

# Inhibicija korozije bakra netoksičnim prirodnim spojevima

---

Hrepić, Antea

Master's thesis / Diplomski rad

2021

*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:167:064520>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-26**

*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**Inhibicija korozije bakra netoksičnim  
prirodnim spojevima**

**DIPLOMSKI RAD**

**ANTEA HREPIĆ**  
**Matični broj: 124**

**Split, rujan 2021.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**

**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE**

**ORGANSKA KEMIJA I BIOKEMIJA**

**Inhibicija korozije bakra netoksičnim  
prirodnim spojevima**

**DIPLOMSKI RAD**

**ANTEA HREPIĆ**

**Matični broj: 124**

**Split, rujan 2021.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**GRADUATE STUDY OF CHEMISTRY**  
**ORGANIC CHEMISTRY AND BIOCHEMISTRY**

**Corrosion inhibition of copper by non-toxic  
natural compounds**

**DIPLOMA THESIS**

**ANTEA HREPIĆ**  
**Parent number: 124**

**Split, September 2021**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

**Sveučilište u Splitu**

**Kemijsko-tehnološki fakultet**

**Studij:** Diplomski studij Kemije; Organska kemija i biokemija

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo

**Tema rada** prihvaćena je na VI. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, održanoj 15. i 16. 12. 2020.

**Mentor:** izv. prof. dr. sc. Ivana Smoljko

**Pomoć pri izradi:** izv. prof. dr. sc. Ivana Smoljko

### Inhibicija korozije bakra netoksičnim prirodnim spojevima

Antea Hrepić, 124

#### Sažetak

U ovom radu ispitana je mogućnost primjene želatine te smjese želatine i alge *Padina pavonica* kao netoksičnih zaštitnih prevlaka bakra u  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  otopini NaCl pri različitim temperaturama. Prirodni netoksični spojevi nanoseni su na površinu bakra sol-gel postupkom uranjanjem. Istraživanja su provedena elektrokemijskim metodama (metoda mjerenja potencijala otvorenog kruga, metoda linearne polarizacije i potenciodinamička polarizacijska metoda), dok je površina ispitivanog materijala analizirana pomoću optičkog mikroskopa. Analize pokazuju kako prevlaka želatine smanjuje brzinu korozije bakra u ispitivanoj otopini, dok prevlaka želatine i *Padina pavonica* ima veći antikorozivni učinak od sume njihovih pojedinačnih djelovanja, tj. povećava stupanj inhibicije bakra u otopini kloridnih iona. Navedeno je posebno naglašeno kod prevlake želatine i alge masene koncentracije  $0,8 \text{ g dm}^{-3}$ , gdje je postignuta inhibicija korozije preko 90 %. Dobiveni rezultati pokazuju kako je smjesa želatine i *Padina pavonica* mješoviti inhibitor, a veća zaštita bakra u ispitivanim uvjetima može se objasniti synergizmom ispitivanih netoksičnih organskih spojeva.

**Ključne riječi:** bakar, želatina, *Padina pavonica*, inhibitor korozije, synergizam, elektrokemijske metode

**Rad sadrži:** 120 stranica, 45 slika, 10 tablica i 247 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

1. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović	predsjednik
2. izv. prof. dr. sc. Marija Čosić	član
3. izv. prof. dr. sc. Ivana Smoljko	član-mentor

**Datum obrane:** 22. rujna 2021.

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

## DIPLOMA THESIS

**University of Split**

**Faculty of Chemistry and Technology**

**Study:** Graduate Study of Chemistry; Organic Chemistry and Biochemistry

**Scientific area:** Technical Sciences

**Scientific field:** Chemical Engineering

**Thesis subject** was approved by Faculty of Chemistry and Technology in Split, session no. VI. (15 and 16 December 2020)

**Mentor:** Ph. D. Ivana Smoljko, Associate Professor

**Technical assistance:** Ph. D. Ivana Smoljko, Associate Professor

### Corrosion inhibition of copper by non-toxic natural compounds

Antea Hrepić, 124

#### Abstract

The possibility of using gelatine and a mixture of gelatine and alga *Padina pavonica* as non-toxic protective coatings of copper in 0.5 mol dm<sup>-3</sup> NaCl solution at different temperatures was studied in the present work. Natural non-toxic compounds were deposited on the copper surface by the dip-coating method. This study was carried out by electrochemical techniques (open circuit potential measurement, linear polarisation, and potentiodynamic polarisation measurement), while the specimen's surface was examined using optical microscope. Analyses show that the gelatine coating reduces the corrosion rate of copper in the test solution, while the gelatine and *Padina pavonica* coating have a greater anticorrosive effect than the sum of their individual actions, ie. increases the degree of inhibition of copper in chloride ion solution. This is especially emphasized in the coating of gelatine and alga with a mass concentration of 0.8 g dm<sup>-3</sup>, whereby corrosion inhibition of over 90% is achieved. The results obtained showed that the mixture of gelatine and *Padina pavonica* is a mixed inhibitor, and the higher protection of copper under the tested conditions can be explained by the synergism of the tested non-toxic organic compounds.

**Keywords:** copper, gelatine, *Padina pavonica*, corrosion inhibition, synergism, electrochemical methods

**Thesis contains:** 120 pages, 45 figures, 10 tables and 247 references

**Origin in:** Croatian

#### Defence committee:

- |  |              |
|--|--------------|
| 1. Ph. D. Ladislav Vrsalović, Full Professor | chair person |
| 2. Ph. D. Marija Ćosić, Associate Professor  | member       |
| 3. Ph. D. Ivana Smoljko, Associate Professor | supervisor   |

**Defence date:** 22 September 2021

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

*Diplomski rad izrađen je u Zavodu za elektrokemiju i zaštitu materijala  
Kemijско-tehnološkog fakulteta u Splitu, pod mentorstvom izv. prof. dr. sc.  
Ivane Smoljko, u razdoblju od lipnja do rujna 2021. godine.*



*Hvala mojoj mentorici, izv. prof. dr. sc. Ivani Smoljko, na znanju i iskustvu koje mi je prenijela dok sam pisala ovaj rad.*

*Posebno hvala što mi je pokazala koliko su strpljenje, upornost, odgovornost i entuzijizam potrebni kako bih uspješno nastavila svoje obrazovanje.*

*Hvala roditeljima i prijateljima koji su mi bili najveća podrška kada je bilo najpotrebnije.*

## ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

Uzorak smeđe alge *Padina pavonica* osušiti te samljeti, a uzorak komercijalne želatine analizirati infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom kako bi se karakterizirale u njemu prisutne funkcijske skupine.

Ispitati korozijsko ponašanje bakra (čistoće 99,9 %) bez i s prevlakom želatine ili želatine s dodatkom alge *Padina pavonica* u koncentraciji  $0,1 \text{ g dm}^{-3}$ ,  $0,2 \text{ g dm}^{-3}$ ,  $0,3 \text{ g dm}^{-3}$ ,  $0,5 \text{ g dm}^{-3}$  i  $0,8 \text{ g dm}^{-3}$  u  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  otopini NaCl. Navedena ispitivanja provesti primjenom elektrokemijskih metoda, tj. mjerenjem potencijala otvorenog kruga, metodom linearne polarizacije i metodom potenciodinamičke polarizacije pri temperaturama otopine od  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . Prije i nakon provedenih polarizacijskih mjerenja, površine ispitivanih uzoraka vizualno pregledati, a detaljniju analizu površine uzoraka napraviti optičkim mikroskopom pri različitim uvećanjima.

## SAŽETAK

U ovom radu ispitana je mogućnost primjene želatine te smjese želatine i alge *Padina pavonica* kao netoksičnih zaštitnih prevlaka bakra u 0,5 mol dm<sup>-3</sup> otopini NaCl pri različitim temperaturama. Prirodni netoksični spojevi nanoseni su na površinu bakra sol-gel postupkom uranjanjem. Istraživanja su provedena elektrokemijskim metodama (metoda mjerenja potencijala otvorenog kruga, metoda linearne polarizacije i potenciodinamička polarizacijska metoda), dok je površina ispitivanog materijala analizirana pomoću optičkog mikroskopa. Analize pokazuju kako prevlaka želatine smanjuje brzinu korozije bakra u ispitivanoj otopini, dok prevlaka želatine i *Padina pavonica* ima veći antikorozivni učinak od sume njihovih pojedinačnih djelovanja, tj. povećava stupanj inhibicije bakra u otopini kloridnih iona. Navedeno je posebno naglašeno kod prevlake želatine i alge masene koncentracije 0,8 g dm<sup>-3</sup>, gdje je postignuta inhibicija korozije preko 90 %. Dobiveni rezultati pokazuju kako je smjesa želatine i *Padina pavonica* mješoviti inhibitor, a veća zaštita bakra u ispitivanim uvjetima može se objasniti sinergizmom ispitivanih netoksičnih organskih spojeva.

**Ključne riječi:** bakar, želatina, *Padina pavonica*, inhibitor korozije, sinergizam, elektrokemijske metode

## ABSTRACT

The possibility of using gelatine and a mixture of gelatine and alga *Padina pavonica* as non-toxic protective coatings of copper in 0.5 mol dm<sup>-3</sup> NaCl solution at different temperatures was studied in the present work. Natural non-toxic compounds were deposited on the copper surface by the dip-coating method. This study was carried out by electrochemical techniques (open circuit potential measurement, linear polarisation, and potentiodynamic polarisation measurement), while the specimen's surface was examined using optical microscope. Analyses show that the gelatine coating reduces the corrosion rate of copper in the test solution, while the gelatine and *Padina pavonica* coating have a greater anticorrosive effect than the sum of their individual actions, ie. increases the degree of inhibition of copper in chloride ion solution. This is especially emphasized in the coating of gelatine and alga with a mass concentration of 0.8 g dm<sup>-3</sup>, whereby corrosion inhibition of over 90% is achieved. The results obtained showed that the mixture of gelatine and *Padina pavonica* is a mixed inhibitor, and the higher protection of copper under the tested conditions can be explained by the synergism of the tested non-toxic organic compounds.

**Keywords:** copper, gelatine, *Padina pavonica*, corrosion inhibition, synergism, electrochemical methods

## SADRŽAJ

<b>UVOD</b>	<b>1</b>
<b>1. OPĆI DIO</b>	<b>3</b>
<b>1.1. BAKAR</b>	<b>3</b>
<b>1.2. KOROZIJA</b>	<b>6</b>
<b>1.2.1. Korozija prema mehanizmu djelovanja</b>	<b>7</b>
1.2.1.1. Kemijska korozija	8
1.2.1.2. Elektrokemijska korozija	9
<b>1.2.2. Korozija prema izgledu korozijskog oštećenja</b>	<b>11</b>
<b>1.2.3. Korozija prema korozijskim sredinama</b>	<b>12</b>
<b>1.2.4. Korozija bakra</b>	<b>12</b>
<b>1.3. ZAŠTITA METALA OD KOROZIJE</b>	<b>15</b>
<b>1.3.1. Inhibitori korozije metala</b>	<b>16</b>
<b>1.3.2. Zeleni inhibitori</b>	<b>19</b>
<b>1.3.3. Inhibicija korozije bakra</b>	<b>20</b>
1.3.3.1. Inhibicija korozije bakra zelenim inhibitorima	23
1.3.3.2. Mehanizam inhibicije bakra	25
<b>1.4. ŽELATINA</b>	<b>27</b>
<b>1.4.1. Polimeri</b>	<b>27</b>
1.4.1.1. Polielektroliti	27
1.4.1.2. Proteini	29
<b>1.4.2. Struktura i svojstva želatine</b>	<b>34</b>
<b>1.4.3. Vrste želatine</b>	<b>40</b>
<b>1.4.4. Proces geliranja</b>	<b>41</b>
<b>1.4.5. Želatina kao inhibitor korozije bakra</b>	<b>44</b>
<b>1.5. SMEĐE ALGE</b>	<b>46</b>
<b>1.5.1. <i>Padina pavonica</i></b>	<b>48</b>
<b>1.5.2. <i>Padina pavonica</i> kao inhibitor korozije bakra</b>	<b>60</b>
<b>1.6. METODE</b>	<b>62</b>
<b>1.6.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom – FTIR</b>	<b>62</b>
1.6.1.1. Tehnika vodoravne prigušene totalne refleksije	64
<b>1.6.2. Elektrokemijske metode</b>	<b>65</b>
1.6.2.1. Tehnike s istosmjernom strujom (DC – tehnike)	65
1.6.2.2. Određivanje korozijskog potencijala	66
1.6.2.3. Određivanje polarizacijskog otpora (metoda linearne polarizacije)	67
1.6.2.4. Tafelova ekstrapolacija (potenciodinamička polarizacijska metoda)	69

---

<b>2. EKSPERIMENTALNI DIO</b>	<b>72</b>
<b>2.1. BILJNI MATERIJAL</b>	<b>72</b>
<b>2.2. ŽELATINA</b>	<b>72</b>
<b>2.3. METODE</b>	<b>73</b>
<b>2.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom</b>	<b>73</b>
<b>2.3.2. Elektrokemijska mjerenja</b>	<b>73</b>
2.3.2.1. Radna elektroda	73
2.3.2.2. Elektrolit	76
2.3.2.3. Aparatura	76
2.3.2.4. Metode mjerenja	77
<b>3. REZULTATI I RASPRAVA</b>	<b>78</b>
<b>3.1. REZULTATI I ANALIZA – INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA S FOURIEROVOM TRANSFORMACIJOM</b>	<b>79</b>
<b>3.2. REZULTATI I ANALIZA – ODREĐIVANJE OPTIMALNE KONCENTRACIJE</b>	<b>81</b>
3.2.1. Potencijal otvorenog kruga	81
3.2.2. Linearna polarizacija	83
3.2.3. Potenciodinamička polarizacijska mjerenja	85
<b>3.3. REZULTATI I ANALIZA – UTJECAJ TEMPERATURE</b>	<b>88</b>
3.3.1. Potenciodinamička polarizacijska mjerenja	89
<b>3.4. REZULTATI I ANALIZA – OPTIČKA MIKROSKOPIJA</b>	<b>94</b>
<b>4. ZAKLJUČAK</b>	<b>96</b>
<b>5. LITERATURA</b>	<b>98</b>

## UVOD

Bakar je važan konstrukcijski tehnički materijal, zbog čega je tijekom svog životnog ciklusa izložen različitim kemijskim, fizikalnim i biološkim utjecajima koji mogu uzrokovati njegovo korozijsko oštećenje.<sup>1-9</sup> Posljedice navedenog mogu biti različiti materijalni i ekonomski gubici. Zato se podliježe metodama zaštite.<sup>7,10-33</sup>

Korozija je proces koji predstavlja najveći problem jer, osim što smanjuje uporabnu vrijednost i vijek trajanja materijala, uzrokuje ekološke i ekonomske probleme.<sup>12</sup> Inhibitori korozije smanjuju korozijsko djelovanje agresivnih komponenti elektrolita, međutim, mnogo ih je toksično, što predstavlja opasnost za okoliš pa je njihova upotreba ograničena.<sup>34-50</sup> Zato se u posljednjem desetljeću zelenim alternativama pridaje sve više pozornosti. Dobivaju se iz prirodnih proizvoda, djeluju antikorozivno, dok su istovremeno ekološki prihvatljive te bezopasne. Biljni ekstrakti smatraju se izvorima kemijskih spojeva s antikorozivnim djelovanjem.<sup>7,51-107</sup>

Zbog bogatog aminokiselinskog sastava te sposobnosti stvaranja termoreverzibilnih gelova, želatina ima jedinstvena svojstva i ulogu kao stabilizator pjene, sredstvo za želiranje, vezivno sredstvo, emulgator, sredstvo za mikrokapsulaciju i sredstvo za bistrenje. Priroda povezivanja lanaca želatine je fizikalna, odnosno ne dolazi do promjene u kemijskom sastavu polimera te je pretpostavka kako se veze među lancima naizmjenice uspostavljaju i prekidaju ispod neke kritične termičke energije. Svojstvo želatine da oscilira između sol i gel faze, u ovisnosti o temperaturi, kao i sposobnost lakog formiranja, omogućavaju joj široku primjenu u različitim područjima, kao što su farmaceutika, fotografija, kozmetika i prehrambena industrija.<sup>108-145</sup> Različite aminokiseline, zbog mogućnosti adsorpcije i stvaranja kompleksa s metalnom površinom, omogućile su želatini primjenu u inhibiciji korozije bakra.<sup>64,121,146-159</sup>

U Sredozemnom i Jadranskom moru smeđe su alge glavni građevni elementi bentoske vegetacije,<sup>160</sup> čineći tako dostupan izvor prirodnih organskih spojeva.

*Padina pavonica* (Paunov rep) široko je rasprostranjena smeđa alga iz koje su, od početka prošlog stoljeća, izolirani brojni primarni i sekundarni metaboliti odgovorni za čitavu lepezu bioloških aktivnosti.<sup>161–232</sup> Oni uključuju minerale, aminokiseline, vitamine topljive u mastima, karotenoide, terpenoide, polisaharide, steroide, lipide te fenolne spojeve.<sup>170–232</sup>

Ekološki je i medicinski važna alga, koja pokazuje antimikrobne, antivirusne, antipiretičke, antitumorske, antidijabetičke, antialergijske, protuupalne te antioksidacijske aktivnosti.<sup>164–232</sup> Korištena je za pripremu nutraceutika, kozmetičkih i farmaceutskih proizvoda te je bogata bioaktivnim spojevima s potencijalnim zdravstvenim prednostima<sup>220,221</sup> pa je, stoga, preporučena alternativa u prehrani.<sup>166–221</sup>

Također, recentna istraživanja pokazala su visoku djelotvornost ekstrakata algi kao inhibitora korozije bakra pri različitim uvjetima.<sup>7,17</sup>

Upotreba smjese kemijskih spojeva kao inhibitora korozije često daje veći učinak od sume njihovih pojedinačnih djelovanja. Ova pojava, povećanja stupnja inhibicije, naziva se sinergizam i važan je segment u procesu inhibiranja korozije.<sup>12,57</sup>

U ovom diplomskom radu ispitana je mogućnost primjene želatine i smjese želatine i alge *Padina pavonica* kao netoksičnih zaštitnih prevlaka bakra u 0,5 mol dm<sup>-3</sup> otopini NaCl pri različitim temperaturama. Prirodni netoksični spojevi nanoseni su na površinu bakra sol-gel postupkom uranjanjem. Površina želatine analizirana je infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom, dok su korozijsko ponašanje bakra i inhibitorska svojstva prevlaka ispitani elektrokemijskim mjerenjima (metodom mjerenja potencijala otvorenog kruga, metodom linearne polarizacije i potenciodinamičkom polarizacijskom metodom). Prije i nakon provedenih ispitivanja, površina uzoraka bakra vizualno je pregledana pomoću svjetlosnog mikroskopska pri različitim uvećanjima te fotografirana.



# 1. OPĆI DIO

## 1.1. BAKAR

Korišten još u prapovijesnome vremenu za izradu oruđa i oružja, bakar je u antičko doba dolazio gotovo isključivo s Cipra te je bio poznat pod nazivom *aes cyprium* 'ciparska ruda', iz čega potječe njegovo latinsko ime (*cuprum*).<sup>1</sup> Podaci o njegovoj primjeni u Egiptu i Feniciji datiraju iz oko 4500. godine p.n.e, dok se na području Hrvatske bakar počeo intenzivno primjenjivati između 3500. i 2200. godine p.n.e. To je ujedno i doba nastanka Vučedolske kulture na sjeveroistoku Hrvatske koja se počinje širiti po Balkanu pa dalje sve do srednje Europe.<sup>2</sup> Nakon željeza, tehnički je najvažniji metal, a po potrošnji odmah iza čelika i aluminija. Udio bakra u Zemljinoj kori vrlo je nizak, samo  $1 \times 10^{-4}$  %, ali su mu nalazišta vrlo koncentrirana i dostupna te procijenjeni resursi na površini Zemlje iznose 2,3 milijarde tona.<sup>3</sup> U prirodi se nalazi i kao elementarna tvar i u obliku sulfidnih te, u manjoj mjeri, oksidnih ruda koje je potrebno pročistiti elektrolitskom rafinacijom.<sup>4</sup>

Zbog jednog nesporenog elektrona u s-orbitali valentne ljuske, bakar pripada 11. skupini periodnog sustava elemenata (tablica 1).

Tablica 1. Karakteristike bakra<sup>4,5</sup>

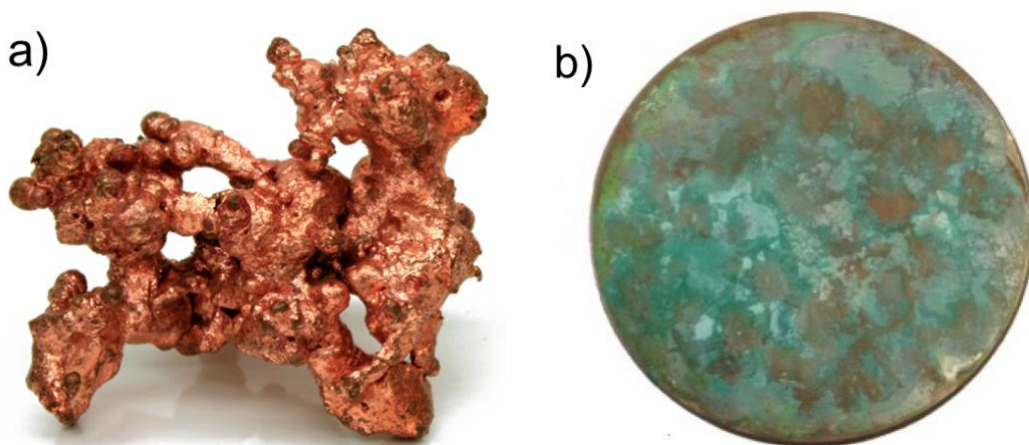
Simbol	Cu
Atomski broj	29
Relativna atomska masa (g mol <sup>-1</sup> )	63,546
Elektronska konfiguracija	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>
Oksidacijska stanja	+1 +2 (+3)
Elektronegativnost	1,9
Atomski radijus (pm)	127,8
Gustoća (g cm <sup>-3</sup> )	8,92
Talište/Vrelište (°C)	1083/2,567

Bakar je metal karakteristične svijetlocrvene do crvenkastosmeđe boje (slika 1a), relativno mekan, ali vrlo žilav i rastezljiv pa se lako oblikuje. Stabilan je u čistom zraku, ali duljim stajanjem dobiva zelenu patinu (slika 1b) koja, ovisno o nečistoćama u atmosferi, može biti hidroksidikarbonat, hidroksidisulfat ili hidroksidiklorid. U prisutnosti zraka reagira s razrijeđenim kiselinama, a u njegovoj odsutnosti, zbog pozitivnog standardnog redukcijskog potencijala, ne reagira s neoksidirajućim kiselinama, odnosno s kiselinama koje nemaju izražena oksidacijska svojstva, već reagira s dušičnom i vrućom koncentriranom sumpornom kiselinom.

Zagrijavanjem na temperature niže od 200 °C utvrđeno je kako se na površini bakra stvara tanki sloj bakrovog oksida, uglavnom  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Oksidacija na 300 °C pospješila je rast pasivirajućeg oksidnog sloja izgrađenog od  $\text{CuO}$  i  $\text{Cu}_2\text{O}$ , dok je u temperaturnom rasponu od 400 °C do 700 °C oksidni sloj bakra jako krhak i pokazuje slabo prijanjanje za bakrenu površinu.<sup>6</sup>

Najmanje je reaktivan element prve periode prijelaznih elemenata i jedini koji pokazuje stabilno +1 oksidacijsko stanje.

Nakon srebra, bakar je metal koji karakterizira najveća vodljivost elektriciteta, što mu osigurava široku primjenu u elektrotehnici. Izvanredna toplinska vodljivost, otpornost prema koroziji i dobre mehaničke osobine, omogućavaju mu primjenu i u drugim područjima. Koristi se u ulozi električnih vodiča, u gradnji generatora, motora i transformatora, za izradu spremnika, cijevi, izmjenjivača topline i drugih uređaja za kemijsku i prehrambenu industriju te kućanstvo, a bakreni lim ima ulogu u pokrivanju krovova.<sup>4,5,7</sup>



Slika 1. Bakar a) bez patine,<sup>8</sup> b) prekriven patinom.<sup>9</sup>

S procvatom metalurgije, javilo se još jedno važno područje primjene bakra – u proizvodnji njegovih legura.

Bakrene legure čvršće su od čistog bakra, lakše se lijevaju i zavaruju, ali slabije vode elektricitet i toplinu. Najčešće bakrene slitine one su s cinkom, kositrom, niklom, aluminijem, manganom i silicijem. Legure s cinkom nazivaju se mjed, a zamijeni li se dio cinka niklom, nastaje novo srebro. Pod pojmom bronce podrazumijevaju se sve bakrene slitine koje ne sadrže cink kao glavni legirni dodatak.

Bakar se kao legirni element za poboljšanje mehaničkih svojstava dodaje aluminijskim legurama i legurama plemenitih metala.<sup>5,7</sup>

Vodeći računa o njihovom kemijskom sastavu, kemijska znanost poznaje različite podjele bakra i njegovih slitina. Jedna od predloženih podjela jest ona na:

1. Tehnički bakar – mora sadržavati najmanje 99,5 % Cu, a dijeli se na: katodni s 99,9 % Cu, niskovodljivi elektrolitički bakar, visokovodljivi dezoksidirani bakar i visokovodljivi bakar bez kisika.
2. Bakar s manjim dodacima – mora sadržati više od 98 % Cu, a kvalitetu poboljšavaju dodaci drugih elemenata (0,1 – 2 %), kao što su Ag, Be, Cd, Mg, Ni, Si, Sn i Te.
3. Mesinzi – slitine Cu-Zn, koje se mogu podijeliti na čiste mesinge i mesinge s dodacima. Mesinzi s više od 85 % Cu otporni su na korozijsko djelovanje, a mesinzi s dodacima najčešće sadrže Al, Fe, Mn, Pb i Sn.
4. Kositrena bronca – obično sadrži 4 – 10 % Sn što joj pruža bolja mehanička svojstva od mesinga.
5. Aluminijska bronca – ne sadrži kositar, ali se naziva broncom zbog brončane boje te se primjenjuje u izradi bižuterije, novca, limova, cijevi.
6. Legure bakra i nikla – kunial (s Al), ambrac (sa Zn), novo srebro (Cu-Ni-Zn).
7. Legure bakra i silicija – nazivaju se i silicijeve bronce, a primjenjuju se u kemijskoj industriji.
8. Legure bakra i mangana – sadrže 10 – 25 % Mn, a krase ih velika čvrstoća i tvrdoća.<sup>2</sup>

Kako je vidljivo iz tablice 1, bakar pravi stupnjeve oksidacije +1, +2 i +3. U vodenim su otopinama stabilni samo bakrovi(II) spojevi, dok bakrovi(I) spojevi u dodiru s vodom mogu postojati samo u obliku čvrstih, u vodi netopljivih tvari ili u obliku kompleksnih spojeva. Topljivi bakrovi(I) spojevi u vodi odmah disproporcioniraju na bakrove(II) spojeve i elementarni bakar:



Bakrovi(III) spojevi također mogu postojati isključivo u obliku specifičnih kompleksa.<sup>4</sup>

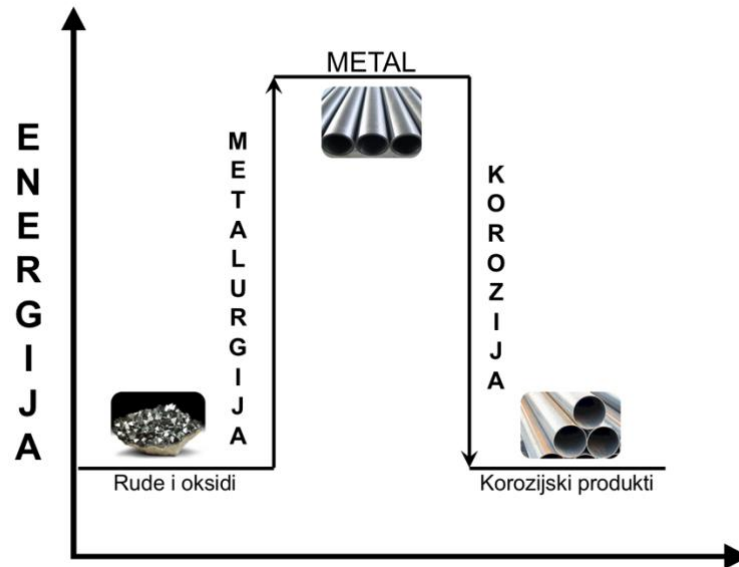
Bakrov(II) acetat, bakrov(II) bazični karbonat, bakrov(I) klorid, bakrov(II) klorid, bakrov(I) cijanid, bakrov(II) hidroksid, bakrov(I) oksid, bakrov(II) oksid i bakrov(II) sulfat pentahidrat (modra galica), spojevi su bakra od najveće tehničke važnosti.<sup>5</sup>

## 1.2. KOROZIJA

Korozija potječe od latinskog glagola *corrodere* 'nagrizati' te se može definirati kao spontan i nezaustavljiv proces razaranja strukture metala.

Temeljni uzrok korozije, odnosno njezina pokretačka snaga težnja je neplemenitih metala da se iz metastabilnog stanja više energije, vrate u ravnotežno stanje one niže, koju su imali prije no što su bili su ekstrahirani iz ruda i oksida (slika 2). Dakle, korozija je proces dostizanja minimalne razine energije sustava koji je praćen negativnom promjenom Gibbsove energije ( $\Delta G < 0$ ).<sup>10</sup>

Ona uzrokuje promjenu uporabnih svojstava metala te može dovesti do oštećenja funkcije metala, okoliša ili tehničkog sustava koji oni čine.<sup>11</sup>



Slika 2. Prikaz energijskih promjena pri dobivanju i koroziji metala.<sup>7</sup>

Količina napadnutog konstrukcijskog materijala, kao posljedica napretka tehnologije pa samim time sve češće primjene visokih temperatura, tlakova i agresivnih kemikalija, sve je veća te će takvi pogoršani korozijski uvjeti, ako se zanemare, uzrokovati materijalne gubitke i prestanak proizvodnje (ako je riječ o industrijskom pogonu), a mogu se reflektirati i na zdravlje ljudi te okoliš.<sup>7</sup>

Korozija se klasificira sukladno:

1. mehanizmu djelovanja
2. izgledu, odnosno geometrijskom obliku korozijskog oštećenja
3. korozijskoj sredini.<sup>12</sup>

### 1.2.1. Korozija prema mehanizmu djelovanja

Osnovna je podjela korozije na kemijsku i elektrokemijsku, a temeljna se razlika zasniva na mehanizmu djelovanja. Kemijska korozija odvija se u neelektrolitima, medijima koji ne provode električnu struju, kao posljedica izravne reakcije metala i najčešće suhog reaktivnog plina ili bezvodne organske tekućine. Najčešći su korozijski produkti oksidi i sulfidi.

Za razliku od kemijske, elektrokemijska se korozija odvija u elektrolitima, medijima s ionskom vodljivošću. Odvija se redoks proces, odnosno dolazi do oksidacije atoma metala, koji je u ulozi reducensa, u slobodni kation kao primarni produkt, uz istodobnu redukciju nekog oksidansa (depolarizatora).<sup>7,13-16</sup>

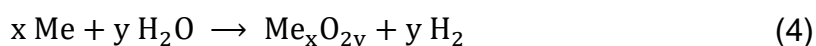
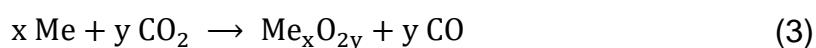
#### 1.2.1.1. Kemijska korozija

Kemijska korozija proces je reakcije atoma metala s molekulama elementa ili spoja iz okoline, pri čemu izravno nastaju korozijski produkti. Može se odvijati u neelektrolitima i suhim plinovima, a vrući plinovi i organske tekućine najvažniji su mediji koji u praksi izazivaju kemijsku koroziju metala. Uvjet nastanka kemijske korozije u plinovima njihova je suhoća, odnosno visoka temperatura koja ne dopušta nastanak ni vode ni vodene otopine na metalu jer bi inače došlo do odvijanja elektrokemijske korozije. Tekući neelektroliti, kao što su organske tekućine i otopine raznih tvari u njima, mogu izazvati kemijsku koroziju, ali samo ako su bezvodni jer u suprotnom dolazi do one elektrokemijske. Primjer ove vrste korozije oksidacija je metala s kisikom:<sup>7,12-16</sup>



gdje Me predstavlja atom metala.

Općenito govoreći, afinitet za kemijsku koroziju metala ovisi o vrsti procesa, o koncentraciji, odnosno parcijalnim tlakovima reaktanata u okolini te o temperaturi. Tako, primjerice, metal može korodirati u plinu bez kisika koji sadrži CO<sub>2</sub> ili suhu vodenu paru prema reakcijama:<sup>13,17</sup>

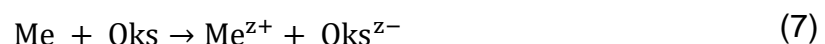
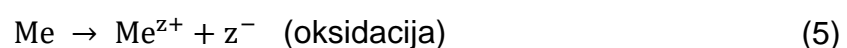


### 1.2.1.2. Elektrokemijska korozija

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

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

Proces elektrokemijske korozije može se prikazati reakcijama:<sup>14-16</sup>



Slobodna entalpija,  $\Delta G$ , određuje količinu korisnog rada koji se može dobiti iz elektrokemijske ćelije tijekom reverzibilnog procesa. Ako se u oksido-redukcijskom procesu pretpostavi prijenos  $z$  elektrona preko razlike električnog potencijala  $E$ , tada električni rad iznosi  $W_{\text{elek.}} = zFE$ , gdje je  $F$  Faradayeva konstanta ( $F = 96,5 \text{ kJ V}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ) te se može pisati jednačba:

$$\Delta G = -zFE \quad (8)$$

koja vrijedi za sve reverzibilne procese. Mjerenje elektromotorne sile ( $E$ ) za oksido-redukcijsku kemijsku reakciju izravno daje vrijednost slobodne entalpije  $\Delta G$ , uz pretpostavku da je poznat broj elektrona ( $z$ ) koji su uključeni u proces. Analogna jednačba dobije se za standardne uvjete kada se reaktanti i produkti nalaze u svojim standardnim stanjima:

$$\Delta G^\circ = -zFE^\circ \quad (9)$$

Na isti način kao što je slobodna entalpija  $\Delta G$  neke kemijske reakcije funkcija koncentracije reaktanata i produkata, tako je elektromotorna sila  $E$  za proces prijenosa elektrona u elektrokemijskoj reakciji funkcija koncentracije svih sastojaka u procesu. Ako se općenitu kemijsku reakciju  $A + B \rightleftharpoons C + D$  zamisli kao elektrokemijsku reakciju, moguće primijeniti jednakost 8.

S druge strane, za koncentracijsku ovisnost  $\Delta G$  općenite kemijske reakcije vrijedi:

$$\Delta G = \Delta G^\circ - RT \ln \frac{[A][B]}{[C][D]} \quad (10)$$

Kombiniranjem ovih dviju jednačbi dobije se izraz za elektromotornu silu:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[A][B]}{[C][D]} \quad (11)$$



Primjenom ovakvog pristupa na redukcijски proces  $\text{Oks} + z\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}$ , dobije se jednađba:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Oks}]}{[\text{Red}]} \quad (12)$$

Ova jednađba poznata je kao *Nernstova jednađba*, a pokazuje koncentracijsku ovisnost redoks potencijala određenog redukcijskog procesa koji se odvija u elektrokemijskoj polučeliji.<sup>18</sup>

### 1.2.2. Korozija prema izgledu korozijskog oštećenja

Vrste korozije prema geometrijskom obliku korozijskog razaranja prikazane su na slici 3.



Slika 3. Klasifikacija korozije prema geometrijskom obliku korozijskog razaranja.<sup>7</sup>

### 1.2.3. Korozija prema korozijskim sredinama

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

- atmosfersku koroziju
- koroziju u tlu
- koroziju u suhim plinovima
- koroziju u neelektrolitnim tekućinama
- koroziju u elektrolitima
- kontaktnu koroziju
- koroziju zbog lutajućih struja
- koroziju uz naprezanje
- biokoroziju.<sup>12</sup>

### 1.2.4. Korozija bakra

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

$$E^{\circ}(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = + 0,337 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{Cu}/\text{Cu}^{+}) = + 0,520 \text{ V}.^{16}$$

Poznat je kao plemeniti metal koji pruža odgovarajuću korozijsku otpornost u atmosferi i u nekim kemijskim sredinama zbog stvaranja zaštitnog pasivnog (oksidnog) filma ili sloja korozijskih proizvoda na svojoj površini.<sup>19,20</sup>

Međutim, ti korozijski produkti imaju prigušujući učinak na izvedbu sustava i smanjuju njihovu učinkovitost, što je potaknulo interes znanstvenika za ispitivanjem korozije bakra i njegovih legura u različitim medijima.<sup>21</sup>

U kiselim sredinama odsutnost sredstava za depolarizaciju, poput kisika, u neoksidirajućim kiselinama smanjuje brzinu korozije bakra, dok, s druge strane, oksidirajuće kiseline poput dušične i kromove povećavaju brzinu korozije bakra. Prisutnost kisika u kiseljoj otopini uzrokuje povećanje napada

korozije na površini bakra,<sup>22,23</sup> no to povećanje nije linerano, vjerojatno zbog stvaranja zaštitnog sloja.<sup>24</sup>

U alkalijskim otopinama, bakar ima tendenciju stvaranja pasivirajućih slojeva koji, ovisno o elektrodnom potencijalu, mogu biti  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  ili  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .<sup>25</sup>

Korozija bakra i njegovih legura istražena je u različitim medijima, no s obzirom na to da se većina metalnih sustava izrađenih od bakra koriste u neutralnim okruženjima koja mogu sadržavati neke agresivne ione, značajan je broj istraživanja proveden upravo u vodi i otopinama NaCl. Utvrđeno je kako kompleksirajući ioni, od kojih posebno kloridni, imaju važan utjecaj jer u velikoj mjeri izazivaju koroziju.<sup>7,22,26,27</sup>

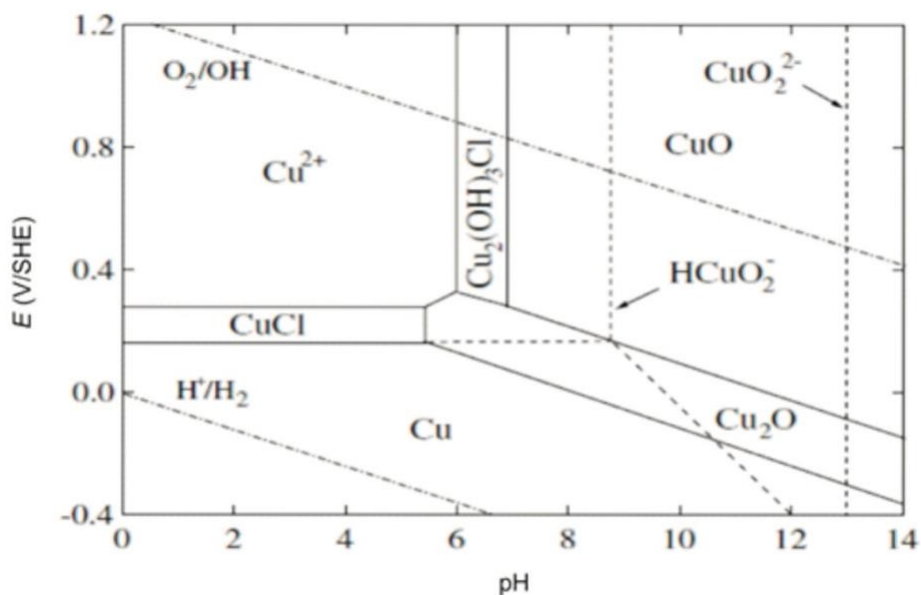
Na površini bakra stvaraju se zaštitni filmovi koji se sastoje uglavnom od produkata korozije,  $\text{CuCl}$  i  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Iako se  $\text{CuCl}$  brzo formira, nakon duljeg vremena uranjanja u NaCl otopini  $\text{Cu}_2\text{O}$  postaje dominantna komponenta.

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

U morskoj vodi brzina korozije bakra iznosi  $0,02 - 0,07 \text{ mm god}^{-1}$  kada je bakar konstantno uronjen, a kod periodičnog uranjanja, brzina korozije je  $0,02 - 0,1 \text{ mm god}^{-1}$ . Dakle, otpornost bakra prema koroziji u morskoj vodi na zadovoljavajućem je nivou kada je brzina kretanja vode manja od  $1 \text{ m s}^{-1}$ .<sup>7,28</sup>

Elektrokemijsku koroziju metala moguće je prikazati dijagramom koji termodinamičke uvjete prikazuje kao funkciju elektrodnog potencijala ( $E$ ) i koncentracije vodikovih iona izražene kao pH elektrolita. Takvi  $E$ -pH, tj. *Pourbaixovi dijagrami* pokazuju uvjete pri kojima je metal stabilan i ne korodira, gdje nastaju topljivi reakcijski produkti i odvija se korozija ili nastaju netopljivi reakcijski produkti pa je metal u pasivnom stanju.<sup>7,29,30</sup>

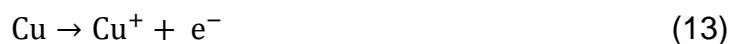
$E$ -pH dijagram za bakar prikazan je na slici 4.



Slika 4. Pourbaixov dijagram za Cu u morskoj vodi saliniteta 35 ‰ pri 25 °C.<sup>30</sup>

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

Inicijalno, oksidacija bakra transformira Cu u Cu<sup>+</sup> ion:<sup>22,31</sup>



U prisutnosti agresivnih kloridnih iona dolazi do reakcije između Cl<sup>-</sup> i Cu<sup>+</sup> koja na površini stvara topljivi film:<sup>31</sup>

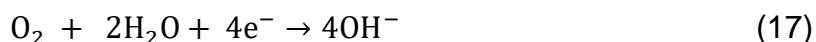


CuCl film nestabilan je i odmah reagira s kloridnim ionima te se transformira u CuCl<sub>2</sub> kako slijedi:<sup>29,30,32</sup>

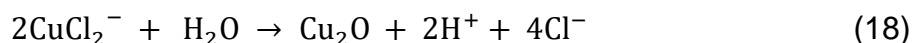


Kako je CuCl slabo topljiv u otopini NaCl, dolazi do nastajanja kompleksnog iona  $\text{CuCl}_2^-$ , a reakcija je ireverzibilna uglavnom zbog snažnog, termodinamički povoljnijeg kompleksiranja bakra, kloridnim ionom.

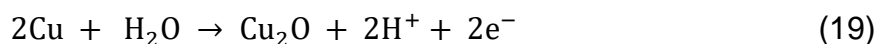
U katodnoj reakciji u neutralnim otopinama dominira ireverzibilna redukcija kisika:<sup>29,30,32</sup>



U otopini NaCl, bakrov(I) oksid, čija stabilnost ovisi o koncentraciji kloridnih iona, može nastati i hidrolizom  $\text{CuCl}_2^-$  iona:<sup>29,30,32</sup>



ili izravno oksidacijom bakra:



Ukoliko pasivni film koji nastane na metalu nema dobra zaštitna svojstva, utoliko će u prisutnosti kisika i nekih agresivnih iona doći do pojave *pitting* korozije koja je vrlo opasna zbog brzog prodiranja duboko u masu metala što pod napretnjem može dovesti do pucanja konstrukcije. Pojava *pitting* korozije može se anulirati ili reducirati korištenjem inhibitora i legiranjem.<sup>29,30,32,33</sup>

### 1.3. ZAŠTITA METALA OD KOROZIJE

Konstruktivski materijali imaju afinitet prema štetnim promjenama koje umanjuju njihovu uporabnu vrijednost pa se zbog toga podliježe metodama njihove zaštite. Najveći problem predstavlja upravo korozija koja smanjuje uporabnu vrijednost materijala i njihov vijek trajanja te, posljedično, uzrokuje mnogobrojne ekološke te ekonomske probleme.

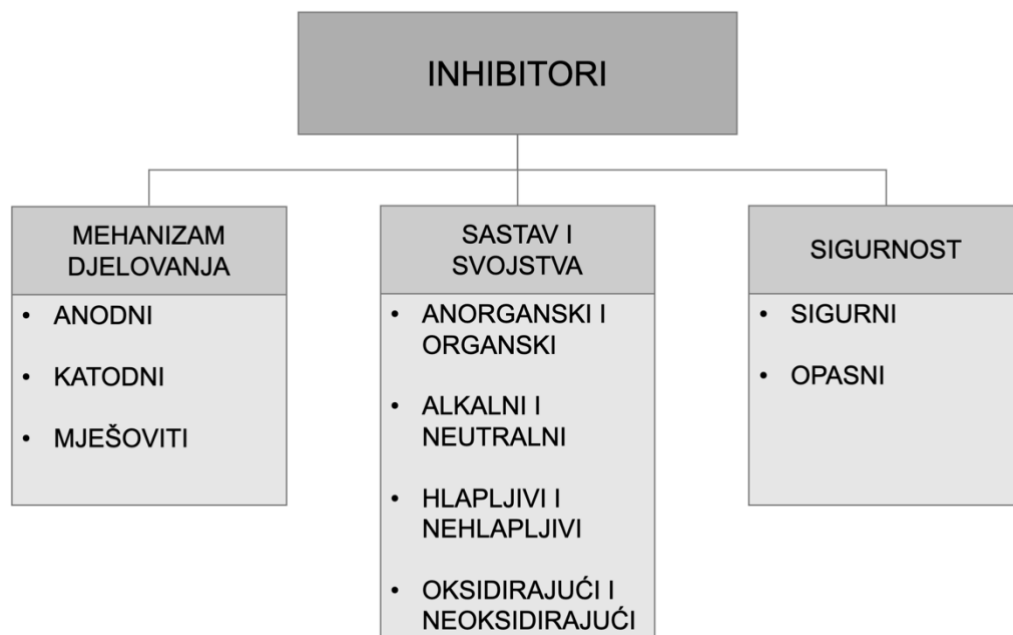
Najčešće metode zaštite materijala od korozije su:

- elektrokemijske metode zaštite:
  - katodna zaštita
  - anodna zaštita
- zaštita prevlakama
- zaštita obradom korozivne sredine:
  - uklanjanje aktivatora korozije iz agresivne sredine
  - uvođenje inhibitora korozije u agresivnu sredinu.<sup>7,12</sup>

### 1.3.1. Inhibitori korozije metala

Inhibitori korozije tvari su koje, dodane u agresivni medij u vrlo malim količinama, smanjuju korozivno djelovanje elektrolita, odnosno njegovih agresivnih komponenti do tehnološki prihvatljivih vrijednosti. Odabir odgovarajućeg inhibitora ključan je korak pa je u obzir potrebno uzeti sve parametre – sredinu i uvjete u kojima se nalazi te sama svojstva inhibitora i metala na koji djeluje.<sup>12</sup>

Više je klasifikacija inhibitora, a neke od glavnih prikazane su na slici 5.



Slika 5. Klasifikacija inhibitora.

Inhibitori smanjuju brzinu jedne ili obje parcijalne reakcije (anodnu oksidaciju i katodnu redukciju) pa se, stoga, mogu podijeliti na anodne, katodne i mješovite.

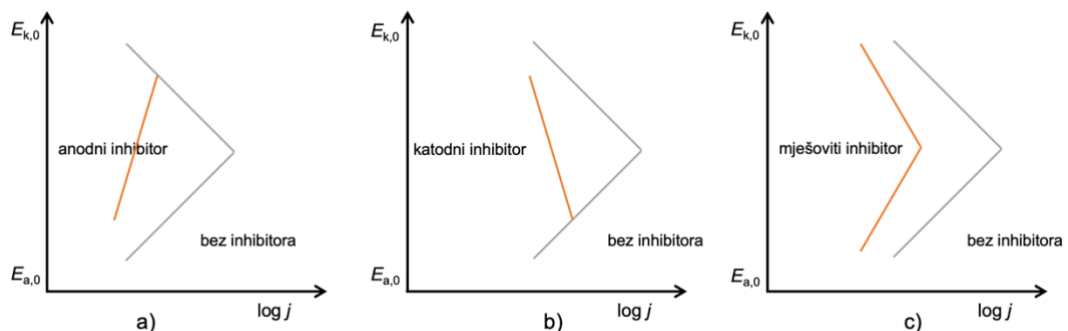
Anodni inhibitori na anodnim mjestima stvaraju vrlo tanke filmove oksida ili topljivih soli čineći tako barijeru između metala i okoline. Također, povećavaju anodnu polarizaciju te pomiču korozijski potencijal u pozitivnom smjeru, koji, neovisno o mehanizmu djelovanja, mora biti pozitivniji od potencijala stvaranja i stabiliziranja filma. Klasificiraju se kao „opasni” i „nesigurni” inhibitori jer pri određenoj nižoj koncentraciji stimuliraju specifične oblike korozije te mijenjaju njezinu raspodjelu: dolazi do prijelaza opće korozije u *pitting*. Nadalje, anodni inhibitori povećavaju sklonost metala pasiviranju, prevode ga iz aktivnog stanja otapanja u pasivno te se efikasna zaštita može postići samo s onim koncentracijama inhibitora pri kojima je korozijski potencijal u području pasivnog stanja.

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

Mješoviti inhibitori korozijski su inhibitori koji istovremeno anodno i katodno polariziraju metal te se uspostavljen potencijal uglavnom ne mijenja, već dolazi do smanjenja korozijske struje. Uglavnom su to organski spojevi koji se fizikalno i kemijski adsorbiraju na površinu metala. Fizikalna adsorpcija rezultat je elektrostatskih privlačnih sila između organskih iona ili dipola i električki nabijene površine metala. Karakteriziraju je slabe Van der Waalsove sile, male vrijednosti promjene entalpije, a odigrava se na nižim temperaturama budući da je potrebna niža energija aktivacije. Fizijsorpcija, nadalje, ovisi o svojstvima organskih inhibitora, o vrijednosti korozijskog potencijala te o vrsti aniona prisutnih u agresivnom mediju.

Kemisorpcija, s druge strane, nije potpuno reverzibilna, ovisi o prirodi metala te o sastavu i strukturi inhibitora korozije. Kod nje dolazi do značajne preraspodjele električnog naboja, a samim tim i nastale kemijske veze. Kemijske veze koje se formiraju prilikom kemisorpcije mogu varirati od ionske do kovalentne, iako dominiraju one pretežno kovalentnog karaktera. Zbog specifičnosti kemijskih veza, kemisorpcija se odvija samo do formiranja monosloja adsorbata, za razliku od fizisorpcije gdje je moguće formiranje više slojeva. U tom se slučaju molekule mogu adsorbirati na kemisorbiran sloj na površini metala. Kemisorpcija se odvija znatno sporije i s višom energijom aktivacije, a temperaturno je ovisna te se, stoga, pri višim temperaturama očekuje veći stupanj inhibicije. Također, dolazi do stvaranja koordinacijskih veza između inhibitora i metalne površine prijenosom naboja.<sup>12,34–43</sup>

Na slici 6 prikazano je djelovanje navedenih vrsta inhibitora.



Slika 6. Djelovanje inhibitora korozije: a) anodnog, b) katodnog i c) mješovitog.

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



Naboj površine, funkcijska skupina i struktura inhibitora, međusobno djelovanje čestica te veličina adsorbirane molekule, parametri su koji utječu na adsorpciju inhibitora.<sup>12</sup>

Kiselinski su inhibitori uglavnom organski spojevi čija djelotvornost ovisi o elektronskoj strukturi i prirodi njihovih funkcijskih skupina. Elektronska gustoća i polarnost funkcijskih skupina oko reakcijskog centra utječu na jakost adsorpcijskih veza. Jakost tih veza ovisi još i o svojstvima metala, odnosno popunjenosti d-orbitala. Mnogi organski inhibitori u svojoj strukturi sadrže barem jednu polarnu grupu i atom dušika ( $\equiv\text{N}$ ), sumpora ( $=\text{S}$ ), kisika ( $=\text{O}$ ) ili fosfora ( $\equiv\text{P}$ ).<sup>44-50</sup>

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

Mehanizam djelovanja inhibitora podrazumijeva:

- stabiliziranje pasivnog oksidnog filma smanjenjem njegove brzine otapanja i
- obnavljanje oksidnog filma stvaranjem netopljivih površinskih spojeva koji uzrokuju začepljenje pora.<sup>12</sup>

Raširena je i primjena inhibitorских smjesa jer više inhibitora u smjesi često djeluju sinergijski. Postiže se jači zaštitni učinak koji bi se postigao odvojenom uporabom pojedinog inhibitora uz jednaku zbirnu koncentraciju.<sup>12</sup>

### 1.3.2. Zeleni inhibitori

Za zaštitu metala i legura od korozije primjenjuju se metode kao što su izoliranje strukture od agresivnih medija (koristeći premaze ili kemikalije koje stvaraju zaštitne filmove) ili kompenziranje izgubljenih elektrona iz korodirane strukture. Inhibicija korozije uključuje anorganske ili organske spojeve koji se adsorbiraju na metalnu površinu izolirajući je pritom od medija koji je okružuje kako bi se zaustavili procesi oksidacije i redukcije.<sup>51</sup>

Organski inhibitori stvaraju zaštitni sloj na metalu ili leguri adsorbirajući se na njihovu površinu, a kako bi inhibicija bila što efikasnija, poželjne su određene karakteristike te interakcije. To su elektrostatska privlačnost metala prema

nabijenim molekulama inhibitora te interakcija  $\pi$  elektrona dvostrukih odnosno trostrukih veza ili slobodnih elektrona heteroatoma (dušika, fosfora, kisika ili sumpora) s praznim d-orbitalama metala. Anorganski inhibitori, s druge strane, djeluju kao anodni inhibitori i njihovi su metalni ioni zatvoreni u filmu kako bi im se pospješila otpornost prema koroziji. S obzirom na to da je mnogo inhibitora korozije toksično te predstavlja opasnost za okoliš, njihova je upotreba ograničena te je zbog toga u posljednjem desetljeću zelena kemija dobila sve više pozornosti. Dizajniraju se kemikalije, tehnologije i komercijalni produkti s ciljem izbjegavanja toksina i smanjenja otpada: došlo je do razvoja novih, zelenih, inhibitora. Većina njih, dobivena iz prirodnih proizvoda, djeluje antikorozivno, a ujedno su i ekološki prihvatljivi i bezopasni te djeluju već pri niskim koncentracijama. Biljni ekstrakti smatraju se bogatim, prirodno sintetiziranim kemijskim spojevima koji utječu na brzinu korozije adsorbirajući aktivne komponente na površinu metala na nekoliko načina:

- mijenjaju brzinu anodnih i/ili katodnih reakcija
- utječu na brzinu difuzije agresivnih iona koji su u interakciji s metalnim strukturama
- povećavaju električni otpor metalne površine tako da na njoj tvore film.<sup>51</sup>

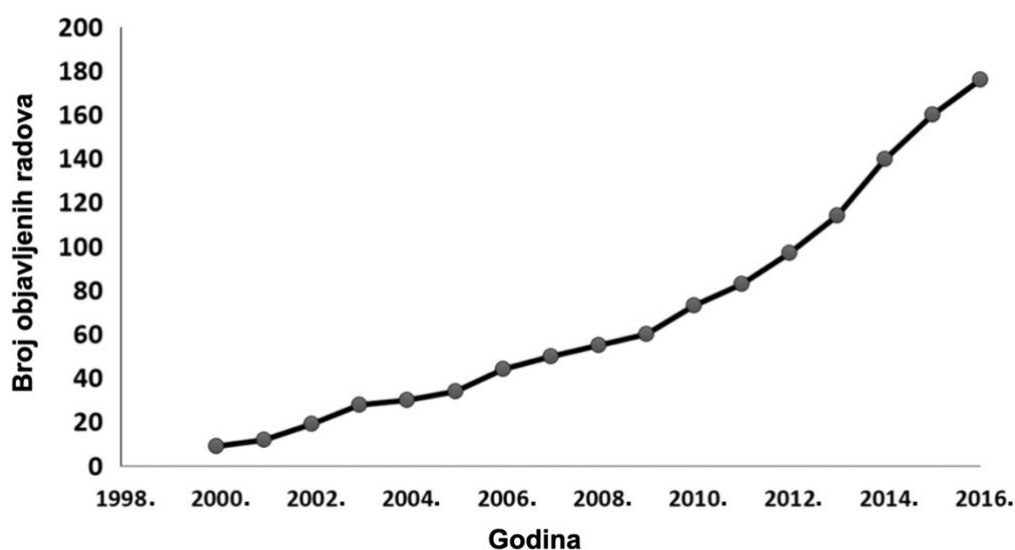
Adsorpcija je prvi korak u stvaranju zaštitnog filma na metalnoj površini u prisutnosti agresivnog medija. Nekoliko je čimbenika koji na nju utječu: kemijska struktura inhibitora (funkcijske skupine, prisutnost aromatskih komponenti, mogući sterički efekti), temperatura, vrsta elektrolita te priroda i naboj metala.<sup>52</sup> Efikasnost korozije ovisi o: veličini organske molekule, prisutnosti aromatske komponente i/ili konjugirane veze, duljini ugljikovog lanca, jakosti veze između inhibitora i metala, sposobnosti sloja da postane kompaktan ili umrežen te sposobnosti formiranja kompleksa.<sup>53</sup>

### 1.3.3. Inhibicija korozije bakra

Zbog dobrih osobina, bakar ima vrlo široku primjenu u različitim industrijama – u elektrotehnici, brodogradnji, za desalinizaciju morske vode, u elektranama, izmjenjivačima topline, za izradu žica, limova i cijevi.

Iako je otporan na djelovanje atmosfere i mnogih kemikalija, u agresivnim sredinama poput slane vode kojoj su obično izložene navedene bakrene konstrukcije,<sup>6,54,55</sup> ipak podliježe koroziji, a budući da u takvim sredinama neće doći do stvaranja zaštitnog pasivnog sloja, neizbježna je upotreba inhibitora.<sup>7,56</sup>

Upotreba kemijskih inhibitora za smanjenje brzine procesa korozije prilično je raznolika pa je tako vidljiv sve veći trend u broju znanstvenih istraživanja posvećenih upravo temi inhibitora korozije (slika 7).



Slika 7. Broj objavljenih radova na temu inhibitora korozije bakra u odnosu na godinu izdanja (do 25. studenog 2016.).<sup>22</sup>

Po definiciji, inhibitor korozije kemikalija je koja, kada se doda u malim koncentracijama u agresivni medij, učinkovito smanjuje brzinu korozije.

Učinkovitost inhibicije korozije ovisi o temperaturi, vrsti i koncentraciji inhibitora korozije, pH-u te općenito o stanju korozivnog okoliša.

U pravilu, učinkovitost inhibicije povećava se s porastom koncentracije inhibitora pa se dobrim inhibitorom smatra onaj koji pruža 95 % inhibicije u koncentraciji od 0,008 %, odnosno 90 % u koncentraciji od 0,004 %.

Često je između različitih inhibitora i okoliša koji se kontrolira prisutan sinergizam, a u komercijalnim formulacijama upravo su smjese uobičajeni izbor. Znanstvene i tehničke literature o koroziji pružaju popise i opise brojnih kemijskih spojeva koji pokazuju dobra inhibicijska svojstva, no vrlo malen

broj njih ima primjenu u praksi. Razlog djelomično leži u činjenici što poželjne karakteristike inhibitora obično sežu van onih koje se odnose isključivo na zaštitu metala pa su tako razmatranje troškova, toksičnosti, dostupnosti i ekološke prihvatljivosti od velike važnosti.<sup>57</sup>

Inhibicija u općenitom smislu uključuje promjenu brzine kemijske reakcije pod utjecajem različitih tvari koje se adsorbiraju na površini metala i čine barijeru na granici metala i korozijskog okoliša.<sup>58,59</sup> Tanki film koji nastaje u većini slučajeva mononuklearni je sloj koji učinkovito zaustavlja koroziju.

Mehanizam inhibicije korozije uključuje otapanje bakra na bakrenim anodnim mjestima i elektrokemijsku redukciju nekih vrsta poput kisika na katodnim područjima. Pri neutralnim pH vrijednostima, poput onih u otopinama NaCl, nastaju bakrovi oksidi prilijepljeni uz metalnu površinu. Ti oksidi imaju svojstva zaštite od korozije i utječu na elektrokemijske procese na bakrenim elektrodama. U otopinama NaCl, osim bakrenih oksida, prisutni su i bakreni klorid te bakreni oksikloridi.<sup>60,61</sup>

Inhibitori korozije koji se koriste za bakar također se mogu podijeliti na organske i anorganske. Razni anorganski inhibitori korozije poput kromata ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ),<sup>62</sup> molibdata ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ),<sup>62</sup> tetraborata ( $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ),<sup>62</sup> benzoata ( $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-$ )<sup>59</sup> ili nitrita ( $\text{NO}_2^-$ )<sup>59</sup> koriste se za smanjenje brzine korozije bakra, iako je upotreba ovih spojeva bila popraćena nekim izazovima. Primjerice, kromat je otrovni spoj koji povećava brzinu korozije povećanjem brzine katodne reakcije, dok molibdat i tetraborat ne pružaju odgovarajuću učinkovitost inhibicije korozije u otopinama koje sadrže agresivne anione zbog nestabilnosti zaštitnog sloja formiranog na površini metala.<sup>63</sup>

Kloridni i sulfidni ioni, s druge strane, agresivni su, a postoje neki dokazi kako se kloridni ioni mogu ugraditi u film bakrovog oksida na površini bakra, zamijeniti oksidne ione i stvoriti slobodna mjesta, omogućujući tako lakšu difuziju bakrovih iona kroz film i povećavajući brzinu korozije.

Uz navedeno, većina anorganskih inhibitora pruža slabu učinkovitost inhibicije korozije pa se podliježe upotrebi organskih inhibitora i njihovih derivata za zaštitu bakra zbog visoke učinkovitosti inhibicije u usporedbi s anorganskim spojevima.

Organski inhibitori svoje djelovanje ostvaruju putem adsorpcije, pasivizacije i precipitacije, a sve krasi karakteristika da u svojoj strukturi imaju jednu i više

funkcijskih skupina (–OH, –CHO, –COOH, –CN, –SN, –CO, –SO<sub>3</sub>) preko kojih ostvaruju vezu sa površinom metala. Najčešće korišteni inhibitori su spojevi iz grupe azola, amini, tioli i Schiffove baze.<sup>22,64–68</sup>

Organski spojevi koji sadrže oksimsku skupinu desetljećima su se koristili u ekstrakciji otapala bakra zbog sposobnosti keliranja, a kelatirani spojevi nastali na površini bakra mogu djelovati kao fizička prepreka njegovoj koroziji. Ova blokirajuća barijera adsorbira se na metalnu površinu, a snaga adsorpcije uglavnom ovisi o elektronskoj strukturi organskih liganada.<sup>69–71</sup>

U neutralnim su otopinama organski spojevi male molekulske mase učinkoviti inhibitori korozije bakra, a ističu se spojevi iz grupe azola. Kao najučinkovitiji predstavnik pokazao se benzotriazol (BTA), vrlo efektivan inhibitor korozije koji se koristi za bakar i njegove legure, posebice u okolišu koji sadrži klorid.<sup>72</sup>

U njegovoj prisutnosti, reakcije anodnog otopanja, rasta oksidnog filma i reakcije redukcije otopljenog kisika su inhibirane, što ukazuje na snažnu adsorpciju inhibitora na površini bakrovog oksida.<sup>57</sup>

Unatoč izvrsnoj inhibicijskoj moći u širokom rasponu vodenih otopina, temperature i pH, benzotriazol i njegovi derivati vrlo su toksični. Trenutno su brojna istraživanja usmjerena na razvoj zelenih inhibitora korozije, spojeva s dobrom inhibicijskom efikasnošću, a malim rizikom zagađenja okoliša.<sup>61</sup>

#### 1.3.3.1. Inhibicija korozije bakra upotrebom zelenih inhibitora

Ključni kriterij za primjenu zelenih inhibitora njihova je ekološka prihvatljivost, a glavna prednost ovih spojeva njihova je niska cijena. Većinom dobiveni iz prirodnih proizvoda, oni djeluju antikorozivno, a ujedno su ekološki prihvatljivi i bezopasni te djeluju već pri niskim koncentracijama.<sup>7,51</sup> Međutim, različita istraživanja ukazuju na nisku učinkovitost inhibicije korozije u usporedbi s većinom uobičajenih inhibitora.<sup>73,74</sup>

Kao neke od prihvatljivih supstanci pokazale su se: tanini, prirodni polimeri, vitamini i ekstrakti bilja, vanilin, farmaceutski pripravci te aminokiseline.<sup>22,75</sup>

Ekstrakti različitih dijelova biljaka, kao bogat izvor kemijskih spojeva, imaju značajnu važnost.<sup>76,77</sup> Moguće ih je lako ekstrahirati jednostavnim metodama

po niskoj cijeni, a zbog svoje dostupnosti i biorazgradivosti predstavljaju obnovljivi izvor za korozijsku inhibiciju.<sup>78,79</sup>

Inhibicijsko ponašanje aktivnih farmaceutskih pripravaka istražena je tema, a tek se mali broj spojeva pokazao kao adekvatan u inhibiciji korozije bakra i njegovih legura. Unatoč tome, pokazali su se kao ekološki prihvatljivi s visokom učinkovitosti inhibicije, a krasi ih je prisutnost heterocikličkih i karboksilnih skupina u molekularnoj strukturi.<sup>80–83</sup>

Budući da su aminokiseline, zbog svoje pristupačnosti i cijene, mogućnosti proizvodnje s čistoćom većom od 99 %<sup>84</sup> te topljivosti u vodenim medijima atraktivni spojevi kao inhibitori korozije bakra, sve je više istraživanja posvećenih upravo toj temi.

Štoviše, ti su spojevi netoksični i neopasni po zdravlje te se stoga mogu klasificirati kao ekološki prihvatljivi inhibitori korozije.<sup>85,86</sup>

Cistein i metionin te njihovi derivati, aminokiseline koje u svom molekularnom kosturu sadrže sumpor, pokazuju bolju učinkovitost inhibicije korozije od ostalih aminokiselina u korozivnim medijima. Recentna istraživanja pokazuju kako je stvaranje donor-akceptor kompleksa između slobodnih elektrona inhibitora korozije i prazne d-orbitale metala odgovorno za inhibiciju korozije.<sup>87,88</sup>

Prisutnost funkcijske skupine s visokim elektron donorskim afinitetom u molekularnoj strukturi inhibitora, poput –SH skupine u cisteinu i –S–CH<sub>3</sub> u metioninu, pospješuje učinkovitost inhibicije korozije. Te skupine djeluju kao drugi adsorpcijski centar uz atoma dušika.<sup>22,89</sup>

Aktivnost inhibicije korozije cisteinom ovisi o odgovarajućim potencijalima stvaranja iona Cu (Cu<sup>2+</sup> ili Cu<sup>+</sup>). Glavne vrste prisutne na površini bakra pri niskoj anodnoj polarizaciji u sulfatnim medijima su intermedijeri Cu(I)<sub>ads</sub>.<sup>90</sup> Dakle, zaštitni sloj nastaje u prisutnosti molekula cisteina prema reakciji 20:



Cu(I)-Cys kompleks pruža adekvatnu zaštitu od korozije zbog konstantne visoke stabilnosti, ali učinak cisteina smanjuje Cu(II)<sub>ads</sub>, glavna vrsta prisutna na površini bakra koja ima nepovoljan efekt za adsorpciju cisteina na površini bakra. Također, Cu(II)<sub>ads</sub> potiče oksidaciju Cu(I)-Cys kompleksa.<sup>91,92</sup>

Otapanje bakra najčešće rezultira oksidacijom do oksidacijskog stanja +2 i kao takav, s devet elektrona u 3d-orbitalama, ima tendenciju vezanja liganada i stvaranja kompleksa. U kompleksima bakra(II) s heteroatomima, koordinacijski broj bakra kreće se od četiri do šest. Biokemijska istraživanja pokazala su kako Cu(II) radi komplekse s raznim aminokiselinama i oligopeptidima. Najveći broj različitih kompleksa bakar ostvaruje s glicinom, alaninom, argininom i triptofanom.<sup>93</sup>

### 1.3.3.2. Mehanizam inhibicije bakra

Budući da inhibitori u heterogenom sustavu metal-elektrolit mogu usporavati anodni proces, katodni proces ili oba, važno je znati o kojem je riječ kako bi se mogli donositi odgovarajući zaključci.<sup>47</sup> Ako dodatak inhibitora korozije korozivnom okolišu smanjuje anodno otapanje bakra, inhibitor korozije osigurava anodnu inhibiciju, dok katodni inhibitori korozije smanjuju brzinu katodnih reakcija (redukcija kisika ili vodika) na površini bakra. Mješoviti inhibitor korozije istovremeno kontrolira brzinu anodne i katodne reakcije.<sup>94</sup>

Prema literaturi, većina sintetiziranih heterocikličkih spojeva koji sadrže dušik pružaju mješovitu inhibiciju korozije za zaštitu površine metala u kiselim otopinama.<sup>33,95</sup> Međutim, u nekim su slučajevima inhibitori korozije utjecali na katodnu reakciju.<sup>54</sup>

Za bolje razumijevanje ponašanja i učinkovitosti inhibitora u antikorozivnoj zaštiti bakra, potrebno je imati informacije o svojstvima organskog spoja, kao što su broj njegovih adsorpcijskih mjesta, molekularne dimenzije,  $\pi$ - $\pi$  i Van der Waalove interakcije, jakost vezanja s metalnom površinom te prisutnost heteroatoma u molekulskoj strukturi inhibitora.<sup>96,97</sup>

Molekularna struktura inhibitora korozije igra dominantnu ulogu u interakcijama između inhibitora korozije i površine metala.<sup>98</sup> U ovom slučaju, prisutnost heteroatoma, kao središta adsorpcijskog mjesta, potiče razmjenu elektrona između inhibitora korozije i bakra. Također razvija nekoliko veza između inhibitora korozije i površine metala što povećava mogućnost stvaranja jače veze između njih (kemijski tip).<sup>99</sup> U prisutnosti organskog inhibitora korozije u korozivnom okruženju, adsorpcija njegovih molekula na

površini metala dovodi do stvaranja zaštitnog sloja na površini bakra koji sprječava koroziju.<sup>100</sup>

Da bi spoj imao dobre inhibicijske karakteristike, mora imati atome s jednim ili više slobodnih elektronskih parova, a učinkovitost inhibitora ovisi o karakteru i prostornom rasporedu tih centara. Za optimalnu učinkovitost, inhibicijski centri trebali bi biti lokalizirani blizu sredine molekule, dok bi ostatak molekule trebao poput „lepeze” prekriti površinu metala.<sup>101,102</sup>

Uz specifičnu strukturu molekule, njezina veličina igra važnu ulogu. Neki od najčešćih primjera uključuju navedene skupne, čija se učinkovitost smanjuje slijeva na desno:



Broj i vrsta atoma i vezne skupine, temperatura, pH te stabilnost agresivnih okoliša drugi su parametri o kojima ovisi učinkovitost inhibicije korozije.<sup>103,104</sup>

Proces adsorpcije inhibitora korozije uključuje dvije vrste interakcija.<sup>105</sup>

Postupak adsorpcije, u fizičkoj adsorpciji, događa se elektrostatičkim međudjelovanjem između suprotnih nabijenih metalnih površina i komponenata inhibitora korozije. Kemijska adsorpcija događa se koordinacijom kroz slobodni elektronski par heteroatoma (P, N, S i O) ili prsten u strukturi inhibitora, s površinom metala.<sup>106</sup>

Zato se sve više sintetiziraju spojevi bogati komponentama koje tu učinkovitost povećavaju omogućavajući kemisorpciju te tako modificirajući površinu metala. Dodatno, upotrijebe li se spojevi veće molekulske mase, dolazi do povećanja fisorpcije.<sup>107</sup>

Mehanizam djelovanja inhibitora objašnjava se različitim teorijama, ali kao najprihvatljivije navode se teorija električnog otpora, teorija slojeva i teorija izmjene adsorpcije.



## 1.4. ŽELATINA

### 1.4.1. Polimeri

Polimeri su tvari građene od makromolekula, ogromnih molekula sastavljenih od nekoliko stotina do desetak tisuća ponavljajućih strukturnih jedinica (mera), odnosno dijelova molekula malih, jednostavnih spojeva nazvanih monomeri.

Struktura im je određena vrstom i brojem monomernih jedinica, njihovom konfiguracijom i konformacijom te nadmolekularnom strukturom.

Glavno su obilježje 20. stoljeća koje se zbog toga i često naziva „polimerno doba“, a danas se ubrajaju u najvažnije tehničke materijale i vlakna.

Prema podrijetlu, polimeri se mogu podijeliti na prirodne i sintetske, a prema svojstvima na poliplaste i elastomere. S obzirom na strukturnu građu lanca, razlikuju se umreženi polimeri i oni neumreženi. Umreženni polimerni lanci međusobno su povezani kemijskim vezama u trodimenzionalnu mrežu, dok je za neumrežene polimere karakterističan linearan, razgranat, cijepljeni ili kopolimerni lanac.<sup>108,109</sup>

Polimeri su većinom organskog podrijetla i sastoje se od ugljika, vodika, kisika, dušika, ali ponekad sadrže i druge, anorganske elemente kao što su B, Si, P, S, Cl te, ovisno o njihovom udjelu, mogu biti poluorganski ili potpuno anorganski polimeri. Anorganski su građeni od makromolekula koje sadrže anorganske osnovne i bočne skupine, dok poluorganski imaju anorganske elemente u osnovnom lancu ili bočnim skupinama.<sup>110</sup>

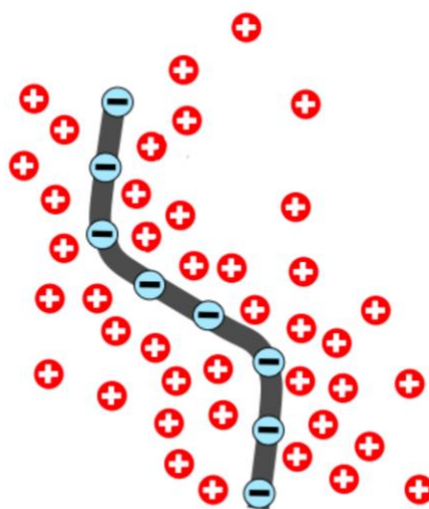
#### 1.4.1.1. Polielektroliti

Iako je većina polimernih molekula neutralna, postoje i izuzeci koji sadrže ionizirajuće skupine u ponavljanim jedinicama, a zovu se polielektroliti i pri disocijaciji stvaraju poliione.

U odgovarajućim uvjetima, primjerice u vodenoj otopini, te skupine disociraju, ostavljajući ione na lancu i protuione u otopini.

Tako polikiseline disocijacijom stvaraju polianione, a polibaze s protonima stvaraju polikatione. Ako makromolekularne tvari sadrže i pozitivne i negativne naboje, oni se nazivaju poliamfolitima.<sup>110</sup>

Relevantno pitanje je koliko će iona prilikom otapanja polielektrolita ostati zarobljeno uz lanac, a koliko će disociirati u vodi. Odgovor se može dati jednostavnim modelom. Zamisli li se polimer kao jednoliko nabijen štap (slika 8) oko kojeg plivaju pozitivno nabijeni H<sup>+</sup> ioni, očito je kako će zbog elektrostatskog privlačenja neki od pozitivnih iona ostati zarobljeni u okolini štapa dok će drugi relativno slobodno „plivati” u otapalu.



Slika 8. Pojednostavljeni prikaz okoline polielektrolita u otapalu. Crvenom bojom prikazani su H<sup>+</sup> ioni, a plavom negativno nabijene grupe na monomerima lanca.<sup>111</sup>

Laplaceova jednadžba nudi rješenje tog problema:

$$\Delta\varphi = -\frac{\rho}{\varepsilon} \quad (21)$$

gdje je  $\varphi$  električni potencijal,  $\rho$  gustoća naboja, a  $\varepsilon$  permitivnost medija (vode).

Ako je razmak između fiksnih naboja na lancu manji od *Bjerrumove duljine*, tj. duljine na kojoj se termička energija otapala izjednačuje s elektrostatskim privlačenjem između suprotnih iona i dopušta njihovu disocijaciju, oni neće dopuštati pozitivnim nabojima da napuste njihovu okolinu i disociraju.<sup>111,112</sup>

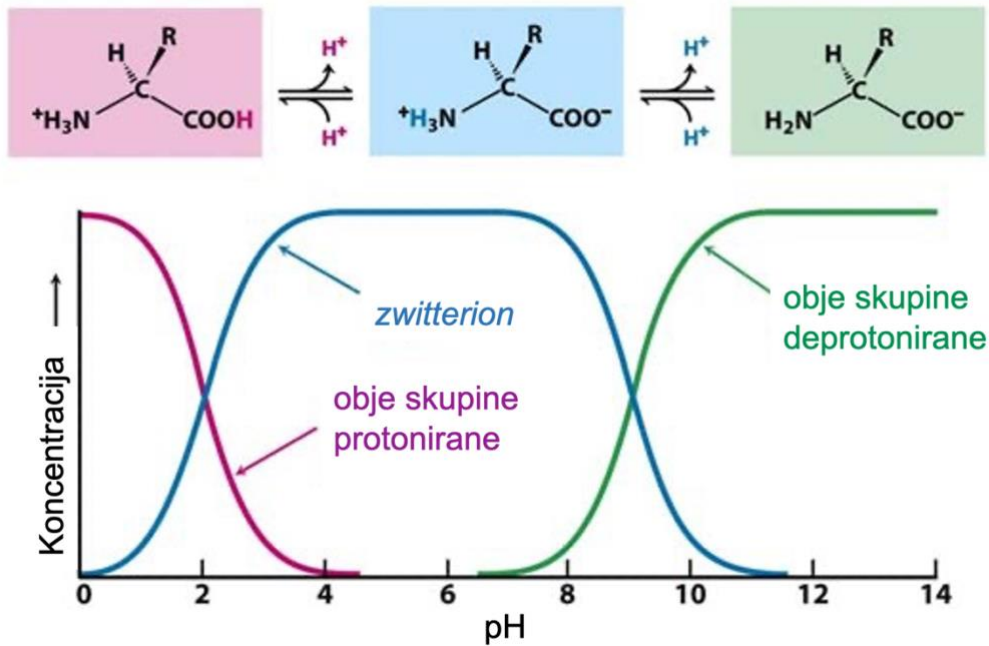
Primjeri polielektrolita uključuju razne prirodne polimere (biopolimere), kao i sintetičke polimere koji se često proizvode tako da budu topljivi u vodi i to kovalentnim vezanjem soli s polimerom.<sup>112</sup>

#### 1.4.1.2. Proteini

Proteini su najsvestranije molekule u živim sustavima i obavljaju bitne funkcije u svim biološkim procesima. Djeluju kao katalizatori, prenose i pohranjuju ostale molekule, osiguravaju mehaničku potporu i imunosnu zaštitu, provode gibanje, prenose živčane impulse te kontroliraju rast i diferencijaciju.

Aminokiseline su gradivni blokovi proteina, a svaka  $\alpha$ -aminokiselina sastoji se od središnjeg ugljikovog atoma, nazvanog  $\alpha$ -ugljikov atom, na koji su vezani amino skupina, karboksilna skupina, vodikov atom te specifična skupina R, koja se obično naziva bočnim ogrankom. Zbog četiriju različitih skupina vezanih za  $\alpha$ -ugljikov atom,  $\alpha$ -aminokiseline su kiralne molekule – mogu postojati u dvama zrcalno simetričnim oblicima, kao L-izomeri i D-izomeri, dok proteini sadrže samo L-aminokiseline.

Aminokiseline u otopini neutralne pH vrijednosti postoje uglavnom kao dipolarni ioni (*zwitterion*), u kojima je amino skupina protonirana ( $-\text{NH}_3^+$ ), a karboksilna skupina deprotonirana ( $-\text{COO}^-$ ). Ionizacijsko stanje aminokiseline mijenja se s pH vrijednošću (slika 9) pa će tako u kiseloj otopini amino skupina biti protonirana ( $-\text{NH}_3^+$ ), a karboksilna skupina neće biti disocirana ( $-\text{COOH}$ ).



Slika 9. Ionizacijsko stanje aminokiselina kao funkcija pH vrijednosti.<sup>113</sup>

Kako pH vrijednost raste, karboksilna skupina gubi proton budući da je njezin  $pK_a \approx 2$  te dipolarni oblik prevladava sve do  $pH = 9$ , kad protonirana amino skupina izgubi proton.

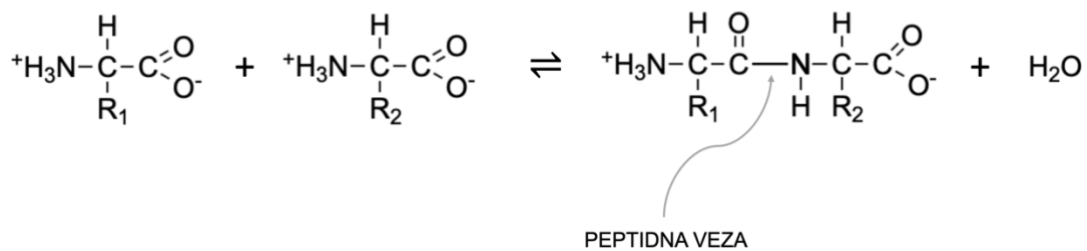
U proteinima je pronađeno 20 različitih bočnih ogranaka, koji se međusobno razlikuju oblikom, nabojem, sposobnošću za stvaranje vodikovih veza, hidrofobnošću i kemijskom reaktivnošću.

Na osnovu kemijskih svojstava bočnih skupina, aminokiseline se mogu podijeliti na:

- aminokiseline s hidrofobnim bočnim skupinama
  - alifatske aminokiseline – glicin, alanin, valin, leucin, izoleucin, metionin i prolin
  - aromatske aminokiseline – fenilalanin i triptofan
- polarne aminokiseline kojima bočni ogranak nije nabijen – serin, treonin, tirozin, asparagin i glutamin
- pozitivno nabijene aminokiseline – lizin, arginin i histidin
- negativno nabijene aminokiseline – asparaginska kiselina i glutaminska kiselina.

Zapanjujuća raznolikost funkcija koje obavljaju proteini rezultat je raznolikosti i svestranosti tih gradivnih blokova.

Proteini su linearni polimeri nastali vezanjem  $\alpha$ -karboksilne skupine jedne aminokiseline s  $\alpha$ -amino skupinom druge. Taj se tip veze naziva peptidnom ili amidnom vezom (slika 10).



Slika 10. Nastanak peptidne veze.

Niz aminokiselina povezanih peptidnim vezama čini polipeptidni lanac, a svaka se aminokiselina unutar polipeptidnog lanca naziva se aminokiselinski ostatak.

Polipeptidni je lanac polaran budući da ima različite krajeve – na jednom  $\alpha$ -amino, a na drugom  $\alpha$ -karboksilnu skupinu. Po dogovoru, amino kraj smatra se početkom polipeptidnog lanca pa se slijed aminokiselina u lancu piše počevši od tog kraja.

Polipeptidni se lanac sastoji od pravilno ponavljano dijela koji nazivamo glavni lanac i varijabilnog dijela koji čine različiti bočni ogranci, a svojstva koja te lance karakteriziraju daju polipeptidnoj okosnici bogat potencijal za stvaranje vodikovih mostova. Svaki ostatak sadrži karbonilnu skupinu (C=O) koja je dobar akceptor za vodikovu vezu te, uz iznimku prolina, NH– skupinu koja je dobar donator za vodikovu vezu. Te skupine djeluju jedna s drugom ili s funkcijskim skupinama u bočnim ograncima te tako stabiliziraju određene strukture.

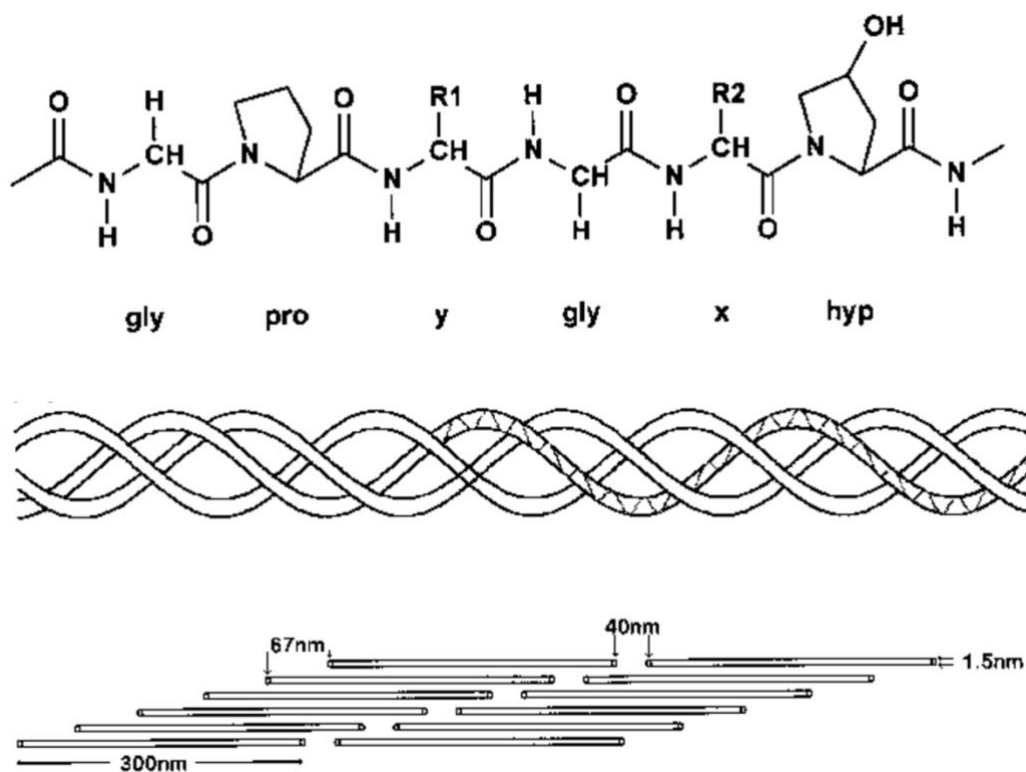
Većina prirodnih peptidnih lanaca građena je od 50 do 2000 aminokiselinskih ostataka i obično su poznati kao proteini. U nekim su proteinima polipeptidni

lanci međusobno povezani i to najčešće disulfidnim vezama koje nastaju oksidacijom para cisteinskih ostataka. Međutim, proteini ponekad sadržavaju i necisteinske ukrižane veze, nastale između drugih proteinskih bočnih ogranaka kao što su, primjerice, kolagenske niti u vezivnom tkivu.

Struktura proteina može se promatrati na četiri razine. Prva je primarna struktura koja govori o slijedu aminokiselina u proteinskom lancu. Dokazano je kako se polipeptidni lanac može složiti u pravilnu ponavljajuću strukturu pa su tako prvo predložene strukture nazvane  $\alpha$ -uzvojnica i  $\beta$ -ploča, nakon kojih su identificirane i druge, neperiodične, ali stogo definirane i zajedno s ove dvije pridonose strukturi proteina, a nazvane su sekundarne strukture. Prostorni raspored tih struktura naziva se tercijarnim, dok kvaternu strukturu imaju proteini koji se sastoje od više proteinskih molekula koje funkcioniraju kao podjedinice većeg proteinskog kompleksa.<sup>111,113</sup>

Kolagen, najčešći protein sisavaca, glavni je vlaknasti protein kože, kostiju, tetiva, hrskavice i zuba. Taj izvanstanični protein karakterizira njegova kvaterna struktura, u formi duge, rigidne uzvojnice sastavljene od tri polipeptidna lanca, dva  $\alpha_1$  i jedan  $\alpha_2$ , od kojih svaki sadrži gotovo 1000 aminokiselina. Ti su lanci omotani jedan oko drugog poput užeta u desno zavijenu superuzvojnici, dugački su oko 300 nm, a promjer im iznosi oko 1,5 nm.

Kolagen je građen od 18 različitih aminokiselina, od kojih su najdominantnije glicin (Gly), prolin (Pro) i hidroksiprolin (Hyp), aminokiseline izuzetno važne za formaciju trostruke uzvojnice. Na svakom trećem položaju u slijedu nalazi se glicin, a vrlo je čest niz glicin-prolin-hidroksiprolin. Hidroksiprolin derivat je prolina s hidroksilnom skupinom umjesto vodika na pirolidinskom prstenu, a kolagen predstavlja jedini prirodni protein koji sadrži tu aminokiselinu. Za kolagene svih tipova karakterističan je aminokiselinski slijed Gly-Pro-X ili Gly-Y-Hyp, gdje X i Y predstavljaju neku treću aminokiselinu (slika 11).



Slika 11. Kemijska struktura kolagena tipa I: aminokiselinski slijed dijela kolagenskog lanca, tercijarna trostruka spiralna struktura te kvaterna struktura.<sup>114</sup>

Za razliku od  $\alpha$ -uzvojnice, kolagenska uzvojnica nema vodikove veze duž lanca, već uzvojnici stabiliziraju sterička odbijanja pirolidinskih prstenova prolina i hidroksiprolina. Do njih dolazi kad polipeptidni lanac poprimi oblik uzvojnice koja ima približno tri aminokiseline po okretu. Tri se niti obavijaju jedna oko druge tvoreći superuzvojnici koju stabiliziraju vodikove veze nastale između NH– skupina glicinskih ostataka i CO– skupina u ostalim lancima. Unutrašnjost trolančane uzvojnice vrlo je zbijena što uvjetuje da glicin bude aminokiselinski ostatak koji će se naći u tom položaju. Aminokiselinski ostaci s obe strane glicina smješteni su na vanjskoj strani gdje ima dovoljno mjesta za glomazne prstenove prolina i hidroksiprolina. Superheliksi se agregiraju u više strukture zvane kolagenske fibrile te kolagenska vlakna.<sup>111,113,115</sup>

Do danas je poznato 19 vrsta kolagena od kojih su najznačajniji:

1. tip I: osnovni sastojak kože, kostiju i tetiva
2. tip II: osnovni sastojak hrskavice
3. tip III: najzastupljeniji u tkivu embrija, a kod odraslih u krvnim žilama i probavnim organima
4. tip IV: pronađen isključivo u osnovnim staničnim membranama.

Zagrijavanjem kolagena uništava se njegova struktura, trostruki heliks se odvija te se lanci razdvajaju. Nakon što se denaturirana masa ohladi, upija svu vodu iz neposredne okoline te nastaje želatina.<sup>116</sup>

#### 1.4.2. Struktura i svojstva želatine

Želatina je heterogena smjesa polipeptida koja se dobiva djelomičnom hidrolizom kolagena iz kostiju, kože te vezivnog tkiva životinja pri čemu dolazi do nepovratne razgradnje kolagenske vlaknaste tercijarne i kvaterne strukture što uzrokuje narušavanje sekundarne strukture proteina.<sup>111,117</sup>

Glavni je protein međustanične tvari u životinjskom tkivu te daje tipične proteinske reakcije i hidrolizira ga većina proteolitičkih enzima razlažući ga na njegove peptidne ili aminokiselinske komponente.<sup>102,118</sup>

Želatina sadrži veliku količinu aminokiselina s ponovljenom jedinicom tripeptida koja se sastoji od glicina, prolina i 4-hidroksiprolina, što rezultira sličnim svojstvima kao što ih ima kolagen.<sup>119,120</sup>

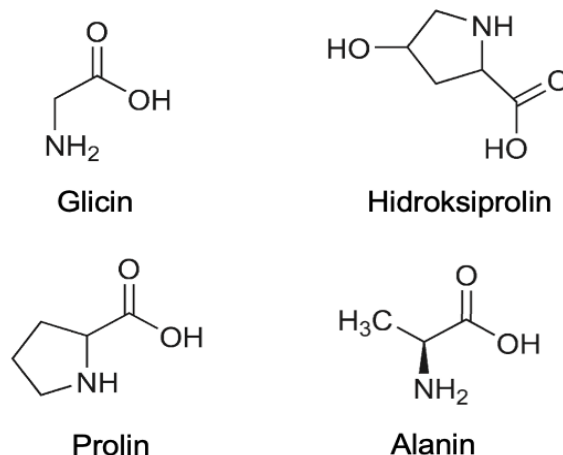
Aminokiseline koje se mogu dobiti iz različitih vrsta želatina te kolagena tipa I potpunom hidrolizom, *residues per 1000 residues*, navedene su u tablici 3.



Tablica 3. Aminokiselinski sastav želatina i kolagena, *residues per 1000 residues*<sup>121</sup>

Aminokiselina	Želatina (Tip A)	Želatina (Tip B)	Kolagen (Tip I)
Alanin	112	117	114
Arginin	49	48	51
Asparagin	16	0	16
Asparaginska kiselina	29	46	29
Cistein	–	–	–
Fenilalanin	14	14	13
Glicin	330	335	332
Glutamin	25	0	25
Glutaminska kiselina	48	72	48
Hidroksilizin	6,4	4,3	5,4
Hidroksiprolin	91	93	104
Histidin	4	4,2	4,4
Izoleucin	10	11	11
Leucin	24	24,3	24
Lizin	27	28	28
Metionin	3,6	3,9	5,7
Prolin	132	124	115
Serin	35	33	35
Tirozin	2,6	1,2	4,4
Treonin	18	18	17
Triptofan	–	–	–
Valin	26	22	22

Iako postoje oscilacije u postocima zastupljenosti pojedinih aminokiselina u različitim literaturnim izvorima, iz svih je vidljivo kako su četiri najzastupljenije aminokiseline glicin, prolin, alanin te hidroksiprolin.<sup>118,122,123</sup> Te su aminokiseline prikazane na slici 12.



Slika 12. Najzastupljenije aminokiseline u želatini.<sup>123</sup>

Želatina, u smislu osnovnih elemenata, sastoji se od 50,5 % ugljika, 6,8 % vodika, 17 % dušika i 25,2 % kisika.<sup>124</sup>

Proizvodnja želatine svodi se na nekoliko koraka, uključujući predtretman sirovina (kontrolirana kisela ili alkalna obrada), temperaturnu ekstrakciju, sterilizaciju i sušenje.<sup>125</sup>

Ovisno o podrijetlu sirovine i procesu hidrolize, želatina se klasificira kao želatina tipa A i želatina tipa B.

Želatina tipa A proizvodi se procesom kisele predobrade iz svinjske kože, iz kože morske ribe, te iz koštane sirovine, dok se želatina tipa B proizvodi alkalnom predobradom, postupkom koji se uglavnom primjenjuje na goveđoj koži.<sup>118</sup>

Kao i ostali proteini, želatina ima amfoterna svojstva – sposobna je djelovati ili kao kiselina ili kao baza. U kiselim otopinama želatina je pozitivno nabijena i migrira kao kation u električnom polju, dok je u alkalnim otopinama želatina negativno nabijena i migrira kao anion. Na određenoj pH vrijednosti, netonaboj odgovara nuli i ne dolazi do pomaka molekula, a želatina pokazuje isti broj pozitivnih i negativnih naboja. Ta je vrijednost poznata kao izoelektrična točka. Želatina tipa A ima širok izoelektrični raspon između pH 7 i 9, dok tip B ima užu izoelektrični raspon između pH 4,7 i 5,4.

Želatina koja u otopini ne sadrži nikakve nekolooidne ione osim H<sup>+</sup> i OH<sup>-</sup> poznata je kao izoiionska želatina, a pH ove otopine poznat je kao izoiionska

točka (pI). Ove se otopine mogu pripremiti upotrebom smola za ionsku izmjenu.<sup>64,118</sup>

Naboj i izoelektrična točka molekula gela odraz su aminokiselinskog sastava, odnosno količine karboksilnih, amino i gvanidinskih skupina. Glavni izvor negativnih i pozitivnih naboja bočni su ogranci asparaginske i glutaminske kiseline te lizina i arginina. Amino i karboksilna skupina na krajevima lanca su zanemarive uzme li se u obzir broj monomera koji grade pojedini lanac.<sup>111,122</sup>

Želatina je topljiva u vodenim otopinama polihidričnih alkohola poput glicerola i propilen glikola. Visoko polarna organska otapala s vodikovim vezanjem u kojima se otapa uključuju octenu kiselinu, trifluoroetanol i formamid, dok se u manje polarnim organskim otapalima kao što su benzen, aceton, primarni alkoholi i dimetilformamid ne otapa.<sup>126</sup>

Relativno je netopiva u hladnoj vodi, ali se lako hidratizira u mlakoj. Pomiješane s hladnom vodom, granule želatine nabubre upijajući vodu 5 do 10 puta u usporedbi sa svojom težinom. Stupanj bubrenja granula želatine ovisi o pH-u, a najveći učinak postiže se kada se pH otopine najviše razlikuje od izoelektrične vrijednosti želatine. Stupnjem topljivosti može se manipulirati promjenom različitih čimbenika poput temperature, koncentracije i veličine čestica. U vodenim otopinama, ovisno o pH vrijednosti, želatina se ponaša različito i pokazuje ionski karakter.<sup>127,128</sup>

Želatina pohranjena u hermetički zatvorenim posudama na sobnoj temperaturi ostaje nepromijenjena dulje vrijeme. Zagrijavanjem suhe želatine na 45 ° C na zraku pri relativno visokoj vlažnosti dolazi do postupnog gubitka sposobnosti bubrenja i otapanja.<sup>118,129</sup>

Želatina se može kemijski obraditi kako bi se postigle značajne promjene u njezinim fizikalnim i kemijskim svojstvima. Ove promjene rezultat su strukturnih promjena i/ili kemijskih reakcija. Tipične reakcije uključuju aciliranje, esterifikaciju, deaminaciju, umrežavanje i polimerizaciju, kao i jednostavne reakcije s kiselinama i bazama.<sup>118,126</sup>

Viskoznost otopina želatine raste s povećanjem koncentracije i sa smanjenjem temperature, dok je viskoznost na izoionskoj točki minimalna.

Želatina je tipičan hidrofilni koloid sposoban stabilizirati različite hidrofobne materijale – svojstvo posebno vrijedno za fotografsku industriju i galvanizaciju.

Pojava povezana s koloidima u kojoj se raspršene čestice odvajaju od otopine kako bi oblikovale drugu tekuću fazu naziva se koacervacija, a uobičajena joj je primjena u proizvodnji mikrokapsula koje sadrže ulje za proizvodnju papira bez ugljika upotrebom želatine i arapske gume. Koacervacija je također korisna u fotografskoj industriji.<sup>118,126</sup>

Boja želatine ovisi o prirodi upotrijebljene sirovine i o tome predstavlja li želatina prvu, drugu ili daljnju ekstrakciju.

Zamućenost može biti posljedica netopivih ili stranih tvari u obliku emulzija ili disperzija koje su se stabilizirale zbog zaštitnog koloidnog djelovanja želatine ili izoelektrične izmaglice. Ta izmaglica maksimalna je u izoelektričnoj točki u približno 2 % otopina, dok je pri većim koncentracijama ili različitim pH vrijednostima znatno manja.

Sadržaj pepela u želatini također ovisi o vrsti sirovine i načinu prerade.

Želatina nije kompletan protein za prehranu sisavaca. Nedostaje mu esencijalna aminokiselina triptofan i ne sadrži aminokiseline koje sadrže sumpor. Detaljna analiza aminokiselina dobivenih iz uobičajenih izvora kolagena data je u tablici 3.

Kompatibilna je s raznim namirnicama i sastojcima. Štoviše, koristila se za držanje nekompatibilnih sastojaka zajedno.

Neki opći nutritivni podaci o želatini prikazani su u tablici 4.

Tablica 4. Nutritivni podaci o različitim vrstama želatine<sup>118</sup>

	Tip A	Tip B
Vlaga (%)	10,5 ± 1,5	10,5 ± 1,5
Mast (%)	0	0
Ugljikohidrati (%)	0	0
Pepeo (%)	0,5 ± 0,4	1,5 ± 0,5
Natrij (ppm)	500 ± 200	3600 ± 1400
Fosfor (ppm)	1 ± 200	–
Željezo (ppm)	4 ± 2	15 ± 10
Olovo (ppm)	0,002 ± 0,002	0,005 ± 0,002
Cink (ppm)	1,5 ± 0,5	5 ± 3
Dušik (ppm)	16,2 ± 0,3	16,2 ± 0,3
Kalcij (ppm)	90 ± 30	900 ± 100
Kalij (ppm)	125 ± 50	330 ± 50
Kalorije / 100 grama	360	360

Želatina je dostupna u obliku kapsula i praha te je dobro poznata po svojim jedinstvenim svojstvima kao stabilizator pjene, sredstvo za želiranje, vezivno sredstvo, emulgator, sredstvo za mikrokapsulaciju i sredstvo za bistenje.

Zbog svoje sposobnosti lakog formiranja, želatina ima široku primjenu u različitim područjima, kao što su farmaceutika, fotografija, kozmetika i prehrambena industrija.<sup>130</sup>

U farmaceutskoj industriji, želatina se koristi u obliku meke i tvrde ljuske kapsule, za proizvodnju tableta i kao dodatak prehrani.

U prehrambenoj industriji ima primjenu kao emulgator, sredstvo za želiranje, zgušnjivač i stabilizator u proizvodnji sljeza, sladoleda, bombona, želea te u preradi mesa.<sup>131</sup>

Svojstva kao što su lomljivost, otpornost na ogrebotine, trenje, brzina bubrenja, brzina sušenja, sklonost uvijanju, adhezija na suho, adhezija na mokro i osjetljivost na pritisak detaljno se ispituju budući da postaju sve kritičnija u fotografskim proizvodima razvojem sofisticiranijih kamera i opreme za ispis i obradu.<sup>123</sup>

Unosom peptida kolagena u organizam, dokazana su nutritivna svojstva, koja se manifestiraju fiziološkim dobrobitima pa tako niz kliničkih dokaza dokumentira smanjenje boli i poboljšanu funkciju zglobova kada oboljeli od osteoartritisa konzumiraju poseban peptid kolagena.<sup>132</sup>

Nedavna laboratorijska istraživanja, potvrđena MRI (engl. *Magnetic Resonance Imaging*) tehnologijom,<sup>133</sup> sugeriraju apsorpciju peptida u krvotok uz minimalnu probavnu degradaciju, selektivno zadržavanje u zglobnom tkivu i stimuliranje stanica kolagena za proizvodnju glavnih komponenti tkiva hrskavice, kolagena i proteoglikana.<sup>134,135</sup>

### 1.4.3. Vrste želatine

Za industrijsku upotrebu dostupno je nekoliko izvora želatine, a to su goveđa želatina obrađena lužinom (BA), goveđa želatina obrađena kloridnom kiselinom (BHA), svinjska želatina obrađena lužinom (PA), svinjska želatina obrađena klorovodičnom kiselinom (PHA) i riblja želatina (F), a od svih tih izvora najčešće se koriste BA želatina i PHA želatina.<sup>125</sup> Zabilježena je godišnja proizvodnja od gotovo 326 000 tona želatine dobivene od svinjske kože (46 %), goveđe kože (29,4 %), kostiju (23,1 %) i drugih izvora (1,5 %).<sup>136,137</sup>

Za identifikaciju želatine predloženo je nekoliko metoda, koje se temelje na kemijskom taloženju, kromatografiji, spektroskopskim i imunokemijskim tehnikama. Provođenjem metode taloženja za identifikaciju vrste želatine, utvrđeno je kako metoda taloženja kalcijevog fosfata može otkriti želatinu koja je dobivena iz kravlje kosti do koncentracije od 0,5 mg mL<sup>-1</sup> i 4,0 mg mL<sup>-1</sup> za želatinu koja je dobivena iz kože svinja.<sup>138</sup>

Za dobivanje preciznijih rezultata, upotrebljene su metode identifikacije proteina. Primijenjeno je nekoliko metoda, primjerice spregnuti sustav visokoučinkovite tekućinske kromatografije-masene spektroskopije (HPLC-MS)<sup>117</sup>, enzimski povezani imunosorbentni test (ELISA) te lančana reakcija polimeraze (PCR). Maseni spektar, dobiven primjenom HPLC-MS metode, uspoređen je s dostupnom bazom podataka o kolagenu. Budući da je želatina dobivena hidrolizom kolagena koji sadrži aminokiseline, za očekivati je slične peptidne sekvence goveđe i svinjske želatine s kolagenom tipa I. Jasno, još uvijek se može pronaći nekoliko različitih peptida između obje vrste želatine koje se mogu koristiti kao marker za njihovo razlikovanje.

ELISA test također je uobičajena tehnika koja se koristi u analizi hrane zbog svoje specifičnosti i osjetljivosti pa tako omogućava otkrivanje prisutnosti želatine u hrani.<sup>139</sup> Sendvič ELISA utvrđena je ELISA metoda koja bi mogla odrediti goveđu i svinjsku želatinu u prerađenoj hrani, međutim i dalje ima nedostatke, poput komplicirane analize, dugotrajnosti, visoke cijene i analitičke pogreške zbog mogućnosti denaturacije proteina tijekom procesa proizvodnje hrane.<sup>140</sup> Spektroskopske metode također su korištene za identifikaciju podrijetla izvora želatine, kao primjerice infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FT-IR).<sup>141</sup> Međutim, ove spektroskopske metode za određivanje želatine zahtijevaju izvjesno promatranje ponavljanja i visoku čistoću uzoraka. Teško je izravno odrediti izvor usporedbom FT-IR spektara. Marker su pronađeni na otprilike  $1700 - 1600 \text{ cm}^{-1}$  i  $1565 - 1520 \text{ cm}^{-1}$ , gdje su pokazali identične vrhove, ali s različitim intenzitetom signala za riblju, goveđu i svinjsku želatinu.<sup>142</sup> Dobivene rezultate potrebno je dalje analizirati nekom kemometrijskom metodom, analizom glavnih komponenata, kako bi dobila prava slika te se razlikovale ove tri vrste želatina.

#### 1.4.4. Proces geliranja

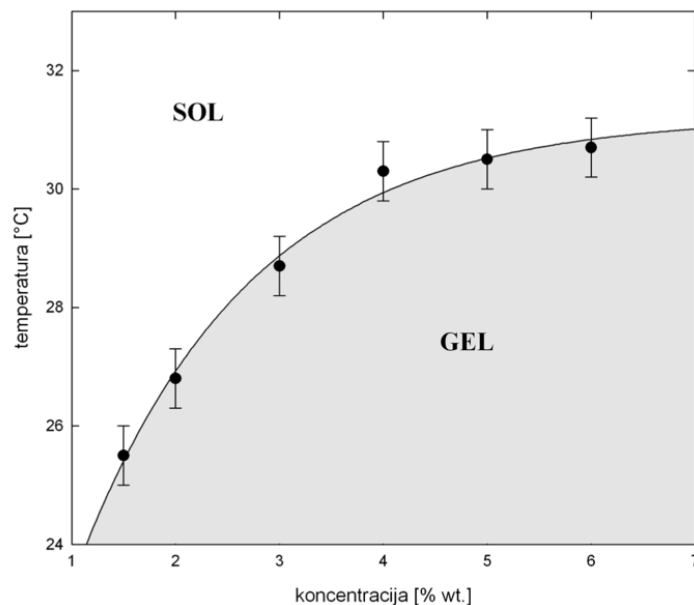
Želatina je staklasta, lomljiva krutina blijedo žute boje gotovo bez okusa i mirisa. Sadrži 8 – 13 % vlage i ima relativnu gustoću 1,3 – 1,4.

Kad se granule želatine namoče u hladnoj vodi, hidriraju se u diskretne, natečene čestice. Kad se zagriju, čestice se otapaju i tvore otopinu. Ova metoda pripreme otopina želatine poželjna je osobito tamo gdje se žele visoke koncentracije. Na ponašanje otopine želatine utječu temperatura, pH, sadržaj pepela, način proizvodnje, toplinska povijest, kao i koncentracija.<sup>118</sup>

S makroskopskog stajališta želatina se odlikuje s dvije karakteristične „faze” – sol i gel. Možda je i najkorisnije svojstvo otopine želatine njezina sposobnost stvaranja termoreverzibilnih gelova.

Kada se vodena otopina želatine s koncentracijom većom od otprilike 0,5 % ohladi na približno  $35 - 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , prvo joj se povećava viskoznost, nakon čega

se stvara gel.<sup>123,143</sup> U ovisnosti o koncentraciji i tipu polimera koji izgrađuje gel postojat će temperatura  $T_g$  ispod koje će se sustav nalaziti u „uređenijem”, gel stanju. Sam prijelaz iz sol u gel stanje nije jasno temperaturno razlučljiv i eksperimentalno se očituje divergencijom viskoznosti otopljenog polimera sa snižavanjem temperature do  $T_g$  (slika 13). U sol stanju mnoštvo je polimera koji nisu međusobno trajno povezani pa nema izražene nikakve makrostrukture. Gel stanje pak ima definiranu makrostrukturu te je putujući po lancima moguće doći s jednog kraja uzorka na onaj drugi. Veći dio lanaca međusobno je povezan pa posljedično dolazi do divergencije viskoznosti te je moguće definirati modul elastičnosti. Sam proces prijelaza iz sustava nepovezanih lanaca sol stanja u gel, često se objašnjava perkolacijom u temperaturi. Zbog mikroskopskih razloga, sniženjem temperature lanci se mogu povezivati i tvoriti nakupine čija karakteristična dimenzija također divergira kako se temperatura snižava do temperature geliranja.



Slika 13. Fazni dijagram želatine.<sup>111</sup>

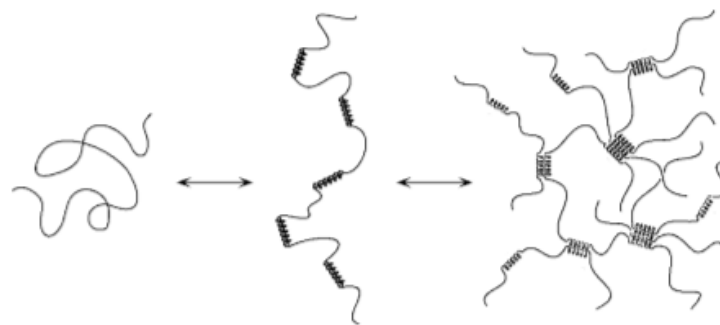


Kod termoreverzibilnih gelova kao što je želatina, kod kojih je priroda povezivanja lanaca fizikalna, odnosno ne dolazi do promjene u kemijskom sastavu polimera, pretpostavka je da se veze među lancima naizmjenice uspostavljaju i prekidaju ispod neke kritične termičke energije. Kako dolazi do približavanja temperaturi geliranja, nakupine rastu dok se ne spoje u okolini temperature geliranja u makrostrukturu koja prožima cijeli uzorak.

Mikroskopska priroda tog povezivanja može biti različita. Bilo kakav fizikalni proces koji preferira povezivanje određenih dijelova na različitim lancima može voditi u proces geliranja. Primjeri takvih gelova su želatina i polisaharidi. Klasične teorije predviđaju tri načina uspostavljanja veza između lanaca:

1. formiranje heliksa
2. formiranje mikrokristala i
3. formiranje nodula.<sup>144</sup>

U slučaju želatine, eksperimenti optičke rotacije ukazuju na formiranje heličnih struktura na temperaturama iznad temperature geliranja.<sup>145</sup> Opisana su dva načina<sup>144,145</sup> kojima se tumači povezivanje heliksa na različitim lancima. Prvo tumačenje ističe kako je lanac termodinamički stabilniji kada je u formi heliksa te kako se tada, zbog veće koncentracije vodikovih skupina, dva takva heliksa mogu povezati vodikovom vezom. Povezivanje „ravnih” dijelova nije moguće jer je termička energija veća od energije vezanja zbog manje lokalne koncentracije vodikovih skupina (slika 14).



Slika 14. Prijelaz iz *coil* u heliks fazu i pojava makrostrukture.<sup>145</sup>

Drugi način lokalno je povezivanje dva ili tri lanca želatine na svojim krajevima u superheliks koji se tada može povećavati ili seliti duž tih lanaca. Iako je vjerojatnost susretanja krajeva lanaca u otopini malena, u literaturi se pojavljuje i taj scenarij.<sup>111,144</sup>

Polimeri se prema jednoj teoriji žele vratiti u svoju nativnu (savršenu) strukturu trostruke uzvojnice (superheliksa), no zbog termalnog gibanja to pri višim temperaturama nije moguće. Tada je želatina u sol stanju. Hlađenjem ispod određene temperature, energija intramolekulskih privlačenja nadvlada termalnu energiju otapala te dolazi do lokalnog formiranja trostruke uzvojnice. Posljedica je uređenija struktura mreže polimera, tj. želatina je u gel stanju. Prema drugoj teoriji, pri hlađenju nastaju intramolekulski heliksi koji omogućavaju povezivanje pojedinačnih molekula polimera elektrostatskim interakcijama. Dakle, ne dolazi do lokalnog uspostavljanja trostruke uzvojnice, već zavoj na jednom polimeru uspostavlja nekovalentnu interakciju sa zavojem drugog polimera. Na taj način također dolazi do stvaranja mreže polimera te želatina postupno prelazi u gel stanje.<sup>111</sup>

Krutost ili čvrstoća gela ovisi o koncentraciji, unutarnjoj čvrstoći uzorka želatine, pH-u, temperaturi i aditivima. Budući da se ekonomska vrijednost želatine obično određuje jakošću gela (koja se naziva i čvrstoća želea), ispitni postupak za njezino određivanje od velike je važnosti.<sup>123</sup>

#### 1.4.5. Želatina kao inhibitor korozije bakra

Želatina ima ulogu zelenog inhibitora korozije metala te je zabilježena njezina uporaba kao inhibitora korozije nehrđajućeg čelika, aluminija, legura aluminija i silicija, aluminija i bakra te bakra u različitim otopinama, širokog raspona pH.<sup>64,102,141,146–148</sup>

Utvrđeno je kako aminokiseline imaju dobra inhibicijska svojstva u različitim otopinama, a ovisno o pH vrijednosti otopine, postoje kao kationske odnosno anionske vrste ili *zwitterioni*.<sup>149–152</sup> Struktura molekule želatine uzrok je njezine sposobnosti da se adsorbira na površini metala, gdje dominantnu

ulogu igraju aminokiseline glicin, prolin, hidroksoiprolin, alanin i glutaminska kiselina.<sup>153</sup> Prethodno objavljeni rezultati<sup>154,155</sup> potvrđuju kako bakar(II) može tvoriti kompleks s glicinom:  $\text{CuGly}^+$  (pH 1,5 – 3),  $\text{CuGly}_2$  (pH 4 – 7,5) i  $\text{CuGly}_3^-$  (pH  $\geq$  8,5).

Želatina se može adsorbirati na čvrstoj površini na tri načina, ovisno o prirodi veze između adsorbensa i adsorbata, a budući da se adsorpcijom čestica iz otopine površinska energija smanjuje, proces se odvija spontano.

Ta adsorpcija molekula želatine na metalnoj površini može biti fizikalna (fizisorpcija), kemijska (kemisorpcija) ili kombinacija obje vrste.

Atomi dušika u molekulama želatine u protoniranom obliku mogu se adsorbirati na prethodno adsorbirani kloridni ion na površini metala elektrostatskom interakcijom (fizisorpcija).<sup>156,157</sup> S fizičkom adsorpcijom dolazi i do pojave Van der Waalsovih sila koje imaju dug raspon, ali su slabog intenziteta te energija koja se oslobađa ima vrijednost reda entalpije kondenzacije. Adsorbirane molekule vibriraju u svojoj plitkoj potencijalnoj jami, a budući da je energija veze mala, mogu se ukloniti s površine.

Molekule želatine mogu se adsorbirati na površini metala i donacijom parova slobodnih elektrona atoma dušika i kisika, koji su zbog slobodnog elektronskog para centri za kemisorpcijske procese. U tom se slučaju molekule vežu za površinu tvoreći kemijske, kovalentne veze i preuzimajući mjesta koja će povećati vrijednost njihovog koordinacijskog broja sa supstratom. Energija vezanja mnogo je veća nego za fizikalnu adsorpciju.<sup>141,158,159</sup>

## 1.5. SMEĐE ALGE

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

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

Sastav i rasprostranjenost bentoske flore i vegetacije ovisi o biološkim i ekološkim čimbenicima te se mijenja ovisno o dubini i sezoni.<sup>160–163</sup>

Smeđe su alge na hrvatskom dijelu Jadrana uključene samo u jedan taksonomski razred (*Phaeophyceae*) i 11 taksonomskih redova.<sup>160</sup>

U Sredozemnom i Jadranskom moru, smeđe su alge glavni građevni elementi bentoske vegetacije na stjenovitoj podlozi 20 m, odnosno 30 m dubine, a mogu naseljavati i šljunkovita i pjeskovita dna. Zbog fotosinteze, ograničene su na naseljavanje morskoga dna do razmjerno malih dubina gdje je 0,1 % fotosintetskog svjetla dostupno.

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

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

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

Smeđe alge razmnožavaju se nespolno (vegetativno ili zoosporama) odnosno spolno, izomorfnom ili heteromorfnom izmjenom generacija.<sup>160,161</sup>

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

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

Morske makroalge jedne su od živih obnovljivih izvora iz mora s potencijalnom primjenom u prehrani jer su ekstrakti iz njih izolirani biorazgradivi, netoksični, ne zagađuju i bezopasni su za ljude i životinje. Bogatstvo hranjivih tvari daje im status potencijalne niskokalorične hrane, karakteristike važne za ljudsko zdravlje, a mogle bi biti i izvor određenih minerala s obzirom na to da su neki elementi u tragovima prisutni u algama nepostojeći u kopnenim biljkama. Istraživanja na ljudima i životinjama rezultirala su zaključcima kako bi optimalan unos elemenata kao što su natrij, kalij, magnezij, kalcij, mangan, bakar, cink i jod mogao reducirati individualne rizične faktore za mnoga zdravstvena stanja. Sve se više teži korištenju prirodnih alternativa u različitim aspektima pa se tako vrši sve više farmakoloških istraživanja na smeđim algama koja su otkrila kako kemijske komponente sadržane u njima imaju različite biološke aktivnosti: protupalnu, antimikrobnu, antibakterijsku, antivirusnu, antigljivičnu, antimutagenu,

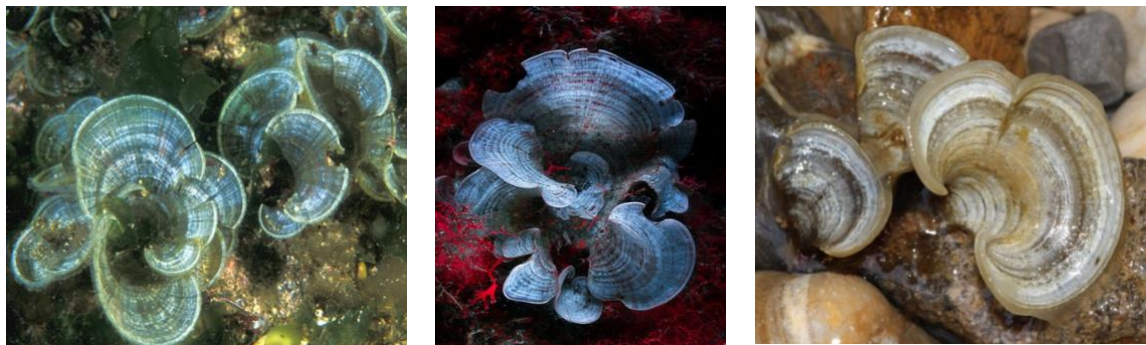
antibiotsku, antihelminitičku te antioksidacijsku.<sup>164–169</sup> Jedan od najvećih javnozdravstvenih problema u razvijenim zemljama, kao i u onima u razvoju, jest rak, a prirodne antitumorske komponente mogu kontrolirati rast tumorskih stanica bez nuspojava ili s njih minimalno. Smatra se kako konzumacija smeđih algi može pomoći i kod visoke razine kolesterola. Odnedavno, morske su alge dobile pozornost zbog svog potencijala kao izvora prirodnih antioksidansa, spojeva važnih za mnogobrojne farmakološke aktivnosti, kao što su *anti-aging*, protuupalnu i antitumorsku aktivnost.

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

Zbog svega navedenog, aktualne su postale izolacija i identifikacija bioaktivnih komponenti i ostalih komponenata iz jestivih morskih algi.<sup>7,164–176</sup>

#### 1.5.1. *Padina pavonica*

*Padina pavonica*, poznata kao Paunov rep (slika 15), smeđa je alga, čija je sistematika<sup>177</sup> dana u tablici 5.



Slika 15. *Padina pavonica*.<sup>178–180</sup>

Raste u svim oceanima, mnogim morima i na njihovim obalama, ali najviše je rasprostranjena u Sredozemnom moru i Atlantskom oceanu.<sup>181–183</sup>

Okolina u kojoj raste *P. pavonica*, bila ona pjeskovita ili stjenovita, karakterizirana je turbulentnim strujanjem vode, promjenjivim salinitetom,

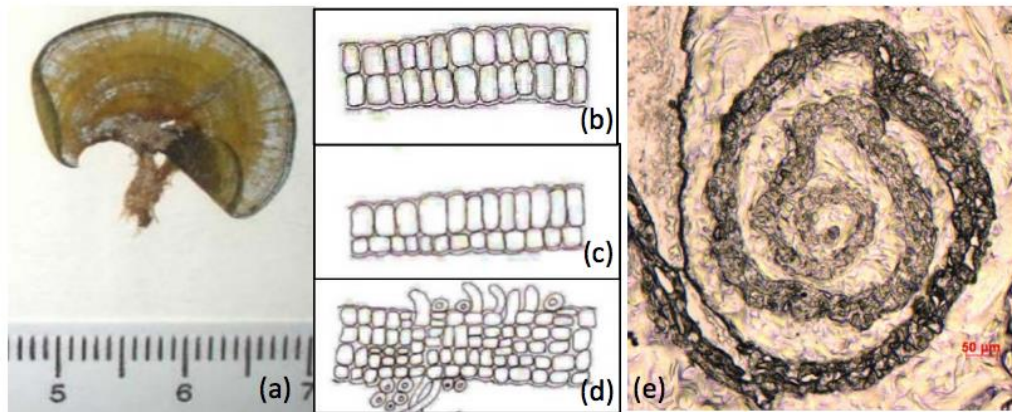
velikim varijacijama u pH-vrijednostima, visokim temperaturama i povremenim isušivanjem za vrijeme oseke.<sup>184</sup>

Tablica 5. Sistematika *Padina pavonica*

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

Paunov rep ima višegodišnji životni ciklus, njegov se talus svake zime odvaja te ponovno raste u proljeće i poput većine smeđih algi, ima haploidno-diploidni ciklus reprodukcije.<sup>185,186</sup> Uzorci *Padina pavonica* morfološki su upečatljivi tako da je njezino prepoznavanje jednostavno. Listovi, koji su lepezasti ili u obliku uha te prekriveni tankim slojem sluzi na unutarnjem dijelu, mogu doseći duljinu od 15 cm, a u bazi se sužavaju na duljinu oko 1 mm te širinu oko 2 mm.<sup>181,187</sup>

Slika 16 prikazuje morfologiju stanice *P. pavonica* gdje se na mikroskopskoj razini vidi uvrnuti vrh lista (slika 16e) koji je posljedica nejednakog rasta njegovih dijelova, što je način zaštite osjetljivih mladih stanica.<sup>188</sup> Gornji se dio sastoji od bačvastih stanica (slika 16b), a donji od stanica u obliku kvadrata ili pravokutnika (slika 16c). Na slici 16d vidi se prijelaz perifernih stanica u rizoidne niti, dok 16a prikazuje sam list.<sup>7,189</sup>



Slika 16. Morfologija stanice *P. pavonica* a) list, b) poprečni presjek gornjih slojeva stanice, c) poprečni presjek srednjih slojeva stanice, d) poprečni presjek staničnih slojeva uz rizoid (končasti organ u funkciji korijena),<sup>190</sup> e) uvrnuta vršna margina talusa pod mikroskopom.<sup>189</sup>

*Padina pavonica* bila je predmetom mnogobrojnih istraživanja od početka prošlog stoljeća te je kao ekološki i medicinski važna alga široko korištena kao sirovina za proizvodnju biodizela, u biosorpciji teških metala, kao bioindikator onečišćenja, biomonitor metala u tragovima, antioksidans, lijek protiv raka, antibakterijski agens i bioinsekticid.<sup>189</sup>

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

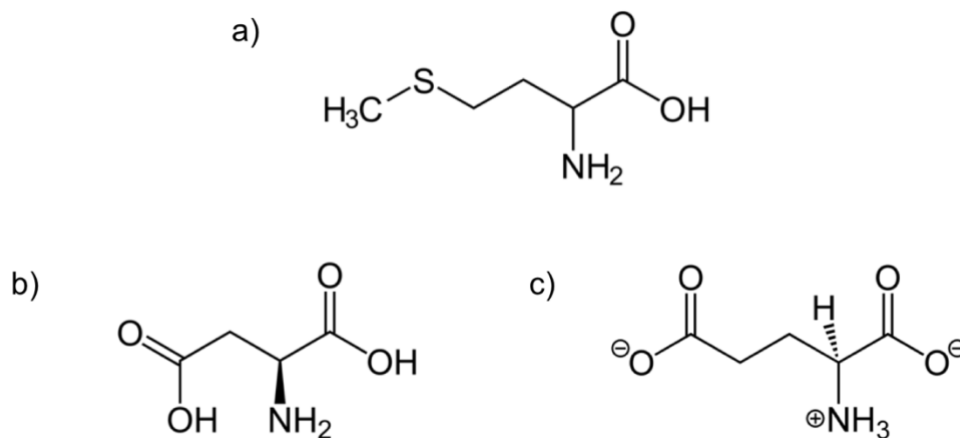
Alge općenito, pa tako i *P. pavonica*, imaju visok sadržaj minerala budući da njihovi polisaharidi i proteini staničnih stijenki sadrže karboksilne, sulfatne i fosfatne skupine, koje su odlična vezna mjesta za metale. Najdominantniji makrominerali su Na, Ca i K, a od elemenata u tragovima najzastupljeniji su Sr, U, Ni, Mn, Cr, Fe, Co i Cu.<sup>170,172</sup>

Visoka razina akumulacije arsena u smeđim algama povezana je s visokom koncentracijom fosfata, s obzirom na to da alge uzimaju i bioakumuliraju arsen iz mora kao analog fosfora. Nadalje, alge mogu biotransformirati anorganski arsen, apsorbiran iz mora, u manje toksične organske arsenske vrste. Visoke koncentracije stroncija povezane su s polisaharidom alginom, sadržajem staničnih membrana, koji sadrži karboksilne grupe. Visoke koncentracije uranija u *P. pavonica* također su objašnjene kao rezultat apsorpcije na algine koji čine staničnu stijenku.



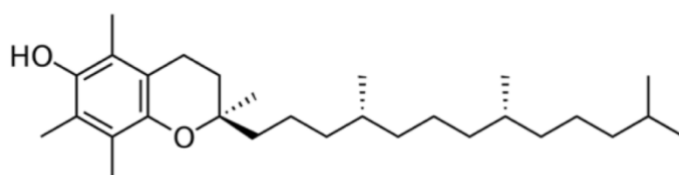
Visoke koncentracije nikla, mangana i kroma objašnjavaju se hipotezom kako ova alga, imajući na umu da raste „u dodiru” sa sedimentima, akumulira elemente ne samo iz otopine, već i iz sedimenta ili suspendiranih anorganskih čestica, što rezultira visokim koncentracijama elemenata u odnosu na njihovu koncentraciju u algama koje ne rastu kraj sedimenta.<sup>172</sup> Rezultati pokazuju kako smeđe alge imaju visoku koncentraciju sulfata, posebice u odnosu na zelene. U fotosintetskim organizmima stanice uzimaju sumpor uglavnom u obliku sulfata, a u algi se primarna asimilacija sumpora odvija u kloroplastu. Koncentracija sulfata u morskim vodama je visoka.<sup>171</sup> Sadržaj minerala pokazuje kako se smeđe alge mogu koristiti kao dodatak prehrani kako bi se zadovoljio dnevni unos makrominerala i elemenata u tragovima.<sup>7,170,191</sup>

*Padina pavonica* bogata je kako esencijalnim, tako i aminokiselinama općenito. Metionin (slika 17a) prisutan je u najvećoj koncentraciji, a kisele aminokiseline dominiraju nad bazičnim pa su tako jako zastupljeni aspartat (slika 17b) i glutamat (slika 17c). Jedine koje nisu pronađene su cistein i triptofan.<sup>170</sup>



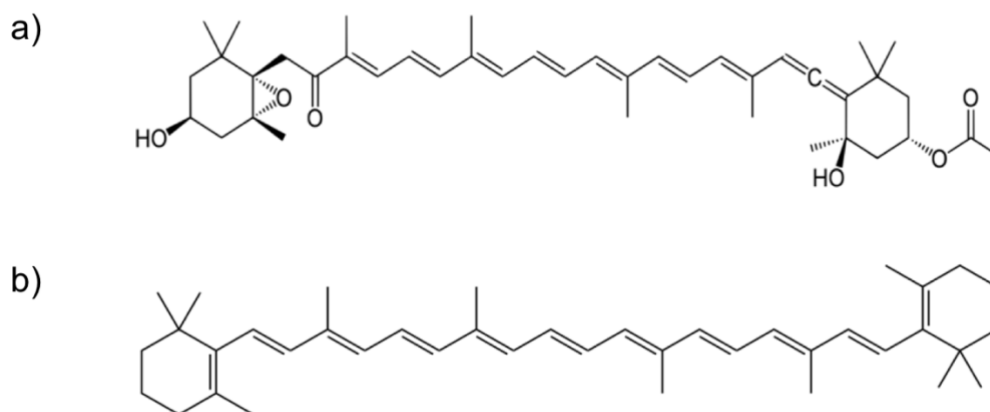
Slika 17. Kemijska struktura aminokiselina: a) metionina,<sup>192</sup> b) aspartata,<sup>193</sup> c) glutamata.<sup>194</sup>

*Padina pavonica* dobar je izvor vitamina topljivih u mastima. Vitamini u algama važni su ne samo zbog biokemijskih funkcija i antioksidacijske aktivnosti, već i zbog drugih zdravstvenih beneficija, kao što su smanjenje krvnog tlaka, prevencija kardiovaskularnih bolesti i smanjenje rizika za tumorska oboljenja. Visoke koncentracije  $\alpha$ -tokoferola (slika 18), snažnog antioksidansa, omogućuju njihovu primjenu u prehrani.<sup>7,169</sup>



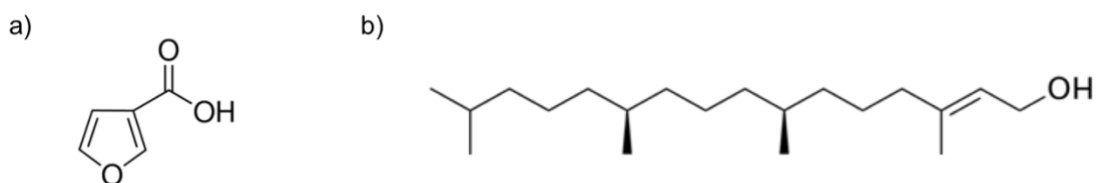
Slika 18. Kemijska struktura  $\alpha$ -tokoferola.<sup>195</sup>

Prisutnost karotenoida, najviše fukoksantina (slika 19a), najkarakterističnijeg pigmenta u smeđim algama,  $\beta$ -karotena (slika 19b) te ostalih pripadnika ove skupine, također ih čini pogodnima za zdravlje.<sup>7,174</sup>



Slika 19. Kemijska struktura karotenoida prisutnih u smeđim algama:  
a) fukoksantina,<sup>196</sup> b)  $\beta$ -karotena.<sup>197</sup>

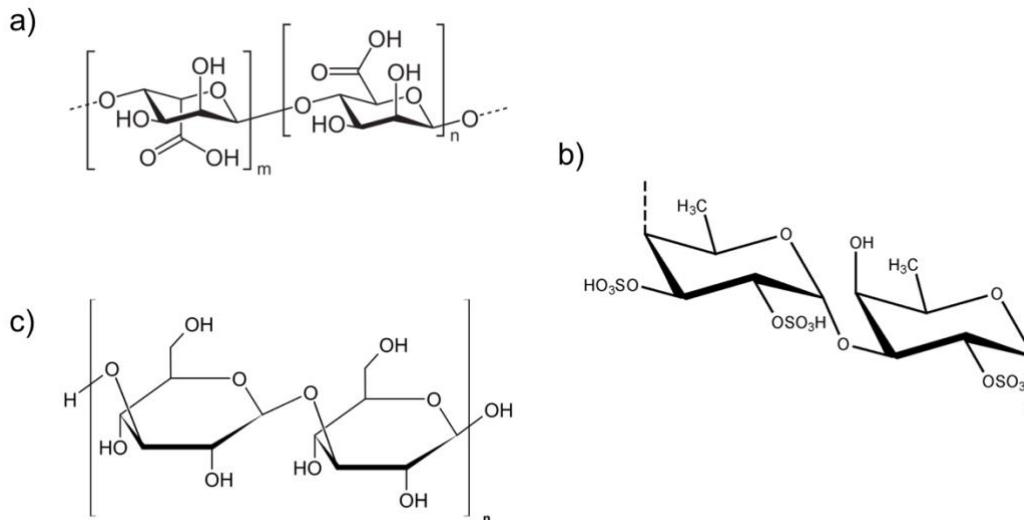
Terpenoidi su prirodni spojevi koji tvore najveću klasu svih poznatih biljnih metabolita. Biljni su terpenoidi korišteni kao industrijski bitne kemikalije, uključujući mnoge farmaceutike, okuse, mirise, pesticide i dezinficijense te kao polazni materijal u kemijskim industrijama. *Padina pavonica* zabilježila je vrlo visoku razinu terpenskih spojeva, od kojih je najznačajniji hemiterpen, 3-furionska kiselina (slika 20a), koji slijedi diterpen fitol (slika 20b), ali prisutni su i triterpeni, tetraterpeni, seskviterpeni te jedan monoterpen.<sup>7,175</sup>



Slika 20. Kemijska struktura terpena: a) 3-furionske kiseline,<sup>198</sup> b) fitola.<sup>199</sup>

Smeđe su alge vrijedan izvor i polisaharida kao što su alginska kiselina (slika 21a), fukoidani (slika 21b) i laminarini (slika 21c) koji su odgovorni za niz bioloških aktivnosti. Zabilježeno je kako polisaharidi iz *P. pavonica* pokazuju antikoagulacijsku aktivnost te je utvrđeno kako su njezini glavni polisaharidi alginska kiselina, prirodni biljni zgušnjivač, sredstvo za želiranje i mijenjanje konzistencije,<sup>200</sup> te fukoidan, koji pokazuje antitumorsku aktivnost protiv ljudskih stanica melanoma.

Polisaharidi izolirani iz alge pokazuju razne biološke aktivnosti: antitumorske, antivirusne, protuupalne i antikoagulacijske.<sup>7,167</sup>



Slika 21. Kemijska struktura polisaharida: a) algininske kiseline,<sup>201</sup>  
b) fukoidana,<sup>202</sup> c) laminarina.<sup>203</sup>

Navedenim spojevima pronađenima u njoj pripisuju se karakteristike koje za posljedicu imaju razne biološke aktivnosti, ali su u *P. pavonica* u nešto većem udjelu nađeni steroidi, lipidi te posebno fenolni spojevi za koje se vjeruje kako igraju najveću ulogu u eksprimiranju tih aktivnosti.

Steroli su vrsta steroida esencijalnih za sve eukariote te su pronađeni u smeđim algama, potencijalno rezultirajući biološkom aktivnošću i primjenom u kemotaksonomijskim istraživanjima.

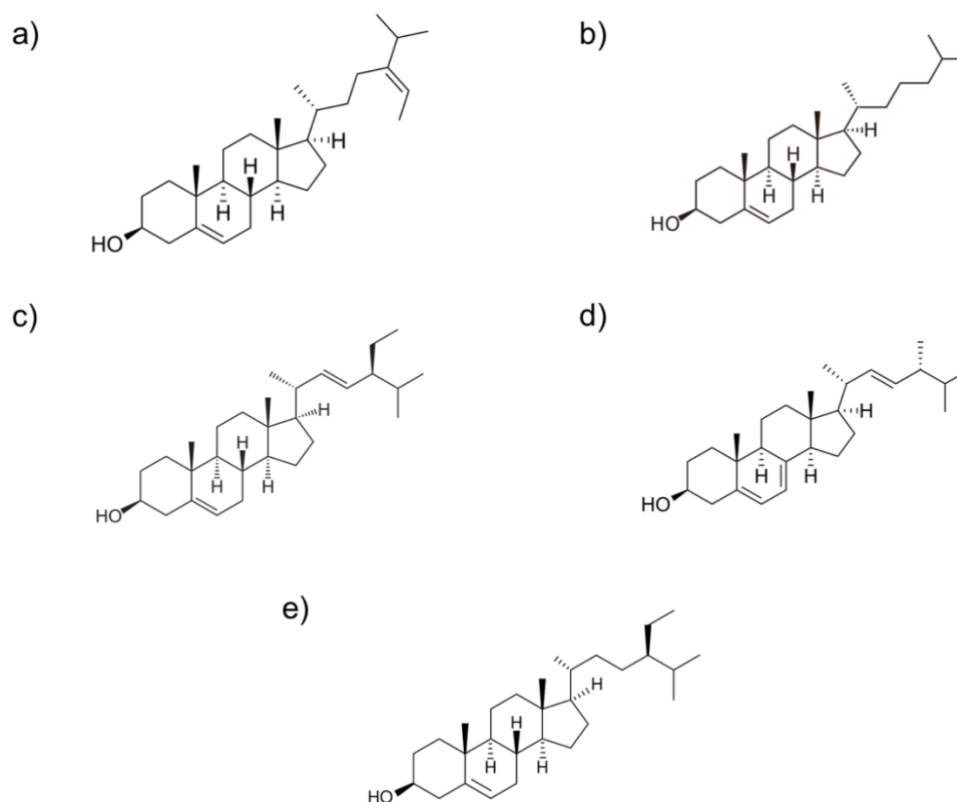
Sastavnica su membrana i imaju funkciju u regulaciji membranske fluidnosti i permeabilnosti. Također, važni su kao prekursori za mnoge steroidne hormone, uključujući vitamin D, kao i za cijeli niz sekundarnih metabolita, kao što su saponini i glikoalkaloidi.

Fukosterol (slika 22a) dominantan je i karakterističan sterol u smeđim algama za koji je utvrđeno kako posjeduje antioksidacijske, hepatoprotektivne te antidijabetičke inhibicijske aktivnosti.

Međutim, neka su istraživanja pokazala<sup>173,175</sup> kako *Padina pavonica* pokazuje odstupanja u omjeru fukosterol : kolesterol (F:C) te kako je u njoj dominantan sterol kolesterol.

Kolesterol (slika 22b) je neophodan za staničnu funkciju jer utječe na fluidnost stanične membrane i u ulozi je sekundarnog glasnika u razvojnoj signalizaciji. Prekursor je za vitamine topljive u mastima i steroidne hormone. Fitosteroli su također prisutni, ali u malim količinama, a česti su primjeri stigmasterol (slika 22c), ergosterol (slika 22d) i  $\beta$ -sitosterol (slika 22e), koji je prisutan u svim biljnim lipidima i korišten za sintezu steroida.

Fitosteroli su bioaktivne komponente koje se mogu naći u različitim biljnim namirnicama i mnoga su istraživanja pokazala njihovu sposobnost reduciranja kolesterola u krvi. Istraživanja također pokazuju kako hrana obogaćena fitosterolima smanjuje apsorpciju crijevnog kolesterola. Pronađena su i protuupalna, antipiretička te antidijabetička svojstva.<sup>7,169,173,175</sup>



Slika 22. Kemijska struktura nekih sterola prisutnih u smeđim algama:  
 a) fukosterola,<sup>204</sup> b) kolesterola,<sup>205</sup> c) stigmasterola,<sup>206</sup> d) ergosterola,<sup>207</sup>  
 e)  $\beta$ -sitosterola.<sup>208</sup>

Biološki lipidi nastaju iz ketoacilnih i izoprenskih skupina, a uključuju glicerolipide, sfingolipide, poliketide i masne kiseline. Igraju ulogu u pohranjivanju energije, signaliziranju te kao strukturne komponente.<sup>209</sup>

Algalni lipidi velike su dijetalne komponente za primarne potrošače jer su izvor energije i esencijalnih hranjivih tvari. Značajan doprinos kvaliteti hrane za beskralježnjake i doprinos somatskom i populacijskom rastu, preživljavanju te reproduktivnim uspjesima, pripisuje se ulozi algalnih polinezasićenih masnih kiselina (PUFA), što uključuje i esencijalne masne kiseline za ljude.<sup>169</sup>

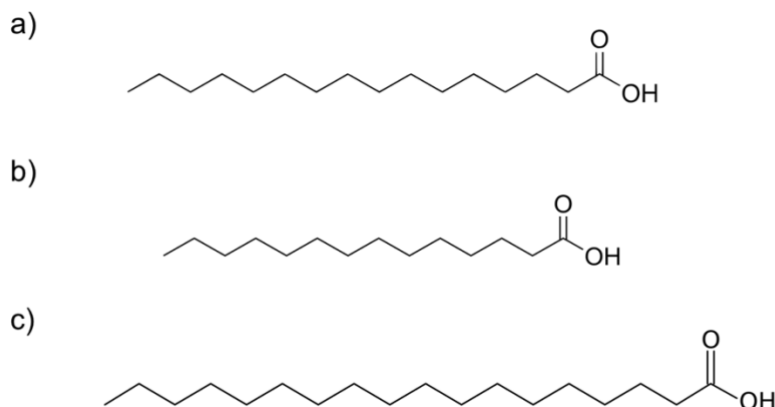
Klasifikacija masnih kiselina temelji se na različitoj dužini ugljikovog lanca, prisutnosti i broju dvostrukih veza (zasićene, mononezasićene i polinezasićene kiseline), položaju prve dvostruke veze u ugljikovom lancu (omega-9, omega-3, omega-6) te prostornom obliku dvostrukih veza (*cis* i *trans* izomeri). Isto ih tako, s obzirom na mogućnost sinteze u organizmu, možemo podijeliti na esencijalne te neesencijalne masne kiseline.<sup>210</sup>

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

Masne se kiseline mogu otpustiti iz lipida, uglavnom djelovanjem enzima, kako bi se dobile slobodne masne kiseline (FFA). FFA imaju raznoliku i potentnu biološku aktivnost, kao što je mogućnost da inhibiraju ili zaustave rast bakterija pa upravo to svojstvo omogućava morskim algama obranu od parazita i patogenih bakterija.<sup>168</sup>

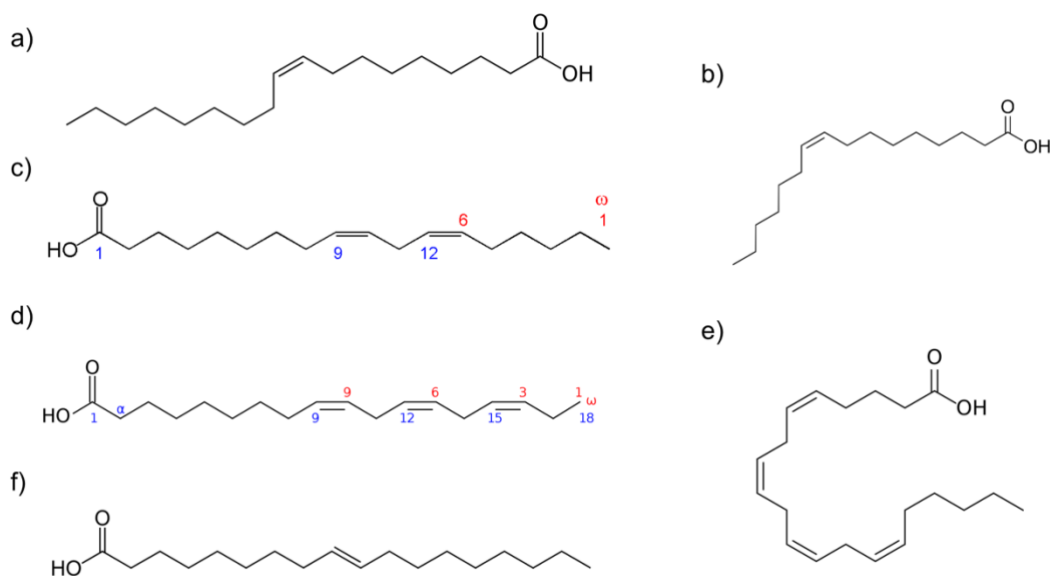
U *Padina pavonica*, koncentracija zasićenih masnih kiselina (SFA) otprilike je jednaka koncentraciji nezasićenih (USFA). Od zasićenih masnih kiselina, ali i

općenito, dominantna je palmitinska kiselina (slika 23a), a nađene su i miristinska (slika 23b) te stearinska (slika 23c) kiselina.<sup>7,168</sup>



Slika 23. Kemijska struktura najzastupljenijih zasićenih masnih kiselina u smeđim algama: a) palmitinske kiseline,<sup>211</sup> b) miristinske kiseline,<sup>212</sup> c) stearinske kiseline.<sup>213</sup>

Od nezasićenih masnih kiselina najzastupljenija je oleinska (slika 24a), a slijede je palmitoleinska (slika 24b), linolna (slika 24c),  $\alpha$ -linoleinska (slika 24d), arahidonska (slika 24e) te elaidinska (slika 24f) kiselina.<sup>7,168</sup>



Slika 24. Kemijska struktura najzastupljenijih nezasićenih masnih kiselina u smeđim algama: a) oleinske kiseline,<sup>214</sup> b) palmitoleinske kiseline,<sup>215</sup> c) linolne kiseline,<sup>216</sup> d)  $\alpha$ -linoleinske kiseline,<sup>217</sup> e) arahidonske kiseline,<sup>218</sup> f) elaidinske kiseline.<sup>219</sup>

Fenoli, odnosno polifenolni spojevi, sekundarni su metaboliti biljaka koji sadrže nebrojne fenolne strukture kojima je zajednički aromatski prsten kao jezgra na koju je vezan jedan ili više hidroksilnih supstituenata. Trenutno je poznato više od 8000 fenolnih struktura koje obuhvaćaju širok spektar spojeva, od jednostavnih fenolnih molekula do vrlo polimeriziranih spojeva. Polifenolni spojevi u algama variraju ovisno o staništu, godišnjem dobu te lokalnim okolišnim čimbenicima, kao što su salinitet, UV-zračenje, svjetlost i dostupnost hranjivih tvari.<sup>220–225</sup>

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

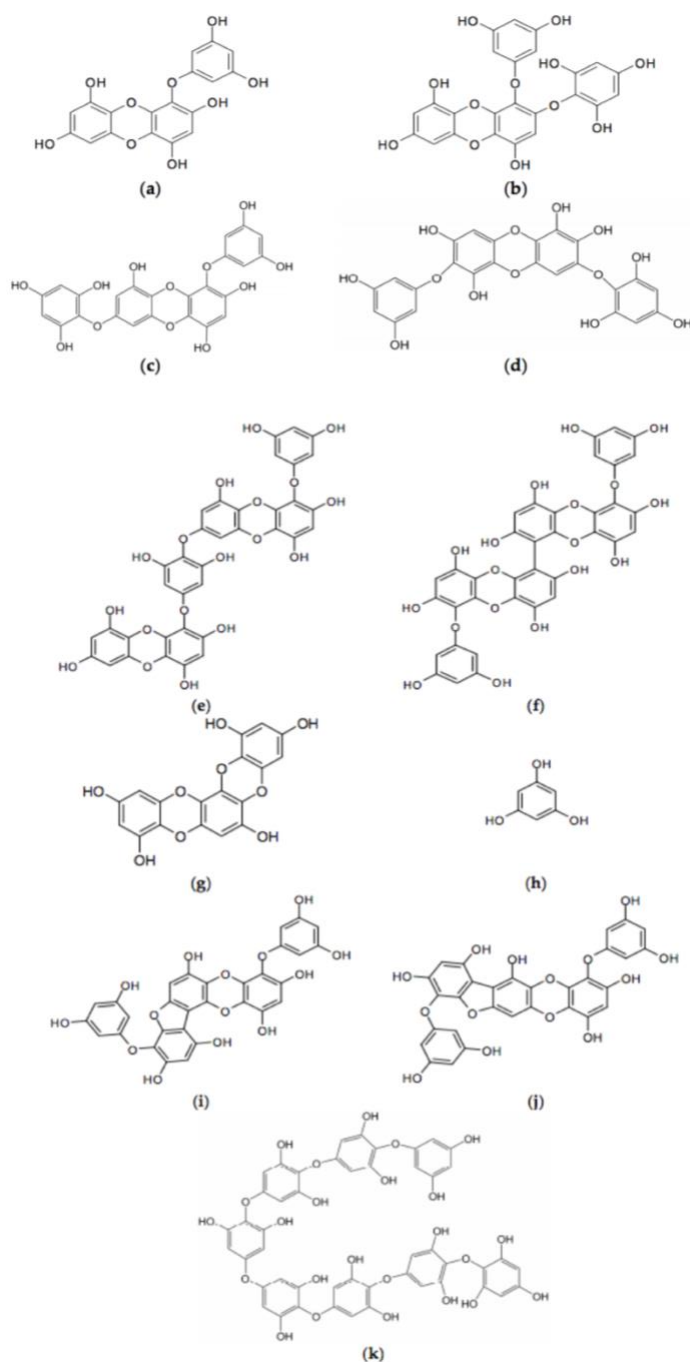
Zbog sposobnosti vezanja slobodnih radikala, fenolni spojevi snažni su antioksidansi, sprječavaju oksidacijska oštećenja biomolekula reakcijama posredovanim slobodnim radikalima, a njihovi blagotvorni učinci uključuju protuupalna, antidijabetička, kardio i neuropotektivna, antitumorska, antimikrobna, antimutagena te *anti-aging* svojstva.<sup>226</sup>

Svojstveni isključivo za smeđe morske alge, flortanini imaju ulogu izuzetno značajnih sekundarnih metabolita čiji sadržaj može doseći i do 40 %.<sup>227</sup>

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

Do danas su iz smeđih algi izolirani i karakterizirani: ekol, 2-floroekol, 7-floroekol, difloretohidroksikarmalol, diekol, 6,6-biekol, dioksinodehidroekol, floroglucinol, florofukofuroekol A, florofukofuroekol B i oktafloretol A,<sup>228</sup> koji su prikazani na slici 25.<sup>7</sup>





**Slika 25.** Kemijska struktura florotanina: a) ekola, b) 2-floroekola, c) 7-floroekola, d) difloretohidrosikarmalola, e) diekola, f) 6,6 -biekola, g) dioksinodehidroekola, h) floriglucinola, i) florofukofuroekola A, j) florofukofuroekola B i k) oktafloretole A.<sup>228</sup>

Florotanini su vrlo hidrofili spojevi širokog raspona veličina<sup>229</sup> karakteristični za smeđe alge koje ih proizvode kako bi se zaštitile od biljojeda i stresnih uvjeta, minimizirajući tako oksidacijska oštećenja nastala kao posljedica nedostatka hranjivih tvari i ultraljubičastog zračenja.<sup>220</sup>

Multifunkcionalna antioksidacijska aktivnost polifenolnih spojeva u velikoj je mjeri povezana s fenolnim prstenovima koji se ponašaju kao elektronske zamke za uklanjanje peroksidnih i superoksidnih iona te hidroksilnih radikala. Florotanini iz smeđih algi imaju do osam međusobno povezanih prstenova pa su stoga snažni sakupljači slobodnih radikala te puno efektivniji od polifenola kopnenih biljaka s manjim brojem prstenova.<sup>230–232</sup> Ove su fitokemikalije privukle mnogo pozornosti jer su, slično drugim polifenolima, bioaktivni spojevi s potencijalnim zdravstvenim prednostima za brojne ljudske bolesti zbog svog inhibicijskog učinka te antimikrobne, antivirusne, antitumorske, antidijabetičke, antialergijske i protuupalne aktivnosti.<sup>220</sup> Florotanini imaju potencijal kao aktivni sastojci za pripravu nutraceutika, kozmetičkih i farmaceutskih proizvoda.<sup>221</sup> Stoga, kako su florotanini bogati izvori raznih zdravstveno korisnih i ostalih bioloških aktivnosti, smeđe morske alge preporučena su alternativa u prehrani.

S obzirom na sve navedeno, vidljivo je kako konzumacija smeđih algi, namirnice bogate antioksidantima, rezultira nizom pogodnosti za ljudsko zdravlje.<sup>7</sup>

### **1.5.2. *Padina pavonica* kao inhibitor korozijske bakra**

Budući da na adsorpciju inhibitora utječu naboj površine, funkcijske skupine, struktura i veličina inhibitora, međusobno djelovanje adsorbiranih čestica te sama kompleksnost kvantitativnog i kvalitativnog sastava ekstrakata *P. pavonica*, pozitivan utjecaj na inhibirajuće svojstvo i mehanizam vrlo vjerojatno rezultat je sinergijskog djelovanja različitih komponenata u različitim koncentracijama.

Smeđe alge bogate su šarolikom paletom različitih kemijskih spojeva koji eksprimiraju cijeli niz bioloških aktivnosti pa je tako i *Padina pavonica* atraktivna upravo zbog kompleksnosti kemijskog sastava i mnoštva organskih spojeva koji se mogu adsorbirati na površinu metala te formirati zaštitni sloj. S obzirom na prisutne spojeve i njihove karakteristike, *P. pavonica* pokazuje potencijal i za fizikalnu i kemijsku adsorpciju na površinu bakra.

Za florotanine pročišćene iz nekih smeđih algi utvrđeno je kako posjeduju snažnu antioksidacijsku aktivnost, koja može biti posljedica specifičnog uklanjanja radikala nastalih tijekom peroksidacije, uklanjanja spojeva koji sadrže kisik ili sposobnosti keliranja metala.

Istraživanja pokazuju kako antioksidacijska aktivnost *Padina pavonica* može biti uzrokovana prisustvom fenolnih spojeva, a dokazana je i korelacija između udjela fenolnih spojeva i otpornosti na korozijsko djelovanje.<sup>166</sup> Dakle, povećanje koncentracije fenolnih te drugih organskih spojeva rezultira povećanjem inhibicijskog djelovanja.

Rezultati dobiveni elektrokemijskim mjerenjima pokazali su kako je u otopini NaCl pri 30 °C učinkovitost inhibicije korozije bakra 1,4 %-tnog etanolnog ekstrakta *P. Pavonica* 72,73 %<sup>17</sup> a za 0,8 %-tni vodeni ekstrakt dobivena je učinkovitost od 86,93 %.<sup>7</sup>

Rezultati istraživanja pokazuju potencijal primjene alge kao djelotvornog zelenog inhibitora.<sup>7</sup>

## 1.6. METODE

### 1.6.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom – FT-IR

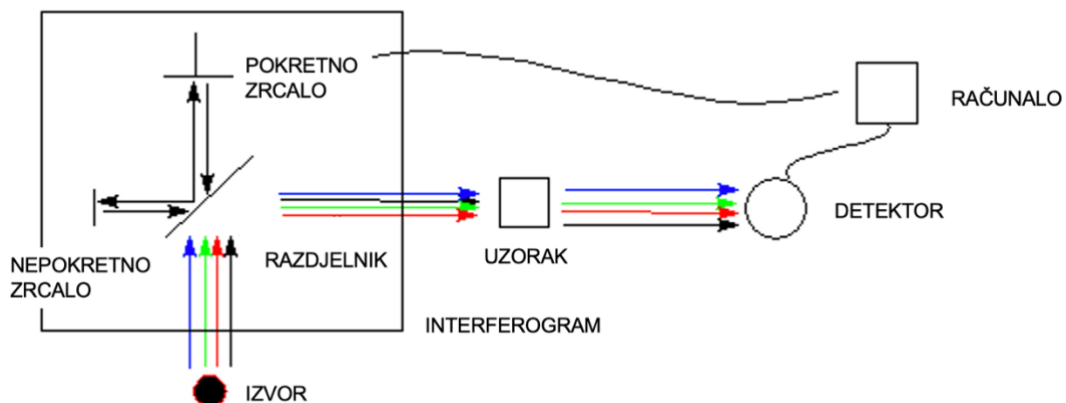
Infracrvena (IR) spektroskopija predstavlja jednu od najvažnijih analitičkih metoda za identifikaciju nepoznatih tvari pomoću infracrvenog zračenja. Infracrveno područje (od lat. *infra* 'ispod') spektra, čije su frekvencije niže od frekvencija vidljivog spektra, a više od mikrovalnih i radiofrekvencija, obuhvaća valne duljine od oko  $8 \times 10^{-7}$  m do  $1 \times 10^{-4}$  m. Infracrveni fotoni nemaju dovoljnu energiju da uzrokuju elektronske prijelaze, ali mogu uzrokovati vibracije veza pa se tako metoda temelji na činjenici da molekula može apsorbirati elektromagnetno zračenje odgovarajuće frekvencije samo onda ako je frekvencija ulaznog zračenja jednaka frekvenciji jedne temeljne vibracije molekule te ako je pobuđena vibracija molekule ili skupina atoma u molekuli povezana s promjenom dipolnog momenta. Za razliku od nekih spektroskopskih tehnika, apsorbirano se zračenje ne prikazuje u ovisnosti o frekvenciji zračenja ili valnoj duljini, već o valnom broju. On predstavlja broj valova zračenja u 1 cm te je proporcionalan energiji elektromagnetnog zračenja.

Dakle, molekula može apsorbirati infracrveno zračenje ako u trenutku apsorpcije postoji promjena dipolnog momenta. Ako pak ta promjena u raspodjeli naboja ne postoji, u molekuli ne dolazi do interakcije s električnom komponentom zračenja pa se energija ne može prenijeti na molekulu. Kod molekula koje imaju simetričnu raspodjelu naboja, odnosno molekula kod kojih nema promjene dipolnog momenta čak ni kad vibriraju drugačijom amplitudom ili rotiraju, ne dolazi do apsorpcije. Za takve se molekule kaže da su inaktivne u infracrvenom području, a njihova vibracijska stanja poznata su iz Ramanovih i elektronskih spektara.

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (engl. *Fourier Transform-Infrared Spectroscopy*, FT-IR) posebna je vrsta infracrvene spektroskopije, koja se koristi interferometrom za dobivanje spektra (slika 26). Infracrveno zračenje prolazi od izvora do razdjelnika koji je obično

načinjen od poliranog KBr i namješten pod kutom od  $45^\circ$ . Dio snopa prolazi kroz razdjelnik, a dio se reflektira pod pravim kutom. Reflektirani snop zračenja dolazi na nepomično zrcalo, dok propušteni snop zračenja dolazi na zrcalo koje se pokreće stalnom brzinom. Snopovi se vraćaju sa zrcala i spajaju u razdjelniku, pri čemu snop s pokretnog zrcala prevaljuje različit put od snopa s nepokretnog zrcala pa dva snopa interferiraju tvoreći interferogram. Taj interferogram, koji istodobno sadržava sve frekvencije, prolazi kroz ćeliju za uzorak i dolazi do detektora. Kaže se kako je u vremenskoj domeni i odgovara energiji koja dolazi u detektor tijekom pomicanja zrcala. Standardni računalni algoritam zvan Fourierova transformacija provodi vremensku domenu u frekvencijsku domenu, čime spektar pokazuje jakosti apsorpcija kao funkciju valnog broja.

Dobiva se molekularni otisak iz kojeg se, uz pomoć baze podataka, detektiraju funkcijske skupine, kao i ostale grupe atoma u molekuli. Furierova transformacija, osim kvalitativne detekcije molekula, omogućava i kvantitativno određivanje sastava komponenti u smjesi te određivanje kvalitete i postojanosti uzorka, premaza ili podloge.<sup>233</sup>

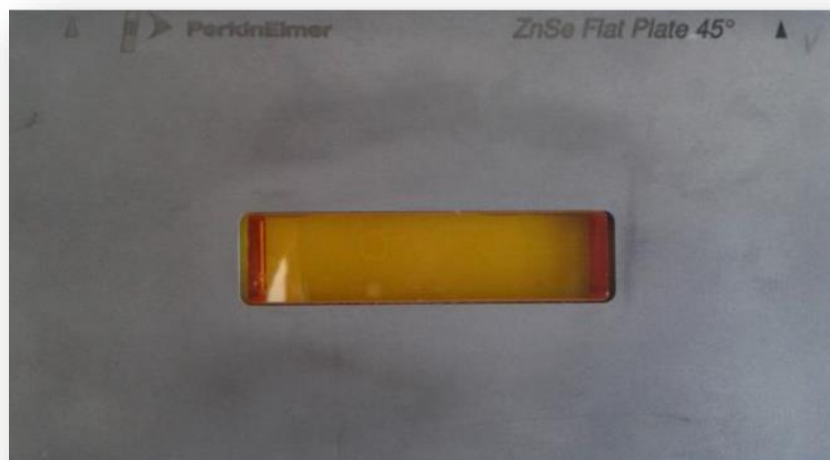


Slika 26. Princip rada FT-IR spektrometra.<sup>234</sup>

Jedini pokretni element u uređaju pokretno je zrcalo pa je mogućnost kvara minimalna, a kalibracija se vrši samo jednom. IR spektroskopiju krasi brojne prednosti, od kojih se posebno ističe brzina i osjetljivost što metodi omogućava široku primjenu u različite svrhe.<sup>235</sup>

#### 1.6.1.1. Tehnika vodoravne prigušene totalne refleksije

Tehnika vodoravne prigušene totalne refleksije, HATR tehnika (engl. *Horizontal Attenuated Total Reflectance*) predstavlja tehniku IR spektroskopije koja omogućava snimanje praškastih, gelastih, tekućih i čvrstih uzoraka. Tehnika se temelji na kristalu visokog refrakcijskog indeksa (cinkov selenid ili germanij) te na dobrom kontaktu kristala i uzorka. HATR tehnika ne zahtjeva posebnu pripremu za analizu. Jedini uvjet ove tehnike dobar je kontakt između kristala i ispitivanog uzorka, a kontakt se postiže odgovarajućim poklopcem uređaja.



Slika 27. ZnSe kristal za čvrste uzorke.<sup>236</sup>

Površina uzorka koja se snima mora biti ravna kako ne bi oštetila kristal te kako između uzorka i kristala ne bi ostao zrak. Bitno je naglasiti kako s kristalom ZnSe (slika 27) treba biti pažljiv jer reagira s kiselinama i oksidansima pri čemu se oslobađa otrovni plin  $H_2Se$ .<sup>236,237</sup>

## 1.6.2. Elektrokemijske metode

Elektrokemijska priroda procesa korozije metala osnova je za primjenu elektrokemijskih mjerenja za određivanje intenziteta korozije.

Struja i potencijal dvije su temeljne varijable svakog elektrokemijskog eksperimenta pa se mjerenjem njihove ovisnosti u kontroliranim uvjetima može odrediti sklonost metala nastanku rupičaste korozije, pasivnost, brzina i mehanizam korozije, priroda ispitivanog elektrokemijskog sustava, kvaliteta zaštitnih filmova te njihova stabilnost.

Elektrokemijska mjerenja krasi brzina pa je tako za njih potrebno tek nekoliko sati zbog čega su, uz ostali spektar prednosti, vrlo popularne tehnike.<sup>30,237</sup>

### 1.6.2.1. Tehnike s istosmjernom strujom (DC – tehnike)

Pri elektrokemijskim ispitivanjima procesa korozije DC – tehnikama, upotrebljavaju se polarizacijske metode mjerenja (potenciostatička i galvanostatička polarizacija). Potenciostatička polarizacija provodi se upotrebom posebnog uređaja, potenciostata, pomoću kojeg se na mjernoj elektrodi uspostavlja određeni potencijal, a mjeri se struja odziva sustava. Kod galvanostatičke se polarizacije za mjerenje koristi galvanostat, a djeluje na principu uspostavljanja određene struje na mjernoj elektrodi, dok se pritom mjeri napon odziva sustava. Ako se narinuti potencijal, odnosno struja polako kontinuirano mijenjanju te se prati odziv, riječ je o potenciodinamičkim i galvanodinamičkim mjerenjima.

Karakteristika polarizacijskih mjerenja djelovanje je na sustav signalom izvana pri čemu se prati njegov odziv. Cilj mjerenja snimanje je krivulja polarizacije struja-napon, a na temelju anodnih i katodnih krivulja dobiva se slika o korozijskom ponašanju određenog materijala u određenom mediju. Elektrokemijska mjerenja provode se u elektrokemijskoj ćeliji sastavljenoj od tri elektrode: radne (ispitivani metal/uzorak), referentne (Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Ag/AgCl, Cu/CuSO<sub>4</sub> ili dr.) i pomoćne (grafit ili platina) elektrode. Te se elektrode spajaju na potenciostat ili galvanostat.<sup>12,30</sup>

Referentna elektroda definira se kao elektroda s konstantnim potencijalom, koji ne ovisi o sastavu otopine. Koristiti se kao polučlanak s poznatim

potencijalom te ne sudjeluje u strujnom krugu, već se u odnosu na nju određuje potencijal radne elektrode. U laboratorijskim se uvjetima često primjenjuje zasićena kalomelna elektroda, ZKE, koja, s obzirom na konstantu koncentraciju kloridnih iona, ima vrijednost standardnog elektrodnog potencijala  $+0,2411 \text{ V}$  (pri  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>238</sup> u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu.

Protuelektroda, izrađena od korozijski postojanog materijala dobre vodljivosti, postavlja se nasuprot radne elektrode, čime se postiže simetrično električno polje. Ne sudjeluje u reakciji s redoks-parom koji formira njezin potencijal, već služi samo kao izvor elektrona.<sup>7,12,30,237</sup>

#### 1.6.2.2. Određivanje korozijskog potencijala

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

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

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

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

- pozitivne vrijednosti  $E_{ok}$  ukazuju na stabilnost elektrode (imunost uzorka u ispitivanoj vodenoj otopini)
- negativne vrijednosti  $E_{ok}$  ukazuju na nestabilnost, odnosno na otapanje (koroziju)
- ako se vrijednosti mijenjaju od negativnih prema pozitivnima, dolazi do spontane pasivacije površine radne elektrode.



Kada na granici faza metala i otopine ne dolazi do uspostavljanja stacionarnog stanja, vrijednost razlike potencijala odstupa od vrijednosti korozijskog potencijala za iznos napona koji se označava s  $\eta$  i naziva prenaponom.<sup>7,12,30,236</sup>

### 1.6.2.3. Određivanje polarizacijskog otpora (metoda linearne polarizacije)

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

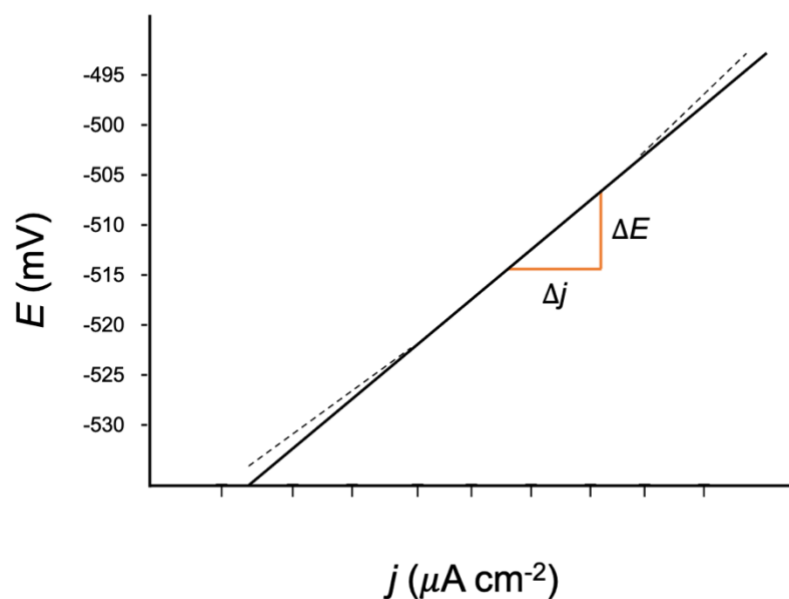
Polarizacijski otpor ( $R_p$ ) definira se kao otpor metala prema koroziji, odnosno prolazu elektroaktivnih čestica iz metala u otopinu i obrnuto. Predstavlja nagib krivulje potencijal-struja u neposrednoj blizini korozijskog potencijala ( $E = E_{kor} \pm 15 \text{ mV}$ ).

Dakle, mjerenje obično započinje na potencijalu koji je približno 15 mV negativniji, a završava na potencijalu koji je približno 15 mV pozitivniji od potencijala otvorenog strujnog kruga. Kao odgovor na signal pobude linearne promjene potencijala, dobije se struja koja se prikazuje u ovisnosti o potencijalu,<sup>12,236</sup> što je prikazano na slici 28.

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

$$R_p = \frac{S\Delta E}{\Delta j} \quad (22)$$

gdje je S površina elektrode.



Slika 28. Određivanje polarizacijskog otpora iz nagiba polarizacijske krivulje u blizini korozijskog potencijala.

Na temelju *Wagner-Traudove* jednadžbe elektrodnog potencijala M. Stern i L. Geary postavili su jednadžbu koja omogućava izračunavanje korozijske struje koristeći eksperimentalno određene vrijednosti polarizacijskog otpora.<sup>7,30</sup>

$$j_{kor} = \frac{b_a * b_k}{2,303(b_a + b_k) * R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (23)$$

$$B = \frac{b_a * b_k}{2,303(b_a + b_k)} \quad (24)$$

$b_a$  – nagib anodnog Tafelovog pravca

$b_k$  – nagib katodnog Tafelovog pravca.

#### 1.6.2.4. Tafelova ekstrapolacija (potenciodinamička polarizacijska metoda)

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

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[ \frac{(1 - \alpha)zF\eta}{RT} \right] - \exp \left[ \frac{-\alpha zF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (25)$$

gdje je:

$j$  – gustoća struje [ $\mu\text{A cm}^{-2}$ ]

$j_0$  – gustoća struje izmjene

$\eta$  – prenapon,  $\eta = E - E^0$  [mV]

$z$  – broj elektrona

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

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

$T$  – Termodinamička temperatura [K]

$\alpha$  – koeficijent prijenosa (vrijednost od 0 do 1).

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

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

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[ \frac{(1 - \alpha)zF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (26)$$

koja se logaritmiranjem prevodi u oblik:

$$\eta = \frac{-2,303RT}{zF(1-\alpha)} \log j_0 + \frac{-2,303RT}{zF(1-\alpha)} \log j \quad (27)$$

Može se pisati i u obliku 28, poznatom kao *Tafelova jednadžba pravca*, iz koje je moguće izračunati vrijednosti odsječka anodnog i katodnog pravca u polarizacijskoj krivulji te nagibe anodnih i katodnih pravca

$$\eta = a + b * \log j \quad (28)$$

gdje su:

$$a_a = \frac{-2,303RT}{zF(1-\alpha)} \log j_0 \quad (29)$$

$$a_k = \frac{-2,303RT}{\alpha zF} \log j \quad (30)$$

$$b_a = \frac{2,303RT}{zF(1-\alpha)} \quad (31)$$

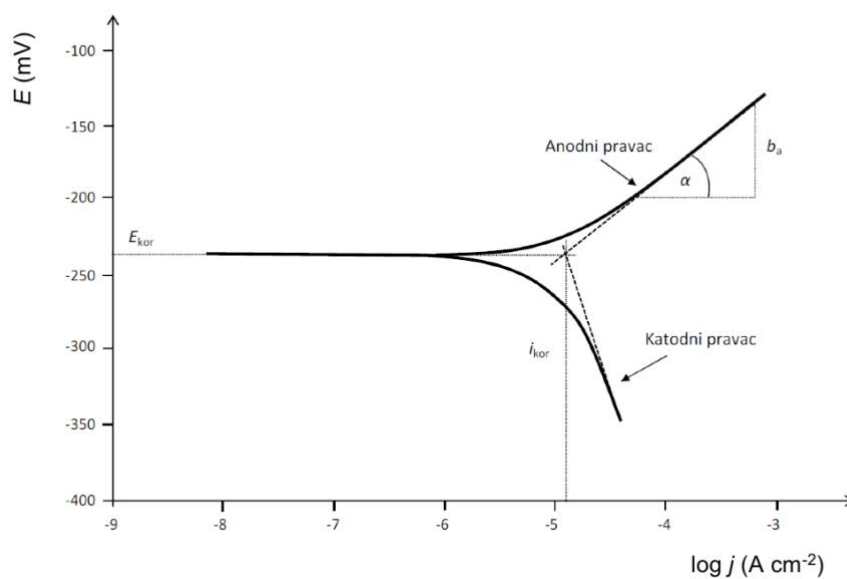
$$b_k = \frac{2,303RT}{\alpha zF} \quad (32)$$

$a_a$  – vrijednost odsječka anodnog Tafelovog pravca

$a_k$  – vrijednost odsječka katodnog Tafelovog pravca

Ovom se metodom određuju korozijski parametri u širokom području potencijala oko korozijskog ( $E = E_{kor} \pm 250$  mV), u polulogaritamskom obliku ( $E$ -log  $j$ ).

Ekstrapoliraju se linearni dijelovi anodnih i katodnih Tafelovih pravaca te se u njihovom sjecištu određuju vrijednosti gustoće korozijske struje  $j_{kor}$  i korozijskog potencijala  $E_{kor}$  (slika 29).<sup>7,30,236,237,239</sup>

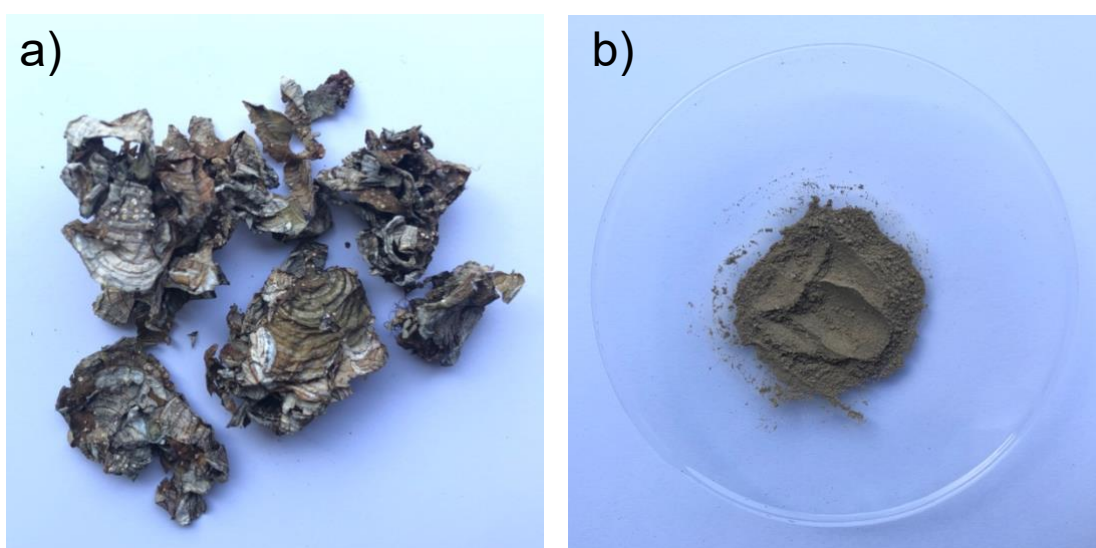


Slika 29. Prikaz Tafelove ekstrapolacije.<sup>237</sup>

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

### 2.1. BILJNI MATERIJAL

Biljni materijal korišten u ovom rada bio je suhi uzorak smeđe alge *Padina pavonica* (slika 30). Za provedbu eksperimenta, uzorci *P. pavonica* su samljeveni (homogenizirani). Alga je prikupljena na lokaciji Lučka kapetanija u Splitu početkom veljače 2018. godine, kada je temperatura mora iznosila 11 °C. Dubina uzorkovanja biljnog materijala bila je 1 metar.



Slika 30. Uzorak *Padina pavonica*: a) osušeni, b) homogenizirani.

### 2.2. ŽELATINA

U ovom je radu korištena komercijalna želatina proizvođača *Dr. Oetker*, svinjska želatina (mljevena, bijela). Otapanjem u odgovarajućoj količini destilirane vode te zagrijavanjem na temperaturu od 30 °C 30 minuta, uz miješanje, pripravljena je otopina želatine masene koncentracije 2 %.

U 100 mL opisane otopine umiješana je određena količina samljevene alge *Padina pavonica* te su pripravljene suspenzije masenih koncentracija 0,1 g dm<sup>-3</sup>, 0,2 g dm<sup>-3</sup>, 0,3 g dm<sup>-3</sup>, 0,5 g dm<sup>-3</sup> i 0,8 g dm<sup>-3</sup>.

## 2.3. METODE

Uzorak želatine analiziran je infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom kako bi se usporedile u uzorku prisutne funkcijske skupine s onima navedenim u literaturi.

Ispitivanja korozijskog ponašanje bakra bez i s prevlakom želatine ili želatine i alge u različitim koncentracijama provedena su u  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  otopini NaCl pri različitim temperaturama upotrebom elektrokemijskih metoda.

### 2.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Za provedbu infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom korišten je Perkin-Elmer Spectrum One spektrometar. Uzorak je snimljen HATR metodom tako što je postavljen na ravni kristal od ZnSe (kut upadne zrake  $45^\circ$ ) pazeći na dobar međusobni kontakt pomoću poluge za primjenu sile. Spektar je snimljen u području valnih brojeva od  $4000$  do  $650 \text{ cm}^{-1}$  uz vrijednosti spektralne rezolucije od  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

### 2.3.2. Elektrokemijska mjerenja

#### 2.3.2.1. Radna elektroda

Istraživanja su provedena na uzorcima bakra, čistoće 99,9 % (proizvođača Sigma Aldrich), od kojih su napravljene radne elektrode oblika valjka koji je bio s vanjskim krugom spojen preko bakrene žice te zaštićen sa svih strana, osim s jedne, akrilatnim materijalom (Polirepar S).

Baza valjka određene geometrijske površine predstavljala je radnu površinu, tj. dio radne elektrode koji je bio u kontaktu s elektrolitom.

Prije svakog mjerenja, radna površina elektroda mehanički je obrađena brušenjem brusnim papirima različite finoće (400, 800, 1200 i 2500) te poliranjem pomoću suspenzije aluminijeva oksida (N°2 (24 H) 0,3  $\mu\text{m}$ ) proizvođača PRESI na uređaju Metkon Forcipol 1V.



Slika 31. Uređaj za mehaničku obradu površine elektrode.

Elektroda je potom ispirana mlazom destilirane vode, odmaščena u etanolu te ponovo isprana destiliranom vodom.

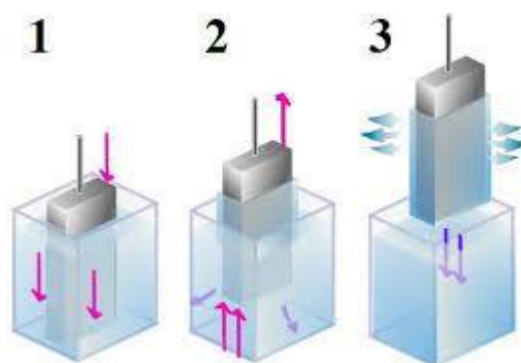
Na površinu elektrode zatim je nanesen sloj organskog spoja (želatine) ili sloj smjese organskih spojeva (želatine i alge *Padina Pavonica*) postupkom uranjanjem.

Postupak uranjanja (engl. *dip coating*) podrazumijeva uranjanje podloge u tekućinu, nakon čega je se izvlači određenom brzinom pri kontroliranoj temperaturi i atmosferskim uvjetima. Uranjanje se provodi vrlo sporo, čime se omogućava orijentacija prevlake u povoljniju, zgusnutiju strukturu.

Sam postupak sastoji se od tri faze:

1. uranjanje podloge u otopinu
2. oblikovanje vlažnog sloja izvlačenjem podloge
3. geliranje prevlake isparavanjem otapala.



Slika 32. Tri faze postupka uranjanja. <sup>240</sup>

Isparavanje otapala dovodi do destabilizacije sola pri čemu dolazi do faze geliranja i oblikovanja tanke prevlake. Čestice sola stabiliziraju se površinskom napetošću, a privlačenje čestica dovodi do vrlo jakog geliranja. Budući da dolazi do umrežavanja, prevlaka postaje kruća i više se ne može skupljati, a otapalo se povlači u pore gela.

Viskoznost sola tijekom uranjanja i izranjanja uzorka, gravitacija, površinska napetost sola, inercija rubnih slojeva sola tijekom izranjanja, gradijent površinske napetosti te tlak spajanja odnosno razdvajanja neki su od čimbenika koji utječu na debljinu filma tijekom uranjanja.<sup>240</sup>

Nakon 10 minuta, elektroda je izvađena iz otopine, stavljena u eksikator u kojem se prevlaka sušila 24 h te postavljena u elektrokemijski reaktor.

Tablica 6. Oznake elektroda

<b>0</b>	bakar bez prevlake
<b>1</b>	bakar s prevlakom 2 % želatine
<b>2</b>	bakar s prevlakom 2 % želatine + 0,1 g dm <sup>-3</sup> <i>Padina Pavonica</i>
<b>3</b>	bakar s prevlakom 2 % želatine + 0,2 g dm <sup>-3</sup> <i>Padina Pavonica</i>
<b>4</b>	bakar s prevlakom 2 % želatine + 0,3 g dm <sup>-3</sup> <i>Padina Pavonica</i>
<b>5</b>	bakar s prevlakom 2 % želatine + 0,5 g dm <sup>-3</sup> <i>Padina Pavonica</i>
<b>6</b>	bakar s prevlakom 2 % želatine + 0,8 g dm <sup>-3</sup> <i>Padina Pavonica</i>

### 2.3.2.2. Elektrolit

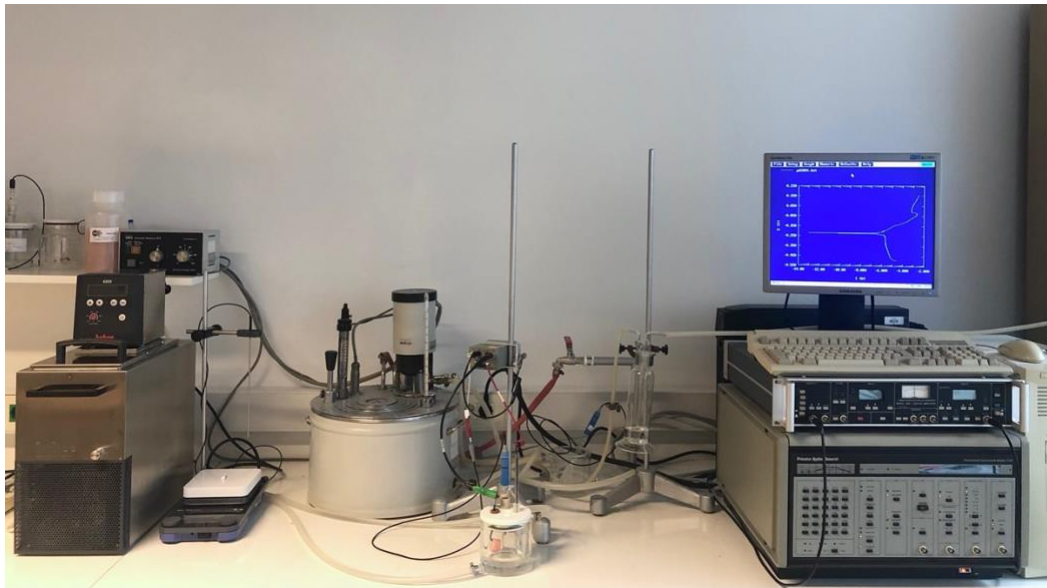
Sva mjerenja provedena su u  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  otopini NaCl, koja je pripravljena otapanjem određene mase krutog NaCl (čistoće p.a.) u određenom volumenu destilirane vode.

Mjerenja su provedena pri  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  te  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 2.3.2.3. Aparatura

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

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



Slika 33. Aparatura za elektrokemijska mjerenja.

Elektrokemijski stakleni reaktor s dvostrukim stjenkama omogućio je održavanje stalne temperature sadržaja reaktora tijekom mjerenja. Pri mjerenju se upotrebljavao troelektrodni sustav, koji se sastojao od radne

elektrode, referentne elektrode i protuelektrode. Kao referentna elektroda upotrebljavana je zasićena kalomel elektroda (ZKE), koja je preko Luggin kapilare bila u kontaktu s radnom elektrodom. Pri izvođenju mjerenja, položaj referentne elektrode u odnosu na radnu elektrodu bio je isti. Sve vrijednosti potencijala u ovom radu dane su u odnosu na zasićenu kalomel elektrodu. Protuelektroda korištena u radu bila je od platinastog lima i postavljena nasuprot radnoj elektrodi, čime je postignuto simetrično električno polje.

#### 2.3.2.4. Metode mjerenja

Ispitivanja korozijskog ponašanje bakra bez i s prevlakom želatine ili želatine i alge u različitim koncentracijama provedena su u  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  otopini NaCl upotrebom sljedećih metoda:

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

Mjerenje potencijala otvorenog kruga ( $E_{OK}$ ) ispitivanih elektroda bez i s prevlakom želatine ili s prevlakom smjese želatine i alge u različitim koncentracijama provedeno je u  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  otopini NaCl pri temperaturi od  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  unutar 60 minuta.

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

Potenciodinamička polarizacijska mjerenja provodila su se u području potencijala od  $-250 \text{ mV}$  prema  $E_{OK}$  do  $400 \text{ mV}$  prema  $E_{OK}$  uz brzinu promjene potencijala  $0,5 \text{ mV s}^{-1}$  pri temperaturi od  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

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

### 3. REZULTATI I RASPRAVA

Zbog svojih interesantnih fizikalnih karakteristika, koje se, ovisno o temperaturi, manifestiraju pojavom želatine u sol ili gel stanju te bogatog aminokiselinskog sastava, želatina se pokazala kao učinkovit korozijski inhibitor bakra kada je dodana u otopinu elektrolita.<sup>64,111,117–159</sup>

Sol i gel stanje polimera interesantno je u površinskom inženjerstvu budući da se korozijska otpornost metala može povećati nanošenjem organskih spojeva na površinu metala kemijskim prevlačenjem, tj. sol-gel postupkom uranjanjem. Sol-gel postupak uključuje stvaranje anorganskih mreža formiranjem koloidne otopine (sol) i geliranje sola, tj. formiranje trodimenzionalne mreže u kontinuiranoj tekućoj fazi (gel).

U ovom diplomskom radu ispitana je mogućnost primjene želatine i smjese želatine i alge *Padina pavonica* kao netoksičnih zaštitnih prevlaka bakra u 0,5 mol dm<sup>-3</sup> otopini NaCl pri različitim temperaturama. Prirodni netoksični spojevi nanoseni su na površinu bakra sol-gel postupkom uranjanjem. Sastojci prevlake odabrani su s obzirom na mogućnost njihovog antikorozivnog djelovanja u otopini i/ili na površini bakra. Kako je prethodno istaknuto, dosadašnja istraživanja ukazala su na mogućnost primjene želatine kao inhibitora korozije bakra. Također, smeđa alga *Padina pavonica*, koja je izvor brojnih sekundarnih metabolita raznolikog biokemijskog sastava koje eksprimiraju niz bioloških aktivnosti, pokazala je potencijal za primjenu u inhibiciji korozije bakra.<sup>7,17,164–226</sup>

Budući da inhibitor nije dodan u ispitivani elektrolit, već je kao prevlaka nanosen na površinu metala, sama se prevlaka može smatrati inhibitorom. Naime, pokrivenost površine bakra prevlakom mogla bi utjecati na brzinu korozije, što je tipično za slučaj kada je inhibitor dodan u ispitivanu otopinu elektrolita. Uporabom više organskih spojeva u prevlaci, tj. uporabom smjese kemijskih spojeva kao inhibitora korozije nastojao se postići veći učinak od sume njihovih pojedinačnih djelovanja, tj. povećati stupanj inhibicije bakra u otopini kloridnih iona.

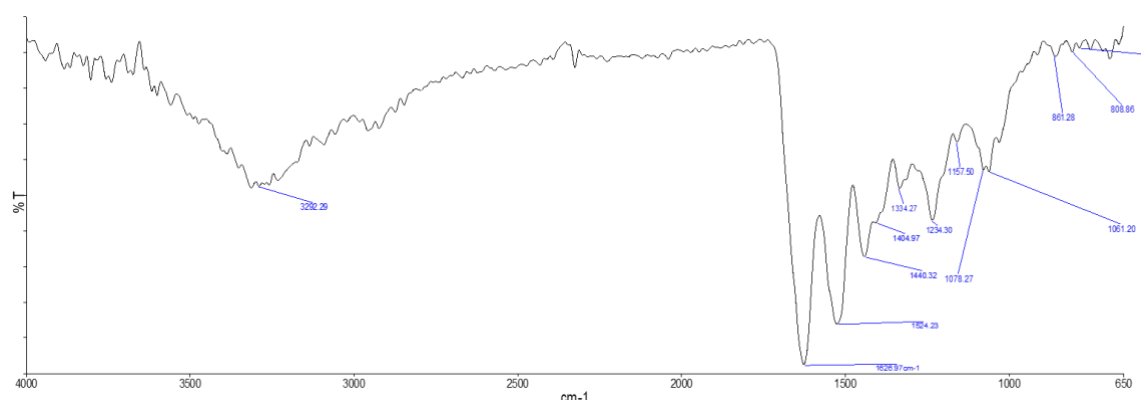
Želatina je analizirana infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom, dok su korozijsko ponašanje i inhibitorstva svojstva ispitani elektrokemijskim mjerenjima. Prije i nakon provedenih ispitivanja, površina

uzoraka vizualno je pregledana pomoću svjetlosnog mikroskopska pri različitim uvećanjima te fotografirana.

### 3.1. REZULTATI I ANALIZA – INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA S FOURIEROVOM TRANSFORMACIJOM

Infracrveni spektar grafički je prikaz apsorbirane energije kao funkcije frekvencije ili valnog broja zračenja, a infracrvena spektroskopija jedna od najsnažnijih kemičaru dostupnih metoda za identifikaciju funkcijskih skupina različitih organskih i anorganskih spojeva. Daje informaciju i o odsutnosti funkcijskih skupina koje, kada su prisutne, uzrokuju jaku apsorpciju. Infracrvenom spektroskopijom može se dokazati jesu li dva spoja identična pa se, stoga, može primijeniti za dokazivanje strukture spoja na temelju usporedbe sa spektrom poznatog uzorka.<sup>233,241</sup>

Kako bi se utvrdile karakteristične funkcijske skupine svinjske želatine analizirane u ovom radu, provedena su mjerenja metodom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom, a dobiveni FT-IR spektri, koji prikazuju ovisnost transmitancije (postotka propuštenog zračenja) o valnom broju, prikazani su na slici 34.



Slika 34. FT-IR spektar svinjske želatine.

Dobiveni se spektar može podijeliti na dva dijela: područje funkcijskih skupina (od 4000 do 1400 cm<sup>-1</sup>) te područje otiska prsta (od 1400 do 600 cm<sup>-1</sup>).

Vrpce u području otiska prsta (engl. *Fingerprint*) ovise o složenim vibracijama u kojima sudjeluje cijela molekula pa je vrlo mala vjerojatnost da dva spoja imaju iste infracrvene spektre. Za rastezanje veze u molekuli potrebno je više energije nego za deformaciju kuta te se zato rastezne vibracije nalaze u području funkcijskih skupina, a deformacijske u području otiska prsta. Rastezne su vibracije najkorisnije vibracije za određivanje vrste koje molekula sadrži.

Općenito, samo se određeni signali u IR spektrima interpretiraju te se sve vrpce nikad ne pripisuju nekoj funkcijskoj skupini.<sup>233</sup>

Na slici 34 može se primijetiti nekoliko pikova većeg intenziteta, što je u skladu s literaturnim podacima. Prvi, očekivan na  $3500 - 2300 \text{ cm}^{-1}$ , a izmjeren na  $3292,29 \text{ cm}^{-1}$ , odgovara N–H istezanju zajedno s vodikovim vezanjem i slobodnim O–H skupinama.<sup>120,141,142</sup> N–H istezanje je dominantno i proizlazi ih vodikovim vezama povezanih amidnih skupina.<sup>242</sup> Izuzetno širok pik posljedica je polarnosti i vodikovih veza u molekuli. Drugi jako bitan pik, ujedno i onaj najvećeg intenziteta, vidljiv je na  $1626,97 \text{ cm}^{-1}$ , na nešto nižoj vrijednosti nego je u literaturi navedeno ( $1656 - 1644 \text{ cm}^{-1}$ ). Pik predstavlja vibracije istezanja C=O skupine s doprinosom vibracija istezanja veze C–N.<sup>120,141,142</sup> Snižena vrijednost apsorpcijske frekvencije moguće je posljedica prisutnosti elektron donirajućih skupina te vodikovih veza koje produljuju i slabe karbonil. Inače, raspon između  $1600$  i  $1700 \text{ cm}^{-1}$  najkorisniji je vrh za FT-IR analizu sekundarnih proteinskih struktura.<sup>243</sup>

Prema literaturi, područje između  $1560$  i  $1335 \text{ cm}^{-1}$  odgovara vibracijama savijanja N–H i vibracijama rastezanja C–N, a vidljivo je nekoliko jasnih pikova na tom dijelu spektra. Posljednje karakteristično područje za svinjsku, a i želatine općenito, ono je od  $1240 \text{ cm}^{-1}$  do  $670 \text{ cm}^{-1}$  te predstavlja vibraciju u ravnini C–N i N–H skupina vezanog amida ili vibraciju CH<sub>2</sub> skupine.

Na dobivenom spektru nešto slabijeg intenziteta, vrh apsorpcije pri  $2939 \text{ cm}^{-1}$  odnosi se na CH<sub>2</sub> asimetrične vibracije istezanja.<sup>120,141,142</sup> Ova se skupina obično nalazi u svim organskim spojevima pa se ovaj vrh ne može upotrijebiti za razlikovanje svinjske od ostalih želatina koje u svojim molekulama imaju puno C–H skupina. Vrlo nizak intenzitet za to područje povezan je s gubitkom stanja trostruke spirale tijekom ekstrakcije želatine na visokoj temperaturi.<sup>243</sup>

Budući da je izgrađena od aminokiselina, za očekivati je bilo kako će želatina biti bogata amino i karboksilnim skupinama, što izmjereni podaci potvrđuju. Molekule želatine pokazuje prisutnost i alifatskih i aromatskih aminokiselina, međutim, analiza spektara želatine pokazuje kako je postotak alifatskih aminokiselina ipak veći od onih aromatskih.<sup>244</sup>

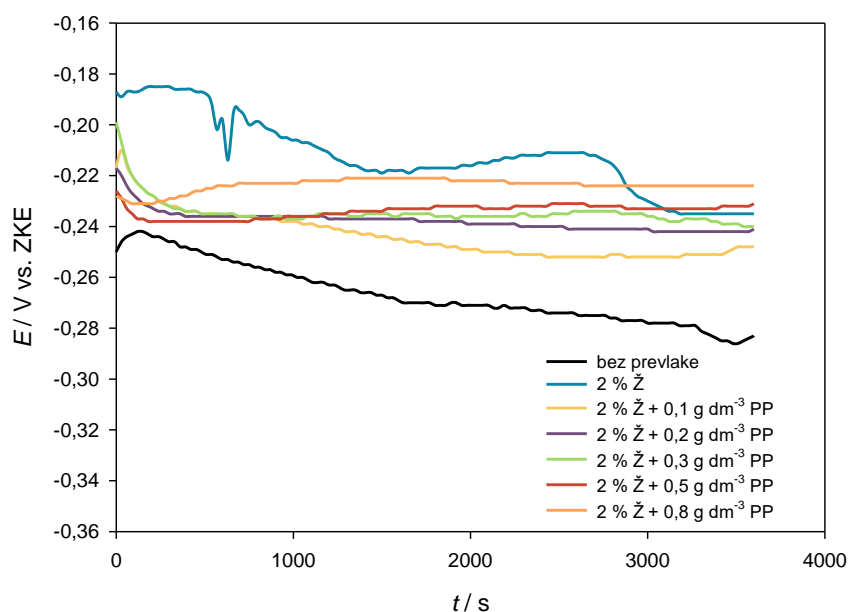
### **3.2. REZULTATI I ANALIZA – ODREĐIVANJE OPTIMALNE KONCENTRACIJE**

Određivanje optimalne koncentracije inhibitora važno je iz razloga što svaka koncentracija ne mora nužno biti djelotvorna. Naime, prevelika ili premala koncentracija inhibitora može djelovati aktivirajuće na koroziju metala i postići suprotan učinak od željenog.

U ovom radu određena je optimalna koncentracija *Padina pavonica* u prevlaci sa želatinom. Kako bi se utvrdila optimalna koncentracija, ispitane su prevlake želatine uz dodatak *Padina pavonica* u masenim koncentracijama od 0,1 g dm<sup>-3</sup> do 0,8 g dm<sup>-3</sup> nanese na sloj bakra u 0,5 mol dm<sup>-3</sup> otopini NaCl primjenom elektrokemijskih metoda, tj. mjerenjem potencijala otvorenog kruga, metodom linearne polarizacije i metodom potenciodinamičke polarizacije.

#### **3.2.1. Potencijal otvorenog kruga**

Rezultati mjerenja potencijala otvorenog kruga bakra bez i s prevlakom tijekom jednog sata u 0,5 mol dm<sup>-3</sup> otopini NaCl pri 20 °C prikazani su na slici 35.



Slika 35. Ovisnost potencijala otvorenog kruga bakra bez i s prevlakom (želatina ili želatina i *Padina pavonica* u masenim koncentracijama od  $0,1 \text{ g dm}^{-3}$  do  $0,8 \text{ g dm}^{-3}$ ) u  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  otopini NaCl pri  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  o vremenu.

Na slici 35 vidljivo je kako se nakon uranjanja bakra u NaCl otopinu potencijal otvorenog kruga negativira relativno konzistentnom putanjom, najvjerojatnije zbog adsorpcije kloridnih iona na površinu bakra. Promjena potencijala posljedica je strukturnih promjena do kojih dolazi zbog odvijanja elektrodne reakcije na granici faza elektroda/otopina.

U prisutnosti prevlake želatine, vrijednosti potencijala otvorenog kruga bakra pozitivnije su u usporedbi s izmjerenim potencijalom bakra bez nanese prevlake. Ovo ponašanje ukazuje na inhibicijsko djelovanje prevlake želatine na bakar u NaCl otopini. S vremenom dolazi do negativiranja potencijala otvorenog strujnog kruga, a navedeno se može objasniti činjenicom da je želatina liofilni koloid te pokazuje veliki afinitet prema disperznom sredstvu. Naime, njezino je taloženje reverzibilno, što znači kako jednom istaloženi koloid u dodiru s otapalom može ponovno prijeći u koloidnu otopinu. Elektrolit, kao što je vodena otopina soli NaCl, može utjecati na želatinu modificirajući elektrostatske sile i stvarajući solne mostove, što za posljedicu ima smanjenje stabilnosti sloja i njegovog inhibicijskog učinka.<sup>245</sup>

U prisutnosti prevlake želatine i *Padina pavonica*, u masenim koncentracijama  $0,1 \text{ g dm}^{-3}$ ,  $0,2 \text{ g dm}^{-3}$ ,  $0,3 \text{ g dm}^{-3}$  i  $0,5 \text{ g dm}^{-3}$ , u početku se mjerenja potencijal

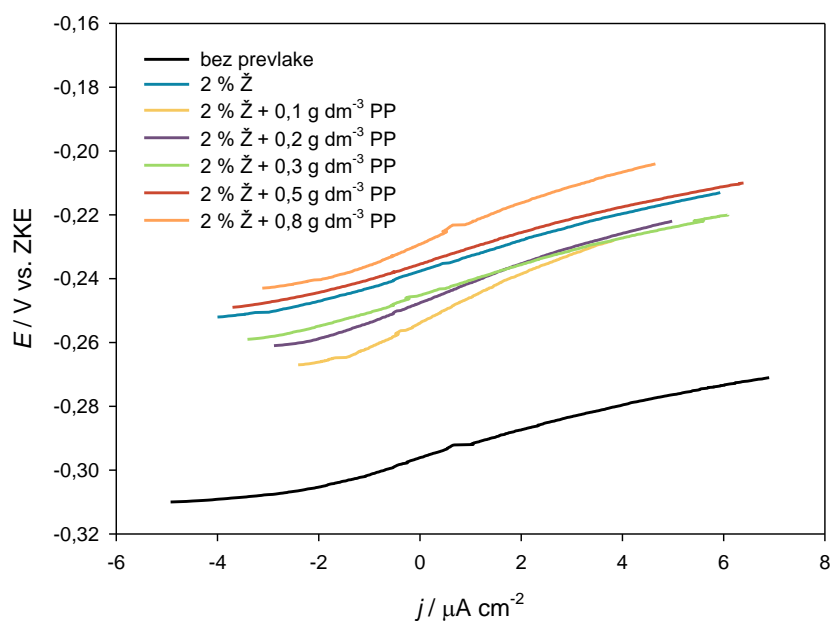


otvorenog kruga bakra negativira, a vremenom usporava, sve do uspostavljanja relativno stabilnog potencijala otvorenog kruga. U slučaju prevlake želatine i *Padina pavonica* masenog udjela  $0,8 \text{ g dm}^{-3}$  dolazi do blagog pozitiviranja potencijala, koji nakon sat vremena poprima vrijednosti pozitivnije nego preostali uzorci. Može se primijetiti pozitivna gradacija potencijala otvorenog strujnog kruga s povećanjem koncentracije alge u prevlaci sa želatinom te dosta pozitivnije vrijednosti potencijala u svim inhibiranim uzorcima u usporedbi s neinhibiranim.

Pozitivnije vrijednosti potencijala dodatkom alge posljedica su međudjelovanja bakra sa spojevima sadržanima u prevlaci. Rezultat međudjelovanja može biti adsorpcija molekula inhibitora na površinu elektrode ili formiranje kompleksa, što dovodi do stvaranja zaštitnog sloja između metala i agresivnih iona u otopini. Navedeno je posebno naglašeno kod smjese želatine i alge masene koncentracije  $0,8 \text{ g dm}^{-3}$ , koja pokazuje najveću vrijednost potencijala, moguće jer sadrži veću koncentraciju spojeva potencijalno odgovornih za takvo ponašanje.

### 3.2.2. Linearna polarizacija

Metodom linearne polarizacije određene su vrijednosti polarizacijskog otpora ( $R_p$ ), koji predstavlja mjeru otpornosti materijala prema koroziji. Rezultati ispitivanja, tj. krivulje linearne polarizacije bakra bez i s prevlakom u otopini NaCl prikazani su na slici 36.



Slika 36. Polarizacijske krivulje bakra bez i s prevlakom (želatina ili želatina i *Padina pavonica* masene koncentracije od  $0,1 \text{ g dm}^{-3}$  do  $0,8 \text{ g dm}^{-3}$ ) u  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  otopini NaCl pri  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  snimljene metodom linearne polarizacije.

Iz slike 36 razvidno je kako prisutnost želatine dovodi do značajnog povećanja nagiba linearnih dijelova krivulja, što ukazuje na povećanja korozijske otpornosti bakra. To je osobito izraženo u slučaju zaštitne prevlake želatine i *P. pavonica* na bakru.

Vrijednosti polarizacijskog otpora ( $R_p$ ) određene iz nagiba linearnih dijelova krivulja prikazane su u tablici 7.

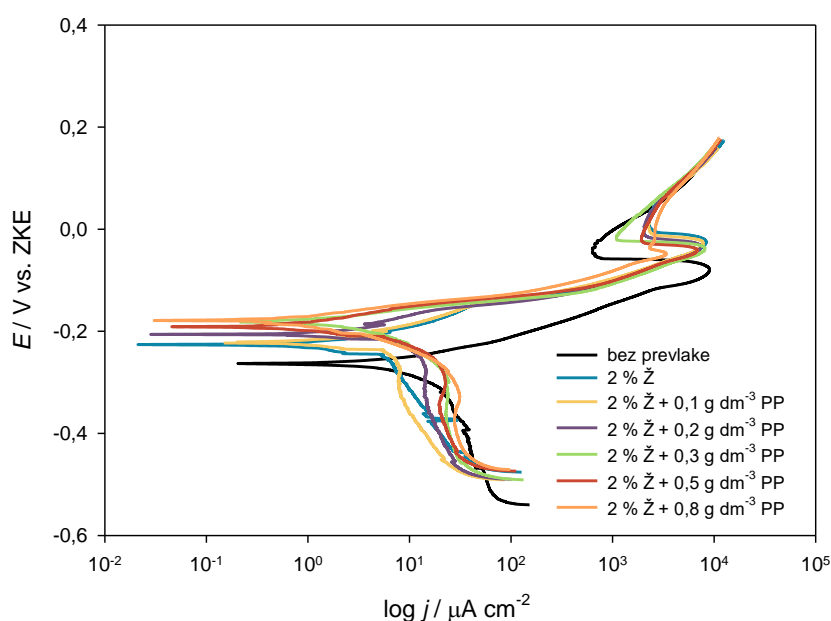
Tablica 7. Korozijski parametri određeni metodom linearne polarizacije

Oznaka elektrode	$E_{kor} / \text{V}$	$R_p / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$
0	-0,2963	4,4081
1	-0,2378	6,6769
2	-0,2538	7,2169
3	-0,2475	7,3720
4	-0,2454	7,6001
5	-0,2352	7,9438
6	-0,2289	8,2308

Vidljivo je kako su vrijednosti polarizacijskog otpora najmanje za Cu bez zaštitne prevlake, rastu u prisustvu prevlake želatine na površini bakra, dok su najveće vrijednosti dobivene kod mjerenja s Cu elektrodom zaštićenom prevlakom želatine i *Padina pavonica*. Također, povećanjem koncentracije *P. pavonica* dolazi do povećanja vrijednosti polarizacijskog otpora tako da se zaštitom Cu elektrode prevlakom želatine i *P. pavonica* masene koncentracije  $0,8 \text{ g dm}^{-3}$  postiže približno 90 %-tna inhibicija korozije.

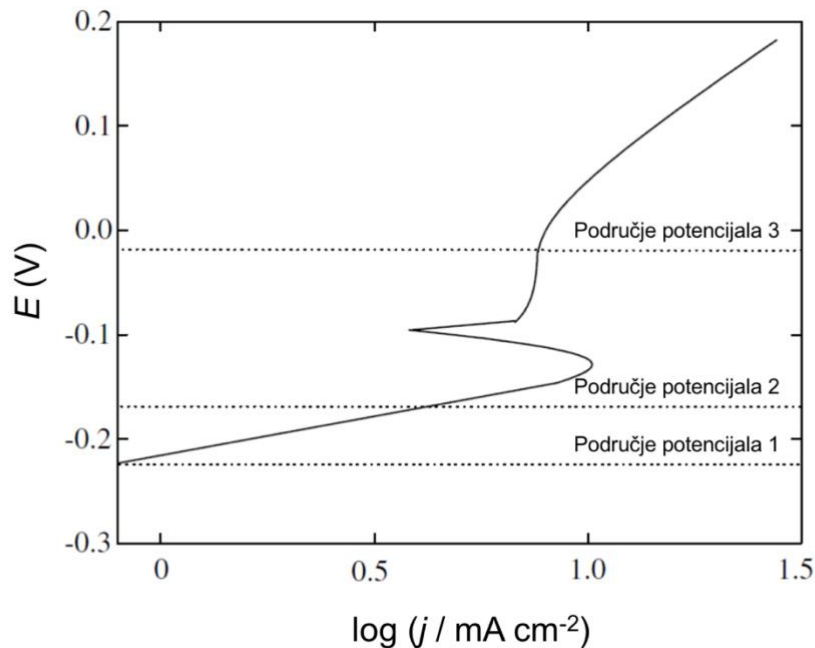
### 3.2.3. Potenciodinamička polarizacijska mjerenja

Utjecaj prevlake želatine te prevlake želatine i alge na elektrokemijsko ponašanje bakra u otopini NaCl pri  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  ispitan je primjenom potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja, a rezultati su prikazani na slici 37.



Slika 37. Anodne i katodne krivulje polarizacije bakra bez i s prevlakom (želatina ili želatina i *Padina pavonica* masene koncentracije od  $0,1 \text{ g dm}^{-3}$  do  $0,8 \text{ g dm}^{-3}$ ) u  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  otopini NaCl pri  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Kako su ispitivanja provedena u NaCl otopini, koja je za vrijeme eksperimenta bila u kontaktu sa zrakom, katodna reakcija trebala bi biti redukcija kisika. Anodni dio polarizacijskih krivulja karakterizira otapanje bakra u korozivskom mediju, a može se podijeliti na tri odvojena područja: linearno Tafelovo područje, pseudopasivno područje i područje u kojem dolazi do porasta gustoće struje (slika 38).



Slika 38. Tipična anodna polarizacijska krivulja za bakar u kloridnoj otopini.<sup>32</sup>

S obzirom na to da su kompleksirajući kloridni ioni prisutni u otopini, postoji tendencija formiranja topljivog  $\text{CuCl}_2^-$  kompleksa.  $\text{CuCl}_2^-$  ioni s površine metala difundiraju u otopinu, što predstavlja spori stupanj te ujedno onaj koji kontrolira anodnu reakciju otapanja bakra i samim tim dirigira njegovo polarizacijsko ponašanje u linearnom Tafelovom području.

Korozivski produkti koji nastaju na površini bakra pri visokim vrijednostima potencijala smanjuju njegovo aktivno otapanje, što rezultira smanjenjem gustoće struje, koje se najčešće objašnjava nastajanjem površinskih spojeva  $\text{CuCl}$  i  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Daljnjim porastom potencijala, gustoća struje raste, ukazujući kako nastali površinski spojevi ne predstavljaju kompaktni zaštitni film te kako se otapanje bakra nastavlja stvaranjem topljivih  $\text{Cu(II)}$  spojeva.

Metodom Tafelove ekstrapolacije, iz polarizacijskih krivulja određeni su korozijski parametri bakra u ispitivanim otopinama pri 20 °C (tablica 8).

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

$$z = \frac{j_0 - j_i}{j_0} \cdot 100 \quad (33)$$

Tablica 8. Korozijski parametri određeni metodom Tafelove ekstrapolacije za bakar bez i s prevlakom (želatina ili želatina i *Padina pavonica* masene koncentracije od 0,1 g dm<sup>-3</sup> do 0,8 g dm<sup>-3</sup>) u otopini NaCl

Oznaka elektrode	$E_{kor} / V$	$j / \mu A \text{ cm}^{-2}$	$b_k / \text{mV dec}^{-1}$	$b_a / \text{mV dec}^{-1}$	$z / \%$
0	-0,2070	7,1834	-179,41	56,18	–
1	-0,2262	2,9519	-174,85	55,75	58,91
2	-0,2201	2,4408	-239,24	52,42	66,02
3	-0,2041	2,0715	-176,74	44,76	71,16
4	-0,1839	1,8567	-115,36	40,19	74,15
5	-0,1881	0,9400	-99,87	36,06	86,91
6	-0,1819	0,6712	-92,73	33,64	90,66

Na osnovi prikazanih rezultata može se uočiti kako prevlaka želatine na površini bakra uzrokuje smanjenje vrijednosti korozijskih struja, što pak implicira smanjenje brzine korozije bakra u otopini NaCl. Nadalje, prevlaka želatine s dodatkom *P. pavonica* uzrokuje značajnije smanjenje korozijskih struja te povećanje zaštite bakra, dok povećanje koncentracije *Padina pavonica* u prevlaci sa želatinom povećava stupanj zaštite bakra. Prevlaka nastala uranjanjem bakra u 2 %-tnu vodenu otopinu želatine s algom masene koncentracije 0,8 g dm<sup>-3</sup> pokazala se kao najbolja zaštita od korozije bakra, s efikasnošću od 90,66 %.

Također, može se vidjeti kako povećanje koncentracije *P. pavonica* u prevlaci sa želatinom uzrokuje pomak korozijskog potencijala u smjeru pozitivnijih vrijednosti, što pokazuje kako smjesa inhibitora više utječe na anodni proces

korozije nego na katodni. Prema literaturnim navodima,<sup>12</sup> s obzirom na mehanizam djelovanja, inhibitor se može klasificirati kao anodni ili katodni ukoliko je pomak korozijskog potencijal veći od 85 mV u odnosu na korozijski potencijal uzorka u mediju bez dodanog inhibitora. Navedeno upućuje na činjenicu kako želatina djeluje kao mješoviti inhibitor s nešto izraženijim utjecajem na katodnu korozijsku reakciju, dok smjesa želatine i *Padina pavonica* djeluje kao mješoviti inhibitor s nešto izraženijim utjecajem na anodnu korozijsku reakciju.

Na osnovi podataka prikazanih u tablici 8, očito je kako prevlaka želatine ima manji stupanj inhibicije kada se koristi samostalno. Kada je u pitanju prevlaka želatine i *P. pavonica*, stupanj zaštite bakra se povećava. Dobiveni rezultati pokazuju kako je smjesa želatine i *P. pavonica* mješoviti inhibitor, a veća zaštita bakra u ispitivanim uvjetima može se objasniti sinergizmom ispitivanih netoksičnih organskih spojeva.

Smeđa alga i želatina bogate su brojnim spojevima karakteriziranim čitavim spektrom različitih funkcijskih skupina, heteroatoma, aromatskih prstenova s raznim supstituentima, od kojih vjerojatno najznačajnije hidroksilne skupine, a potenciodinamička ispitivanja potvrđuju pretpostavku kako su upravo oni odgovorni za smanjenje gustoće struje, tj. ulogu ove smjese kao djelotvornog inhibitora.<sup>29,30,32</sup>

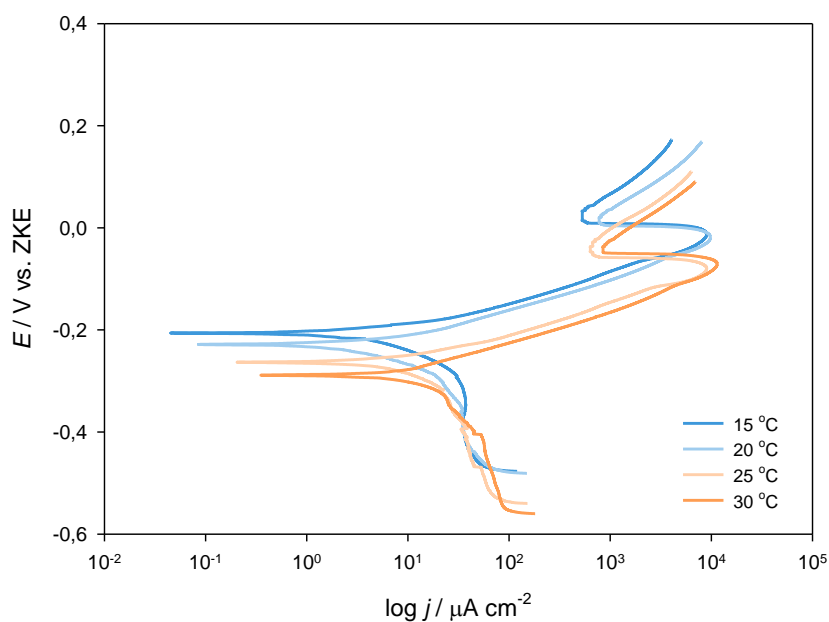
### 3.3. REZULTATI I ANALIZA – UTJECAJ TEMPERATURE

Preliminarnim elektrokemijskim ispitivanjima utvrđena je najveća učinkovitost inhibicije korozije bakra u otopini NaCl pri 20 °C kada se na površini bakra nalazila prevlaka nastala uranjanjem bakra u 2 %-tnu vodenu otopinu želatine s algom masene koncentracije 0,8 g dm<sup>-3</sup>. Želatina je specifičan primjer termoreverzibilnog polimera biološkog porijekla koji s porastom temperature (u području oko 25 °C) doživljava prijelaz iz uređenijeg stanja gela u neuređenije sol stanje. Poznato je kako mnogi čimbenici utječu na svojstva gelova: ionske sile, pH otopine, molekulska masa, koncentracija, podrijetlo samog kolagena i dr. Međutim, za sve sustave mehanizam geliranja u osnovi je povezan s promjenom samo jednog termodinamičkog parametra – temperature.<sup>246</sup>

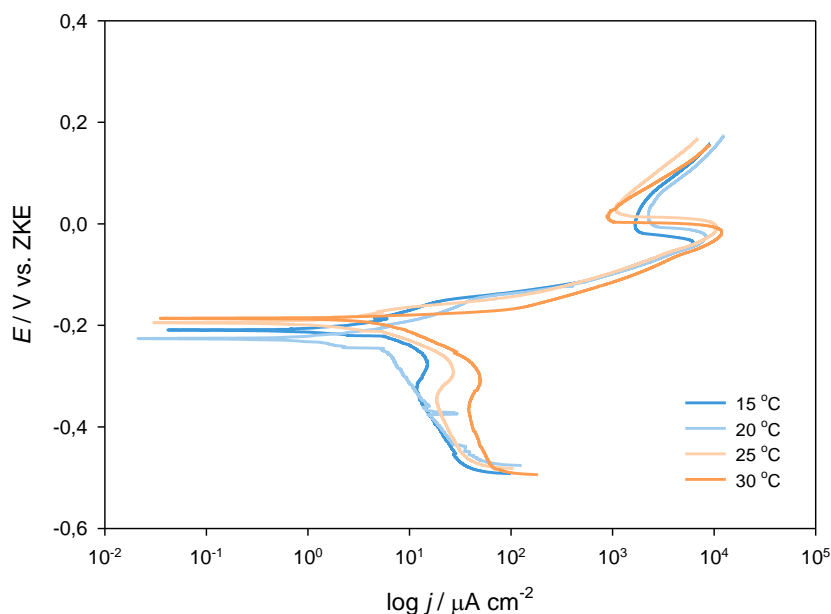
Stoga je u nastavku ispitan utjecaj temperature (15 °C, 25 °C i 30 °C) na korozijsko ponašanje bakra bez i s prevlakom želatine ili prevlakom koja sadrži optimalnu koncentraciju inhibitora, tj. želatine uz dodatak *Padina pavonica* ( $\gamma = 0,8 \text{ g dm}^{-3}$ ) u  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  otopini NaCl.

### 3.3.3. Potenciodinamička polarizacijska mjerenja

Anodne i katodne krivulje polarizacije bakra bez prevlake i s prevlakom želatine u  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl otopini pri četiri različite temperature prikazane su na slici 39, tj. 40, dok su korozijski parametri prikazani u tablici 9.



Slika 39. Anodne i katodne krivulje polarizacije bakra bez prevlake u  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  otopini NaCl pri različitim temperaturama.



Slika 40. Anodne i katodne krivulje polarizacije bakra s prevlakom želatine u  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  otopini NaCl pri različitim temperaturama.

Tablica 9. Korozijski parametri određeni metodom Tafelove ekstrapolacije za bakar bez i s prevlakom želatine u NaCl otopini pri različitim temperaturama

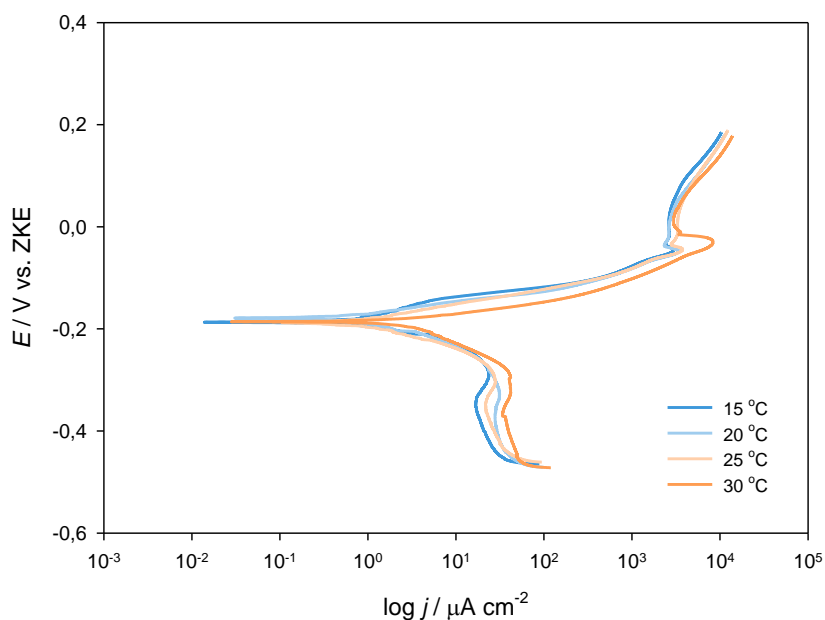
Oznaka elektrode	$E_{\text{kor}} / \text{V}$	$j / \mu\text{A cm}^{-2}$	$b_{\text{k}} / \text{mV dec}^{-1}$	$b_{\text{a}} / \text{mV dec}^{-1}$	$z / \%$
15 °C					
0	-0,2295	3,7872	-132,34	52,47	–
1	-0,2089	2,2761	-162,59	46,79	39,90
20 °C					
0	-0,2070	7,1834	-179,41	56,18	–
1	-0,2262	2,9519	-174,85	55,75	58,91
25 °C					
0	-0,2680	11,3110	-193,64	60,319	–
1	-0,1942	4,1148	-181,48	45,86	63,62
30 °C					
0	-0,2861	13,5130	-217,10	65,29	–
1	-0,1900	8,0317	-163,23	47,19	40,56



Podaci prikazani u tablici 9 prikazuju najveći stupanj inhibitorске djelotvornosti, 63,62 %, pri 25 °C.

Inhibitorsko djelovanje prevlake želatine temelji na adsorpciji različitih aminokiselina na površinu bakra te formiranju zaštitnog sloja.

Veća inhibitorska djelotvornost vidljiva je na slici 41 te potvrđena tablicom 10, gdje su analizirane anodne i katodne krivulje polarizacije bakra bez i s prevlakom želatine i 0,8 g dm<sup>-3</sup> *Padina pavonica* u 0,5 mol dm<sup>-3</sup> otopini NaCl pri različitim temperaturama.



Slika 41. Anodne i katodne krivulje polarizacije bakra s prevlakom (želatina i *Padina pavonica*,  $\gamma = 0,8 \text{ g dm}^{-3}$ ) u 0,5 mol dm<sup>-3</sup> otopini NaCl pri različitim temperaturama.

Tablica 10. Korozijski parametri određeni metodom Tafelove ekstrapolacije bakra bez i s prevlakom želatine i 0,8 g dm<sup>-3</sup> *Padina Pavonica* u 0,5 mol dm<sup>-3</sup> otopini NaCl pri različitim temperaturama

Oznaka elektrode	$E_{kor} / V$	$j / \mu A cm^{-2}$	$b_k / mV dec^{-1}$	$b_a / mV dec^{-1}$	$z / \%$
15 °C					
0	-0,2295	3,7872	-132,34	52,47	-
6	-0,1854	0,8885	-103,30	40,42	76,54
20 °C					
0	-0,2070	7,1834	-179,41	56,18	-
6	-0,1819	0,6712	-92,73	33,64	90,66
25 °C					
0	-0,2680	11,3110	-193,64	60,319	-
6	-0,1888	1,716	-111,42	43,763	84,83
30 °C					
0	-0,2861	13,5130	-217,10	65,29	-
6	-0,1884	4,7474	-134,26	44,703	64,87

Učinkovitost inhibicije od 90,66 % pri 20 °C sugerira primjenu prevlake želatine i *Padina Pavonica* ( $\gamma = 0,8 \text{ g dm}^{-3}$ ) kao djelotvornog inhibitora za inhibiciju korozije bakra u 0,5 mol dm<sup>-3</sup> otopini NaCl.

Ovisnost gustoće korozijske struje o temperaturi data je *Arrheniusovom* *jednadžbom*:

$$j = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (34)$$

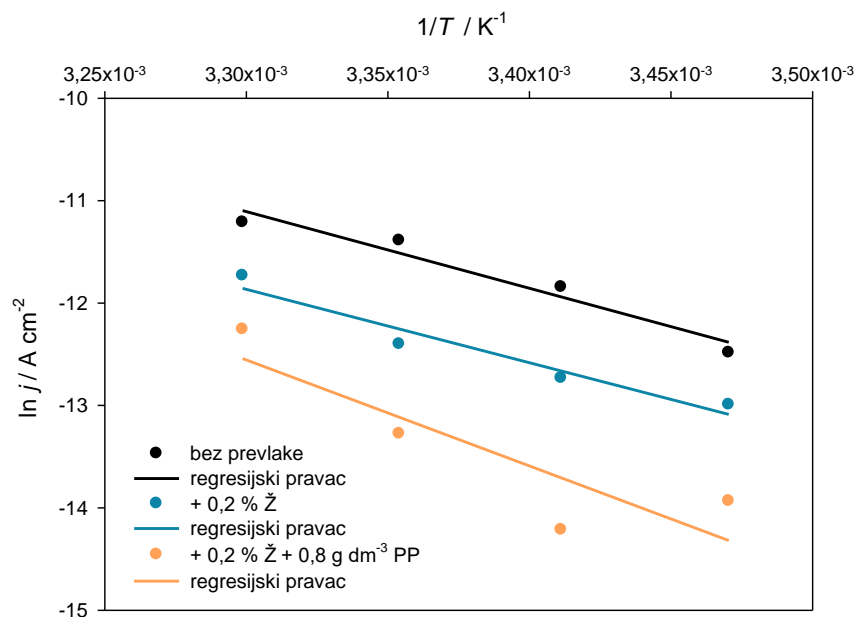
gdje je  $E_a$  energija aktivacije korozijskog procesa (kJ mol<sup>-1</sup>),  $R$  opća plinska konstanta,  $T$  apsolutna temperatura te  $A$  faktor proporcionalnosti.

Logaritmiranjem izraza 34 dobiva se linearni oblik jednadžbe:

$$\ln j = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (35)$$

Logaritamski oblik *Arrheniusove jednadžbe*, tj. ovisnost  $\ln j \propto 1/T$ , često se koristi za određivanje energije aktivacije.

Na slici 42 prikazana je grafička ovisnost logaritma gustoće korozijske struje o recipročnoj vrijednosti temperature elektrolita za Cu bez i s prevlakom u 0,5 mol dm<sup>-3</sup> otopini NaCl.



Slika 42. Ovisnost logaritma gustoće korozijske struje o recipročnoj vrijednosti temperature elektrolita za Cu bez i s prevlakom (želatina ili želatina i *Padina pavonica*,  $\gamma = 0,8 \text{ g dm}^{-3}$ ) u 0,5 mol dm<sup>-3</sup> otopini NaCl.

Predeksponencijalni čimbenik određuje se iz vrijednosti odsjeka pravca na osi ordinata, a vrijednosti energije aktivacije iz nagiba pravca ovisnosti  $\ln j \propto 1/T$ .

Izračunate vrijednosti energija aktivacije bile su sljedeće:

$$E_a (\text{Cu bez prevlake}) = 62,239 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E_a (\text{Cu s prevlakom želatine}) = 59,559 \text{ kJ mol}^{-1}$$

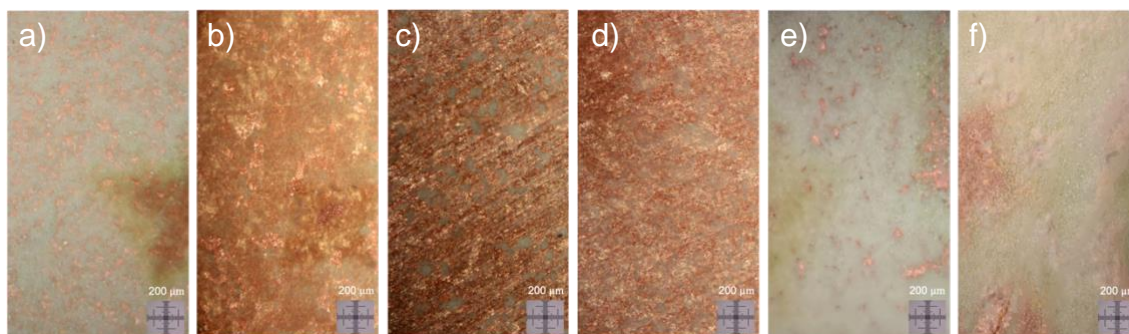
$$E_a (\text{Cu s prevlakom želatine i } P. \text{ pavonica, } \gamma = 0,8 \text{ g dm}^{-3}) = 86,000 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Veća energija aktivacije ukazuje na veću energijsku barijeru za nastanak korozije.<sup>247</sup>

Vrijednost  $E_a$  veća je za bakar zaštićen prevlakom želatine i *Padina pavonica* nego za nezaštićenu elektrodu Cu, što znači kako zaštićena površina bakra ima veću energijsku barijeru za odvijanje reakcija korozije na površini, a veća energija aktivacije ujedno znači i manju brzinu korozije. Povećanje energije aktivacije dodatkom *Padina pavonica* želatini u prevlaci dodatno potvrđuje kako energija aktivacije predstavlja energijsku prepreku koroziji te sinergistički učinak ispitivanih prirodnih netoksičnih spojeva.

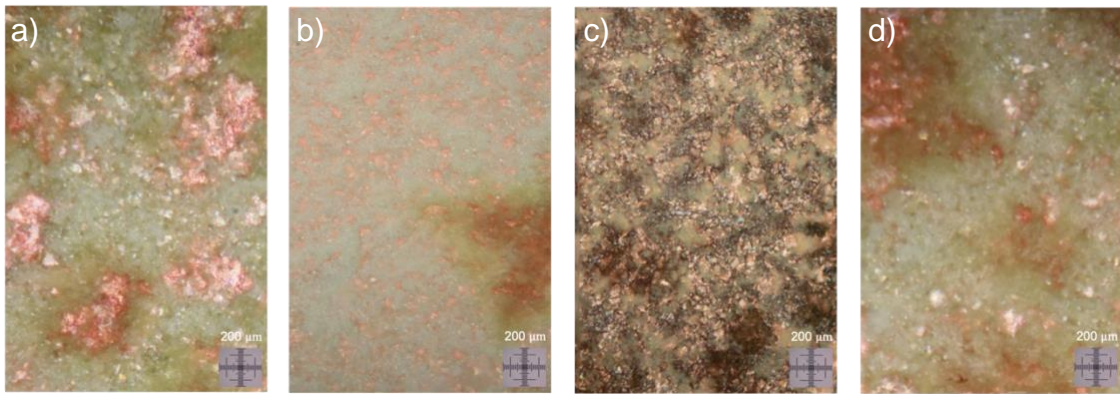
### 3.4. REZULTATI I ANALIZA – OPTIČKA MIKROSKOPIJA

Izračunate vrijednosti stupnja djelotvornosti potvrđuje i analiza uzoraka pomoću optičkog mikroskopa pri povećanju 200X, koja je provedena nakon potenciodinamičkih mjerenja pri 20 °C (slika 43). Na snimkama površine bakra jasno su vidljiva korozijska oštećenja u obliku opće korozije koja je manjeg razmjera na bakru s prevlakom želatine. Dodatkom alge želatini znatno se smanjuje nastanak korozijskih oštećenja na površini bakra u ispitivanoj otopini elektrolita.

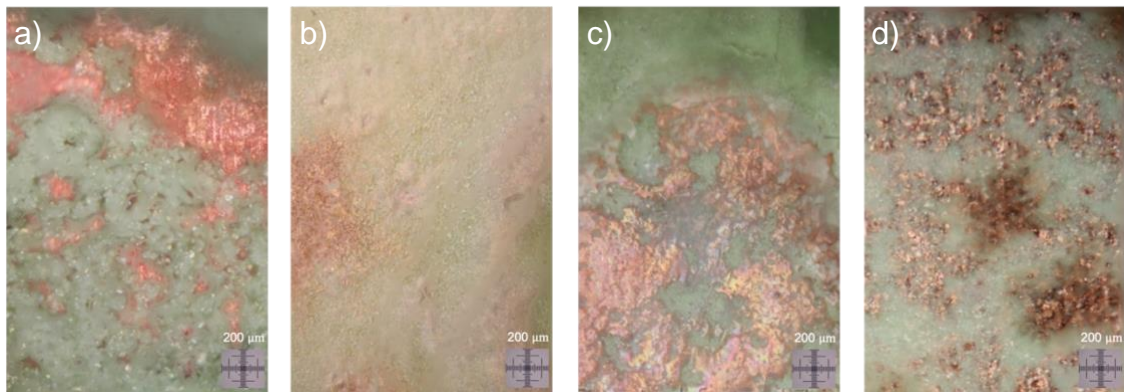


Slika 43. Površine bakra s prevlakom; a) želatine, b) želatine i  $0,1 \text{ g dm}^{-3}$  *P. pavonica*, c) želatine i  $0,2 \text{ g dm}^{-3}$  *P. pavonica*, d) želatine i  $0,3 \text{ g dm}^{-3}$  *P. pavonica*, e) želatine i  $0,5 \text{ g dm}^{-3}$  *P. pavonica* i f) želatine i  $0,8 \text{ g dm}^{-3}$  *P. pavonica* snimljene nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  otopini NaCl pri 20 °C i uvećanju od 200X.

Slike 44 i 45 pokazuju stanje površine Cu elektrode prekrivene prevlakom nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja pri različitim temperaturama.



**Slika 44.** Površine bakra s prevlakom želatine snimljene nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  otopini NaCl pri a)  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ , b)  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , c)  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  i d)  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  i uvećanju od 200X.



**Slika 45.** Površine bakra s prevlakom želatine i  $0,8 \text{ g dm}^{-3}$  *P. pavonica* snimljene nakon potenciodinamičkog polarizacijskog mjerenja u  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  otopini NaCl pri a)  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ , b)  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , c)  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  i d)  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  i uvećanju od 200X.

Zbog sposobnosti želatine da stvara termoreverzibilne gelove, promjena temperature termodinamički je parametar koji dirigira samu dinamiku mehanizma geliranja tog liofilnog koloida. Želatina pokazuje veliki afinitet prema disperznom sredstvu pa tako jednom istaloženi koloid, u dodiru s otapalom, može ponovno prijeći u koloidnu otopinu, u određenom temperaturnom rasponu, u kojem želatina doživljava prijelaz iz uređenijeg stanja gela u neuređenije sol stanje, što za posljedicu ima smanjenje stabilnosti sloja i njegovog inhibicijskog učinka.

U tim slučajevima, na snimkama površine bakra posebno do izraza dolaze korozijska oštećenja u obliku opće korozije, koja su manje vidljiva na bakru s prevlakom želatine pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  te posebno na bakru s prevlakom smjese želatine i alge masene koncentracije  $0,8 \text{ g dm}^{-3}$  pri  $20 \text{ }^\circ\text{C}$

## 4. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih ispitivanja, izdvojeni su sljedeći zaključci:

- Rezultati istraživanja potvrđuju premisu primjene smjese kemijskih spojeva kao inhibitora korozije s ciljem povećanja stupnja inhibicije. Naime, korozijski parametri određeni elektrokemijskim metodama (metoda mjerenja potencijala otvorenog kruga, metoda linearne polarizacije i potenciodinamička polarizacijska metoda) pokazuju kako prevlaka želatine smanjuje brzinu korozije bakra u  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  otopini NaCl, dok prevlaka želatine i *Padina pavonica* ima veći antikorozijski učinak od sume njihovih pojedinačnih djelovanja, tj. povećava stupanj inhibicije bakra u otopini kloridnih iona. Navedeno je posebno naglašeno kod prevlake želatine i alge masene koncentracije  $0,8 \text{ g dm}^{-3}$ , gdje je postignuta inhibicija korozije 90,66 %. Dobiveni rezultati pokazuju kako je smjesa želatine i *P. pavonica* mješoviti inhibitor, a veća zaštita bakra u ispitivanim uvjetima može se objasniti sinergizmom ispitivanih netoksičnih organskih spojeva.
- Prevlaka želatine te prevlaka s optimalnom koncentracijom inhibitora (želatina uz dodatak *Padina pavonica*,  $\gamma = 0,8 \text{ g dm}^{-3}$ ) ispitane su pri različitim temperaturama kako bi se predočila termoreverzibilnost liofilnog koloida, želatine, a rezultati su ukazali na najveću inhibitorску djelotvornost, 63,62 %, pri 25 °C za prevlaku želatine, tj. 90,66 % pri 20 °C za prevlaku želatine i *P. pavonica* masene koncentracije  $0,8 \text{ g dm}^{-3}$ . Na osnovi navedenih rezultata može se zaključiti kako je prevlaka s optimalnom koncentracijom djelotvoran inhibitor korozije bakra u  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  otopini NaCl pri 20 °C.
- Rezultate dobivene elektrokemijskim metodama ilustrira analiza radne površine elektrode bakra optičkim mikroskopom nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja. Na snimkama površine bakra jasno su vidljiva korozijska oštećenja u obliku opće korozije koja je

manjeg razmjera na bakru s prevlakom želatine. Dodatkom alge želatini znatno se smanjuje nastanak korozijskih oštećenja na površini bakra u ispitivanoj otopini elektrolita.

- Izračunate vrijednosti energija aktivacije za bakar, bakar s prevlakom želatine te bakar s prevlakom želatine i *P. pavonica*,  $\gamma = 0,8 \text{ g dm}^{-3}$ , prikazuju najveću vrijednost energije za smjesu inhibitora, ukazujući na veću energijsku barijeru za odvijanje reakcija korozije na površini, dakle, na manju brzinu korozije.

## 5. LITERATURA

1. URL:<http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=5344>  
(13. 7. 2021.)
2. Z. Lenhard, Metalurgija obojenih metala I, Skripta, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2008.
3. C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, Inorganic Chemistry, Vol. 2, Pearson Education Limited, Essex, 2005.
4. I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija, II. dio, Kemijski elementi, njihove elementarne tvari i spojevi, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
5. URL:<https://www.periodni.com/hr/cu.html> (13. 7. 2021.)
6. V. Castrejón-Sánchez, A. C. Solís, R. López, C. Encarnación-Gomez, F. Morales Morales, O. S. Vargas, J. E. Mastache-Mastache, G. V. Sánchez, Thermal oxidation of copper over a broad temperature range: towards the formation of cupric oxide (CuO), *Materials Research Express*. **6** (2019) 1–14.
7. A. Hrepić, Inhibicija korozije metala uporabom *Padina pavonica* (Linnaeus) Thivy ekstrakta, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2019.
8. URL:<https://www.kisspng.com/png-native-copper-metal-chemical-element-group-11-elem-1707645/download-png.html> (13. 7. 2021.)
9. G. Di Carlo, C. Giuliani, C. Riccucci, M. Pascucci, E. Messina, G. Fierro, M. Lavorgna, G. M. Ingo, Artificial patina formation onto copper-based alloys: Chloride and sulphate induced corrosion processes, *Applied Surface Science*. **421** (2017) 120–127.
10. I. Bačić, Pобољшanje korozijske zaštite nehrđajućeg čelika nanostrukturnim sol-gel ZrO<sub>2</sub> filmovima, Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, 2016.
11. J. Kranželić, Napetosna korozija zavarenih spojeva visokolegiranih Cr-Ni čelika, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2017.



12. E. Stupnišek-Lisac, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
13. I. Esih, Z. Dugi, Tehnologija zaštite od korozije I, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
14. G. Tumara, Zaštita pocinčanih čeličnih konstrukcija vodorazrijedivim premazima, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2011.
15. M. Domitrović, Ispitivanje otpornosti višefaznih konstrukcijskih čelika na lokalnu koroziju, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2018.
16. I. Ivanić, Utjecaj toplinske obrade na mikrostrukturu i svojstva CuAlNi slitine s prisjetljivošću oblika, Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2017.
17. I. Drventić, Inhibicija korozije bakra uporabom *Padina pavonica* (Linnaeus) Thivy ekstrakta, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2019.
18. M. Miloš, Fizikalna biokemija, Skripta, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2020.
19. S. B. Adeloju, H. C. Hughes, The corrosion of copper pipes in high chloride-low carbonate mains water, *Corrosion Science*. **26** (1986) 851–870.
20. T. Suter, E. M. Moser, H. Bohni, The characterization of the tarnishing of Cu-15Ni-8Sn and Cu-5Al-5Sn alloys, *Corrosion Science*. **34** (1993) 1111–1122.
21. A. A. Attia, E. M. Elmelegy, M. El-Batouti, A. M. Ahmed, Anodic Corrosion Inhibition in Presence of Protic Solvent, *Asian Journal of Chemistry*. **28** (2016) 267–272.
22. A. Fateh, M. Aliofkhazraei, A. R. Rezvanian, Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors, *Arabian Journal of Chemistry*. **13** (2020) 481–544.
23. W. Deng, P. Lin, Q. Li, G. Mo, Ultrafine-grained copper produced by machining and its unusual electrochemical corrosion resistance in acidic chloride pickling solutions, *Corrosion Science*. **74** (2013) 44–49.

24. S. Sathiyarayanan, SP. Manoharan, G. Rajagopal, K. Balakrishnan, Characterisation of passive films on copper, *British Corrosion Journal*. **27** (1992) 72–74.
25. H. H. Strehblow, H. D. Speckmann, Corrosion and layer formation of passive copper in alkaline solutions, *Werkstoffe und Korrosion*. **35** (1984) 512–519.
26. G. Žerjav, I. Milošev, Protection of copper against corrosion in simulated urban rain by the combined action of benzotriazole, 2-mercaptobenzimidazole and stearic acid, *Corrosion Science*. **98** (2015) 180–191.
27. E. M. Sherif, S. Park, Inhibition of Copper Corrosion in 3.0% NaCl Solution by *N*-Phenyl-1,4-phenylenediamine, *Journal of The Electrochemical Society*. **152** (2005) 428–433.
28. J. Nakomčić, Proučavanje korozije bakra u prisustvu odabranih derivata tiazola, Doktorski rad, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, 2016.
29. B. Tubić, Utjecaj medija i temperature na korozijska svojstva i mikrostrukturu bakra i mesinga, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2017.
30. M. Rako, Ekstrakti komine grožđa kao inhibitori korozije bakra u NaCl otopini, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2018.
31. H. Otmačić Ćurković, E. Stupnišek-Lisac, H. Takenouti, The influence of pH value on the efficiency of imidazole based corrosion inhibitors of copper, *Corrosion Science*. **52** (2010) 398–405.
32. D. Gracić, Inhibicija korozije bakra pomoću propolisa, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2016.
33. K. Habib, In-situ monitoring of pitting corrosion of copper alloys by holographic interferometry, *Corrosion Science*. **40** (1998) 1435–1440.
34. M. Metikoš-Huković, Elektrokemija, Interni udžbenik, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2000.

35. O. A. Akinbulumo, O. J. Odejobi, E. L. Odekanle, Thermodynamics and adsorption study of the corrosion inhibition of mild steel by *Euphorbia heterophylla* L. extract in 1.5 M HCl, Results in Materials. **5** (2020) 1–7.
36. L. R. Chauhan, G. Gunasekaran, Corrosion inhibition of mild steel by plant extract in dilute HCl medium, Corrosion Science. **9** (2006) 1143–1161.
37. K. K. Alaneme, S. J. Olusegun, O. T. Adelowo, Corrosion inhibition and adsorption mechanism studies of *Hunteria umbellata* seed husk extract on mild steel immersed in acidic solutions, Alexandria Engineering Journal. **10** (2015) 45–51.
38. X. Li, S. Deng, H. Fu, Inhibition by tetra decylpyridinium bromide of the corrosion of aluminum in hydrochloric acid solution, Corrosion Science. **53** (2011) 1529–1536.
39. A. Y. Musa, A. A. H. Kadhum, A. R. Daud, A. B. Mohamad, M. S. Takriff, S. K. Kamarudin, A comparative study of the corrosion inhibition of mild steel in sulphuric acid by 4,4-Dimethyloxazolidine-2-thione, Corrosion Science. **51** (2009) 2393–2399.
40. S. Manimegalai, P. Manjula, Thermodynamic and adsorption studies for corrosion inhibition of mild steel in aqueous media by *Sargassum swartzii* (Brown algae), Journal of Materials and Environmental Science. **6** (2015) 1629–1637.
41. S. M. Ramananda, S. Vivek, S. Gurmeet, *Musa paradisiaca* extract as a green inhibitor for corrosion of mild steel in 0.5 M sulphuric acid Solution, Electrochimica Acta. **29** (2011) 405–417.
42. I. J. Alinnor, P. M. Ejikeme, Corrosion inhibition of aluminum in acidic medium by different extracts of *Ocimum gratissimum*, American Chemical Science Journal. **2** (2012) 122–135.
43. G. Avci, Corrosion inhibition of indole-3-acetic acid on mild steel in 0.5 M HCl, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. **317** (2008) 730–736.
44. URL:<https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=566>  
(5. 8. 2021.)

45. *M. Ergović Ravančić*, Određivanje brzine i mehanizama adsorpcije fluorida iz vode aktivnim ugljenom pomoću ravnotežnih i kinetičkih modela, doktorska disertacija, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera, Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2014.
46. *P. Loganathan, S. Vigneswaran, J. Kandasamy, R. Naidu*, Defluoridation of drinking water using adsorption processes, *Journal of Hazardous Materials*. **248–249** (2013) 1–19.
47. *C. Cao*, On electrochemical techniques for interface inhibitor research, *Corrosion Science*. **38** (1996) 2073–2082.
48. *V. J. Inglezakis, S. G. Pouloupoulos*, Adsorption, ion exchange and catalysis, Vol. 5, Elsevier, Oxford, 2006.
49. *L. Vrsalović*, Studija inhibitorskog djelovanja fenolnih kiselina na koroziju Al-Mg slitina, doktorska disertacija, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2008.
50. *I. LJ. Jevremović*, Primena organskih inhibitora za sprečavanje pojave korozije niskougljeničnog čelika u prisustvu CO<sub>2</sub>, doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, 2015.
51. *O. S. Shehata, L. A. Korshed, A. Attia*, Green Corrosion Inhibitors, Past, Present, and Future, *Corrosion Inhibitors, Principles and Recent Applications*, IntechOpen, 2017.
52. *S. Marzorati, L. Verotta, S. P. Trasatti*, Green Corrosion Inhibitors from Natural Sources and Biomass Wastes, *Molecules*. **24** (2019) 1–24.
53. *B. Sanyal*, Organic compounds as corrosion inhibitors in different environments – A review, *Progress in Organic Coatings*. **9** (1981) 165–236.
54. *L. Feng, H. Yang, F. Wang*, Experimental and theoretical studies for corrosion inhibition of carbon steel by imidazoline derivative in 5% NaCl saturated Ca(OH)<sub>2</sub> solution, *Electrochimica Acta*. **58** (2011) 427–436.

55. *F. Zanotto, V. Grassi, A. Balbo, C. Monticelli, F. Zucchi*, Stress corrosion cracking of LDX 2101® duplex stainless steel in chloride solutions in the presence of thiosulphate, *Corrosion Science*. **80** (2014) 205–212.
56. *Y. Shi, Z. Zhang, J. Su, F. Cao, J. Zhang*, Electrochemical noise study on 2024-T3 Aluminum alloy corrosion in simulated acid rain under cyclic wet–dry condition, *Electrochimica Acta*. **51** (2006). 4977–4986.
57. URL:<https://www.uv.mx/personal/rorozco/files/2011/02/CORROSION-INHIBITORS.pdf> (15. 7. 2021.)
58. *G. Cicileo, B. Rosales, F. Varela, J. Vilche*, Comparative study of organic inhibitors of copper corrosion, *Corrosion Science*. **41** (1999) 1359.
59. *A. Palit, S. Pehkonen*, Copper corrosion in distribution systems: evaluation of a homogeneous Cu<sub>2</sub>O film and a natural corrosion scale as corrosion inhibitors, *Corrosion Science*. **42** (2000) 1801.
60. *U. Bertocci, D. Turner*, *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Vol. 2, Marcel Dekker, New York, 1974.
61. *G. P. Cicileo, B. M. Rosales, F. E. Varela, J. R. Vilche*, Comparative study of organic inhibitors of copper corrosion, *Corrosion Science*. **41** (1999) 1359–1375.
62. *A. Igual Munoz, J. Garcia Anton, J. L. Guinon, V. Perez Herranz*, Comparison of inorganic inhibitors of copper, nickel and copper–nickels in aqueous lithium bromide solution, *Electrochimica Acta*. **50** (2004) 957–966.
63. *C. M. Mustafa, S. M. Shahinoor Islam Dulal*, Molybdate and Nitrite as Corrosion Inhibitors for Copper-Coupled Steel in Simulated Cooling Water, *Corrosion*. **52** (1996) 16–22.
64. *D. A. Todorović, D. D. Milenković, M. M. Milosavljević, D. A. Marković*, Uticaj želatina na korozijsko ponašanje bakra u kiseloj sredini, *Hemijska Industrija*. **66** (2012) 193–200.
65. *E. M. Sherif, S. Park*, Effects of 2-amino-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazole on copper corrosion as a corrosion inhibitor in aerated acidic pickling solutions, *Electrochimica Acta*. **51** (2006) 6556–6562.

66. E. M. Sherif, A. M. Shamy, M. M. Ramia, A. O. H. El Nazhawy, 5-(phenyl)4h-1,2,4-triazole-3-thiol as a corrosion inhibitor for copper in 3.5% NaCl solutions, *Materials Chemistry and Physics*. **102** (2007) 231–239.
67. E. M. Sherif, Effects of 2-amino-5-(ethylthio)-1,2,4-thiadiazole on copper corrosion as a corrosion in 3% NaCl solutions, *Applied Surface Science*. **252** (2006) 8615–8623.
68. E. M. Sherif, S. Park, 2-amino-5-ethyl-1,3,4-thiadiazole as a corrosion inhibitor for copper in 3% NaCl solutions, *Corrosion Science*. **48** (2006) 4065–4079.
69. Y. Ling, Y. Gua, K. N. Han, Corrosion Inhibition of Copper with Benzotriazole and Other Organic Surfactants, *Corrosion*. **51** (1995) 367–375.
70. M. Cubillos, M. Sancy, J. Pavez, E. Vargas, R. Urzua, J. Henríquez-Roman, B. Tribollet, J. H. Zagal, M. A. Páez, Influence of 8-aminoquinoline on the corrosion behaviour of copper in 0.1 M NaCl, *Electrochimica Acta*. **55** (2010) 2782–2792.
71. S. L. Granese, B. M. Rosales, C. Oviedo, J. O. Zerbino, *Corrosion Science*. **33** (1992) 1439–1453.
72. O. Hollander, R. C. May, The Chemistry of Azole Copper Corrosion Inhibitors in Cooling Waters, *Corrosion*. **41** (1985) 39–45.
73. M. Behpour, S. M. Ghoreishi, M. Khayatkashani, N. Soltani, Green approach to corrosion inhibition of mild steel in two acidic solutions by the extract of *Punica granatum* peel and main constituents, *Materials Chemistry and Physics*. **131** (2012) 621–633.
74. K. B. Hansen, Y. Hsiao, F. Xu, N. Rivera, A. Clausen, M. Kubryk, S. Krska, T. Rosner, B. Simmons, J. Balsells, N. Ikemoto, Y. Sun, F. Spindler, C. Malan, E. J. J. Grabowski, J. D. Armstrong, Highly Efficient Asymmetric Synthesis of Sitagliptin, *Journal of the American Chemical Society*. **142** (2020) 13622.
75. L. Valek, S. Martinez, Copper corrosion inhibition by *Azadirachta indica* leaves extract, in 0.5 M sulphuric acid, *Materials Letters*. **61** (2007) 148–151.

76. D. Bagchi, M. Bagchi, S. J. Stohs, D. K. Das, S. D. Ray, C. A. Kuszynski, S. S. Joshi, H. G. Pruess, Free radicals and grape seed proanthocyanidin extract: importance in human health and disease prevention, *Toxicology*. **148** (2000) 187–197.
77. P. B. Raja, M. G. Sethuraman, Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media — A review, *Materials Letters*. **62** (2008) 113–116.
78. G. Ji, S. Anjum, S. Sundaram, R. Prakash, *Musa paradisica* peel extract as green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution, *Corrosion Science*. **90** (2015) 107–117.
79. N. A. Odewunmi, S. A. Umoren, Z. M. Gasem, Utilization of watermelon rind extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in acidic media, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. **21** (2015) 239–247.
80. I. Ahamad, M. A. Quraishi, Mebendazole: New and efficient corrosion inhibitor for mild steel in acid medium, *Corrosion Science*. **52** (2010) 651–656.
81. O. A. Hazazi, M. Abdallah, Prazole Compounds as Inhibitors for Corrosion of Aluminum in Hydrochloric acid, *International Journal of Electrochemical Science*. **8** (2013) 8138–8152.
82. A. M. Eldesoky, H. M. Hassan, A. S. Fouda, Studies on the Corrosion Inhibition of Copper in Nitric Acid Solution Using Some Pharmaceutical Compounds, *International Journal of Electrochemical Science*. **8** (2013) 10376–10395.
83. A. S. Fouda, M. N. El-Haddad, Y. M. Abdallah, Septazole: Antibacterial Drug as a Green Corrosion Inhibitor for Copper in Hydrochloric Acid Solutions, *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*. **2** (2013) 7073–7085.
84. M. Liu, M. P. Sibi, Recent advances in the stereoselective synthesis of  $\beta$ -amino acids, *Tetrahedron*. **58** (2002) 7991–8035.
85. H. Ashassi-Sorkhabi, M. R. Majidi, K. Seyyedi, Investigation of inhibition effect of some amino acids against steel corrosion in HCl solution, *Applied Surface Science*. **225** (2004) 176–185.

86. K. M. Ismail, Evaluation of cysteine as environmentally friendly corrosion inhibitor for copper in neutral and acidic chloride solutions, *Electrochimica Acta*. **52** (2007) 7811–7819.
87. K. F. Khaled, Corrosion control of copper in nitric acid solutions using some amino acids – A combined experimental and theoretical study, *Corrosion Science*. **52** (2010) 3225–3234.
88. D-Q. Zhang, Q-R. Cai, X-M. He, L-X. Gao, G. S. Kim, Corrosion inhibition and adsorption behavior of methionine on copper in HCl and synergistic effect of zinc ions, *Materials Chemistry and Physics*. **114** (2009) 612–617.
89. K. Barouni, L. Bazzi, R. Salghi, M. Mihit, B. Hammouti, A. Albourine, S. E. Issami, Some amino acids as corrosion inhibitors for copper in nitric acid solution, *Materials Letters*. **62** (2008) 3325–3327.
90. J. B. Matos, L. P. Pereira, S. M. L. Agostinho, O. E. Barcia, G. G. O. Cordeiro, E. D'Elia, Effect of cysteine on the anodic dissolution of copper in sulfuric acid medium, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **570** (2004) 91–94.
91. A. Rigo, A. Corazza, M. di Paolo, M. Rossetto, R. Ugolini, M. Scarpa, Interaction of copper with cysteine: stability of cuprous complexes and catalytic role of cupric ions in anaerobic thiol oxidation, *Journal of Inorganic Biochemistry*. **98** (2004) 1495–1501.
92. G. Quartarone, T. Bellomi, A. Zingales, Inhibition of copper corrosion by isatin in aerated 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Corrosion Science*. **45** (2003) 715–733.
93. P. Dičak, Zrenje banana i neobični kompleksi bakra s biljnom aminokiselinom, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, 2017.
94. K. F. Khaled, N. Hackerman, Investigation of the inhibitive effect of *ortho*-substituted anilines on corrosion of iron in 1 M HCl solutions, *Electrochimica Acta*. **48** (2003) 2715–2723.
95. R. M. Souto, M. Perez Sanchez, M. Barrera, S. Gonzalez, R. C. Salvarezza, J. Arvia, The kinetics of pitting corrosion of copper in alkaline solutions containing sodium perchlorate, *Electrochimica Acta*. **37** (1992) 1437–1443.



96. A. Fateh, M. Aliofkhazraei, A. R. Rezvanian, Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors, *Arabian Journal of Chemistry*. **10** (2017) 1–64.
97. A. S. Fouda, M. N. Moussa, A. I. Elneanaa, The role of some thiosemicarbazide derivatives in the corrosion inhibition of aluminium in hydrochloric acid, *Corrosion Science*. **26** (1986) 719–726.
98. G. Trabanelli, Inhibitors – An Old Remedy for a New Challenge, *Corrosion*. **47** (1991) 410–419.
99. F. Zucchi, G. Trabanelli, M. Fonsati, Tetrazole derivatives as corrosion inhibitors for copper in chloride solutions, *Corrosion Science*. **38** (1996) 2019–2029.
100. R. Ravichandran, N. Rajendran, Electrochemical behaviour of brass in artificial seawater: effect of organic inhibitors, *Applied Surface Science*. **241** (2005) 449–458.
101. B. Sanyal, Organic compounds as corrosion inhibitors in different environments, A review *Progress in Organic Coatings*. **9** (1981) 165–236.
102. D. Todorović, Z. Dražić-Janković, D. Marković, Determination of the degree of adsorption on copper and brass tins by changing the temperature on the surface before inhibition, by following the corrosion parameters, *Metallurgical & Materials Engineering*. **14** (2008) 285–293.
103. S. Ramesh, S. Rajeswari, Evaluation of inhibitors and biocide on the corrosion control of copper in neutral aqueous environment, *Corrosion Science*. **47** (2005) 151–169.
104. E. Szocs, Gy. Vastag, A. Shaban, E. Kalman, Electrochemical behaviour of an inhibitor film formed on copper surface, *Corrosion Science*. **47** (2005) 893–908.
105. H. Vashisht, I. Bahadur, S. Kumar, M. S. Goyal, G. Kaur, G. Singh, L. Katata-Seru, E. E. Ebenso, Synergistic interactions between tetra butyl phosphonium hydroxide and iodide ions on the mild steel surface for corrosion inhibition in acidic medium, *Journal of Molecular Liquids*. **224** (2016) 19–29.

106. G. Quartarone, L. Bonaldo, C. Tortato, Inhibitive action of indole-5-carboxylic acid towards corrosion of mild steel in deaerated 0.5 M sulfuric acid solutions, *Applied Surface Science*. **252** (2006) 8251–8257.
107. M. Antonijević, M. Petrović, Inhibitori korozije bakra, *Zaštita materijala*. **48** (2007) 3–20.
108. URL:<https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=49180> (11. 8. 2021.)
109. T. Kovačić, *Struktura i svojstva polimera*, Sveučilišni udžbenik, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010.
110. M. Hac, *Toplinska svojstva polimera*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.
111. D. Pelc, S. Marion, S. Petrović, *Dinamika sol-gel prijelaza želatine*, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2010.
112. A. V. Dobrynin, R. H. Colby, M. Rubinstein, Scaling theory of polyelectrolyte solutions, *Macromolecules*. **28** (1995) 1859–1871.
113. J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, *Biokemija*, Vol. 1, Školska knjiga, Zagreb, 2013.
114. W. Friess, Collagen – biomaterial for drug delivery, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. **45** (1998) 113–136.
115. B. Alberts, *Molecular Biology of the Cell*, Garland Science, New York, 2002.
116. M. Vukomanović, *Prirodni polimeri*, Završni rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera, Odjel za kemiju, Osijek, 2015.
117. G. F. Zhang, T. Liu, Q. Wang, J. D. Lei, G. H. Ma, Z. G. Su, Identification of marker peptides in digested gelatins by high performance liquid chromatography/mass spectrometry, *Chinese Journal of Analytical Chemistry*. **36** (2008) 1499–1504.
118. *Gelatin Handbook, Members of Gelatin Manufacturers Institute of America*, 2012.
119. A. Duconseille, T. Astruc, N. Quintana, F. Meersman, V. Sante-Lhoutellier, Gelatin structure and composition linked to hard capsule dissolution: a review, *Food Hydrocoll*. **43** (2015) 360–376.

120. *D. Pradini, H. Juwono, K. A. Madurani, F. Kurniawan*, A preliminary study of identification halal gelatin using quartz crystal microbalance (QCM) sensor, *Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences*. **14** (2018) 325–330.
121. *R. Schrieber, H. Gareis*, *Gelatine Handbook*, Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
122. *J. E. Eastoe*, The amino acid composition of mammalian collagen and gelatin, *Biochemical Journal*. **61** (1955) 589–600.
123. *T.R. Keenan*, Gelatin, *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. **10** (2012) 237–245.
124. *C. R. Smith*, Osmosis and Swelling of Gelatine, *Journal of the American Chemical Society*. **43** (1921) 1350–1366.
125. *Y. Demirhan, P. Ulca, H. Z. Senyuva*, Detection of porcine DNA in gelatine and gelatine-containing processed food products – Halal/Kosher authentication, *Meat Science*. **90** (2012) 686–689.
126. *C. A. Finch, A. Jobling*, *The Science and Technology of Gelatin*, Academic Press, London, 1977.
127. *A. Virs*, *The Macromolekular Chemistry of Gelatin*, Vol. 5, Academic Pres, New York, 1964.
128. *Y. Van Ingelgem, E. Tourwé, J. Vereecken, A. Hubin*, Application of multisine impedance spectroscopy, FE-AES and FE-SEM to study the early stages of copper corrosion, *Electrochimica Acta*. **53** (2008) 7523–7530.
129. *R. T. Jones*, *Hard Capsules: Development and Technology*, The Pharmaceutical Press, London, 1987.
130. *H. Z. A. Hanani, Y. H. Roos, J. P. Kerry*, Use of beef, pork and fish gelatin sources in the manufacture of films and assessment of their composition and mechanical properties, *Food Hydrocolloids*. **29** (2012) 144–151.
131. *H. Cai, X. Gu, M. S. Scanlan, D. H. Ramatlapeng, C. R. Lively*, Real- time PCR assays for detection and quantitation of porcine and bovine DNA in gelatin mixtures and gelatin capsules, *Journal of Food Composition and Analysis*. **25** (2012) 83–87.

132. *R. W. Moskowitz*, Role of collagen hydrolysate in bone and joint disease, *Seminars in Arthritis and Rheumatism*. **30** (2000) 87–99.
133. *A. E. Bello, S. Oesser*, Collagen hydrolysate for the treatment of osteoarthritis and other joint disorders: a review of the literature, *Current Medical Research and Opinion*. **22** (2006) 2221–2232.
134. *S. Oesser, M. Adam, W. Babel, J. Seifert*, Oral administration of (14)C labeled gelatin hydrolysate leads to an accumulation of radioactivity in cartilage of mice (C57/BL), *The Journal of Nutrition*. **129** (1999) 1891–1895.
135. *S. Oesser, J. Seifert*, Stimulation of type II collagen biosynthesis and secretion in bovine chondrocytes cultured with degraded collagen, *Cell and Tissue Research*. **311** (2003) 393–399.
136. *A. A. Karim, R. Bhat*, Fish gelatin: Properties, challenges, and prospects as an alternative to mammalian gelatins, *Food Hydrocolloids*. **23** (2009) 563–576.
137. *M. T. Yilmaz, Z. Kesmen, B. Baykal, O. Sagdic, O. Kulen, O. Kacar, H. Yetim, A. T. Baykal*, A novel method to differentiate bovine and porcine gelatins in food products: NanoUPLC-ESI-Q-TOF-MSE based data independent acquisition technique to detect marker peptides in gelatin, *Food Chemistry*. **141** (2013) 2450–2458.
138. *S. Hidaka, S. Y. Liu*, Effects of gelatins on calcium phosphate precipitation: A possible application for distinguishing bovine bone gelatin from porcine skin gelatin, *Journal of Food Composition and Analysis*. **16** (2003) 477–483.
139. *R. M. H. R. Nhari, A. Ismail, Y. B. Che Man*, Analytical methods for gelatin differentiation from bovine and porcine origins and food products, *Journal of Food Science*. **77** (2012) 42–46.
140. *H. Doi, E. Watanabe, H. Shibata, S. Tanabe*, A reliable enzyme linked immunosorbent assay for the determination of bovine and porcine gelatin in processed foods, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. **57** (2009) 1721–1726.

141. *D. M. Hashim, Y. B. C. Man, R. Norakasha, M. Shuhaimi, Y. Salmah, Z. A. Syahariza*, Potential use of Fourier transform infrared spectroscopy for differentiation of bovine and porcine gelatins, *Food Chemistry*. **118** (2010) 856–860.
142. *N. Cebi, M. Z. Durak, O. S. Toker, O. Sagdic, M. Arici*, An evaluation of Fourier transforms infrared spectroscopy method for the classification and discrimination of bovine, porcine and fish gelatins, *Food Chemistry*. **190** (2016) 1109–1115.
143. *P. J. Florey, E. S. Weaver*, Helix  $\rightleftharpoons$  Coil Transitions in Dilute Aqueous Collagen Solutions, *Journal of the American Chemical Society*. **82** (1960) 4518–4525.
144. *P. G. Gennes*, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca and London, 1979.
145. *F. Tanaka*, Thermoreversible gelation strongly coupled to coil-to-helix transition of polymers, *Colloid and Surfaces B: Biointerfaces*. **38** (2004) 111–114.
146. *R. B. Patel, J. M. Pandya, K. E. Emtlal*, Colloids as corrosion inhibitors for aluminium copper alloy in hydrochloric acid, *Proceedings of the Indian National Science Academy*. **47** (1981) 555–561.
147. *A. Stankiewicz, Z. Jagoda, K. Zielińska, I. Szczygieł*, Gelatin microgels as a potential corrosion inhibitor carriers for self-healing coatings: preparation and codeposition, *Materials and Corrosion*. **66** (2015) 1391–1396.
148. *M. Abdallah, E. M. Kamar, A. Y. El-Etre, S. Eid*, Gelatin as corrosion inhibitor for aluminium and aluminum silicon alloys in sodium hydroxide solutions, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. **52** (2016) 140–148.
149. *M. B. Petrović, M. B. Radovanović, A. T. Simonović*, The effect of cysteine on the behaviour of the copper in neutral and alkaline sulphate solutions, *International Journal of Electrochemical Science*. **7** (2012) 9043–9057.

150. *M. B. Radovanović, M. B. Petrović, A. T. Simonović*, Cysteine as a green corrosion inhibitor for Cu<sub>37</sub>Zn brass in neutral and weakly alkaline sulphate solutions, *Environmental Science and Pollution Research*. **20** (2013) 4370–4381.
151. *K. M. Ismail*, Evaluation of cysteine as environmentally friendly corrosion inhibitor for copper in neutral and acidic chloride solutions, *Electrochimica Acta*. **52** (2007) 7811–7819.
152. *A. Aouniti, K. F. Khaled, B. Hammouti*, Correlation between inhibition efficiency and chemical structure of some amino acids on the corrosion of armco iron in molar HCl, *International Journal of Electrochemical Science*. **8** (2013) 5925–5943.
153. *C. Meudre, L. Ricq, J. Y. Hihn*, Adsorption of gelatin during electrodeposition of copper and tin-copper alloys from acid sulfate electrolyte, *Surface and Coatings Technology*. **252** (2014) 93–101.
154. *V. Kublanovsky, K. Litovchenko*, Mass transfer and mechanism of electrochemical reduction of copper (II) from aminoacetate electrolytes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **495** (2000) 10–18.
155. *J. C. Ballesteros, E. Chaînet, P. Ozil*, Initial stages of the electrocrystallization of copper from non-cyanide alkaline bath containing glycine, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **645** (2010) 94–102.
156. *L. Guo, G. Ye, I. B. Obot, X. Li, X. Shen, W. Shi, X. Zheng*, Synergistic effect of potassium iodide with L-tryptophane on the corrosion inhibition of mild steel: a combined electrochemical and theoretical study, *International Journal of Electrochemical Science*. **12** (2017) 166–177.
157. *H. Lgaz, R. Salghi, K. Subrahmanya Bhat, A. Chaouiki, S. Jodeh Shubhalaxmi*, Correlated experimental and theoretical study on inhibition behavior of novel quinoline derivatives for the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution, *Journal of Molecular Liquids*. **244** (2017) 154–168.
158. *S. Đorđević, V. Dražić*, Fizička hemija, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1994.

159. Ž. Z. Tasić, M. B. Petrović Mihajlović, M. B. Radovanović, M. M. Antonijević, Effect of gelatine and 5-methyl-1H-benzotriazole on corrosion behaviour of copper in sulphuric acid containing Cl<sup>-</sup> ions, *Journal of Adhesion Science and Technology*. **31** (2017) 2592–2610.
160. B. Antolić, V. Nikolić, A. Žuljević, Crveni popis morskih alga i morskih cvjetnica Hrvatske, Institut za oceanografiju i ribarstvo, Split, 2011.
161. URL:<http://hirc.botanic.hr/botanika/Predavanja/BOTANIKA-MB-06-%20Phaeophyta.pdf> (15. 8. 2021.)
162. A. Cikoš, S. Jokić, D. Šubarić, I. Jerković, Overview on the Application of Modern Methods for the Extraction of Bioactive Compounds from Marine Macroalgae, *Marine drugs*. **16** (2018) 348.
163. URL:<http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=1687> (15. 8. 2021.)
164. G. Sudha, A. Balasundaram, Analysis of bioactive compounds in *Padina pavonica* using HPLC, UV-VIS and FTIR techniques, *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry*. **7** (2018) 3192–3195.
165. N. M. Al-Enazi, A. S. Awaad, M. E. Zain, S. I. Alqasoumi, Antimicrobial, antioxidant and anticancer activities of *Laurencia catarinensis*, *Laurencia majuscula* and *Padina pavonica* extracts, *Saudi Pharmaceutical Journal*. **26** (2018) 44–52.
166. N. Khaled, M. Hiba, C. Asma, Antioxidant and Antifungal activities of *Padina pavonica* and *Sargassum vulgare* from the Lebanese Mediterranean Coast, *Advances in Environmental Biology*. **6** (2012) 42–48.
167. R. V. Menshova, S. P. Ermakova, S. M. Rachidi, A. H. Al-Hajje, T. N. Zvyagintseva, H. M. Kanaan, Seasonal variations of the composition, structural features, and antitumor properties of polysaccharides from *Padina pavonica* (Lebanon) as a function of composition, *Chemistry of Natural Compounds*. **47** (2012) 870–875.
168. G. A. El Shoubaky, E. A. El Rahman Salem, Active ingredients fatty acids as antibacterial agent from the brown algae *Padina pavonica* and *Hormophysa triquetra*, *Journal of Coastal Life Medicine*. **2** (2014) 431–438.

169. F. Caf, Ö. Yilmaz, F. Durucan, N. Ş. Özdemir, Biochemical components of three macroalgae (*Padina pavonica*, *Ulva lactuca*, *Taonia atomaria*) from levantine sea cost of antalya, Turkey, Journal of Biodiversity and Environmental Sciences. **6** (2015) 401–411.
170. M. Tabarsa, M. Rezaei, Z. Ramezanpour, J. R. Waaland, R. Rabiei, Fatty acids, amino acids, mineral contents, and proximate composition of some brown seaweeds, Phycological Society of America. **48** (2012) 285–292.
171. A. Chbani, S. Majed, H. Mawlawi, Mineral Content of Mediterranean Seaweeds, *Padina pavonica* L. (*Pheophytae*), *Ulva lactuca* L. and *Ulva linza* L. (*Chlorophytae*) from Biofertilizing Use, International Journal of Horticultural Science and Tecnology. **2** (2015) 133–140.
172. P. Malea, T. Kevrekidis, Trace element patterns in marine macroalgae, Science of Total Environment. **494-495** (2014) 144–157.
173. G. D. Kaniias, H. Skaltsa, E. Tsitsa, A. Loukis, J. Bitis, Study of the correlation between trace elements, sterols and fatty acids in brown algae from the Saronikos Gulf of Greece, Fresenius' Journal of Analytical Chemistry. **344** (1992) 334–339.
174. A. Rodríguez-Bernaldo de Quirós, S. Frecha-Ferreiro, A. M. Vidal-Pérez, J. López-Hernández, Antioxidant compounds in edible brown seaweeds, European Food Research and Technology. **231** (2010) 495–498.
175. G. A. El Shoubaky, E. A. Salem, Terpens and Sterols Composition of Marine Brown Algae *Padina pavonica* (Dictyotales) and *Hormophysa triquetra* (Fucales), International Journal of Pharmacognosy and Phytochemical Research. **6** (2014) 894–900.
176. G. Lopes, C. Sousa, P. Valentão, P. B. Andrade, Sterols in Algae and Health, Bioactive Compounds from Marine Foods: Plant and Animal Sources. **1** (2013) 173–191.
177. URL:[http://www.algaebase.org/search/species/detail/?species\\_id=61](http://www.algaebase.org/search/species/detail/?species_id=61) (15. 8. 2021.)
178. URL:<http://european-marine-life.org/62/photo-padina-pavonica-js34.php> (15. 8. 2021.)



179. URL:<https://www.pinterest.co.uk/pin/488007309595961381/>  
(15. 8. 2021.)
180. URL:<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Trichterlge-Padina-pavonica.jpg> (15. 8. 2021.)
181. URL:<https://www.marlin.ac.uk/species/detail/1423> (15.8.2021.)
182. *N. N. Win, T. Hanyuda, S. Arai, M. Uchimura, A. Prathep, S. G. A. Draisma, S. M. Phang, I. A. Abbott, A. J. K. Millar, H. Kawai, A* Taxonomic Study of the Genus *Padina* (Dictyotales, Phaeophyceae) Including the Descriptions of Four New Species from Japan, Hawaii, and the Andaman Sea, *Journal of Phycology*. **47** (2011) 1193–1209.
183. *T. Silberfeld, L. Bittner, C. Fernandez-Garcia, C. Cruaud, F. Rousseau, B. De Reviere, F. Leliaert, C. E. Payri, O. De Clerck,* Species Diversity, Phylogeny and Large Scale Biogeographic Patterns of the Genus *Padina* (Phaeophyceae, Dictyotales), *Journal of Phycology*. **49** (2013) 130–142.
184. *K. M. Befus, M. B. Cardenas, D. V. Eler, I. R. Santos, B. D. Eyre,* Heat Transport Dynamics at a Sandy Intertidal Zone, *Water Resources Research*. **49** (2013) 3770–3786.
185. *L. R. Pettit, C. W. Smart, M. B. Hart, M. Milazzo, J. M. Hall-Spencer,* Seaweed Fails to Prevent Ocean Acidification Impact on Foraminifera along a Shallow-Water CO<sub>2</sub> Gradient, *Ecology and Evolution*. **5** (2015) 1784–1793.
186. *B. K. Mable, S. P. Otto,* The Evolution of Life Cycles with Haploid and Diploid Phases, *BioEssays*. **20** (1998) 453–462.
187. *K. Aisha, M. Shameel,* Occurrence of the Genus *Padina* (Dictyophyceae, Phaeophycota) in the Coastal Waters of Karachi, *Pakistan Journal of Botany*. **42** (2010) 319–340.
188. *P. W. Carter,* The Life-History of *Padina pavonia*. I. The Structure and Cytology of the Tetrasporangial Plant, *Annals of Botany*. **41** (1927) 139–159.
189. *M. Benita, Z. Dubinsky, D. Iluz,* *Padina pavonica*: Morphology and Calcification Functions and Mechanism, *American Journal of Plant Sciences*. **9** (2018) 1156–1168.

190. URL:<http://struna.ihjj.hr/naziv/rizoid/17950/> (17. 8. 2021.)
191. *B. Wichachucherd*, Phylogeography of *Padina boryana* Thivy (Dictyotales, Phaeophyceae) around The Thai-Malay Peninsula, Doktorski rad, Prince of Songkla University, Hat Yai, 2014.
192. URL:[https://hr.wikipedia.org/wiki/Metionin#/media/Datoteka:Met\\_hionin\\_-\\_Methionine.svg](https://hr.wikipedia.org/wiki/Metionin#/media/Datoteka:Met_hionin_-_Methionine.svg) (17. 8. 2021.)
193. URL:[https://en.wikipedia.org/wiki/Aspartic\\_acid#/media/File:L-Asparagins%C3%A4ure\\_-\\_L-Aspartic\\_acid.svg](https://en.wikipedia.org/wiki/Aspartic_acid#/media/File:L-Asparagins%C3%A4ure_-_L-Aspartic_acid.svg) (17. 8. 2021.)
194. URL:[https://en.wikipedia.org/wiki/Glutamate\\_\(neurotransmitter\)#/media/File:L-Glutamate\\_Structural\\_Formulae.png](https://en.wikipedia.org/wiki/Glutamate_(neurotransmitter)#/media/File:L-Glutamate_Structural_Formulae.png) (17. 8. 2021.)
195. URL:[https://sh.wikipedia.org/wiki/AlfaTokoferol#/media/Datoteka:Tocopherol,\\_alpha-.svg](https://sh.wikipedia.org/wiki/AlfaTokoferol#/media/Datoteka:Tocopherol,_alpha-.svg) (17. 8. 2021.)
196. URL:<https://sh.wikipedia.org/wiki/Fukoksantin#/media/Datoteka:Fucoxanthin.svg> (19. 8. 2021.)
197. URL:<https://sh.wikipedia.org/wiki/Betakaroten#/media/Datoteka:Beta-Carotin.svg> (19. 8. 2021.)
198. URL:<https://www.indiamart.com/proddetail/3furoicacid14026024333.html> (19. 8. 2021.)
199. URL:<https://sh.wikipedia.org/wiki/Fitol#/media/Datoteka:Phytol.svg> (19. 8. 2021.)
200. URL:<https://e-brojevi.udd.hr/400.htm> (19. 8. 2021.)
201. URL:[https://sr.wikipedia.org/wiki/Algininska\\_kiselina#/media/%D0%94%D0%B0%D1%82%D0%BE%D1%82%D0%B5%D0%BA%D0%B0:Algins%C3%A4ure.svg](https://sr.wikipedia.org/wiki/Algininska_kiselina#/media/%D0%94%D0%B0%D1%82%D0%BE%D1%82%D0%B5%D0%BA%D0%B0:Algins%C3%A4ure.svg) (20. 8. 2021.)
202. *N. V. Thomas, S. K. Kim*, Beneficial Effects of Marine Algal Compounds in Cosmeceuticals, *Marine drugs*. **11** (2013) 146–164.
203. URL:[https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/8/80/Laminarin\\_haworth.svg](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/8/80/Laminarin_haworth.svg) (20. 8. 2021.)
204. URL:<https://sh.wikipedia.org/wiki/Fukosterol#/media/Datoteka:Fucosterol.svg> (20. 8. 2021.)
205. URL:<https://sh.wikipedia.org/wiki/Holesterol#/media/Datoteka:Cholesterol.svg> (20. 8. 2021.)

206. URL:<https://en.wikipedia.org/wiki/Stigmasterol#/media/File:Stigmasterin.svg> (20. 8. 2021.)
207. URL:[https://en.wikipedia.org/wiki/Ergosterol#/media/File:Ergosterol\\_structure.svg](https://en.wikipedia.org/wiki/Ergosterol#/media/File:Ergosterol_structure.svg) (20. 8. 2021.)
208. URL:[https://en.wikipedia.org/wiki/BetaSitosterol#/media/File:Sitosterol\\_structure.svg](https://en.wikipedia.org/wiki/BetaSitosterol#/media/File:Sitosterol_structure.svg) (20. 8. 2021.)
209. URL:<https://www.nature.com/subjects/lipids> (21. 8. 2021.)
210. URL:<http://veterina.com.hr/?p=32109> (21. 8. 2021.)
211. URL:[https://en.wikipedia.org/wiki/Palmitic\\_acid#/media/File:Palmitic\\_acid.svg](https://en.wikipedia.org/wiki/Palmitic_acid#/media/File:Palmitic_acid.svg) (21. 8. 2021.)
212. URL:[https://bs.wikipedia.org/wiki/Miristinska\\_kiselina#/media/Datoteka:Myristic\\_acid.png](https://bs.wikipedia.org/wiki/Miristinska_kiselina#/media/Datoteka:Myristic_acid.png) (21. 8. 2021.)
213. URL:[https://en.wikipedia.org/wiki/Stearic\\_acid#/media/File:Stearic\\_acid.svg](https://en.wikipedia.org/wiki/Stearic_acid#/media/File:Stearic_acid.svg) (21. 8. 2021.)
214. URL:[https://en.wikipedia.org/wiki/Oleic\\_acid#/media/File:Oleic-acid-skeletal.svg](https://en.wikipedia.org/wiki/Oleic_acid#/media/File:Oleic-acid-skeletal.svg) (21. 8. 2021.)
215. URL:[https://sh.wikipedia.org/wiki/Palmitoleinska\\_kiselina#/media/Datoteka:Palmitoleic\\_acid.svg](https://sh.wikipedia.org/wiki/Palmitoleinska_kiselina#/media/Datoteka:Palmitoleic_acid.svg) (21. 8. 2021.)
216. URL:[https://sh.wikipedia.org/wiki/Linolna\\_kiselina#/media/Datoteka:LANumbering.png](https://sh.wikipedia.org/wiki/Linolna_kiselina#/media/Datoteka:LANumbering.png) (21. 8. 2021.)
217. URL:[https://sh.wikipedia.org/wiki/Alfalinoleinska\\_kiselina#/media/Datoteka:ALNumbering.svg](https://sh.wikipedia.org/wiki/Alfalinoleinska_kiselina#/media/Datoteka:ALNumbering.svg) (21. 8. 2021.)
218. URL:[https://bs.wikipedia.org/wiki/Arahidonska\\_kiselina#/media/Datoteka:Arachidonic\\_acid.svg](https://bs.wikipedia.org/wiki/Arahidonska_kiselina#/media/Datoteka:Arachidonic_acid.svg) (21. 8. 2021.)
219. URL:[https://sh.wikipedia.org/wiki/Elaidinska\\_kiselina#/media/Datoteka:Elaidic-acid-2D-skeletal-reverse.png](https://sh.wikipedia.org/wiki/Elaidinska_kiselina#/media/Datoteka:Elaidic-acid-2D-skeletal-reverse.png) (21. 8. 2021.)
220. *M. Gómez-Guzmán, A. Rodríguez-Nogales, F. Algieri, J. Gálvez*, Potential Role of Seaweed Polyphenols in Cardiovascular-Associated Disorders, *Marine drugs*. **16** (2018) 250–271.
221. *Y. Freile-Pelegrín, D. Robledo*, Bioactive Phenolic Compounds from Algae, *Bioactive Compounds from Marine Foods: Plant and Animal Sources*. **1** (2013) 113–129.

222. N. Balasundram, K. Sundram, S. Samman, Phenolic compounds in plants and agriindustrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses, *Food Chemistry*. **99** (2006) 191–203.
223. E. Grotewold, *The Science of Flavonoids*, Springer Science & Business Media, Inc., New York, 2006.
224. H. P. V. Rupasinghe, S. Jayasankar, W. Layb, Variation in total phenolics and antioxidant capacity among European plum genotypes, *Scientia Horticulturae*. **108** (2006) 243–246.
225. R. Guimarães, L. Barros, R. C. Calhelha, A. M. Carvalho, M. J. Queiroz, I. C. Ferreira, Bioactivity of different enriched phenolic extracts of wild fruits from Northeastern Portugal: a comparative study, *Plant Food for Human Nutrition*. **69** (2014) 37–42.
226. M. M. Vuolo, V. S. Lima, M. R. Maróstica Junior, Phenolic Compounds: Structure, Classification, and Antioxidant Power, *Bioactive Compounds*. **1** (2019) 33–50.
227. M. Mihajlovski, Primjena mikrovalne ekstrakcije za izolaciju bioaktivnih spojeva iz smeđe alge *Dictyota Dichotoma* var. *Intricate*, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2018.
228. M. S. Azam, J. Choi, M. S. Lee, H. R. Kim, Hypopigmenting Effects of Brown Algae-Derived Phytochemicals: A Review on Molecular Mechanisms, *Marine drugs*. **15** (2017) 1–16.
229. M. A. Ragan, K. W. Glombitza, Phlorotannins, brown algal polyphenols, *Progress in Phycological Research*. **4** (1986) 129–241.
230. G. N. Ahn, K. N. Kim, S. H. Cha, C. B. Song, J. Lee, M. S. Heo, I. K. Yeo, N. H. Lee, Y. H. Jee, J. S. Kim, M. S. Heu, Y. L. Jeon, Antioxidant activities of phlorotannins purified from *Ecklonia cava* on free radical scavenging using ESR and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-mediated DNA damage. *European Food Research and Technology*. **226** (2007) 71–79.
231. R. A. S. Hemat, *Fat and muscle dysfunction, Andropathy*. Urotext, Dublin, 2007.
232. Y. X. Li, I. Wijesekara, Y. Li, S. K. Kim, Phlorotannins as bioactive agents from brown algae, *Process Biochemistry*. **46** (2011) 2219–2224.

233. L. G. Wade, *Organska kemija*, Vol. 1, Školska knjiga, Zagreb, 2017.
234. URL:<http://sites.science.oregonstate.edu/chemistry/courses/ch361-464/ch362/irinstrs.htm> (25. 8. 2021.)
235. Z. Popović, *Infracrvena spektroskopija*, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 1998.
236. N. Stipanelov Vrandečić, M. Jakić, *Premazi*, Skripta za vježbe, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 2017.
237. Z. Jurun, *zaštita ugljičnog čelika od korozije u otopini NaCl uporabom komine maslina*, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2018.
238. URL:[https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski\\_senzori.html](https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html) (25. 8. 2021.)
239. I. Mekjavić, *Fizikalna kemija 2*, Sveučilište u Splitu, Golden marketing, Zagreb, 1999.
240. P. Kirin, *Analiza antimikrobne površine medicinskog tekstila metodom tankoslojne kromatografije*, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet, 2019.
241. D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, *Osnove analitičke kemije*, Vol. 6, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
242. S. Krimm, J. Bandekar, *Vibrational spectroscopy and conformation of peptides, polypeptides and proteins*, *Advances in Protein Chemistry*. **38** (1986) 181–364.
243. J. H. Muyonga, C. G. B. Cole, K. G. Duodu, *Characterisation of acid soluble collagen from skins of young and adult Nile perch (Lates niloticus)*, *Food Chemistry*. **85** (2004) 81–89.
244. M. Ibrahim, A. A. Mahmoud, O. Osman, M. A. El-Aal, M. Eid, *Molecular spectroscopic analyses of gelatin*, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **81** (2011) 724–729.
245. P. Kaewruang, S. Benjakul, T. Prodpran, A. B. Encarnacion, S. Nalinanon, *Impact of divalent salts and bovine gelatin on gel properties of phosphorylated gelatin from the skin of unicorn leatherjacket*, *LWT – Food Science and Technology*. **55** (2014) 477–482.

- 
246. M. Djabourov, J. Leblond, P. Papon, Gelation of aqueous gelatin solutions. I. Structural investigation, *Journal de Physique*. **49** (1988) 319–332.
247. A. Zarrouk, B. Hammouti, H. Zarrok, S. S. Al-Deyab, M. Messali, Temperature effect, activation energies and thermodynamic adsorption studies of L-Cysteine Methyl Ester Hydrochloride as copper corrosion inhibitor in nitric acid 2M, *International Journal of Electrochemical Science*. **6** (2011) 6261–6274.