može se vidjeti da miješanje otopine dovodi do smanjenja nagiba linearnog dijela krivulje, a kako se polarizacijski otpor određuje iz nagiba, to ujedno znači da gibanje elektrolita dovodi do smanjenja polarizacijskog otpora. Vrijednost polarizacijskog otpora predstavlja mjeru otpornosti materijala na koroziju, što je vrijednost veća to je materijal otporniji na koroziju. Smanjenje ove vrijednosti ukazuje na manju korozijsku otpornosti bakra u uvjetima gibanja otopine.

Na slici 12. prikazane su krivulje linearne polarizacije za Cu u mirujućoj $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini bez i uz dodatak propolisa u otopinu ili nanesenog kao prevlaka na Cu. Vidljivo je da prisustvo propolisa dovodi do značajnog povećanja nagiba linearnih dijelova krivulja, što ukazuje da dolazi do povećanja korozijske otpornosti bakra. To je osobito izraženo u slučaju čvrste prevlake propolisa na bakru. Gibanje elektrolita dovodi do smanjenja nagiba linearnih dijelova krivulja ali je to znatnije izraženo u slučaju ispitivanja s Cu elektrodom u neinhibiranoj otopini NaCl (slika 13).

Vrijednosti polarizacijskog otpora određene iz nagiba linearnih dijelova krivulja prikazane su u tablici 2, u kojoj se također nalaze i vrijednosti prekrivenosti površine sa spojevima propolisa koje su izračunate iz izraza (19) kao i vrijednosti djelotvornosti inhibicije izračunate iz izraza (20):

$$\Theta = \left(\frac{R_{pi} - R_p}{R_{pi}} \right) \quad (19)$$

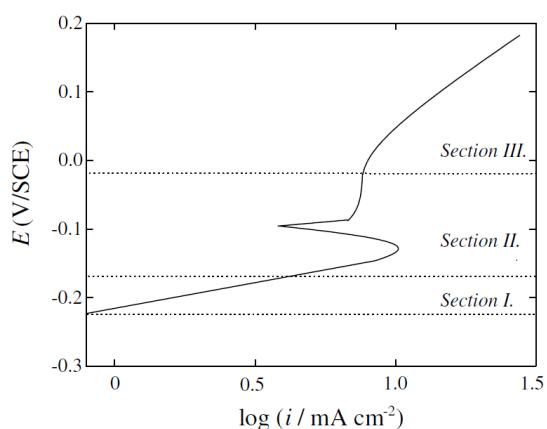
$$\eta = \Theta \times 100 \quad (20)$$

gdje R_p i R_{pi} predstavljaju vrijednosti polarizacijskog otpora bez i u prisustvu inhibitora.

Tablica 2. Vrijednosti polarizacijskih otpora prekrivenosti površine i djelotvornosti inhibicije određene mjerenjima metodom linearne polarizacije za Cu u mirujućoj 0,5 mol dm⁻³ NaCl otopini bez i u prisustvu propolisa te uz miješanje otopine.

Otopina	R_p kΩ cm ²	θ	η %
0,5 mol dm ⁻³ NaCl, bez miješanja	3,335	-	-
0,5 mol dm ⁻³ NaCl, uz miješanje	2,140	-	-
0,5 mol dm ⁻³ NaCl + 4 ml propolisa, bez miješanja	21,160	0,7492	74,92
0,5 mol dm ⁻³ NaCl + 4 ml propolisa, uz miješanje	16,090	0,8670	86,70
0,5 mol dm ⁻³ NaCl, prevlaka propolisa, bez miješanja	72,800	0,9271	92,71
0,5 mol dm ⁻³ NaCl, prevlaka propolisa, uz miješanje	64,400	0,9668	96,68

Na slici 14. prikazane su potenciodinamičke polarizacijske krivulje za Cu u mirujućoj 0,5 mol dm⁻³ otopini NaCl i uz miješanje otopine. Kako su ispitivanja provedena u otopini NaCl koja nije bila deaerirana i u stalnom kontaktu sa zrakom, katodna reakcija bi trebala biti redukcija kisika. Iz slike je vidljivo da gibanje elektrolita dovodi do intenzivnije katodne reakcije redukcije što se očituje u većim vrijednostima katodnih gustoća struja. To se može objasniti većom brzinom difuzije kisika koja dovodi i do intenzivnije reakcije redukcije kisika na katodi.⁽⁵³⁾ Anodni dio polarizacijskih krivulja karakterizira otapanje bakra u korozivskom mediju, a može se podijeliti na tri odvojena područja: linearno Tafelovo područje, pseudopasivno područje i područje u kojem dolazi do porasta gustoće struje, kao što je shematski prikazano na slici 23.⁽⁴⁾



Slika 23. Tipična anodna polarizacijska krivulja za bakar u kloridnoj otopini⁽⁴⁾

U linearnom Tafelovom području polarizacijsko ponašanje bakra određeno je stvaranjem topljivog kompleksa CuCl_2^- i njegove difuzije s površine metala u otopinu. Pri pozitivnijim potencijalima dolazi do formiranja korozijskih produkata na površini bakra koji smanjuju aktivno otapanje bakra u određenoj mjeri uslijed čega dolazi do određenog smanjenja gustoće struje. Prema literaturi smanjenje gustoće struje najčešće se objašnjava nastajanjem površinskih spojeva CuCl i Cu_2O . Pri tome nastajanje CuCl spoja se odvija znatno brže od njegove kompleksacije u CuCl_2^- spoj i difuzije u otopinu. Daljnjim porastom potencijala dolazi do porasta gustoće struje što ukazuje da nastali površinski spojevi ne predstavljaju pravi kompaktni zaštitni film te se otapanje bakra nastavlja stvaranjem topljivih Cu(II) spojeva. Iz slike 18. vidljivo je da gibanje elektrolita dovodi i do povećanja anodnih gustoća struje, što rezultira većim otapanjem bakra u NaCl otopini.

Na slikama 15. i 16. može se vidjeti utjecaj propolisa na potenciodinamičke polarizacijske krivulje Cu u mirujućoj otopini NaCl (slika 15.) i uz miješanje otopine (slika 16). Vidljivo je da dodatak propolisa u otopinu dovodi do negativiranja korozijskog potencijala kao i sniženja katodnih i anodnih gustoća struja s time da je značajnije smanjenje katodnih gustoća struja. Zaštita bakra prevlakom propolisa dovodi do značajnog pozitiviranja korozijskog potencijala kao i smanjenja katodnih i anodnih gustoća struja s time da je utjecaj prevlake na anodne gustoće struje veći.

Iz polarizacijskih krivulja određeni su korozijski parametri koji su prikazani u tablici 3, a također je izračunata prekrivenost površine i djelotvornost inhibicije korozije prema formulama (21) i (20):

$$\theta = \frac{i_{\text{kor}} - (i_{\text{kor}})_i}{i_{\text{kor}}} \quad (21)$$

Tablica 3. Korozijski parametri za Cu u NaCl otopini bez i u prisustvu propolisa

otopina	B_k V dek ⁻¹	b_a V dek ⁻¹	i_{kor} $\mu\text{A cm}^{-2}$	E_{kor} V	θ	η
0,5 mol dm ⁻³ NaCl						
mirujuća	-0,141	0,058	3,70	-0,270	-	-
miješanje	-0,060	0,040	11,25	-0,255	-	-
0,5 mol dm ⁻³ NaCl + 4 ml propolisa						
mirujuća	-0,162	0,070	1,06	-0,340	0,7135	71,35
miješanje	-0,120	0,072	1,96	-0,348	0,8258	82,58
0,5 mol dm ⁻³ NaCl, prevlaka propolisa						
mirujuća	-0,219	0,067	0,22	-0,138	0,9394	93,94
miješanje	-0,202	0,087	0,36	-0,141	0,9680	96,80

Iz tablice je vidljivo da propolis značajno smanjuje gustoću korozivne struje osobito kada je nanesen na površinu elektrode u obliku prevlake. Gibanje elektrolita povećava korozivnu gustoću struje bakra bez i u prisustvu propolisa s time što je povećanje korozivne gustoće struje znatno veće kod potenciodinamičkih ispitivanja na Cu u NaCl otopini bez propolisa.

Nakon elektrokemijskih ispitivanja elektrode su izvađene iz elektrokemijske ćelije i osušene, a zatim se pristupilo optičkim metodama određivanja stanja površine i to najprije snimanjem površine elektroda s digitalnim fotoaparatom Canon IXUS 1000 u Makro načinu rada, nakon čega su površine snimljene s USB mikroskopom. Snimke optičkim mikroskopom napravljene su na Metalurškom fakultetu u Sisku na mikroskopu Olympus GX51 osim u slučaju slike 18. c) koja je dobivena korištenjem optičkog mikroskopa BK-Polr.

Na slikama 17. i 18., koje prikazuju stanje površine Cu elektrode nakon polarizacijskih mjerenja u otopini NaCl bez i uz miješanje elektrolita, vidljivo je da dolazi do opće korozije bakra. Plava obojenja na snimci površine koja je dobivena optičkim mikroskopom (slika 17 b)) ukazuju na prisustvo bakrovog klorida u kombinaciji s bakrovim oksidom i hidroksidom. Naime, istraživanja su utvrdila da je u neutralnim kloridnim otopinama dominantan korozivni produkt na površini bakra CuCl, koji s vremenom prelazi u Cu₂O, a dugotrajnim izlaganjem oksidira do Cu(OH)₂, Cu₂(OH)₃Cl ili CuCO₃·Cu(OH)₂.⁽⁴⁾ Plavo obojenje nije zamijećeno na slici 18. c) na kojoj je prikazana površina Cu elektrode nakon ispitivanja u uvjetima miješanja otopine, a koja je dobivena pomoću mikroskopa Bk-Polr. Razlog se najvjerojatnije nalazi u činjenici da je ova slika slikana neposredno nakon mjerenja dok su ostala mikroskopska ispitivanja površine napravljena na Metalurškom fakultetu u Sisku, pri čemu je prošlo određeno vrijeme u kojem je došlo do formiranja spojeva oksida i hidroksida na površini Cu elektrode.

Na slikama 19. i 20. prikazane su površine Cu elektroda nakon potenciodinamičkih polarizacijskih ispitivanja u NaCl otopini u kojoj je dodano 4 ml propolisa. Uranjanjem Cu elektrode u otopinu dolazi do vezivanja spojeva propolisa na površini elektrode, što se može vidjeti i iz makro snimaka napravljenih digitalnim fotoaparatom, a naročiti na mikroskopskim snimkama površine. Zanimljivo je primijetiti da se više propolisa veže na elektrodu kod miješanja otopine magnetskim miješalom (slike 20 a), b), c)) nego u mirujućoj otopini. Promatrajući gustoće korozivne struje iz tablice 3 vidljivo je da je gustoća korozivne struje za Cu kod

mjerenja u otopini NaCl uz dodatak 4 ml propolisa tek neznatno veća u odnosu na gustoću korozivne struje za Cu u mirujućoj otopini, za razliku od ispitivanja u NaCl otopini bez propolisa gdje je utvrđena značajna razlika u vrijednostima gustoća struje za ispitivanja u mirujućoj i miješajućoj otopini.

Slike 21. i 22. pokazuju stanje površine Cu elektrode prekrivene prevlakom nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja. Vidljivo je da prevlaka propolisa prekriva površinu Cu elektrode koja se jedva nadzire ispod prevlake, što ukazuje na dobru prionjivost propolisa na Cu elektrodi. Ispitivanjem površine elektroda nakon otapanja prevlake propolisa u etanolu može se vidjeti da je površina elektroda u velikoj mjeri ostala sačuvana kako u mirujućoj tako i u otopini uz miješanje (slike 21 i 22 d)), što ukazuje na visoka zaštitna svojstva prevlake propolisa za bakar u otopini NaCl.

5. ZAKLJUČCI

- Suha prevlaka propolisa znatno pozitivira potencijal otvorenog strujnog kruga Cu u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini. Dodatak propolisa u otopinu značajnije ne mijenja stabilnu vrijednost potencijala otvorenog strujnog kruga bakra. Miješanje otopine dovodi do stabilizacije potencijala otvorenog strujnog kruga pri nešto negativnijim vrijednostima u odnosu na ispitivanja u otopinama u kojima je dodano 4 ml propolisa, u mirujućoj otopini, pri čemu miješanje najmanje mijenja potencijal Cu elektrode zaštićene prevlakom propolisa.
- Vrijednosti polarizacijskog otpora za Cu u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini značajno su veće u prisustvu propolisa, što ukazuje na njegovo inhibicijsko djelovanje. Miješanje otopine dovodi do opadanja vrijednosti polarizacijskog otpora Cu pri čemu je ovo smanjenje značajnije izraženo kod ispitivanja Cu u neinhibiranoj NaCl otopini. Djelotvornost inhibicije korozije kreće se od 74,92 do 86,70 % u otopinama u kojima je dodano 4 ml propolisa, dok je kod zaštite bakra prevlakama propolisa dobivena djelotvornost od 96,68 %.
- Gustoće korozijske struje značajno se smanjuju u prisustvu propolisa (dodanog u otopinu ili kao prevlaka), što također ukazuje na njegovo djelovanje kao inhibitora korozije Cu u NaCl otopini. Miješanje dovodi do porasta gustoća korozijske struje, ali je ovaj porast znatno manje izražen u prisustvu propolisa u odnosu na čistu NaCl otopinu. Najmanje gustoće korozijskih struja dobivene su kod mjerenja s Cu elektrodama s prevlakom propolisa.
- Optičke metode ispitivanja površine Cu elektroda nakon potenciodinamičkih polarizacijskih ispitivanja pokazale su da dolazi do vezivanja spojeva propolisa na površinu elektrode te da je ovo vezivanje više izraženo pri miješanju otopine. Prevlaka propolisa i nakon polarizacijskih ispitivanja u potpunosti prekriva površinu Cu elektrode koja se jedva nadzire ispod prevlake, što ukazuje na dobru prionjivost propolisa na Cu elektrodi. Ispitivanje površine elektroda nakon otapanja prevlake propolisa u etanolu pokazala su da je površina elektroda u velikoj mjeri ostala sačuvana kako u

mirujućoj tako i u otopini uz miješanje, što ukazuje na visoka zaštitna svojstva prevlake propolisa za bakar u NaCl otopini.

6. LITERATURA

1. URL: [https://hr.wikipedia.org/wiki/Bakar_\(element\)](https://hr.wikipedia.org/wiki/Bakar_(element)) (11.10.2016.)
2. *I. Esih, Z. Dugi*, Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga Zagreb, 1990.
3. *L. L. Sheir, R. A. Jarman, G. T. Burstein*, Corrosion 1, Butterworth Heinemann, Oxford, Engleska, 1994.
4. *G. Kear, B. D. Barker, F. C. Walsh*, Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media- a critical review, Corros. Sci. **46** (2004) 109-135.
5. *H. Otmačić, E. Stupnišek-Lisac*, Copper corrosion inhibitors in near neutral media, Electrochim. Acta **48** (2003) 985-991.
6. *H. Otmačić Čurković, E. Stupnišek-Lisac, H. Takenouti*, The influence of pH value on the efficiency of imidazole based corrosion inhibitors of copper, Corros. Sci. **52** (2010) 398-405.
7. *C. Fiaud*, Proceedings of the 8th European Symposium of Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, N. S., Sez. V, Suppl. No. **10** (1995) 929-949.
8. *V. S. Sastri*, Green corrosion inhibitors, John Wiley & Sons, New Jersey, USA, 2011.
9. *J. O`M. Bockris, S. U. M. Khan*, Surface electrochemistry, Plenum Press, 1993.
10. *I. L. Rosenfeld*, Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill, New York, 1981.
11. *H. H. Uhlig, R. W. Revie*, Corrosion and Corrosion Control, John Wiley & Sons, New York, 1985.
12. *L. Vrsalović*, Studija inhibitorskog djelovanja fenolnih kiselina na koroziju Al-Mg slitina, Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2008.
13. *S. Papavinasam*, Uhlig's Corrosion Handbook, second edition, edited by R. Winston Revie, Wiley, New York, 2000.
14. *Z.A. Foroulis*, Proceedings of Symposium on Basic and Applied Corrosion Research, NACE, Houston, 1969.
15. *L.L. Shreir, R.A. Jarman & G.T. Burstein*, "Corrosion vol 2", third edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1994.
16. *T. Y. Soror, M. A. El-Ziady*, Effect of cetyl trimethyl ammonium bromide on the corrosion of carbon steel in acids, Mater. Chem. Phys. **77** (2002) 697-703.
17. *P. R. Roberge*, Handbook of Corrosion Engineering, McGraw-Hill, New York, 1999.
18. *J. G. Thomas*, Corrosion vol. 2, London Newnes-Butterworths, 1976.

19. *V. S. Sastri*, Corrosion Inhibitors Principles and Applications, John Wiley & Sons, Chichester, West Sussex, England, 1998.
20. *M. Sahin, S. Biligic, H. Yilmaz*, The inhibition effects of some cyclic nitrogen compounds on the corrosion of the steel in NaCl mediums, *Appl. Surf. Sci.* **195** (2002) 1-4.
21. *G. Schmitt*, Proc. of the 10th European Symposium on Corrosion Inhibitors, *Ann. Univ. Ferrara, N.S., Sez. V, Suppl. N.12*, (2005) 1075-1116.
22. *H. Farooqi, A. Hussain, M. A. Quraishi, P. A. Saini*, Study of low cost eco-friendly compounds as corrosion inhibitors for cooling systems, *Anti-Corros. Methods M.* **46** (1999) 328-335.
23. *M. Bethencourt, F. J. Botana, J. J. Calvino, M. Marcos, M. A. Rodriguez-Cacón*, Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminium alloys: a review, *Corros. Sci.* **40** (1998) 1803-1819.
24. *G. T. Hefter, N. A. North, S. H. Tan*, Organic corrosion inhibitors in neutral solutions; Part 1 — Inhibition of steel, copper, and aluminum by straight chain carboxylates, *Corrosion* **53** (1997) 657-675.
25. *G. Bereket, A. Yourt*, The inhibition effect of amino acids and hydroxy carboxylic acids on pitting corrosion of aluminum alloy 7075, *Corros. Sci.* **43** (2001) 1179-1195.
26. *L. F. Lin, C. Y. Chao, D. D. Macdonald*, A Point Defect Model for Anodic Passive Films: II . Chemical Breakdown and Pit Initiation, *J. Electrochemical Soc.* **128** (1981) 1194-1201.
27. *B. Müller*, Corrosion inhibition of aluminium and zinc pigments by saccharides, *Corros. Sci.* **44** (2002) 1583-1591.
28. *E. Stupnišek-Lisac, A. Gazivoda, M. Madžarac*, Evaluation of non-toxic corrosion inhibitors for copper in sulphuric acid, *Electrochim. Acta* **47** (2002) 4189-4194.
29. *H. Otmačić, J. Telegdi, K. Papp, E. Stupnišek-Lisac*, Protective properties of an inhibitor layer formed on copper in neutral chloride solution, *J. Appl. Electrochem.* **34** (2004) 545-550.
30. *M. Bendahou, M. Benabdellah, B. Hammouti*, A study of rosemary oil as a green corrosion inhibitor for steel in 2M H₃PO₄, *Pigm. Resin Technol.* **35** (2006) 95-100.

31. *M. Kliškić, J. Radošević, S. Gudić, V. Katalinić*, Aqueous extract of *Rosmarinus officinalis* L. as inhibitor of Al-Mg alloy corrosion in chloride solution, *J. Appl. Electrochem.* **30** (2000) 823-830.
32. *G. O. Avwiri, F. O. Igho*, Inhibitive action of *Vernonia amygdalina* on the corrosion of aluminium alloys in acidic media, *Mater. Lett.* **57** (2003) 3705-3711.
33. *G. A. Burdock*, Review of the Biological Properties and Toxicity of Bee Propolis (Propolis), *Food and Chemical Toxicology* **36** (1998) 347-363.
34. URL: <https://www.pcelarstvo-radosevic.hr/blog/sto-je-propolis/> (12.10.2016.)
35. URL: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Propolis> (12.10.2016.)
36. *Mc Marcucci*, Propolis: chemical composition, biological properties and therapeutic activity, *Apidologie*, Springer Verlag **26** (1995) 83-99.
37. *M. Stern, A. L. Geary*, Electrochemical polarization – a theoretical analysis of the shape of polarization curve, *J. Electrochem. Soc.* **104** (1957) 56-63.
38. *M. Stern*, A method for determining corrosion rates from linear polarization data, *Corrosion* **14** (1958) 440-444.
39. *O'M. Bockris i A. K. N. Reddy*, *Modern Electrochemistry*, Vol.2, Plenum Press, New York, 1970.
40. *D. Landolt*, *Introduction to Surface Reactions: Electrochemical Basis of Corrosion*, u P. Marcus, J. Oudar (ur.) *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, Marcel Dekker, New York, 1995.
41. Southampton Electrochemistry Group, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood, London, 1990.
42. PAR, Application Note CORR-4, *Electrochemistry and Corrosion Overview and Techniques*.
43. *D. Čamovska, S. Mladenović*, *Zaštita metala od korozije inhibitorima*, Monografija Korozija i zaštita materijala, Hadar, Beograd, Srbija (2012).
44. *T. Tuken, B. Yazici, M. Erbil*, An investigation of natural occurring corrosion inhibitors, *Proceedings of the 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors (9 SEIC) Ann. Univ. Ferrara, N.S., Sez. V, Suppl. N.* (2000) 115-126.
45. *S. Bilgic*, Corrosion inhibition effects of eco friendly inhibitors in acidic media, *Korozyon* **13** (2005) 3- 11.
46. *P.B. Raja, M.G. Sethraman*, Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media – A review, *Mat. Lett.* **62** (2008) 113-116.

47. *M. Sangeetha, R. Rajendran, T.S. Muthumegala, A. Krishnaveni*, Green corrosion inhibitors – An Overview, *Zaštita materijala* **52** (2011) 3-19.
48. *N. Patni, S. Agrawal, P. Shah*, Greener approach towards corrosion inhibition, *Chinese Journal of Engineering* (2013) 1-10.
49. *I. Radojčić, K. Berković, S. Kovač, J. Vorkapić-Furač*, Natural honey and black radish juice as tin corrosion inhibitors, *Corros. Sci.* **50** (2008) 1498-1504.
50. *L. Vrsalović, S. Gudić, M. Kliškić, Salvia officinalis* L. honey as corrosion inhibitor for CuNiFe alloy in sodium chloride solution, *IJCT* **19** (2012) 96-112.
51. *W. B. Wan Nik, M.F. Zulkifli, R. Rosliza, M.J. Ghazali, K.F. Khaled*, Potential of honey as corrosion inhibitor for aluminium alloy in seawater, *World Applied Science Journal* **14** (2011) 215-220.
52. *S. Gudić, L. Vrsalović, M. Kliškić, I. Jerković, A. Radonić, M. Zekić*, Corrosion inhibition of AA 5052 aluminium alloy in NaCl solution by different types of honey, *Int. J. Electrochem. Sci.* **11** (2016) 998-1011.
53. *R. Babolan*, Corrosion tests and standards, Application and interpretation-second edition, ASTM International, USA, 2005.