

Inhibicija korozije bakra uporabom Padina pavonica (Linnaeus) Thivy ekstrakta

Drventić, Ivana

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:623680>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-15**

Repository / Repozitorij:

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



UNIVERSITY OF SPLIT



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

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

DIPLOMSKI RAD

IVANA DRVENTIĆ

Matični broj: 240

Split, rujan 2019.

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

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

DIPLOMSKI RAD

IVANA DRVENTIĆ

Matični broj: 240

Split, rujan 2019.

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

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

DIPLOMA THESIS

IVANA DRVENTIĆ

Parent number: 240

Split, September 2019

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Studij: Diplomski studij Kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na XIX. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

Mentor: doc. dr. sc. Ivana Smoljko

Pomoć pri izradi: doc. dr. sc. Ivana Smoljko

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

Ivana Drventić

Sažetak:

U ovom radu ispitano je djelovanje 75 %-tnog etanolno - vodenog ekstrakta smeđe alge *Padina pavonica* (u volumenskim koncentracijama 0,2 % , 0,8 % , 1,4 % i 2,0 %) kao inhibitora korozije bakra u 0,5 mol dm⁻³ otopini NaCl. Pri istraživanju su korištene elektrokemijske metode: potencijal otvorenog kruga, metoda linearne polarizacije i metoda potenciodinamičke polarizacije. Nakon provedenih polarizacijskih mjerenja napravljena je analiza površine uzoraka pretražnim elektronskim mikroskopom čime su potvrđeni rezultati dobiveni elektrokemijskim mjerenjima. Za najbolju volumensku koncentraciju inhibitora, 1,4 % (koja je određena u ovom radu) ispitana je korozija u temperaturnom području od 273 do 303 K. Korištenjem adsorpcijskih izoterma (Freundlichove i Frumkinove) određen je mehanizam adsorpcije inhibitora na površinu bakra, tj. rezultati potvrđuju da se radi o fizisorpciji.

Ključne riječi: *Padina pavonica*, inhibitori korozije, elektrokemijske metode, pretražni elektronski mikroskop (SEM), adsorpcijske izoterme

Rad sadrži: 82 stranice, 27 slika, 10 tablica i 51 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović
2. doc. dr. sc. Sanja Perinović Jozić
3. doc. dr. sc. Ivana Smoljko

predsjednik
član
član-mentor

Datum obrane: 26. rujan 2019.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

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

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

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

Ivana Drventić,

Abstract:

This paper aims to study the inhibition effect of aqueous ethanol 75 % extract of brown algae *Padina pavonica* (in 0.2 %, 0.8 %, 1.4 % and 2.0 % (v/v) concentration) on corrosion of copper in the 0.5 mol dm⁻³ NaCl solution by electrochemical techniques such as open circuit potential, linear polarization, and potentiodynamic polarization technique. Additionally, a characterization of the metal surface with scanning electron microscope (SEM). The data demonstrated that the highest protection was obtained at the algae extract concentration of 1.4 % v/v. The SEM analysis gave very good support to the electrochemical data. Also, the temperature influence was studied in the range 283 – 303 K. The adsorption of *Padina Pavonica* on copper surface was in accordance with the Freundlich and Frumkin adsorption isotherms. Results confirm physical adsorption of this inhibitor on the copper.

Keywords: *Padina pavonica*, corrosion inhibition, electrochemical techniques, scanning electron microscope, adsorption isotherms

Thesis contains: 82 pages, 27 figures, 10 tables, 51 references

Origin in: Croatian

Defence committee:

- | | |
|---|--------------|
| 1. Ph.D. Ladislav Vrsalović, Associate professor | chair person |
| 2. Ph.D. Sanja Perinović Jozić, Assistant Professor | member |
| 3. Ph.D. Ivana Smoljko, Assistant Professor | supervisor |

Defence date: 26 September 2019

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

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

Od srca zahvaljujem mentorici, doc. dr. sc. Ivani Smoljko, prije svega na stručnoj pomoći, a posebno na strpljenju i izdvojenom vremenu pri izradi diplomskog rada.

Također, zahvaljujem:

- prof. dr. sc. Ladislavu Vrsaloviću na savjetima i pomoći oko izrade rada te na ukazanom povjerenju i pruženim mogućnostima da unaprijedim znanje stečeno na fakultetu*
- prof. dr. sc. Alešu Nagode te njegovom timu u Ljubljani na ugodnoj radnoj atmosferi tijekom Erasmus+ mobilnosti u Ljubljani.*

Zahvaljujem svojoj obitelji i Tomislavu na podršci tijekom studiranja, vjeri i razumijevanju u svakom trenutku.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

Uzorak osušene smeđe alge *Padina pavonica*, prikupljene na lokaciji Lučka kapetanija u Splitu, homogenizirati do finog praha. Funkcionalne grupe karakterizirati metodom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom.

Ekstrahirati fenolne spojeve primjenom ekstrakcije potpomognute ultrazvukom uz upotrebu etanola te 25 %-tne, 50 %-tne i 75 %-tne vodene otopine etanola kao otapala. U dobivenom ekstraktu spektrofotometrijski odrediti sadržaj ukupnih fenola Folin-Ciocalteu metodom.

Ispitati inhibitorску djelotvornost etanolnog ekstrakta *Padina pavonica* s najvećim sadržajem ukupnih fenolnih spojeva (u volumenskim koncentracijama 0,2 %, 0,8 %, 1,4 % i 2 %) na proces korozije bakra u 0,5 mol dm⁻³ otopini NaCl pri 10 °C, 20 °C, 30 °C i 40 °C primjenom elektrokemijskih metoda, tj. mjeriti potencijal otvorenog kruga, metodom linearne polarizacije i metodom potenciodinamičke polarizacije. Također, ispitati interakciju sustava bakar - etanolni ekstrakt *Padina Pavonica* modeliranjem adsorpcijskih procesa kako bi se dobio uvid u mehanizam inhibicijskog djelovanja ispitivanog ekstrakta. Nakon provedenih polarizacijskih mjerenja napraviti analizu površine uzoraka pretražnim elektronskim mikroskopom (engl. *Scanning Electron Microscope*, SEM).

SAŽETAK

U ovom radu ispitano je djelovanje 75 %-tnog etanolno - vodenog ekstrakta smeđe alge *Padina pavonica* (u volumenskim koncentracijama 0,2 % , 0,8 %, 1,4 % i 2,0 %) kao inhibitora korozije bakra u 0,5 mol dm⁻³ otopini NaCl. Pri istraživanju su korištene elektrokemijske metode: potencijal otvorenog kruga, metoda linearne polarizacije i metoda potenciodinamičke polarizacije. Nakon provedenih polarizacijskih mjerenja napravljena je analiza površine uzoraka pretražnim elektronskim mikroskopom čime su potvrđeni rezultati dobiveni elektrokemijskim mjerenjima.

Za najbolju volumensku koncentraciju inhibitora, 1,4 % (koja je određena u ovom radu) ispitana je korozija u temperaturnom području od 273 do 303 K. Korištenjem adsorpcijskih izoterma (Freundlichove i Frumkinove) određen je mehanizam adsorpcije inhibitora na površinu bakra, tj. rezultati potvrđuju da se radi o fizisorpciji.

Ključne riječi: *Padina pavonica*, inhibitori korozije, elektrokemijske metode, pretražni elektronski mikroskop, adsorpcijske izoterme

ABSTRACT

This paper aims to study the inhibition effect of aqueous ethanol 75 % extract of brown algae *Padina pavonica* (in 0.2 %, 0.8 %, 1.4 % and 2.0 % (v/v) concentration) on corrosion of copper in the 0.5 mol dm⁻³ NaCl solution by electrochemical techniques such as open circuit potential, linear polarization, and potentiodynamic polarization technique.

Additionally, a characterization of the metal surface with scanning electron microscope (SEM). The data demonstrated that the highest protection was obtained at the algae extract concentration of 1.4 % v/v. The SEM analysis gave very good support to the electrochemical data.

Also, the temperature influence was studied in the range 283 – 303 K. The adsorption of *Padina Pavonica* on copper surface was in accordance with the Freundlich and Frumkin adsorption isotherms. Results confirm physical adsorption of this inhibitor on the copper.

Keywords: *Padina pavonica*, corrosion inhibition, electrochemical techniques, scanning electron microscope, adsorption isotherms

Sadržaj

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO.....	4
1.1. KOROZIJA.....	5
1.1.1. Kemijska korozija.....	5
1.1.2. Elektrokemijska korozija.....	6
1.2. KOROZIJSKO PONAŠANJE KONSTRUKCIJSKIH METALA.....	8
1.2.1. Bakar.....	9
1.3. ZAŠTITA METALA OD KOROZIJE.....	11
1.3.1. Inhibitori korozije metala.....	12
1.3.2. Klasifikacija inhibitora.....	13
1.3.3. Adsorpcija inhibitora na metal.....	15
1.4. ALGE.....	20
1.4.1. Bioaktivni sastojci smeđih algi.....	20
1.4.2. Fenoli.....	23
1.4.3. Spektrofotometrijsko određivanje ukupnih fenola.....	26
1.5. ISPITIVANJA KOROZIJE.....	28
1.5.1. Kontrola površine metala.....	28
1.5.2. Elektrokemijske metode.....	31
2. EKSPERIMENTALNI DIO.....	38
2.1. BILJNI MATERIJAL.....	39
2.1.1. Postupak ekstrakcije i određivanje ukupnih fenola.....	40
2.1.2. Priprava biljnog materijala za mikroskopsku analizu.....	41
2.1.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom.....	43
2.2. BAKAR.....	43
Elektrokemijska ispitivanja.....	44
3. REZULTATI I RASPRAVA.....	47
3.1. Analiza biljnog materijala.....	48
3.1.1. Rezultati i analiza – Infracrvena spektrofotometrija s Fourijevom transformacijom.....	48
3.1.2. Rezultati i analiza - pretražna elektronska mikroskopija i EDS analiza.....	51

3.1.3. Rezultati i analiza - spektrofotometrijsko određivanje ukupnih fenola u ekstraktu	55
3.2. Određivanje optimalne koncentracije	58
3.2.1. Rezultati i analiza rezultata - potencijal otvorenog kruga	58
3.2.2. Rezultati i analiza rezultata - metoda linearne polarizacija	59
3.2.3. Rezultati i analiza rezultata - potenciodinamička polarizacijska mjerenja.....	61
3.3. Utjecaj temperature.....	64
3.3.1. Rezultati i analiza rezultata - potencijal otvorenog kruga pri različitim temperaturama	64
3.3.2. Rezultati i analiza rezultata - metoda linearne polarizacija	65
3.3.3. Rezultati i analiza rezultata - potenciodinamička polarizacijska mjerenja.....	67
3.4. Adsorpcijske izoterme	69
3.4.1. Freundlichova izoterma	69
3.4.2. Frumkinova izoterma	71
3.4.3. Određivanje mehanizma adsorpcije preko energije aktivacije	73
3.5. Rezultati i analiza rezultata – pretražna elektronska mikroskopija bakra nakon potenciodinamičkih mjerenja	75
3.6. Bakar	77
3.6.1. Određivanje mikrostrukture bakra.....	77
4. ZAKLJUČAK	78
5. LITERATURA.....	79

UVOD

Korozija konstrukcijskih materijala predstavlja jedan od glavnih tehnoloških problema. Osim što narušava funkcionalnost i estetiku predmeta, korozija predstavlja i ekonomski problem. Budući da konstrukcijski materijali uz nižu cijenu trebaju imati izvrsna mehanička i obradljiva svojstva, a da su u isto vrijeme korozijski otporni, mnoga su istraživanja usmjerena na poboljšanje i pronalazak novih konstrukcijskih materijala, no također i na metode zaštite predmeta od korozije.

Bakar je metal koji zbog svojih dobrih osobina ima vrlo široku primjenu. Otporan je na utjecaj atmosfere i mnogih kemikalija, međutim u agresivnim sredinama korodira. Budući da se u ovim slučajevima ne može očekivati stvaranje zaštitnog pasivnog sloja potrebno ga je zaštititi od korozije.¹

Postoje različite metode / tehnologije zaštite od korozije, a jedna od njih je zaštita primjenom inhibitora korozije. Inhibitori korozije su tvari, anorganskog ili organskog podrijetla, koje dodane korozijskomu sustavu u odgovarajućoj koncentraciji smanjuju korozijsku brzinu do tehnološki prihvatljivih vrijednosti.²

Najpoznatiji inhibitor za bakar i njegove legure je benzotriazol (BTA) koji se obično nanosi uranjanjem predmeta u razrijeđenu otopinu BTA u vodi ili organskom otapalu.³ Međutim, BTA je toksičan. Stoga se istraživanja usmjeravaju na inhibitorско djelovanje bioloških molekula ili mješavina prirodnih spojeva. Ovi spojevi su ekološki prihvatljivi, tj. nisu toksični za ljude i organizme s kojima će biti u doticaju, lako se dobivaju, dostupni su, jeftini, biorazgradivi, a djelotvorni su inhibitori korozije različitih metala i legura. Zbog navedenih svojstava još se nazivaju i *green* inhibitori (engl. *Green inhibitors ili Eco-friendly inhibitors*). Zanimanje znanstvenika za ovom vrstom inhibitora je veliko, a dokaz je i broj publikacija u časopisima indeksiranim na platformi *Web of Knowledge* na temu zelenih inhibitora koji je u zadnjih nekoliko godina eksponencijalno porastao.⁴

U ovom radu ispitivana je mogućnost primjene ekstrakta alge *Padina pavonica* iz Jadranskog mora kao inhibitora korozije bakra u 0,5 mol dm⁻³ otopini NaCl.

Naime, alga *Padina pavonica* sastoji se od velikog broja organskih i anorganskih spojeva, među kojima se ističu polifenoli.⁵ Polifenoli su spojevi kompleksne strukture i velike molekularne mase te posjeduju antioksidacijsko, protuupalno, antialergijsko i antikancerogeno djelovanje. Zbog navedenih svojstava alga predstavlja izvor raznih skupina spojeva koji se mogu upotrijebiti kao sirovine ili poluproizvodi u prehrambenoj, farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji.⁶ Također, recentna istraživanja su pokazala visoku djelotvornost ekstrakata algi kao inhibitora korozije bakra⁷, legure bakra⁸, legura aluminija⁹ i čelika pri različitim uvjetima.^{38,39,40}

1. OPĆI DIO

1.1. KOROZIJA

Korozija (lat. *corrodare*) je spontani heterogeni kemijski proces u kojem kao reaktanti sudjeluju konstrukcijski materijali, odnosno barem jedna njegova faza ili komponenta s barem jednom fazom ili komponentom iz okoline (sredine, medija) koja je najčešće tekuća, a može biti plinovita ili čvrsta.¹⁰ Prema normi HRN EN ISO 8044:2015, korozija je fizikalno - kemijsko međudjelovanje metala i njegova okoliša koje uzrokuje promjene potrebnih svojstava metala, te može dovesti do gubitka funkcije metala, okoliša ili tehničkog sustava kojeg oni čine.¹¹ Ona ovisi o termodinamičkim i kemijskim čimbenicima koji utječu na kemijski afinitet tvari u materijalu i mediju, koji predstavlja pokretačku silu korozije, ali ujedno djeluju i na otpore koji se suprotstavljaju toj sili.

Postoje različite klasifikacije korozije, no danas najuvrženije su prema mehanizmu procesa (kemijska i elektrokemijska korozija) te po geometrijskom obliku korozijskog razaranja (opća, lokalna, selektivna i interkristalna korozija). Lokalna korozija se još dijeli na: pjegastu, rupičastu, potpovršinsku i kontaktnu koroziju.

1.1.1. Kemijska korozija

Kemijska korozija metala sastoji se u reakciji metala s električni nevodljivom okolinom. Oksidacija metala, odnosno reakcija metala s kisikom iz vrućih plinova (zraka) koja se događa pri vrućoj obradi metala jedan je od najznačajnijih predstavnika ove korozije. Shema reakcije je prikazana kao:



gdje Me predstavlja atom metala.

Općenito, afinitet za kemijsku koroziju metala ovisi o vrsti procesa, o koncentraciji (parcijalnim tlakovima) reaktanata u okolini i o temperaturi. Tako npr. metal može korodirati u plinu bez kisika koji sadrži CO₂ ili suhu vodenu paru prema shemi:



U vrućim plinovima koji sadrže H₂S ili sumporne pare stvara se tzv. sulfatna korozija. U tekućim derivatima nafte, tj. u mazivima i gorivima, afinitet prema metalima najčešće imaju onečišćenja, kao što su otopljeni H₂S ili organski spojevi dvovalentnog sumpora. Produkti takve korozije su metalni sulfidi koji se primjećuju u promjeni boje na površini te odraz su različitih debljina i sastava oksidirajućeg filma.¹⁰

1.1.2. Elektrokemijska korozija

Elektrokemijska korozija metala je kemijski redukcijско - oksidacijski proces ili, kraće redoks - proces u sustavu metal/elektrolit. Svaki se redoks-proces sastoji od dviju usporednih reakcija, i to od oksidacije i redukcije.¹⁰ Oksidacija je reakcija kojom neka tvar ili skupina tvari (reducens) oslobađa elektrone, pri čemu nastaje druga tvar ili skupina tvari. Redukcija je reakcija kojom neka tvar ili skupina tvari (oksidans) veže elektrone, pri čemu nastaje druga tvar ili skupina tvari.

Elektrokemijska korozija spada u najrašireniji oblik korozije. U cilju jednostavnog tumačenja korozijskih procesa značajan je rad belgijskog znanstvenika M. Pourbaixa koji je izradio elektrokemijske ravnotežne dijagrame vodenih otopina, u kojima su ovisno o pH vrijednosti prikazane kemijske, elektrokemijske ravnoteže odnosno prikazani su ravnotežni potencijali ovisno o pH.¹²

Za opću reakciju nekog redoks sustava



Nernstova jednadžba ovisnosti elektrodnog potencijala redoks sustava o aktivitetu oksidiranog i reduciranog oblika u otopini je:

gdje je:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_o}{a_R} \quad (5)$$

E = elektrodni potencijal redoks sustava

E^0 = standardni elektrodni potencijal redoks sustava

R = univerzalna plinska konstanta; $8,314472 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T = termodinamička temperatura

F = Faradayeva konstanta; $9,65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

z = broj elektrona koji se izmjenjuju u redoks reakciji

a_o = aktivitet oksidiranog oblika

a_R = aktivitet reduciranog oblika

n = stehiometrijski koeficijent oksidiranog oblika

m = stehiometrijski koeficijent reduciranog oblika

Standardni redoks potencijal neke reakcije E , može se izračunati iz promjene standardne slobodne entalpije ΔG^0 , prema jednadžbi:

$$\Delta G^0 = -zFE \quad (6)$$

koja vrijedi općenito, a ne samo u standardnom stanju.¹²

1.2. KOROZIJSKO PONAŠANJE KONSTRUKCIJSKIH METALA

Jedan od najvažnijih, ali i najsloženijih zadataka tehničara je izbor optimalnog metalnog konstrukcijskog materijala. Korozijsko ponašanje svakako je jedan od važnijih kriterija za izbor materijala. Materijali prema korozivnom načelu mogu biti imuni (ako ne korodiraju jer ne postoji afinitet za proces korozije), aktivni (ako postoji afinitet) i pasivni (ako vrlo sporo korodiraju zbog snažnog kočenja procesa korozije). U odnosu na trajnost, najbolje je upotrijebiti materijal u uvjetima imunosti kada on ne može korodirati.⁴ Zadatak tehničara je osim na svojstvo afiniteta prema koroziji, posvetiti se razmatranju mehaničkih svojstava konstrukcijskog materijala koji mora zadovoljiti određene norme da bi mogao biti korišten. Većinom su materijali koji zadovoljavaju svim kriterijima skupi i ekonomski neisplativi te je potrebno naći rješenje koje može biti npr. uporaba zaštitnih prevlaka.

Korozijsko ponašanje tehnički važnih metala i legura potrebno je ispitati u različitim medijima (kako bi se simulirali stvarni uvjeti). Kao tipičan medij za kemijski koroziju odabran je vrući zrak. Osim vrućeg zraka, mediji koji izazivaju elektrokemijsku koroziju metala su: ¹⁰

- morska voda je predstavnik aeriranih, približno neutralnih otopina soli u kojima metali najčešće korodiraju uz kisikovu depolarizaciju
- sumporna kiselina (w = 5 %) je predstavnik kiselih neoksidirajućih otopina u kojima neplemeniti metali korodiraju uz vodikovu depolarizaciju
- dušična kiselina (w = 5 %): predstavnik kiselih oksidativnih otopina u kojima dolazi do pravog pasiviranja metala sklonih ovoj pojavi
- natrijev hidroksid (w = 5 %) je predstavnik lužnatih otopina u kojima korodiraju amfoterni metali uz vodikovu depolarizaciju
- gradska atmosfera, tj. zagađena vlažna atmosfera koja uzrokuje specifičnu elektrokemijsku koroziju mnogih metala.

1.2.1. Bakar

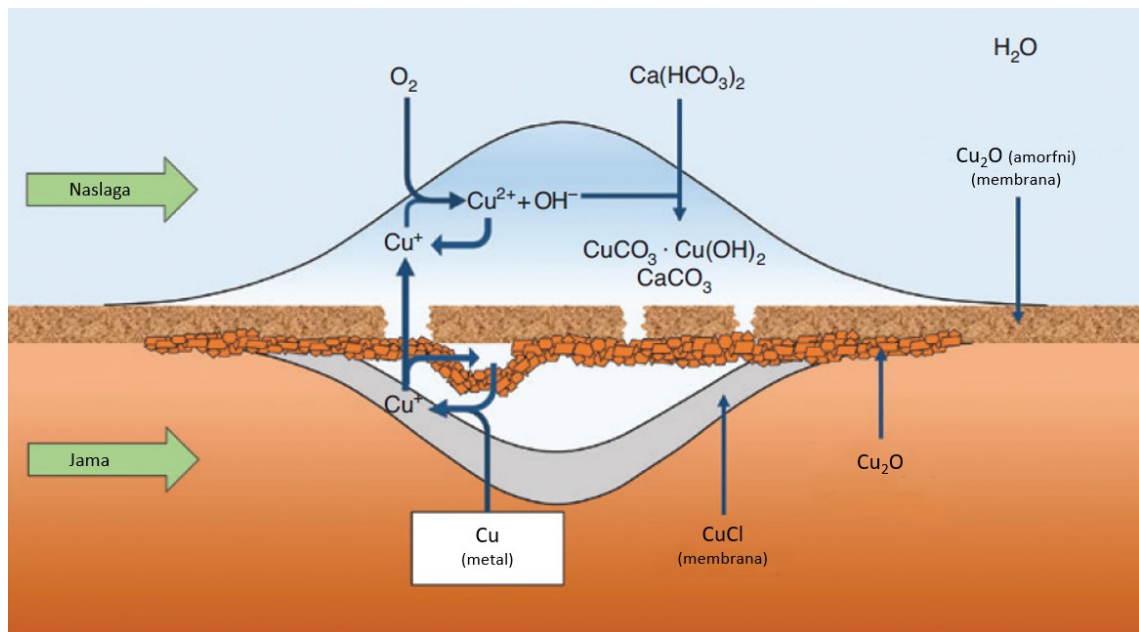
Bakar (lat. *Cuprum*) ubrajamo u grupu najvažnijih obojenih metala, koji ima vrlo široku primjenu. Iako je mala količina bakra u Zemljinoj kori (0,01 %), drugi je metal, iza željeza, koji se primjenjuje, kako u industriji, tako i u svakodnevnom životu. Tako se 50 % bakra koristi u elektrotehničke svrhe, 30-35 % u strojogradnji, a preostalih 15-20 % ima opću primjenu.¹¹

Metal je karakteristične svjetlo crvenkaste boje, relativno mekan, ali vrlo žilav i rastezljiv. Zahvaljujući svojim svojstvima, po raznolikosti svoje uporabe bakar zauzima jedno od prvih mjesta među metalima. Uporaba bakra zasniva se na njegovoj izvanrednoj električnoj ($6,07 \cdot 10^7 \text{ S m}^{-1}$) i toplinskoj vodljivosti ($401 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), otpornosti na koroziju i dobrim mehaničkim svojstvima. Poslije srebra, bakar ima najbolju električnu vodljivost i zbog toga je elektrotehnika vjerojatno najznačajnije područje primjene elementarnog bakra. Zbog navedene velike toplinske vodljivosti bakra (tablica 1), upotrebljava se u termoenergetskim postrojenjima.

Tablica 1. Svojstva bakra²²

Gustoća	8,96 g cm ⁻³
Talište	1084,5°C
Vrelište	2567 °C
Toplinski kapacitet	0,385 J K ⁻¹ g ⁻¹
Tvrdoća [Mohrova ljestvica]	3,0
Tvrdoća po Vickersu	369 Mpa
Tvrdoća po Brinellu	874 MPa
Youngov modul elastičnosti	130 Gpa
Električna provodnost	$6,07 \cdot 10^7 \text{ S m}^{-1}$
Električna otpornost	$0,0169 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$

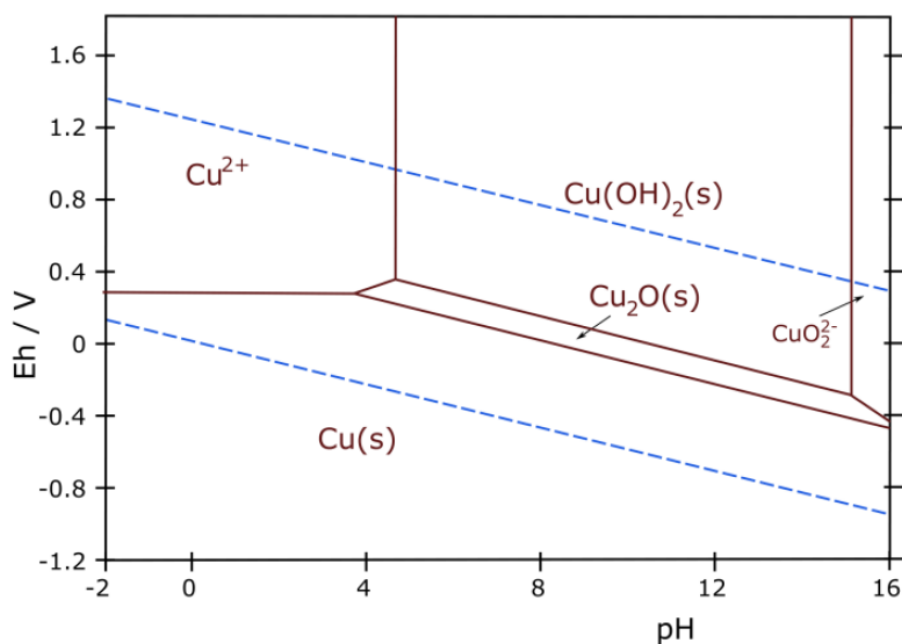
Prema vrijednostima standardnih elektrodnih potencijala bakra, on ne korodira uz razvijanje vodika i prema tome spada među materijalima korozijski otporne u neoksidirajućim kiselinama. Bakar se ne pasivira, moguće je njegovo otapanje u oksidirajućem mediju ili uz stvaranje kompleksa. Budući da se u tijeku korozijskog procesa na bakru stvara dobro prijanjajući zaštitni sloj (patina), bakreni se materijali mogu bez problema koristiti u vodama koje sadrže kisik. Mehanizam korozije bakra prikazan je na slici 1.



Slika 1. Mehanizam koroziije bakra, ⁵¹

U blizini mora zaštitni se sloj sastoji od bakrenog baznog klorida. U aeriranoj tvrdoj vodi stvara se na bakru zaštitni sloj bakrenog oksida i hidroksida, dok u mekanoj vodi korodira, naročito ako sadrži CO_2 . U morskoj vodi bakar korodira neznatno i njegovi ioni sprečavaju obraštanje metala organizmima. U kondenziranoj vodi bakar je postojan prema koroziiji. Na bakar ne djeluje korozivno vrući vodik ukoliko ne sadrži zrna Cu_2O , niti lužine, osim amonijevog hidroksida. Korodira u aeriranim kiselinama bez oksidativnih svojstava, zatim u otopinama koje sadrže amonijeve, cijanidne, sulfidne, kromatne, stani $-(\text{Sn}^{4+})$, merkuri $-(\text{Hg}^{2+})$ i feri $-(\text{Fe}^{3+})$ ione. Kontakt bakra s čelikom, cinkom, aluminijem i magnezijem prouzrokuje jaku koroziiju tih metala. Bakar je neotporan i prema organskim sumpornim spojevima koji se nalaze u gumi i nafti.¹³

Termodinamička mogućnost otapanja bara može se vidjeti iz Pourbaixovog dijagrama (slika 2).



Slika 2. Pourbaixov dijagram za bakar.³⁴

1.3. ZAŠTITA METALA OD KOROZIJE

Materijal se može zaštititi od korozije različitim metodama. Najčešći načini zaštite materijala od korozije su:

- elektrokemijska zaštita,
- zaštita obradom korozivne sredine,
- zaštita prevlakama.

Brzina korozije metalnih konstrukcija u otopinama koje se ne obnavljaju ili se samo povremeno obnavljaju, može se smanjiti obradom korozivne sredine. Postupak se može provesti na dva načina: uklanjanjem aktivatora korozije iz agresivne okoline i uvođenjem inhibitora korozije u agresivnu sredinu. Aktivatori korozije i sastojci koji povećavaju agresivnost korozivne sredine mogu se ukloniti na više načina:

- neutralizacijom kiselina,

- uklanjanjem kisika iz vode,
- uklanjanjem soli iz vode,
- snižavanjem relativne vlažnosti zraka,
- uklanjanjem čvrstih čestica¹³.

1.3.1. Inhibitori korozije metala

Inhibitori su tvari koje se dodaju u malim količinama u medij kako bi se usporilo djelovanje agresivnih komponenata u elektrolitu koji uzrokuju nastanak korozije na metalu do tehnološki prihvatljivih vrijednosti. U okviru metoda zaštite od korozije inhibitori zauzimaju posebno mjesto i po specifičnosti zaštite i po raširenosti primjene.¹³

Primjena inhibitora je široka, a većinom se primjenjuju na:

- atmosfersku koroziju,
- vodene sustave, i to na dva glavna tipa:
 - a) prirodne vode, vodovodi, industrijske rashladne vode (pH = 5-9)
 - b) vodene otopine kiselina u procesima čišćenja metala u industriji (dekapiranje)
- primarna i sekundarna proizvodnja nafte, procesi rafiniranja
- korozija u betonu.

Pravilan izbor inhibitora iznimno je važan jer djelovanje jedne tvari može biti izuzetno dobar inhibitor na ispitivanju jednog materijala, dok kod drugog ne mora biti, ili čak može dati kontra efekt, odnosno ubrzati proces korozije.

Širok raspon organskih i anorganskih spojeva pokazali su tijekom dugogodišnjih istraživanja svoje inhibicijsko djelovanje. Tako se npr. za usporavanje korozije bakra koriste sljedeći anorganski inhibitori: kromat (CrO_4^{2-}), molibdat (MoO_4^{2-}) i tetraborat ($\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$) te organski: 2-amino-5-etiltio-1,3,4-tiadiazola (AETD), 5 benziliden-2,4-dioxotetrahidro-1,3-tiazol (BDT) i dr.¹⁴

Vrlo je raširena primjena inhibitorskih smjesa jer dva, pa i više inhibitora u smjesi često djeluju sinergijski. Sinergizam je pojava povećanja stupnja inhibicije (usporenja brzine korozije) miješanjem inhibitora. Postiže se jači zaštitni učinak koji bi se postigao odvojenom uporabom pojedinog inhibitora uz jednaku zbirnu koncentraciju.¹³

1.3.2. Klasifikacija inhibitora

Postoji više metoda klasifikacije inhibitora među kojima su najkorištenije:

- prema mehanizmu djelovanja
- prema sastavu i svojstvima
- prema sigurnosti

U literaturi često se koristi i podjela inhibitora prema mehanizmu djelovanja, koje se može još podijeliti na sljedeće podskupine:

- anodni (koče anodnu reakciju)
- katodni (koče katodnu reakciju)
- mješoviti (koče oba procesa, katodnu i anodnu reakciju)

1.3.1.1. Anodni inhibitori

Anodni inhibitori stvaraju na anodnim mjestima filmove oksida ili slabo topljivih soli i tako čine barijeru koja izolira temeljni materijal. Stvoreni filmovi su tanki i nevidljivi golim okom. Funkcija anodnih inhibitora je i održavanje, obnavljanje i pojačanje prirodnog oksidnog filma koji se već nalazi na metalima i legurama. Stoga možemo reći da anodni inhibitori smanjuju brzinu korozije zbog smanjenja

anodne površine stvaranjem netopljivih zaštitnih filmova i zbog smanjenja brzine prijelaza metalnih iona u otopinu.

Kod anodnih inhibitora treba naročito voditi računa o njihovoj koncentraciji, jer pri određenoj nižoj koncentraciji stimuliraju neke oblike korozije pa su stoga klasificirani kao „opasni“ ili „nesigurni“ inhibitori. Osim intenziteta korozije u sustavu u koji je dodan anodni inhibitor u nedovoljnoj koncentraciji mijenja se i raspodjela korozije (npr. opća korozija prelazi u lokaliziranu – pitting koroziju).

1.3.1.2. Katodni inhibitori

Katodni inhibitori smanjuju brzinu korozije metala tako da usporavaju katodne reakcije korozijskog procesa ili smanjuju površine katodnih dijelova metala. Usporavanje katodne reakcije korozije postiže se na način da djeluju na reakciju izdvajanja vodika ili na reakciju redukcije kisika.

1.3.1.3. Mješoviti inhibitori

Mješoviti inhibitori imaju dvostruko djelovanje, anodno i katodno. To su najčešće organski spojevi koji se adsorbiraju na metalnu površinu, pa se često nazivaju adsorpcijski inhibitori.

Glavne vrste međudjelovanja između organskih inhibitora i metalne površine predstavlja fizikalnu adsorpciju i kemisorpciju. Adsorpcijski spojevi su pretežno organski koji u svojoj strukturi sadrže atom dušika, sumpora ili kisika, tj. atom sa slobodnim elektronskim parom koji sudjeluje u procesu adsorpcije na metalnu površinu. Djelotvornost organskog inhibitora ovisi o veličini i vrsti metalne površine, sastavu i strukturi organskog spoja, gustoći elektronskog naboja molekule, prirodi funkcionalnih grupa kao i o veličini molekule koja se veže na površinu.¹³

1.3.3. Adsorpcija inhibitora na metal

Sagledamo li metal kao adsorbat, a inhibitorsku molekulu ili atom kao adsorbens postoje dvije vrste veza koje mogu nastati između njih. Ukoliko nastaju jake, kemijske (kovalentne) veze, adsorpcija inhibitora na površinu metala naziva se kemisorpcija, a ukoliko se radi o slabim vezama (Van der Waals sile) riječ je o fizisorpciji.

Zbog specifičnosti kemijskih veza, kemisorpcija se odigrava samo do formiranja monosloja adsorbata, za razliku od fizisorpcije gdje je moguće formiranje više slojeva. Uslijed razlike u prirodi procesa, postoji nekoliko kriterija, na osnovu kojih se fizisorpcija može razlikovati od kemisorpcije. Fizisorpciju karakteriziraju male vrijednosti promjene entalpije i odigrava se na nižim temperaturama, jer je potrebna niža energija aktivacije nego za kemisorpciju, (tablica 2).¹⁷

Tablica 2. Usporedba svojstava fizikalne adsorpcije i kemisorpcije inhibitora na površinu metala

	Fizikalna adsorpcija	Kemisorpcija
Tip veze	Nema prijenosa elektrona, Van der Waals-ove ili elektrostatičke interakcije	Prijenos elektrona dovodi do stvaranja jake (kovalentne veze)
Reverzibilnost reakcije	Često je reverzibilan proces, adsorbirane vrste lako se uklanjaju ispiranjem	Ireverzibilan i postojan proces
Kinetika procesa	Brza adsorpcija na relativno niskim temperaturama	Spora adsorpcija, moguća u širokom temperaturnom opsegu
Specifičnost	Nespecifična reakcija Jednoslojna ili višeslojna	Specifična reakcija, koja ovisi o same površine Isključivo jednoslojna
Termodinamika procesa	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} > -20 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} < -40 \text{ kJ mol}^{-1}$

Pri kontaktu otopine i metalne faze, otopljene čestice iz otopine su na početku procesa usmjerene prema površini metalne faze pri čemu se neke odmah adsorbiraju, a neke difundiraju nazad u otopinu. Tijekom vremena koncentracija adsorbanta na površini adsorbensa raste. U isto vrijeme s procesom adsorpcije, odvija se i proces desorpcije koji obuhvaća vraćanje adsorbanta s adsorbensa nazad u otopinu. U određenom trenutku brzine adsorpcije i desorpcije se izjednačavaju te se postiže termodinamička ravnoteža – adsorpcijska ravnoteža. Budući da je u sustavu adsorbens - adsorbant količina adsorbiranih čestica funkcija temperature i tlaka, kada dolazi do promijene temperature, pri konstantnom tlaku, proces se opisuje adsorpcijskim izobarama. U slučaju da je temperatura sustava konstanta, proces se opisuje adsorpcijskim izotermama koje daju uvid u sam mehanizam adsorpcije.¹⁸

Procesom adsorpcije površina metala se prekriva inhibitorom čime se usporava korozija metala. Prekrivenost površine metala adsorbiranim inhibitorom, Θ , izražava se odnosom brzine korozije metala u otopini sa i bez inhibitora:

$$\Theta = \frac{k_0 - k_i}{k_0} \quad (7)$$

Θ - prekrivenost površine metala inhibitorom

k_0 – brzina korozije u sustavu bez inhibitora

k_i – brzina korozije u sustavu s inhibitorom

Jedna od mogućnosti neposrednog određivanja stupnja prekrivenosti površine je preko gustoća korozijskih struja, dobivenih mjerenjima u neinhibiranim i inhibiranim otopinama, što je prikazano jednadžbom (8):

$$\Theta = \frac{j_{kor} - (j_{kor})_i}{j_{kor}} = 1 - \frac{(j_{kor})_i}{j_{kor}} \quad (8)$$

gdje je i_{kor} gustoća korozijske struje u neinhibiranim otopinama, a $(j_{kor})_i$ gustoća korozijske struje u inhibiranim otopinama.

Ravnotežne raspodjele koncentracija najčešće se prikazuju grafički adsorpcijskom izotermom, koja opisuje ovisnost prekrivenosti površine metala s inhibitorom o koncentraciji inhibitora u masi otopine.

Određivanjem modela adsorpcijske izoterme mogu se dobiti značajne informacije o adsorpcijskom procesu kao što su numerička vrijednost standardne slobodne energije adsorpcije, njena ovisnost o stupnju prekrivenosti površine, osobine adsorbiranog sloja, vrsti interakcija između adsorbiranih molekula i atoma metala, ili uzajamne interakcije između molekula inhibitora i sl. Za opisivanje adsorpcijskih ravnoteža razvijene su različite adsorpcijske izoterme. Najpoznatije su:

$$\text{Langmuirova izoterma:} \quad Kc = \frac{\Theta}{1 - \Theta} \quad (9)$$

$$\text{Frumkinova izoterma:} \quad Kc = \frac{\Theta}{1 - \Theta} \exp(-2f\Theta) \quad (10)$$

$$\text{Temkinova izoterma:} \quad \Theta = \left(\frac{1}{f} \right) \ln(Kc) \quad (11)$$

$$\text{Freundlichova izoterma} \quad Kc^n = \Theta \quad (12)$$

$$\text{Flory-Hugginsova izoterma:} \quad Kc = \left[\frac{\Theta}{(1 - \Theta)^n} \right] \exp(1 - n) \quad (13)$$

$$\text{Hill de Boerova izoterma:} \quad Kc = \frac{\Theta}{1 - \Theta} \exp \frac{\Theta}{1 - \Theta} \exp(-f\Theta) \quad (14)$$

$$\text{Parsonsova izoterma:} \quad Kc = \frac{\Theta}{1 - \Theta} \exp \frac{2 - \Theta}{(1 - \Theta)^2} \exp(-f\Theta) \quad (15)$$

U navedenim jednadžbama c je koncentracija inhibitora, Θ je stupanj prekrivenosti površine, K je konstanta adsorpcijske ravnoteže i f je konstanta privlačenja koja predstavlja mjeru uzajamnog djelovanja između adsorbiranih

čestica. Konstanta adsorpcije, K , dobije se rješavanjem jednadžbe odgovarajuće izoterme.

Pri procesu adsorpcije vrši se rad koji je funkcija energije adsorpcije, izražene u vidu slobodne energije adsorpcije, ΔG_{ads}^0 , slijedećom jednadžbom:

$$K = \frac{1}{55.5} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}^0}{RT}\right) \quad (16)$$

gdje je R opća plinska konstanta, T je apsolutna temperatura, a 55,5 predstavlja koncentraciju vode u otopini izraženu u mol dm⁻³.¹⁹

Kao što je prikazano u tablici 2, prema iznosu standardne slobodne energije adsorpcije moguće je procijeniti način adsorpcije inhibitora na površini metala. Općenito gledajući, vrijednosti ΔG_{ads}^0 niže od -20 kJ mol⁻¹ ukazuju na elektrostatsko privlačenje, odnosno fizikalnu adsorpciju, dok kod kemisorpcije vrijednosti ΔG_{ads}^0 kreću se iznad -40 kJ mol⁻¹.

1.3.1.4. Zeleni inhibitori

Današnja saznanja su pokazala da su djelotvorni inhibitori većinom toksični te onečišćuju okoliš i štetno utječu na ljudsko zdravlje. Primjer takvog inhibitora je primjena benzotriazola (BTA) koji se koristi prilikom usporavanja korozije bakra i njegovih legura. Koncentracija takvog inhibitora je u velikim količinama štetna, kako za okoliš, tako i za ljudsko zdravlje, stoga se istraživanja usmjeravaju na inhibitorско djelovanje bioloških molekula ili mješavina prirodnih spojeva. Ovi spojevi su ekološki prihvatljivi, tj. nisu toksični za ljude i organizme s kojima će biti i doticaju, lako se dobivaju, dostupni su, jeftini, biorazgradivi, a djelotvorni su inhibitori korozije različitih metala i legura. Zbog navedenih svojstava još se nazivaju i *green* inhibitori (engl. *Green inhibitors ili Eco-friendly inhibitors*), koji se kao i klasični inhibitori mogu podijeliti na organske i anorganske inhibitore.¹⁵ Većinom su to biljni ekstrakti koji sadrže heterocikličke organske spojevi koje kao

što su aminokiseline, alkaloide, polifenole i razne druge organske spojeve koji u svojoj strukturi sadrže atom dušika, sumpora ili kisika.¹⁶ Neki prirodni izvori skupine spojeva koji mog biti dobri inhibitori na koroziju metala i njihova učinkovitost prikazani su u tablici 3.

Tablica 3. Prirodni produkti i njihovo inhibitorsko djelovanje na koroziju bakra⁴

Izvor prirodnih proizvoda	Ispitani medij	Učinkovitost, %
Mangrove tannin	Kiseli	82,4
Chitosan	Kiseli	93
Myrtus communis	Kiseli	> 85
Tagetes erecta	Kiseli	98,07
Alhagi maurorum plant extract	Kiseli	33 - 83
Egyptian licorice extract	Kiseli	89,55

1.4. ALGE

Alge se najčešće svrstavaju u carstvo biljaka jer imaju sposobnost procesom fotosinteze, uz sunčevu svjetlost i klorofil, pretvoriti ugljikov dioksid i vodu u organske tvari i kisik. Ovi organizmi predstavljaju široku skupinu uglavnom vodenih, autotrofnih organizama koji mogu biti jednostanični i višestanični. Primjena algi je u posljednje vrijeme vrlo atraktivna pa se osim u prehrambenoj industriji koriste u kozmetičkoj industriji i farmaciji, kao gnojivo te kao dodatak u hrani za životinje.²³

Morske alge mogu se razvrstati u tri široke skupine na temelju pigmentacije: smeđe, crvene i zelene. U znanstvenoj literaturi, botaničari koriste sljedeće nazivlje za te 3 skupine: *Phaeophyceae*, *Rhodophyceae* i *Chlorophyceae*.

Smeđe morske alge obično su velike, a kreću se od divovskih alge koje su često 20 m, do gustih, kožnih morskih trava od 2 – 4 m, do manjih vrste duljine 30 – 60 cm. Crvene morske alge obično su manje, općenito u rasponu od nekoliko duljine centimetara do oko metra. Međutim, crvene morske alge nisu uvijek crvene: one su ponekad ljubičaste, čak smeđe-crvene boje, ali ih botaničari još uvijek klasificiraju kao *Rhodophyceae* (crvene) zbog drugih karakteristika. Zelene morske alge su male, a raspon veličina im je sličan crvenim morskim algama.²⁴

U Sredozemnom i Jadranskom moru smeđe su alge glavni građevni elementi bentoske vegetacije na stjenovitoj podlozi 20 - 30 m dubine. U tim naseljima količinom (biomasom) prevladavaju različite sojke roda.²⁵

1.4.1. Bioaktivni sastojci smeđih algi

Pretpostavlja se na mogućnost generiranja sekundarnog metabolita smeđih algi, budući da su izložene utjecaju visokih koncentracija kisika, promjenama temperature, osmotskom stresu i reakcijama s drugim oksidirajućim agensima koji uz svjetlo dovode do stvaranja reaktivnih radikalnih vrsta, odnosno imaju

svojstva koja im omogućuju zaštitu od vanjskih čimbenika i oksidacijskog stresa. Od različitih skupina bioaktivnih fitokemikalija alge su dokazano bogat izvor biološki aktivnih enzima kao što su superoksid dismutaza, peroksidaza, glutation reduktaza i katalaza, ali također i pigmenata, polisaharida, askorbinske kiseline, fenolnih spojeva, florotanina, tokoferola, bromfenola, terpena itd.²³

Polisaharidi čine sastavni dio stanične stjenke smeđih algi te im daju fleksibilnost i sprječavaju isušivanje algi. Smeđe alge mogu sintetizirati sulfatne polisaharide (fukoidan, alginat i laminarin). Navedeni polisaharidi imaju jako dobra svojstva želiranja, stabiliziranja, zgušnjavanja i viskozifikacije te se kao takvi koriste u proizvodnji papira i tekstila, ali i u kozmetičkoj, biomedicinskoj i farmaceutskoj industriji..

Sadržaj proteina u smeđim algama općenito je vrlo nizak (6-13 % suhe tvari) te ovisi o vrsti alge, godišnjem dobu i hranjivim tvarima. Većina proteina u algama ima visoku nutritivnu vrijednost, a bogat su izvor asparaginske i glutaminske kiseline te leucina. Lipidi se u smeđim algama nalaze također u vrlo niskoj koncentraciji (0,6 - 3,5 % suhe tvari). Općenito, udio višestruko nezasićenih masnih kiselina je puno veći u algama nego li u kopnenim biljkama. Esencijalne masne kiseline (ω -3 i ω -6), koje su izuzetno bitne za prehranu ljudi i životinja, sastavni su dio lipida koji čine strukturne membrane algi. Smeđe alge imaju uravnotežen odnos ovih masnih kiselina.

Sadržaj vitamina u smeđim algama značajno varira te direktno ovisi o godišnjem dobu u kojem se alga prikuplja. Mineralni sastav algi je također promjenjiv te osim o sezoni branja, ovisi o ekološkim, zemljopisnim i fiziološkim čimbenicima. Alge sadrže Se, Zn, Mn i Cu, koje su strukturne komponente nekih antioksidacijskih enzima i/ili mogu doprinijeti njihovoj aktivnosti.²³

- PADINA PAVONICA

Padina pavonica, poznata kao Paunov rep mala je smeđa alga koja se nalazi u Indijskom, Tihom i Atlantskom oceanu te Sredozemnom i Jadranskom moru. Naseljava bazene u obalnom pojasu, obično s glinastim, muljevitim ili pjeskovitim sedimentima.²⁵ Klasifikacija alge *P. pavonica* dana je u tablici 4.



Slika 3. Padina Pavonica.²⁵

Tablica 4. Klasifikacija smeđe alge *Padina pavonica* ²⁵

Domena	Eukaryota
Carstvo	Chromista
Odjeljak	Ochrophyta
Razred	Phaeophyceae
Podrazred	Dictyotophycidae
Red	Dictyotales
Obitelj	Dictyotaceae
Rod	Padina
Vrsta	<i>P. padina</i>

Literaturni podatci potvrđuju prisutnost velikog broja spojeva različite strukture. Pa je tako korištenjem metode tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti (eng. *High-Performance Liquid Chromatography*, HPLC) dokazana prisutnost pet fenolnih spojeva: kempferol, elaginska kiselina, delphinidin 3-O-glukozid, naringenin i ferulinska kiselina. Osim fenolnih spojeva, alga je bogata alkanima, aldehidima, alkoholima, aminima, aromatskim i nitro spojevima što je potvrđeno određivanjem funkcijskih skupina metodom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom i spektrofotometrijskom analizom (UV-VIS) ekstrakta *Padine pavonice*.⁵

1.4.2. Fenoli

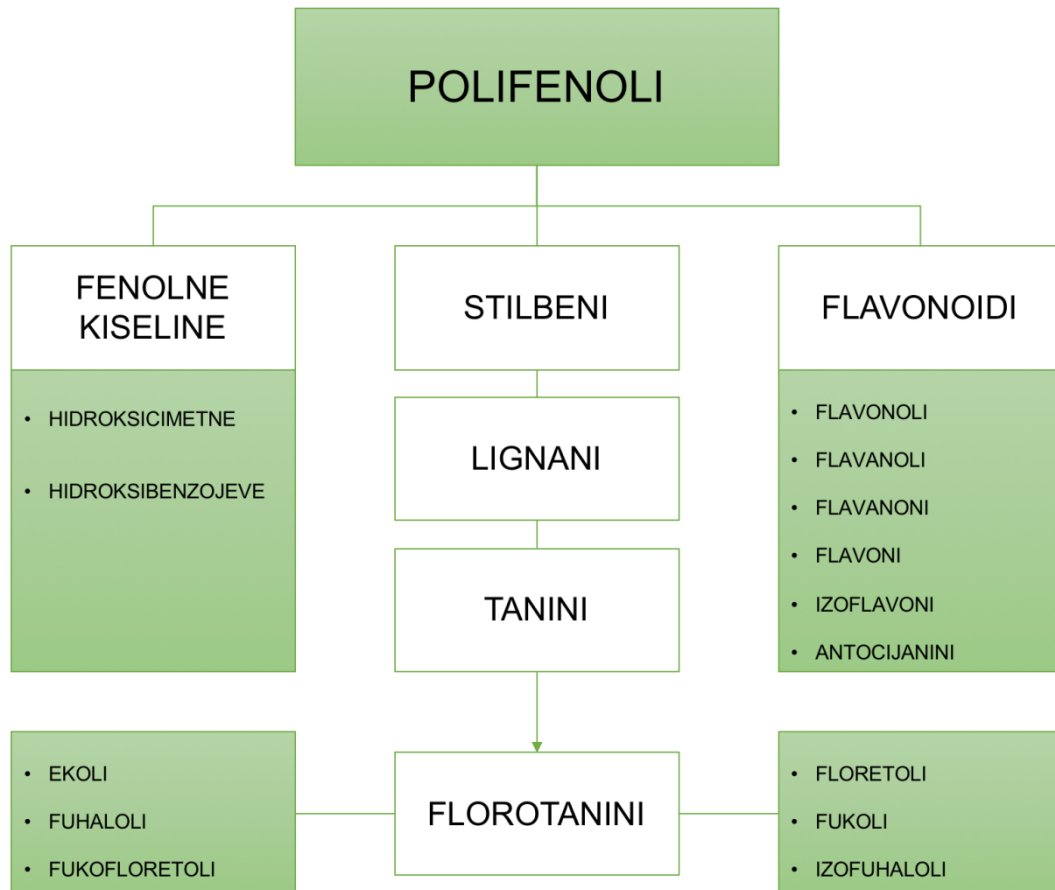
Fenolni spojevi su sekundarni biljni metaboliti koji predstavljaju skupinu organskih spojeva vrlo rasprostranjenih u prirodi. S obzirom na kemijsku strukturu to su aromatski organski spojevi s jednom ili više hidroksilnih skupina (–OH) vezanih izravno na ugljikov atom benzenskoga prstena.²⁹

Poznato je preko 8000 biljnih fenolnih spojeva koji se razlikuju po svojoj kemijskoj strukturi i po svojim kemijskim svojstvima. Većina prirodno prisutnih polifenola javlja se u obliku konjugata monosaharida i polisaharida te se mogu pojaviti kao funkcionalni derivati, odnosno esteri i metilesteri. Fenolni spojevi obično su karakterizirani kao spojevi proizvedeni kao posljedica stresnih uvjeta pa su tako uključeni u kemijske zaštitne mehanizme protiv abiotičkih stresora.

Polifenolni spojevi u algama variraju ovisno o staništu, godišnjem dobu te lokalnim okolišnim čimbenicima, kao što su salinitet, UV-zračenje, svjetlost i dostupnost hranjivih tvari.^{26,27}

Fenolni spojevi imaju sposobnost vezanja slobodnih radikala, te zbog toga može se reći da su snažni antioksidansi, sprječavaju oksidacijska oštećenja biomolekula reakcijama posredovanim slobodnim radikalima, a njihovi blagotvorni učinci uključuju protuupalna, antidijabetička, antitumorska, antimikrobna, antimutagena te *anti-aging* svojstva.³⁰

Antioksidacijska aktivnost ovisi o strukturi pa se tako obitelj polifenola može klasificirati prema porijeklu, biološkoj funkciji i kemijskoj strukturi (slika 4).^{31,49}



Slika 4. Klasifikacija polifenola.⁴⁹

Upravo se u smeđim algama nalazi najviše fenolnih spojeva, među kojima se nalaze karakteristični spojevi florotanini. Florotanini su derivati floroglukonskih jedinica te je poznato da mogu apsorbirati ultraljubičasto zračenje te da su sastavni dijelovi staničnih stijenki čija je uloga zaštita od biljojeda i stresnih uvjeta.³¹

Izolacijom florotanina iz nekih smeđih algi dokazano je da imaju snažno antioksidacijsko djelovanje koje može biti posljedica uklanjanja radikala tijekom peroksidacije, uklanjanja kisika iz spojeva ili sposobnost keliranja metala.⁴⁹

Zbog svojih antioksidacijskih, antimikrobnih, antivirusnih, antitumorskih, antialergijskih i protuupalnih svojstava ova je skupina spojeva privukla mnogo pozornost od strane znanstvenika.³¹ Florotanini imaju potencijal kao aktivni sastojci za pripremu nutraceutika, kozmetičkih i farmaceutskih proizvoda.²⁶ Stoga, kako su florotanini bogati izvori raznih zdravstveno korisnih i ostalih bioloških aktivnosti, smeđe morske alge preporučena su alternativa u prehrani.

Istraživanja pokazuju kako smeđa alga *Padina pavonica* sadrži veliki broj spojeva, među kojima se za antioksidacijsku aktivnost može obrazložiti prisustvom fenolnih spojeva.^{6,32}

1.4.2.1. Ekstrakcija fenolnih spojeva

Ekstrakcija je tehnološka operacija potpunog ili djelomičnog odjeljivanja smjese tvari koje imaju nejednaku topivost u različitim otapalima. Može se provesti korištenjem tekućine, tj. otapala iz krutine ili neke druge tekućine koja sadrži željenu tvar. Uspješnost ekstrakcije ovisi o uvjetima provođenja samog procesa, sastavu i vrsti otapala te o veličini čestica. Prednost se daje otapalima koja su kemijski inertna prema prisutnim tvarima te lako hlapljivim otapalima koja se mogu lakše ukloniti nakon ekstrakcije. Nadalje, ekstrahirana tvar mora imati što bolju topljivost u tom otapalu, otapalo i otopina iz koje ekstrahiramo željene tvari moraju imati različitu gustoću, otapalo treba biti što manje zapaljivo, neškodljivo za ljude i opremu, tj. ekološki prihvatljivo i jeftino. Najčešće korištena otapala za ekstrakciju polifenolnih spojeva iz komine su metanol, etanol, aceton, etil-acetat te njihove kombinacije koje se u različitim omjerima miješaju s vodom.³³

Općenito za ekstrakciju vrijedi slijedeće:

- kod ekstrakcije čvrstih tvari treba povećati površinu uzajamnog djelovanja među fazama (usitnjavanjem i homogenizacijom)

kod ekstrakcije u sredini treba povećati brzinu gibanja faza

- prilikom povećanja količine tvari treba produljiti vrijeme trajanja ekstrakcije.

Metode ekstrakcije razlikuju se s obzirom na velik broj različitih skupina fenolnih spojeva koji imaju različitu strukturu i svojstva tako da ne postoji jedinstvena metoda za ekstrakciju svih fenolnih spojeva, već se odabire metoda ovisno o željenoj skupini polifenola ili pak o svojstvima materijala iz kojeg se izoliraju. Najčešće korištene metode za izolaciju fenolnih spojeva su metode ekstrakcije refluksiranjem, Soxhlet ekstrakcija, maceracija i destilacija. Međutim, nabrojane metode imaju niz nedostataka kao što su: gubitak fenola zbog ionizacije, hidroliza i oksidacija tijekom ekstrakcije, dugo vrijeme postupka ekstrakcije i dr. Kako bi se postigla veća učinkovitost ekstrakcije te poboljšali navedeni nedostaci, izolacija fenolnih spojeva često uključuje upotrebu nekih novih tehnika kao što su mikrovalna ekstrakcija (ekstrakcija otapalom potpomognuta mikrovalovima), ultrazvučna ekstrakcija (ekstrakcija otapalom potpomognuta ultrazvukom), ekstrakcija superkričnim i subkričnim fluidima (ekstrakcija s CO₂), ekstrakcija potpomognuta visokim hidrostatskim tlakom i enzimima potpomognuta ekstrakcija.³⁴

1.4.3. Spektrofotometrijsko određivanje ukupnih fenola

Ultraljubičasta "UV" i vidljiva apsorpcijska "Vis" spektroskopija je najčešće primjenjivana tehnika koja se primjenjuje se za kvalitativnu i kvantitativnu analizu uzorka. Spektrofotometrija se temelji na apsorpciji UV i/ili Vis zračenja u organskim molekulama, pri čemu dolazi do prijelaza elektrona iz osnovnog u pobuđeno energijsko stanje, tj. dolazi do promjene raspodjele elektronske gustoće unutar molekule koja rezultiraju pojavom odgovarajućih spektara.⁵⁰

Brojni čimbenici utječu na apsorpciju u UV/Vis među kojima se je potrebno istaknuti sljedeće:

- valna duljina pri kojoj molekula apsorbira energiju ovisi o jakosti kojom su vezani njezini elektroni,
- prisutnost kromofora – nezasićenih organskih funkcijskih skupina (npr. karbonilna skupina, C=O) koje imaju karakterističnu optičku apsorpciju na određenim valnim duljinama, s vrlo malim utjecajem ostalih skupina u molekuli na njih,
- prisutnosti auksokorma – grupa s jednim ili više nesparenih elektronskih parova koji sami ne apsorbiraju, ali znatno mijenjaju apsorpcijska svojstva kromofora (npr. –OH, –NH₂).

Logaritam omjera intenziteta ulazne i izlazne zrake daje vrijednost koja se zove apsorbanca (A), a definira se kao mjera koja govori koliko je svjetla apsorbirano u uzorku na određenoj valnoj duljini. Iz izmjerene apsorbancaje računa se koncentracija tvari u uzorku i to pomoću krivulje umjeravanja, tj. „baždarnog dijagrama” (linearnog odnosa apsorbancaje i koncentracije), koja se izrađuje pomoću koncentracijskog niza razrjeđivanjem ishodne otopine ili poredbenih otopina.³⁶

Korištena metoda za određivanje ukupnih fenola metoda je po Folin-Ciocalteu, spektrofotometrijska metoda koja se temelji na oksidaciji fenolnih skupina dodatkom Folin-Ciocalteu reagensa, pri čemu nastaje plavo obojenje, a intenzitet istog određuje se mjerenjem apsorbancaje otopina pri 765 nm.³⁴

1.5. ISPITIVANJA KOROZIJE

Da bi došlo do valjanih zaključaka o tijeku korozije, uz sva teorijska znanja potrebno je napraviti empirijska mjerenja koja mogu biti:

- laboratorijska
- terenska
- eksploatacijska (pogonska).

Svrha ispitivanja korozije je prije svega odrediti optimalan konstrukcijski materijal, ali isto tako i razviti nove materijale, utvrditi područje upotrebljivosti ispitanog materijala, odrediti pravilan izbor zaštite, odrediti agresivnost medija te istražiti mehanizam korozije kako bi se ona mogla maksimalno usporiti, odnosno spriječiti.

Postoje brojne metode ispitivanja korozije, među kojima su:

- kontrola površine metala
- gravimetrijske metode
- volumetrijske metode
- analitičke metode
- konduktometrijske metode
- mjerenje dubine pittinga
- ubrzane metode
- elektrokemijske metode.

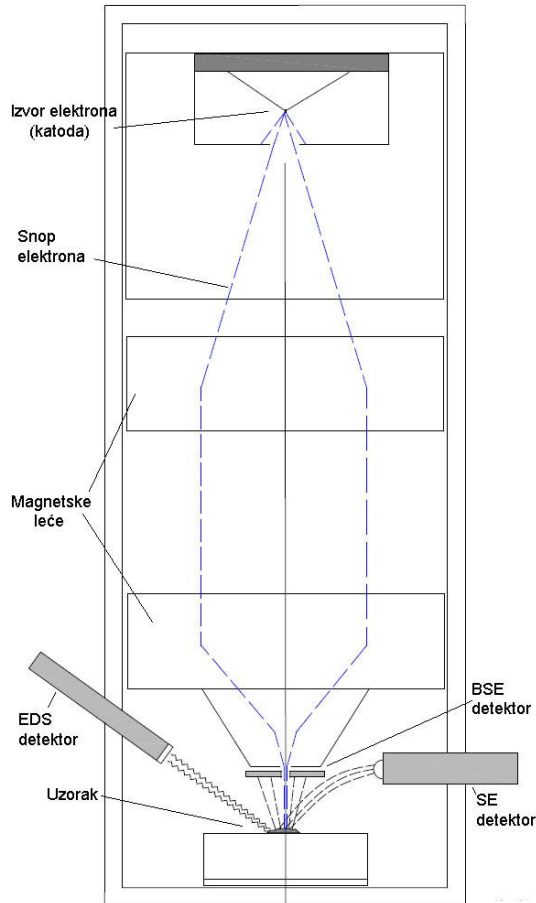
1.5.1. Kontrola površine metala

Površina korodiranog metala može se kontrolirati vizualnim pregledom promjena koji se događaju na materijalu. Uporabom optičkih metoda, kao što je mikroskop (svjetlosni ili elektronski) može se dobiti bolji uvid u korozijski proces i korozijske produkte.

1.5.1.1. Pretražna elektronska mikroskopija

Pretražna elektronska mikroskopija (engl. *Scanning Electron Microscope*, SEM) ovisno o namjeni, radi pod vakuumom između 10^{-2} do 10^{-8} Pa. Pomoću sustava elektromagnetskih leća elektroni se usmjeravaju prema površini uzorka, a razlučivanje i dubina prodiranja (od nekoliko nm do nekoliko μm) ovise o naponu, materijalu uzorka i veličini spota (presjek snopa na mjestu dodira s uzorkom). Tipični promjer fokusirajućeg elektronskog snopa je promjera 5 nm i struja snopa oko 10^{-11} A.

Prilikom sudara s atomskom jezgrom atoma koji grade uzorak, elektron iz elektronskog snopa mikroskopa se može odbiti natrag. Takve odbijene elektrone nazivamo elektroni povratnog raspršenja ili BSE (engl. *Back Scatter Electron*). Njih detektiramo pomoću BSE (engl. *Back Scatter Electron*) detektora povratnog raspršenja. BSE pokazuje uzorak u nijansama sive boje koje odgovaraju atomskim težinama atoma koji izgrađuju uzorak. BSE detektor koristi se za proučavanje razlika u kemijskom sastavu uzoraka, a ujedno smanjuje efekte izazvane nakupljanjem elektrona na površini uzorka (nabijanje), pa se uz njegovu upotrebu mogu snimati i uzorci koji nisu električki vodljivi. Drugi važan efekt koji nam se događa u trenutku sudara elektrona iz snopa i uzorka je izbijanje elektrona iz elektronskog omotača atoma iz uzorka. Te izbijene elektrone nazivamo sekundarni elektroni ili SE (engl. *Secondary Electrons*). SE detektor prikazuje površinu uzorka u velikoj rezoluciji, pa je posebno pogodan za proučavanje morfologije.²⁰ Shema osnovnih elemenata pretražnog elektronskog mikroskopa prikazana je na slici 5.



Slika 5. Shema osnovnih elemenata SEM-a.

1.5.1.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom – FTIR

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (engl. *Fourier Transform-Infrared Spectroscopy*, FTIR) koristi IR zrake koje uzorak apsorbira ili propušta. Rezultat analize je graf na kojem je vidljivo koje su se valne duljine apsorbirale, a koje su se transmitirale, odnosno propustile. Iz dobivenog grafa ovisnosti propusnosti, transmitacije u % i valnog broja u cm^{-1} dobiva se molekularni otisak iz kojeg se, uz pomoć baze podataka, detektiraju funkcionalne skupine i druge grupe atoma u molekuli. Osim što se primjenom Fourierove transformacije može kvalitativno detektirati molekule, također ih je moguće kvantitativno odrediti sastav komponenti u smjesi te odrediti kvalitetu i postojanost uzorka, premaza ili podloge.²⁰

IR spektroskopija ima broje prednosti kao što su brzina, mala količina uzorka, osjetljivost, jedini pokretni element u uređaju je pokretno zrcalo pa je mogućnost kvara vrlo mala te kalibracija uređaja se vrši samo jednom, nije predviđeno da korisnik kalibrira uređaj. Zbog tih karakteristika metoda je vrlo korištena za sve vrste uzoraka.

1.5.2. Elektrokemijske metode

Elektrokemijska priroda procesa korozije omogućava primjenu raznih elektrokemijskih mjernih tehnika za određivanje intenziteta korozije. Razlikuju se tehnike s istosmjernom strujom (DC – tehnike, engl. *direct current technics*) i tehnike s izmjeničnom strujom (AC – tehnike, engl. *alternating current technics*).¹³

1.5.2.1. Tehnike s istosmjernom strujom (DC-tehnike)

Pri elektrokemijskim ispitivanjima procesa korozije DC – tehnikama upotrebljavaju se polarizacijske metode mjerenja (potenciostatička i galvanostatička polarizacija).

Potenciostatička polarizacija se provodi uporabom posebnog uređaja – potenciostata, pomoću kojega se na mjernoj elektrodi uspostavlja određeni potencijal, a mjeri se struja odziva sustava. Kod galvanostatičke polarizacije, na mjernoj elektrodi se uspostavlja određena struja, a mjeri se napon odziva sustava. Za mjerenje se koristi uređaj galvanostat. Narinuti potencijal odnosno struju moguće je kontinuirano polako mijenjati i pratiti odziv, pa se u tom slučaju radi o potenciodinamičkim i galvanodinamičkim mjerenjima.

Karakteristika polarizacijskih mjerenja jest da se na sustav djeluje signalom izvana te se prati odziv sustava. Cilj mjerenja je snimanje krivulja polarizacije struja - napon. Na temelju anodnih i katodnih krivulja dobiva se slika o korozijskom ponašanju određenog materijala u određenom mediju.

Elektrokemijska mjerenja provode se u elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od 3 elektrode: radne (ispitivani metal/uzorak), referentne (Hg/Hg₂Cl₂, Ag/AgCl, Cu/CuSO₄ ili dr.) i pomoćne elektrode (grafit ili platina). Elektrode se spajaju na potenciostat ili galvanostat. Referentna elektroda je elektroda poznatog potencijala koja ne sudjeluje u strujnom krugu već se pomoću nje samo mjeri potencijal radne elektrode. U laboratorijskim uvjetima se uglavnom primjenjuje zasićena kalomel elektroda, ZKE, standardnog elektrodnog potencijala +0,242 V u odnosu na vodikovu elektrodu. Nije direktno uronjena u ispitni elektrolit, već se pomoću Lugginovog mosta približava radnoj elektrodi.

Protuelektroda je vodič koji zatvara strujni krug. Izrađuje se od korozijski postojanog materijala koji mora biti dobre vodljivosti. U strujnom krugu nalaze se dvije protuelektrode između kojih je simetrično postavljena radna elektroda¹³.

1.5.2.2. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga

Prije početka polarizacijskog mjerenja potrebno je sustav metal - elektrolit stabilizirati. To znači da se nakon uranjanja u elektrolit, električni krug između radne i protuelektrode pusti otvorenim, a razlika potencijala između referentne i radne elektrode se prati kao funkcija vremena. 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 koji je uronjen u elektrolit uspostavlja se stacionarno stanje, anodna struja otapanja metala i katodna struja redukcije su istog 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 ispitnoj vodenoj otopini),
- negativne vrijednosti E_{ok} ukazuju na nestabilnost odnosno na otapanje (koroziiju),

- ako se vrijednosti mijenjaju od negativnih prema pozitivnim dolazi do spontane pasivacije.

Kada na granici faza metala i otopine stacionarno stanje nije uspostavljeno, razlika potencijala razlikuje se od korozijskog potencijala za iznos napona koji se označava s η i naziva prenaponom.

1.5.2.3. Metoda Tafelove ekstrapolacije

Metoda Tafelove ekstrapolacije temelji se na Butler - Volmerovoj jednadžbi (17), temeljnoj jednadžbi elektrokemijske kinetike kojom je opisana ukupna struja koja prolazi kroz granicu faza na kojoj se odvijaju jedna anodna i jedna katodna reakcija, a koje nisu pod difuzijskom kontrolom:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1 - \alpha)zF\eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{-\alpha zF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (17)$$

gdje je:

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

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

j_0 - gustoća struje izmjene;

R – opća plinska konstanta, $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

η - prenapon, $\eta = E - E_0$ [mV];

T – Termodinamička temperatura [K]

z - broj elektrona

α – koeficijent prijenosa (vrijednost od 0 do 1)

Metoda 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 reakcija redukcije se usporava, a ubrzava se reakcija oksidacije. Kada je prenapon tako velik da se struja redukcije može zanemariti, Butler – Volmerova jednačba poprima slijedeći oblik:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1 - \alpha)zF\eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{-\alpha zF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (18)$$

koja se logaritmiranjem prevodi u oblik:

$$\eta = \frac{-2,303RT}{zF(1 - \alpha)} \log j_0 + \frac{-2,303RT}{zF(1 - \alpha)} \log j \quad (19)$$

te se može pisati i u slijedećem obliku:

$$\eta = a + b * \log j \quad (20)$$

gdje su:

$$a_a = \frac{-2,303RT}{zF(1 - \alpha)} \log j_0 \quad (21)$$

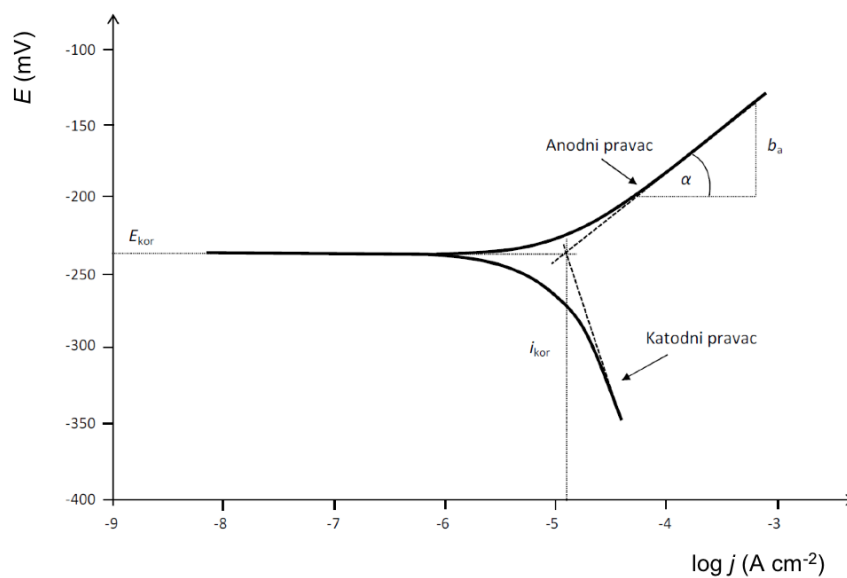
$$a_k = \frac{-2,303RT}{\alpha zF} \log j \quad (22)$$

$$b_a = \frac{2,303RT}{zF(1 - \alpha)} \quad (23)$$

$$b_k = \frac{2,303RT}{\alpha zF} \quad (24)$$

- a_a – vrijednost odsječka anodnog Tafelovog pravca
- a_k – vrijednost odsječka katodnog Tafelovog pravca
- b_a – nagib anodnog Tafelovog pravca
- b_k – nagib katodnog Tafelovog pravca.

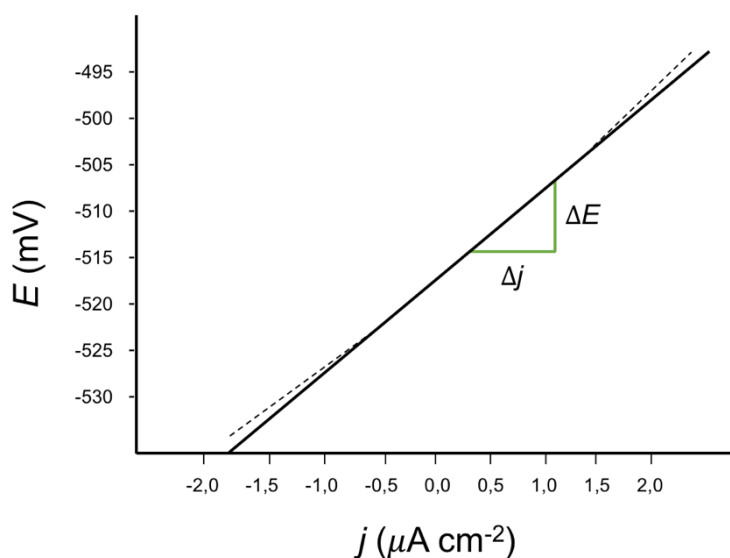
Ovom se metodom određuju korozijski parametri prikazom rezultata, dobivenih katodnom i anodnom polarizacijom u širokom području potencijala oko korozijskog ($E = E_{kor} \pm 250$ mV), u polulogaritamskom obliku ($E - \log j$). Ekstrapoliraju se linearni dijelovi anodnih i katodnih Tafelovih pravaca te se u njihovom sjecištu određuju vrijednosti gustoće korozijske struje j_{kor} i korozijskog potencijala E_{kor} (slika 6).^{13,37}



Slika 6. Prikaz Tafelove ekstrapolacije.

1.5.2.4. Određivanje polarizacijskog otpora (metoda linearne polarizacije)

Polarizacijski otpor je mjera otpora metala prema koroziji definiran je nagibom krivulje potencijal-struja u neposrednoj blizini korozijskog potencijala ($E = E_{kor} \pm 15\text{mV}$). Prema Mansfeldu, odnos struje i potencijala u tom je području linearan (linearna polarizacija). Metoda linearne polarizacije je nedestruktivna polarizacijska metoda ispitivanja, a provodi se u uskom području potencijala oko potencijala otvorenog strujnog kruga. 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, što je prikazano na slici 7.^{13,37}



Slika 7. 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.¹³

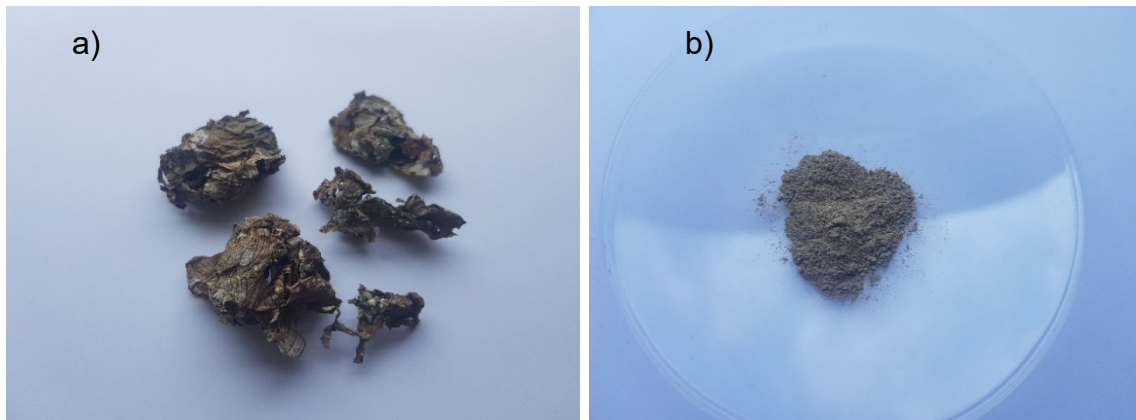
$$I_{kor} = \frac{b_a * b_k}{2,303(b_a + b_k) * R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (25)$$

$$B = \frac{b_a * b_k}{2,303(b_a + b_k)} \quad (26)$$

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. BILJNI MATERIJAL

Za ispitivanje inhibitorskog djelovanja korozije na čisti bakar odabrana je smeđa alga iz Jadranskog mora – *Padina pavonica* (slika 7a)). Alga je prikupljena na lokaciji Lučka kapetanija (Split) početkom veljače 2018. godine kada je temperatura mora iznosila 11 °C. Dubina uzorkovanja biljnog materijala bila je 1 metar.³⁵



Slika 7. Uzorak smeđe alge *Padina pavonica* a) osušen,
b) homogeniziran do finog praha

Osušeni uzorak alge čuvao se prema propisanim uvjetima u laboratoriju. Neposredno prije pripreve ekstrakta, alga je homogenizirana u ručnom mlincu (Model 980, Moulinex, Francuska), slika 7b). Ekstrakcija se provodila u vodenoj kupelji (Ultra Sonic Cleaner UC 450), a nakon završene ekstrakcije uzorci se centrifugirani u trajanju od 5 minuta te su potom podvrgnuti dekantiranju i filtriranju. Određivanje ukupnih fenola provedeno je pomoću spektrofotometra (Perkin-Elmer UV-Vis spectrometar, Lambda EZ 201).

2.1.1. Postupak ekstrakcije i određivanje ukupnih fenola

Ekstrakcija je napravljena s otapalom; čista voda, čisti etanol te etanol – voda različitih volumnih udjela ($\varphi_{\text{etanol}} = 25 \%, 50 \% \text{ i } 75 \%$) pri temperaturi $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ u trajanju od 60 minuta. Pregledom literature etanol je odabran jer se pokazao kao najbolje organsko otapalo (iza acetona), a da prilikom ispitivanja korozije nema utjecaja na samu kinetiku i mehanizam.

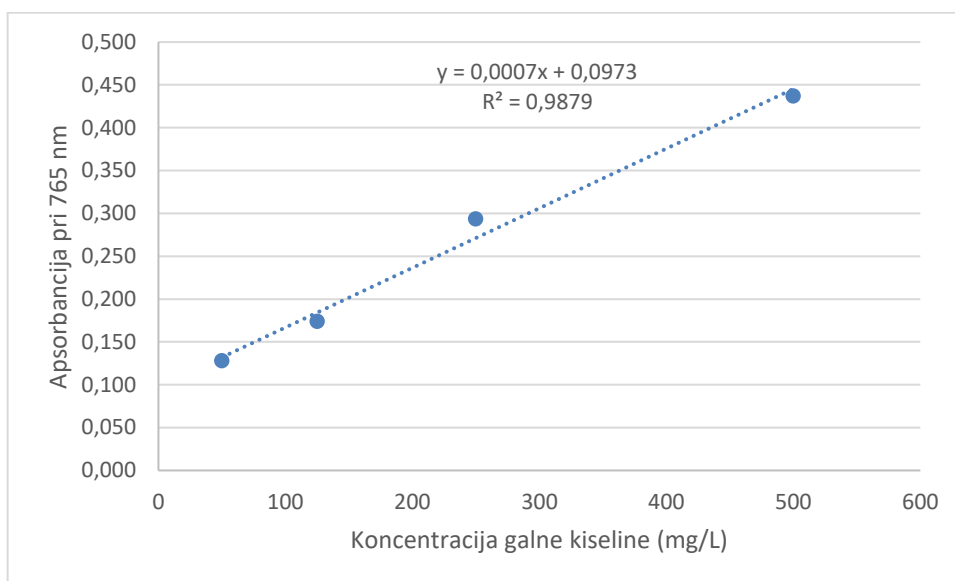
Prilikom određivanja ukupnih fenola metodom po Folin - Ciocalteu korišteni su sljedeći standardi:

- Folin – Ciocalteu reagens
- Otopina natrijeva karbonata W (Na_2CO_3) = 20 %
- Matična otopina galne kiseline, $c = 5000 \text{ mg L}^{-1}$

Fenolne grupe oksidiraju dodatkom Folin – Ciocalteu reagensa pri čemu nastaje plavo obojenje čiji je intenzitet direktno proporcionalan udjelu fenolnih spojeva u uzorku. Intenzitet obojenja određuje se mjerenjem apsorbancije otopina pri 765 nm.

Postupak:

U kivetu se otpipetira $25 \mu\text{L}$ uzorka, $1,975 \text{ mL}$ destilirane vode i $125 \mu\text{L}$ Folin – Ciocalteu reagensa te se smjesi nakon 5 minuta doda $375 \mu\text{L}$ otopine natrijeva karbonata. Otopina se ostavi stajati 2 h mraku nakon čega joj se očita apsorbancija. Rezultati sadržaja ukupnih fenola u uzorku alge izračunati su preko jednadžbe baždarnog pravca, a rezultati se izražavaju u mg ekvivalentne galne kiseline po 1 L ekstrakta. Da bi se izradio baždarni pravac testiraju se otopine galne kiseline koncentracija od 50 do 500 mg L^{-1} (slika 8).



Slika 8. Baždarni pravac za određivanje ukupnih fenola.

2.1.2. Priprava biljnog materijala za mikroskopsku analizu

Za određivanje morfološke strukture *Padine pavonica* korišten je pretražni elektronski mikroskop Thermo Fisher Scientific Quattro S, slika 9. Elektronski mikroskop ima mogućnost rada u vakuumu ($< 6 \cdot 10^{-4}$ Pa), niskom vakuumu (do 200 Pa) i u ESEM (*engl. Environmental Scanning Electron Microscope*) načinu (do 4000 Pa). Budući da se radi o izuzetnom, modernom uređaju priprava biljnog uzorka nije bila potrebna te je osušena alga ispitana prvo u ESEM području (240 Pa), potom u niskom vakuumu (150 Pa) pri HV (*engl. high voltay*) = 10,00 keV, spot = 4,0 i Biass = 60,31 %.



Slika 9. SEM/EDS uređaj.

Da bi mogli vidjeti unutrašnjost alge, napravljen je skalpelom poprečni presjek alge te je uzorak potom fiksiran u epoksi smoli, slika 10.



Slika 10. Uzorak alge *Padina pavonica* u epoksi smoli.

Uz SEM analizu, ispitan je kemijski sastav osušenog uzorka uporabom EDS detektor nove generacije Ultim® Max.

2.1.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija (FT-IR) predstavlja jednu od najvažnijih analitičkih metoda za identifikaciju nepoznate tvari. Na EDS detektoru dobiven je kvantitativan i kvalitativan sadržaj pojedinih elemenata u uzorku alge. Međutim, budući da je alga biljni materijal koji se sastoji od velikog broja organskih spojeva, kako bi se odredile njihove funkcijske skupine korišten je FT-IR. Analiza je provedena na način da se dva miligrama homogeniziranog praškastog uzorka alge pomiješalo s 200 mg KBr nakon čega je mješavina presana pod tlakom u paletu. Budući da je KBr vrlo osjetljiv na oksidaciju, odmah su napravljena FT-IR mjerenja unutar spektralnog pojasa (intervala) od 4000 do 450 cm^{-1}

2.2. BAKAR

Ispitivanje mikrostrukture metala važno je prilikom ispitivanja korozije jer ovisno o tome da li se radi o pravilnoj strukturi, uzorku koji ima ili nema teksturu, ovisi gdje će doći do korozije i kojom će se brzinom odvijati. Općenito se može reći da se korozija javlja na granicama zrna te je ona tu puno brža, nego na samom zrnu.

Uzorak bakra (proizvođača Sigma Aldrich) bio je metalografski pripremljen što znači da je brušen brusim papirom različite finoće (400, 600, 800, 1000 i 1500) i poliran. Za analizu mikrostrukture tako pripremljen uzorak nagrižen je s otopinom koja sadrži 100 mL vode, 100 mL 96 % etanola i 10 g željezova (III) klorida. Nagrižen uzorak 99,9 % bakra promatran je pod elektronskim mikroskopom (opisanim kod mikroskopske analize alge) kako bi se vidjele kristalne granice, tj. mikrostruktura bakra.

Elektrokemijska ispitivanja

Aparatura

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

- staklenog elektrokemijskog reaktora s dvostrukim stjenkama i troelektrodnim sustavom,
- potenciostat/galvanostat EG&G PAR model 273A,
- termostata KISS Huber,
- računala.

Elektrokemijski stakleni reaktor s dvostrukim stjenkama omogućio je održavanje stalne temperature sadržaja reaktora tijekom mjerenja. Pri mjerenju se upotrebljavao troelektrodni sustav koji se sastojao od radne elektrode, referentne elektrode i protuelektrode. Kao referentna elektroda upotrebljavana je zasićena kalomel elektroda (ZKE), koja je preko Luggin kapilare bila u kontaktu s radnom elektrodom. Pri izvođenju mjerenja položaj referentne elektrode u odnosu na radnu elektrodu bio je isti.

Sve vrijednosti potencijala u ovom radu dane su u odnosu na zasićenu kalomel elektrodu. Protuelektroda je bila od platinastog lima koja je bila postavljena nasuprot radnoj elektrodi, čime je postignuto simetrično električno polje.

Radna elektroda

Od uzorka bakra napravljena je elektroda 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 geometrijske površine $0,2827 \text{ cm}^2$ predstavljala je radnu površinu, tj. dio radne elektrode koji je bio u kontaktu s elektrolitom.

Prije svakog mjerenja radna površina elektrode mehanički je obrađena brušenjem brusnim papirima različite finoće (400, 600, 800, 1000 i 1500). Elektroda je potom polirana, isprana mlazom destilirane vode, odmašćena u etanolu nakon čega je postavljena u elektrokemijski reaktor.

Elektrolit

Sva mjerenjima su provedena u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini bez i uz dodatak ispitivanih ekstrakata alge *Padine pavonice* u različitim koncentracijama ($\varphi_{\text{inhibitora}} = 0,2 \text{ \%}, 0,8 \text{ \%}, 1,4 \text{ \%}$ i $2,0 \text{ \%}$). Određeni volumen etanolnog ($\varphi_{\text{etanol}} = 75 \text{ \%}$) ekstrakta alge dodan je u određeni volumen $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopine. Mjerenja su prvo napravljena pri temperaturi $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Kako bi se dalje ispitaio utjecaj temperature, ispitana je korozija bakra bez inhibitora i s inhibitorom ($\varphi_{\text{inhibitora}} = 1,4 \text{ \%}$), koji se pokazao kao najbolji, na temperaturama $10 \text{ }^\circ\text{C}$, $20 \text{ }^\circ\text{C}$ i $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

Metode mjerenja

Ispitivanja korozijskog ponašanje bakra u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini provedeno je uporabom sljedećih metoda:

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

Mjerenje potencijala otvorenog kruga (E_{OK}) bakra u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl otopini bez i uz dodatak ispitivanih ekstrakata alge *Padina pavonica* u različitim koncentracijama pri različitim temperaturama provedeno je u vremenskom periodu od 60 minuta.

Mjerenja linearne polarizacije, odnosno 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 to u području potencijala od -250 mV prema E_{OK} do 400 mV prema E_{OK} uz brzinu promjene potencijala $0,5 \text{ mV s}^{-1}$.

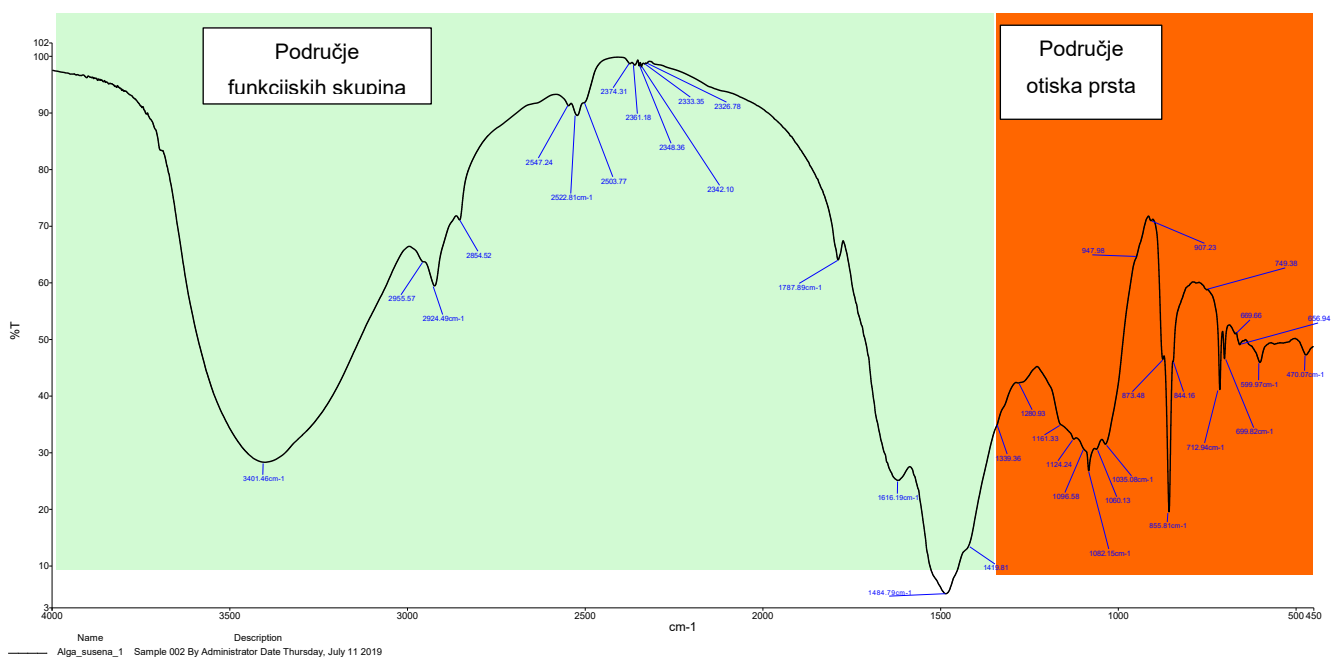
3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Analiza biljnog materijala

3.1.1. Rezultati i analiza – Infracrvena spektrofotometrija s Fourijevom transformacijom

Infracrvena spektroskopija jedna je od najsnažnijih metoda koje kemičaru stoje na raspolaganju za identifikaciju organskih i anorganskih spojeva, osim nekoliko homonuklearnih molekula kao što su O₂, N₂ i Cl₂, sve molekulske vrste apsorbiraju infracrveno zračenje. Nadalje, osim kiralnih molekula u kristaličnom stanju, svaka molekulska vrsta ima jedinstven infracrveni apsorpcijski spektar. Stoga se uzorak može nedvojbeno identificirati ako se njegov spektar točno slaže sa spektrom poznate strukture.⁴¹

Stoga se u ovom radu koristila FT-IR metoda za određivanje funkcijskih skupina sadržanih u algi *Padina pavonica*, što je prikazano na slici 11.



Slika 11. FT-IR spektar alge *Padina pavonica*.

Budući da je uzorak smjesa raznih spojeva, dobiven je velik broj vibracijskih vrpca. Kada govorimo o interpretaciji IR spektara treba naglasiti da se općenito samo određeni signali interpretiraju u IR spektrima te se nikada ne pripisuju sve vrpce nekoj funkcijskoj skupini.⁴² Teoretski gledano, dobiven FTIR spektar možemo podijeliti na dva dijela: područje funkcijskih skupina (od 4000 do 1400 cm^{-1}) te područje otiska prsta (od 1400 do 450 cm^{-1}). Unutar područja otiska prsta, (engl. *Fingerprint*), svaki spoj pokazuje jedinstveni oblik adsorpcijskih / transmisijskih vrpca.

Pregledom literature, uspoređene su dobivene vibracijske vrpce te su detektirane funkcionalne grupe koje su prikazane u tablici 5.⁴³

Tablica 5. Prikaz karakterističnih vibracijskih vrpca za algu *Padina pavonica*

Valni broj, cm^{-1}	Funkcionalna grupa	Spoj
3401,64	Vezane -OH grupe N-H istežanje	polisaharidi aminokiseline ³
2955,57 i 2924,49	C-H istežanje	alkani
2854,52	C-H simetrično istežanje	alifatski spoj ³
2374,31, 2361,18, 2348,36, 2342,10 i 2326,78	C=O istežanje	karbonilna skupina ³
1787,89	C=O istežanje	keton
1616,19	N=O asimetrično istežanje (nitrato)	primarni amini
1484,79	C-H savijanje	CH ₂ - benzen
1419,81	C- O istežanje O-H savijanje	Cutin ³
1339,36	S=O istežanje	sulfati
1280,93	C-C-O, S=O savijanje	Lignin ⁴³

nastavak tablice 5

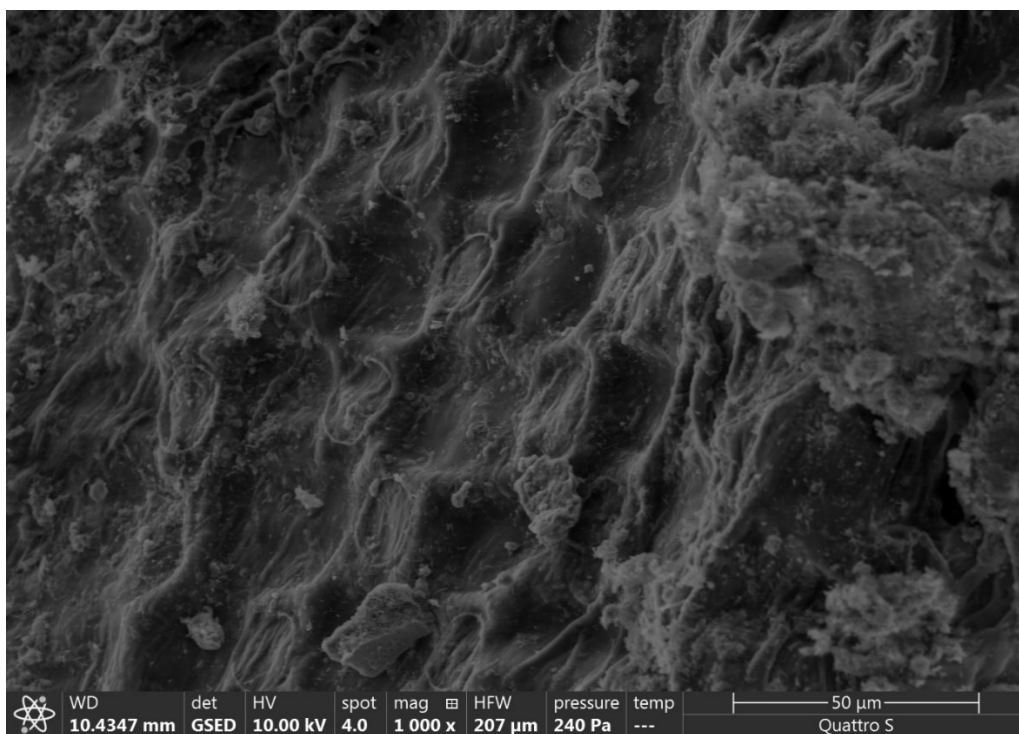
1161,33-1082,15	C-F istežanje	Celuloza ⁴³
1060,13	C-F istežanje Si-O	celuloza, ugljikohidrati ⁴³
1035,08	S=O istežanje	sulfatni polisaharid
873,48, 588,81 i 844,16	Savijanje C-H veze aromata	glukoza, galaktoza ⁴³
712,94	N-H	masne kiseline
699,82, 669,66, 656,66 i 599,97	C-S istežanje C=S istežanje	Sulfati ⁴³
470,07	S-S istežanje	Disulfidi ⁴³

Nije moguće s potpunom sigurnošću odrediti spojeve koji su prisutni u algi *Padina pavonica*, no na temelju dobivenih vrpca možemo reći da su prisutni fenolni spojeva koji se strukturno sastoje od aromatskog prstena (benzena): 2955,57 cm⁻¹, 1484,79 cm⁻¹, i 699,82 cm⁻¹ te -OH skupine koja je potvrđena na frekvenciji 3401,64 cm⁻¹.^{23,44} Polisaharidi čine sastavno dio stanične stijenke algi, a smeđe alge mogu sintetizirati sulfatne polisaharide (fukoidan, alginat i laminarin) koje su detektirane pri valnim brojevima 1339,36 cm⁻¹ i 1035,08 cm⁻¹.⁵ Snažni vrh na 3401,64 cm⁻¹ također je karakterističan za prisutnost aminokiselina koje se nalaze u uzorku. C-H istežanje je pokazatelj klorofilne skupine pri 2924,49 cm⁻¹ i na 2854,52 cm⁻¹. Detektirani slabi signali u području od 2374,31 do 2326,78 cm⁻¹ mogu biti zbog utjecaja C-O veze što je karakteristično za karboksilnu skupinu.⁴³

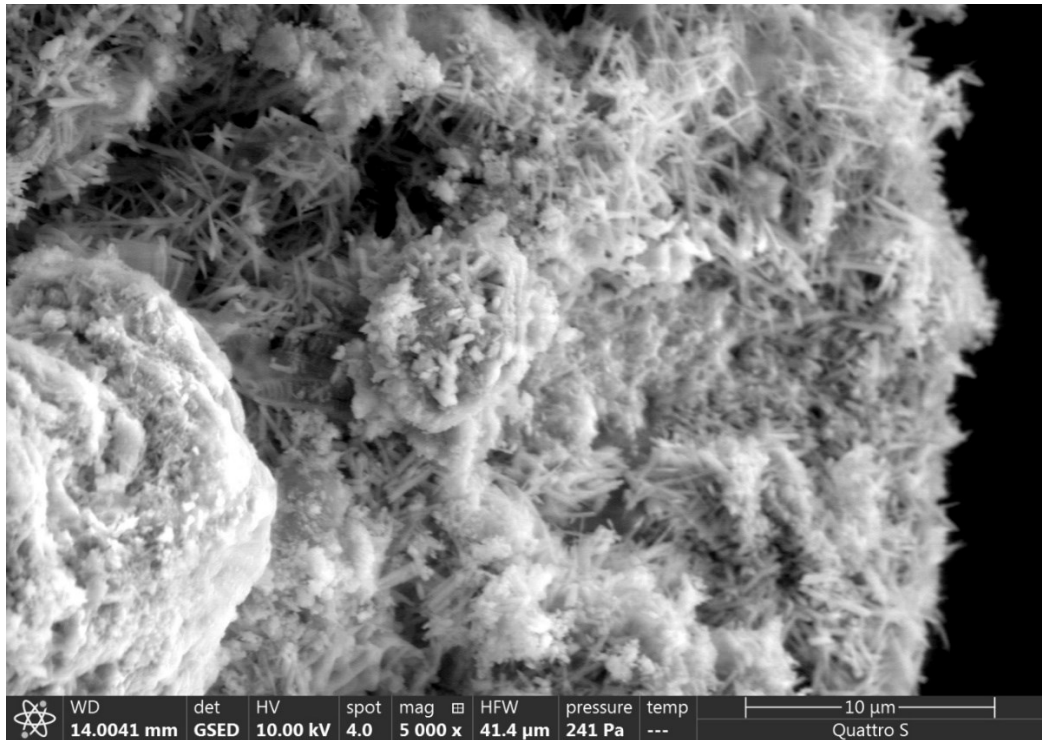
3.1.2. Rezultati i analiza - pretražna elektronska mikroskopija i EDS analiza

Pretražni elektronski mikroskop (SEM) je idealan uređaj za snimanje prijelomnih površina svih vrsta materijala (metali, tekstil, prirodni materijali itd.). Njegovom primjenom uspješno ulazimo u svijet bio-, nano- i mikrotehnologije. Kod SEM-a je moguća i analiza kemijskog sastava prijelomne površine registriranjem rendgenskog zračenja (EDS) snimljene površine.²⁰

Na slikama 12 i 13 prikazana je SEM snimka površine osušenog uzorka alge *Padina pavonica*. Uočena je heterogena, nepravilna struktura alge te nakupine bijele boje na površini promatranog uzorka.

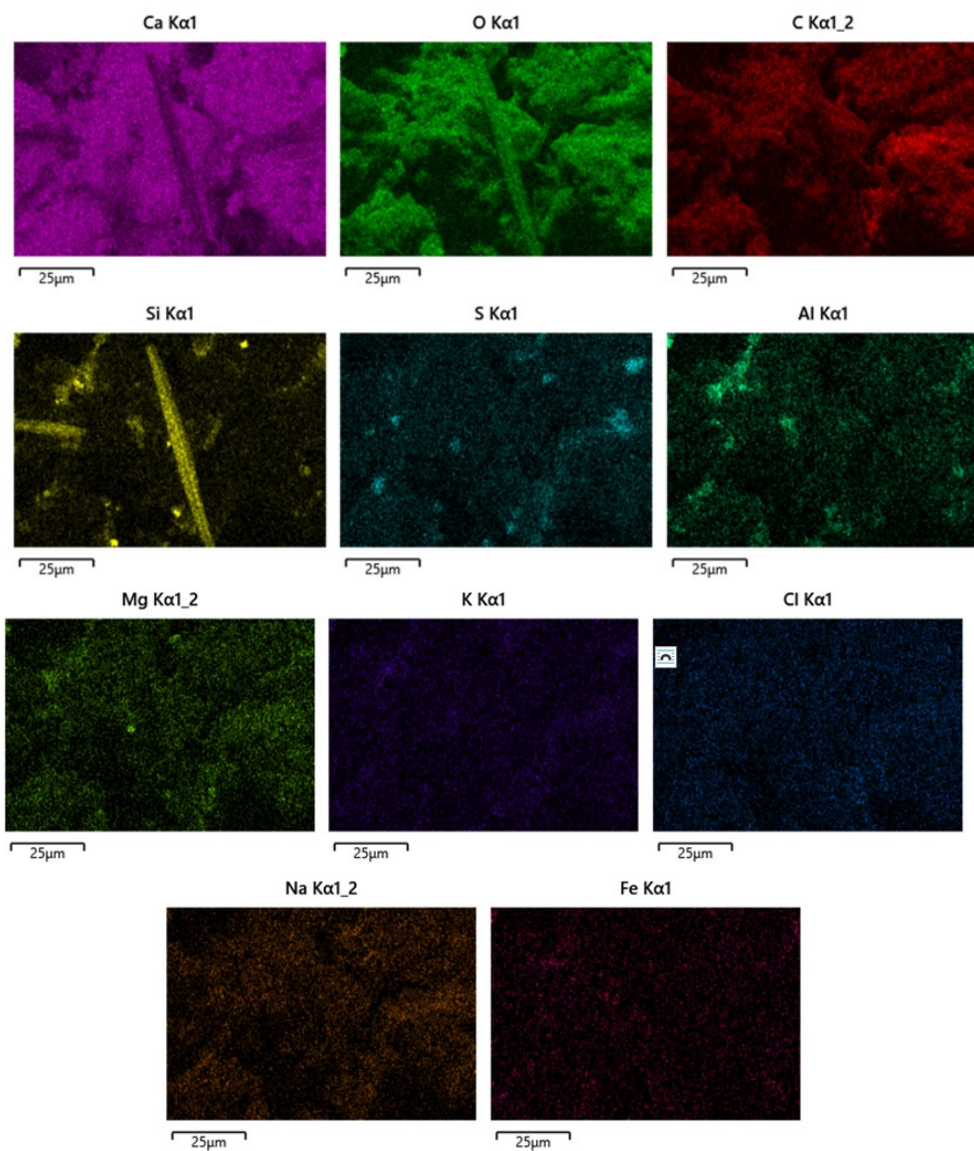


Slika 12. SEM snimka površine uzorka alge snimljena pri uvećanju od 1000 puta.



Slika 13. SEM snimka površine uzorka alge na granici puknuća snimljena pri uvećanju od 5000 puta.

Na slici 14 prikazani su rezultati dobiveni SEM analizom uzorka alge i rezultati EDS analize na pozicijama (1,2 i 3) EDS analizom utvrđena je prisutnost sljedećih kemijskih elementi: Ca, O, C, Si, S, Al, Mg, K, Cl, Na i Fe. Maseni udjeli navedenih elemenata prikazane su u tablici 6..



Slika 14. SEM/EDS analiza uzorka alge *Padina pavonica*.

Tablica 6. Maseni udio detektiranih kemijskih elemenata dobivenih EDS analizom

Kemijski element	Pozicija 1	Pozicija 2	Pozicija 3	Pozicija 4
C	16,81	18,80	18,32	19,25
O	49,44	48,92	53,72	52,53
Na	0,60	0,65	0,30	0,27
Mg	0,57	0,34	0,22	0,42
Al	0,37	0,19	0,13	0,28
Si	9,36	0,28	14,22	0,44
S	0,99	0,73	0,42	0,46
Cl	0,50	0,33	0,22	0,20
K	0,74	0,32	0,24	0,22
Ca	20,36	29,28	12,14	25,87
Fe	0,26	0,16	0,07	0,07
Ukupno	100,00	100,00	100,00	100,00

Iz tabličnog prikaza vidi se da je na svim pozicijama najveća prisutnost Ca, O i C, što potvrđuje prisutnost kalcijeva karbonata, CaCO_3 . Naime, kalcijev karbonat ugrađen je u strukturu alge te općenito smeđim algama daje bijelu boju.

Na pozicijama 3 i 1 detektirani su veći maseni udjeli silicija, nego na pozicijama 2 i 4. . Silicij je sastavni element SEM-om uočenog „štapića“.

Također, osim navedenih elemenata, otkriveni su i predstavnici makroelemenata poput klora i kalija koji održavaju osmotski gradijent te su važni kod ionske izmjene. Vidljive su i male količine sumpora, magnezija, natrija, aluminijska i željeza.

Budući da alga *Padina pavonica* sadrži znatne količine mikro i makro elemenata koristi se kao dodatak u prehrani. Naime, poznata je važnost kalcija kao gradivnog elementa kostiju, zubi i mišića. Također, kalij predstavlja vrlo važan element za pravilno funkcioniranje svih stanica, tkiva i organa u ljudskom tijelu. Magnezij pomaže u regulaciji razine šećera u krvi, potiče normalan krvni tlak i poznato je da sudjeluje u sintezi proteina.⁴³

3.1.3. Rezultati i analiza - spektrofotometrijsko određivanje ukupnih fenola u ekstraktu

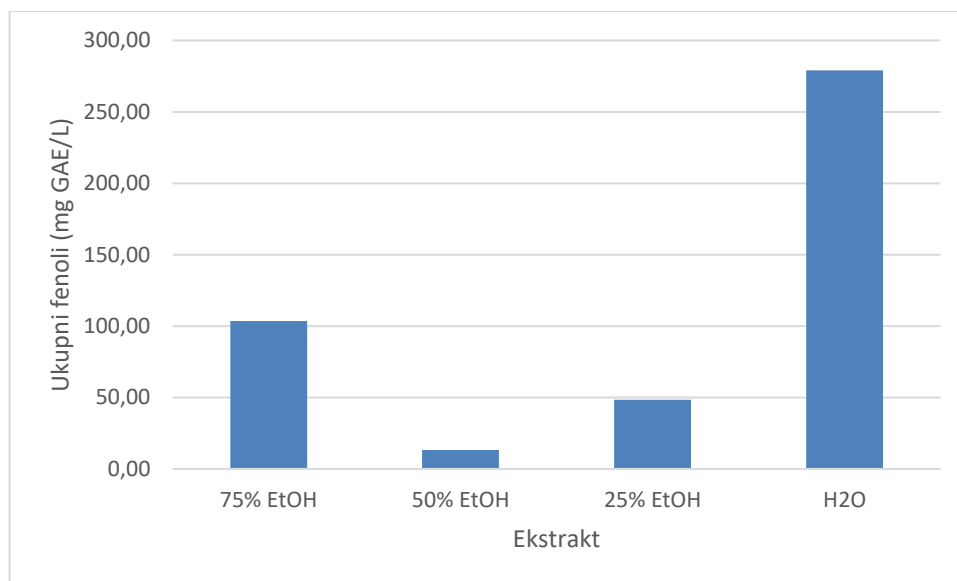
Metode ekstrakcije razlikuju se s obzirom na velik broj različitih skupina fenolnih spojeva koji imaju različitu strukturu i svojstva tako da ne postoji jedinstvena metoda za ekstrakciju svih fenolnih spojeva, već se odabire metoda ovisno o željenoj skupini polifenola ili pak o svojstvima materijala iz kojeg se izoliraju. Najčešće korištene metode za izolaciju fenolnih spojeva su metode ekstrakcije refluksiranjem, Soxhlet ekstrakcija, maceracija i destilacija. Međutim, izolacija fenolnih spojeva često uključuje upotrebu nekih novih tehnika kao što su mikrovalna ekstrakcija, ultrazvučna ekstrakcija, ekstrakcija superkritičnim i subkritičnim fluidima (ekstrakcija s CO₂), ekstrakcija potpomognuta visokim hidrostatskim tlakom i enzimima potpomognuta ekstrakcija.³⁴

Kod većine postupaka ekstrakcije uobičajeno se koriste polarna otapala poput vode, alkohola i acetona, ili pak nepolarna (slabo polarna) otapala poput heksana i kloroforma, kao i mješavine navedenih otapala (u različiti omjerima) s vodom. Također, dobiveni rezultati mogu se izraziti u različitim jedinicama od kojih se najčešće koriste: ekvivalenti galne kiseline (GAE), ekvivalenti fluoroglucinola (PGE), ekvivalenti katehola (CE) itd.⁴⁵

S obzirom na to da ne postoji univerzalan postupak pripreme ekstrakata kao ni postupak određivanja sadržaja fenolnih spojeva u njima, teško je ispravno usporediti dobivene rezultate.

Učinkovitost ekstrakcije te sadržaj ukupnih fenola u pripremljenim ekstraktima znatno ovise o procesnim (ekstrakcijskim) parametrima kao što su: priroda fenola koji se izoliraju, vrsta i sastav otapala, omjer uzorka i otapala, trajanje i temperatura ekstrakcije, tlak, pH te veličina čestica, odnosno postupci predobrade uzorka (sušenje, homogenizacija i dr.).³⁴ Prema dosadašnjim istraživanjima za otapalo etanol – voda optimalna radna temperatura je 40 °C te ekstrakcija potpomognuta ultrazvukom snage 120 W u trajanju od 60 minuta.³⁵

Na slici 15 prikazani su rezultati sadržaja ukupnih fenola u ekstraktima smeđe alge *Padina pavonica*. Rezultati su izraženi u miligramima ekvivalenta galne kiseline po litri uzorka ekstrakta (mg GAE L⁻¹).



Slika 15. Sadržaj ukupnih fenola u ekstraktu smeđe alge.

Naime, eksperimentalni rezultati pokazuju da je sadržaj ukupnih fenola u čistom vodenom ekstraktu 279,16 mg GAE L⁻¹, što ujedno predstavlja najveću dobivenu koncentraciju. Dosadašnje studije koje su istraživale učinkovitost primijenjenog otapala na ekstrakciju fenola iz algi rezultirale su time da su znanstvenici još uvijek podijeljenog mišljenja; od onih koji smatraju da je voda najbolje otapalo za ekstrakciju fenola⁴⁶, do onih čiji rezultati pokazuju najmanju količinu fenola u čistom vodenom ekstraktu.⁴⁷

Prikazani podaci na slici 15 ukazuju na to da promjena volumnog udjela etanola u otopini utječe na koncentraciju ukupnih fenola. U 50 %-tnoj vodenoj otopini etanola određena je najmanja koncentracija ukupnih fenola (13,29 mg GAE L⁻¹), dok su rezultati u 25 %-tnoj vodenoj otopini 3 puta veći (48,38 mg GAE L⁻¹).

U radu Zaragozá, M.C. i suradnika ispitano je djelovanje 30–35 % etanola (EtOH) i 50–75 % EtOH na određivanje fenolnih spojeva iz smeđe alge *Fucus vesiculosus*. Rezultati pokazuju da je gotovo duplo veća koncentracija fenola dobivena uporabom 30–35 % EtOH (277 mg PGE g⁻¹), nego li 50–75 % EtOH (163 mg PGE g⁻¹).⁴⁵

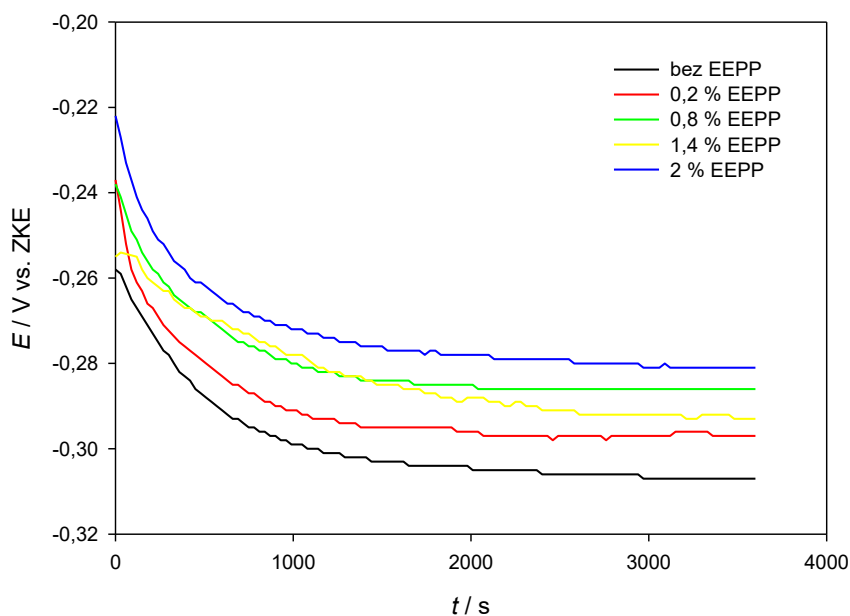
Uporabom 75 %-tne otopine etanola dobivene su najveće vrijednosti fenolnih spojeva (103,60 mg GAE L⁻¹). Stoga su sva daljnja elektrokemijska ispitivanja provedena s navedenim ekstraktom

3.2. Određivanje optimalne koncentracije

Optimalna koncentracija 75 %-tnog etanolnog ekstrakta *Padina pavonica* (EPPP) pri 30 °C određena je primjenom elektrokemijskih metoda, tj. mjerenjem potencijala otvorenog kruga, metodom linearne polarizacije i metodom potenciodinamičke polarizacije.

3.2.1. Rezultati i analiza rezultata - potencijal otvorenog kruga

Rezultati mjerenja potencijala otvorenog kruga bakra tijekom jednog sata u 0,5 mol dm⁻³ otopini NaCl bez i uz dodatak 75 %-tnog etanolnog ekstrakta *Padina pavonica* u volumenskim koncentracijama 0,2 %, 0,8 %, 1,4 % i 2 % pri 30 °C prikazani su na slici 16.

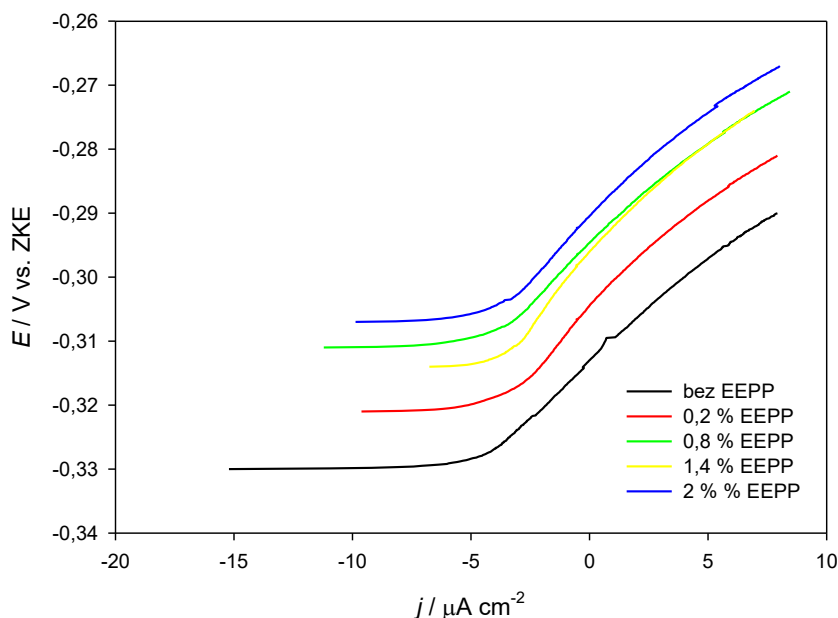


Slika 16. Ovisnost potencijala otvorenog kruga bakra u 0,5 mol dm⁻³ otopini NaCl bez i uz dodatak 75 % etanolnog ekstrakta *Padina pavonica* u volumenskim koncentracijama 0,2 %, 0,8 %, 1,4 % i 2 % pri 30 °C o vremenu.

Na slici 16 vidljivo je da se nakon uranjanja elektrode u otopinu NaCl potencijal otvorenog kruga negativira što je najvjerojatnije zbog adsorpcije kloridnih iona na površinu bakra. Negativiranje potencijala je u početku naglo, a zatim je sve sporije te se nakon određenog vremena uspostavlja na konstantnu vrijednost. Vrijednosti potencijala otvorenog kruga nakon 1 h pozitivnije su u prisustvu 75 %-tnog etanolnog ekstrakta alge u odnosu na potencijal koji je izmjeren u čistoj otopini NaCl. Pozitiviranje potencijala najvjerojatnije je posljedica vezanja organskih i anorganskih spojeva prisutnih u ekstraktu alge.

3.2.2. Rezultati i analiza rezultata - metoda linearne polarizacija

Na slici 17 prikazani su rezultati dobiveni potenciostatskom polarizacijom bakra u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl bez i uz dodatak 75 %-tnog etanolnog ekstrakta *Padina pavonica* u volumenskim koncentracijama 0,2 %, 0,8 %, 1,4 % i 2 % pri $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$



Slika 17. Polarizacijske krivulje bakra u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl bez i uz dodatak 75 %-tnog etanolnog ekstrakata *Padina pavonica* u različitim koncentracijama pri $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Na slici 17. vidljivo je da se porastom koncentracije inhibitora pozitivira elektrodni potencijal. Prema Ohmovom zakonu, ukoliko se napon polarizacije povećava, povećava se i polarizacijski otpor. Vrijednosti polarizacijskog otpora određene su iz nagiba linearnih dijelova krivulja te su prikazane u tablici 7.

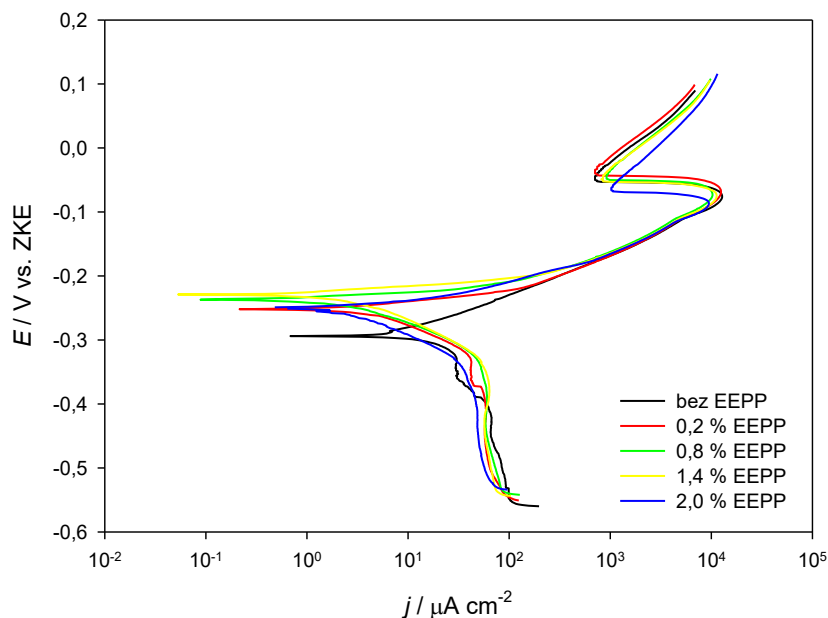
Tablica 7. Korozijski parametri određeni metodom linearne polarizacije za bakar u 0,5 mol dm⁻³ otopini NaCl bez i uz dodatak ispitivanog ekstrakta *Padina pavonica* u različitim koncentracijama

φ (ekstrakt <i>Padina pavonica</i>) (v/v)	E_{kor} / V	R_p / k Ω cm ²
0	-0,3128	3,0874
0,2 %	-0,3048	3,1263
0,8 %	-0,2952	3,3037
1,4 %	-0,2993	4,3432
2,0 %	-0,2905	4,2735

Polarizacijski otpor je mjera otpornosti materijala i što je on iznosom veći materijal je otporniji na koroziju. Tablični rezultati pokazuju da povećanjem volumne koncentracije inhibitora u otopini, dolazi do povećanja otpora, što ujedno predstavlja smanjenje brzine korozije. Najveći otpor dobiven je djelovanjem 1,4 %-tnog etanolnog ekstrakta *Padina pavonice*.

3.2.3. Rezultati i analiza rezultata - potenciodinamička polarizacijska mjerenja

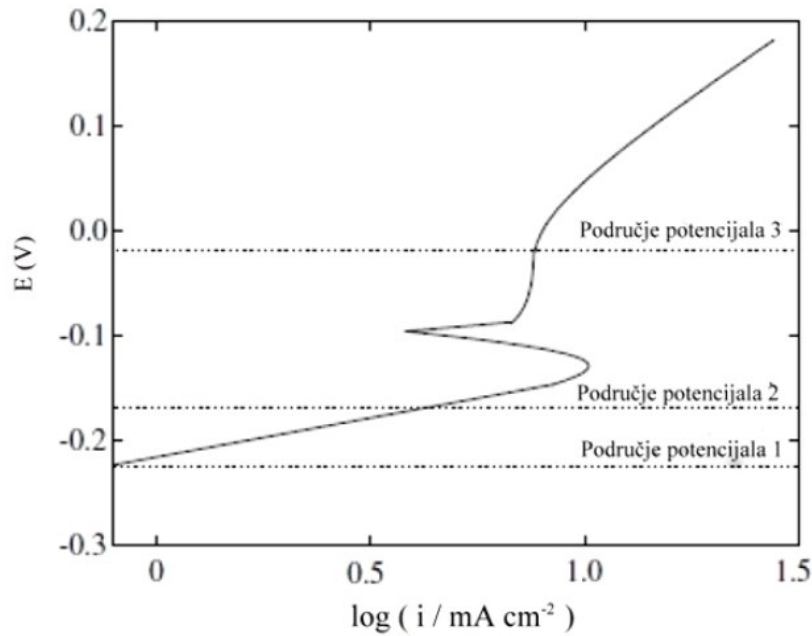
Rezultati potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja bakra u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl bez i uz dodatak 75 %-tnog etanolnog ekstrakta *Padina pavonica* u volumenskim koncentracijama 0,2 %, 0,8 %, 1,4 % i 2 % pri $30 \text{ }^\circ\text{C}$ prikazani su na slici 18.



Slika 18. Anodne i katodne krivulje polarizacije bakra u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl bez i uz dodatak 75 %-tnog etanolnog ekstrakta *Padina pavonica* u različitim koncentracijama pri $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Na slici 18 prikazana anodna i katodna krivulja polarizacije bakra u elektrolitu bez inhibitora te uz dodatak 0,2 %, 0,8 %, 1, 4% i 2,0 % ispitivanog 75 % - tnog ekstrakta alge *Padina Pavonica* pri $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Kako su ispitivanja provedena u NaCl otopini koja je za vrijeme eksperimenta bila u kontaktu sa zrakom, katodna reakcija bi trebala biti redukcija kisika. Anodni dio polarizacijskih krivulja karakterizira otapanje bakra u korozijskom mediju, a može se podijeliti na tri

odvojena područja: linearno Tafelovo područje, pseudopasivno područje i područje u kojem dolazi do porasta gustoće struje (slika 19).



Slika 19. Tipična anodna polarizacijska krivulja za bakar.

U linearnom Tafelovom području smatra se da su reakcije potpuno ograničene prijenosom naboja. Pseudopasivno područje, prema literaturi, objašnjava se zonom nastajanja zaštitnog filma na površini metala, što predstavlja skok u gustoći struje kao posljedicu nastajanja CuCl koji se razvija brže od bilo kojeg drugog kompleksa. Maksimalan skok potencijala praćen je minimalnom promjenom gustoće struje u periodu kada je pokrivenost površine bakra s CuCl najveća. U trećem području, tj. područje u kojem dolazi do nastajanja površinskih spojeva koji ne predstavljaju kompaktni zaštitni film otapanje bakra nastavlja se stvaranjem topljivih Cu(II) spojeva.

Iz polarizacijskih krivulja određeni su korozijski parametri bakra u ispitivanim otopinama pri 30 °C (tablica 8).

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

$$z = \frac{j_0 - j_i}{j_0} \cdot 100 \quad (27)$$

Tablica 8. Korozijski parametri određeni metodom Tafelove ekstrapolacije za bakar u 0,5 mol dm⁻³ otopini NaCl bez i uz dodatak ispitivanog ekstrakta *Padina pavonica* u različitim koncentracijama

φ (ekstrakt <i>P. pavonica</i>) (v/v)	E_{kor} / V	j / $\mu\text{A cm}^2$	b_a / mV dek ⁻¹	b_k / mV dek ⁻¹	z / %
0	-0,2916	18,6140	73,699	-349,953	-
0,2 %	-0,2518	16,8460	51,428	-382,747	9,498
0,8 %	-0,2366	12,9000	107,770	-298,390	30,697
1,4 %	-0,2530	5,0766	36,248	-76,989	72,727
2 %	-0,2506	8,4317	46,459	-260,920	54,7023

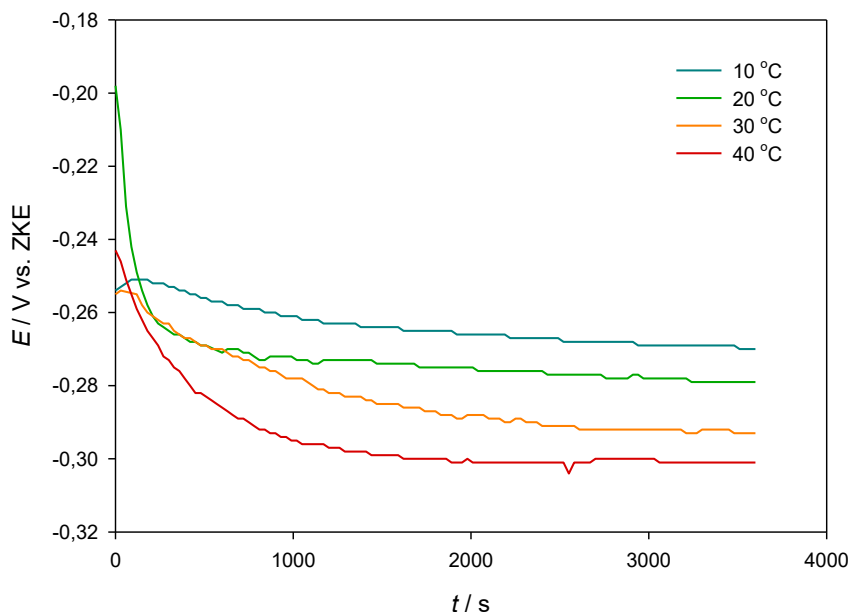
Prema rezultatima prikazanim u tablici 8 očito je da prisutnost 75 %-tnog etanolnog ekstrakta različitih koncentracija smanjuje anodne i katodne gustoće struje što je najvjerojatnije zbog adsorpcije organskih spojeva iz ekstrakta alge *P. pavonica* na metalnu površinu nakon čega djeluju na anodnu reakciju otapanja metala i na reakciju redukcije kisika te na taj način usporavaju proces korozije.

Prema dobivenim rezultatima za inhibitornu djelotvornost na ispitivanom uzorku bakra može se zaključiti da najbolju zaštitu daje ekstrakt volumne koncentracije od 1,4 % (72,727 %), zatim slijede ekstrakti *Padina pavonica* volumne koncentracije 2,0 % i 0,8 %, dok najmanju zaštitu od korozije pokazuje ekstrakt alge u volumnoj koncentraciji 0,2 % (9,498 %).

3.3. Utjecaj temperature

Primjenom metode Tafelove ekstrapolacije za bakar u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl dobivena je optimalna koncentracija 75 %-tnog etanolnog ekstrakta *Padina Pavonica* (EPPP) pri $30 \text{ }^\circ\text{C}$ i iznosila je 1,4 %. Stoga je pri navedenoj koncentraciji ispitan utjecaj temperature ($10 \text{ }^\circ\text{C}$, $20 \text{ }^\circ\text{C}$ i $40 \text{ }^\circ\text{C}$) na korozijsko ponašanje bakra bez i uz dodatak ispitivanog ekstrakta.

3.3.1. Rezultati i analiza rezultata - potencijal otvorenog kruga pri različitim temperaturama

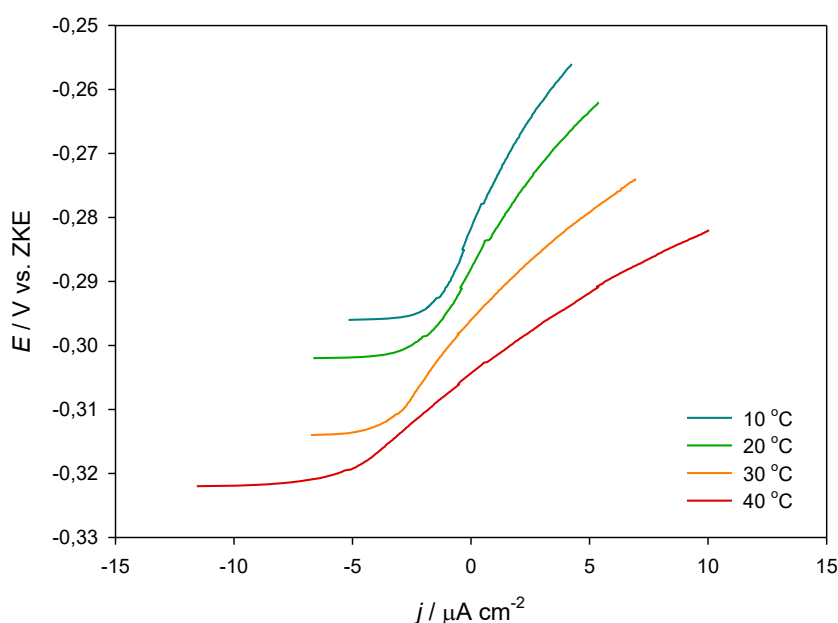


Slika 20. Ovisnost potencijala otvorenog kruga bakra u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl bez i uz dodatak 75 % etanolnog ekstrakta *Padina pavonica* u volumenskoj koncentraciji 1,4 % pri različitim temperaturama o vremenu.

Na slici 20. može se vidjeti da je pri djelovanju viših temperatura (30 i $40 \text{ }^\circ\text{C}$), na početku uočljiv nagli, eksponencijalni pad potencijala, dok se s vremenom ispitivanja uspostavlja konstantna vrijednost.

Pri djelovanju nižih temperatura (10 i 20 ° C) nema velikih skokova potencijala tijekom ispitivanja. Vidljivo je da je vrijednost potencijala najveća pri 10 ° C iz čega proizlazi da je pri toj temperaturi i polarizacijski otpor najveći, odnosno brzina korozije najmanja.

3.3.2. Rezultati i analiza rezultata - metoda linearne polarizacija



Slika 21. Polarizacijske krivulje bakra u 0,5 mol dm⁻³ otopini NaCl bez i uz dodatak 75 % etanolnog ekstrakta *Padina pavonica* u volumenskoj koncentraciji 1,4 % pri različitim temperaturama.

Na slici 21 prikazane su polarizacijske krivulje bakra bez i uz dodatak 75 % etanolnog ekstrakta *Padina pavonica* u volumenskoj koncentraciji 1,4 % pri različitim temperaturama. Vidljivo je da smanjenjem temperature dolazi do povećanja nagiba polarizacijske krivulje što je posljedica povećanja polarizacijskog otpora. Vrijednosti polarizacijskog otpora određene si iz nagiba linearnih dijelova krivulja te su prikazane u tablici 9.

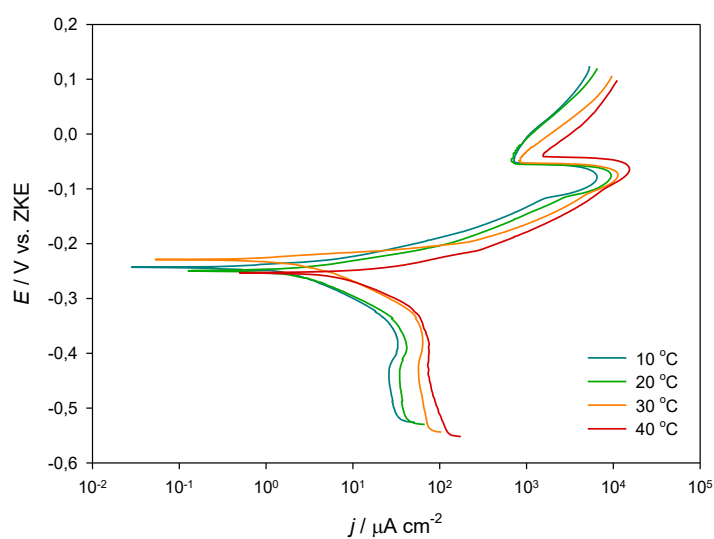
Tablica 9. Korozijski parametri određeni metodom linearne polarizacije za bakar u 0,5 mol dm⁻³ otopini NaCl bez i uz dodatak 1,4 % ispitivanog ekstrakta *Padina pavonica* pri različitim temperaturama

φ (ekstrakt <i>P. pavonica</i>) (v/v)	E_{kor} / V	R_p / k Ω cm ²
10 °C		
0	-0,2839	6,0285
1,4 %)	-0,2823	7,8381
20 °C		
0	-0,2963	4,4081
1,4 %	-0,2882	5,9154
30 °C		
0	-0,3128	3,0874
1,4 %	-0,2993	4,3432
40 °C		
0	-0,3203	2,1270
1,4 %	-0,3049	2,8677

Tablični rezultati pokazuju da smanjenjem radne temperature dolazi do povećanja otpora, što ujedno predstavlja smanjenje brzine korozije. Najveći otpor dobiven je pri radnoj temperaturi 10 °C, dok je najmanji pri 40 °C.

3.3.3. Rezultati i analiza rezultata - potenciodinamička polarizacijska mjerenja

Anodne i katodne krivulje polarizacije bakra u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl bez i uz dodatak 75 % etanolnog ekstrakta Padina pavonica u volumenskoj koncentraciji 1,4 % pri različitim temperaturama prikazane su na slici 22, a korozijski parametri dani su u tablici 10.



Slika 22. Anodne i katodne krivulje polarizacije bakra u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl bez i uz dodatak 75 % etanolnog ekstrakta Padina pavonica u volumenskoj koncentraciji 1,4 % pri različitim temperaturama.

Tablica 10. Korozijski parametri određeni metodom Tafelove ekstrapolacije za bakar u 0,5 mol dm⁻³ otopini NaCl bez i uz dodatak 1,4 % ispitivanog ekstrakta *Padina pavonica* pri različitim temperaturama

φ (ekstrakt <i>P. pavonica</i>) (v/v)	E_{kor} / V	j / $\mu\text{A cm}^2$	b_a / mV dek ⁻¹	b_k / mV dek ⁻¹	z / %
0 (10 °C)	-0,2463	6,3071	50,227	159,57	-
1,4 % (10 °C)	-0,2435	2,9758	113,77	460,20	52,818
0 (20 °C)	-0,2640	14,6840	63,919	331,68	-
1,4 % (20 °C)	-0,2510	4,8400	43,0380	139,06	67,039
0 (30 °C)	-0,2916	18,6140	73,699	-349,953	-
1,4 % (30 °C)	-0,2530	5,0766	36,248	-76,989	72,727
0 (40 °C)	-0,3102	17,1880	73,254	166,94	-
1,4 % (40 °C)	-0,2550	16,6830	42,271	156,85	2,938

Iz podataka prikazanih u tablici 10 može se vidjeti da je najveći stupanj inhibitorске djelotvornosti postignut pri 30 °C i iznosio je 72,727 %.

Kao što je navedeno u dijelu 3.1.1. i 3.1.2. alga *Padina pavonica* sadrži različite skupine spojeva, među kojima i fenole koji su se pokazali kao učinkoviti inhibitori korozije bakra. Njihovo inhibitorско djelovanje se temelji na adsorpciji na površinu bakra te formiranju zaštitnog sloja. Budući da su elektrokemijska mjerenja provedena u temperaturnom području od 10 °C do 40 °C za pretpostaviti je da se porastom temperature mijenja kvalitativan, ali i kvantitativan sastav elektrolita s obzirom na organske i anorganske spojeve početno prisutne u otopini.

Stoga se na osnovu rezultata dobivenih elektrokemijskim mjerenjima može zaključiti da je etanolni ekstrakt *P. Pavonica* djelotvoran inhibitor, no to se ne može sa sigurnošću pripisati specifičnom spoju i/ili grupi spojeva.

3.4. Adsorpcijske izoterme

Kako bi se odredio tip adsorpcije i termodinamički parametri analizirani su modeli adsorpcijskih izoterma, a najbolje slaganje s eksperimentalnim podacima pokazuju Frumkinova i Freundlichova izoterma. Naime, mehanizam adsorpcije etanolnog ekstrakta *Padina pavonica* na površini bakra ispitan je primjenom linearna regresijska analiza. Linearna regresijska analiza najčešće se koristi za određivanje izoterme koja najbolje opisuje adsorpcijski sustav. Za matematičku obradu podataka potrebno je adsorpcijske izoterme prevesti u linearni oblik.

Ocjena pojedinog adsorpcijskog modela provodi se usporedbom korelacijskih koeficijenata. Korelacijski koeficijenti izražavaju mjeru povezanosti između dvije varijable u jedinicama neovisnima o konkretnim jedinicama mjere u kojima su iskazane vrijednosti varijabli. Naime, koeficijent korelacije R^2 ukazuje na izraženiju linearnu povezanost podatka ukoliko je njegova vrijednost bliža broju 1, odnosno slabija što se vrijednost bliži nuli.

3.4.1. Freundlichova izoterma

Freundlichova jednadžba prikazuje ovisnost količine adsorbirane tvari o koncentraciji otopine pri konstantnoj temperaturi i ima sljedeći oblik:

$$Kc^n = \Theta \quad (28)$$

Linearni oblik jednadžbe prikazan je u jednadžbi (29)

$$\log \Theta = \log k + n \log c \quad (29)$$

Određivanjem vrijednosti K , koja prema formuli 29 predstavlja odsječak na y – osi grafa $\log c - \log \Theta$, može se izračunati vrijednost promjene Gibbsove energije

na temelju koje se vrijednosti može odrediti mehanizam adsorpcije inhibitora na površini metala.

$$K = \left(\frac{1}{55,5}\right) \exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}}{RT}\right) \quad (30)$$

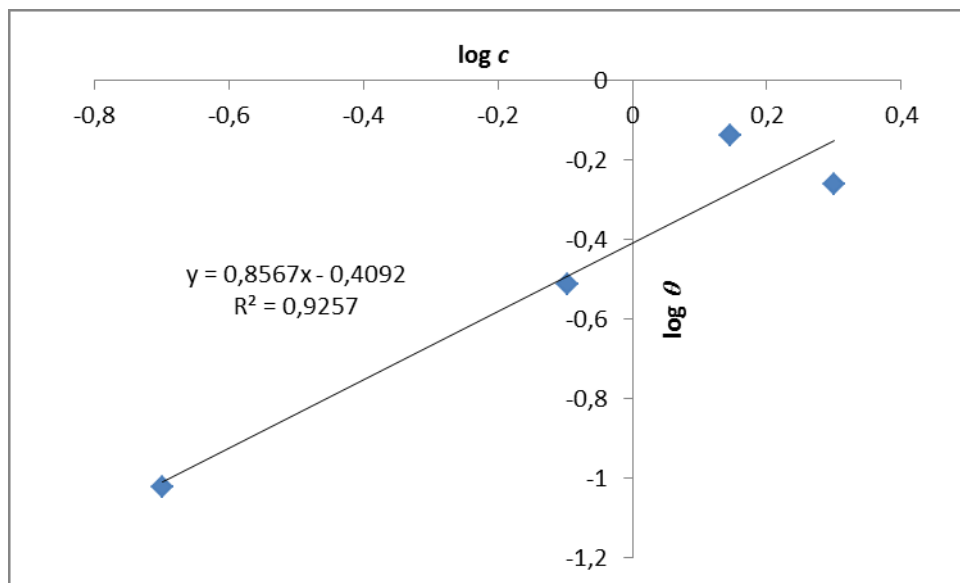
Gdje je:

K – konstanta adsorpcijske izoterme

ΔG° – promjena Gibbsove energije

R – opća plinska konstanta

T – temperatura izražena u kelvinima, K



Slika 23. Freundlichova izoterma ispitivanog ekstrakta kao inhibitora pri 30 °C.

Na slici 23. prikazani su rezultati korištenjem modela Freundlichove izoterme. Model poprilično dobro opisuje eksperimentalne rezultate, što potvrđuje koeficijent korelacije koji iznosi 0,9257.

Korištenjem linearne regresijske analize Freundlichovog modela (2), dobivena vrijednost K se uvrštava u jednadžbu 3, te je matematičkim izračunom dobivena vrijednost promjene Gibbsove energije iznosa $-7,7495 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Prema tablici 2 iz poglavlja 1.3.3. dobivena vrijednost odgovara procesu fizisorpcije inhibitora na površinu metala. Negativne vrijednosti ΔG^o pokazuje da dolazi do spontane adsorpcije organskih spoja iz etanolnog ekstrakta *Padina pavonica* na površini bakra.

3.4.2. Frumkinova izoterma

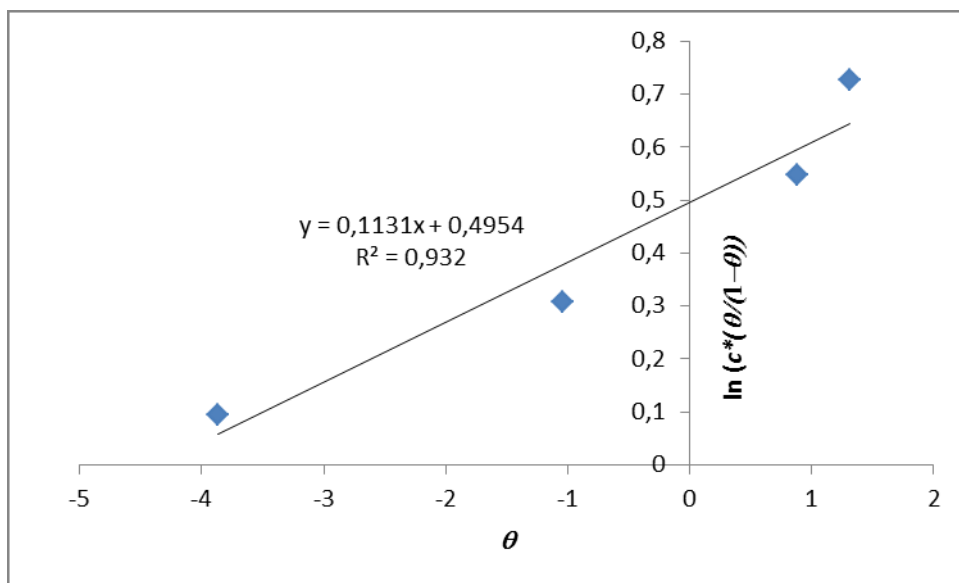
Frumkinova adsorpciona izoterma je prikazana sljedećom jednadžbom:

$$Kc = \frac{\Theta}{1-\Theta} \exp(-2f\Theta) \quad (31)$$

gdje je f konstanta privlačnih ($f > 0$) ili odbojnih ($f < 0$) interakcija između adsorbiranih vrsta na površini elektrode. Za vrijednost konstante $f = 0$ (nema interakcija), a izoterma postaje jednaka Langmuirovoj izotermi.¹³

Logaritmiranjem jednadžbe 4 dobiva se linearni oblik Frumkinove adsorpcijske jednadžbe:

$$\ln \left(c \left(\frac{\Theta}{1-\Theta} \right) \right) = \ln K + 2 f \Theta \quad (32)$$



Slika 24. Frumkinova izoterma ispitivanog ekstrakta kao inhibitora pri 30 °C.

Na slici 24. dana je jednadžba prema modelu Frumkinove izoterme, a vrijednost koeficijenta korelacije iznosa 0,932 dobro opisuje dobivene eksperimentalne rezultate.

Korištenjem izraza 30 izračunata je vrijednost Gibbsove energije koja je iznosila $-12,999 \text{ kJ mol}^{-1}$. Navedena vrijednost potvrđuje da se radi o spontanom procesu fizikalne adsorpcije inhibitora na površini bakra.

3.4.3. Određivanje mehanizma adsorpcije preko energije aktivacije

Ovisnost gustoće korozijske struje i temperature dana je Arrheniusovom jednađbom:

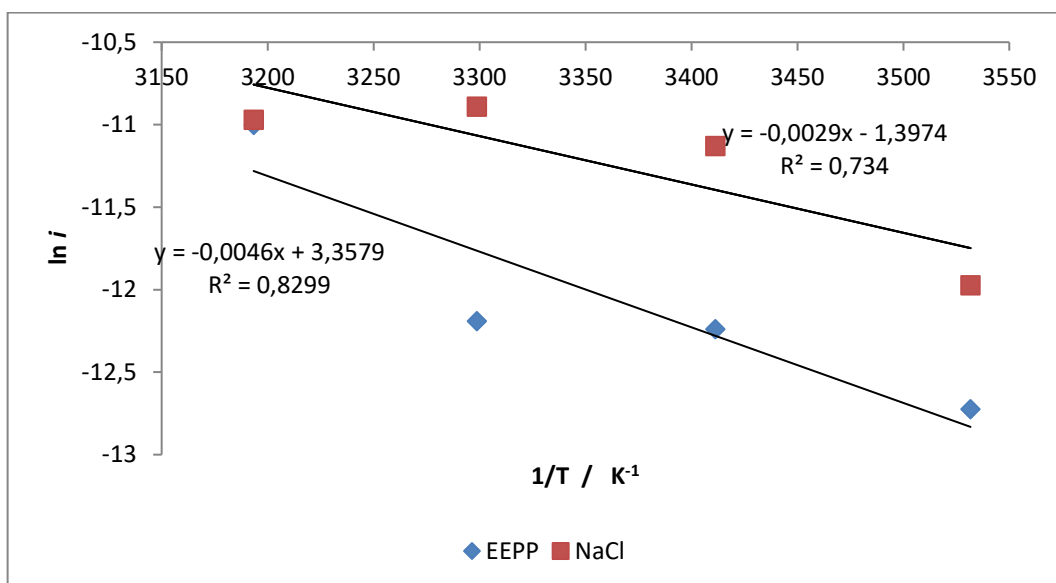
$$j_{kor} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (33)$$

Logaritmiranjem dobivamo linearni oblik navedene jednađbe:

$$\ln(j_{kor}) = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (34)$$

gdje je E_a energija aktivacije korozijskog procesa (kJ mol^{-1}), R je opća plinska konstanta, T je apsolutna temperatura i A je faktor proporcionalnosti.¹⁹

Pomoću prethodno napisane jednađbe može se izračunati energija aktivacije korozijskog procesa. Na slici 25 prikazana je grafička ovisnost logaritma gustoće korozijske struje o $1/T$ za bakar u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl bez i u prisustvu ekstrakta kao inhibitora.



Slika 25. Određivanje energije aktivacije za bakar u $0,5 \text{ M}$ otopini NaCl bez (\blacksquare) i u prisustvu inhibitora (EEPP) (\blacklozenge).

Vrijednosti energija aktivacija dobivene iz nagiba pravaca prikazanih na slici 25 su sljedeći:

$E_{a1} = -24.111 \text{ kJ mol}^{-1}$, u neinhibiranoj otopini NaCl

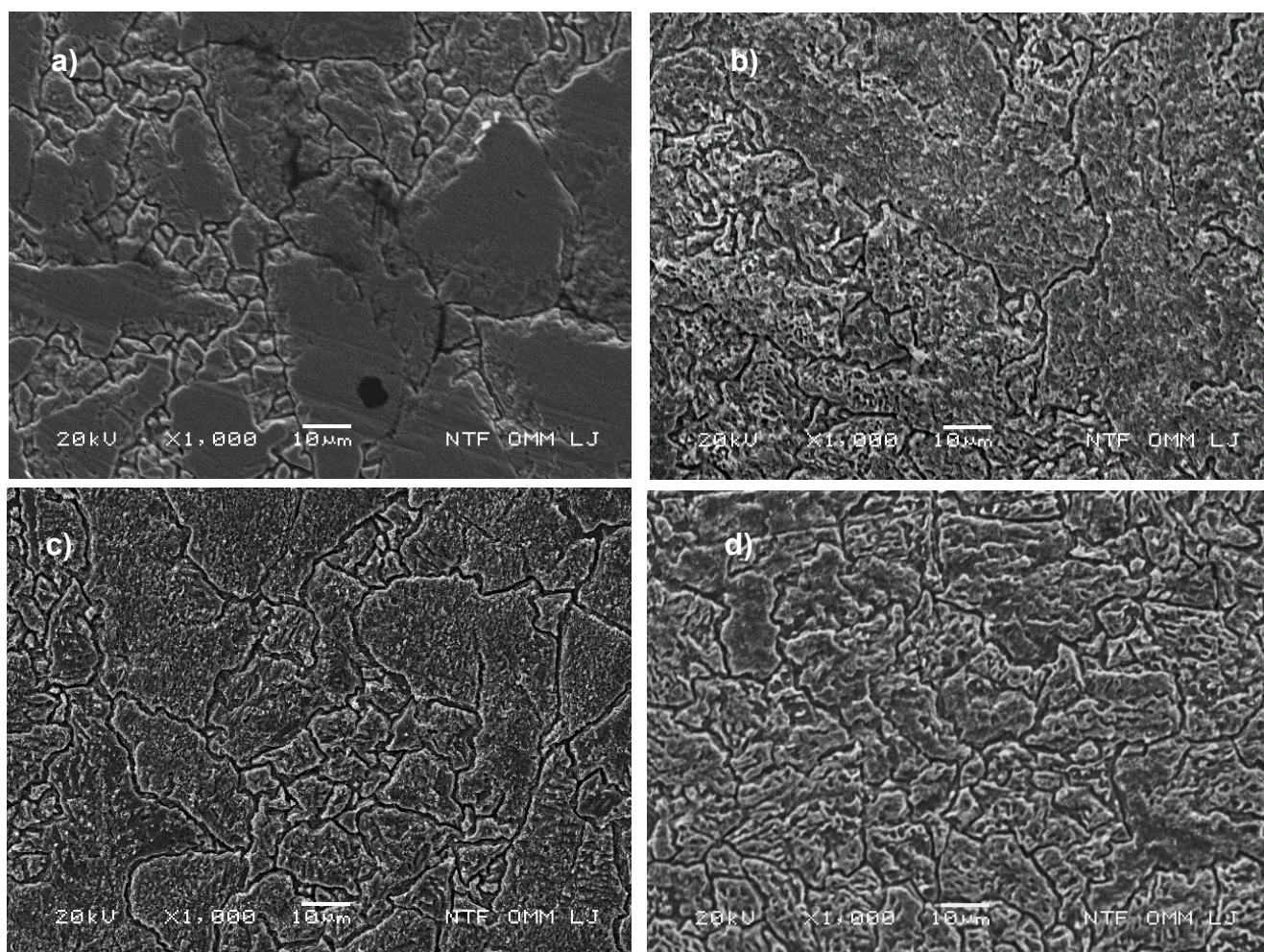
$E_{a2} = -38.244 \text{ kJ mol}^{-1}$, u NaCl otopini uz prisustvo inhibitora (EEPP)

Iz ovisnosti djelotvornosti inhibitora o temperaturi te usporedbe vrijednosti energije aktivacije dobivenih u neinhibiranoj i inhibiranoj otopini, mogu se dobiti informacije vezane za mehanizma djelovanja inhibitora. Prema literaturnim radovima ako je promjena energije aktivacije veća od -80 kJ mol^{-1} , radi se o fizisorpciji, a ako je manja, onda o kemisorpciji.

Tako se smanjenje djelotvornosti inhibicije porastom temperature, te porast energije aktivacije u prisustvu inhibitora najčešće objašnjava fizikalnom adsorpcijom organskog spoja na površini metala.

3.5. Rezultati i analiza rezultata – pretražna elektronska mikroskopija bakra nakon potenciodinamičkih mjerenja

Pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa ispitano je djelovanje 75 % - tnog etanolnog ekstrakta alge kao inhibitora korozije bakra u 0,5 M otopini NaCl pri 30 °C. Snimljena površina uz djelovanje inhibitora pri različitim volumnim koncentracijama prikazana je na slici 26.



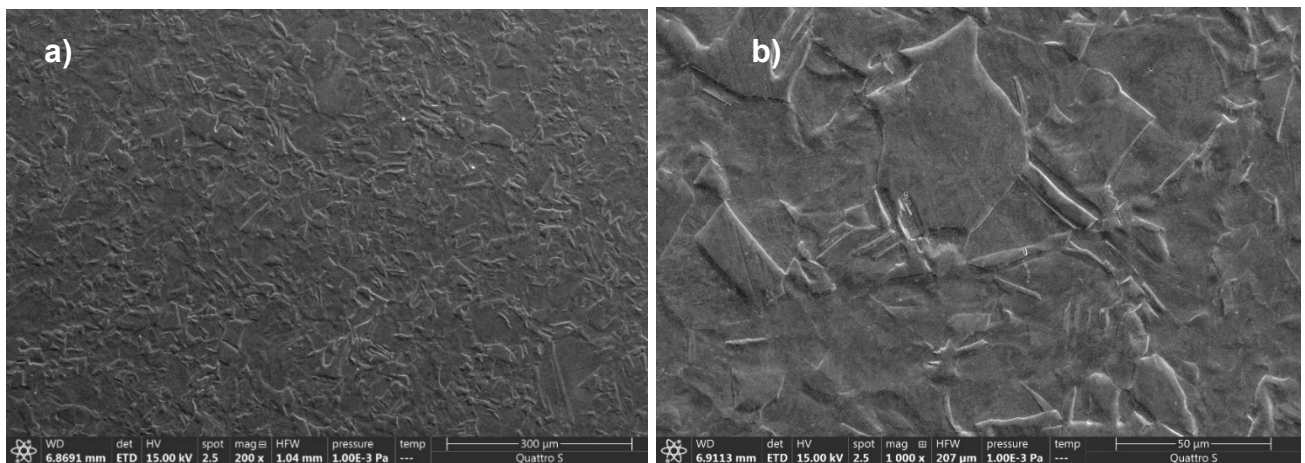
Slika 26. SEM analiza površine bakra uz dodataka 75% - tnog etanolnog ekstrakta inhibitora *Padina Pavonica* u različitim koncentracijama pri 30 °C: a) 0,2 % , b) 0,8 % , c) 1,4 % i d) 2 %

Kako je vidljivo na slici 26a) pri najmanjoj koncentraciji dodanog 75 % - tnog etanolnog ekstrakta inhibitora *Padina pavonica* površina bakra najviše je oštećena. Izraženo oštećenje metalne površine utvrđeno je prisutnošću dubokih ureza uz samo zrno bakra te dodatnim oštećenjima koji se nalaze na cijeloj površini. Iz slike 26c) vidi se da je najmanje oštećenje površine bakra u 0,5 M otopini NaCl uz dodatak 1,4 % volumnog udjela inhibitora. SEM analiza površine bakra nakon ispitivane korozije potvrdila je dobivene elektrokemijske rezultate.

3.6. Bakar

3.6.1. Određivanje mikrostrukture bakra

Slika 27a) prikazuje mikrostrukturu 99,9 % bakra nakon postupka nagrizanja. Naime, pri nagrizanju granice zrna nagrizaju se isključivo granice zrna bakra pri čemu se pojedina zrna ne razlikuju u boji. Navedeni efekt može biti posljedica različitog djelovanja sredstva za nagrizanje (u ovom radu za sredstvo je korištena vodena otopina željezova (III) klorida) ovisno o orijentaciji kristalnih ravnina u odnosu na površinu izbruska.⁴⁸



Slika 27. Uzorak čistog bakra nagrizan vodenom otopinom željezova (III) klorida: a) slikano pri uvećanju od 200 puta, b) slikano pri uvećanju od 1000 puta.

Kako je vidljivo na Slici 27b) mikrostrukturu bakra karakteriziraju poliedarski kristali s velikim brojem sraslaca što je ujedno i karakteristično za površinske centrirane metale s kubičnom kristalnom strukturom i malom energijom pogreške u slaganju ravnine, kao što je i sam bakar. Ukratko definirano, kod sraslaca položaj atoma u kristalima su zrcalne slike u „zrcalu“ koje se nalaze u takvoj granici.

4. ZAKLJUČAK

Temeljem ovog rada izdvojeni su sljedeći zaključci:

- Elektrokemijskim je mjerenjima ispitana mogućnost primjene 75 %-tnog etanolnog ekstrakta *Padina pavonica*, u volumnim koncentracijama 0,2 %, 0,8 %, 1,4 % i 2,0 % kao inhibitora korozije bakra u 0,5 mol dm⁻³ otopini NaCl te je utvrđeno kako ekstrakt *Padina pavonica* ima pozitivan utjecaj na smanjenje korozije.
- *Padina pavonica* sadrži različite skupine spojeva, među kojima i fenole koji su se pokazali kao učinkoviti inhibitori korozije bakra. Njihovo inhibitorско djelovanje se temelji na adsorpciji na površinu bakra te formiranju zaštitnog sloja. Budući da su elektrokemijska mjerenja provedena u temperaturnom području od 10 °C do 40 °C za pretpostaviti je da se porastom temperature mijenja kvalitativan, ali i kvantitativan sastav elektrolita s obzirom na organske i anorganske spojeve početno prisutne u otopini.
- Na osnovu rezultata dobivenih elektrokemijskim mjerenjima može zaključiti da je etanolni ekstrakt *P. Pavonica* 1,4 % v/v pri 30 °C djelotvoran inhibitor (72,727 %) što potvrđuju rezultati dobiveni SEM analizom nakon potenciodinamičkih polarizacijskih mjerenja.
- Primjenom adsorpcijskih izoterma (Freundlichove i Frumkinove) utvrđeno je da se radi o fizisorpcijskom mehanizmu djelovanja spojeva iz ekstrakta alge na površinu bakra.

5. LITERATURA

1. Z. Gulišija, Č. Lačnjevac, Korozija i zaštita materijala, ITNMS, IDK, 2012., Beograd
2. W. Stephen Tait, Handbook of Environmental Degradation of Materials (Second Edition), 2013.
3. J. B. Cotton and I. R. Scholes, Benzotriazole and Related Compounds as Corrosion Inhibitors for Copper, Brit. Corros. J., **2** (1967) 1-5.
4. O. S. Shehata, L. A. Korshed and A Attia, Green Corrosion Inhibitors, Past, Present, and Future, 2017.
5. 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
6. S. Kannan, FT-IR and EDS analysis of the seaweeds *Sargassum wightii* (brown algae) and *Gracilaria corticata* (red algae), Int.J.Curr.Microbiol.App.Sci (2014) 3(4): 341-351
7. B. Aicha, H. Mustapha, B. Lahcen, E. Souad and Z. Hanane, Study of copper corrosion inhibition by the mineralization of the red alga *Gelidium* in nitric acid investigated by chemical and spectroscopic techniques, American Journal of Innovative Research and Applied Sciences., ISSN 2429-5396
8. R. Selva Kumar and V. Chandrasekaran, Chaetomorpha Antennia Extract As A Green Inhibitor For Corrosion Of Brass In 0.1 N Phosphoric Acid Solution Material Science Research India Vol. **12** (2015) 68-78
9. J. Gowtham Sriram, M. Hasan Sadhir, M. Saranya and A. Srinivasan, Chemical Science Review and Letters, **2** (2014) 402-407
10. I. Esib, Z. Dugi, Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
11. URL:<https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:8044:ed-4:v1:en:term:2.8> (10. 8. 2019.)
12. V. Alar, Kemijska postojanost metala, Fakultet strojarstva i brodogradnje. Zagreb, 2015.
13. E. Stupnišek - Lisac, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2007.

14. *M. M. Antonijević, M. Petrović*, Inhibitori korozije bakra, Zaštita materijala 48, broj 3, Beograd, 2007.
15. *D. Kesavan, M. Gopiraman, N. Sulochana*: Green Inhibitors for Corrosion of Metals: A Review, Chemical Science Review and Letters, **1** (2012) 1-8
16. *S. Marzorati, L. Verotta, S. P. Trasatti*, Green Corrosion Inhibitors from Natural Sources and Biomass Wastes, Molecules, **24** (2018) 48.
17. *I. LJ. Jevremović*, Primena organskih inhibitora za sprečavanje pojave korozije niskougleničnog čelika u prisustvu CO₂, doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beogradu, 2015.
18. *M. Ergović Ravančić*, Određivanje brzine i mehanizama adsorpcije fluorida iz vode aktivnim ugljenom pomoću ravnotežnih i kinetičkih modela, doktorska disertacija, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek, 2014.
19. *L. Vrsalović*, Studija inhibitorskog djelovanja fenolnih kiselina na koroziju Al-Mg slitina, doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Split, 2008.
20. *L. Šimeg*: Primjena elektronske mikroskopije u karakterizaciji prirodnih materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2014., Zagreb
21. *Z. Jurun*, Zaštita ugljičnog čelika od korozije u otopini NaCl uporabom komine masline, diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 2018.
22. https://pt.kle.cz/hr_HR/bakar.html (lipanj 2019.)
23. *M. Mihajlovski*, Primjena mikrovalne ekstrakcije za izolaciju bioaktivnih spojeva iz smeđe alge *Dictyota Dichotoma var. Intricate*, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Split, 2018.
24. McHugh DJ; A guide to seaweed industry. Food and agriculture organization of the United Nations, Rome, 2003, ISSN 0429-9345.
25. https://en.wikipedia.org/wiki/Padina_pavonica (kolovoz 2019.)
26. *Y. Freile-Pelegriń, D. Robledo*, Bioactive Phenolic Compounds from Algae, Bioactive Compounds from Marine Foods: Plant and Animal Sources **1** (2013) 113-129
27. *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
28. *Antolić, Nikolić, Źuljević*: Crveni popis morskih alga i morskih cvjetnica hrvatske, institut za oceanografiju i ribarstvo, Split, 2011.

29. V. T. Nguyen, Recovering Bioactive Compounds from Agricultural Wastes,
30. M. M. Vuolo, V. S. Lima, M. R. Maróstica Junior, Phenolic Compounds: Structure, Classification, and Antioxidant Power, *Bioactive Compounds* **1** (2019) 33-50.
31. 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
32. 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.
33. I. Ignat, I. Volf, V. I. Popa, A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables, *Food Chem.* **126** (2011) 1821-1835.
34. M. Rako, Ekstrakti komine grožđa kao inhibitori korozije bakra u NaCl otopini, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Split, 2018.
35. V. Botić, Utjecaj primjenjene metode ekstrakcije na izolaciju bioaktivnih komponenti iz jadranskih *algi Ulva lactuca*, *Dictyota dichotoma* i *Padina pavonica*, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Split, 2018.
36. T. Živko, Određivanje antioksidativnog učinka, ukupnih fenola i tanina u plodu rogača, Diplomski rad, Agronomski fakultet, Zagreb, 2012
37. N. Perez, *Electrochemistry and Corrosion Science*, University of Puerto Rico at Mayaguez, 2016.
38. S. Manimegalai, P. Manjula, Thermodynamic and adsorption studies for corrosion inhibition of mild steel in aqueous media by *Sargasam swartzii* (brown algae). *Journal of Material and Environmental Science*, **6** (2015) 1629-1637.
39. A. Khanra, M. Srivastava, M. P. Rai, R. Prakash, Application of Unsaturated Fatty Acid Molecules Derived from Microalgae toward Mild Steel Corrosion Inhibition in HCl Solution: A Novel Approach for Metal–Inhibitor Association. *ACS Omega*, **3** (2018) 12369–12382.
40. M. Ramdani, H. Elmsellem, N. Elkhiafi, B. Haloui, A. Aouniti, M. Ramdani, Z. Ghazi, A. Chetouani and B. Hammouti, *Caulerpa prolifera* green algae using as eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl media *Der Pharma Chemica*, **7** (2015) 67-76
41. S. West Holler, *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1999.,
42. https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/Nastavni_tekst_Molekuls_ka_spektroskopija.pdf (11.09.2019.)
43. S. Kannan, FT-IR and EDS analysis of the seaweeds *Sargassum wightii* (brown algae) and *Gracilaria corticata* (red algae), *Int.J.Curr.Microbiol.App.Sci*, **3** (2014) 341-351

44. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C71432&Type=IR-SPEC&Index=2#IR-SPEC>, (rujan 2019.)
45. *I. Generalić- Mekinić, D. Skroza, V. Šimat, I. Hamed, M. Čagalj, Z. Popović Perković*, Phenolic Content of Brown Algae (Pheophyceae) Species: Extraction, Identification, and Quantification, *Biomolecules*, **9** (2019) 244
46. *L. Machu, L. Misurcova, J. Vavra Ambrozova, J. Orsavova, J. Mlcek, J. Sochor, T. Jurikova*, Phenolic content and antioxidant capacity in algal food products. *Molecules*, **20** (2015) 1118–1133.
47. *M. S. Tierney, T. J. Smyth, M. Hayes, A. Soler-Vila, A. K. Croft, N. Brunton*, Influence of pressurised liquid extraction and solid–liquid extraction methods on the phenolic content and antioxidant activities of Irish macroalgae. *Int. J. Food Sci. Tech.* **48** (2013) 860–869.
48. *H. Schumann*; Metalografija (prijevod s njemačkog jezika 9. izdanje, 1975)., Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet; Beograd, 1981.
49. *Hrepić A*: Inhibicija korozije metala uporabom *Padina pavonica* (Linnaeus) Thivy ekstrakta, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Split, 2019.
50. *T. Živko*: Određivanje antioksidativnog učinka, ukupnih fenola i tanina u plodu rogača, Agronomski fakultet, Zagreb, 2012.
51. *D. M. Bastidas, B. Valdez, M. Schorr and J. M. Bastidas*, Corrosion of copper intrauterine devices: review and recent developments, *Corros Rev.*, **37** (2019) 307–320.