

## Elektrokemijsko ispitivanje utjecaja suspenzija topljenog sira na koroziju aluminijska\*

### (Electrochemical Investigation of Influence of Processed Cheese Suspensions on Aluminium Corrosion)

Mr Đuro MIŠANOVIĆ, Zvonimir KONDOR, dipl. inž. RO »Zdenka« PPI,  
OOUR »Mlječni proizvodi« Veliki Zdenci

Stručni rad — Professional Paper

UDK: 637.358:621.798.3

Prispjelo: 15. 3. 1988.

#### Sažetak

Najvažniji ambalažni materijal za pakiranje topljenog sira je oplemenjena aluminijska folija.

Svrha ovog rada bila je određivanje korozivne otpornosti aluminijska u vodenim suspenzijama topljenog sira (u rasponu masenih udjela ( $w$ ) 5—10—15%).

Istraživanja su obavljena uz pomoć elektrokemijskih metoda (katodnom galvanostatskom polarizacijom i mjerenjem galvanске struje članka aluminijska-platina u ovisnosti o vremenu). Za mjerenje je upotrijebljena elektroda izrađena od nelakiranog aluminijska čistoće  $w(Al) = 99,5\%$ . Taj aluminijska se upotrebljava za izradu ambalaže u prehrambenoj industriji.

Provedena istraživanja i izračunate vrijednosti brzine korozije pokazuju da aluminijska ima dobru korozivnu otpornost u suspenzijama topljenog sira.

#### Summary

The most important material for packing processed cheese is aluminium foil.

The purpose of this work was investigation of the corrosion behaviour of aluminium in processed cheese wather suspensions (in span of mass share ( $w$ ) 5—10—15%).

The investigations were carried out by electrochemical methods (measuring the galvanic current of the couple aluminium-platinum as a function of time and cathodic galvanostatic polarization of aluminium). The electrode made of aluminium  $w(Al) = 99,5\%$ , witch is otherwise used like wrapping material in food industry, was used for measurement.

The results of investigation and calculated values of corrosion rate show that aluminium has good corrosive resistance in relation to processed cheese suspensions.

\* Referat održan na XXVI Simpoziju za mljekarsku industriju, Lovran, 1988.

## Uvod

Najvažniji ambalažni materijal za pakiranje topljenih sireva je oplemenjena aluminijska folija, dobijena valjanjem i presvučena bezbojnim lakom, debljine manje od 0,1 mm.

Korozija aluminijske folije može uzrokovati nepoželjne organoleptičke promjene koje se očituju u razvijanju plina (bombaža), te u pojavi crnih mrlja na površini sira (diskoloracija) (Carić et al., 1986).

Brzina korozije najveća je kod aluminijskog materijala, koji ima najmanji stupanj dorade površine. Aluminijske folije imaju manju sklonost koroziji, zbog glatkoće površine i prisustva zaštitnog filma na površini aluminijskog oblikovanog tijekom procesa proizvodnje folije, odnosno naknadnim lakiranjem. Otpornost aluminijske folije prema koroziji ovisi i o stupnju čistoće aluminijskog materijala, a u prehrambenoj industriji preporučuje se čistoća od 99,5% (Berković et al., 1987).

Topljeni sirevi su namirnice bogate solima, koje potječu iz sirovine ili se dodaju u toku tehnološkog procesa proizvodnje. Prisutne soli intenziviraju koroziju aluminijske folije, u slučaju oštećenja zaštitnog laka na foliji. Vrsta soli, tj. priroda aniona soli i njihova koncentracija bitno utječu na proces korozije, odnosno na brzinu korozije aluminijskog materijala. Treba spomenuti i agresivne sastojke kloride, citrate i laktate; inhibitori procesa korozije aluminijskog materijala su polifosfat-ioni. Kloridni ioni mogu razoriti pasivni, zaštitni oksidni sloj na površini aluminijskog materijala, uzrokujući vrlo opasnu točkastu (»pitting«) koroziju (Šeruga, 1987).

U ovom radu je elektrokemijskim metodama istražen utjecaj suspenzija topljenog sira u destiliranoj vodi na koroziju aluminijskog materijala.

## Materijal i metode rada

### *Suspenzija topljenog sira*

U radu je upotrijebljen tričetvrt masni topljeni sir iz industrijske proizvodnje RO »Zdenka« PPI Veliki Zdenci. Sastav topljenog sira određen je standardnim kemijskim metodama.

Za provođenje mjerenja priređene su suspenzije topljenog sira u destiliranoj vodi u rasponu masenih udjela topljenog sira (w) 5, 10 i 15%.

Suspenzije su priređene tako da je potrebna količina topljenog sira ručno homogenizirana u tarioniku sa manjom količinom destilirane vode; suspenzije su zatim prenešene u tikvicu od 500 cm<sup>3</sup>, uz dobro miješanje.

### *Elektrode*

Mjerenja su provedena uz pomoć elektroda izrađenih od nelakiranog aluminijskog materijala čistoće w (Al) = 99,5%, koji se inače upotrebljava za izradu ambalaže u prehrambenoj industriji, a proizveden je u TLM »Boris Kidrič« iz Šibenika.

Iz uzorka aluminijskog materijala izrezana je kocka stranice 10 mm. S gornje strane izbušena je rupa u koju je mehanički nabijena bakrena žica, koja služi kao kontakt. Kontakt i uzorak aluminijskog materijala obloženi su slojem smole, koja je, nakon

što se stvrdnula izbrušena, tako da je ostala slobodna površina aluminijske elektrode polirana je brusnim papirom finoće 600, odmašćena etilnim alkoholom, oprana u destiliranoj vodi i osušena u struji toplog zraka.

Kao pomoćna elektroda upotrebljena je platinska elektroda površine 0,2 cm<sup>2</sup> (HEP 0201, »Iskra« Kranj), a kao referentna zasićena kalomel elektroda (ZKE) (HEK 0301, »Iskra« Kranj).

#### *Aparatura i izvedba mjerenja*

Elektrokemijsko istraživanje utjecaja topljenog sira na koroziju aluminijske provedeno je uz pomoć dvije metode:

1. mjerenjem galvanske struje članka aluminij-platina ovisne o vremenu
2. katodnom galvanostatskom polarizacijom aluminijske.

Mjerenje galvanske struje članka aluminij-platina obavljeno je u staklenoj tikvici u koju je stavljeno 200 cm<sup>3</sup> testirane suspenzije. U grlo tikvice učvršćene su elektroda od aluminijske i elektroda od platine, te priključene na mikroampermetar Unimer 43 (»Iskra« Kranj) uz pomoć kojeg se mjerila jakost struje članka aluminij-platina ovisno o vremenu. Jakost galvanske struje očitavala se svakih 30 sekundi, sve do uspostavljanja stacionarne vrijednosti galvanske struje ( $i_g$ ).

Katodna galvanostatska polarizacija aluminijske obavljena je u staklenoj tikvici s 200 cm<sup>3</sup> suspenzije. U grlo tikvice učvršćene su elektroda od aluminijske, elektroda od platine i zasićena kalomel elektroda (ZKE) kao referentna elektroda. Elektroda od aluminijske i kalomel elektroda priključene su na digitalni pH-metar MA 5730 (»Iskra« Kranj). Nakon uspostavljanja stacionarnog korozionog potencijala ( $E_{kor}$ ) provedena je katodna galvanostatska polarizacija aluminijske upotrebom pomoćne elektrode od platine. Polarizacija je provedena dovođenjem struje od po 1  $\mu$ A na radnu elektrodu, a potencijal se očitao nakon 30 sekundi. Vrijednosti struje polarizacije povećavane su tako dugo dok se nije dobila zadovoljavajuća linearna ovisnost na krivulji potencijal-gustoća struje. Iz sjecišta linearnih dijelova krivulje očitana je vrijednost gustoće struje korozije ( $i_{kor}$ ).

Vrijednosti potencijala preračunate su prema standardnoj vodikovoj elektrodi (SHE), a sva mjerenja su obavljena na sobnoj temperaturi (293 K).

#### **Rezultati i rasprava**

Kemijski sastav topljenog sira naveden je u tablici 1, a suspenzija topljenog sira u tablici 2.

Izmjerene vrijednosti stacionarne galvanske struje članka aluminij-platina navedene su u tablici 3.

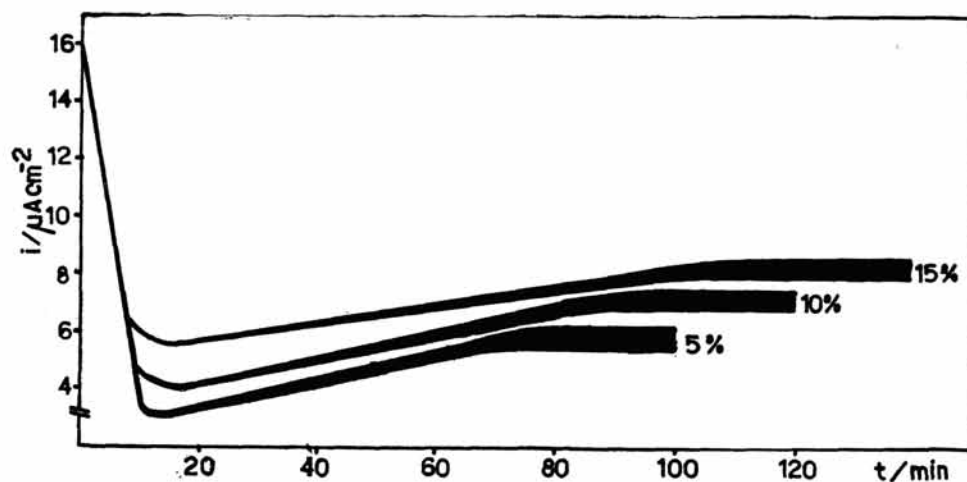
Dijagram potencijal ( $E$ ) — gustoća struje ( $i$ ) (slika 2) nacrtan je iz izmjerenih vrijednosti potencijala aluminijske elektrode i odgovarajućih gustoća struje. Ekstrapolacijom linearnog dijela polarizacijskih krivulja do vrijednosti stacionarnog potencijala, odnosno korozijskog potencijala ( $E_{kor}$ ) dobivene su vrijednosti korozijskih struja ( $i_{kor}$ ), koje su navedene u tablici 3.

**Tablica 1. Kemijski sastav topljenog sira**  
**Table 1. Chemical Composition of Processed Cheese**

pH	5,70 — 5,75
Titracijska kiselost ( <sup>0</sup> SH)	49,0 — 54,0
Titration acidity ( <sup>0</sup> SH)	
Suha tvar ( <sup>0</sup> o)	38,9 — 40,0
Dry Matter ( <sup>0</sup> o)	
Mlječna mast ( <sup>0</sup> o)	15,9 — 16,3
Milk Fat ( <sup>0</sup> o)	
Relativna mlječna mast ( <sup>0</sup> o)	39,7 — 41,5
Relative Milk Fat ( <sup>0</sup> o)	
Pepeo ( <sup>0</sup> o)	3,59 — 3,62
Ash ( <sup>0</sup> o)	

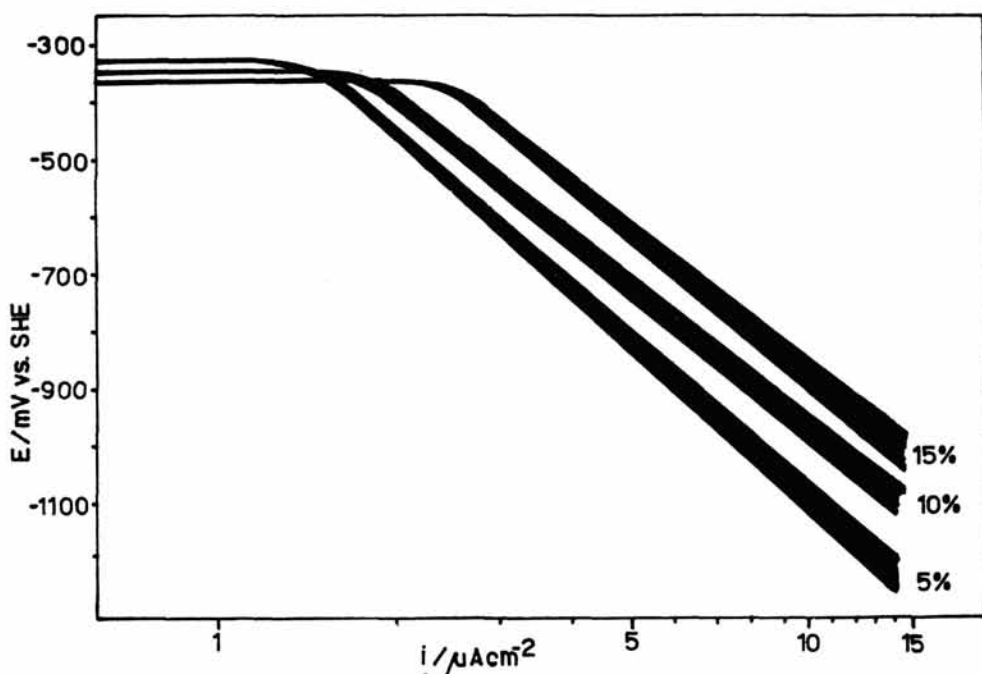
**Tablica 2. Kemijski sastav suspenzija topljenog sira**  
**Table 2. Chemical Composition of Processed Cheese Suspensions**

Susp. Susp.	pH pH	Suha tvar ( <sup>0</sup> o) Dry Matter ( <sup>0</sup> o)	Mlječna mast ( <sup>0</sup> o) Milk Fat ( <sup>0</sup> o)	Pepeo ( <sup>0</sup> o) Ash ( <sup>0</sup> o)
5 <sup>0</sup> o	5,9	2,0	0,8	0,18
10 <sup>0</sup> o	5,8	4,0	1,6	0,36
15 <sup>0</sup> o	5,7	6,0	2,4	0,54



**Slika 1. Krivulje galvanске struje članka aluminij-platina u ovisnosti o vremenu u suspenzijama topljenog sira**

**Figure 1. Galvanic Current/Time Curves for Aluminium-Platinum Couple in Processed Cheese Suspensions**



Slika 2. Krivulje katodne galvanostatske polarizacije za aluminij u suspenzijama topljenog sira

Figure 2. Cathodic Galvanostatic Polarization Curves for Aluminium in Processed Cheese Suspensions

Tablica 3. Vrijednosti korozijskih potencijala ( $E_{kor}$ ), korozijskih struja ( $i_{kor}$ ) i stacionarnih galvanskih struja ( $i_g$ ) aluminija u suspenzijama topljenog sira

Table 3. Values of Corrosion Potentials ( $E_{cor}$ ), Corrosion Currents ( $i_{cor}$ ) and Steady State Galvanic Currents ( $i_g$ ) for Aluminium in Processed Cheese Suspensions

Susp.	$E_{kor}$ (mV)			$i_{kor}$ ( $\mu$ A)			$i_g$ ( $\mu$ A)		
	min	max	$\bar{x}$	min	max	$\bar{x}$	min	max	$\bar{x}$
5 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	-330	-334	-332	1,42	1,50	1,46	5,4	6,2	5,8
10 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	-350	-354	-352	1,74	1,84	1,78	6,8	7,4	7,2
15 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	-365	-369	-367	2,34	2,51	2,44	7,9	8,5	8,2

Iz korozijskih struja ( $i_{kor}$ ) izračunate su vrijednosti brzine koroziije izražene kao dubina prodiranja  $v/mm\text{god}^{-1}$  (tablica 4).

Vrijednosti brzine koroziije računane su po formuli (Sebenji i Hakl, 1980):

$$v = i_{kor} \cdot \frac{A_t}{z \cdot F \cdot \rho} \quad (\text{mm s}^{-1})$$

gdje je

- $v$  — brzina korozije ( $\text{mm s}^{-1}$ )
- $i_{kor}$  — struja korozije ( $\text{Amm}^{-2}$ )
- $A_t$  — atomska masa aluminija ( $\text{gmol}^{-1}$ )
- $z$  — valencija
- $F$  — Faradejeva konstanta ( $\text{As mol}^{-1}$ )
- $\rho$  — specifična masa aluminija ( $\text{gmm}^{-3}$ )

**Tablica 4. Vrijednosti brzina korozije ( $v$ ) aluminija u suspenzijama topljenog sira**  
**Table 4. Values of Corrosion Rates ( $v$ ) for Aluminium in Processed Cheese Suspensions**

Suspenzija Suspension	min	$v$ (mmgod <sup>-1</sup> ) $v$ (mmyear <sup>-1</sup> )	$\bar{x}$
5%	0,0154	0,0163	0,0159
10%	0,0189	0,0200	0,0194
15%	0,0255	0,0273	0,0265

Stacionarne galvanske struje članka aluminij-platina uspostavljaju se razmjerno brzo, za 5%-tnu suspenziju nakon 60 do 80 minuta, za 10%-tnu nakon 80 do 100 minuta, a za 15%-tnu nakon 100 do 120 minuta. Vidi se da porast stacionarne galvanske struje nije proporcionalan s porastom količine suhe tvari suspenzije.

Rezultati katodne galvanostatske polarizacije aluminija su u skladu s rezultatima mjerenja stacionarne galvanske struje, jer se dobiju adekvatni odnosi za vrijednosti struja korozije, odnosno potencijala korozije. Oblik krivulja polarizacije tipičan je za proces korozije aluminija uz prisutnost kiska iz zraka. To znači da se aluminij anodno otapa kao  $\text{Al}^{3+}$  ili  $\text{AlO}_2^-$ , uz istodobno katodno razvijanje vodika i redukciju prisutnog kisika.

Za razliku od konzumnog mlijeka, koje je razmjerno agresivan medij za aluminij (Berković et al., 1987), suspenzije topljenog sira imaju znatno niže vrijednosti struja korozije. To se može objasniti dodavanjem emulgatora na bazi polifosfata u proces proizvodnje topljenog sira, a poznato je da je polifosfat-ion inhibitor korozije aluminija (Šeruga 1987).

Usporedbom rezultata mjerenja dobivenih uz pomoć obje elektrokemijske metode vidi se da je aluminij stabilan u istraženim suspenzijama topljenog sira. Tu činjenicu potvrđuju izračunate vrijednosti brzina korozije, koje su vrlo malene. Uzimajući u obzir mehaničko čišćenje brusnim papirom slobodne površine aluminijske elektrode, što je dalo površinu povećane i nejednolike hrapavosti može se zaključiti da je aluminij pokazao vrlo dobru korozivnu otpornost prema istraženim suspenzijama topljenog sira.

### Zaključak

Na temelju rezultata dobijenih elektrokemijskim istraživanjima aluminija u suspenzijama topljenog sira može se zaključiti:

1. Stacionarne struje korozije aluminija uspostavljaju se razmjerno brzo, što znači da se u tom vremenu stvorio zaštitni oksidni film, te da brzina korozije ostaje i dalje konstantna i vrlo mala.
2. Krivulje katodne galvanostatske polarizacije aluminija tipične su za proces korozije uz prisutnost kisika.
3. Izračunate vrijednosti brzina korozije vrlo su male, te ukazuju na vrlo dobru korozivnu otpornost aluminija u istraživanim suspenzijama.

### Literatura

- BERKOVIĆ, K., STANKOVIĆ, V., CIKOVIĆ, N. (1987): **Prehrambeno-tehnološka i biotehnološka revija** 25, (1—2) 11—17.
- CARIĆ, M., MILANOVIĆ, S., GAVARIĆ, D., KULIĆ, L.J. (1986): **Mljekarstvo**, 36 (3) 80—86.
- ĐORĐEVIĆ, J.: Mleko, BIGZ, Beograd, 1982.
- FILIPOVIĆ, I., LIPANOVIĆ, S.: Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1985.
- LAQUE, F. L., COPSON, H. R.: Otpornost metala i legura na koroziju, Naučna knjiga, Beograd, 1975.
- SEBENJI, F., HAKL, L.: Korozija metala, Tehnička knjiga, Beograd, 1980.
- ŠERUGA, M. (1987): **Kemija u industriji**, 36 (2) 65—69.
- SUSIĆ, M.: Elektrohemijska, Naučna knjiga, Beograd, 1970.