

UNIVERZITET SINGIDUNUM
BEOGRAD
DEPARTMAN ZA POSLEDIPLOMSKE STUDIJE

DOKTORSKA DISERTACIJA

BILJNI EKSTRAKTI KAO NETOKSIČNI INHIBITORI KOROZIJE
MATERIJALA: SVOJSTVA, PRIMENA I DOPRINOS ZAŠTITI ŽIVOTNE
SREDINE

MENTOR

dr Sanja Stevanović

STUDENT: Maja R. Stevanović

BROJ INDEKSA: 485069/2019

Beograd, 2022. godine

SADRŽAJ

1. UVOD	4
2. TEORIJSKI DEO	7
2.1. KOROZIJA	7
2.1.1. Vrste korozije	7
2.1.2. Zaštita materijala od korozije i životna sredina	13
2.1.3. Razvoj novih zelenih inhibitora korozije materijala	15
2.2. BILJNI EKSTRAKTI KAO ZELENI INHIBITORI KOROZIJE	17
2.2.1. Metode dobijanja biljnih ekstrakata	18
2.2.2. Svojstva biljnih ekstrakata	21
2.3. Metode karakterizacije materijala	23
2.3.1. Elektrohemijske metode	23
2.3.1.1. Voltometrija	23
2.3.1.2. Spektroskopija elektrohemijske impedanse	24
2.3.1.3. Metode određivanja brzine korozije	25
2.3.1.4. Metoda linearne voltametrije (Tafelova metoda)	27
2.3.2. Tehnike za površinsku karakterizaciju	29
2.3.2.1. Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetska disperziono atomskom analizom	29
2.3.3. Metode karakterizacije dobijenih biljnih ekstrakata	31
2.3.3.1. Tečna hromatografija visokih performansi	31
2.3.3.2. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom	33
3. EKSPERIMENTALNI DEO	35
3.1. Dobijanje ekstrakata	35
3.2. Određivanje sastava ekstrakata	36
3.3. Elektrohemijska merenja inhibitorskog efekta ekstrakata	37
3.4. Merenja antioksidativnog potencijala i sposobnosti inhibicije korozije ekstrakata zrna crvenog kukuruza	37
3.5. Eksperimenti korozione zaštite aluminijumske legure benzotriazolom	39

4. REZULTATI I DISKUSIJA	41
4.1. Rezultati ispitivanja sastava ekstrakata	41
4.1.1. Hemijski sastav ekstrakata divljeg kestena i šipka	41
4.1.2. Hemijski sastav ekstrakta tamnocrvenog kukuruza	43
4.2 Rezultati korozivnih ispitivanja	46
4.2.1. Rezultati korozivnih ispitivanja ekstrakata šipka i divljeg kestena	46
4.2.2. Rezultati elektrohemijskog ispitivanja ekstrakta tamnocrvenog kukuruza	61
4.2.3. Rezultati ispitivanja zaštite aluminijumske legure benzotriazolom kao inhibitorom korozije	65
5. ZAKLJUČAK	73
6. LITERATURA	77

1. UVOD

Korozija je uobičajen termin za neželjeno razaranje materijala usled delovanja spoljne sredine, a posledica je različitih interakcija između materijala i njegove okoline [1]. U užem smislu ovaj termin odnosi se na propadanje metala, koji su tokom određenog vremenskog perioda izloženi faktorima iz okruženja. Tada, usled hemijskih ili elektrohemijskih procesa koji se odvijaju na površini metala, dolazi do menjanja njegovih fizičko-hemijskih svojstava [2].

Veoma je važno razumeti da je korozija prirodni proces i da se spontano odigrava težeći da sistem dovede u stanje najniže moguće energije. Da bi se proizveli metali, a metalni materijali dobili u vidu u kome se koriste, neophodno je da se uloži velika količina energije. U tehnološkim procesima kao što su: iskopavanje rude iz rudnika, prerađivanje u topionici i rafinaciji, ulaže se velika količina energije, ali takođe i u finalnoj preradi kako bi dobio komercijalno upotrebljiv metalni proizvod. Nasuprot ovome, u procesu korozije taj metalni proizvod reaguje sa kiseonikom, prisutnim u vazduhu i u prisustvu vlage formira hidratizane okside, koji su po sastavu slični sastavu polazne rude. Na taj način, metal se vraća u stanje najniže moguće energije. Zbog toga što je korozija spontan, prirodni proces, potrebno je ulagati dosta napora za zaštitu materijala od korozije.

Proces korozije uvek mora da se posmatra uzimanjem u obzir obe komponente sistema: materijala i njegove okoline. Neće jedna ista okolina biti jednako agresivna u pogledu korozije na različite materijale. Važi i obrnuto, jedan materijal neće isto da se ponaša u različitim sredinama u kojima se nađe; neka sredina će biti koroziono agresivna po taj materijal, dok druga neće.

Ne dovodi svaka korozija nužno do štetnog razaranja materijala. Nekada na površini metala nastane kompaktan oksidni sloj – film, koji štiti materijal od dalje oksidacije po dubini, tako da on predstavlja najbolju zaštitu. Takav film je pasivan u odnosu na okolnu sredinu i proces se naziva pasivizacija [1].

Nasuprot ovome, štete nastale usled razaranja materijala korozijom, kako u pogledu oštećenja konstrukcija, tako i štetnih efekata po životnu sredinu, veoma utiču na ekonomiju društva u celini. Prema najnovijim procenama svake godine kontrola korozije i sanacija njenih posledica košta svet enormnih 2,5 milijardi USD ili 3,5% globalnog BDP [3]. Jednako je važna i činjenica da nesreće i kvarovi povezani sa korozijom mogu dovesti do gubitka ljudskih života i zagađenja životne sredine.

Kako bi se razvile metode i sredstva za zaštitu od korozije, neophodno je poznavati vrste korozije i načine njenog dejstva na materijale. Osim toga, bitno je i poznavanje dosadašnjih načina zaštite od korozije, kao i potencijala biljaka, kao izvora inovativnih supstanci za razvoj novih inhibitora korozije, ako se ima na umu doprinos zaštiti životne sredine.

Inhibitor korozije je supstanca koja, kada se doda u korozionu sredinu, usporava brzinu korozije [1]. Kako je koroziju, kao prirodan proces, nemoguće izbeći, uloga inhibitora je da taj proces uspori do tehnološki prihvatljivih vrednosti. Inhibitori se dodaju u zatvorene ili otvorene sisteme kako bi se usporila tj. inhibirala koroziona agresivost sredine.

Savremena naučna istraživanja, predstavljena u teorijskom delu, usmerena su ka biljnim materijalima iz dva razloga, a osnov za oba je ekološki aspekt. Jedan razlog je pronalaženje novih, netoksičnih, neškodljivih i efikasnih inhibitora, a drugi je valorizacija biomase, koja bi ostala neiskorišćena i negativno uticala na životnu sredinu.

Polazna hipoteza u disertaciji je: „Korišćenje zelenih inhibitora korozije može imati veliki uticaj na zaštitu životne sredine“. Korozivna degradacija materijala jedno je od najvažnijih pitanja koja dovode do smanjenja investicionih dobara. Ekonomski troškovi korozije su izuzetno visoki, a velike količine novca se troše na sprečavanje korozije i zamenu korodiranih materijala.

Predmet istraživanja u ovoj disertaciji su inovativni materijali, prvenstveno dobijeni iz biljaka, za potencijalnu primenu u vidu inhibitora korozije. Većina visoko efikasnih inhibitora korozije za čelik i liveno gvožđe, kao ključnih građevinskih materijala za industriju i građevinarstvo, toksični su i ekološki neprihvatljivi. Postoji velika potreba da ovakvi materijali budu zamenjeni u bliskoj budućnosti. Istraživanje u ovoj disertaciji nudi ekološki prihvatljiv pristup, zasnovan na prirodnim materijalima dobijenim ekstrakcijom biljaka, takozvanih zelenih inhibitora, koji mogu da zamene inhibitore sa štetnim dejstvom po okolinu. Savremenim eksperimentalnim tehnikama praćena su antikorozijska svojstva biljnih ekstrakata.

Cilj istraživanja je da se pronađe netoksičan, biorazgradivi biljni ekstrakt koji može da pokaže efekat inhibicije korozije u različitim eksperimentalnim uslovima. Ekstrakti dobijeni iz plodova šipka, divljeg kestena, crvenog kukuruza i sirka ispitivani su u različitim korozionim sredinama na podlogama od čelika, aluminijuma, cinka i bakra. Antikorozijske sposobnosti ovih materijala upoređene su sa komercijalno dostupnim antikorozijskim materijalom benzotriazolom koji poseduje izuzetne antikorozijske sposobnosti i spada u noviju generaciju ekološki prihvatljivih inhibitora. Cilj

ovog istraživanja je ne samo da se ispuni zahtev da inhibitor bude neškodljiv za životnu sredinu, već da bude efikasan, bar blizu već korišćenih i u literaturi dostupnih konvencionalnih inhibitora.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. KOROZIJA

2.1.1. Vrste korozije

Korozija se najčešće klasifikuje na dva načina: prema mehanizmu nastajanja i prema načinu prostiranja, odnosno geometriji korozivne oblasti.

Prema mehanizmu nastajanja koroziju delimo na hemijsku i elektrohemijsku koroziju.

Hemijska korozija – nastaje reakcijom između metala i nemetala, odnosno neprovodnog agensa [2]. To mogu biti: kiseonik, hlor, azot, sumpor i slično. Hemijska korozija je zapravo korozija metala i legura u neelektrolitima – može se odvijati i u prisustvu organske supstance.

Pri hemijskoj koroziji nastaju jedinjenja metala i nemetala, najčešće oksidi i sulfidi. Najčešće je prouzrokovana vrućim gasovima ili nevodenim rastvorima, kao što su razna ulja ili goriva. Hemijsku koroziju izazvanu gasovima možemo da zapazimo kod ventila i ispusnih cevi, kao i prilikom zavarivanja, gde su prisutni gasovi na visokim temperaturama. Tada dolazi do kontakta atoma gasa i metala. Gasna korozija je naročito izražena u industrijskim postrojenjima koji rade na povišenim temperaturama i pritiscima u atmosferi bogatoj kiseonikom, hlorom, hlorovodonikom ili sumpordioksidom. Korozija u tečnim neelektrolitima se vrlo često sreće na naftovodima. Tada pod dejstvom jedinjenja sumpora ili ugljen dioksida, koja su rastvorena u nafti, dolazi do hemijske korozije. Hemijska korozija se može predstaviti sledećim jednačinama:



Gde je Me-atom metala, X-korozivni agens, n, m – celi brojevi

Elektrohemijska korozija – uobičajeno se javlja kod metala pod uticajem vodenih rastvora kiselina, baza, soli, vlage, ali i dejstvom nekih enzima biološkog porekla. Za nastanak reakcije neophodno je prisustvo elektrolita. To su supstance koje u sebi sadrže slobodne jone, što im daje sposobnost jonskog prenosa struje. Kada se nađe u rastopu ili u rastvoru, elektrolit se razloži na jone, usled čega će doći do reakcija oksidacije i redukcije, a sam elektrolit će biti sredina koja učestvuje u oksido-redukcionom procesu. Metal koji otpusti elektrone (oksidacija) postaje anoda, a onaj koji veže elektrone (redukcija) lokalno postaje katoda. Drugim rečima, metal koji korodira je donor elektrona i on podleže oksidaciji, ali u isto vreme dolazi do redukcije drugog materijala. U tim lokalnim područjima između anode i katode uronjenih u elektrolit dolazi do formiranja lokalnih

galvanskih elemenata, a to je elektrohemijska korozija pri kojoj dolazi do pretvaranja hemijske energije u električnu energiju koju je moguće izmeriti.

Nastanak i odvijanje elektrohemijskih reakcija zavisi od elektrodnih potencijala. Elektrodni potencijal je karakteristika svakog metala i izražava se prema referentnoj elektrodi, a standardni elektrodni potencijal je izražen u odnosu na standardnu vodoničnu elektrodu (SHE - standard hydrogen electrode), pri standardnim uslovima (na 25 °C i atmosferskom pritisku). Takva elektroda se sastoji od platinske (Pt) žice, uronjene u rastvor kiseline, sa aktivitetom vodoničnih jona koji je jednak jedinici. Konvencijom je usvojeno da je potencijal redukcije vodoničnih jona na takvoj elektrodi jednak nuli ($E^0=0,000$ V) odnosno da je njen potencijal jednak nuli, pa se ovi potencijali još nazivaju i redukcionim potencijalima, E . Lista standardnih redukcionih potencijala za neke od elemenata, u odnosu na SHE, prikazana je u tabeli 1 [1].

Tabela 1. Standardni redukcionih potencijali nekih elemenata na 25 °C

Elektrodna reakcija	E /V
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3,05
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	-2,93
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2,71
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1,66
$\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}_{(\text{s})}$	-0,76
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	0,44
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0,25
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,04
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ *(referentna)	0,000
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}$	0,789
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	0,800
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	1,50

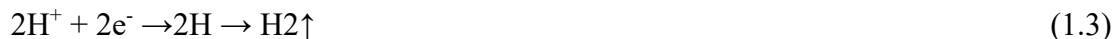
Pokretačka snaga za početak korozije, odnosno protok struje je razlika potencijala između dva metala. Iz tabele standardnih elektrodnih potencijala može se zaključiti kako će se ponašati metali jedan u odnosu na drugi.

Procesi koji prate elektrohemijsku koroziju se mogu predstaviti opštim reakcijama:

1. ANODNI PROCES (po pravilu to je oksidacija, odnosno jonizacija metala), rastvaranje metala, praćeno oslobađanjem elektrona:



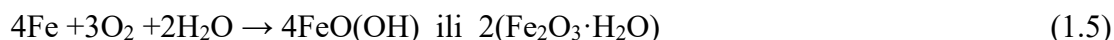
2. KATODNI PROCES I (redukcija vodonika, H^+), na delu je trošenje elektrona:



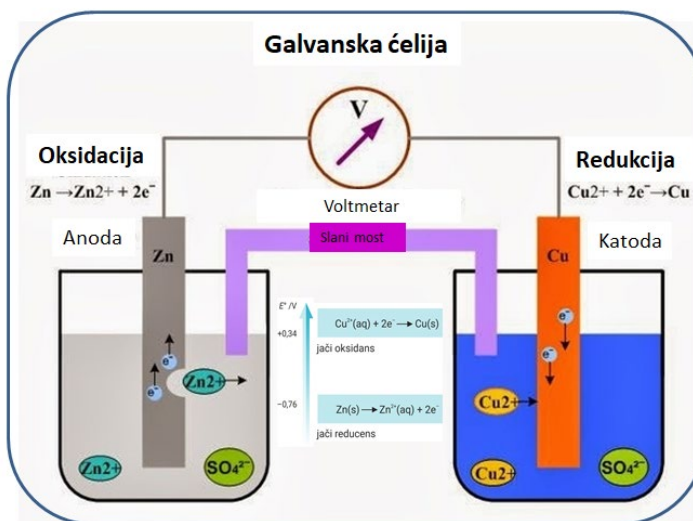
2. KATODNI PROCES II (ovaj proces se pripisuje redukciji kiseonika, O_2)



Na konkretnom primeru Fe reakcija će biti:



Ovi procesi su na primeru prikazani na slici 1, gde su anoda i katoda metali uronjeni u elektrolite, koji su međusobno povezani provodnikom. U pitanju su dva metala različitih elektrodnih potencijala, a nastanak galvanskog elementa (sprega) moguće je registrovati protokom električne struje.



Slika 1. Primer elektrohemijske korozije dva metala

Ovakav primer je analogan situaciji kada su dva metala u direktnom kontaktu, ili kada na osnovnom metalu postoji oblast drugačijeg potencijala, odnosno kada postoje lokalni mikrogalvanski spregovi gde su anoda i katoda povezane kroz rastvor (elektrolit) jonskom strujnom putanjom, a preko metala su povezani elektronskim putem. Elektrohemijska reakcija uključuje prenos elektrona sa jedne vrste na drugu, uzrokujući protok jednosmerne struje kroz lokalnu galvansku ćeliju. *Anoda*, na kojoj dolazi do korozije je mesto na površini metala gde atomi metala odlaze u rastvor, pri čemu dolazi *do gubitka mase*. Na katodi ne dolazi do korozije i gubitka mase.

Uzroci formiranja mikrogalvanskih spregova na površini jednog metala mogu da budu brojni: postojanje defekata u kristalnoj rešetki, mikrooštećenja površine, prisustvo nečistoća u metalu itd. To su sve mesta drugačijeg potencijala u odnosu na osnovni metal.

Nekada dolazi do istovremenog delovanja hemijske i elektrohemijske korozije. U preglednom radu [4] predstavljena je hemijska korozija nekih metala i legura, do koje dolazi u rastvorima elektrolita. Uočeno je da se neke legure i metali, a posebno gvožđe i hrom, brže rastvaraju u elektrolitima nego što bi to bio slučaj kada bi se brzina njihove korozije računala prema zakonitostima elektrohemije. Kada se koriste gravimetrijske ili analitičke metode, dobijaju se rezultati brzine korozije koji su viši u odnosu na elektrohemijske metode. Ovo je naročito izraženo na povišenim temperaturama. Takvo odstupanje ukazuje da se, uporedo sa elektrohemijskim rastvaranjem, odigrava hemijsko rastvaranje, koje je nezavisno od potencijala. Postoje slučajevi kada je mehanizam hemijskog rastvaranja zapravo dominantan proces kod metala. Predloženo je nekoliko mehanizama koji opisuju mogući način odvijanja hemijske korozije: mehanizam raspadanja površine metala, mehanizam kontrolisan filmom na površini metala, mehanizam direktnog hemijskog rastvaranja.

Prilikom hemijskog rastvaranja opaža se i pojava izdvajanja vodonika, ali ni taj proces pri hemijskoj koroziji, ne pokorava se zakonitostima elektrohemije.

Podela korozije prema načinu prostiranja i geometriji korozione oblasti

Područja na kojima se anodne i katodne reakcije javljaju mogu se protezati od položaja na površinama na udaljenosti od nekoliko atoma, preko mikroskopskih područja, pa čak do makroskopskih područja koja se protežu na stotine kvadratnih metara. Kada su lokacije toliko blizu jedna drugoj da se ne mogu razlikovati kaže se da dolazi do **uniformne** tj. **homogene** korozije. Ovo je po načinu prostiranja **površinska** korozija. Do takve korozije dolazi kada je cela površina materijala izložena agresivnoj sredini pri veoma sličnim uslovima, tako da materijal ravnomerno korodira. Lako uočljiv primer uniformne, homogene korozije je rđanje gvožđa. Tada dolazi do ravnomernog gubitka mase metala, tj. smanjivanja debljine metala po celoj površini. Korozija može da se javi i na metalima i legurama na kojima se formira veoma veliki broj identičnih mikrokorozionih spregova i tada se metal ravnomerno rastvara [1].

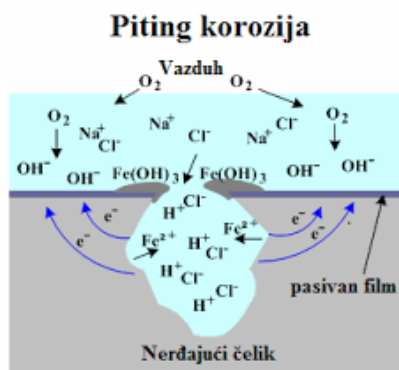
Površinska korozija ne mora biti štetna, ukoliko nastanu homogeni proizvodi korozije koji poput zaštitnih prevlaka štite metal (bakar, aluminijum...) od dubinskog razaranja. Novonastala prevlaka koja štiti osnovni metal raste na račun gubitka mase tog metala.

Nehomogena korozija se javlja na tačno lokalizovanoj ograničenoj površini, praćena obično veoma brzom oksidacijom metala na maloj, ograničenoj površini. Kada je lokalna, dublje prodire u metal. Ona može da bude interkristalna – rasprostire se po dubini metala, nekada bez površinskih promena, te se teško uočava. Tada vrlo često dolazi do pucanja tj. perforacije materijala što može da dovede do katastrofalnih posledica kao na primer, do lomova ili curenja toksičnog materijala, ali i ugrožavanja života ljudi ili dugotrajnog zagađenja životne sredine kao sekundarnih posledica [5, 6].

Geometrijski oblik nehomogene korozije određuje i tip nehomogene korozije. Tako razlikujemo sledeće vrste korozije [1, **Error! Bookmark not defined.**].

- piting (tačkastu koroziju),
- interkristalnu (međukristalnu),
- naponsku koroziju,
- krevis (koroziju u zazoru),
- fretting (stepenastu koroziju, erozionu koroziju),
- raslojavanje,
- selektivnu koroziju i
- korozioni zamor.

Jedna od najviše proučavanih korozija je **piting korozija**, koja se javlja kod metala koji imaju prirodno ili veštački formiran oksid na svojoj površini, pa budu izloženi dejstvu agresivnih anjona, kao što su hloridi, sulfati i dr. Tada može da dođe do adsorpcije anjona na površini oksida metala i formiranja rastvorljivog kompleksa. Ispod filma tada dolazi do pojave tačkica, odnosno pitova, što su mesta na kojima se javlja korozija. Ovakav vid korozije može da se sretne često kod nerđajućih čelika, ali i kod aluminijumskih legura. Izgled i mehanizam ovakve korozije kod nerđajućih čelika prikazan je na slici 2 [7].



Slika 2. Primer piting korozije čelika [7]

Hrom (Cr) je dominantni legirajući element kod nerđajućih čelika, koji je odgovoran za formiranje pasivnog filma na površini. Efikasnost Cr u smislu poboljšanja formiranja ili održavanja pasivnog filma može da bude pod uticajem drugih legirajućih elemenata, međutim, ni jedan od tih elemenata nije u mogućnosti da sam obrazuje pasivni film. Do spontanog dolaženja u pasivno stanje, pri uobičajenim atmosferskim uslovima, može doći samo ukoliko je sadržaj Cr veći od 12%, za šta je prisustvo neophodno kiseonika. Ako se onemogućiti dotok O_2 iz nekog razloga (prisustvo zazora, bojenje), dolazi do narušavanja kompaktnosti pasivnog filma. Takva mesta na metalu se ponašaju anodno u odnosu na oblasti gde dotok O_2 nije ograničen (na tim mestima dolazi do rastvaranja) [8, 9]. U prisustvu hloridnih (Cl^-) jona, može da dođe do narušavanja kompaktnosti obrazovanog pasivnog filma i do stvaranja pitova. Prema adsorpcionoj teoriji iz prethodno navedene literature [Error! Bookmark not defined.], hloridni joni se adsorbuju na površini metala, konkurišući svojim prisustvom rastvorenom kiseoniku ili negativnim OH^- jonima. Hloridni joni u ovoj situaciji stvaraju olakšavajuće uslove za prelazak jona metala u rastvor. Tada, adsorbovani Cl^- joni povećavaju struju anodnog rastvaranja nerđajućeg čelika. Zbog ove pojave je često nemoguće nerđajuće čelike pasivirati u rastvorima koji sadrže značajne količine hloridnih jona. Tamo gde je narušena struktura,

odnosno debljina pasivnog filma, u prisustvu Cl^- jona dolazi do njegovog lokalnog razaranja, te su to mesta gde se obrazuju pitovi. Pri nastajanju pita formira se korozioni spreg između površine metala, koja je pasivna, i samog dna pita, gde je površina aktivna (slika 2). Ukoliko je površina prekrivena pasivnim filmom, u kiselim rastvorima se odvija redukcija kiseonika do vode, odnosno u rastvorima koji su alkalni ili neutralni redukcija kiseonika ide do OH^- jona.

2.1.2. Zaštita materijala od korozije i životna sredina

Postoje razni načini zaštite materijala od korozije, u zavisnosti od uloge ili konstrukcije koju taj materijal ima.

Za zaštitu metala od korozije često se primenjuje katodna zaštita [1, 10]. Metal koji je potrebno zaštititi spoji se kratko sa metalom čiji je standardni elektrodni potencijal negativniji (obično magnezijum ili cink), pa je time podložniji koroziji. Tada taj negativniji metal korodira, pri čemu se troši.

Moguća je i anodna zaštita, koja se bazira na dovođenju metala u uslove kada je pasivan, na osnovu vrednosti za oblast pasivnosti prema dijagramima E-pH za određeni metal [1, 2].

Jedan od načina zaštite je galvanizacija, odnosno nanošenje prevlaka na površinu metala u galvanskim ćelijama, pri čemu je galvanski sloj, zapravo, metal koji je otporan na koroziju [11, 12].

Kada je reč o zaštitnim prevlakama, one mogu biti u vidu raznih vrsta premaza, organskih boja ili tankog sloja plastike [13]

Problem do koga dolazi kada prevlaka pukne utoliko je veći kada su u pitanju mikroprskotine, koje je nemoguće uočiti na šticećenim površinama. To je idealno mesto za nastanak korozije, koja se nesmetano odvija ispod prevlake. Postoje nove ideje za rešavanje ovakvih problema i u tom smeru se razvija nauka za zaštitu od korozije. Moderna rešenja se zasnivaju na idejama da se naprave prevlake koje u svom sastavu imaju takozvane mikrokapsule, koje i same pucaju pri pojavi mikroprskotina na prevlaci [14]. Tada, prilikom razaranja prevlake, puca i mikrokapsula i oslobađa se njen sadržaj koji služi za „lečenje“ prevlake.

Kada su u pitanju aluminijum i njegove legure, za zaštitu od korozije godinama su korišćena jedinjenja šestoalentnog hroma [15]. Poznato je da su ta jedinjenja otrovna i kancerogena, pa se poslednjih godina istražuju alternativna rešenja. Za zaštitu čelika od korozije korišćena su sredstva

na bazi hroma, a noviji premazi, u skladu sa saznanjem o toksičnosti za čoveka i životnu sredinu, bazirani su na cinku.

U opštem smislu, **inhibitor korozije** je supstanca koja, kada se doda u korozionu sredinu, usporava brzinu korozije [1, 2]. Obzirom da je koroziju, kao prirodan proces, nemoguće izbeći, uloga inhibitora je da taj proces uspori do tehnološki prihvatljivih vrednosti. Inhibitori se dodaju u zatvorene ili otvorene sisteme kako bi se usporila tj. inhibirala koroziona agresivnost sredine.

Konstrukcije i uređaji se projektuju tako da postoji zaštita od korozije ili da taj proces bude tehnološki kontrolisan i praćen. Godišnji gubici različitih materijala, usled delovanja korozije, mogu se izraziti u milionima tona. Izvedena je računica prema kojoj se korodiranjem milion tona gvožđa na godišnjem nivou, nepovratno gubi toliko energije, da bi dva miliona domaćinstava (koja prosečno mesečno potroše 500 kWh) moglo mesec dana da se napaja električnom energijom! Pema grubim procenama, u SAD su godišnji direktni gubici oko 280 miliona dolara, ali su indirektni gubici, koji se odnose na zagađenje životne sredine, prekomernu potrošnju resursa, uticaj na zdravlje čoveka, kao i sveukupnu održivost, još mnogostruko veći [3]. Sprečavanje takvih gubitaka ključno je za industriju, pa nauka u službi industrije neprestano pokušava da pronađe nove i poboljšane načine za borbu protiv korozije [16, 17].

Prisutna svest o neophodnosti zaštite životne sredine dovela je do interesovanja za zelene tehnologije. Većina visoko efikasnih inhibitora korozije koji se koriste za čelik i liveno gvožđe, kao ključnih građevinskih materijala za industriju i građevinarstvo, toksični su i ekološki neprihvatljivi. Razvojem zelene hemije i ekološkim pristupom industriji, razvila se i potreba da ovakvi materijali budu zamenjeni u bliskoj budućnosti.

2.1.3. Razvoj novih zelenih inhibitora korozije materijala

Razvoj metoda ispitivanja i dijagnostikovanja, koji je tekao uporedo sa tehnološkim napretkom, omogućio je da se nova, netoksična sredstva za zaštitu od korozije dobiju iz prirodnih resursa. Ideja je nastala još krajem 20. veka, kada je analizom raznih biljnih ekstrakata utvrđeno da neke njihove osobine mogu da se povežu sa osobinama inhibitora korozije.

Sposobnost biljnih ekstrakata da inhibiraju koroziju pripisuje se prisustvu prirodnih jedinjenja koja imaju antioksidativna svojstva [18, 19]. Utvrđeno je da biljne komponente (flavonoidi, alkaloidi, proteini, biopolimeri) pokazuju efikasnu inhibitorску aktivnost, zasnovanu na njihovoj antioksidativnoj aktivnosti, a koja proizilazi iz njihove strukture.

Efekat inhibicije korozije može biti anodni, katodni ili mešoviti [20]. Takođe je važno napomenuti, kao opšti princip kod inhibitora korozije, da su neki inhibitori delotvorni za određeni metal ili leguru, odnosno za određenu sredinu, a da mogu da ne pokažu nikakav fenomen inhibicije kod drugih metala, odnosno u drugoj sredini. U skladu sa tim, u ovoj disertaciji za ispitivanje efekta biljnih ekstrakata na inhibiciju korozije, rađena su istraživanja za određeni metal ili leguru (čelik, aluminijum, cink, gvožđe) i određeni biljni ekstrakt u različitim radnim sredinama.

Mehanizam delovanja anodnih inhibitora obično se manifestuje stvaranjem zaštitnog oksidnog filma na površini metala, dok katodni inhibitori deluju ili tako što usporavaju samu katodnu reakciju ili se selektivno talože na katodna područja kako bi ograničili širenje onih vrsta atoma koje se redukuju na toj površini.

Većina zelenih inhibitora korozije pripada mešovitoj klasi [21, 22]. Inhibitori mešovitog tipa su u stanju da ostvare katodno i anodno delovanje istovremeno smanjujući obe svoje elektrohemijske brzine. Mehanizam inhibicije često je povezan sa adsorpcijom molekula sa dvostrukim/trostrukim vezama ili koji sadrže elemente grupe V i IV, poput N, P, S, O, koji sadrže parove slobodnih elektrona. Kako bi se utvrdio mehanizam, kod ovih složenih supstanci, nisu dovoljna samo elektrohemijska ispitivanja i praćenje kinetike i termodinamike procesa. Ovde je neophodan multidisciplinarni pristup za utvrđivanje mehanizama. Međutim, pre svega je potrebno utvrditi dejstvo ekstrakata određenih biljaka na određeni metal u datoj sredini i sistematizovati brojna istraživanja.

Trend istraživanja i razvoja novih inhibitora korozije, baziranih na biljkama ne ogleda se samo u dostupnoj naučnoj literaturi, već i registrovanim patentima kao mogućoj praktičnoj primeni.

Istraživanja usmerena ka biljnim materijalima nastala su iz dva razloga, a temelj za oba je ekološki aspekt. Jedan razlog je pronalaženje novih, netoksičnih, neškodljivih i efikasnih inhibitora, a drugi valorizacija biomase, koja bi ostala neiskorišćena.

Analiza patenata u ovoj oblasti, otkriva upotrebu najrazličitijih biljnih vrsta, kao i delova biljaka za zaštitu metala od korozije. Jedan od registrovanih patenata pokazuje upotrebu semena urmine palme (*Phoenix clactylifera*) kao inhibitora korozije za čelik i uopšte za metale [23]. Patent ističe i ekonomski aspekt kojim se rešava biootpad. Sam plod je jestiv i visoko hranljiv, ali seme, koje se inače baca kao otpad, ispitivano je kao inhibitor korozije. Efikasnost inhibicije je bila oko 97% na 50 °C.

Postoji registrovan patent u oblasti sprečavanja mikrobiološki aktivirane korozije, koja je odgovorna za 40% problema korozije u cevovodima za transport nafte, rezervoarima, sistemima za hlađenje vodom i za zaštitu od požara [24]. Opisano je kako su svi ekstrakti koji su prvenstveno pokazivali antimikrobna svojstva, testirani kao inhibitori korozije na biljnoj bazi. To su bili ekstrakti dobijeni od različitih delova biljaka kao što su duvan, crni biber, crveni čili, biljni materijal od povrća ili voća, odnosno njihove smeše. Materijal za ekstrakciju može da potiče od stabljike, lišća, ploda, korena ili semena, odnosno od bilo kog dela biljke.

Istraživanja u ovoj disertaciji rađena su na prirodnim supstancama dobijenim ekstrakcijom biljaka. Novodobijene supstance, takozvani zeleni inhibitori korozije, trebalo bi da zamene inhibitore koji imaju štetno dejstvo po okolinu. Međutim, cilj je ne samo da inhibitor bude neškodljiv za životnu sredinu, već da bude efikasan, bar blizu već korišćenih i u literaturi dostupnih konvencionalnih inhibitora. Inhibitorski efekat je ispitivan na legurama aluminijuma, bakra, cinka i čelika koji predstavljaju najčešće korišćene materijale u konstrukcionoj industriji i za čiju se zaštitu od korozije ulažu ogromna finansijska sredstva.

2.2. BILJNI EKSTRAKTI KAO ZELENI INHIBITORI KOROZIJE

Pored antioksidativne sposobnosti, odnosno aktivnosti uklanjanja slobodnih radikala, biljni ekstrakti su postali interesantni za istraživanja jer se među njima mogu pronaći prirodni inhibitori korozije čelika [25, 26]. Uočena je korelacija između antioksidativne aktivnosti ekstrakata i inhibicionog delovanja [27]. Od prvih studija (1985. godine) koje se bave istraživanjem primene biljnih ekstrakata u ove svrhe postoji kontinuitet, ali je usled razvoja svesti o važnosti zaštiti životne sredine i potrebe razvoja zelene hemije došlo do ekspanzije istraživanja posle 2010. godine [28].

U zavisnosti od podneblja, odnosno dostupnih biljaka, dosadašnja istraživanja su obuhvatila zaista široku paletu biljaka, od kojih neke nemaju naša imena: zapadnoafrički biber (*Piper guinensis*), papaja (*Carica papaya*), paunov cvet (*Poinciana pulcherrima*), *Cassia occidentalis*, seme tatule (*Datura stramonium seeds*), *Calotropis procera B*, nim (*Azadirachta indica*), *Auforpio turkiale* [29, 30]. Svoje mesto u istraživanjima našli su i ruzmarin (*Rosmarinus officinalis*), eukaliptus (*Eucalyptus*), ali i seme i kora od nara (*Punica granatum*), kao i kora od banane (*Musa sapientum*) [31, 32]. Njihovo inhibitorsko dejstvo u navedenim radovima ispitivano je u odnosu na niskougljenične i srednjeugljenične čelike.

Istraživanja u okviru rada na ovoj tezi obuhvataju ekstrakte divljeg kestena (*Aesculus hippocastanum* L.), šipka (*Rosa canina*), zrna tamnocrvenog kukuruza (*Zea mays* L.) i sirka (*Sorghum sp.*). Doprinos teze je ne samo u ispitivanju ekstrakata biljaka za koje do sada nije bilo publikovanih radova, već i u tome što je inhibitorsko dejstvo ispitivano na širokoj paleti metala.

Ekstrakti navedenih biljaka su podvrgnuti ispitivanju inhibicionog delovanja na koroziju nekoliko metalnih podloga: aluminijum, bakar, cink i čelik. Potvrđeno je da se antioksidativne karakteristike supstance biljnog porekla mogu dovesti u vezu sa njenim potencijalom da se koristi kao inhibitor korozije metala. Istraživanja koja su obuhvatila ispitivanje antioksidativnog potencijala primenjena su na ekstraktima dobijenim iz zrna tamnocrvenog kukuruza. Primena elektrohemijskih metoda za određivanje antioksidativnog kapaciteta zasnovana je na činjenici da antioksidativne, odnosno reakcije slobodnih radikala, uključuju prenos elektrona, a to omogućava brzo elektrohemijsko ispitivanje velikog broja organskih jedinjenja čak i u složenim ili obojenim uzorcima [33, 34].

Ova istraživanja antioksidativne aktivnosti zrna tamnocrvenog kukuruza praćena su ispitivanjem inhibicije korozije, budući da se većina nedavno otkrivenih zelenih inhibitora korozije nalazi u grupi

ovih organskih molekula [35]. Organski molekuli ekstrahovani iz biljnih sirovina postali su alternativni inhibitori korozije zbog svoje biorazgradivosti i lake dostupnosti [33-35].

Na antikorozivnu i antioksidativnu aktivnost biljnog ekstrakta utiče način ekstrakcije i upotrebljeni rastvarač, pošto postupak ekstrakcije snažno utiče na sastav ekstrakta [33].

Kako su ovo nova istraživanja, zbog mogućnosti poređenja stepena inhibicije korozije novodobijenih ekstrakata, u okviru istraživanja na tezi prikazana je korozija aluminijumske legure AA2024 u dva termička stanja (prirodno starena i veštački starena), kao i dejstvo benzotriazola kao inhibitora korozije na oba stanja te legure. Benzotriazol je izabran kao supstanca koja, iako sintetičkog porekla, ne spada u neprihvatljive inhibitore sa gledišta toksičnosti i štetnosti uticaja na životnu sredinu [36].

U odnosu na stepen inhibicije benzotriazola biće prodiskutovan stepen inhibicije dobijenih zelenih inhibitora korozije.

2.2.1. Metode dobijanja biljnih ekstrakata

Biljni ekstrakti dobijaju se u kontaktu rastvarača za ekstrakciju sa suvim, često usitnjenim delovima biljke. Proces se odvija u ekstraktoru, uređaju koji je prilagođen vrsti i količini ekstrakta koji se dobija. Trajanje kontakta rastvarača i biljke je različito, u zavisnosti od nekoliko faktora (usitnjenosti i vrste biljke, temperature, mešanja), a nastali međuproizvod se u sledećoj fazi procesa odvaja od biljnog ostatka. Kada se za ekstrakciju koriste tečni rastvarači (kao što su smeša etanola i vode, etanol, masna ulja), tada se dobija tečni ekstrakt nakon procesa filtracije. Ukoliko se, nakon procesa rastvaranja, ekstrakt uparava u vakuumu, dobija se polučvrsti ekstrakt, a daljim procesom njegovog sušenja nastaje suvi ekstrakt. Biljni ekstrakti su supstance veoma složenog sastava. U poglavlju Rezultati i diskusija iz prikazanih rezultata analize biljnih ekstrakata ispitivanih u okviru rada na ovoj tezi, vidi se ceo dijapazon komponenata koje ulaze u sastav svakog od plodova [37, 38].

Ekstrakti se mogu podeliti prema vrsti rastvarača ili prema postupku ekstrakcije [38].

Kao rastvarač se najčešće koristi voda ili etanolsko-vodena smeša, mada su poznati i drugi tipovi rastvarača, u zavisnosti od namene samog ekstrakta. Kada krajnji proizvod nije namenjen za ishranu

ili kao lek, onda se može razmišljati i o nekim efikasnim rastvaračima. Izbor rastvarača primarno zavisi od fizičko-hemijskih osobina aktivnih supstanci koje treba da se ekstrahuju. Mogućnost rastvaranja zavisi od same prirode supstance i rastvarača, odnosno njihove polarnosti, po principu slično se u sličnom rastvara. Voda je polarni rastvarač i u njoj se rastvaraju polarni molekuli prisutni u biljkama. Ulje je nepolarni rastvarač i u njemu se rastvaraju nepolarni molekuli iz biljaka (primer: beta-karoten je nepolaran i on se ne rastvara u vodi, ali se rastvara u ulju) [37].

Uobičajeno, na osnovu rastućih polarnosti, rastvarači se ređaju sledećim redosledom [38]:

- voda
- etanol
- metanol
- aceton
- etil-acetat
- biljna ulja
- *n*-heksan.

Kada biljni ekstrakt treba da ima industrijsku namenu, onda je izbor rastvarača utoliko lakši što ne mora da se razmišlja o selektivnosti rastvarača, kako se u ekstraktu ne bi našla komponenta koja utiče na ukus.

Metode ekstrakcije se dele na [39]:

- diskontinuirane (maceracija, dvostruka maceracija, turboekstrakcija)
- kontinuirane (perkolacija, reperkolacija, ultrazvučna ekstrakcija i dr.).

Maceracija, digestija, perkolacija spadaju u tradicionalne metode. Postoje i noviji postupci za dobijanje biljnih ekstrakata. Pored tehnološke dostupnosti, izbor metode za ekstrakciju zavisi od same biljne sirovine, ali i od karakteristika aktivne supstance.

Tehnološki gledano, osnovni način ekstrakcije je **maceracija**. To je proces u toku kojeg sastojci usitnjenih čvrstih delova biljke ekstrahuju u rastvaraču, na sobnoj temperaturi. Žive ćelije biljke pod normalnim uslovima ne otpuštaju svoje sastojke, već je to samo pod određenim uslovima. Uobičajeno, rastvorljivost i prelazak aktivne supstance u tečnu fazu potpomaže mešanje, prisustvo pogodnog rastvarača, ali i povišena temperatura [40].

Ekstrakcija biljaka započinje usitnjavanjem, mlevenjem, odnosno presovaanjem odabranih delova biljke. Potom sledi faza rastvaranja u odabranom rastvaraču. Kako bi se pospešio proces ekstrakcije, smeša usitjenih delova biljaka i rastvarača se meša, a često i zagreva. Temperatura zagrevanja može da pospeši bolju ekstrakciju neke od komponenti iz složenog sastava sirovine biljnog porekla. Međutim, temperatura mora da bude tako odabrana da ne izazove razlaganje aktivnih komponenti koje nisu termički stabilne [41].

Dvostruka maceracija je takva metoda ekstrakcije usitnjene biljne supstance odgovarajućim rastvaračem, koja se radi dva puta uzastopce na sobnoj temperaturi. Ovaj postupak je uobičajen za dobijanje ekstrakta iz biljne mase grublje konzistencije.

Digestija je vrsta maceracije, ali uz dejstvo toplote. To je jednostepeni proces ekstrakcije usitnjene biljne mase, u odgovarajućem rastvaraču, na povišenoj temperaturi (50 °C).

Turboekstrakcija se odvija u zatvorenoj posudi, gde se biljna masa prelivena rastvarčem usitnjava brzo rotirajućim noževima (oko 10.000 obrtaja u minuti), pri čemu temperatura procesa ne sme da pređe 40 °C.

Perkolacija je kontinuiran proces ekstrakcije protokom rastvarača kroz stub usitnjene biljne supstance, na sobnoj temperaturi, u perkolatoru. *Reperkolacija* je postupak ponovne perkolacije istog biljnog materijala dobijenim perkolatom, kako bi se povećao stepen ekstrakcije.

Ultrazvučna ekstrakcija odvija se pomoću ultrazvuka u rasponu frekvencija od 20 do 2000 kHz. Ove frekvencije utiču na povećanu propustljivost ćelijskih zidova. Postupak se odvija u ultrazvučnim kupatilima ili pomoću ultrazvučnih sondi i omogućava efikasnu i brzu ekstrakciju.

Cirkulatorna ekstrakcija je postupak na povišenoj temperaturi tokom kog rastvarač neprekidno cirkuliše kroz stub biljne supstance. Ekstraktor je opremljen perforiranim kontejnerom koji se dodatno oblaže specijalnim filter-platnom. Kontejner se puni biljnom supstancom definisane usitjenosti (jer čestice sitnije od 0,30 mm mogu za zapaše filter). Rastvarač se ravnomerno prska mlaznicama preko biljne supstance, čime se održava definisana koncentracija, i istovremeno utiče na smanjenje vremena ekstrakcije. Za cirkulatornu ekstrakciju kao rastvarači se najčešće koriste prečišćena voda, odnosno 50%V/V ili 70 %V/V etanol. Nakon uparavanja, sakupljeni rastvarač može da se regeneriše. Ako je ekstrakcija je nepotpuna, usled postignutog ravnotežnog stanja, kada se proces zaustavi može da se primeni višestepena ekstrakcija [39].

2.2.2. Svojstva biljnih ekstrakata

Sastav svake biljke, a time i njenog ekstrakta, zavisi od više faktora, a među kojima su najbitniji: vrsta, stepen zrelosti, klimatski i ekološki uslovi, kao i sastav zemljišta na kome biljka raste [40].

Na sam postupak ekstrakcije utiče više procesnih parametara, od kojih su najvažniji [40]:

- Stepent usitnjenosti biljke;
- Dužina trajanja procesa ekstrakcije;
- Temperatura na kojoj se vrši ekstrakcija;
- Viskozitet sredine.

Usitnjavanjem se povećava specifična površina biljnog materijala, a time razvijena površina biljke koja je došla u kontakt sa rastvaračem. Važna je optimalna usitnjenost jer se usled preterane usitnjenosti ekstrakt se teško odvaja, ili biljka može ponovo apsorbovati ekstrahovanu aktivnu supstancu, tako da prevelika usitnjenost nije poželjna.

Prema konzistenciji, ekstrakti se klasifikuju na sledeći način [40]:

- tečni ekstrakti – koje čine tečni ekstrakti i tinkture;
- polučvrsti ekstrakti - meki (žitki) ekstrakti;
- čvrsti ekstrakti – koji su zapravo suvi ekstrakti.

Trajanje procesa ekstrakcije zavisi od hemijskog sastava aktivnih supstanci, odnosno od njihovih relativnih molekulskih masa. Sam proces ekstrakcije zasnovan je na difuziji molekula iz čvrste biljne supstance u tečnu fazu rastvarača. Koeficijent difuzije direktno je proporcionalan temperaturi, a obrnuto je proporcionalan molekulskoj masi aktivne supstance i viskozitetu sredine.

U procesu ekstrakcije se teži sledećem [39, 40, 41]:

- Skraćanju vremena trajanja ekstrakcije
- Ekonomičnoj upotrebi energije
- Povećanju stabilnosti ekstrahovanih aktivnih principa
- Dobijanju standardizovanih preparata.

Kompleksnost sastava ekstrakata posledica je složenog sastava biljaka. Prisustvo velikog broja različitih komponenti, kao i već poznat različit uticaj inhibitora u zavisnosti od vrste podloge i

korozione sredine, ukazuju da je ovo istraživanje samo početak velike oblasti istraživanja. Raznovrstan biljni svet sa svojim potencijalom nagoveštava velike mogućnosti. Poznato je da postoji pozitivna sinergija delovanja komponenti kod ekstrakata. Istovremeno dejstvo više komponenata često je izraženije nego što je inhibitorski efekat samo jedne komponente. Mnoštvo komponenata u sastavu, njihovo međusobno kombinovanje, kao i udeo svake od njih u smeši ostavlja takoreći neograničene mogućnosti.

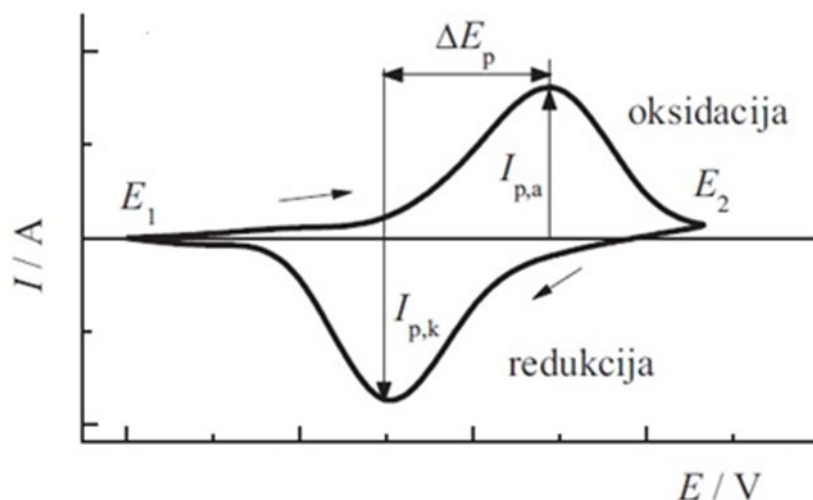
2.3. Metode karakterizacije materijala

2.3.1. Elektrohemijske metode

2.3.1.1. Voltametrij

Voltametrij predstavlja klasu elektroanalitičkih metoda u kojima su informacije o ispitivanom jedinjenju dobijene na osnovu merenja jačine struje sa variranjem potencijala. Ovom metodom proučavaju se elektrodni procesi. Voltametrijski sistem se najčešće sastoji od tri elektrode: radne, referentne i pomoćne, koje su uronjene u rastvor - osnovni elektrolit. Na radnoj elektrodi se ispituje pojava od interesa tako što se njen potencijal dok se meri struja ili drži na određenoj vrednosti ili se menja tokom vremena. Najčešće se kao radna elektroda koristi staklasti ugljenik, pirolitički grafit ili zlato. Referentna elektroda je elektroda koja ima stabilnu i poznatu vrednost potencijala i zbog toga se koristi za merenje i kontrolu potencijala radne elektrode. Pomoćna elektroda se često naziva i kontra elektroda i ona osigurava zatvaranje električnog kola sa radnom elektrodom kako bi se mogao primenjivati potencijal i meriti struja. Ovakva troelektrodna konfiguracija omogućava merenje potencijala radne elektrode prema poznatoj referentnoj elektrodi bez ugrožavanja stabilnosti referentne elektrode propuštanjem struje preko nje [2].

U voltametriji se promenjivi potencijal dovodi u elektrohemijsku ćeliju tj. na radnu elektrodu. Svaka promena potencijala daje određenu vrednost struje za reakcije koje se odigravaju na radnoj elektrodi. U zavisnosti od načina merenja kao i vrste električnog potencijala koji se koristi za aktiviranje ispitivanog uzorka postoji nekoliko voltametrijskih tehnika. Tehnika pod imenom LSV (Linear Sweep Voltammerty - linearna skenirajuća voltametrij) podrazumeva da se potencijal menja ili u pozitivnom ili u negativnom smeru odabranog opsega potencijala. Kod CV tehnike (Cyclic Voltammerty - cikličnoj voltametriji) potencijal se određenom brzinom menja od početne vrednosti E_1 preko krajnje vrednosti E_2 a zatim ponovo vraća na početnu vrednost potencijala. S obzirom da su osa potencijala i vremenska osa iste, rezultati se predstavljaju preko zavisnosti struje u odnosu na potencijal, što se može videti na slici 3. Iz ovako predstavljenih rezultata merenja moguće je lako uočavanje potencijala pri kojima se dešava neka elektrohemijska reakcija. Takođe, iz ovako dobijenih voltamograma mogu da se i upoređuju različite vrednosti struje tokom ciklične promene potencijala. Na slici 3 je prikazan jedan tipičan ciklični voltamogram odnosno promena vrednosti struje u odnosu na potencijal ispitivane (radne) elektrode [2].



Slika 3. Zavisnost struje od potencijala (ciklični voltamogram) [2]

Metoda ciklične voltametrije ima sposobnost da na brz i jednostavan način pruži veoma važne podatke o termodinamičkim osobinama redoks procesa. Ciklična voltametrija može da pokaže vrednost potencijala za početak oksidacionih ili redukcionih reakcija, može da pokaže stepen reverzibilnosti reakcije kao i prisustvo i redosled uzastopnih elektrohemijskih i hemijskih stepena u mehanizmu reakcije [2]. Iz cikličnih voltamograma se može zaključiti da li su reaktanti adsorbovani na elektrodi ili rastvoreni u elektrolitu, i ako postoji adsorpcija kom se tipu adsorpcije radi. Dobijene vrednosti iz cikličnih voltamograma kao što su: gustina struje i potencijali anodnih i katodnih maksimuma su veoma bitni dijagnostički parametri [2].

2.3.1.2. Spektroskopija elektrohemijske impedanse

Osnovu spektroskopije elektrohemijske impedanse (Electrochemical Impedance Spectroscopy - EIS) čini merenje impedanse u funkciji frekvencije. EIS je najčešće primenjivana metoda za ispitivanje korozije. Koristi se za ispitivanje brzine korozije, korozionih mehanizama, za karakterisanje zaštitnih prevlaka sa aspekta korozije, itd. Princip metode je zasnovan na nametanju sinusoidnog potencijala male amplitude ($\pm 5-10$ mV) radnoj elektrodi koji osciluje u oblasti korozionog potencijala. Radna elektroda daje sinusoidalnu struju, ali fazno pomerenu u odnosu na nametnuti potencijal [42].

Za merenje impedanse koristi se takođe potenciostat kao i u cikličnoj voltametriji, s tim što se za svrhe merenja impedanse integriše i detektor za merenje fazne razlike. Ovaj detektor ima zadatak da izmeri amplitudu struje i odredi fazni ugao struje u odnosu na napon. Kada se sakupe svi ovi podaci,

onda se za svaku zadatu frekvenciju matematički određuju vrednosti za realnu i imaginarnu komponentu impedanse ispitivane elektrode.

Crtaњem realne i imaginarne vrednosti impedanse na x -osu odnosno y -osu u koordinatnog sistema dobijamo tzv. Najkvistov (Nyquist) dijagram. Takođe, kod korozionih merenja često se koristi i Bodeov dijagram, koji prikazuje logaritama modula impedanse i fazni ugao u zavisnosti logaritma frekvencije. Ovako dobijeni rezultati dalje moraju da se analiziraju modelovanjem ekvivalentnog električnog kola koji će se na najboljinačin prilagoditi rezultatima eksperimenta. EIS tehnika je nedestruktivna tehnika koja se primenjuje za karakterizaciju prvenstveno metala i legura tj. ispitivanja korozije, kao i jonske i elektronske provodljivosti materijala. EIS metodom mogu se odrediti površinski parametri poput reakcionih brzina, konstanta brzine, difuzionih koeficijenata, kapaciteta, i dr. Zahvaljujući lakoj dostupnosti i brzini rada EIS tehnika spada u najmoćnije elektrohemijske metode koja omogućava napredovanje mnogih sektora tehnologije: baterijama i gorivnim ćelijama, saobraćaju i infrastrukturi, medicini [43-46].

2.3.1.3 Metode određivanja brzine korozije

Brzina korozije određuje se pomoću sledećih elektrohemijskih metoda: **linearne polarizacione otpornosti** (Linear Polarization Resistance - LPR), **voltometrije sa linearnom promenom potencijala** kao i **elektrohemijskom impedansnom spektroskopijom** [43].

LPR metodom se određuje polarizaciona otpornost (R_p) ispitivanog materijala u korozionim uslovima sredine. Dobijena veličina otpornost R_p je obrnuto srazmerna brzini korozije v_{kor} tj. gustini struje korozije j_{kor} . Metalu se saopštava (nameće) potencijal, odnosno vrši se njegova polarizacija za uske vrednosti potencijala ($E = \pm 10$ mV) u odnosu na potencijal korozije E_{kor} . Merenja kreću od katodne prema anodnoj oblasti, uz istovremeno merenje odgovarajuće struje j . Vrednost R_p se dobija iz nagiba krive na dijagramu zavisnosti potencijal-struja ($E-j$), pri potencijalu korozije. Iz vrednosti R_p računa se j_{kor} tj koroziona brzina ispitivanog metala [44].

Efikasnost inhibicije korozije, η_{inh} je izračunata prema jednačini:

$$\eta_{inh} = (1 - R_{Me}/R_{inh}) * 100\% \quad (3.1)$$

Gde su R_{Me} and R_{inh} određene vrednosti za otpor polarizacije (R_p) za posmatrani metal bez prisustva i u prisustvu inhibitora, respektivno.

EIS tehnika pruža mogućnost izračunavanja vrednosti R_p , iz koje se dalje može da izračuna gustina struje korozije j_{kor} , kao i brzina korozije. Elektrohemijskom sistemu se nameće naizmenični potencijal male amplitude saopštava (metal je izložen korozionim uslovima), dok je oblast frekvencija f široka i u rasponu od 0.1 Hz do 100 kHz. Odgovarajući odziv u obliku naizmenične struje se beleži i potom određuje elektrohemijaska impedansa sistema Z . Iz vrednosti elektrohemijske impedanse, za veoma visoke i veoma niske frekvencijame, dobija se R_p , iz koje se zatim izračunava gustina struje i brzine korozije [45]. Gustina struje korozije se može dobiti primenom Štern–Gerijeve jednačine kada imamo podatke iz ekperimenta za polarizacionu otpornost:

$$j_{kor} = B/R_p \quad (3.2)$$

B predstavlja konstantu zavisnu od veličine anodnog (b_a) i katodnog (b_c) Tafelovog nagiba.

$$B = \frac{b_a - b_c}{2,3 * (b_a - b_c)} \quad (3.3)$$

LSV tehnikom možemo dobiti katodne i anodne polarizacione krive. Metal koji se nalazi u korozionim uslovima se polarizuje u opsegu potencijala $E = \pm 0.250$ V u odnosu na E_{kor} , uz registrovanje struje j , pa se na osnovu grafika $E - \log j$, gustina struje korozije j_{kor} dobija direktnim putem ili ekstrapolacijom linearne oblasti katodne i/ili anodne krive do potencijala korozije E_{kor} .

Vrednosti brzine korozije dobijaju se proračunom preko *Faradejevog zakona elektrolize*, jednačina 3.4, pri čemu se izračunava teorijska masa proreagovale supstance, uzimajući u obzir proteklo vreme.

Masa neke supstance, m , koja proreaguje na elektrodi (bilo da je reaktant ili proizvod reakcije) proporcionalna je količini proteklog naelektrisanja, Q , kao što je prikazano jednačinom:

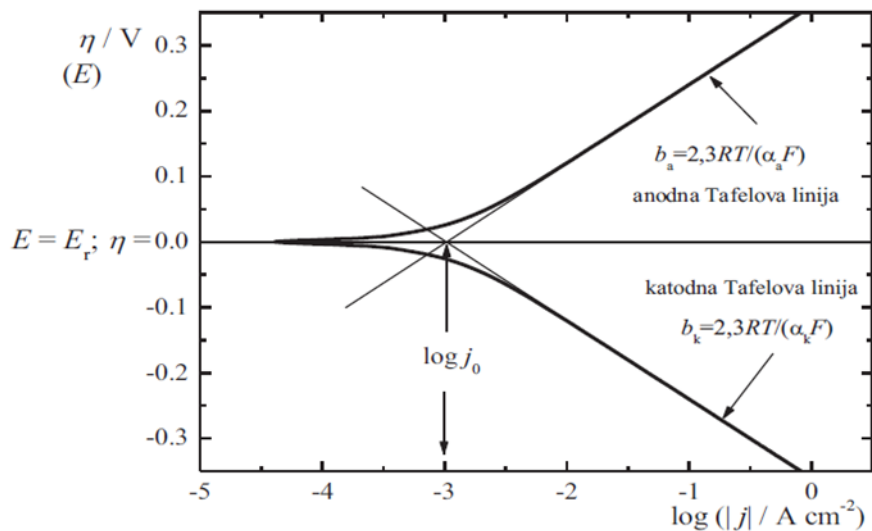
$$m = Q \frac{M}{nF} = I t \frac{M}{nF} \quad (3.4)$$

Gde je:

I , A, jačina struje; t , vreme; M , kg mol⁻¹, molarna masa supstance koja reaguje na elektrodi; n broj razmenjenih elektrona tokom reakcije i F , Faradejeva konstanta koja iznosi 96485 A s mol⁻¹.

2.3.1.4. Metoda linearne voltametrije (Tafelova metoda)

Slika 4. predstavlja čest shematski prikaz korozionih ispitivanja tj zavisnost katodne i anodne polarizacije elektrode od logaritma gustine struje. Za veće polarizacione vrednosti ove zavisnosti su pravolinijske i ovi delovi se nazivaju Tafelovi pravci, pri čemu se njihovom ekstrapolacijom koje su predstavljene tankim linijama na slici do korozionog potencijala E_{kor} , može dalje izračunati gustina struje korozije j_{kor}



Slika 4. Tafelov dijagram. – zavisnost potencijala od logaritma gustine struje [2]

Brzina korozije se izračunava na osnovu izmerene vrednosti gustine korozione struje j_{kor} , primenom Faradejevog zakona.

2.3.2. Tehnike za površinsku karakterizaciju

2.3.2.1. Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetska disperziono atomskom analizom

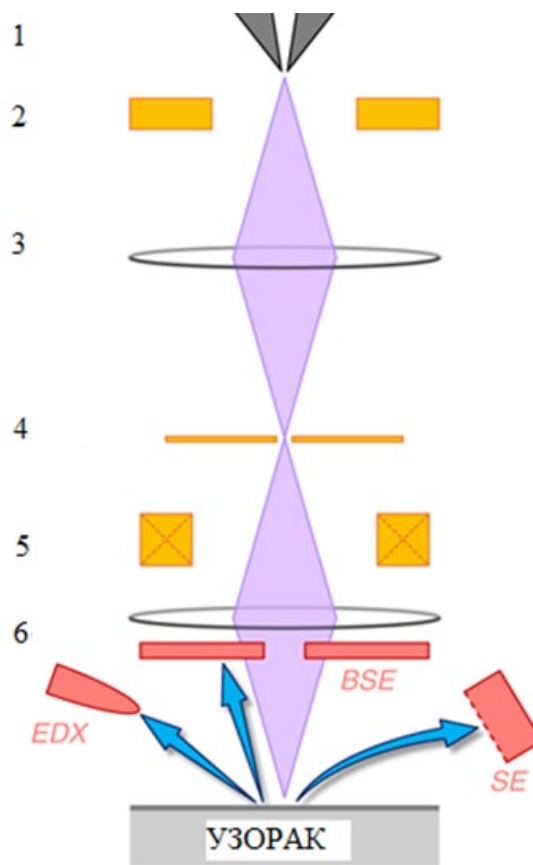
Među najčešće korišćenim metodama proučavanja morfologije i površinskog hemijskog sastava ispitivanog materijala je skenirajuća elektronska mikroskopija (Scanning Electron Microscopy - SEM). Ovom metodom se stvara slika površine uzorka kao rezultat prelaženja uskog elektronskog snopa po površini ispitivanog materijala. Interakcijom ovih elektrona sa atomima uzorka dobija se signal. Slika površine dobija se od reflektovanih upadnih elektrona ili od sekundarnih, odbijenih elektrona. Povećanja koja se dostižu ovom tehnikom mogu biti i do 20.000 puta. Ispitavani uzorci moraju biti elektroprovodni, a s obzirom da se snimanje izvodi u uslovima vakuuma, uzorci moraju biti neisparljivi. U slučaju neprovodnih uzoraka, pre snimanja uzorci se naparavaju tankim slojem ugljenika, koji ne narušava morfologiju površine a čini uzorak provodnim [46].

SEM analiza se kombinuje u istom uređaju sa energetska disperziono atomskom analizom (Energy Dispersive X-ray spectroscopy - EDX) koja daje kvalitativne i kvantitativne podatke o uzorku. Fino fokusirani snop elektrona u prvoj fazi snimanja "posmatra" (skenira) morfologiju površine dok u drugoj fazi pobuđuje emisiju rendgenskog zračenja (X-ray). Analizom spektara rendgenskog zračenja mogu da se dobiju informacije o vrsti i količini hemijskih elemenata u uzorku [46].

Zahvaljujući ovako korisnim informacijama koji se mogu dobiti, ova metoda se veoma često koristi u metalurgiji, nauci o materijalima, hemiji, medicini, i dr.

Najosnovniji delovi uređaja za SEM analizu su: elektronsko optički vakum sa držačem i detektorom, sistem optike za posmatranje, visokovakumske pumpe, kao uređaj za napajanje elektronskog sistema.

Delovi skenirajućeg elektronskog mikroskopa prikazani su na slici 5, koja je preuzeta iz literature [<https://www.nature.com/articles/s41413-019-0053-z/figures/1>].



Slika 5. Delovi skenirajućeg elektronskog mikroskopa

Sa slike 5 može da se vidi sklop i princip rada skenirajućeg elektronskog mikroskopa, čiji su delovi:

- 1- izvor elektrona
- 2 – anoda
- 3- kondenzatorska sočiva
- 4- apertura
- 5- kalemovi koji usmeravaju snop
- 6 – sočiva objektivna
- EDX – uređaj sa energetske disperzije atomskom analizom
- SE – sekundarni elektroni
- BSE - visokoenergetski elektroni upadnog snopa koji se odbijaju nazad (back scattered – BSE) pod veoma velikim uglovima usled interakcija elastičnog rasejanja sa atomskim jezgrima.

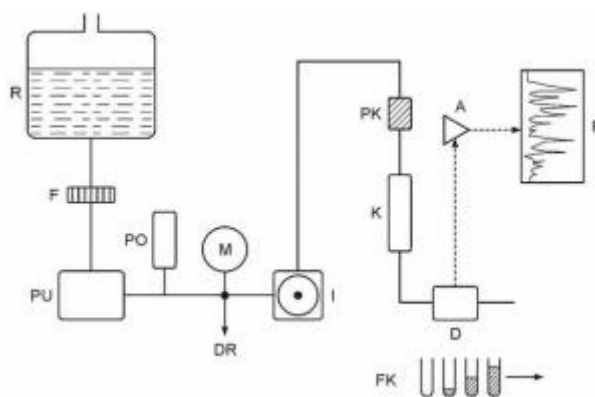
2.3.3. Metode karakterizacije dobijenih biljnih ekstrakata

2.3.3.1. Tečna hromatografija visokih performansi

Metoda tečne hromatografije sa visokim performansama (High Pressure Liquid Chromatography - HPLC) predstavlja posebnu vrstu separacionih metoda baziranu na raspodeli komponenti koji čine uzorak između dve faze, jedna pokretne a druge nepokretne [46]. Princip rada HPLC zasniva se na forsiranju propuštanja supstance (ili smeše) koja se ispituje kroz kolonu pumpanjem tečnosti pod visokim pritiskom. Kolona je cev napunjena materijalom finih čestica, kako bi imale što veću površinu. Tečnost se kroz kolonu pumpa pod visokim pritiskom i to je pokretna faza. U protok faze koja se kreće se ubacuje mala količina materijala koji se ispituje i na osnovu karakterističnih fizičko- hemijskih i interakcija između pokretne i nepokretne faze, javlja se različito zadržavanja komponenti iz materijala. Koliko će se neka komponenta da zadrži u koloni je određeno prirodom same supstance kao i vrstom pokretne i nepokretne faze. Tokom merenja se meri vreme koje je potrebno da određena komponenta dođe na kraj kolone i to vreme se označava kao retenciono vreme. Ovo vreme je različito za svakukomponentu pa se iz retencionog vremena može identifikovati komponenta. Potrebno je da pritisak u koloni bude visok jer se tako povećava brzina prolska komponenti, one se zbog toga kraće zadržavaju u koloni hromatogrami dobijaju bolju rezoluciju.

Tečna hromatografija predstavlja jednu od načina hromatografije u kojoj se kao pokretna faza koristi tečnost, a kao nepokretna faza čvrsta faza. Ovom metodom se mogu kvalitativno i kvantitativno analizirati višekomponentna hemijska jedinjenja koje se rastvaraju u nekom rastvaraču, koji predstavlja pokretnu fazu. Prednost tečne hromatografije u odnosu na gasnu je što se njome mogu analizirati i termički nestabilne supstance kao što su organske supstance biološkog porekla.

Uglavnom se izvodi u oblasti sobne temperature. Kada se ovom metodom ispituju smeše jonskih jedinjenja, onda se obično kao pokretna faza koristi voda ili neki drugi polarni rastvarač. Kada se analiziraju smeše organskih jedinjenja kao pokretna faza koriste se organski rastvarač. Jedna od prednosti ove metode je što daje mogućnost analiziranja malih količina kako uzorka, tako i tečne pokretne faze (količina reda mililitra). Uređaj za tečnu hromatografiju je prikazan na slici 6 i njegovi osnovni delovi su rezervoar rastvarača, pumpa, injekcioni sistem, kolona u termostatskom prostoru, detektor i kolektor.



Slika 6. Delovi tečnog hromatografa: rezervoar (R), filter (F), pumpa (PU), merač pritiska (M), pretkolona (PK), kolona (K), detektor (D) [47]

Programiranjem se može podesiti da se sastav pokretne faze kontinuirano menja tokom trajanja eksperimenta u cilju što efikasnijeg razdvajanja komponenti. Važan deo instrumenta čine kolone koje su napravljene od nerđajućeg čelika i ispunjene su granulama nepokretne faze. Granule su uglavnom od silikagela različitog prečnika, u zavisnosti od vrste jedinjenja koje se analizira. Način detektovanja signala zavisi od izbora detektora (UV detektor, radiometrijski detektor, polarografski, maseni plameno-jonizacioni detektor i dr). Ispitivane supstance se detektorom registruju preko izlaznog signala koji je prporcionalan koncentraciji ispitivane supstance. Imperativ moderne tečne hromatografije jeste da postigne visoku efikasnost odvajanja za kratko vreme. U tu svrhu, visoko efikasna tečna hromatografija koristi kolone malog prečnika, koje su uniformno i kompaktno ispunjene česticama malog prečnika. Identifikacija komponenti se vrši merenjem retencionih vremena i njihovim pordenjem sa referentnim tj. tabličnim vrednostima.

2.3.3.2. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom

Infracrvena (infra red - IR) spektroskopija predstavlja spektroskopiju koji se odvija u regionu infracrvenog elektromagnetnog spektra. Infracrvena svetlost ima veću talasnu dužinu i manju frekvenciju od vidljive svetlosti. IR spektroskopija takođe može da vrši identifikovanje hemijskih jedinjenja [46, 48], a uređaj koji radi na principu infracrvene spektroskopije se naziva spektrometar sa infracrvenom Furijeovom transformacijom (Fourier-transform infrared spectroscopy – FTIR).

U ovoj tehnici se koristi upadno zračenje sa širokim rasponom spektra (polihromatski spektar). Interakcijom svetlosti i materijala samnjuje se intenzitet reflektovanog zračenja samo na talasnim dužinama koje uzorak može da apsorbuje. Is tog razloga se oduzima spektar reflektovanog zračenja od spektra referentnog zračenja i tako dobija spektar apsorpcije.

Infracrvena spektroskopija je zasnovana na činjenici da molekuli apsorbuju emitovano zračenje iz spektra na određenim frekvencijama koje zavise od strukture same supstance. Frekvencija apsorbovanog elektromagnetnog zračenja je ista kao i frekvencija veze ili grupe molekula koja vrši vibraciono kretanje. Energije prvenstveno zavise od oblika molekula i masa atoma koje ga čine.

Kada se frekvencije emitovane i apsorbovanog elektromagnetnog zračenja poklope, odnosno kada dođe do njihove rezonance, talas se pojačava. Jačine veze i atomske mase utiču na rezonantnu frekvenciju, samim tim se i vibracione frekvencije mogu povezati sa specifičnim tipovima veza.

Jednostavni dvoatomski molekuli i samo jedan opseg vibracija jer poseduju samo jednu vezu. Kod simetričnih molekula se opseg vibracija se može uočiti samo u Ramanskom spektru. Kod složenih molekula vibracioni spektri su izrazito kompleksni i imaju mnogo pikova u spektrima iz infracrvene oblasti.

Primenom matematičkog modela raščlanjivanja (Furijeovom transformacijom) polihromatskog zračenja na monohromatske komponente i predstavljanjem u obliku zavisnosti frekvecije od intenziteta dobija se spektar. Dobre osobine ove tehnike je kratko vreme snimanja (u intervalu 0,05 do 1 s), čime se omogućava višestruko ponovljanje snimanja i dobijanje više signala čime je moguće smanjivanje šuma pa samim tim dobijanje preciznijih rezultata.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Dobijanje ekstrakata

Za istraživanje sposobnosti inhibicije korozije u okviru ove teze odabrani su plodovi divljeg kestena (*Aesculus hippocastanum* L.), šipka (*Rosa canina*), zrna tamnocrvenog kukuruza (*Zea mays* L.) i sirka (*Sorghum* sp.).

Dobijanje ekstrakata iz plodova šipka i divljeg kestena

Postupak dobijanja biljnih ekstrakata počeo je presovanjem, odnosno mlevenjem biljnih plodova, potom sledi faza rastvaranja uz eventualno zagrevanje i istovremeno mešanje, nakon čega sledi ekstrakcija.

Divlji Kesten

Samleveni plodovi kestena dodaju se u zagrejanu destilovanu vodu u odnosu tečnost/čvrsto od 20: 1. Za dobijanje ekstrakta, ova smesa se greje uz istovremeno mešanje na magnetnoj mešalici. Vreme do ekstrakcije zavisi od temperature i koncentracije, kao i od kvaliteta polazne sirovine. Temperatura ekstrakcije je održavana ispod 60 °C, a proces ekstrakcije je trajao 3-5 h, u zavisnosti od serije.

Nakon faze ekstrakcije, pripremljeni rastvor se filtrira. Uobičajeno je da se dobije gusta tečnost, pa je krošćena tehnika vakuumske filtracije. Dobijeni ekstrakt je uskladišten na hladnom i tamnom mestu.

Šipak

Plod šipka je prethodno osušen, na sobnoj temperaturi dalje od sunčeve svetlosti. Samleveni plodovi suvog šipka dodaju se u zagrejanu destilovanu vodu u odnosu tečno/čvrsto 20: 1. U fazi preliminarnog ispitivanja bilo je očigledno da je moguće dobiti veoma različite ekstrakte vode u zavisnosti od temperature i brzine ekstrakcije. Odlučeno je da se dobiju dva različita ekstrakta, niske i visoke temperature. Proces ekstrakcije na 25 °C traje 24 sata, dok na temperaturi od 40 °C traje 5 sati, uz upotrebu magnetne mešalice. Nakon faze ekstrakcije, dobijeni rastvor se filtrira. Uobičajeno je da se dobije gusta tečnost, pa je i vakuumska filtracija najbolja tehnika. Dobijeni ekstrakti čuvaju se na hladnom i tamnom mestu i označeni kao Šipak 25 i Šipak 40.

Tamnocrveni kukuruz – dobijanje ekstrakata

Samlevena zrna tamnocrvenog kukuruza (0,5 g) ekstrahovana su sa 10 ml 70 % metanola koji sadrži 3 % (v/v) mravlje kiseline u hlađenom ultrazvučnom kupatilu (1 h). Ekstrakti su centrifugirani 10 minuta pri 10669 g, filtrirani kroz poliamidni filter Chromafil AO-20/25 proizvođača Macherey-Nagel (Nemačka) i dalje analizirani (ekstrakt MeOH).

Sirak – dobijanje ekstrakata

Samlevena zrna sirka (0,5 g) ekstrahovana su sa 10 ml 70 % metanola koji sadrži 3 % (v/v) mravlje kiseline u hlađenom ultrazvučnom kupatilu (1 h). Ekstrakti su centrifugirani 10 minuta pri 10670 g, filtrirani kroz poliamidni filter Chromafil AO-20/25 proizvođača Macherey-Nagel (Nemačka) i dalje analizirani (ekstrakt MeOH).

3.2. Određivanje sastava ekstrakata

Sastav ekstrakata divljeg kestena i šipka je određen FTIR metodom na uređaju BOMEM Hartmann BRAUN, MB-series, Michelson. Uzorak je pripremljen u vidu tablete, sa kalijum-bromidom (KBr) kao nosačem, na presi pod pritiskom. FTIR spektar je snimljen u radnom opsegu od 4000-500 cm^{-1} , sa rezolucijom 4 cm^{-1} , na sobnoj temperaturi.

Sastav ekstrakta zrna tamnocrvenog kukuruza analiziran je na uređaju Thermo Finnigan Surveyor HPLC system (Thermo Scientific, San Jose, USA) sa detektorom diodnog niza na 280, 350 i 530 nm; a spektri jedinjenja su snimljeni između 200 i 600 nm.

3.3. Elektrohemijska merenja inhibitorskog efekta ekstrakata

Elektrohemijska merenja su vršena u standardnoj troelektrodnoj ćeliji, referentna elektroda je bila zasićena kalomel elektroda (SCE), kontra elektroda je bila Pt--mrežica, dok su radne elektrode bile od čelika, bakra, aluminijuma i cinka. Merenja linearne polarizacione otpornosti (LPR) i spektroskopije elektrohemijske impedanse (EIS) vršena su u rastvoru sastavljenom od $0,3 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl i $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ Na₂SO₄, u na sobnoj temperaturi, bez dodatka i sa dodatkom biljnih ekstrakata. Koncentracija ekstrakata je bila u rasponu od 0,5-4 ml/130 ml ćelije. Merenja su obavljena pomoću potenciostata GAMRY 1010E Potentiostat /Galvanostat/ ZRA. Polarizaciona otpornost (Rp) je određena korišćenjem GAMRY softvera nakon merenja u opsegu potencijala od -0.01 V – 0,01 V u odnosu na potencijal otvorenog kola (Eoc). Aktivna površina elektrode ($0,785 \text{ cm}^2$) je polirana SiC brusnim hartijama (granulacije 600-800-1000-2000) pre svakog merenja. Merenja polarizacije i EIS su obavljena pri različitim pH vrednostima elektrolita.

3.4. Merenja antioksidativnog potencijala i sposobnosti inhibicije korozije ekstrakata zrna crvenog kukuruza

Antioksidativni kapacitet ekstrakta iz zrna tamnocrvenog kukuruza elektrohemijski je ispitivan pomoću ciklične voltometrije. Ispitivanja primenom ciklične voltometrije podrazumevaju registrovanje oksidaciono-redukcionne aktivnosti ispitivanih uzoraka snimanjem intenziteta struje pri kontrolisanom variranju potencijala. Tokom variranja potencijala s vremenom, molekuli antioksidansa će dati voltometrijske pikove na osi za intenzitet struje. Integrisanjem površine ispod pikova dobija se antioksidativni kapacitet ovih jedinjenja. Pomoću ciklične voltometrije na staklenoj ugljeničnoj elektrodi, kao radnoj elektrodi, moguće je uraditi karakterizaciju jedinjenja kao što su fenolne kiseline i flavonoidi jer oni mogu biti elektrohemijski oksidovani (većina flavonoida će pokazati oksidacioni pik). Na osnovu vrednosti potencijala pri kojima se postiže maksimalna oksidacija, kao i intenziteta struje ispod posmatranog pika, određuje se antioksidativni kapacitet ovih jedinjenja. Ovakva elektrohemijska istraživanja antioksidativne aktivnosti polifenola praćena su ispitivanjem inhibicije korozije, budući da se većina nedavno otkrivenih zelenih inhibitora korozije nalazi u grupi ovih organskih molekula [38].

Ciklična voltometrija urađena je na uređaju 402 Volta Lab (Radiometer Analytical, Lyon, France). Korišćena je troelektrodna elektrohemijska ćelija, sa radnom elektrodom od staklastog ugljenika (GC – glassy carbon) (površine 0.196 cm^2), kao kontra elektroda koiršćena je platinska žica, a referentna elektroda je bila standardna kalomelova elektroda (SCE). Svi potencijali u vezi sa ovim merenjima izraženi su u odnosu na standardnu kalomelovu elektrodu

Elektrohemijska ispitivanja su obavljena u $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Elektroda od staklastog ugljenika (GC) je pripremljena mehaničkim tretmanom koji podrazumeva abraziju brusnim papirom, poliranje suspenzijom Al_2O_3 (finoće 1; $0,3$ i $0,05 \mu\text{m}$) i ispiranje dejonizovanom vodom. Rastvori vodenog ekstrakta mlevenih zrna tamnocrvenog kukuruza koji su korišćeni u DPPH-testu pripremljeni su razblaženjem $0,25 - 1 \text{ ml}$ vodenog ekstrakta u 50 ml of $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ za elektrohemijska merenja (u daljem tekstu pigmenti crvenog kukuruza).

Koroziona elektrohemijska merenja vršena su u standardnoj troelektrodnoj ćeliji, referentna elektroda je bila standardna kalomelova elektroda (SCE), kontra elektroda je bila Pt-mrežica, dok je radna elektroda bila od ugljeničnog čelika. Merenja su obavljena pomoću uređaja GAMRY Reference 1010E Potentiostat /Galvanostat/ ZRA. Polarizaciona otpornost (R_p) je određen korišćenjem Gamry softvera nakon merenja u opsegu potencijala u opsegu $-0,01 \text{ V} - 0,01 \text{ V}$ u odnosu na potencijal otvorenog kola (E_{oc}). Aktivna površina elektrode ($0,785 \text{ cm}^2$) je polirana brusnim papirima (granulacije 600-800-1000-2000) pre svakog merenja.

Merenja polarizacione otpornosti R_p su rađena u elektrolitu kiselosti pH2, koji je napravljen mešanjem $0,3 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaCl}$ i $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$. Prvo se rade merenja u čistom elektrolitu, a zatim se postepeno dodaje ekstrakt pigmenta kukuruza u opsegu koncentracija od $0,4 - 2 \text{ mg l}^{-1}$. Elektrolit je odabran tako da simulira uobičajene atmosferske uslove, kako po prisustvu jona, pako i po vrednosti pH.

3.5. Eksperimenti korozijske zaštite aluminijumske legure benzotriazolom

Uzorci su metalne pločice od aluminijuma debljine 6 mm, izrezani od ekstrudirane šipke prečnika 25 mm, izrađene od legure AA2024. U tabeli 2 je dat hemijski sastav legure AA2024.

Tabela 2. Hemijski sastav legure AA2024, mass.%

Metal	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Al
Sadržaj, mass.%	4.43	1.10	0.76	0.42	0.70	ostatak

Posle žarenja na 495 °C u trajanju 1 h, uzorci su kaljeni u vodi, a zatim prirodno starenjeni 7 dana na sobnoj temperaturi (prirodno starenje, oznaka NA). Jedan deo uzoraka je posle prirodnog starenja žaren na 190 °C u trajanju 16 h (veštački starena legura, oznaka AA). Pre ispitivanja, uzorci su brušeni brusnom hartijom sve veće finoće, do finoće 1000, odmašćeni u etanolu, isprani destilovanom vodom i osušeni. Do početka ispitivanja uzorci su držani u eksikatoru.

Pre mikroskopskih ispitivanja, uzorci aluminijumske legure AA2024 su brušeni i polirani. Poliranje je izvršeno uz primenu paste za poliranje Al₂O₃ sa česticama dimenzija 5 μm, 1 μm i 0.3 μm. Morfologija površine legure aluminijuma AA2024 nakon prirodnog i veštačkog starenja analizirana je korišćenjem skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM) JEOL JSM-6610LV, opremljenog za merenja energetsko disperzivnom spektroskopijom (EDS).

Elektrohemijska merenja su vršena u standardnoj troelektrodnoj ćeliji, referentna elektroda je bila zasićena kalomel elektroda (SCE), kontra elektroda je bila Pt--mrežica, dok su radne elektrode bile od aluminijuma. Merenja linearne polarizacione otpornosti (LPR) i spektroskopije elektrohemijske impedanse (EIS) vršena su u rastvoru sastavljenom od 0,3 mol dm⁻³ NaCl i 0,1 mol dm⁻³ Na₂SO₄, u na sobnoj temperaturi, bez dodatka i sa dodatkom biljnih ekstrakata. Koncentracija ekstrakata je bila u rasponu od 0,5-4 ml/130 ml ćelije. Merenja su obavljena pomoću potencijostata GAMRY 1010E Potentiostat /Galvanostat/ ZRA. Polarizaciona otpornost (Rp) je određena korišćenjem GAMRY softvera nakon merenja u opsegu potencijala od -0.01 V – 0,01 V u odnosu na potencijal otvorenog kola (Eoc). Aktivna površina elektrode (0,785 cm²) je polirana SiC brusnim hartijama (granulacije 600-800-1000-2000) pre svakog merenja. Merenja polarizacije i EIS su obavljena pri različitim pH vrednostima elektrolita.

Merenja spektroskopije elektrohemijske impedanse vršena su u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvora NaCl u standardnim uslovima, bez i sa dodatkom benzotriazola (BTA) kao inhibitora korozije. Koncentracija BTA je bila 10 mol dm^{-3} . Merenja su obavljena pomoću GAMRY Reference 1010E Potentiostat /Galvanostat/ ZRA. Korišćen je klasičan raspored ćelija sa tri elektrode. Radna elektroda je bila legura aluminijuma AA2024 (1 cm^2 ispitivana površina). Kontraelektroda je bila Pt mrežica. Referentna elektroda je bila zasićena kalomelna elektroda (SCE). Merenja su vršena na potencijalu korozije (E_{corr}), u frekventnom opsegu od $100\,000 \text{ Hz}$ do $0,1 \text{ Hz}$ korišćenjem amplitude sinusoidnog napona od 10 mV . Merenja spektroskopije elektrohemijske impedanse za različite zaštitne sisteme na legurama aluminijuma analizirana su ranije u raspoloživoj literaturi [49, 50, 51].

Piting potenciodinamički polarizacioni testovi su izvedeni istim elektrohemijskim instrumentom, sa istom elektrohemijskom ćelijom, kao i EIS merenja. Ispitivanje počinje od katodnog potencijala $-0,25 \text{ V}$ u odnosu na korozioni potencijal (E_{corr}) i polarizacija se obrne kada se dostigne gustina struje od $500 \mu\text{A cm}^{-2}$. Skeniranje je prekinuto na početnom potencijalu otvorenog kola. Brzina svipa (promene potencijala) od 1 mV s^{-1} je primenjena nakon uspostavljanja konstantnog E_{corr} (do 60 min). Piting potencijal (E_{pit}) i gustina naelektrisanja (q), definisani kao naelektrisanje propušteno tokom reverznog skeniranja, određeni su analizom polarizacionih krivih. Ispitivanje piting potenciodinamičke polarizacije legure aluminijuma opisano je u radu [52].

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Rezultati ispitivanja sastava ekstrakata

4.1.1. Hemijski sastav ekstrakata divljeg kestena i šipka

Tabele 3 i 4 prikazuju hemijski sastav ekstrakata divljeg kestena i šipka određen FTIR metodom.

Tabela 3. Hemijski sastav ekstrakta divljeg kestena

Hemijski sastav	Sadržaj u 100 g
Voda	60,21 g
Ukupni fenoli	785,25 mgGAE/g
Jednostavni fenoli	37,82 mgGAE/g
Tanini	747,43 mgGAE/g
Flavonoidi	47,0 mgGAE/g
Šećeri ukupni	20,23 mg
Skrob	27,83 mg
Minerali	
Kalcijum (Ca)	19 mg
Gvožđe (Fe)	0,94 mg
Magnezijum (Mg)	30 mg
Fosfor (P)	38 mg
Kalijum (K)	484 mg
Natrijum (Na)	2 mg
Cink (Zn)	0,49 mg
Vitamini	
Vitamin A	1 µg
Tiamin B1	0,144 mg
Riboflavin B2	0,016 mg
Niacin B3	1,102 mg
Pantotenska kiselina B6	0,352 mg
Folat B9	58 µg
Vitamin B12	0 µg
Vitamin C	40,2mg

Voda	58.66 g
Proetini	1.6 g
Masti, ukupne	0.34 g
Ugljeni hidrati	38.22 g
Šećeri ukupni	2.58 g
Minerali	
Kalcijum (Ca)	169 mg
Gvožđe (Fe)	1.06 mg
Magnezijum (Mg)	69 mg
Fosfor (P)	61 mg
Kalijum (K)	429 mg
Natrijum (Na)	4 mg
Cink (Zn)	0.25 mg
Bakar (Cu)	0.113 mg
Manganese (Mn)	1.02 mg
Vitamini	
Vitamin C,	426 mg
Tiamin	0.016 mg
Riboflavin	0.166 mg
Niacin	1.3 mg
Pantotenska kiselina B6	0.8 mg
Vitamin A, RAE	217 µg
Karoten, beta	2350 µg
Karoten, alfa	31 µg
Kriptoksantin, beta	483 µg
Vitamin A	4345 IU
Likopen	6800 µg
Lutein + zeksantin	2001 µg
Vitamin E (alfa-tokoferol)	5.84 mg
Tokoferol, beta	0.05 mg
Tokoferol, gama	1.34 mg
Tocopherol, delta	0.14 mg
Vitamin K (filokinon)	25.9 µg

Tabela 4. Hemijski sastav ekstrakta šipka

Hemijski sastav	Sadržaj u 100 g
-----------------	-----------------

Sposobnost biljnih ekstrakata da inhibiraju koroziju pripisuje se prisustvu prirodnih jedinjenja koja imaju antioksidativna svojstva [18, 19]. Utvrđeno je da biljne komponente (flavonoidi, alkaloidi, proteini, biopolimeri) pokazuju efikasnu inhibitorsku aktivnost zbog svoje strukture. Najčešći mehanizam dejstva je adsorpcija.

Opšti princip kod inhibitora korozije je da su neki inhibitori delotvorni za određeni metal ili leguru, odnosno za određene vrednosti pH, a da mogu da ne pokažu nikakav fenomen inhibicije kod drugih metala, odnosno pri drugoj pH vrednosti sredine za isti metal. Ova činjenica bila je razlog da se istraživanja efekta biljnih ekstrakata na inhibiciju korozije rade uporedo za više metala: čelik, aluminijum, cink i gvožđe, za određeni biljni ekstrakt, pri različitim pH vrednostima.

Kao što se vidi iz FTIR analize, u Tabelama 3 i 4 u sastav ekstrakata šipka i divljeg kestena ulazi veliki broj različitih supstanci. Prisustvo ovako velikog broja različitih supstanci može dovesti do različitih mehanizama inhibicije korozije, sa neizbežnim unakrsnim uticajem, a ponekad i suprotnim uticajem. Neke od komponenti ispoljavaju efekat aktivacije korozije, dok neke deluju neutralno, naravno uvek u zavisnosti od površine sa kojom su u kontaktu. Prema ovoj analizi ekstrakata šipka, najveći sadržaj među navedenim supstancama u ekstraktu šipka pripada vitaminu C, što ukazuje da bi on mogao biti glavna aktivna komponenta. Analiza ekstrakata divljeg kestena pokazuje da najveći sadržaj među navedenim supstancama u ovom ekstraktu imaju tanini.

U literaturi [53] je pokazano dejstvo vitamina C i tanina kao inhibitora korozije, a u ovoj disertaciji prikazano je dejstvo dve izolovane vrste tanina (kondenzovani tanin i tanin blank - beli) na inhibiciju korozije kod navedenih metala.

Među navedenim komponentama iz tabela 3 i 4 kao mogući zeleni inhibitor korozije treba napomenuti i vitamin B1, tiamin, jer on takođe ima strukturu koja omogućava da on dobro pokriva površinu metala, lakše se adsorbuje i povećava efikasnost inhibicije [54].

4.1.2. Hemijski sastav ekstrakta tamnocrvenog kukuruza

Ekstrakt zrna tamnocrvenog kukuruza analiziran je na uređaju Thermo Finnigan Surveyor HPLC system (Thermo Scientific, San Jose, USA) sa detektorom diodnog niza na 280, 350 and 530 nm; a spektri jedinjenja su snimljeni između 200 and 600 nm.

Tabela 5. Ukupan sadržaj ispitivanih biohemijskih parametara i antioksidativni kapaciteta zrna tamnocrvenog kukuruza ($\bar{X} \pm Se$ – srednja vrednost i standardna greška)

Komponenta (sadržaj, mg g ⁻¹)	U zrnu tamno crvenog kukuruza (dw)
Ukupni šećeri	155,29±2,55
Ukupni karotenoidi	10,30±2,70
Ukupni polifenoli	1,10±0,23
Ukupni flavonoidi	0,10±0,12
Ukupni antocijani	0,37±0,14
DPPH-test (% inhibicije) u odnosu na MeOH / vodeni ekstrakt	83,90±3,21 / 83,41±5,93

Opšta biohemijska svojstva i parametri kvaliteta ispitivanog ekstrakta zrna tamnocrvenog kukuruza dati su u tabelama 5 i 6 [61]. Glavna jedinjenja antocijana u ekstraktu zrna tamnocrvenog kukuruza su cijanidin i peonidin, a zatim derivati kvercetina (flavonol) i apigenina (flavon) (tabele 6 i 7). Ova jedinjenja imaju visok kapacitet za uklanjanje slobodnih radikala, kao što su karotenoida koji su moćni prirodni antioksidansi. Ipak, nivoi pojedinačnih antioksidanata ne odražavaju nužno njihov ukupni antioksidativni kapacitet. Poznato je da dolazi do mogućih sinergističkih interakcija kod antioksidativnih jedinjenja, što može višestruko da pojača dejstvo [55, 56]. U tabelama 6 i 7 dat je pregled pojedinačnih polifenolnih jedinjenja, odnosno derivata antocijanina u tamnocrvenim zrnima kukuruza, bez detaljnije analize uticaja pojedinačnih komponenti.

Tabela 6. *Pojedinačna polifenolna jedinjenja u tamnocrvenim zrnima kukuruza ($\bar{X} \pm Se$ – srednja vrednost i standardna greška) [61]*

	Okvirna identifikacija	$\mu\text{g g}^{-1} \text{dw}$
1	kvercetin -3-O-glukoza-6"-acetat	46.25±7.26
2	apigenin-8-C-heksoksid-ramnosid	25.97±4.56
3	floretin 3',5'-di-C-glukozid	23.57±3.36
4	kvercetin -3-galaktosid	22.29±4.24
5	izoramnetin -3-O-rutinosid	22.22±3.37
6	apigenin-6,8-di-C-glukozid (vicenin -2) 1	21.31±2.63
7	kvercetin -3- glukozid	14.06±2.17
8	apigenin-6,8-di-C-glukozid (vicenin-2) 2	8.50±1.39
9	luteolin-(6-C-pentosil)-8-C-β-D-glukopiranosid	8.47±1.01
10	kvercetin-3,4'-O-diglukozid	7.45±0.99
11	izoramnetin -heksosid	7.45±0.99
12	kvercetin-7-rutinosid	7.36±0.90
13	apigenin-6,8-di-C-glukozid (vicenin -2) 3	6.65±1.22
14	vicenin 4	4.37±0.85
15	apigenin 6,8-di-C-pentosid	3.40±0.31

Složenost sastava ukazuje i na veliku mogućnost variranja sadržaja komponenti u zavisnosti od uslova odgajanja biljke, poput sastava tla, meteoroloških uslova (osunčanost, količina vlage), kao i doba vegetacije.

Tabela 7. Pojedinačni derivati antocijanina u tamnocrvenim zrnima kukuruza ($\bar{X} \pm Se$ – srednja vrednost i standardna greška) [61]

	Okvirna identifikacija	$\mu\text{g g}^{-1} \text{ dw}$
1	cyanidin-3-(6'-malonyl-hexoside) 2	145.19 \pm 21.27
2	cyanidin-3-O-glucoside	82.63 \pm 8.86
3	peonidin-3-O-(6''-malonyl-hexoside) 2	55.31 \pm 8.42
4	cyanidin-3-(6'-malonyl-hexoside)1	37.20 \pm 5.74
5	peonidin-3-O-glucoside	36.79 \pm 4.82
6	cyanidin-3-O-(3'',6''-O-dimalonyl-glucoside)	32.68 \pm 4.85
7	peonidin-3-O-(6''-malonyl-hexoside) 1	13.55 \pm 1.89

4.2. Rezultati korozionih ispitivanja

4.2.1. Rezultati korozionih ispitivanja ekstrakata šipka i divljeg kestena

Kako bi se ispitaio uticaj ekstrakata ovih plodova na mogućnost sprečavanja korozije različitih metala, određen je otpor polarizacije (R_p) u kiselom rastvoru za pH 2 i pH3, kao i u neutralnom pH 7 rastvoru napravljenom od 0,3 M NaCl + 0,1 M Na₂SO₄. Ispitivanja su urađena za za čelik, bakar, cink i aluminijum. Rezultati su prikazani u tabelama koje slede (8- 32).

Efikasnost inhibicije korozije, η_{inh} je izračunata prema jednačini (3.1):

$$\eta_{inh} = (1 - R_{Me}/R_{inh}) * 100\%$$

U tabelama koje slede biće dat pregled izmerenih vrednosti potencijala korozije E_{corr} , softverski određenih vrednosti polarizacione otpornosti R_p i izračunatih vrednosti efikasnosti inhibicije korozije η_{inh} , % za ispitivane ekstrakte.

Ekstrakt “šipak 40“

Navedene vrednosti za ekstrakt “šipak 40“ ispitivan na čeliku, pri raznim vrednostima kiselosti sredine prikazane su u tabelama 8 -10.

Tabela 8. Određene vrednosti pokazatelja efikasnosti inhibicije korozije za ispitivanje inhibitora za “šipak 40“ pri pH2 na čeliku

Ekstrakt	E_{corr} , mV	R_p , Ω cm ²	η_{inh} , %
Šipak40, 0 ml	-543	338,4	-
Šipak40, 0,5 ml	-542	473,5	28,53
Šipak40, 1 ml	-539	535,6	36,81
Šipak40, 2 ml	-537	567,8	40,40
Šipak40, 3 ml	-538	660,4	48,76
Šipak40, 4 ml	-537	735,6	54,00

Primetno je iz tabele 8 da kod pH2 na čeliku ekstrakt “šipak 40“ pokazuje povećanje efikasnosti inhibicije korozije sa povećanjem koncentracije. Pri koncentraciji 4 ml / 130 ml „šipak 40“ je ispoljio umeren zaštitni efekat (do 55%).

Tabela 9. Određene vrednosti pokazatelja efikasnosti inhibicije korozije za ispitivanje inhibitora za "šipak 40" pri pH7 na čeliku

Esktrakt	E_{corr} , mV	R_p , $\Omega \text{ cm}^2$	η_{inh} , %
Šipak40, 0 ml	-653	1610	-
Šipak40, 0,5 ml	-659	1837	14
Šipak40, 1 ml	-634	1088	*
Šipak40, 2 ml	-657	906,8	*
Šipak40, 3 ml	-684	956,4	*
Šipak40, 4 ml	-729	987,4	*

*aktivator

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 9 vidi se da se vrednost polarizacione otpornosti neznatno povećava samo pri najnižoj koncentraciji dodatog ekstrakta. U poređenju sa rezultatima pri višim koncentracijama dodatog ekstrakta, gde vrednost polarizacione otpornosti opada, može se zaključiti da se u neutralnoj sredini, pri pH7, ekstrakt „šipak 40“ ponaša kao aktivator.

Tabela 10. Određene vrednosti pokazatelja efikasnosti inhibicije korozije za ispitivanje inhibitora za "šipak 40" pri pH3 na čeliku

Esktrakt	E_{corr} , mV	R_p , $\Omega \text{ cm}^2$	η_{inh} , %
Šipak40, 0 ml	-643	435,3	-
Šipak40, 0,5 ml	-648	569,6	23,58
Šipak40, 1 ml	-647	624,1	30,25
Šipak40, 2 ml	-654	893,1	51,26
Šipak40, 3 ml	-650	956,5	54,49
Šipak40, 4 ml	-645	839,5	48,15

Iz tabele 10 se vidi da je na pH3 ponašanje ekstrakta „šipak 40“ znatno drugačije nego na pH2, takođe u kiseljoj sredini, tabela 8. Povećanje vrednosti polarizacione otpornosti, a time i efikasnosti inhibicije korozije sa povećanjem koncentracije raste, a potom počinje da opada. Može se takođe zaključiti da je „šipak 40“ kod čelika ispoljio umeren zaštitni efekat (do 55%) u kiseljoj sredini. Međutim, kako kiselost sredine opada, tako počinje da opada i koncentracija pri kojoj se ispoljava inhibitori efekat.

Tabela 11. Određene vrednosti pokazatelja efikasnosti inhibicije korozije za ispitivanje inhibitora za "šipak 40" pri pH3 na cinku

Esktrakt	E_{corr} , mV	R_p , $\Omega \text{ cm}^2$	η_{inh} , %
Šipak40, 0 ml	-1073	470,6	-
Šipak40, 0,5 ml	-1066	452,3	/
Šipak40, 1 ml	-1065	503,6	/
Šipak40, 2 ml	-1061	451,1	/
Šipak40, 3 ml	-1059	447,3	/
Šipak40, 4 ml	-1055	437,4	/

Tabela 12. Određene vrednosti pokazatelja efikasnosti inhibicije korozije za ispitivanje inhibitora za "šipak 40" pri pH7 na cinku

Esktrakt	E_{corr} , mV	R_p , $\Omega \text{ cm}^2$	η_{inh} , %
Šipak40, 0 ml	-1092	836,5	-
Šipak40, 0,5 ml	-1093	1031	18,87
Šipak40, 1 ml	-1073	1064	21,38
Šipak40, 2 ml	-1061	1321	38,68
Šipak40, 3 ml	-1063	1007	16,93
Šipak40, 4 ml	-1064	662,3	*

*aktivacija

U tabelama 11 i 12 date su određivane vrednosti pokazatelja efikasnosti inhibicije korozije na cinku za ekstrakt "šipak 40" pri pH7 i pH3. Vidi se da je pri umerenim koncentracijama "šipak 40" pri pH7 imao blagi efekat inhibicije korozije (39%) za cink. Za sve ostale uslove, pokazao se kao aktivator.

Preračunato na koncentracije i sumirano prema ispitivanim pH vrednostima za čelik i za cink date su uporedo vrednosti stepena inhibicije korozije η_{inh} tokom ispitivanja inhibitora „šipak 40 °C“.

Tabela 13. Određene vrednosti efikasnosti inhibicije korozije za ispitivanje inhibitora

„šipak 40 °C“

Metal	Koncentracija (ml/ml)	$\eta_{inh, pH7}$	$\eta_{inh, pH3}$	$\eta_{inh, pH2}$
Čelik	0	0	0	0
	0,004	aktiviranje	24	28
	0,008	aktiviranje	30	37
	0,016	aktiviranje	53	40
	0,023	aktiviranje	54	49
	0,031	aktiviranje	48	54
Cink	0	0	0	-
	0,004	19	neutralno	-
	0,008	21	neutralno	-
	0,016	39	neutralno	-
	0,023	17	neutralno	-
	0,031	aktiviranje	neutralno	-

U tabelama koje slede (14-16) dati su podaci merenja stepena inhibicije korozije za “šipak 40“ na bakru u kiseljoj (pH3) i neutralnoj (pH7) sredini, kao i za aluminijum u neutralnoj (pH7) sredini kako bi mogle da se uporede vrednosti izmerenog korozionog potencijala E_{corr} i polarizacione otpornosti R_p sa vrednostima kod drugih izmerenih metala, u različitim uslovima. Ukoliko merenja polarizacione otpornosti daju podatke o mogućoj inhibiciji, tada ima smisla detaljnije ispitati osobine inhibitora i mogući mehanizam inhibicije u odnosu na datu podlogu (metal).

Tabela 14. Određene vrednosti efikasnosti inhibicije korozije za ispitivanje inhibitora „šipak 40 °C“ na bakru pri pH3

Esktrakt	E_{corr} , mV	R_p , $\Omega \text{ cm}^2$	η_{inh} , %
Šipak40, 0 ml	-214	7052	-
Šipak40, 0,5 ml	-213	6870	*

Šipak40, 1 ml	-209	6286	*
Šipak40, 2 ml	-195	2727	*
Šipak40, 3 ml	-194	3166	*
Šipak40, 4 ml	-191	3949	*

*aktivacija

Tabela 15. Odredene vrednosti efikasnosti inhibicije korozije za ispitivanje inhibitora „šipak 40 °C“ na bakru pri pH7

Esktrakt	E_{corr} , mV	R_p , Ω cm ²	η_{inh} , %
Šipak40, 0 ml	-191	5003	-
Šipak40, 0,5 ml	-188	4638	*
Šipak40, 1 ml	-179	3199	*
Šipak40, 2 ml	-177	2789	*
Šipak40, 3 ml	-167	1915	*
Šipak40, 4 ml	-162	1581	*

*aktivacija

Tabela 16. Odredene vrednosti efikasnosti inhibicije korozije za ispitivanje inhibitora „šipak 40 °C“ na aluminijumu pri pH7

Esktrakt	E_{corr} , mV	R_p , Ω cm ²	η_{inh} , %
Šipak40, 0 ml	-761	27260	-
Šipak40, 0,5 ml	-708	8394	*
Šipak40, 1 ml	-717	8764	*
Šipak40, 2 ml	-707	8431	*
Šipak40, 3 ml	-706	2581	*
Šipak40, 4 ml	-714	4138	*

*aktivacija

Ekstrakt „šipak 40“ u kiselim sredinama ispoljio je umeren zaštitni efekat (do 55%) za čelik i blagi efekat inhibicije korozije za cink (39%). Ne samo da nije pokazao inhibicioni efekat pri neutralnom pH7 za čelik, već se pokazao kao aktivator. Za aluminijum i bakar „šipak 40“ nije imao inhibicioni efekat. Naprotiv, kod bakra i aluminijuma se pokazao kao aktivator.

Ekstrakt “šipak 25“

Tabela 17. Određene vrednosti efikasnosti inhibicije korozije za ispitivanje inhibitora „šipak 25“ na čeliku pri pH7

Esktrakt	E_{corr} , mV	R_p , $\Omega \text{ cm}^2$	η_{inh} , %
Šipak 25, 0 ml	-663	954,2	-
Šipak 25, 0,5 ml	-698	1916	50,20
Šipak 25, 1 ml	-686	1447	34,06
Šipak 25, 2 ml	-699	2455	61,13
Šipak 25, 3 ml	-693	2080	54,13
Šipak 25, 4 ml	-701	2053	53,52

„Šipak 25“ je pokazao značajno inhibiciono dejstvo na čelik (do 62 %, tabela 17) i još bolje na cink (do 67 %, tabela 20) u neutralnoj sredini. Najveće inhibitorsko dejstvo bilo je pri srednjoj koncentraciji inhibitora. Kako se koncentracija inhibitora povećava, njegov zaštitni efekat se smanjuje.

Tabela 18. Određene vrednosti efikasnosti inhibicije korozije za ispitivanje inhibitora „šipak 25“ na čeliku pri pH3

Esktrakt	E_{corr} , mV	R_p , $\Omega \text{ cm}^2$	η_{inh} , %
Šipak 25, 0 ml	-666	467	-
Šipak 25, 0,5 ml	-664	433	*
Šipak 25, 1 ml	-670	485,8	3,87
Šipak 25, 2 ml	-683	633	26,22
Šipak 25, 3 ml	-682	515,4	9,39
Šipak 25, 4 ml	-670	426,5	*

*aktivacija

Tabela 19. Određene vrednosti efikasnosti inhibicije korozije za ispitivanje inhibitora „šipak 25“ na cinku pri pH3

Esktrakt	E_{corr} , mV	R_p , $\Omega \text{ cm}^2$	η_{inh} , %
Šipak 25, 0 ml	-1066	353,1	-
Šipak 25, 0,5 ml	-1066	443,8	20,44
Šipak 25, 1 ml	-1069	590,7	40,22

Šipak 25, 2 ml	-1053	356,8	1,04
Šipak 25, 3 ml	-1049	349,3	/
Šipak 25, 4 ml	-1047	427,7	17,44

Tabela 20. Određene vrednosti efikasnosti inhibicije korozije za ispitivanje inhibitora „šipak 25“ na cinku pri pH7

Esktrakt	E_{corr} , mV	R_p , Ω cm ²	η_{inh} , %
Šipak 25, 0 ml	-1084	650,3	-
Šipak 25, 0,5 ml	-1085	1221	46,78
Šipak 25, 1 ml	-1073	1939	66,54
Šipak 25, 2 ml	-1066	1301	50,04
Šipak 25, 3 ml	-1071	860	24,38
Šipak 25, 4 ml	-1093	698	6,83

Tabela 21. Određene vrednosti efikasnosti inhibicije korozije za ispitivanje inhibitora „šipak 25“ na bakru pri pH3

Esktrakt	E_{corr} , mV	R_p , Ω cm ²	η_{inh} , %
Šipak 25, 0 ml	-214	6683	-
Šipak 25, 0,5 ml	-213	6716	0,5
Šipak 25, 1 ml	-212	5559	*
Šipak 25, 2 ml	-203	5149	*
Šipak 25, 3 ml	-197	3407	*
Šipak 25, 4 ml	-189	4478	*

*aktivacija

Tabela 22. Određene vrednosti efikasnosti inhibicije korozije za ispitivanje inhibitora „šipak 25“ na bakru pri pH7

Esktrakt	E_{corr} , mV	R_p , Ω cm ²	η_{inh} , %
Šipak 25, 0 ml	-189	5754	-
Šipak 25, 0,5 ml	-185	3763	*

Šipak 25, 1 ml	-183	2823	*
Šipak 25, 2 ml	-184	3263	*
Šipak 25, 3 ml	-176	2383	*
Šipak 25, 4 ml	-171	2011	*

*aktivacija

Tabela 23. Određene vrednosti efikasnosti inhibicije korozije za ispitivanje inhibitora „šipak 25“ na aluminijumu pri pH7

Esktrakt	E_{corr} , mV	R_p , Ω cm ²	η_{inh} , %
Šipak 25, 0 ml	-761	42020	-
Šipak 25, 0,5 ml	-705	2982	*
Šipak 25, 1 ml	-709	1629	*
Šipak 25, 2 ml	-705	3656	*
Šipak 25, 3 ml	-707	1720	*
Šipak 25, 4 ml	-708	5534	*

*aktivacija

Ekstrakt „šipak 25“ je u neutralnoj sredini pokazao značajno inhibiciono dejstvo na čelik (do 62 %, tabela 17) i na cink (do 67 % , tabela 20). Ekstrakt „šipak 25“ za bakar nije imao nikakav inhibitorski efekat. U kiselom rastvoru pH3, ovaj ekstrakt nije pokazao zaštitni efekat na bilo koji metal. Kada je u pitanju aluminijum (tabele 16 i 23), pri dodatku bilo kog od inhibitora „šipak 25“ ili „šipak 40“, vrednosti polarizacione otpornosti R_p u neutralnoj (pH7) sredini drastično opadaju, dakle ekstrakti se ponašaju kao izraziti aktivatori.

Sumirano za ekstrakt „šipak 25“ rezultati inhibicije korozije dati su u tabeli 23. Ovaj ekstrakt bi kao potencijalni inhibitor korozije mogao da se prmeni kod čelika i cinka u neutralnoj sredini.

Tabela 24. Određene vrednosti efikasnosti inhibicije korozije za ispitivanje inhibitora „šipak 25“

Metal	Koncentracija (ml/ml)	η_{inh} , pH7	η_{inh} , pH3
Čelik	0	0	0
	0,004	50	neutralno

	0,008	34	neutralno
	0,016	61	neutralno
	0,023	55	neutralno
	0,031	54	neutralno
Cink	0	0	0
	0,004	47	neutralno
	0,008	67	neutralno
	0,016	50	neutralno
	0,023	25	neutralno
	0,031	7	neutralno

Ekstrakt divljeg kestena

Tabela 25. Odredene vrednosti efikasnosti inhibicije korozije za ispitivanje inhibitora „kesten 60“ na cinku pri pH7

Esktrakt	E_{corr} , mV	R_p , $\Omega \text{ cm}^2$	η_{inh} , %
Kesten 60, 0 ml	-1063	929,3	-
Kesten 60, 0.5 ml	-1075	1304	28,73
Kesten 60, 1 ml	-1070	1334	30,34
Kesten 60, 2 ml	-1067	1504	38,21
Kesten 60, 3 ml	-1067	1615	42,46
Kesten 60, 4 ml	-1057	3048	69,51

Tabela 26. Odredene vrednosti efikasnosti inhibicije korozije za ispitivanje inhibitora „kesten 60“ na gvožđu pri pH7

Esktrakt	E_{corr} , mV	R_p , $\Omega \text{ cm}^2$	η_{inh} , %
Kesten 60, 0 ml	-655	1277	-
Kesten 60, 0.5 ml	-656	1547	17,45
Kesten 60, 1 ml	-653	1577	19,02
Kesten 60, 2 ml	-657	2465	48,19

Kesten 60, 3 ml	-648	2322	45
Kesten 60, 4 ml	-645	2842	55,07

Tabela 27. Određene vrednosti efikasnosti inhibicije korozije za ispitivanje inhibitora „kesten 60“ na bakru pri pH7

Esktrakt	E_{corr} , mV	R_p , $\Omega \text{ cm}^2$	η_{inh} , %
Kesten 60, 0 ml	-190	5684	-
Kesten 60, 0.5 ml	-188	4303	/
Kesten 60, 1 ml	-188	3755	*
Kesten 60, 2 ml	-187	4375	/
Kesten 60, 3 ml	-186	3756	*
Kesten 60, 4 ml	-177	3050	*

*aktivacija; / neutralno

Tabela 28. Određene vrednosti efikasnosti inhibicije korozije za ispitivanje inhibitora „kesten 60“ na aluminijumu pri pH7

Esktrakt	E_{corr} , mV	R_p , $\Omega \text{ cm}^2$	η_{inh} , %
Kesten 60, 0 ml	-745	29650	-
Kesten 60, 0.5 ml	-712	7116	*
Kesten 60, 1 ml	-712	3080	*
Kesten 60, 2 ml	-708	4460	*
Kesten 60, 3 ml	-713	9033	*
Kesten 60, 4 ml	-710	3913	*

*aktivacija

Tabela 29. Određene vrednosti efikasnosti inhibicije korozije za ispitivanje inhibitora „kesten 60“ na cinku pri pH3

Esktrakt	E_{corr} , mV	R_p , $\Omega \text{ cm}^2$	η_{inh} , %
Kesten 60, 0 ml	-1076	343,2	-
Kesten 60, 0.5 ml	-1079	412,6	16,82
Kesten 60, 1 ml	-1078	473	27,44
Kesten 60, 2 ml	-1077	481,8	28,79

Kesten 60, 3 ml	-1072	569,5	39,74
Kesten 60, 4 ml	-1066	539,1	36,34

Tabela 30. Određene vrednosti efikasnosti inhibicije korozije za ispitivanje inhibitora „kesten 60“ na čeliku pri pH3

Esktrakt	E_{corr} , mV	R_p , $\Omega \text{ cm}^2$	η_{inh} , %
Kesten 60, 0 ml	-715	374,1	-
Kesten 60, 0.5 ml	-711	467,2	19,93
Kesten 60, 1 ml	-725	567,9	34,13
Kesten 60, 2 ml	-704	483,2	22,58
Kesten 60, 3 ml	-687	447,7	16,44
Kesten 60, 4 ml	-669	389,8	3,95

Tabela 31. Određene vrednosti efikasnosti inhibicije korozije za ispitivanje inhibitora „kesten 60“ na bakru pri pH3

Esktrakt	E_{corr} , mV	R_p , $\Omega \text{ cm}^2$	η_{inh} , %
Kesten 60, 0 ml	-205	4351	-
Kesten 60, 0.5 ml	-206	4573	4,85
Kesten 60, 1 ml	-206	5677	23,36
Kesten 60, 2 ml	-204	4762	8,63
Kesten 60, 3 ml	-182	2528	/
Kesten 60, 4 ml	-185	3095	/

Ekstrakt divljeg kestena ispoljava umereno do značajno inhibitorsko dejstvo na čelik (do 55%) i cink (do 60%) u neutralnoj sredini. Najveći inhibitorski efekat je bio za najveću koncentraciju dodatog inhibitora. Za aluminijum i bakar nije imao nikakav inhibitorski efekat. U rastvoru pH3, ovaj ekstrakt nije pokazao zaštitni efekat na bilo koji metal.

Tabela 32. Određene vrednosti efikasnosti inhibicije korozije za ispitivanje inhibitora „Kesten 60“

Metal	Koncentracija (ml/ml)	η_{inh} , pH7	η_{inh} , pH3

Čelik	0	0	0
	0,004	13	neutralno
	0,008	23	neutralno
	0,016	48	neutralno
	0,023	43	neutralno
	0,031	55	neutralno
Cink	0	0	0
	0,004	5	neutralno
	0,008	4	neutralno
	0,016	17	neutralno
	0,023	21	neutralno
	0,031	60	neutralno

Kada se analizira hemijski sastav divljeg kestena (tabela 3) određen FTIR metodom, upadljivo je da dominiraju fenoli sa 785,25 mg/g i tanini sa 747,43 mg/g. Tanini su komponenta koja je takođe ispitivana kao mogući inhibitor korozije i u literaturi se mogu pronaći obećavajući rezultati⁵⁷. Pored tanina, vitamin C je ispitivan i dokazan kao mogući inhibitor korozije. Ako se upoređi sadržaj vitamina C u hemijskom sastavu divljeg kestena (tabela 3) i šipurka (tabela 4) određeni FTIR metodom, vidi se da je kod šipurka sadržaj vitamina C desetostruko veći u odnosu na kesten (40,2 mg i 426 mg). Prema tome, tanini su komponente koje mogu dominantno da utiču na stepen inhibicije korozije kod kestena, a kod šipka bi vitamin C mogao da bude dominantna komponenta kod inhibicije korozije. Zbog kompleksnosti sastava potrebno je imati u vidu i moguće sinergetsko dejstvo prisutnih komponenti.

Ekstrakt crvenog kukuruza

Kod ekstrakata crvenog kukuruza i sirka uočljivo je da na sposobnost inhibicije korozije znatno utiče boja, odnosno pigment koji je načinom pripreme jedne iste biljke aktiviran u njoj. Ispitivani su ekstrakti crvenog kukuruza sa oznakama: „Crveni kukuruz-I“ i „Crveni kukuruz-II“. Poređenjem dva ekstrakta iste biljke, zapaža se da su vrednosti izmerenog korozionog potencijala E_{corr} kod oba pigmenta u okviru istih vrednosti (tabele 33 i 34).

Tabela 33. Određene vrednosti efikasnosti inhibicije korozije za ispitivanje inhibitora „Crveni kukuruz“ na čeliku pri pH2

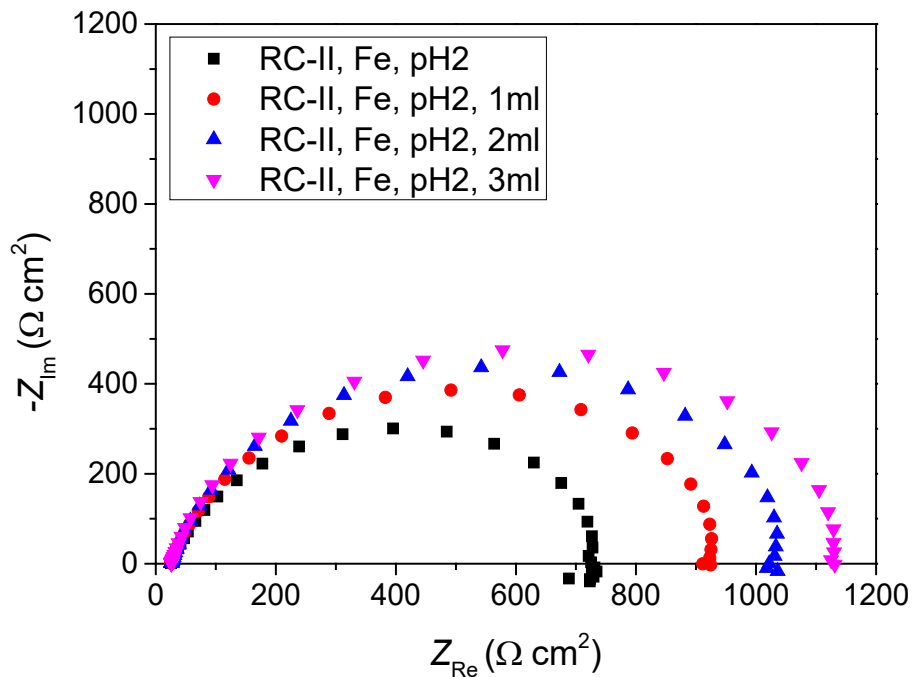
Ekstrakt	E_{corr} , mV	R_p , $\Omega \text{ cm}^2$	η_{inh} , %
Crveni kukuruz -I, 0 ml	-564	870.8	-
Crveni kukuruz-I, 1 ml	-564	1021	14,71
Crveni kukuruz-I, 2 ml	-559	1370	36,44
Crveni kukuruz-I, 3 ml	-566	1477	41,04
Crveni kukuruz-I, 4 ml	-565	1779	51,05
Crveni kukuruz-I, 5 ml	-564	1996	56,37

Tabela 34. Određene vrednosti efikasnosti inhibicije korozije za ispitivanje inhibitora „Crveni kukuruz-B“ na čeliku pri pH2

Ekstrakt	E_{corr} , mV	R_p , $\Omega \text{ cm}^2$	η_{inh} , %
Crveni kukuruz -II, 0 ml	-563,5	583,4	-
Crveni kukuruz -II, 1 ml	-567	918,8	36,50
Crveni kukuruz -II, 2 ml	-568	873,9	33,24
Crveni kukuruz -II, 3 ml	-564	1308	55,40
Crveni kukuruz -II, 4 ml	-563	1387	57,94
Crveni kukuruz -II, 5 ml	-559	1861	68,65

Takođe, kada se osnovnom rastvoru ($\text{NaCl}+\text{Na}_2\text{SO}_4$) određene pH vrednosti, doda jednaka količina bilo kog pigmenta crvenog kukuruza, vrednosti izmerenog korozionog potencijala E_{corr} gotovo da ne variraju, one ostaju u opsegu -559 do -568 mV. Za razliku od toga, izmerene vrednosti polarizacione otpornosti R_p se menjaju (tabele 33 i 34), što ukazuje na različit stepen zaštite od korozije koju različiti pigmenti obezbeđuju određenoj poglozi (metal). Vrednost R_p za „Crveni kukuruz – II“ postiže značajno inhibiciono dejstvo na čelik (69%) , tabela 34.

Slikovito, ovi rezultati mogu da se prikažu Najkvistovim mijagramom. Na slici 7 može da se uoči da čelik u prisustvu inhibitora „Crvenog kukuruza II“ (RC-II, Fe, pH2, 3 ml) ima najveću vrednost impedanse, odnosno polarizacione otpornosti R_p u odnosu na čelik u prisustvu niže koncentracije inhibitora „Crvenog kukuruza II“ (RC-II, Fe, pH2, 1 ml), (RC-II, Fe, pH2, 2 ml), kao i bez inhibitora (RC-II, Fe, pH2) što ukazuje na manju brzinu korozije.



Slika .7 Najkvistovi dijagrami za niskougljenični čelik ispitivani sa inhibitorom „Crveni kukuruz-II“ u rastvoru (NaCl+Na₂SO₄) pH2

Ekstrakt sirka

Analogno crvenom kukuruzu, u rastvoru (NaCl+Na₂SO₄) pH 2 pigmenti dobijeni iz ekstrakata sirka, označeni kao „Sirak-c“ i „Sirak -z“ pokazuju stabilne vrednosti izmerenog korozionog potencijala E_{corr} . Međutim, izmerene vrednosti polarizacione otpornosti R_p se menjaju (tabele 35 i 36), što ukazuje na različit stepen zaštite od korozije koju različiti pigmenti obezbeđuju određenoj podlozi (metal). Vrednost R_p za „Sirak-c“ postiže izuzetno inhibiciono dejstvo na čelik (80%), tabela 35.

Tabela 35. Određene vrednosti efikasnosti inhibicije korozije za ispitivanje inhibitora „Sirak-c“ na čeliku pri pH2

Ekstrakt	E_{corr} , mV	R_p , $\Omega \text{ cm}^2$	η_{inh} , %
Sirak-c, 0 ml	-573	322,7	-
Sirak-c, 1 ml	-566	489,1	34,02

Sirak-c, 2 ml	-563	979,2	67,04
Sirak-c, 3 ml	-555	1233	73,83
Sirak-c, 4 ml	-546	2015	83,99
Sirak-c, 5 ml	-538	2696	79,94

Tabela 36. Odredene vrednosti efikasnosti inhibicije korozije za ispitivanje inhibitora „Sirak-z“ na čeliku pri pH2

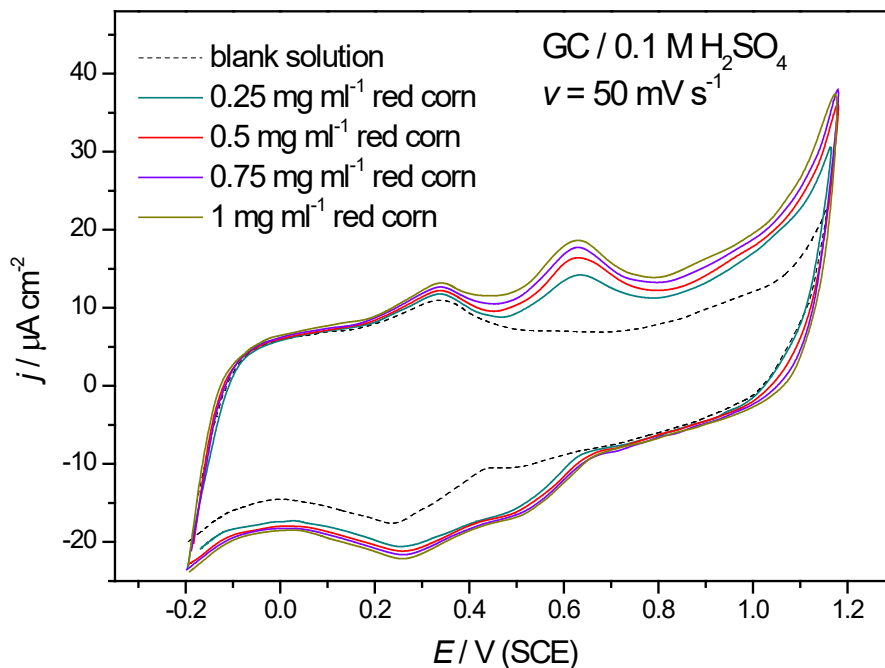
Ekstrakt	E_{corr} , mV	R_p , $\Omega \text{ cm}^2$	η_{inh} , %
Sirak -z, 0 ml	-554	2906	-
Sirak -z, 1 ml	-604	3540	17,91
Sirak -z, 2 ml	-622	3192	8,96
Sirak -z, 3 ml	-632	2816	/*
Sirak -z, 4 ml	-641	2710	/*

„Sirak-c“ pokazuje ipresivno visoke stepene inhibicije korozije kada je u pitanju čelik (Fe) pri pH2, međutim ista biljka ali drugačije tretirana „Sirak -z“ ne pokazuje nikakvo dejstvo kod čelika, na svim ispitivanim pH vrednostima.

Kada merenja polarizacione otpornosti daju podatke o mogućoj inhibiciji korozije, tada ima smisla detaljnije ispitati osobine inhibitora i mogući mehanizam inhibicije u odnosu na ispitivani metal.

4.2.2. Rezultati elektrohemijskog ispitivanja ekstrakta tamnocrvenog kukuruza

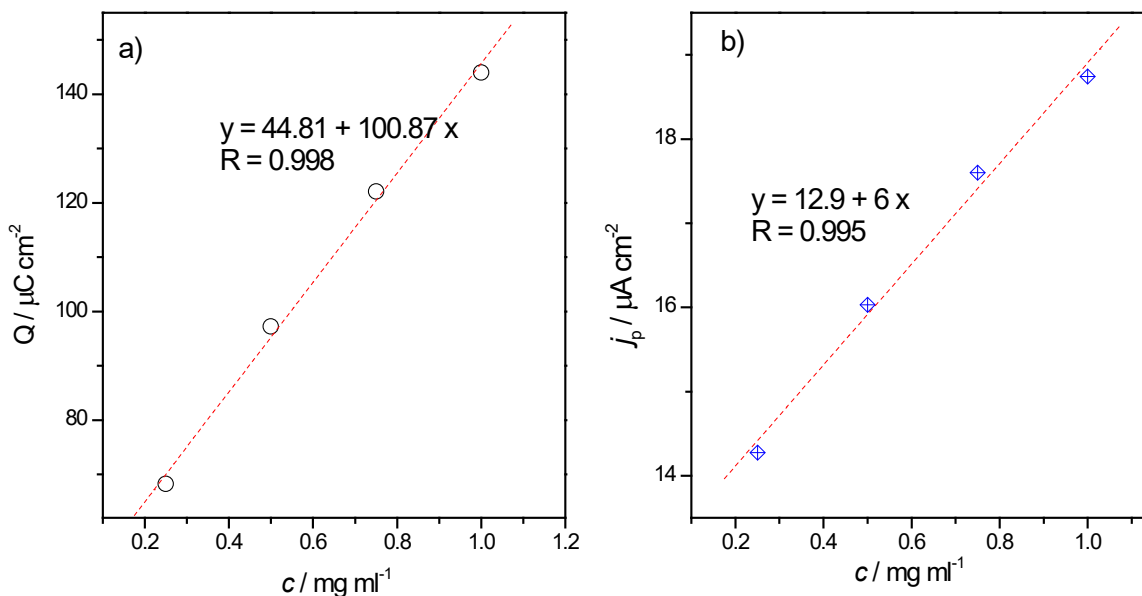
Elektrohemijsko ponašanje ekstrakta crvenog kukuruza, odnosno pigmenata je prvo ispitano metodom CV za različite koncentracije vodenih ekstrakata tamnocrvenog zrna kukuruza, kao što je prikazano na slici 8 [61]. Voltamogrami pokazuju da se prilikom elektrohemijske oksidacije ispitivanih jedinjenja uočavaju dva pika pri promeni polarizacionog potencijala anodno i dva pika pri promeni polarizacionog potencijala katodno, što ukazuje na kvazi-reverzibilan proces. Prvi pik je pripisan oksidaciji polifenolnih jedinjenja koja sadrže flavonoidnu strukturu, dok je drugi pripisan antocijaninima [58, 59].



Slika 8. CV voltamogrami za različite koncentracije pigmenta crvenog kukuruza na GC elektrodi u 0.1 M H_2SO_4 ; pri brzini promene polarizacionog potencijala sa vremenom od $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ [61]

Objašnjenje dobijenog elektrohemijskog odgovora je u skladu sa biohemijskim rezultatima predstavljenim u tabelama 5 i 6, gde su između ostalih jedinjenja, registrovani flavonoidi i antocijanini. U alkalnom rastvoru nije primećena aktivnost pigmenta. Primećeno je da su uzastopne promene polarizacionog potencijala pokazale skoro konstantne vrednosti struja kao i nakon prve promene, što ukazuje da je zasićenje površine elektrode adsorbujućim vrstama zanemarljivo.

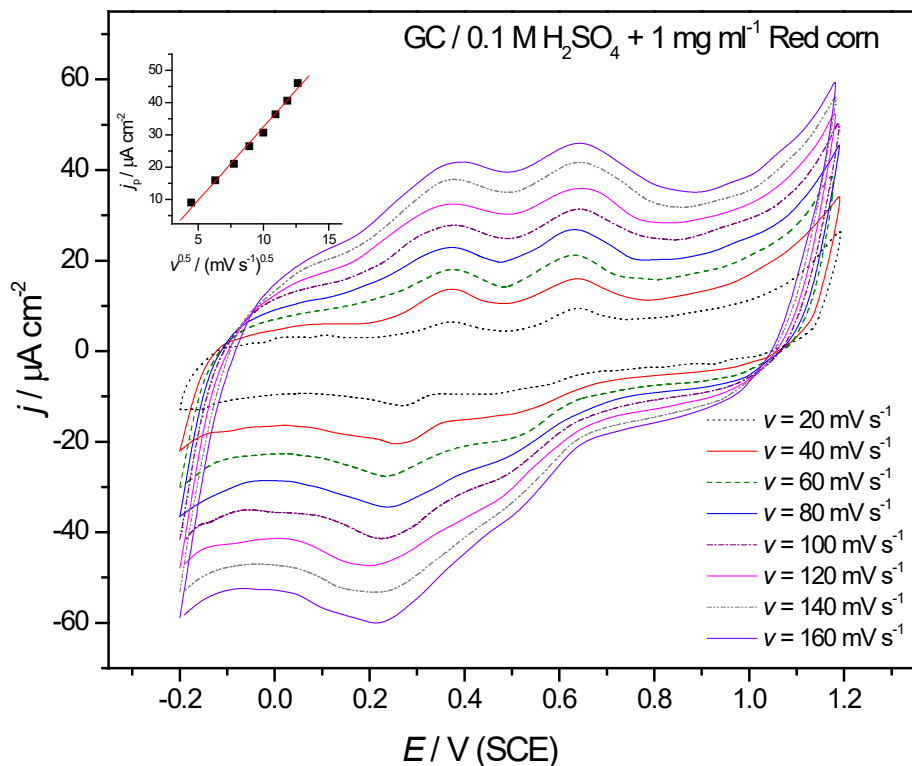
CV merenja prikazuju zbirno dejstvo antioksidanata i prisustvo svakog pika je povezano sa različitim grupama fenolnih jedinjenja [60]. Određivanje naelektrisanja ispod anodnog pika korišćeno je kao mera količine antioksidanata. Dobijena zavisnost naelektrisanja (Q) od koncentracije u intervalu -0,2 – 1,2 V za ispitivane pigmente crvenog kukuruza prikazana je na slici 9a.



Slika 9. Zavisnost naelektrisanja (a) i pika gustine struje b) od koncentracije [61].

Kao što se može primetiti sa slika 8 i 9, najveća Q vrednost je dobijena za najkoncentrovaniji rastvor, koji ima veću količinu fenolnih jedinjenja. Drugi analiziran elektrohemijski parametar je pik gustine struje (j_p) i ta zavisnost od koncentracije je prikazana na slici 9b. Pored toga, sa slike se vidi da postoji visok stepen linearne korelacije između j_p i Q iz koncentracije.

Rezultati dobijeni CV merenjima su u skladu sa ukupnim sadržajem fenola i flavonoida i spektrofotometrijskim antioksidativnim testom (DPPH test) koji potvrđuje istu visoku antioksidativnu aktivnost (Tabela 5) i u metanolnom i u vodenom ekstraktu tamnocrvenog kukuruza. U literaturi, kod drugih autora postoji takođe korelacija između rezultata dobijenih ispitivanim metodama, elektrohemijskim i biohemijskim [62,63]. U poređenju sa objavljenim podacima, ovde dobijeni rezultati pokazuju do 10 puta veću elektrohemijsku aktivnost od nekih divljih lekovitih biljaka bogatih polifenolima.



Slika 10. CV voltamogrami za ekstrakt 1 mg ml^{-1} zrna tamnocrvenog kukuruza dobijeni pri brzini promene potencijala od $20 - 160 \text{ mV s}^{-1}$. Umetak na slici pokazuje linearnu zavisnost struja anodnog pika od kvadratnog korena brzine promene potencijala [61]

Slika 10 predstavlja uticaj brzine promene potencijala na voltametrijski odgovor kod oksidacije pigmenta crvenog kukuruza i ispitivan je u opsegu od $20-160 \text{ mV s}^{-1}$ [61]. Struja anodnog pika je varirala linearno sa kvadratnim korenom brzine promene potencijala (umetak na slici 10), što ukazuje da je oksidacija pigmenta crvenog kukuruza kontrolisana difuzijom ka površini elektrode.

Pošto je proces korozije u svom najosnovnijem značenju oksidacija metala u reakciji sa oksidansom, voltametrijski odgovor kod oksidacije pigmenta crvenog kukuruza je pokazao da se on može koristiti kao inhibitor korozije. U ovoj tezi je ispitivan je efekat inhibicije korozije u kiselom rastvoru, pri pH vrednosti pri kojoj je prethodno primećena najveća aktivnost ispitivanih pigmenta. Da bi se procenio efekat inhibicije, otpor polarizacije (R_p) je određen kao nagib krive potencijala u odnosu na struju iz podataka za linearnu polarizaciju nakon merenja u opsegu

potencijala od -0,01 V – 0.01 V u odnosu na E_{oc} . Nakon toga, efikasnost inhibicije korozije, η_{inh} (%), izračunata je prema jednačini

$$\eta_{inh} = \left(1 - \frac{R_{p,Me}}{R_{p,inh}} \right) * 100$$

Gde su: $R_{p,Me}$ i $R_{p,inh}$ određene vrednosti otpora polarizacije (R_p) za metal u rastvoru bez inhibitora i sa inhibitorom, respektivno. Izračunate vrednosti η_{inh} , prikazane u tabeli 37, mogu se smatrati i antikorozivnim kapacitetom rastvora koji sadrži pigment crvenog kukuruza u kontaktu sa niskougljeničnim čelikom.

Tabela 37. Utvrđena efikasnost inhibicije korozije (η_{inh}) ispitivanih pigmenata crvenog kukuruza na niskougljeničnom čeliku

Koncentracija / g ml ⁻¹	0	0,4	0,8	1,2	1,6	2,0
η_{inh} / %	-	29,6	33,3	55,4	58,7	68,9

Ne ulazeći u određivanje samog mehanizma inhibicije korozije, evidentno je da se efekat inhibicije povećava sa povećanjem koncentracije pigmenata crvenog kukuruza. Dokazano je da se organski molekuli prvenstveno adsorbuju na metalne površine [64]. Uzimajući u obzir CV pigmenta crvenog kukuruza, dobijanje većih struja za katodne i anodne pikove za istu brzinu promene polarizacionog potencijala sa vremenom, ukazuje na smanjenje difuzionog sloja, odnosno kvazi-reverzibilnost. Ovo takođe može ukazivati na to da se prenos elektrona odvija preko supstanci apsorbovanih na površini [65]. Treba napomenuti da nije jednoznačno poznato koja aktivna komponenta biljnog ekstrakta u najvećoj meri inhibira koroziju. Primenjenim mernim tehnikama određivan je zbirni efekat inhibicije. U literaturi je uočeno da mešavina komponenti daje bolji efekat inhibicije korozije nego bilo koja od tih komponenti pojedinačno [66]. Efekat sinergije, odnosno poboljšanog udruženog delovanja prisutnih komponenti u ekstraktu govore u prilog daljim istraživanjima u ovoj oblasti.

4.2.3. Rezultati ispitivanja zaštite aluminijumske legure benzotriazolom kao inhibitorom korozije

Kako bi se omogućilo poređenje efikasnosti zelenih inhibitora sa inhibitorom koji ima dokazano inhibitorsko dejstvo kod aluminijumske legure AA2024, ovde će biti prikazano zaštitno dejstvo benzotriazola, supstance čija efikasnost zaštite može da se meri sa komercijalno dostupnim inhibitorima [67].

Već je napomenuto da su za zaštitu od korozije aluminijuma i njegovih legura, godinama korišćena otrovna i kancerogena jedinjenja šestovalentnog hroma, što je podstaklo istraživanja za ekološki prihvatljiva rešenja. U tom pogledu BTA se pokazao kao moguće rešenje.

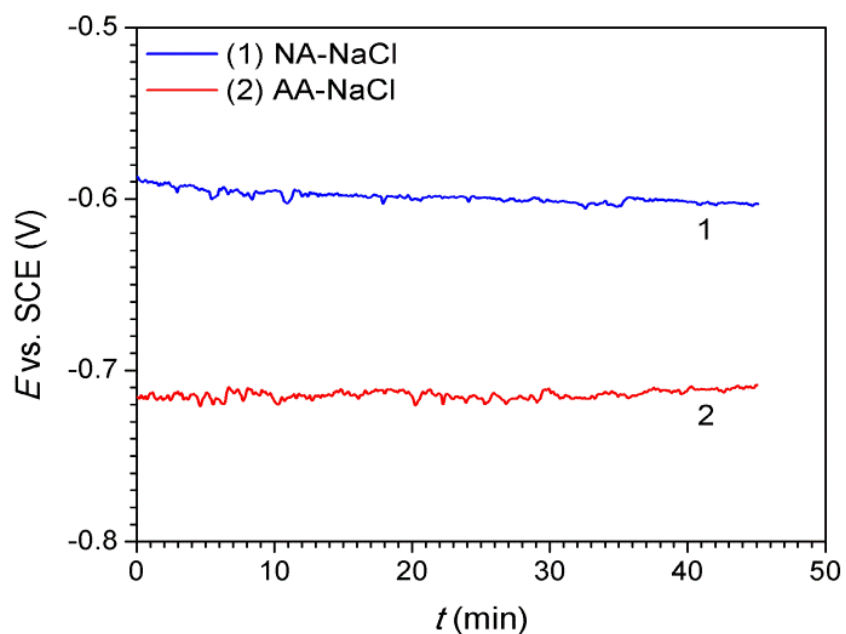
Aluminijumske legure serije 2000 (legirane elementima Cu i Mg) su legure visoke čvrstoće koje imaju primenu u avionskoj industriji. Ove legure u rastvorima hlorida često podležu lokalizovanim vidovima korozije, kao što je piting korozija, interkristalna, raslojavajuća i naponska korozija [68, 69].

Osim delovanja benzotriazola, ovde će biti pokazano koliko je bitno dejstvo podloge, odnosno kako potpuno isti materijal sa različitom stukturom pokazuje potpuno različito koroziono ponašanje. U pitanju je prirodno starena (NA) i veštački starena (AA) aluminijumska legura AA2024. Materijal ima isti hemijski sastav, ali je podvrgnut različitom režimu termičke obrade, odnosno prirodno starena (NA) legura nije imala poseban tretman, a veštački starena (AA) aluminijumska legura AA2024 podvrgnuta je termičkoj obradi.

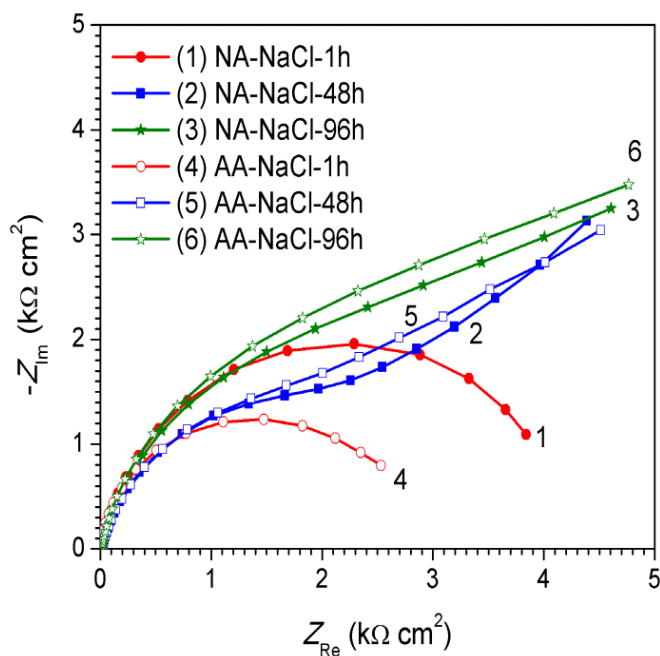
Poznato je da kod aluminijumske legure AA2024 dolazi do procesa prirodnog starenja (na sobnoj temperaturi), ali se ona može povrgnuti i veštačkom starenju (na povišenoj temperaturi). Tokom prirodnog starenja, koje se još naziva i procesom termičkog taloženja, u AA2024 leguri se obrazuju, istalože, takozvane GP zone [70], koje su odgovorne za povećenje čvrstoće. Veštačko starenje (termičko taloženje) aluminijumskih legura AA2024 se obično izvodi na 190 °C.

Na slici 11 je prikazana zavisnost potencijala otvorenog kola od vremena na površini prirodno starene (NA) i veštački starene (AA) aluminijumske legure AA2024 u rastvoru 0,5 mol dm⁻³ NaCl. Kao što se može videti sa slike 10, vrednost korozionog potencijala kod veštački starene (AA) aluminijumske leguri AA2024 tokom celog ispitivanja je negativniji za više od 100 mV nego za prirodno starenu leguru (NA).

Takve vrednosti uspostavljenog korozionog potencijala posledica su promene u strukturi legure nastale termičkom obradom, odnosno termičkim taloženjem, prvenstveno zbog bakra u čvrstom rastvoru. Sadržaj bakra u čvrstom rastvoru kod prirodno starene legure (NA) je znatno veći, pa i korozioni potencijal E_{corr} ima znatno pozitivniju vrednost.



Slika 11. Zavisnost potencijala otvorenog kola od vremena na površini aluminijumske legure AA2024 u $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ [67]



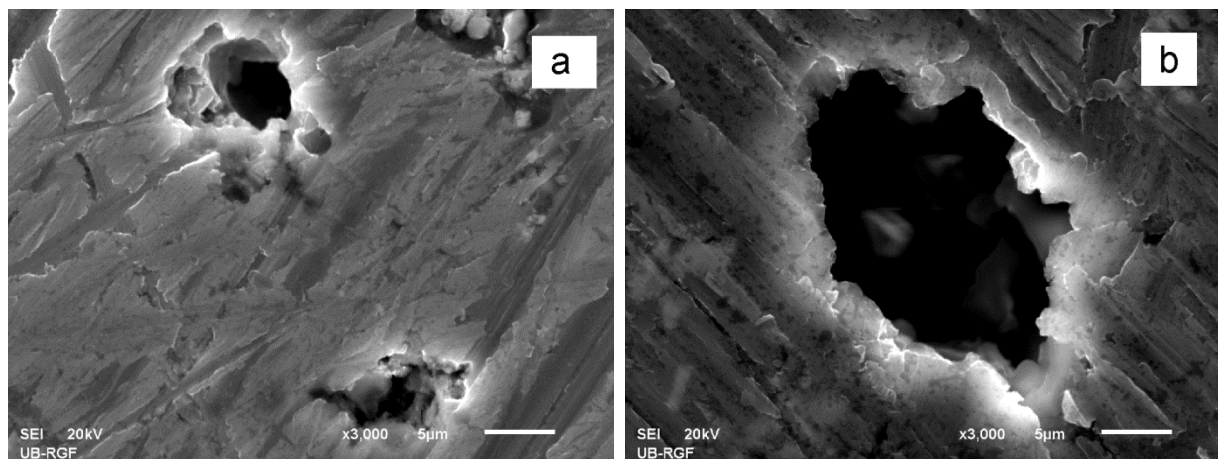
Slika 12. Najkvistovi dijagrami za aluminijumsku leguru AA2024 u $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ [67]

Na slici 12 su prikazani Najkvistovi dijagrami za prirodno starenju i veštački starenju aluminijumsku leguru AA2024 dobijeni tokom 96 h ispitivanja u rastvoru $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$. Kao što se može videti sa slike 12, posle 1 h ispitivanja, aluminijumska legura AA2024 u

prirodno starenom stanju (oznaka 1- NA-NaCl-1h) ima veću vrednost impedanse, odnosno polarizacione otpornosti R_p u odnosu na veštački starenu (oznaka 4- AA-NaCl-1h), što ukazuje na manju brzinu korozije prirodno starene legure.

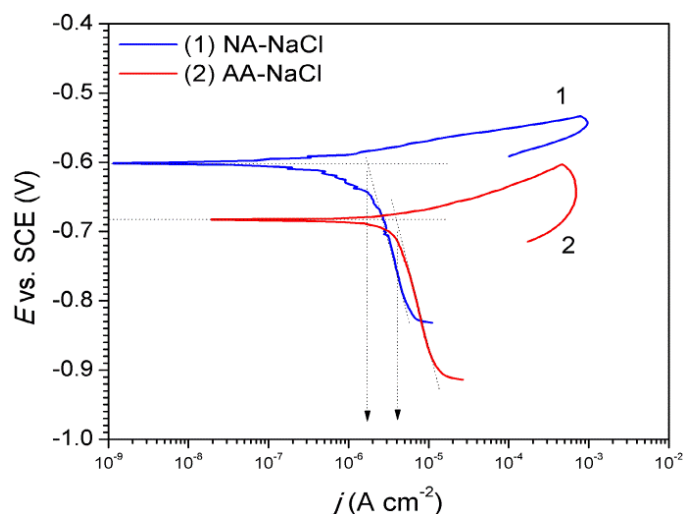
To je verovatno posledica veće koncentracija bakra u čvrstom rastvoru. Brzina korozije je manja (veća vrednost R_p) kod legure koja sadrži veću koncentraciju plemenitijeg metala (bakar) u čvrstom rastvoru. Posle 48 h za oba termička stanja oblik Najkvistovih dijagrama pri niskim frekvencijama se menja. Polukružni deo Najkvistovog dijagrama na niskim frekvencijama se transformiše u linearni deo koji odgovara difuzionim procesima [46]. To je u većoj meri izraženo kod veštački starene aluminijumske legure. Trend je još izraženiji posle 96 h ispitivanja.

Pojava linearnog dela je verovatno posledica odvijanja procesa piting korozije, odnosno rastvaranja metala u pitovima. Piting korozija se odvija na korozionom potencijalu, pri čemu se odvijaju difuzioni procesi unutar pita. Sa slike 12 se vidi da posle 96 h ispitivanja linearni difuzioni deo počinje na većim frekvencijama na Najkvistovom dijagramu. To je posledica produbljivanja pitova i intenziviranja difuzionih procesa. Na slici 13 prikazan je izgled formiranih pitova, registrovan skening elektronskim mikroskopom.



Slika 13. Izgled pitova nastalih tokom ispitivanja korozije kod legure aluminijuma a) prirodno starene (NA) i b) veštački starene (AA) [67]

Slika 13 pokazuje izgled pitova nastalih tokom ispitivanja korozije kod a) prirodno starene (NA) i b) veštački starene (AA) legure aluminijuma. Može se videti da je veličina pitova mnogo veća kod veštački starene legure u poređenju sa prirodno starenom legurom. Ovo je u saglasnosti sa razmenjenom količinom naelektrisanja tokom ispitivanja kada je došlo do rasta pita, pokazano strelicama na slici 14.



Slika 14. Rezultati ispitivanja piting korozije za leguru aluminijuma u $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ [67].

Na slici 14 su prikazani rezultati ispitivanja piting korozije u trajanju od 1 h za leguru aluminijuma u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvoru NaCl. Kao što se vidi sa slike 14 kod oba termička stanja vrednosti piting potencijala su veoma bliska ili se poklapaju sa vrednostima korozionog potencijala. To je karakteristično za mnoge aluminijumske legure u hloridnim rastvorima [51]. Obično se smatra da do piting korozije aluminijumske legure AA2024 dolazi u neposrednoj blizini katodnih uključaka.

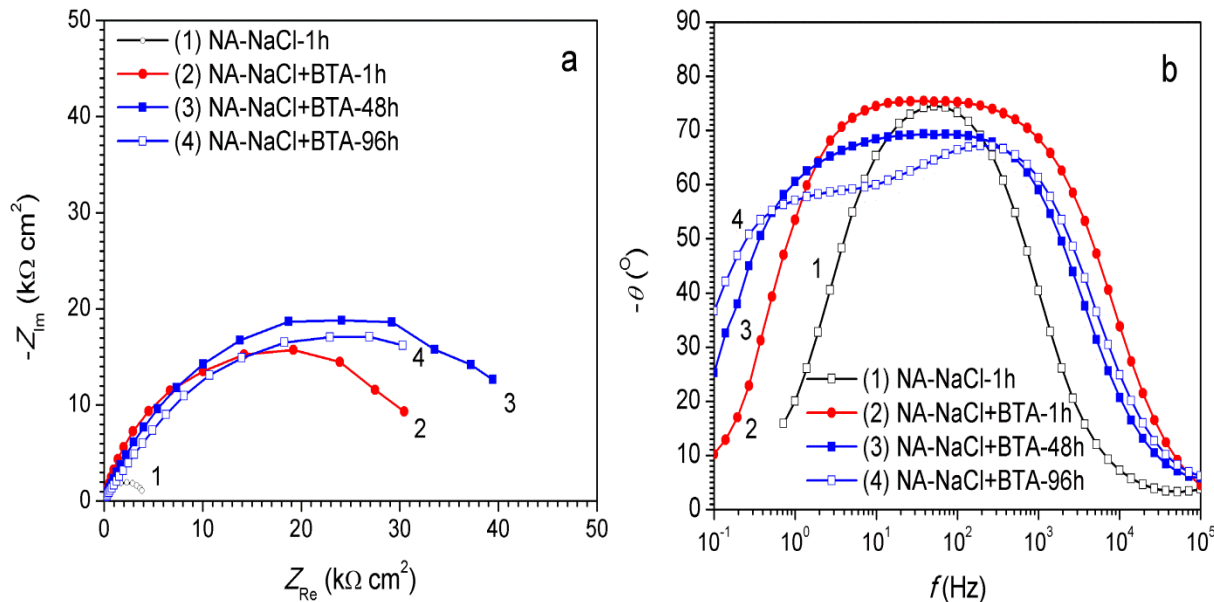
Kao što se može očekivati u veštački starenom stanju veća je vrednost gustine struje korozije, odnosno veća je vrednost brzine korozije. Otpornost legure prema rastu pitova je manja u ovom termičkom stanju nego u prirodno starenom stanju (slika 14). Verovatno je sve to posledica manjeg sadržaja bakra u čvrstom rastvoru.

Benzotriazol je poznat kao dobar inhibitor korozije bakra [71]. Smatra se da on formira kompleksna jedinjenja sa bakrom štiteći ga od korozije. Najverovatnije je da dolazi do hemijske adsorpcije, što dovodi do sprečavanja odvijanja korozionih reakcija. Postoje i drugi predloženi mehanizmi inhibitorskog dejstva BTA, mada tačan mehanizam još uvek nije poznat [36]. Mehanizam njegovog delovanja verovatno zavisi i od prirode metala za čiju se zaštitu koristi. Važno je istaći da BTA ne spada u grupu ekološki neprihvatljivih inhibitora korozije, pa je zato i bio predmet ispitivanja kao prelazno rešenje ka zelenim inhibitorima korozije, ali i kao sredstvo

čija efikasnost zaštite može da se meri sa komercijalno dostupnim otrovnim, kancerogenim i ekološki štetnim sredstvima.

Utvrđeno je da BTA ima inhibitorско dejstvo i na aluminijumsku leguru AA2024 u rastvorima hlorida [36,71]. Postoji nekoliko pretpostavki o mehanizmu zaštite: prva je da BTA formira zaštitni film na površini aluminijumske legure AA2024, posebno na mestima katodnih uključaka bogatih bakrom; drugi autori [72] smatraju da se na površini aluminijumske legure AA2024 odvija fizička adsorpcija BTA. Ako su u rastvoru prisutni hloridni joni u dovoljnoj količini, BTA formira komplekse sa bakrom, odnosno sa jonima bakra i dolazi do njegove fizičke adsorpcije.

Legura AA2024 ima složenu strukturu, sadrži intermetalne čestice mikrometarskih dimenzija kao što su: Al_2CuMg , Al_2Cu , Al-Cu-Mn-Fe-(Si) , Al_3Fe i druge [73]. Zbog prisustva elemenata različite elektronegativnosti, koroziono i elektrohemijsko ponašanje ovih čestica je veoma složeno.



Slika 15. EIS dijagrami za prirodno starenu leguru AA2024 u rastvoru hlorida i inhibitora BTA: a) Najkvistovi dijagrami, b) Bode fazni dijagrami [67]

Na slici 15 su prikazani EIS dijagrami za prirodno starenu leguru AA2024 tokom 96 h ispitivanja u rastvoru NaCl i inhibitora BTA. Kao što se može videti sa slike 15a, vrednost polarizacione otpornosti R_p u rastvoru hlorida bez prisustva inhibitora iznosi $4380 \Omega \text{ cm}^2$. U prisustvu inhibitora BTA vrednost polarizacione otpornosti je znatno veća i iznosi $40\,810 \Omega \text{ cm}^2$ posle 1 h ispitivanja, a $53\,620 \Omega \text{ cm}^2$ posle 96 h ispitivanja.

Inhibitorsko dejstvo BTA se može takođe uočiti na osnovu širenja pika na Bode dijagramu (slika 15b). Pik na Bode dijagramu je najuži za rastvor NaCl bez inhibitora. Pik se znatno proširuje ka nižim frekvencijama u prisustvu inhibitora BTA. Širina pika se povećava tokom vremena ispitivanja, što odgovara većoj pokrivenosti površine sa BTA. To dovodi do povećane vrednosti polarizacione otpornosti R_p odnosno do veće zaštitne sposobnosti inhibitora. Na Bode dijagramu posle 96 h (oznaka 4 na slici 15b) ispitivanja se može primetiti pojava drugog mehanizma zbog promene oblika, što odgovara adsorpciji inhibitora ne samo na katodnim uključcima već i na ostaloj površini legure. Autori rada [36] smatraju da se u rastvoru NaCl i inhibitora BTA na površini legure AA2024 odvija fizička adsorpcija BTA.

U Tabeli 38 su navedeni rezultati EIS ispitivanja za prirodno starenu leguru AA2024 u rastvoru NaCl bez i u prisustvu inhibitora BTA.

Tabela 38. Rezultati EIS ispitivanja za prirodno starenu leguru AA2024 (NA)

Elektrolit	$R_p (\Omega \text{ cm}^2)$
NaCl-1h	4380
NaCl-48h	3700
NaCl-96h	5760
+BTA-1h	40 810
+BTA-48h	52 420
+BTA-96h	53 620

Iz Table 38 se vidi da je vrednost polarizacione otpornosti R_p znatno veća u prisustvu BTA. Takođe vrednost R_p se povećava tokom vremena što je posledica povećanja stepena pokrivenosti površine inhibitorom. Tokom vremena dolazi do adsorpcije molekula BTA na površinu aluminijumske legure.

Rezultati polarizacionih ispitivanja prirodno starene legure AA2024 prikazani su u Tabeli 39.

Tabela 39. Rezultati ispitivanja korozije za prirodno starenu leguru AA2024 (NA)

Elektrolit	E_{corr} (mV)	E_{pitt} (mV)	$E_{\text{pitt}}-E_{\text{corr}}$ (mV)	q (mC)	j_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)
NaCl	-600	-	-	17,06	1,8
+BTA-1h	-585	-	-	15,43	0,60
+BTA-96h	-673	-588	85	15,28	0,32

Posle 1 h ispitivanja u prisustvu inhibitora BTA nije uočeno povećanje otpornosti prirodno starenog stanja prema obrazovanju pitova (u odnosu na rastvor hlorida bez BTA). Međutim, značajno povećanje otpornosti prema obrazovanju pitova je uočeno posle 96 h ispitivanja u prisustvu BTA (razlika $E_{\text{pit}}-E_{\text{corr}} = 85$ mV). Pri tome korozioni potencijal se značajno pomera ka negativnijim vrednostima (tabela 39).

Blago povećanje otpornosti prema rastu pitova, izraženo preko količine naelektrisanja q , se može uočiti posle 96 h ispitivanja u prisustvu BTA (tabela 39). Moguće je da do povećanja otpornosti prema rastu pitova dolazi zbog adsorpcije BTA na katodnim mestima na površini uzorka. Usled toga otežana je katodna reakcija, a samim tim i anodna reakcija rastvaranja legure unutar pita.

Moguće je da je formiranje pitova kod prirodno starene aluminijumske legure AA2024 olakšano u blizini katodnih čestica koje presecaju bakrom osiromašene oblasti u blizini granica zrna. Lakše formiranje pitova u tim oblastima može biti uzrok nedovoljno visoke otpornosti na piting koroziju prirodno starene legure.

U rastvoru NaCl bez inhibitora korozije prirodno starena legura je otpornija prema koroziji nego veštački starena legura. Otpornost prema rastu pitova prirodno starene legure je znatno veća nego otpornost prema rastu pitova veštački starene legure. Ovo je posledica različite strukture navedenih termičkih stanja, a u prvom redu sadržaja bakra u čvrstom rastvoru.

U prisustvu inhibitora korozije BTA otpornost na koroziju legure u oba termička stanja je znatno veća u odnosu na otpornost u rastvoru bez inhibitora. Na ovo ukazuju vrednosti polarizacione otpornosti R_p i vrednosti gustine struje korozije j_{corr} . Vrednost polarizacione otpornosti R_p kod oba termička stanja se povećala tokom vremena ispitivanja, kao i širina pika na Bode dijagramima. Ovo ukazuje na povećanu otpornost na koroziju legure tokom vremena.

Otpornost prema formiranju i prema rastu pitova u prisustvu inhibitora BTA je veća kod prirodno starene legure nego kod veštački starene legure. Ovo se može objasniti većom pokrivenošću površine inhibitorom kod prirodno starene legure, kao i njenom većom otpornošću na koroziju. Kod legure u veštački starenom stanju došlo je do formiranja pitova znatno većih dimenzija nego kod legure u prirodno starenom stanju.

5. ZAKLJUČAK

Zaštita životne sredine veoma je važan segment funkcionisanja svakog modernog društva. Potreba za očuvanjem životne okoline postala je izražena nakon perioda intenzivnog razvoja privrede i tehnologije, kada su se resursi samo crpeli i primapna je bila samo ekonomska dobit, bez obzira na cenu koju je platila životna sredina, a time i celokupno društvo.

Značajan uticaj na stanje životne sredine ima korozija, koja dovodi do degradacije materijala usled delovanja spoljne sredine. Produkti korozije posledica su raznih interakcija između materijala i njihove okoline, a nastajanje ovih produkata nepovoljno utiče na životnu okolinu. Štete nastale usled korozionog razaranja i oštećenja konstrukcija i uređaja procenjuju se u milijardama dolara svake godine, mada su indirektni štetni efekti daleko veći. Sredstva za zaštitu od korozije, koja su do nedavno razvijana, bila visoko toksična po živi svet i štetna za okolinu.

Istraživanja za razvoj netoksičnih inhibitora korozije, u okviru ove disertacije, koja su rađena korišćenjem ekstrakata biljaka (divljeg kestena, šipka, zrna tamnocrvenog kukuruza i sirka) za koje u literaturi, prema najboljem saznanju autora, nije bilo podataka, predstavljaju doprinos teze.

Kako bi se odredilo koje biljne ekstrakte je svrsishodno ispitivati u pogledu inhibicije korozije na različitim metalnim površinama (aluminijum, bakar, cink i čelik), urađena su preliminarna elektrohemijska ispitivanja nekih ekstrakata. Pokazano je na koji način elektrohemijsko ponašanje može ukazati koja supstanca je inhibitor korozije.

Većina klasičnih inhibitora korozije su organska jedinjenja koja imaju elektronegativne atome (kao što su N, S, P i O) i slobodne π -elektrone. Ova organska jedinjenja imaju visoku efikasnost inhibicije korozije zbog svog mobilnog elektronskog para, kao i zbog slobodnih elektrona. Preko tih elektrona se ostvaruju veze sa površinom na koju se adsorbuju u štite je od dejstva korozione sredine.

U disertaciji je merenjem polarizacionog potencijala i gustine struje korozije, te računanjem otpora polarizacije, pokazano da jedno isto sredstvo, odnosno biljni ekstrakt, može biti inhibitor za jedan metal, ali aktivator za drugi.

Zaključci u pogledu zaštite od korozije biljnim ekstraktima kao inhibitorima su:

• **Uticaj ekstrakta „Šipak 40“ na inhibiciju korozije:**

- U neutralnoj pH sredini uopšte nema inhibitorsko dejstvo.
- U kiseloj pH sredini ima umereno zaštitno dejstvo za niskougljenični čelik i blago dejstvo za Zn, ali za Al i Cu nema inhibirajući efekat.

• **Uticaj ekstrakta „Šipak 25“ na inhibiciju korozije:**

- U neutralnoj pH sredini ima značajan inhibirajući efekat kod čelika i još veći inhibirajući efekat za Zn u neutralnoj sredini. Najveći efekat inhibicije korozije pokazuje za srednje koncentracije inhibitora.
- Za Al i Cu nema inhibitorsko dejstvo.
- U kiseloj pH sredini, ovaj ekstrakt nije pokazao zaštitni efekat na bilo koji metal.

• **Uticaj ekstrakta „Kesten“ na inhibiciju korozije:**

- U neutralnoj pH sredini pokazuje umeren do značajan inhibirajući efekat kod čelika i Zn. Najveći inhibirajući efekat, u eksperimentalnoj studiji ovog rada, bio je za najveću koncentraciju inhibitora.
- Za Al i Cu ovaj ekstrakt nema nikakav efekat inhibicije.
- U kiseloj pH sredini, ovaj ekstrakt nije pokazao zaštitni efekat na bilo koji metal.

• **Uticaj ekstrakta „Crveni kukuruz“ na inhibiciju korozije:**

- „Crveni kukuruz – II“ postiže značajno inhibiciono dejstvo na čelik (69%).

• **Uticaj ekstrakta „Sirak“ na inhibiciju korozije:**

- „Sirak-c“ pokazuje impresivno visoke stepene inhibicije korozije (84%) kada je u pitanju čelik (Fe) u kiseloj sredini, međutim drugi pigment iste biljka „Sirak –z“ ne pokazuje nikakvo dejstvo kod čelika, na svim ispitivanim pH vrednostima.

Kod ekstrakata „Crveni kukuruz“ i „Sirak“ uočljivo je da na sposobnost inhibicije korozije znatno utiče boja, odnosno pigment koji se različito aktivira u istom biljnom materijalu u zavisnosti od načina pripreme.

Iz ovog pregleda uticaja ekstrakata na inhibiciju korozije, mogu se izvući opšta zapažanja:

- Efekat inhibicije korozije menja se u zavisnosti od temperature ekstrakcije čak i kada ekstrakt potiče od iste biljke.
- Na različitim temperaturama ekstrakcije različite komponente ekstrakta postanu dominantne, odnosno aktivne.

Poznato da niskougljenični čelici imaju slabu otpornost na koroziju, ali oni su i dalje među najčešće korišćenim konstrukcionim materijalima zbog niske cene, visoke čvrstoće i lake prerade. Na njih u velikoj meri utiče visoka stopa korozije, tako da je doprinos disetracije što je pokazano da postoje netoksični, ekološki prihvatljivi biljni ekstrakti („Crveni kukuruz“ i naročito „Sirak“) koji se mogu koristiti kod ovog materijala.

Za detaljne informacije koje se tiču mehanizma inhibicije, odnosno interakcije između molekula inhibitora i metalne površine, kao i između samih molekula inhibitora, trebalo bi da se urade detaljna elektrohemijska ispitivanja, što prevazilazi temu ove disertacije.

Rezultati inhibicije korozije koje pokazuju ispitivani biljni ekstrakti, a koji se po svojoj efikasnosti približavaju konvecnionalnim i komercijalno dostupnim inhibitorima jasno govore da se istraživanja mogu nastaviti u tom smeru. Ekstrakt „**Sirak-c**“ pokazuje **ipresivno visoke stepene inhibicije korozije (84%)** kada je u pitanju čelik pri pH2.

Rezultati istraživanja u okviru ove disertacije pokazali su da istraživanja biljnih ekstrakata u ulozu zelenih netoksičnih inhibitora korozije imaju visok potencijal za doprinos zaštiti i unapređenju životne sredine. Valorizacija biomase takođe je doprinos pozitivnog uticaja na životnu sredinu.

Naučni doprinos ove disertacije ogleda se u pronalaženju efikasnog, komercijalno prihvatljivog i ekološkog načina zaštite metala i legura od korozije, koji će dati značajan doprinos očuvanju životne sredine. Istraživanja u okviru ove disertacije pokazala su interakciju metalne površine i

novih zelenih inhibitora i time doprinela boljem razumevanju delovanja korozije, kao i mogućnosti zaštite metalnih materijala primenom zelenih inhibitora, dajući doprinos očavanju životne sredine.

Međutim, sama kompleksnost sastava ekstrakata, kao i veza podloge i korozione sredine, ukazuju da je ovo istraživanje samo jedan početak velike oblasti istraživanja. Poznata sinergija komponenti kod ekstrakata je još više izražena u ovom slučaju. Zajedničko delovanje više komponentata često je izraženije nego što je inhibitorski efekat samo jedne komponente. Mnoštvo komponentata u sastavu, njihovo međusobno kombinovanje, kao i udeo svake od komponenti u smeši ostavlja takoreći neograničene mogućnosti kombinovanja. Kada se ta činjenica spoji sa činjenicom da inhibitor za jedan materijal u jednoj sredini istovremeno može da bude aktivator za drugi materijal u istoj toj sredini, još više se otvara prostor za nova istraživanja.

6. LITERATURA

1. Corrosion: Understanding the Basics, Ed. J.R.Davis, ASM INTERNATIONAL, 2000, Ohio, USA
2. Branimir N. Grgur, „Korozija i zaštita” Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, 2020. ISBN 978-86-7401-365-6
3. <https://www.corrosionpedia.com/reg/the-future-of-corrosion-how-new-technologies-are-helping-battle-corrosion-failures/7311>, приступљено 21. септембра, 2021.
4. Jegdić Bore, Popić Jovan, Bobić Biljana, Stevanović Maja, Хемијска корозија метала и легура, Заштита материјала, 57,. 2, (2016) 205-211.
5. Vujadin Aleksić, M. Arsić, Ž. Šarkočević, Oštećenja i posledice korozije metala u prednapregnutim betonskom konstrukcijama, Zaštita materijala 46, 4 (2005) 35-38.
6. M. V. Tomić, M. G. Pavlović, G. Tadić, Lj. J. Pavlović, Uzroci korozije u termoenergetskim postrojenjima i načini prevencije, Zaštita materijala 50, 1 (2009) 51-58.
7. Zoran C. Petrović, „Korozija u vazduhoplovnim konstrukcijama”, Military Technical Coureir, (2016), vol 64, No 1
8. Biljana Bobić, Bore Jegdić, „Piting korozija nerđajućih čelika-deo I: teorijske osnove i metode ispitivanja” Zaštita materijala, (2005), Vol 46, No1.
9. H. H. Uhlig and R.W.Revie, “Corrosion and Corrosion Control. An Introduction to Corrosion Science and Engineering”, New York, 1985.
10. Časlav M. Lačnjevac, Srba Nešić, Katodna zaštita opreme termoenergetskih postrojenja od korozije, Integritet i vek konstrukcija, Vol. 7, 2 (2007), str. 109–114.
11. S. Đorđević, M. Maksimović, M. Pavlović, K.Popov, Galvanotehnika, Tehnička knjiga, Beograd, 1998.
12. B. Petrović, V. Gardić, Nanošenje prevlake cinka toplim postupkom na gvožđe i čelik, Zaštita materijala 50, 1 (2009) 63-67.
13. V. Mišković-Stanković, Organske zaštitne prevlake, Savez inženjera i tehničara za zaštitu materijala Srbije (SITZAMS), Beograd, 2001.

-
14. Aleksandra Gavrilović-Wohlmuther, Andreas Laskos, Erich Kny, Chapter 12 - Corrosion inhibitor-loaded smart nanocontainers in Corrosion Protection at the Nanoscale, Micro and Nano Technologies 2020, Pages 203-223.
 15. J.R. Davis, Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys, ASM International, 1999.
 16. Madhusudan Goyal, Sudershan Kumar, Indra Bahadur, Chandrabhan Verma, Eno E. Ebenso, Organic corrosion inhibitors for industrial cleaning of ferrous and nonferrous metals in acidic solutions: A review, Journal of Molecular Liquids 256 (2018) 565–573.
 17. Chandrabhan Verma, Eno E. Ebenso, M.A. Quraishi, Corrosion inhibitors for ferrous and non-ferrous metals and alloys in ionic sodium chloride solutions: A review, Journal of Molecular Liquids 248 (2017) 927–942.
 18. R.A. Sheldon, Green chemistry and resource efficiency: towards a green economy, Green Chemistry, 2016, 18, no. 11, 3180–3183.
 19. Y. Zou, Y. Lu and D. Wei, J. Agric. Food Chem., 2004, 52, no. 16, 5032–5039.
 20. Putilova, I.N.; Balezin, S.A.; Barannik, P.V. Metallic Corrosion Inhibitors; Pergamon Press: London, UK; New York, NY, USA, 1960.
 21. Fiori-Bimbi, M.V.; Alvarez, P.E.; Vaca, H.; Gervasi, C.A. Corrosion inhibition of mild steel in HCL solution by pectin. Corros. Sci. 2015, 92, 192–199.
 22. Raja, P.B.; Qureshi, A.K.; Abdul Rahim, A.; Osman, H.; Awang, K. Neolamarckia cadamba alkaloids as eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl media. Corros. Sci. 2013, 69, 292–301.
 23. Rexin Thusnavis, G.; Vinod Kumar, K.P. Green Corrosion Inhibitor For Steel In Acid Medium 2014. Application No. 6278/CHE/2014 A, 12 December 2014.
 24. Indian Oil Corporation Limited. Naturally Derived Corrosion Inhibitors Composition, Process for Preparing the Same and Use Thereof 2008. Patent Application 10 March 2008.
 25. J.M. Ferreira Jr., M.G. de Vasconcelos Silva, J.A. Monteiro, B.A. de Sousa, M.J.C. Falcão and de Moraes, S.M., Int. J. Electrochem. Sci., 2016, 11, 3862.
 26. S.M.M. Shanab, M.A. Ameer, A.M. Fekry, A.A. Ghoneim and E.A. Shalaby, Int. J. Electrochem. Sci., 2011, 6, 3017.
 27. J. Gust and I. Wawer, Corrosion, 1995, 51, no. 1, 37.
 28. V.I. Vorobyova, M.I. Skiba, A.S. Shakun, S.V. Nahirniak, Relationship between the inhibition and antioxidant properties of the plant and biomass wastes extracts – A Review, Int. J. Corros. Scale Inhib., 2019, 8, no. 2, 150–178.

-
29. E. E. Ebenso and U. J. Ekpe, Kinetic study of corrosion and corrosion inhibition of mild steel in H₂SO₄ using Parica papaya leaves extract, West African Journal of Biological and Applied Chemistry, vol. 41, pp. 21–27, 1996.
30. F. Zucchi and I. H. Omar, “Plant extracts as corrosion inhibitors of mild steel in HCl solutions,” Surface Technology, vol. 24, no. 4, pp. 391–399, 1985.
31. J. Radošević, Ekološki prihvatljivi inhibitori korozije legura aluminija i bakra, Zaštita materijala 2012, 53, 4, p. 313-323.
32. B. E. Amitha Rani and Bharathi Bai J. Basu , Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview, International Journal of Corrosion, Volume 2012, Article ID 380217, 15 pages.
33. A.M. Pisoschi, C. Cimpeanu, G. Predoi, Open Chem., 13, no. 1, 2015, p. 824.
34. M. A. Samara, V. S. Chadea, A. Economou, A. Calokerinos, P. Kefalas, Food Chem. 125, 2011, p. 622.
35. S. Marzorati, L. Verotta, S.P. trasatti, Molecules, 24, no.1, 2019, p.1.
36. Matjaž Finšgar, Ingrid Milošev, Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review. Corrosion Science Volume 52, Issue 9, September 2010, Pages 2737-2749.
37. Neal E. Craft and Joseph H. Soares, Relative solubility, stability, and absorptivity of lutein and .beta.-carotene in organic solvents, J. Agric. Food Chem. 1992, 40, 3, 431–434.
38. A. Hubert, K.D. Wenzel, W. Engelwald, G. Schüürmann, Accelerated solvent extraction - more efficient extraction of POPs and PAHs from real contaminated plant and soil samples, Accelerated Solvent Extraction, Vol. 20, 2, 2001
39. S.S. Handa, S.P.S. Khanuja, G. Longo, D.D. Rakesh (2008): Extraction tehnologies for Medical and Aromatic Plant, InternacionaI centre for science and high technology, Trieste.
40. С. Голочорбин-Кон, Екстрактивни прапарати, Уводно предавање, <https://pharmacy.frigoplus.co.rs/wp-content/uploads/2014/03/Ekstraktivni-preparati-uvodno-predavanje-3-2014.pdf> (приступ: 25.12.2021.)
41. Savić Ljiljana, Metode ekstrakcije biljnih materijala - uporedna analiza cirkulatorne ekstrakcije i ekstrakcije primenom superkritičnog ugljen-dioksida, Lekovite sirovine, 2014, vol. 34, br. 34, str. 93-103.
42. <https://www.biologic.net/topics/what-is-eis/> (приступ 18.01.2022.)
43. Биљана Бобић, Никола Бајић, Александар Јегдић, Маја Стевановић, Боре Јегдић, Заштита материјала 56, 3 (2015) 315 – 319.

-
44. E. McCafferty (2010) *Introduction to Corrosion*, Science, Springer, New York.
45. E.E.Stansbury, R.A.Buchanan (2000) *Fundamentals of Electrochemical Corrosion*, ASM International, Materials Park, Ohio
46. Mentus Slavko, Mioč Ubavka, *Odabrane metode fizičko-hemijske analize*, Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 1993.
47. Никола Марјановић, Боривој Ђ. Крстић, *Инструменталне методе у биолошким испитивањима*, Универзитет у Новом Саду, Технолошки и Природно матем. фак., Нови Сад, 1998.
48. Schwedt, Georg. (1997). *The Essential Guide to Analytical Chemistry*. (Brooks Haderlie, trans.). Chichester, NY: Wiley. (Original Work Published 1943). pp. 16-17
49. B.V. Jegdić, Lj.S. Živković, J.P. Popić, J. Rogan, J.B. Bajat and V.B. Mišković-Stanković, Corrosion stability of cerium-doped cathodoretic epoxy coatings on AA6060 alloy, *Materials and Corrosion* 67 (2016) 1173-1184.
50. B.V. Jegdić, J.B. Bajat, J.P. Popić, S.I. Stevanović, V.B. Mišković-Stanković, The EIS investigation of powder polyester coatings on phosphated low carbon steel: The effect of NaNO₂ in the phosphating bath, *Corrosion Science*, 53 (2011) 2872-2880.
51. Lj.S. Živković, J.P. Popić, B.V. Jegdić, Z. Dohčević-Mitrović, J.B. Bajat, V.B. Mišković-Stanković, Corrosion study of ceria coatings on AA6060 aluminum alloy obtained by cathodic electrodeposition: Effect of deposition potential, *Surf. Coat. Tech.* 240 (2014) 327–335.
52. T. Radetić, M. Popović, B. Jegdić and E. Romhanji, Influence of annealing temperature on sensitization behaviour and corrosion properties of an Al-6.8wt% Mg alloy, *Materials and Corrosion* 67 (2016) 867-875.
53. Regina Fuchs–Godec, Miomir G. Pavlović, Milorad V. Tomić, The Inhibitive Effect of Vitamin-C on the Corrosive Performance of Steel in HCl Solutions, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2013, 8, 1511 – 1519.
54. Rasha A. Ahmed, Investigation of Corrosion Inhibition of Vitamins B1 and C on Mild Steel in 0.5 M HCl Solution: Experimental and Computational Approach, *Oriental journal of Chemistry*, 32, 1, 2016 (295-304)
55. Magalhães LM, Segundo MA, Reis S, Lima JL. Methodological aspects about in vitro evaluation of antioxidant properties. *Anal Chim Acta* 2008; 613: 1-19.
56. Bacchetti T, Masciangelo S, Micheletti A, Ferretti G. Carotenoids, Phenolic Compounds and Antioxidant Capacity of Five Local Italian Corn (*Zea Mays* L.) Kernels. *J Nutr Food Sci.* 2013; 3: 1- 4.

-
57. I.B. Obot, A. Madhankumar, Enhanced corrosion inhibition effect of tannic acid in the presence of gallic acid at mild steel/HCl acid solution interface, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 25 (2015) 105–111.
58. Rebelo MJ, Rego R, Ferreira M, Oliveira MC (2013) Comparative study of the antioxidant capacity and polyphenol content of Douro wines by chemical and electrochemical methods. *Food Chem* 141, 1:566–573.
59. Souza LP, Calegari F, Zarbin AJG, Marcolino-Júnior LH, Bergamini MF (2011) Voltammetric Determination of the Antioxidant Capacity in Wine Samples Using a Carbon Nanotube Modified Electrode. *J Agric Food Chem* 59, 14:7620–7625
60. Yakovleva KE, Kurzeev SA, Stepanova EV, Fedorova TV, Kuznetsov BA, Koroleva OV (2007) Characterization of plant phenolic compounds by cyclic voltammetry. *Appl Biochem Microbiol* 43, 6:661–668.
61. Maja Stevanović, Sanja Stevanović, Marija Mihailović, Biljana Kiprovska, Goran Bekavac, Maja Mikulič-Petkovšek, Jelena Lović, Electrochemical and biochemical properties of dark red corn grains – antiradical and anti-corrosion capacity, *Revista de Chimie*, 71, 6 (2020) pp. 31-41.
62. Barros L, Cabrita L, Boas MV, Carvalho AM, Ferreira IC (2011) Chemical, biochemical and electrochemical assays to evaluate phytochemicals and antioxidant activity of wild plants. *Food Chem* 127, 4:1600-1608.
63. Martinez S, Valek L, Rešetić J, Ferenec Ružić D (2006) Cyclic voltammetry study of plasma antioxidant capacity –Comparison with the DPPH and TAS spectrophotometric methods. *J Electroanal Chem* 588, 1:68–73
64. Marzorati S, Verotta L, Trasatti SP (2019) Green Corrosion Inhibitors from Natural Sources and Biomass Wastes. *Molecules* 24, 1, 48:1-24.
65. Chandrabhan V, Ebenso EE, Bahadur I, Quraishi MA (2018) An overview on plant extracts as environmental sustainable and green corrosion inhibitors for metals and alloys in aggressive corrosive media. *J Mol Liq* 266:577–590.
66. Bingru Zhang, Chengjun He, Cheng Wang, Peidi Sun, Fengting Li, Yu Lin, Synergistic corrosion inhibition of environment-friendly inhibitors on the corrosion of carbon steel in soft water, *Corrosion Science*, Volume 94, May 2015, p. 6-20.
67. Bore Jegdić, Biljana Bobić, **Maja Stevanović**, Marija Mihailović, Bojana Radojković, Resistance to pit formation and pit growth for different tempers of AA2024 aluminium alloy in presence of benzotriazole, *Metals and Materials International*, 2020, 26, 11, 1643-1653
68. J.R. Davis, *Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys*, ASM International, 1999.
69. V.S Sinjavskij, V.D. Valjkov, V.D. Kalinin, *Corrosion and protection of aluminium alloys*, Moskva, Metallurgia, 1986.

70. Weilong Zhang, G.S. Frankel, Transitions between pitting and intergranular corrosion in AA2024, *Electrochim Acta* 48 (2003) 1193-1210.

71. Isaline Recloux, Francesco Andreatta, Marie-Eve Druart, Leonardo Bertolucci Coelho, Cinzia Cepek, Damien Cossement, Lorenzo Fedrizzi, Marie-Georges Olivier, Stability of benzotriazole-based films against AA2024 aluminium alloy corrosion process in neutral chloride electrolyte, *Journal of Alloys and Compounds* 735 (2018) 2512-2522

72. Geraint Williams, Andrew J. Coleman, H. Neil McMurray, Inhibition of Aluminium Alloy AA2024-T3 pitting corrosion by copper complexing compounds, *Electrochim Acta* 55 (2010) 5947-5958.

73. N. Birbilis, and R. G. Buchheit, Electrochemical Characteristics of Intermetallic Phases in Aluminum Alloys-An Experimental Survey and Discussion, *J Electrochem Soc* 152 (2005) B140-B151.