

# Inhibitorsko djelovanje ekstrakta dobivenog iz ostataka cigareta na proces korozije metala

---

Šućurović, Verena

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:349258>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-28**

*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU  
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**INHIBITORSKO DJELOVANJE EKSTRAKTA DOBIVENOG IZ  
OSTATAKA CIGARETA NA PROCES KOROZIJE METALA**

**DIPLOMSKI RAD**

**VERENA ŠUĆUROVIĆ**

**Matični broj: 328**

**Split, listopad 2023.**



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

**INHIBITORSKO DJELOVANJE EKSTRAKTA DOBIVENOG IZ**  
**OSTATAKA CIGARETA NA PROCES KOROZIJE METALA**

**DIPLOMSKI RAD**

**VERENA ŠUĆUROVIĆ**

**Matični broj: 328**

**Split, listopad 2023.**

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

**INHIBITORY EFFECT OF AN EXTRACT OBTAINED FROM  
CIGARETTE WASTE ON METAL CORROSION PROCESS**

**MASTER THESIS**

**VERENA ŠUĆUROVIĆ**

**Parent number: 328**

**Split, October 2023**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu  
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu  
Diplomski studij kemijske tehnologije

**Znanstveno područje:** Prirodne znanosti

**Znanstveno polje:** Kemija

**Mentor:** izv. prof. dr. sc. Ivana Škugor Rončević

**Komentor:**/

### INHIBITORSKO DJELOVANJE EKSTRAKTA DOBIVENOG IZ OSTATAKA CIGARETA NA PROCES KOROZIJE METALA

Verena Šučurović, 328

#### Sažetak

Opušci cigareta predstavljaju jedan od najprisutnijih oblika otpada na svijetu. Obzirom da je u brojnim studijama dokazana njihova ekotoksičnost javlja se potreba za njihovim recikliranjem. Jedan od načina na koji se ova vrsta otpada može reciklirati je njihova primjena kod inhibicije korozije. U ovom radu prikazani su rezultati ispitivanja utjecaja ekstrakata opušaka (ekstrakt ostataka duhana i ekstrakt filtera) na koroziju elektrode od Cu10Ni legure u 3,5 % – tnoj otopini NaCl, pH 8, pri temperaturama: 12 °C, 20 °C i 25 °C. Za procjenu djelotvornosti inhibicije provedena su elektrokemijska mjerenja (mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga, metoda linearne polarizacije, elektrokemijska impedancijska spektroskopija i potenciodinamička polarizacijska metoda) i analiza površine elektrode (FTIR analiza, SEM analiza i goniometrija). Elektrokemijska mjerenja pokazala su veću inhibicijsku djelotvornost za ekstrakt filtera u odnosu na ekstrakt ostataka duhana (pri svim temperaturama). Maksimalna učinkovitost inhibicije postignuta je modifikacijom površine elektrode s ekstraktom filtera pri 12 °C, a iznosila je 96 % (potenciodinamička polarizacijska metoda), odnosno 88 % (elektrokemijska impedancijska spektroskopija). Analiza površine potvrdila je prisutnost ekstrakata opušaka na površini elektrode.

**Ključne riječi:** opušci cigareta, inhibitori, korozija

**Rad sadrži:** 60 stranica, 31 slika, 5 tablica, 0 priloga, 57 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

#### Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada:

|   |             |
|---|-------------|
| 1. doc. dr. sc. Nives Vladislavić           | predsjednik |
| 2. izv. prof. dr. sc. Mario Nikola Mužek    | član        |
| 3. izv. prof. dr. sc. Ivana Škugor Rončević | mentor      |

#### Datum obrane:

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (PDF) obliku pohranjen** u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35, u javnoj internetskoj bazi Sveučilišne knjižnice u Splitu te u javnoj internetskoj bazi diplomskih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

MASTER THESIS

University of Split  
Faculty of Chemistry and Technology Split  
Graduate study of Chemical technology

**Scientific area:** Natural sciences  
**Scientific field:** Chemistry  
**Supervisor:** Ivana Škugor Rončević, PhD, Assoc. Prof  
**Co – supervisor: /**

### INHIBITORY EFFECT OF AN EXTRACT OBTAINED FROM CIGARETTE WASTE ON METAL CORROSION PROCESS

Verena Šučurović, 328

#### Abstract

Cigarette waste represent one of the most common forms of waste in the world. With the assessment that their ecotoxicity has been proven in numerous studies, there is a need for their recycling. One of the ways in which this type of waste can be recycled is their application in corrosion inhibition. This paper presents the results of testing the influence of cigarette waste extracts (tobacco residue extract and filter extract) on the corrosion of a Cu10Ni alloy electrode in a 3.5 % NaCl solution, pH 8, at temperatures: 12 °C, 20 °C and 25°C. To assess the effectiveness of inhibition, electrochemical measurements were carried out (measurement of the open circuit potential, linear polarization method, electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization method) and electrode surface analysis (FTIR analysis, SEM analysis and goniometry). Electrochemical measurements showed a higher inhibitory effectiveness of the filter extract compared to the tobacco residue extract (at all temperatures). The maximum inhibition efficiency was achieved by modifying the electrode surface with filter extract at 12 °C, and was 96 % (potentiodynamic polarization method) and 88 % (electrochemical impedance spectroscopy). Surface analysis confirmed the presence of cigarette waste extracts on the surface of the electrode.

**Keywords:** cigarette waste, corrosion, inhibitors

**Thesis contains:** 60 pages, 31 figures, 5 tables, 0 supplements, 57 references

**Original in:** Croatian

#### Defence committee for evaluation and defense of diploma thesis:

|   |              |
|---|--------------|
| 1. Nives Vladislavić, PhD, Asst. Prof.      | chair person |
| 2. Mario Nikola Mužek, PhD, Assoc. Prof.    | member       |
| 3. Ivana Škugor Rončević, PhD, Assoc. Prof. | supervisor   |

#### Defence date:

**Printed and electronic (PDF) form of thesis is deposited in** Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35, in the public library database of the University of Split Library and in the digital academic archives and repositories of the National and University Library.

*Diplomski rad izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju, Kemijsko – tehnološkog fakulteta u Splitu, pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Ivane Škugor Rončević tijekom srpnja 2022. godine.*



*Zahvaljujem mentorici izv. prof. dr. sc. Ivani Škugor Rončević na pomoći i savjetima  
pruženim tijekom izrade diplomskog rada.*

*Hvala svim Sancho Panzama koji su borbe s vjetrenjačama učinili zabavnijima.*

## ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- Pripraviti ekstrakte iz opušaka cigareta: ekstrakt filtera i ekstrakt ostataka duhana pomoću etanola i destilirane vode u omjeru 1:1. Opušci cigareta prikupljeni su na području grada Splita.
- Ispitati mogućnost korištenja pripremljenih ekstrakata kao inhibitora korozije Cu10Ni legure u 3,5 %-tnoj otopini NaCl, pH 8.
- Pratiti promjenu potencijala otvorenog strujnog kruga Cu10Ni legure u 3,5 %-tnoj otopini NaCl, pH 8, bez i uz modifikaciju površine s pripremljenim ekstraktima.
- Odrediti vrijednost polarizacijskog otpora metodom linearne polarizacije Cu10Ni legure u 3,5 %-tnoj otopini NaCl, pH 8, bez i uz modifikaciju površine legure s ekstraktima opušaka.
- Metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije u području frekvencija od 100 kHz do 30 mHz (amplituda pobudnog signala 5 mV) snimiti spektar elektrode od Cu10Ni legure u 3,5 %-tnoj otopini NaCl, pH 8, na potencijalu otvorenog strujnog kruga, bez i uz modifikaciju površine legure s ekstraktima opušaka.
- Potenciodinamičkom metodom ispitati korozijsko ponašanje Cu10Ni legure u 3,5 %-tnoj otopini NaCl, pH 8, bez i uz modifikaciju površine legure s ekstraktima opušaka te odrediti elektrokemijske parametre: korozijski potencijal ( $E_{kor}$ ), gustoću korozijske struje ( $j_{kor}$ ) te nagibe anodnih ( $b_a$ ) i katodnih ( $b_k$ ) Tafelovih pravaca.
- Nakon provedenih elektrokemijskih mjerenja snimiti FTIR spektre površina pločica od Cu10Ni legure na koju su nanoseni ekstrakti opušaka.

- Provesti analizu pretražnom elektronskom mikroskopijom visoke razlučivosti (SEM) za površinu pločice od Cu10Ni legure na koju su naneseni ekstrakti opušaka.
- Odrediti površinske karakteristike Cu10Ni legure, modificirane ekstraktima opušaka, mjerenjem kontaktnog kuta.

## SAŽETAK

Opušci cigareta predstavljaju jedan od najprisutnijih oblika otpada na svijetu. Obzirom da je u brojnim studijama dokazana njihova ekotoksičnost javlja se potreba za njihovim recikliranjem. Jedan od načina na koji se ova vrsta otpada može reciklirati je njihova primjena kod inhibicije korozije. U ovom radu prikazani su rezultati ispitivanja utjecaja ekstrakata opušaka (ekstrakt ostataka duhana i ekstrakt filtera) na koroziju elektrode od Cu10Ni legure u 3,5 %-tnoj otopini NaCl, pH 8, pri temperaturama: 12 °C, 20 °C i 25 °C. Za procjenu djelotvornosti inhibicije provedena su elektrokemijska mjerenja (mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga, metoda linearne polarizacije, elektrokemijska impedancijska spektroskopija i potenciodinamička polarizacijska metoda) i analiza površine elektrode (FTIR analiza, SEM analiza i goniometrija). Elektrokemijska mjerenja pokazala su veću inhibicijsku djelotvornost za ekstrakt filtera u odnosu na ekstrakt ostataka duhana (pri svim temperaturama). Maksimalna učinkovitost inhibicije postignuta je modifikacijom površine elektrode s ekstraktom filtera pri 12 °C, a iznosila je 96 % (potenciodinamička polarizacijska metoda), odnosno 88 % (elektrokemijska impedancijska spektroskopija). Analiza površine potvrdila je prisutnost ekstrakata opušaka na površini elektrode.

**Ključne riječi:** opušci cigareta, korozija, inhibitori korozije

## **ABSTRACT**

Cigarette waste represent one of the most common forms of waste in the world. With the assessment that their ecotoxicity has been proven in numerous studies, there is a need for their recycling. One of the ways in which this type of waste can be recycled is their application in corrosion inhibition. This paper presents the results of testing the influence of cigarette waste extracts (tobacco residue extract and filter extract) on the corrosion of a Cu10Ni alloy electrode in a 3.5 % NaCl solution, pH 8, at temperatures: 12 °C, 20 °C and 25°C. To assess the effectiveness of inhibition, electrochemical measurements were carried out (measurement of the open circuit potential, linear polarization method, electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization method) and electrode surface analysis (FTIR analysis, SEM analysis and goniometry). Electrochemical measurements showed a higher inhibitory effectiveness of the filter extract compared to the tobacco residue extract (at all temperatures). The maximum inhibition efficiency was achieved by modifying the electrode surface with filter extract at 12 °C, and was 96 % (potentiodynamic polarization method) and 88 % (electrochemical impedance spectroscopy). Surface analysis confirmed the presence of cigarette waste extracts on the surface of the electrode.

**Keywords:** cigarette waste, corrosion, inhibitors

# Sadržaj

|  |    |
|--|----|
| <b>UVOD</b> .....  | 1  |
| <b>1. OPĆI DIO</b> .....   | 3  |
| 1.1. CuNi LEGURA.....  | 4  |
| 1.2. KOROZIJA .....  | 6  |
| 1.2.1. Elektrokemijska korozija .....                            | 7  |
| 1.2.2. Korozija CuNi legura .....                                | 8  |
| 1.3. INHIBITORI KOROZIJE.....                                    | 10 |
| 1.4. OPUŠCI CIGARETA .....                                       | 12 |
| 1.4.1. Opušci cigareta kao inhibitori korozije .....             | 13 |
| 1.4.2. Utjecaj opušaka cigareta na okoliš .....                  | 15 |
| 1.5. EKSPERIMENTALNE METODE .....                                | 17 |
| 1.5.1. Metoda mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga..... | 17 |
| 1.5.2. Metoda linearne polarizacije .....                        | 17 |
| 1.5.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS).....   | 19 |
| 1.5.4. Metoda ekstrapolacije Tafelovih pravaca .....             | 21 |
| 1.5.5. FTIR analiza.....   | 23 |
| 1.5.6. SEM analiza .....   | 23 |
| 1.5.7. Mjerenje kontaktnog kuta .....                            | 24 |
| <b>2. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....                              | 26 |
| 2.1. APARATURA .....   | 27 |
| 2.2. ELEKTRODE .....   | 28 |
| 2.3. ELEKTROLIT .....  | 28 |
| 2.4. INHIBITORI.....   | 28 |
| <b>3. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....                             | 31 |
| 3.1. ELEKROKEMIJSKE METODE MJERENJA .....                        | 31 |
| 3.2. ANALIZA POVRŠINE ELEKTRODE .....                            | 43 |
| <b>4. ZAKLJUČAK</b> .....  | 50 |
| <b>5. LITERATURA</b> .....                                       | 52 |
| <b>6. POPIS KRATICA I SIMBOLA</b> .....                          | 58 |

**UVOD**

Proizvodnja cigareta s filterom započela je 50-ih godina 20. stoljeća kada su znanstvenici otkrili vezu između pušenja i raka pluća. Nakon implementacije filtera, u razdoblju od 1953. – 1996., udio nikotina po popušenoj cigareti smanjio se sa 2,7 na 0,85 mg, a udio katrana sa 38 na 12 mg. Do 1975. godine čak 90 % cigareta na tržištu sadržavalo je filter.<sup>1</sup> Procjenjuje se da danas broj pušača u svijetu iznosi oko 1,3 bilijuna, a broj godišnje konzumiranih cigareta oko 5 trilijuna.<sup>2,3</sup> Ova značajna potrošnja cigareta za posljedicu ima proizvodnju toksičnog otpada koji većinom završi raspršen u prirodi (4,5 trilijuna opušaka/godina).<sup>4</sup> Dva su glavna ekološka problema koja uzrokuju opušci cigareta odbačeni u prirodu: onečišćenje plastikom kao rezultat sastava filtera cigareta te visoka koncentracija štetnih kemikalija koje se otpuštaju iz filtera u okoliš, pri čemu dolaze u izravan kontakt s ljudima, životinjama i vegetacijom. Dok filterima cigareta treba i do 10 godina da se potpuno razgrade, kemikalije koje se otpuštaju iz njih mogu ostati u okolišu još mnogo godina nakon životnog vijeka cigareta, pri čemu predstavljaju potencijalnu prijetnju zdravlju ljudi i životinja, osobito morskih ekosustava.<sup>5</sup> Postoji velik broj znanstvenih radova u kojima su opisana rješenja za recikliranje ove vrste otpada, od kojih su neka već primjenjena u praksi, a jedno od takvih rješenja je i korištenje opušaka cigareta kao inhibitora korozije. Još 60-ih godina prošloga stoljeća provedeno je nekoliko studija u kojima se ispitalo inhibicijsko djelovanje nikotinske kiseline i nikotina (iz lišća duhana) na koroziju metala, pri čemu su dobiveni odlični rezultati. Otkriveno je da bi se organski inhibitori korozije koji sadrže elemente dušika, kisika i sumpora mogli dobro adsorbirati na metalnoj površini i na taj način pružiti izvrsnu zaštitu od korozije, što su potvrdili brojni autori. Sve navedeno bila je dobra teorijska podloga (hipoteza) za novije studije (opisane u poglavlju 1.4.) u kojima su se opušci cigareta kao izvor nikotina pokazali učinkoviti u sprječavanju korozije metala.<sup>6</sup> Korištenje opušaka cigareta kao inhibitora korozije može istovremeno zaštititi okoliš i učiniti otpad isplativim. Cilj ovog rada je ispitati učinkovitost inhibicije korozije Cu10Ni legure u 3,5 %-tnoj otopini NaCl, pH 8 korištenjem ekstrakata opušaka cigareta (ekstrakt ostataka duhana i ekstrakt filtera) kao inhibitora.

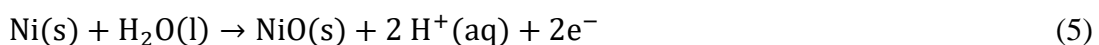
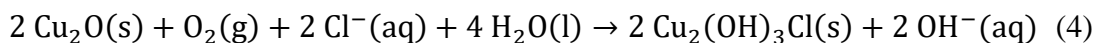
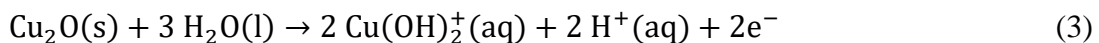
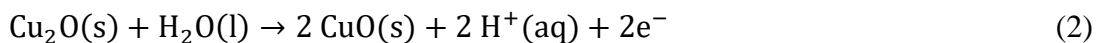
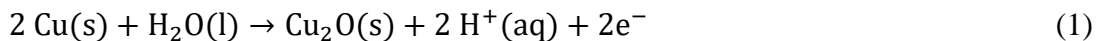


## **1. OPĆI DIO**

## 1.1. CuNi LEGURA

U periodnom sustavu elemenata bakar i nikal su susjedni elementi. Ova dva metala u potpunosti su međusobno mješljivi u tekućem i čvrstom stanju u svim omjerima.<sup>7</sup> CuNi legure odlikuju se dobrim mehaničkim svojstvima, visokom toplinskom i električnom vodljivosti, dobrom kemijskom stabilnosti, otpornosti na obraštaj te otpornosti prema koroziji u različitim medijima (vlaga, neoksidirajuće kiseline, lužnate i slane otopine organske kiseline, plinovi: kisik, klor, vodikov klorid, vodikov fluorid, ugljikov dioksid, sumporov dioksid itd.), a osobito u morskom okruženju. Dobra korozijska otpornost ovih legura u morskom okolišu rezultat je stvaranja unutarnjeg, tankog, snažno prijanjajućeg zaštitnog oksidnog sloja Cu<sub>2</sub>O na površini legure. Ključna uloga nikla je njegovo izdvajanje u Cu<sub>2</sub>O čvrstofaznom reakcijom, gdje ioni nikla smanjuju uobičajeno prisutne kationske šupljine u površinskom sloju Cu<sub>2</sub>O. Na ovaj način nikal modificira strukturu sloja i pridonosi snižavanju brzine korozije. Korozijska otpornost ovih legura poboljšava se povećanjem udjela nikla, premda treba uzeti u obzir da se tada mijenjaju i svojstva legure. Reakcije na metalnoj površini, koje se prirodno odvijaju u morskoj vodi bez primjene katodne zaštite, mogu se definirati sljedećim jednadžbama:<sup>8-</sup>

11



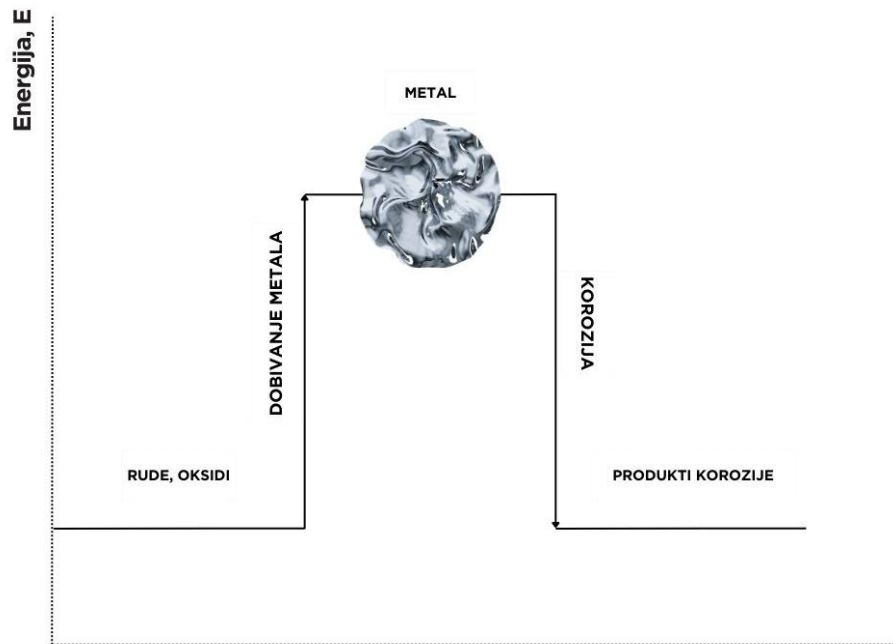
Dvije vrste ovih legura su najviše u upotrebi: CuNi (90/10) i CuNi (70/30). 90/10 se najviše koriste na naftnim i plinskim platformama, dok se 70/30 najčešće koriste u mornarici, jer imaju bolja antikoroziivna svojstva.<sup>12</sup> Legure s višim sadržajem nikla koriste se tamo gdje je potrebna veća otpornost na uvjete protoka, abraziju pijeska, habanje te bolja mehanička svojstva. Zahvaljujući navedenim karakteristikama CuNi legure se primjenjuju u brodogradnji, kod izrade cjevovoda, pumpi, ventila, kondenzatora, izmjenjivača topline, dijelova brodova, postrojenja za desalinizaciju, postrojenja za proizvodnju nafte i plina na moru, kaveze za akvakulturu, izradu kovanica, itd. (slika 1).<sup>13</sup>



**Slika 1.** *Primjena CuNi legura<sup>14-18</sup>*

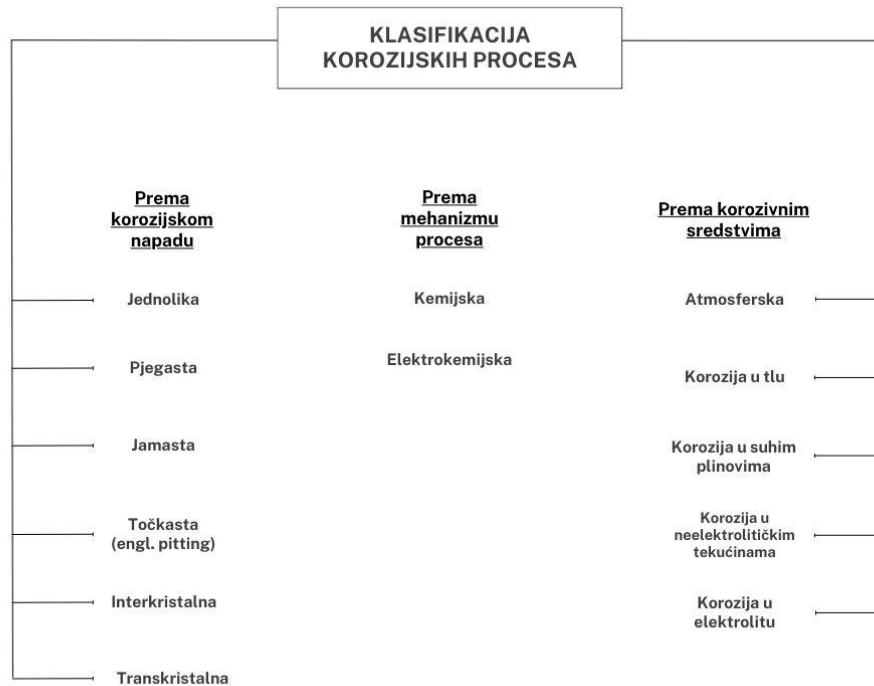
## 1.2. KOROZIJA

Iako zahvaća i nemetalne materijale, korozija je usko vezana za metale, te se stoga može definirati kao fizikalno – kemijsko međudjelovanje metala i njegova okoliša koje uzrokuje promjene upotrebni svojstava metala te može dovesti do oštećenja funkcije metala, okoliša ili tehničkog sustava koji oni čine.<sup>18</sup> Korozija je spontani proces koji nastoji vratiti metal u ravnotežno, stabilno stanje, slično onom u kojem se metal prvobitno nalazio u prirodi (ruda, oksidi). Metali se dobivaju iz ruda utroškom velike količine energije potrebne za procese taljenja i rafiniranja. Tu energiju metali pohranjuju kao potencijalnu energiju i prelaze u metastabilno stanje. Tijekom procesa korozije oni oslobađaju pohranjenu energiju i vraćaju se u stanje (spojeve) koji su više ili manje slični njihovim izvornim stanjima (slika 2). Metali poput Mg, Al, Zn, Fe, koji zahtijevaju veću količinu energije za rafiniranje, osjetljiviji su na koroziju u odnosu na metale koji zahtijevaju manje energije za rafiniranje, poput Au, Ag i Pt.<sup>19</sup> Obzirom da se karakteristike okoline i metala vremenom mijenjaju brzina korozije u većini slučajeva nije stalna i tok korozije nije linearan.<sup>10</sup>



**Slika 2.** Promjene u energiji tijekom postupaka dobivanja metala i procesa korozije metala

Na slici 3 prikazana je jedna od brojnih podjela korozijskih procesa.



Slika 3. Klasifikacija korozivnih procesa<sup>10</sup>

### 1.2.1. Elektrokemijska korozija

Elektrokemijska korozija predstavlja proces oksidacije i redukcije kod kojeg dolazi do prijelaza elektrona iz jedne kemijske vrste u drugu, zbog čega se reakcije elektrokemijske korozije mogu podijeliti na anodne i katodne.

Kod većine anodnih reakcija odvija se reakcija oksidacije gdje anodni metal korodira i odlazi u otopinu u obliku kationa.

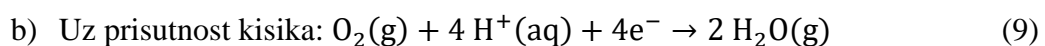
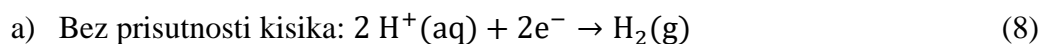


„Proizvedeni“ elektroni ostaju na metalu koji korodira, gdje bi brzo zaustavili koroziju da nije dostupna katodna reakcija njihovog uklanjanja. Budući da postoji velik broj korozivnih tvari koje mogu napasti metal, postoji nekoliko katodnih reakcija koje se mogu odvijati.

U bazičnim i neutralnim otopinama odvija se redukcija otopljenog kisika.



U kiselim medijima moguće su katodne reakcije:



U nekim kemijskim procesima otopine sadrže oksidirajuća sredstva čija se valencija može smanjiti, npr. ioni željeza  $\text{Fe}^{3+}$  mogu se reducirati u  $\text{Fe}^{2+}$ .



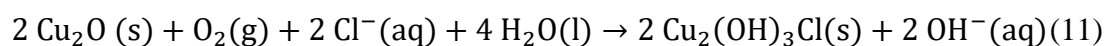
Dvije ili više reakcija redukcije mogu se odvijati istovremeno.<sup>20,21</sup>

### 1.2.2. Korozijska CuNi legura

Na sposobnost stvaranja zaštitnog filma na CuNi legurama u morskoj vodi utječu različiti parametri kao što su: svojstva slitine (mikrostruktura, kemijski sastav), svojstva morske vode (sadržaj kisika i onečišćenja), izvedba (geometrija) sustava, hidrodinamički uvjeti, temperatura, itd. Iako ih odlikuje dobra korozijska otpornost u odnosu na ostale legure, postoje slučajevi u kojima i ove legure podliježu korozijskoj, a opisani su u nastavku:<sup>22</sup>

#### a) Kloridni ioni

Glavni uzrok korozijske CuNi legura u morskoj vodi su otopljeni kisik i kloridni ioni. Kloridni ioni su vrlo agresivni te imaju tendenciju sprječavanja stvaranja zaštitnih oksidnih filmova na površini metala čime povećavaju korozijsku. <sup>19</sup> Mjesta na kojima zaštitni, oksidni sloj CuNi legura ima lošija svojstva mogu biti podvrgnuta lokaliziranom napadu kloridnih iona.  $\text{Cu}_2\text{O}$  reagira s kisikom i kloridima prema reakciji prikazanoj jednadžbom 11 što rezultira stvaranjem plavozelenog sloja bakrovog klorida koji je slabo prionjiv i porozan. Na tim mjestima dolazi do početka pitting korozijske. <sup>10,23</sup> Jednom inicirana, ova vrsta korozijske autokatalitičkim procesima nastavlja napredovati u dubinu materijala, što u slučaju CuNi legura rezultira stvaranjem plitkih i širokih oštećenja. CuNi legure s većim udjelom nikla imaju bolju korozijsku postojanost u morskoj vodi. <sup>10,24</sup>



#### b) Sulfidi

Sulfidi u vodi mogu potjecati iz otpadnih voda raznih postrojenja ili sulfatreducirajućih bakterija (SRB) koje stvaraju  $\text{H}_2\text{S}$  metaboličkim procesima. Ukoliko je morska voda onečišćena sulfidima, na površini ovih legura može doći do stvaranja  $\text{Cu}_2\text{S}$  sloja crne boje, slabe prionjivosti, i bez zaštitnih svojstava koje inače posjeduje normalni zaštitni sloj. U prisutnosti kisika, sulfidi djeluju korozijski na CuNi legure. Zbog većeg elektrodnog potencijala u odnosu na  $\text{Cu}_2\text{O}$  sloj te brže propusnosti iona i elektrona

dolazi do njegovog trošenja uslijed galvanske korozije. Obzirom na slabu prionjivost, sulfidni film lako se odvaja s površine legure, površina legure ostaje izložena korozivnom mediju, zbog čega brzina korozije raste. Iz navedenih razloga ove legure nisu preporučljive za primjene u kojima je prisutna dugotrajna izloženost sulfidima.<sup>10,24</sup>

### *c) Erozijska korozija*

Erozija je rezultat trenja čvrstog tijela i pokretnog fluida. Ova vrsta korozije obično je povezana sa sustavima u kojima se susreću velike brzine korozivnih tekućina.<sup>19</sup> Do pojave erozijske korozije CuNi legura dolazi kada je protok fluida toliko velik da se premašuje kritična vrijednost smičnog naprezanja pri kojoj dolazi do oštećenja zaštitnog sloja. U slučaju cijevi ova vrsta korozije uglavnom izostaje obzirom da postoje standardi koji definiraju maksimalnu brzinu protoka za cijevi različitih promjera. Erozijska korozija zahvaća dijelove kojima se geometrija i hidrodinamika razlikuju u odnosu na cijevi (koljena, pumpe, prigušni ventili, lokalne zapreke, itd.) što povećava turbulenciju. Vrijednosti kritičnog smičnog naprezanja za ovakve dijelove su nepoznati, ali je poznato da mogu povećati brzinu strujanja u odnosu na nominalnu i do pet puta. Čimbenici koji utječu na erozijsku koroziju su priroda površinskog filma, okolina korozije, suspendirane krutine, otpornost na koroziju, svojstva metala/legure. Erozijska korozija do koje je došlo zbog velikog lokalnog povećanja brzine strujanja uslijed prisutnosti školjaka u cijevima izmjenjivača prikazana je na slici 4. Cijevi su bile izrađene od 90/10 CuNi legure.<sup>10,19,25</sup>



**Slika 4.** Erozijska korozija CuNi legure<sup>25</sup>

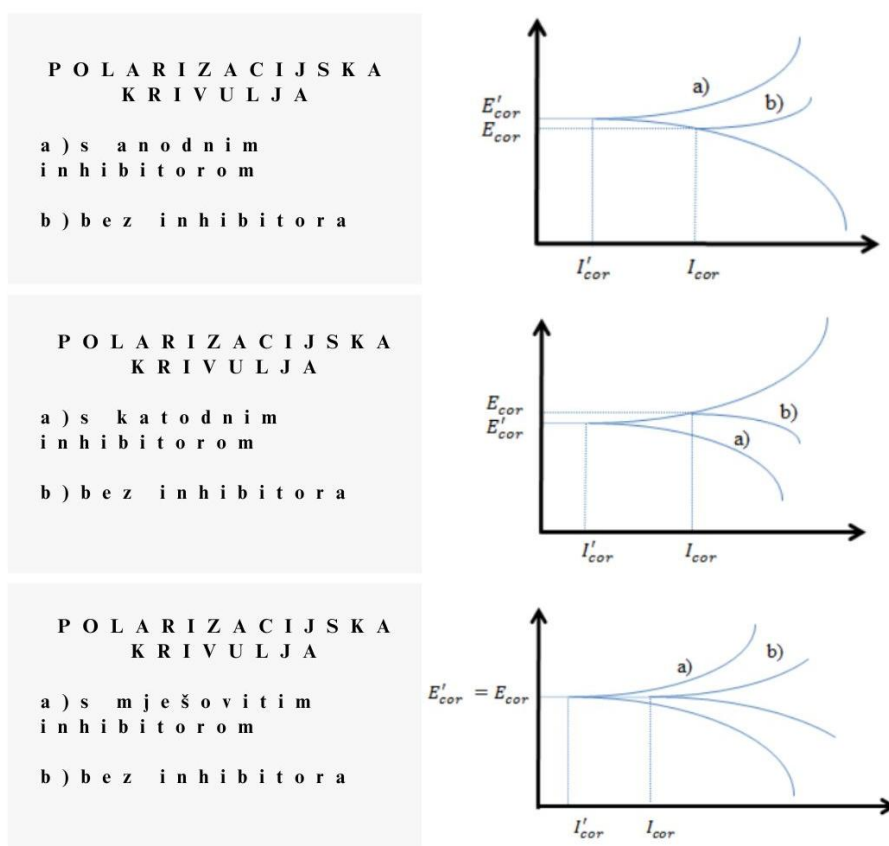
### 1.3. INHIBITORI KOROZIJE

Korozija je proces koji je nemoguće spriječiti, ali se može minimizirati primjenom određene antikorozivne metode. Nekoliko je načina zaštite metala od korozije, a jedan od njih uključuje i primjenu inhibitora. Inhibitori se definiraju kao kemijske tvari koje kada su prisutne u sustavu korozije u odgovarajućoj koncentraciji smanjuju brzinu korozije, bez značajne reakcije s komponentama okoline.<sup>19,26</sup> Inhibitori korozije pomažu u produljenju vijeka trajanja opreme, minimiziraju kvarove, uklanjaju kontaminaciju proizvoda, ograničavaju gubitak topline i izgled održavaju privlačnim.<sup>27</sup>

Inhibitore se može podijeliti prema kemijskoj prirodi na organske i anorganske. Prema mehanizmu djelovanja razlikuju se anodni, katodni i miješani inhibitori (slika 5). *Anodni inhibitori* povećavaju anodnu polarizaciju i pomiču korozijski potencijal u pozitivnom smjeru, te se zbog toga još nazivaju pasivacijskim inhibitorima. Oni reagiraju s metalnim ionima  $M^{ne+}$  proizvedenim na anodi, stvarajući netopljive hidrokside koji se talože na površini metala u obliku netopljivog filma. Ovi inhibitori usporavaju reakciju korozije stvarajući tanki, zaštitni film duž anode povećavajući njen potencijal. Postoje dvije vrste ovih inhibitora: oksidirajući anioni (npr. kromati, nitriti, nitrati) koji i bez prisutnosti kisika mogu pasivirati čelik te neoksidirajući ioni (npr. fosfati, volframati, molibdati) koji zahtijevaju prisutnost kisika. Prilikom upotrebe anodnih inhibitora veliku ulogu ima njihova koncentracija. Ukoliko se koriste u vrlo niskim koncentracijama, ispod minimalne vrijednosti mogu ubrzati koroziju, zbog čega se označavaju i opasnim inhibitorima. *Katodni inhibitori* smanjuju koroziju usporavanjem reakcije redukcije, odnosno pomicanjem potencijala korozije u anodnom smjeru na način da smanjuju površinu katode taloženjem netopljivih ili slabo topljivih spojeva na njenoj površini. Primjer katodnih inhibitora su ioni magnezija, cinka i nikla, polifosfati i dr. *Miješani inhibitori* istovremeno usporavaju i anodne i katodne procese uključene u proces korozije. Uglavnom su to organski spojevi koji se adsorbiraju na površinu metala. Učinkovitost ovih inhibitora vezana je uz: funkcionalne skupine organskih molekula, prisutnost heteroatoma (S, N, O) sa slobodnim elektronskim parom, aromatičnost spojeva, moguće steričke učinke, molekulsku masu alkilnih lanaca, razgranatost molekula, itd. Sinteza organskih spojeva koji bi imali ovakva svojstva zahtjeva skupe kemikalije i složen postupak pa su ispitivanja usmjerena prema ekstraktima biljaka kao potencijalnim inhibitorima korozije.<sup>19,26,28</sup>



Duhan je biljka koja sadrži brojne alkaloidne i visoke koncentracije kemijskih spojeva s dušikom koji pokazuju elektrokemijsku aktivnost.<sup>29</sup> Na pojavu adsorpcije utječu priroda i površinski naboj metala te kemijska struktura inhibitora. Površinski naboj metala nastaje zbog električnog polja koje se pojavljuje na sučelju nakon uranjanja u elektrolit. Adsorpcija inhibitora na površini metala može biti posljedica dipolne prirode adsorbiranih vrsta (fizikalna adsorpcija) ili prijenosa elektrona između adsorbata i adsorbiranih molekula (kemijska adsorpcija). Inhibitori se još mogu podijeliti prema kemijskim svojstvima (oksidirajući i neoksidirajući) i prema pH otopine u kojima se primjenjuju (inhibitori za kisele, neutralne i alkalne otopine), itd.<sup>19</sup>



**Slika 5.** Prikaz polarizacijskih krivulja za metal: bez inhibitora i s inhibitorom: (odozgo prema dolje) anodnim, katodnim i mješovitim<sup>28</sup>

## 1.4. OPUŠCI CIGARETA

Uobičajen naziv za ostatak cigarete nakon konzumacije je opušak cigarete. Opušak cigarete prema Poppendiecku<sup>5</sup> definira se kao cigareta koja je ostala nakon pušenja po završetku faze tinjanja odnosno kada cijeli opušak poprimi temperaturu okoline u kojoj se nalazi.

Osnovni dijelovi opuška cigarete su:

- filter
- kork ili „tipping papir“
- ljepilo
- cigaretni papir
- duhan



Slika 6. Dijelovi opuška cigarete

Opušak cigarete obično iznosi 30 % izvorne duljine cigarete.<sup>5</sup> Većina opušaka cigareta sadrži neizgorene ostatke duhana. Duhan koji se danas koristi kao sirovina za proizvodnju cigareta biljka je koja pripada rodu *Nicotiana* nazvanom prema glavnom alkaloidu nikotinu. Od 65 vrsta koje pripadaju ovom rodu, tek dvije se koriste za proizvodnju cigareta: *Nicotiana Rustica* i *Nicotiana Tabacum*.<sup>30-32</sup> Iako u kemijski sastav duhana ulaze brojni alkaloidi, kao npr. nornikotin i miosmin, najvažniji je nikotin, jer je upravo on odgovoran za stvaranje ovisnosti.<sup>33</sup> Duhanskoj mješavini dodaju se ovlaživači kao što su propilen glikol ili glicerol, proizvodi za poboljšavanje okusa (kakao, sladić, razni šećeri, itd.) i stotine drugih koji nisu deklarirani, a koji cigarete čine još privlačnijima, čuvaju svojstva duhana ili im je uloga ublažiti oštar okus. Sve zajedno smotano je u cigaretni papir koji drži duhansku mješavinu pomoću

ljepila, a sadrži soli alkalijskih metala organskih kiselina (npr. natrijev acetat) kako bi se održalo gorenje dok se cigareta puši. Glavni dio većine opušaka cigareta je filter. Filter zadržava otrovne tvari, smanjuje količinu dima, katrana i sitnih čestica koje se udahnu tijekom konzumacije te zadržava ljuskice duhana izvan usta konzumenta cigareta. Osnovna komponenta 97 % proizvedenih filtera su vlakna celuloznog acetata, koji se dobiva esterifikacijom prirodne celuloze octenom kiselinom.<sup>1,5,37</sup> Ta vlakna tretiraju se titanijevim dioksidom (razblaživač) i više od 15000 ih se pakira čvrsto jedno uz drugo pomoću glicerol triacetata (vezivno sredstvo) kako bi se dobio jedan filter. Filteri su omotani većinom s dva sloja papira pomoću ljepila. Kemijski sastav duhana proizlazi iz kemikalija koje se prirodno nalaze u biljci duhana, kemikalija kojima je biljka tretirana tijekom uzgoja i aditiva koji se dodaju tijekom proizvodnje. Tijekom uzgoja duhana koriste se brojne kemikalije čiji se ostaci mogu pronaći u cigaretama pripremljenim za konzumaciju. To uključuje pesticide, herbicide, insekticide, fungicide, itd.<sup>37</sup> Zabilježeno je da aditivi koji se dodaju tijekom proizvodnje čine 10 % težine duhana u cigareti i 4 % ukupne težine cigarete. Studija koju su proveli Moriwaki i suradnici otkrila je da su odbačeni opušci cigareta izvor arsena, nikotina, policikličkih aromatskih ugljikovodika i teških metala u okolišu.<sup>35</sup>

#### **1.4.1. Opušci cigareta kao inhibitori korozije**

Postoji nekoliko studija koje ispituju inhibitorско djelovanje ekstrakta opušaka cigareta. Vahidhabanau i suradnici<sup>36</sup> u svojoj studiji ispitivali su inhibicijsko djelovanje ekstrakta opušaka cigareta na koroziju J55 čeličnih cijevi za naftne bušotine u 15 % otopini HCl pri 30 °C i 105 °C i koncentraciji 6 %. Opušci su prikupljeni na aerodromima, glavnim autobusnim stanicama i ulicama. Ekstrakt je pripremljen na način da je 5 g opušaka cigareta potopljeno u 100 mL deionizirane vode u parafinskom trakom zatvorenim posudama. Nakon sedam dana ekstrakt je filtriran. Najveća učinkovitost inhibicije, 99 %, postignuta je pri 30 °C te 61 % pri 105 °C. Za opisane sustave ekstrakt odbačenih opušaka cigareta smatra se vrlo učinkovitim inhibitorom pri 30 °C. Također je utvrđeno da se radi o mješovitom tipu inhibitora.

Lucatero i suradnici<sup>29</sup> ispitivali su inhibiciju korozije željeza u kiselom mediju (HCl) upotrebom ekstrakta opušaka cigareta kao inhibitora. Opušci su prikupljeni na autobusnim stanicama i cestama. Ekstrakt je pripremljen na način da su opušci natapani 24 h na 25 °C u deioniziranoj vodi te potom filtrirani. Ispitivanja su provedena za

različite koncentracije inhibitora. Rezultati studije pokazali su inhibicijsko djelovanje vodenog ekstrakta opušaka cigareta na koroziju željeza u kiselom mediju, pri čemu se isti ponaša kao mješoviti inhibitor.

Zhao i suradnici <sup>37</sup> u svom istraživanju primijenili su opuške cigareta za inhibiciju korozije čelika N80 u klorovodičnoj kiselini pri 90 °C. Ekstrakt je pripremljen natapanjem opušaka cigareta u 100 mL destilirane vode 24 sata. Za 10 %-tnu i 15 %-tnu otopinu HCl optimalna količina inhibitora bila je 5 %, dok je za 20 %-tnu otopinu optimalna količina inhibitora iznosila 10 %. Pokazano je da vodeni ekstrakti opušaka cigareta i ovdje djeluju kao inhibitori miješanog tipa (anodno/katodno). Rezultati su pokazali da su učinkovitosti inhibicije povezani s koncentracijom ekstrakta opušaka cigareta. Najveća učinkovitost inhibitora postignuta je u 10 %-tnoj otopini HCl s 5 % inhibitora.

Zhao i suradnici <sup>6</sup> proveli su i studiju u kojoj uspoređuju inhibicijski učinak aerobnih i anaerobnih vodenih ekstrakta opušaka cigareta na koroziju čelika N80 u klorovodičnoj kiselini pri 90 °C. U ovoj studiji korišteni su opušci cigareta istog proizvođača, a opušci su rezultat simuliranog pušenja (pomoću pumpe). Anaerobni ekstrakt pripremljen je natapanjem 5 opušaka u 100 mL destilirane vode 24 h uz propuhivanje dušikom, dok je aerobni ekstrakt pripremljen na isti način, ali uz propuhivanje zrakom. Analizom oba uzorka studija je pokazala prisutnost većeg broja spojeva u aerobnim uvjetima. Provedenim mjerenjima pokazano je da je inhibicijska djelotvornost aerobnog inhibitora bolja od anaerobnog.

U studiji koju su proveli Agustina i suradnici <sup>38</sup> provedena su ispitivanja inhibicije korozije za ASTM A36 čelik (niskouglični čelik) koji je korišten pri izgradnji naftne platforme. Kao inhibitori pripremljeni su ekstrakt duhana, čaja i opušaka cigareta. Brzina korozije ispitivala se metodom „gubitka mase“. Najmanja brzina korozije dobivena je primjenom ekstrakta opušaka cigareta. Prisutnost inhibitora potvrđena je FTIR analizom. FTIR analiza provedena je i za slučaj miješanja ekstrakta opušaka i epoksi premaza. Utvrđeno je da je nikotin iz ekstrakta i dalje prisutan te se može koristiti kao katodna zaštita u obliku premaza.

### 1.4.2. Utjecaj opušaka cigareta na okoliš

Životni ciklus cigareta može se podijeliti na 6 faza: uzgoj i sušenje duhana, proizvodnja, distribucija, potrošnja cigareta te otpad u obliku opušaka cigareta. Svaka faza ima negativan utjecaj na okoliš, što je prikazano na slici 7, a u ovom poglavlju više će biti opisan utjecaj posljednje faze (otpada nakon potrošnje – opušci cigareta).<sup>39</sup>



Slika 7. Životni ciklus cigareta<sup>39</sup>

Opušci cigareta najčešće su odbačena vrsta otpada u svijetu. 2016. godine prodano je približno 5,7 milijarda cigareta, od čega 4,95 milijarda (> 845 000 tona) nije pravilno zbrinuto, zato što 75 % pušača opuške cigareta baca na tlo javnih prostora.<sup>40</sup> Naizgled bezopasni, raspršeni u prirodi, opušci predstavljaju ozbiljan ekološki problem. Ovaj oblik otpada predstavlja kombinaciju fizikalne i kemijske kontaminacije okoliša. Fizikalna kontaminacija odnosi se na mikroplastiku koja nastaje njihovom razgradnjom, kao i činjenicu da organizmi (većinom vodenih ekosustava) često zamjenjuju odbačene opuške s hranom.<sup>41</sup> Kemijska kontaminacija obuhvaća preko 7000 štetnih kemikalija koje mogu dospjeti u prirodu. Među njima su: nikotin i njegovi derivati, teški metali, policiklički aromatski ugljikovodici, toluen, etilbenzen, ksilen i mnoge druge, s vrlo brzim, gotovo trenutnim otpuštanjem u okoliš.<sup>42</sup> Korištenje alternativnih filtera, izrađenih od čiste i potpuno biorazgradive celuloze, dobra je zamjena konvencionalnim filterima, iako i dalje postoji opasnost od ispuštanja štetnih kemikalija u okoliš, ako se

opušci ne odlažu na prihvatljiv način.<sup>43</sup> Zbrinjavanje na odlagalištima i spaljivanje nisu održivi načini za upravljanje ovom vrstom otpada ni sa ekološkog, kao ni ekonomskog aspekta, stoga je nužno pronaći učinkovitija rješenja. Provedene studije daju moguće načine recikliranja opušaka cigareta kao što su: korištenje kod proizvodnje opeke i asfalta, upotreba kod inhibicije korozije, za pripravu bioinsekticida, za proizvodnju celulozne pulpe, adsorbensa, itd.<sup>44,45</sup> Iako rješenja za ovaj problem ne nedostaje, u praksi i dalje nigdje nije prisutan učinkovit sustav upravljanja i recikliranja ovog opasnog otpada.<sup>5</sup> Glavni razlog je složenost njegovog prikupljanja, zbog dispergiranosti u okolišu i teškog odvajanja od ostalog otpada, što dovodi do zaključka da rješenje problema leži u svijesti samih potrošača, odnosno osobnoj odgovornosti.<sup>40</sup>

## 1.5. EKSPERIMENTALNE METODE

### 1.5.1. Metoda mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga

Mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga uobičajena je metoda za određivanje potencijala korozije metala. Kod ove tehnike radna elektroda se uranja u elektrolit te se prati razlika potencijala između referentne elektrode, čiji je potencijal poznat, i radne elektrode u ovisnosti o vremenu. Vrijednost potencijala otvorenog strujnog kruga  $E_{ok}$ , odnosno korozijskog potencijala  $E_{kor}$  odgovara vrijednosti na kojoj se potencijal tijekom vremena više ne mijenja, odnosno kada se uspostavi stabilno stanje. Korozijski potencijal je potencijal pri kojem dolazi do korozije metala u određenom elektrolitu, odnosno mjera koliko je neki materijal osjetljiv na koroziju.<sup>7</sup> Promjene  $E_{ok}$  u ovisnosti o vremenu pomažu u praćenju korozijskog ponašanja ispitivanog uzorka u nekom elektrolitu na način da pozitivne vrijednosti  $E_{ok}$  upućuju na imunost elektrode u nekom mediju, negativne vrijednosti na otapanje/koroziju, dok slučaj kada se vrijednosti potencijala mijenjaju od negativnih prema pozitivnim vrijednostima upućuje na spontanu pasivaciju.<sup>46</sup> Obzirom da strujni krug nije zatvoren, kroz njega ne teče struja te je ova metoda nedestruktivna.<sup>47</sup>

### 1.5.2. Metoda linearne polarizacije

Metoda linearne polarizacije nedestruktivna je metoda praćenja brzine korozije koja može dati indicaciju otpornosti materijala na koroziju.<sup>48</sup> Ovom metodom dobiva se podatak o vrijednosti polarizacijskog otpora ( $R_p$ ) koji predstavlja otpor prolazu elektroaktivnih čestica između dviju faza (iz metala/legure u elektrolit i obrnuto).<sup>9,47</sup> Princip na kojem se zasniva je primjena malih napona na metal (manje od  $\pm 30$  mV u odnosu na potencijal korozije).<sup>7</sup> Struja potrebna za održavanje tog specifičnog pomaka napona izravno je povezana s korozijom na površini radne elektrode u otopini.<sup>49</sup> U ovom uskom rasponu potencijala, u blizini potencijala korozije, odziv struje je linearan te se polarizacijski otpor može odrediti iz nagiba pravca (slika 8) prema jednadžbi (12):<sup>9,50</sup>

$$R_p = \frac{S\Delta I}{\Delta E} (\Omega \text{ cm}^2) \quad (12)$$

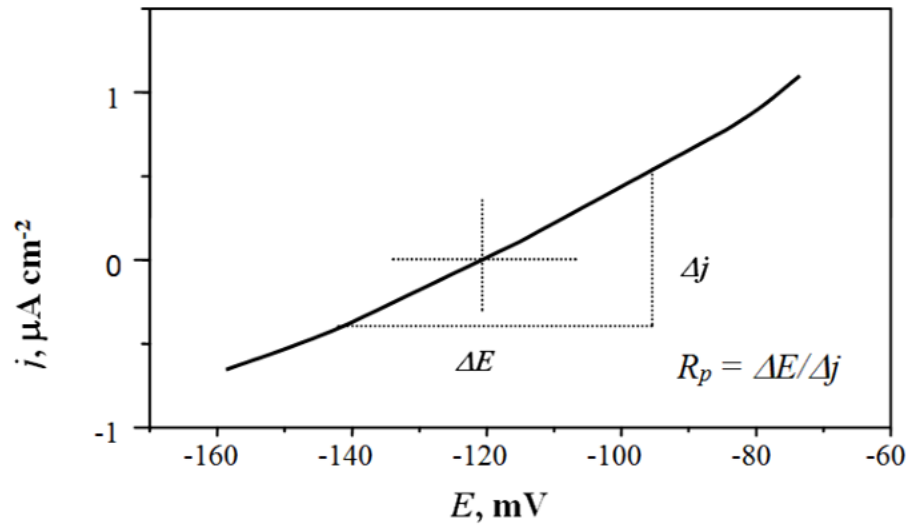
gdje je:

$R_p$  – polarizacijski otpor,  $\Omega \text{ cm}^2$

$S$  – površina radne elektrode,  $\text{cm}^2$

$E$  – potencijal, mV

$I$  – jakost struje, A.



**Slika 8.** *Određivanje polarizacijskog otpora metodom linearne polarizacije<sup>9</sup>*

Korištenjem eksperimentalno određenih vrijednosti polarizacijskog otpora moguće je izračunati vrijednost korozijske struje pomoću Stern – Geary jednadžbe:

$$i_{kor} = \frac{b_a \cdot b_k}{2,303 \cdot (b_a \cdot b_k) \cdot R_p} \quad (13)$$

Ova jednadžba može se prikazati i sljedećim izrazom:

$$i_{kor} = \frac{B}{R_p} \quad (14)$$

gdje je

$$B = \frac{b_a \cdot b_k}{2,303 \cdot (b_a \cdot b_k)} \quad (15)$$

Iz jednadžbi je jasno vidljivo da je vrijednost polarizacijskog otpora obrnuto proporcionalna brzini korozije.



### 1.5.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Elektrokemijska impedancija dio je teorije izmjenične struje (AC) koja opisuje odziv strujnog kruga na izmjeničnu struju ili napon u funkciji frekvencije. U slučaju istosmjerne struje (DC), kada frekvencija iznosi nula, otpornik u strujnom krugu je jedini element koji ometa tok te se otpor definira Ohmovim zakonom:<sup>51</sup>

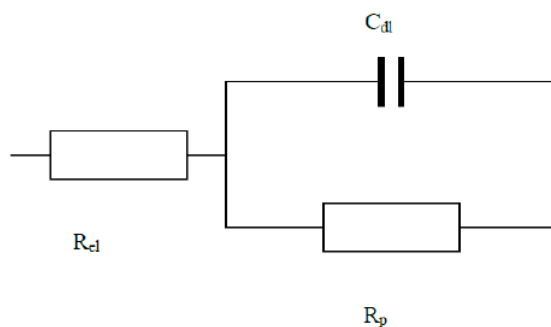
$$E = R \times I \quad (16)$$

gdje je  $E$  potencijal,  $I$  je struja,  $R$  je otpor.

Za slučaj izmjenične struje, kada frekvencija nije jednaka nuli, tok elektrona osim otpora ometaju induktivitet i kapacitet, zbog čega je uvedena veličina koja se zove impedancija,  $Z$ . Ona je ekvivalentna otporu  $R$  kod istosmjerne struje i mjeri se omima ( $\Omega$ ). U ovom slučaju vrijedi sljedeći izraz:<sup>51</sup>

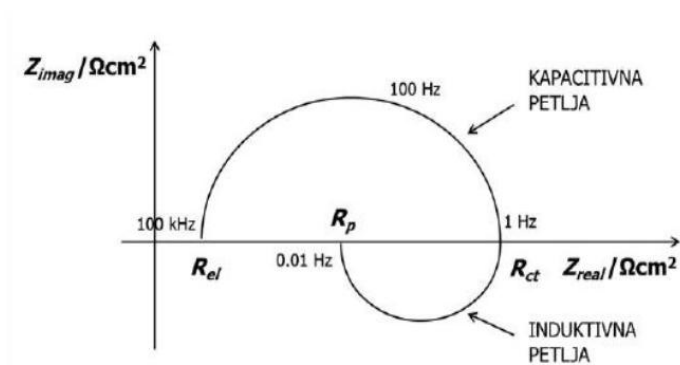
$$E = Z \times I \quad (17)$$

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) je tehnika koja se zasniva na narušavanju elektrokemijskog sustava u ravnoteži, odnosno stabilnog stanja, primjenom sinusoidnog signala (izmjenični napon ili izmjenična struja), vrlo male amplitude i u širokom rasponu frekvencija te praćenjem sinusoidnog odziva (struja ili napon) elektrokemijskog sustava prema primjenjenoj pobudi.<sup>52</sup> Analizom odziva signala na svakoj frekvenciji može se izračunati impedancija mjernog sustava. Primjenom EIS tehnike kod ispitivanja korozijske kinetike, međufazna granica elektroda/elektrolit pokazuje električna svojstva zbog čega se može opisati ekvivalentnim strujnim krugom koji se sastoji od kombinacije otpornika ( $R$ ) i kondenzatora ( $C$ ) na način da reproduciraju izmjerenu impedanciju.<sup>51</sup> Nakon što je odabran model strujnog kruga koji je ekvivalentan određenom elektrokemijskom sustavu, preko izmjerenih podataka za elemente ekvivalentnog strujnog kruga, moguće je odrediti vrijednosti elektrokemijskih parametara površine elektrode te doći do podataka o procesu korozije i njegovom mehanizmu.<sup>46</sup> Na slici 9 prikazan je ekvivalentni strujni krug za jednostavnu elektrokemijsku ćeliju – Randelsov krug. Obzirom da koristi izmjeničnu struju ova metoda je nedestruktivna i zato se primjenjuje u istraživanjima reakcija na granici faza.



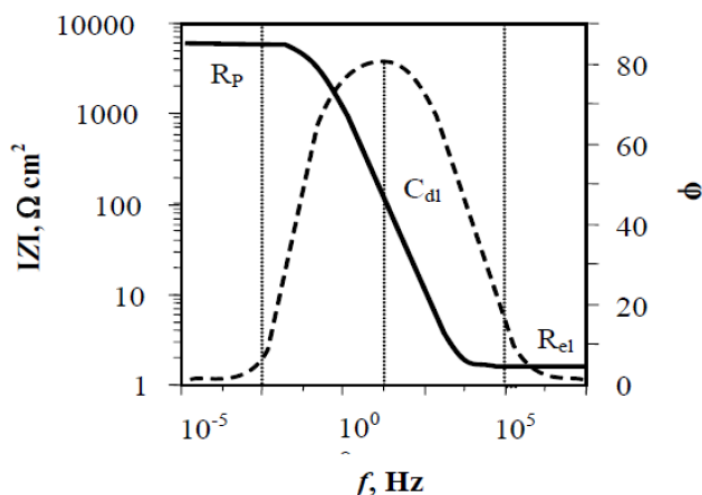
**Slika 9.** Randelsov krug<sup>53</sup>

Podatci dobiveni elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom prikazuju se u Nyquistovom i Bodeovom dijagramu. Nyquistov dijagram predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije ( $Z_{imag}$ ) o realnoj komponenti impedancije ( $Z_{real}$ ). Dijagram se sastoji od kapacitivne i induktivne petlje. Kako Randelsov strujni krug koji je ekvivalent jednostavnoj elektrokemijskoj ćeliji sadrži jedan kondenzator, Nyquistov dijagram prikazuje se jednom kapacitivnom petljom u obliku polukruga (slika 10). Promjer kapacitivnog polukruga u Nyquistovom prikazu jednak je polarizacijskom otporu. Na najvišoj frekvenciji prevladava otpor elektrolita, na srednjim vrijednostima otpor prijenosu naboja, dok se na najnižoj frekvenciji nalazi polarizacijski otpor.<sup>53</sup>



**Slika 10.** Nyquistov dijagram za jednostavnu elektrokemijsku ćeliju<sup>53</sup>

Bodeov dijagram predstavlja ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti ukupne impedancije ( $\log|Z|$ ) te faznog kuta ( $\theta$ ) o logaritmu frekvencije ( $\log f$ ) (slika 11). Ova vrsta dijagrama posebno je korisna u slučaju kada postoji značajna disperzija podataka i kada je eksperimentalne podatke teško prilagoditi Nyquistovom polukrugu.<sup>53</sup>



**Slika 11.** Bodeov dijagram za jednostavnu elektrokemijsku ćeliju<sup>53</sup>

#### 1.5.4. Metoda ekstrapolacije Tafelovih pravaca

Osnovna jednađžba elektrokemijske kinetike je Butler – Volmerova jednađžba (18).

Ova jednađžba opisuje ovisnost gustoće struje o narinutom prenaponu.

$$i = i_0 \cdot \left\{ \exp \left[ \frac{(1-\alpha) \cdot zF}{RT} \cdot \eta \right] - \exp \left[ -\frac{\alpha zF}{RT} \cdot \eta \right] \right\} \quad (18)$$

pri čemu je:

$I$  – gustoća korozijske struje ( $\text{A m}^{-2}$ )

$i_0$  – gustoća struje izmjene ( $\text{A m}^{-2}$ )

$\alpha$  – koeficijent prijenosa

$z$  – broj izmijenjenih elektrona

$F$  – Faradayeva konstanta,  $96485 \text{ C mol}^{-1}$

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

$T$  – termodinamička temperatura (K)

$\eta$  – prenapon (V).

Ukupna gustoća struje jednaka je razlici anodne i katodne gustoće struje. Povećanjem potencijala u katodnom ili anodnom smjeru, Butler – Volmerov izraz (18) se pojednostavljuje, u tom se slučaju može zanemariti katodna, odnosno anodna komponenta struje. Povećanjem potencijala u anodnom smjeru u odnosu na potencijal otvorenog strujnog kruga, dolazi se u područje u kojem je anodni prenapon toliko velik, zbog čega se katodna struja može zanemariti. Jednađžba (18) tada poprima oblik:

$$i = i_0 \exp \left[ \frac{(1-\alpha) \cdot zF}{RT} \cdot \eta \right] \quad (19)$$

Kod povećanja potencijala u katodnom smjeru u odnosu na potencijal otvorenog strujnog kruga, anodna struja je toliko mala da se može zanemariti te je ukupna gustoća struje jednaka gustoći struje reakcije redukcije, odnosno katodnoj parcijalnoj struji:

$$i = -i_0 \exp \left[ -\frac{\alpha z F}{RT} \cdot \eta \right] \quad (20)$$

Logaritmiranjem izraza za katodnu parcijalnu struju dobije se Tafelova jednadžba:

$$\eta = \frac{2,303 RT}{zF\alpha} \log i_0 - \frac{2,303 RT}{zF\alpha} \log i_k \quad (21)$$

gdje je:

$i_0$  – gustoća struje izmjene

$i_k$  – katodna gustoća struje.

Tafelova jednadžba (21) može se napisati pojednostavljeno na sljedeći način:

$$\eta = a + b \log i \quad (22)$$

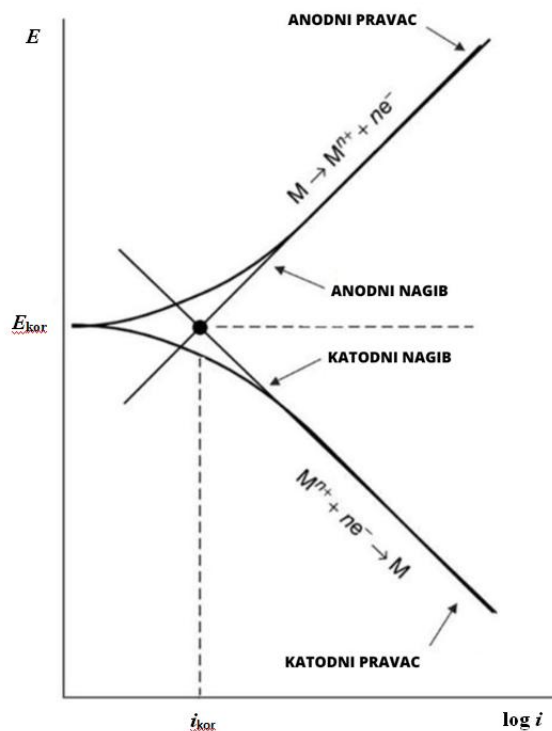
gdje je  $\eta$  razlika između potencijala radne elektrode i ravnotežnog potencijala,  $a$  odsječak na osi  $y$ , i  $b$  nagib anodnog (23), odnosno katodnog pravca (24).

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

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

Slični izrazi dobivaju se logaritmiranjem izraza za parcijalnu anodnu struju (19).

Potenciodinamička polarizacijska metoda izvodi se u širokom rasponu potencijala (+/- 250 mV) te se zbog destruktivnog karaktera izvodi posljednja. Mjerenje se temelji na polarizaciji ispitivane elektrode počevši od najnegativnijeg (katodnog) potencijala prema potencijalu otvorenog strujnog kruga s konstantnom brzinom promjene potencijala (uobičajeno 0,2 do 1 mV/s). Na ovaj način dobije se katodna grana polarizacijske krivulje. Nakon što se dostigne vrijednost potencijala otvorenog strujnog kruga, potencijal se dalje povećava prema pozitivnim vrijednostima do konačnog potencijala pri čemu se dobiva anodna grana polarizacijske krivulje. Ekstrapolacijom Tafelovih, linearnih dijelova anodne i katodne grane polarizacijske krivulje do korozijskog potencijala mogu se izravno odrediti vrijednosti gustoće korozijske struje i korozijskog potencijala, dok se iz nagiba ovih dijelova krivulja mogu odrediti Tafelove konstante  $b_a$  i  $b_k$ .<sup>9</sup>



**Slika 12.** *Određivanje korozivskih parametara metodom ekstrapolacije Tafelovih pravaca<sup>9</sup>*

### 1.5.5. FTIR analiza

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) predstavlja jednostavnu, brzu, nedestruktivnu i široko korištenu tehniku za identifikaciju spojeva prisutnih u uzorku. FTIR instrument šalje infracrveno zračenje u području od  $100 - 10000 \text{ cm}^{-1}$  kroz uzorak. Dio zračenja prolazi kroz uzorak, dok se dio apsorbira, što uzrokuje rotacije i/ili vibracije funkcionalnih skupina unutar molekula. Rezultirajući signal prikazuje se na detektoru kao spektar (najčešće u području valnih brojeva od  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ), te se naziva i molekularni otisak uzorka. Svaki kemijski spoj ima jedinstven otisak, zbog čega je FTIR odlična tehnika za identifikaciju spojeva.<sup>54</sup>

### 1.5.6. SEM analiza

Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) je tehnika koja se koristi za analizu površina uzoraka. Za razliku od optičkog mikroskopa koji koristi svjetlost, SEM mikroskop koristi snop elektrona za dobivanje slike. Prednosti ove tehnike su visoka rezolucija, dubina polja i mogućnost analiziranja sastava uzorka. Tri su osnovna tipa detektora koje

ovaj mikroskop može koristiti: BSE detektor ili detektor povratnog raspršenja, SE detektor ili detektor sekundarnih raspršenja i EDS detektor ili energijsko disperzivni spektrometar korišten u ovom radu.

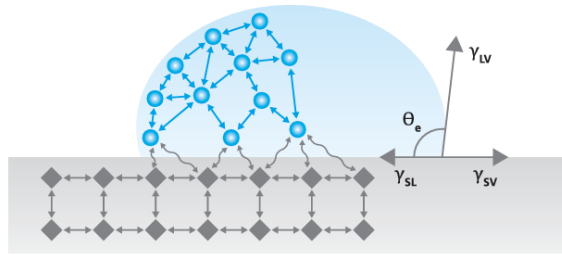
EDS detektor ili energijsko disperzivni spektrometar – detektira X zračenje, odnosno energiju koju emitira uzorak uslijed skoka elektrona iz elektronske ljuske više energije u elektronsku ljusku niže energije kako bi se popunilo prazno mjesto nastalo izbijanjem elektrona. Energija koja se emitira kod skoka elektrona specifična je za svaki kemijski element, zbog čega je ovaj detektor koristan kod određivanja kemijskog sastava uzorka.<sup>55</sup>



**Slika 13. SEM mikroskop**

### **1.5.7. Mjerenje kontaktnog kuta**

Kontaktni kut,  $\theta$ , je kvantitativna mjera vlaženja krutine tekućinom. Definira se kao kut koji formira tekućina na trofaznoj granici gdje se sijeku tekućina, plin i krutina. Mjerenjem kontaktnog kuta dobivaju se informacije o svojstvima čvrste tvari, odnosno površinskoj energiji (energiji prijanjanja). Niske vrijednosti kontaktnog kuta između površine i tekućine ( $< 90^\circ$ ) povezane su s dobrim vlaženjem, dok visoke vrijednosti kontaktnog kuta ( $> 90^\circ$ ) ukazuju na slabo vlaženje. Kada je kontaktni kut  $0^\circ$ , to znači da se površina u potpunosti smočila. Tri su različite sile koje djeluju na trofaznu kontaktnu točku prikazane na slici 14.



**Slika 14.** Prikaz trofazne kontaktne točke<sup>56</sup>

$\gamma_{LV}$  predstavlja površinsku napetost tekućine,  $\gamma_{SL}$  se odnosi na međufaznu napetost između krutine i tekućine, dok  $\gamma_{SV}$  predstavlja površinsku napetost krutine, odnosno površinsku slobodnu energiju. Ravnotežu trofazne kontaktne točke opisuje Youngova jednadžba (25)

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta_Y \quad (25)$$

Međufazne napetosti  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{SL}$  i  $\gamma_{LV}$ , tvore ravnotežni kontaktni kut vlaženja, koji se često naziva Youngovim kontaktnim kutom  $\theta_Y$ . Ova jednadžba pretpostavlja da je površina glatka (idealna). U stvarnosti se u obzir uzima i kontaktni kut za hrapavost pa su kontaktni kutovi podijeljeni u tri kategorije: statika, dinamika i ispravljena hrapavost. Uređaji koji se koriste za mjerenje statičkih, dinamičkih i hrapavošću ispravljenih kontaktnih kutova nazivaju se optički tenziometri, a ponekad i goniometri kontaktnog kuta. Glavne komponente optičkog tenziometra su uređaj za snimanje slike, dozator kapi, postolje za uzorak i izvor svjetla za osvjetljavanje kapi na postolju uzorka.<sup>56</sup> Optičke metode uključuju metodu sesilnog pada (statičku), metodu igle, nagibnu (dinamičku) i metodu meniska.

Metoda sesilnog pada je najčešće korištena metoda mjerenja kontaktnog kuta. Zasniva se na tome da se kapljica tekućine stavi na čvrstu površinu i snima. Statički kontaktni kut se zatim definira prilagođavanjem Young – Laplaceove jednadžbe oko kapljice.<sup>57</sup>

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

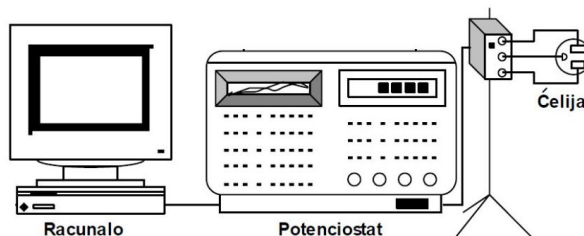


Cilj ovog rada bio je ispitati inhibicijsku djelotvornost ekstrakta ostataka duhana i ekstrakta filtera, izdvojenih iz opušaka cigareta, na koroziju Cu10Ni legure u 3,5 %-tnoj otopini NaCl, pH 8, pri temperaturama: 12 °C, 20 °C i 25 °C. Ispitivanja su provedena elektrokemijskim metodama: mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga, metoda linearne polarizacije, elektrokemijska impedancijska spektroskopija i metoda Tafelovih pravaca. Nakon provedenih elektrokemijskih mjerenja provedena je analiza površine: FTIR analizom, kako bi se detektirale karakteristične funkcionalne skupine koje sadrže ekstrakti opušaka cigareta i na taj način ispitalo vezanje inhibitora te SEM analizom i mjerenjem kontaktnog kuta, čime se željelo potvrditi da je inhibitor vezan na površinu legure.

## 2.1. APARATURA

Aparatura za provođenje elektrokemijskih mjerenja prikazana na slici 15. sastojala se od:

- elektrokemijske ćelije
- potencijostata/galvanostata
- računala.



**Slika 15.** Prikaz aparature za provedbu elektrokemijskih ispitivanja<sup>48</sup>

Elektrokemijska ćelija ili reaktor, osim radne elektrode (Cu10Ni), sadržavala je i protuelektrodu (Pt) koja zatvara strujni krug, te referentnu elektrodu (Ag/AgCl). Obzirom da su mjerenja provedena na tri temperature (12 °C, 20 °C i 25 °C) korištena je elektrokemijska ćelija dvostrukih stijenki spojena na termostat. Elektrode su kontaktnim vodičima bile spojene s potencijostatom/galvanostatom, pomoću kojeg su uz upotrebu odgovarajućih mjernih programa provedena elektrokemijska mjerenja. Rezultati su bilježeni i pohranjeni na računalu.

## **2.2. ELEKTRODE**

Radna elektroda, odnosno ispitivani materijal napravljena je od cilindričnog uzorka Cu10Ni legure s promjerom baze cilindra 1 cm, koji je lemljenjem spojen s izoliranom bakrenom žicom, te ugrađen i izoliran u inertni poliakrilat s izloženom površinom od 0,785 cm<sup>2</sup>. Prije svakog mjerenja radna elektroda se mehanički obrađivala brusnim papirom i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prahom različite granulacije, nakon čega je očišćena ultrazvučno u etanolu, isprana destiliranom vodom i osušena. Tako pripremljena elektroda stajala je jedan sat uz miješanje u otopini inhibitora (ekstrakt ostataka duhana/ekstrakt filtera) i potom je puštena da se osuši. Tijekom mjerenja, nasuprot radnoj elektrodi postavljena je protuelektroda od platine, a kao referentna elektroda upotrijebljena je Ag/AgCl elektroda.

## **2.3. ELEKTROLIT**

Elektrokemijska mjerenja provedena su u 3,5 %-tnoj otopini natrijevog klorida, NaCl, što odgovara prosječnoj slanosti svjetskog mora. pH otopine iznosio je 8, što je podešeno dodavanjem 1 M otopine NaOH u pripremljenu NaCl otopinu.

## **2.4. INHIBITORI**

Opušci cigareta prikupljeni su u kafićima. Iz opušaka su izdvojeni ostatci cigaretnog papira i tipping papir. Nakon toga razdvojeni su ostatci duhana i filter, jer su u radu kao inhibitori korišteni ekstrakt filtera i ekstrakt ostataka duhana iz opušaka cigareta. Ekstrakt je za obje komponente opušaka cigareta pripremljen na isti način. 19 g ostataka duhana, odnosno filtera, estrahirano je u 380 ml otopine vode i etanola pomiješanih u omjeru 1:1 na sobnoj temperaturi. Ekstrakcija je trajala 7 dana u čaši zatvorenoj parafinskom trakom. Nakon sedam dana uzorci su filtrirani pomoću filter papira, kako bi se uklonile čvrste, suspendirane čestice. Dobiveni ekstrakti pohranjeni su u odmjernoj tikvici na sobnoj temperaturi.



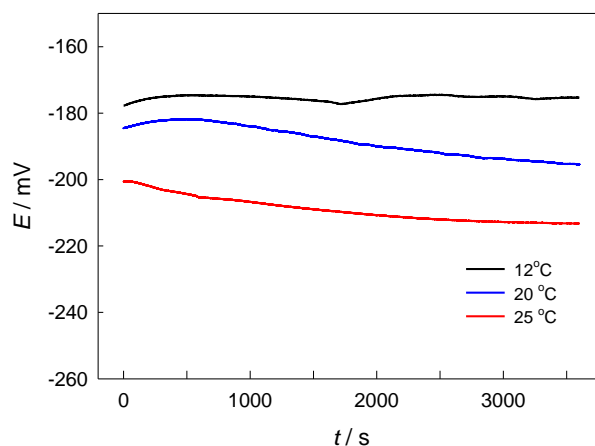
**Slika 16.** Priprava ekstrakta filtera (lijevo) i ekstrakta ostataka duhana (desno)

### **3. REZULTATI I RASPRAVA**

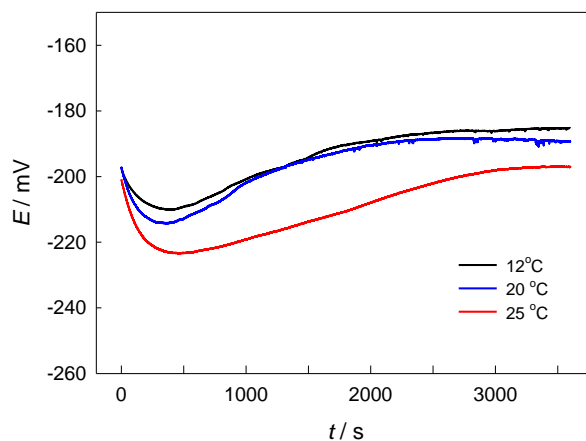
### 3.1. ELEKTROKEMIJSKE METODE MJERENJA

#### 3.1.1. Mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga

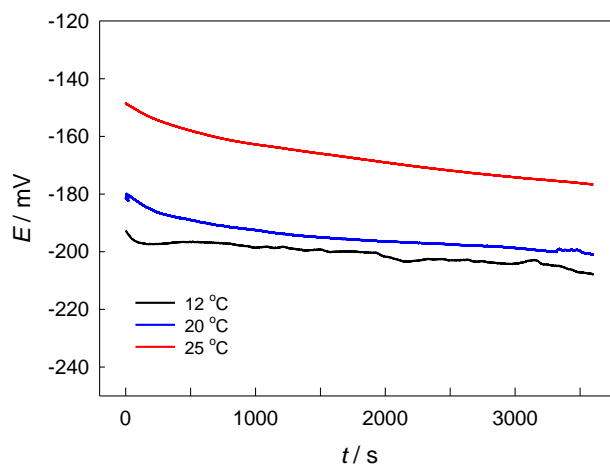
Na slikama 17, 18 i 19 prikazana je ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga o vremenu za elektrodu od Cu10Ni legure bez i uz dodatak ekstrakata opušaka u 3,5 %-tnoj NaCl otopini, pH 8 pri različitim temperaturama elektrolita (12 °C, 20 °C i 25 °C).



**Slika 17.** Ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga o vremenu za elektrodu od Cu10Ni legure u 3,5 %-tnoj NaCl otopini, pH 8 pri različitim temperaturama elektrolita (12 °C, 20 °C i 25 °C) – nezaštićena elektroda



**Slika 18.** Ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga o vremenu za elektrodu od Cu10Ni legure uz dodatak ekstrakta ostataka duhana u 3,5 %-tnoj NaCl otopini, pH 8 pri različitim temperaturama elektrolita (12 °C, 20 °C i 25 °C)



**Slika 19.** Ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga o vremenu za elektrodu od Cu10Ni legure uz dodatak ekstrakta filtera u 3,5 %-tnoj NaCl otopini, pH 8 pri različitim temperaturama elektrolita (12 °C, 20 °C i 25 °C)

Za nezaštićenu elektrodu od Cu10Ni legure kao i za elektrodu od Cu10Ni legure uz dodatak ekstrakta ostataka duhana povećanje temperature 3,5 %-tne otopine natrijevog klorida pomiče potencijal otvorenog strujnog kruga prema negativnijim vrijednostima. Potencijal otvorenog strujnog kruga elektrode od Cu10Ni legure uz dodatak ekstrakta filtera pomiče se povećanjem temperature prema pozitivnijim vrijednostima.

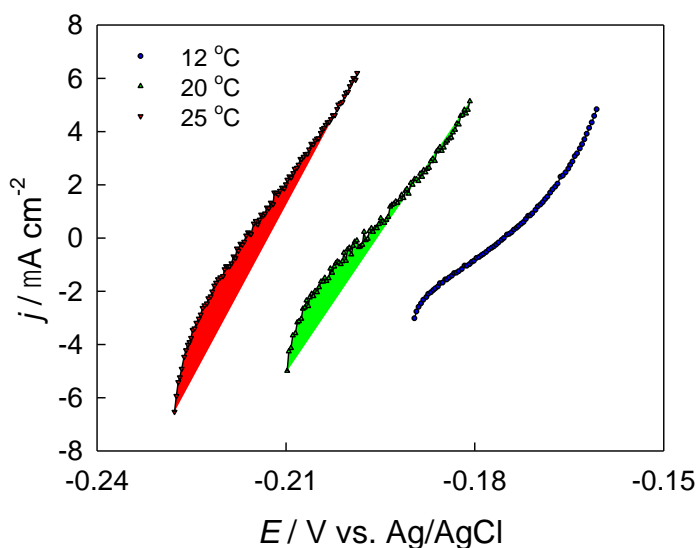
### 3.1.2. Metoda linearne polarizacije

Metodom linearne polarizacije snimljene su linearne polarizacijske krivulje prikazane na slikama 20, 21 i 22. Podatci o dobivenim vrijednostima polarizacijskih otpora, korozijskih potencijala i gustoća korozijskih struja prikazani su u tablici 1. Mjerenja su provedena u uskom rasponu potencijala, s brzinom promjene potencijala od  $0,3 \text{ mV s}^{-1}$ .

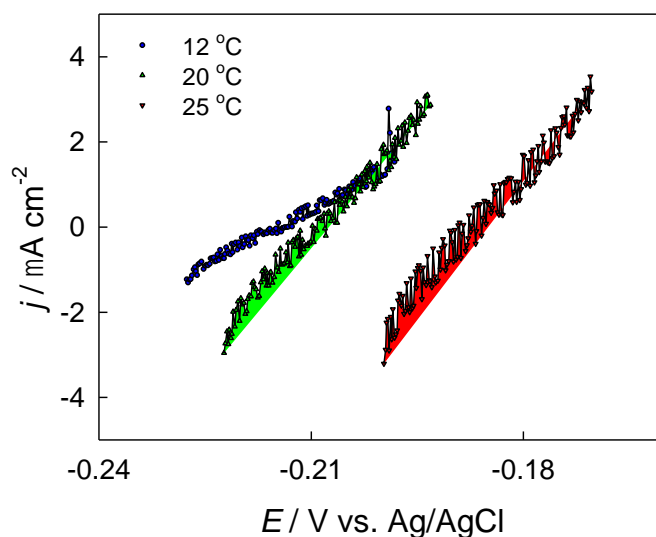
Djelotvornost slojeva ekstrakata opušaka za rezultate dobivene Stern – Geary metodom određena je primjenom izraza (26):

$$\eta = \left( \frac{R_p - R_n}{R_p} \right) \times 100\% \quad (26)$$

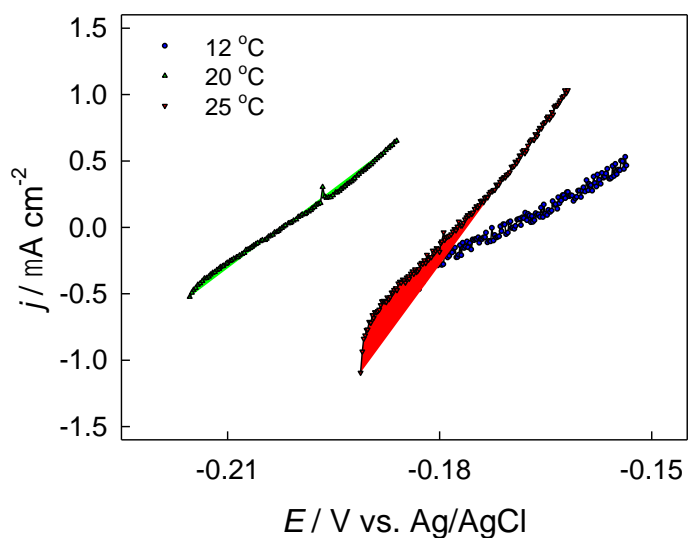
gdje je  $R_p$  vrijednost polarizacijskog otpora modificirane elektrode od Cu10Ni legure, a  $R_n$  vrijednost polarizacijskog otpora nemodificirane elektrode od Cu10Ni legure.



**Slika 20.** Linearne polarizacijske krivulje elektrode od Cu10Ni legure u 3,5 %-tnoj NaCl otopini, pH 8 pri različitim temperaturama elektrolita (12 °C, 20 °C i 25 °C) snimljene brzinom promjene potencijala od  $0,3 \text{ mV s}^{-1}$  – nezaštićena elektroda



**Slika 21.** Linearne polarizacijske krivulje elektrode od Cu10Ni legure uz dodatak ekstrakta ostataka duhana u 3,5 %-tnoj NaCl otopini, pH 8 pri različitim temperaturama elektrolita (12 °C, 20 °C i 25 °C) snimljene brzinom promjene potencijala od  $0,3 \text{ mV s}^{-1}$



**Slika 22.** Linearne polarizacijske krivulje elektrode od Cu10Ni legure uz dodatak ekstrakta filtera u 3,5 %-tnoj NaCl otopini, pH 8 pri različitim temperaturama elektrolita (12 °C, 20 °C i 25 °C) snimljene brzinom promjene potencijala od  $0,3 \text{ mV s}^{-1}$



**Tablica 1.** Vrijednosti korozijskih potencijala, polarizacijskih otpora i gustoća korozijskih struja dobivene Stern – Geary metodom za elektrodu od Cu10Ni legure u 3,5 %-tnoj NaCl otopini, pH 8 bez i uz dodatak ekstrakata opušaka pri različitim temperaturama elektrolita (12 °C, 20 °C i 25 °C)

| $t / ^\circ\text{C}$ | $R_p / \Omega \text{ cm}^2$ | $j_{\text{kor}} / \mu\text{A cm}^{-2}$ | $-E_{\text{kor}} / \text{mV}$ | $\eta / \%$ | Elektroda  |
|----------------------|-----------------------------|--|-------------------------------|-------------|------------|
| 12                   | 5040                        | 5,18                                   | 175                           | –           | Cu10Ni     |
| 20                   | 3997                        | 6,53                                   | 198                           | –           |            |
| 25                   | 2975                        | 8,77                                   | 216                           | –           |            |
| 12                   | 12009                       | 2,17                                   | 215                           | 58          | Cu10Ni_D*  |
| 20                   | 6181                        | 4,22                                   | 209                           | 35          |            |
| 25                   | 5955                        | 4,38                                   | 187                           | 50          |            |
| 12                   | 41274                       | 0,63                                   | 171                           | 88          | Cu10Ni_F** |
| 20                   | 29614                       | 0,88                                   | 202                           | 87          |            |
| 25                   | 18062                       | 1,44                                   | 178                           | 84          |            |

\*Cu10Ni\_D – elektroda od Cu10Ni legure modificirana ekstraktom ostataka duhana

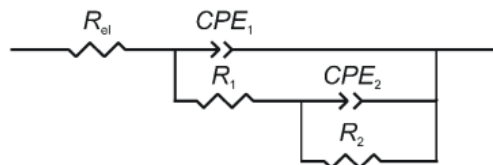
\*\*Cu10Ni\_F – elektroda od Cu10Ni legure modificirana ekstraktom filtera

Iz navedenih grafičkih prikaza (slike 20, 21 i 22) vidljivo je da je nagib linearne polarizacijske krivulje za niže temperature elektrolita veći. Dodatak ekstrakta opušaka pogoduje otpornosti Cu10Ni legure na koroziju (povećanje nagiba linearne polarizacijske krivulje). Polarizacijski otpor je mjera otpornosti materijala i što je njegova vrijednost veća materijal je manje podložan koroziji. Iz tabličnih rezultata vidljivo je da je nezaštićena elektroda pokazivala očekivano veće vrijednosti korozijske struje ( $j_{\text{kor}}$ ), odnosno manje vrijednosti polarizacijskog otpora ( $R_p$ ) u odnosu na zaštićene. Dodatak ekstrakata opušaka povoljno utječe na korozijsku otpornost Cu10Ni legure. Vidljivo je da modifikacijom površine elektrode s ekstraktima opušaka rastu vrijednosti polarizacijskog otpora za sve tri temperature. Ove vrijednosti su puno veće kod ekstrakta filtera, što znači da on bolje inhibira koroziju Cu10Ni legure. Najveću korozijsku otpornost odnosno najveći polarizacijski otpor u 3,5 %-tnoj otopini

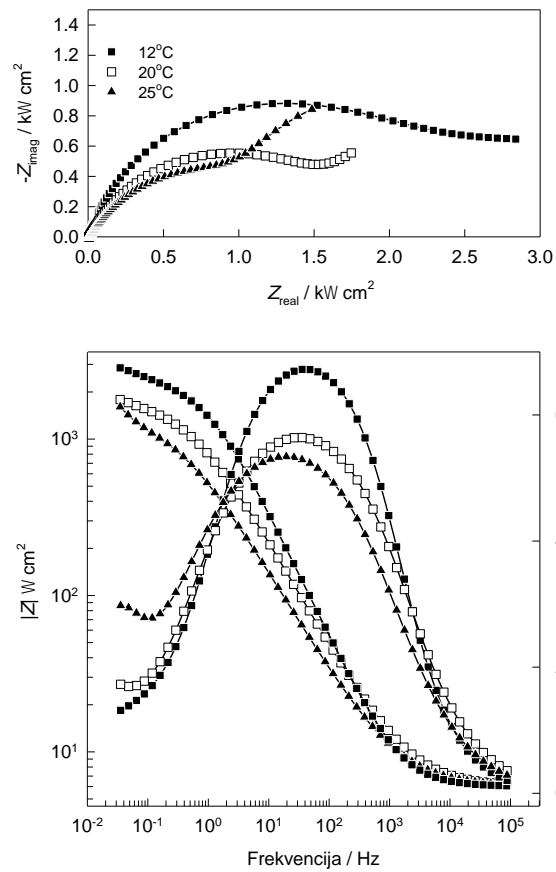
natrijevog klorida, pH 8, ima Cu10Ni elektroda modificirana ekstraktom filtera pri temperaturi od 12 °C.

### 3.1.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

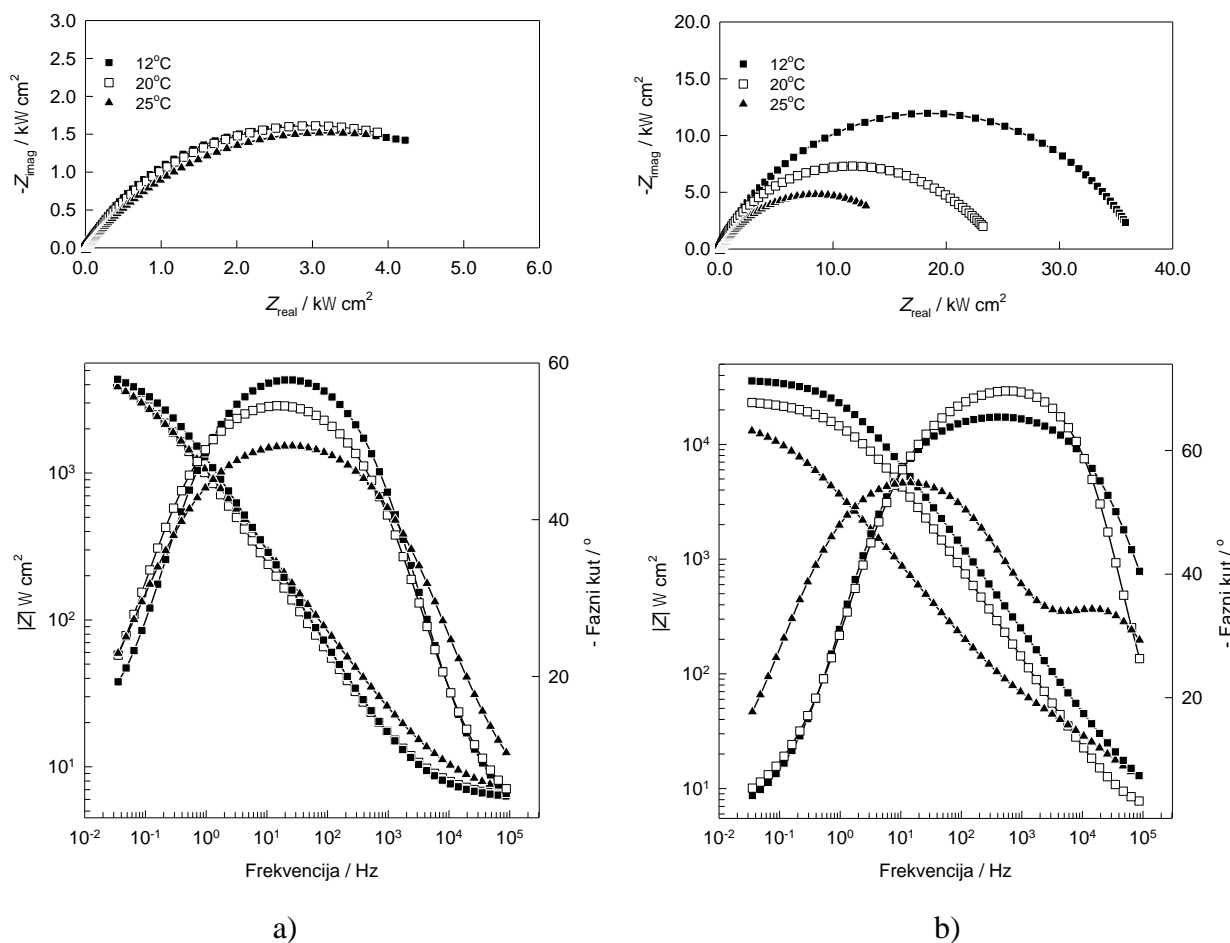
Na slikama 24 i 25 prikazani su elektrokemijski impedancijski spektri za elektrodu od Cu10Ni legure bez i uz dodatak ekstrakata opušaka snimljeni na potencijalu otvorenog strujnog kruga, u širokom rasponu frekvencija (100 kHz – 30 mHz) amplitudom pobudnog signala od 5 mV. Spektri su snimljeni u 3,5 %-tnoj NaCl otopini, pH 8 pri različitim temperaturama elektrolita (12 °C, 20 °C i 25 °C). Rezultati su prikazani u obliku Nyquistovog i Bodeovog prikaza impedancijskih spektara. Impedancijski spektri analizirani su ekvivalentnim električnim krugom (EEK) koji je prikazan na slici 23. Konstantno fazni element ( $CPE_1$ ) u ekvivalentnom krugu paralelno je vezan s otpornikom ( $R_1$ ) koji je u seriji s paralelno vezanim konstantno faznim elementom ( $CPE_2$ ) i otpornikom ( $R_2$ ).  $CPE_1$  pripisuje se kapacitetu dvostrukog sloja,  $CPE_2$  kapacitetu filma, dok  $R_1$  predstavlja otpor prijelazu naboja, a  $R_2$  otpor putovanju iona kroz film.



**Slika 23.** Prikaz ekvivalentnog električnog kruga koji je korišten za analizu EIS spektra



**Slika 24.** Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskog spektra elektrode od Cu10Ni legure u 3,5 %-tnoj NaCl otopini, pH 8 pri različitim temperaturama elektrolita (12 °C, 20 °C i 25 °C), na potencijalu otvorenog strujnog kruga ( $E_{ok}$ ) – nezaštićena elektroda



**Slika 25.** Nyquistov i Bodeov prikaz impedancijskih spektara za elektrodu od Cu10Ni legure uz dodatak ekstrakta ostataka duhana (a) i uz dodatak ekstrakta filtera (b) u 3,5 %-tnoj NaCl otopini, pH 8 pri različitim temperaturama elektrolita (12 °C, 20 °C i 25 °C), na potencijalu otvorenog strujnog kruga ( $E_{ok}$ )

Iz slika 24 i 25 vidljivo je da je otpornost prema koroziji Cu10Ni legure veća za nižu temperaturu elektrolita. Promjer kapacitivnog polukruga u Nyquistovom prikazu koji je ekvivalentan polarizacijskom otporu povećava se u slučaju kada je na elektrodu nanesen ekstrakt opušaka. Najveći otpor prema koroziji pokazuje Cu10Ni elektroda modificirana ekstraktom filtera. Kod Bodeovog prikaza maksimum faznog kuta za elektrodu zaštićenu ekstraktom ostataka duhana postiže se pri 12 °C, dok se u slučaju ekstrakta filtera maksimum faznog kuta postiže pri 20 °C. Ovo može biti objašnjeno na način da se pri tim temperaturama na površini uzorka formira kompaktniji i homogeniji film što rezultira boljim kapacitivnim ponašanjem.

**Tablica 2.** Usklađivanjem dobivene vrijednosti elemenata ekvivalentnog električnog kruga za impedancijske spektre elektrode od Cu10Ni legure u 3,5 %-tnoj otopini natrijevog klorida, pH 8, pri različitim temperaturama elektrolita (12 °C, 20 °C i 25 °C) na potencijalu otvorenog strujnog kruga ( $E_{ok}$ ) bez i uz dodatak ekstrakata opušaka

| $t /$<br>°C | $10^5 \times Q_1 /$<br>$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$<br>$\text{s}^n$ | $n_1$ | $R_1 /$<br>$\Omega \text{ cm}^2$ | $10^4 \times Q_2 /$<br>$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$<br>$\text{s}^n$ | $n_2$ | $R_2 /$<br>$\text{k}\Omega$<br>$\text{cm}^2$ | $\eta /$<br>% | Elektroda  |
|-------------|--|-------|----------------------------------|--|-------|--|---------------|------------|
| 12          | 10,03  | 0,81  | 2135                             | 16,51  | 0,5   | 2,5  | –             | Cu10Ni     |
| 20          | 25,20  | 0,69  | 1800                             | 86,94  | 0,84  | 2,2  | –             |            |
| 25          | 45,43  | 0,66  | 1500                             | 47,23  | 1     | 1,6  | –             |            |
| 12          | 19,72  | 0,68  | 5191                             | 60,50  | 0,73  | 8,9  | 67            | Cu10Ni_D*  |
| 20          | 28,44  | 0,64  | 5799                             | 246,2  | 1     | 7,4  | 70            |            |
| 25          | 29,48  | 0,58  | 6100                             | 260,0  | 1     | 7,0  | 76            |            |
| 12          | 0,325  | 0,78  | 38                               | 0,035  | 0,67  | 37,1   | 88            | Cu10Ni_F** |
| 20          | 0,483  | 0,83  | 180                              | 0,083  | 0,5   | 24,9   | 84            |            |
| 25          | 2,850  | 0,63  | 64                               | 0,452  | 0,67  | 17,0   | 82            |            |

\*Cu10Ni\_D – elektroda od Cu10Ni legure modificirana ekstraktom ostataka duhana

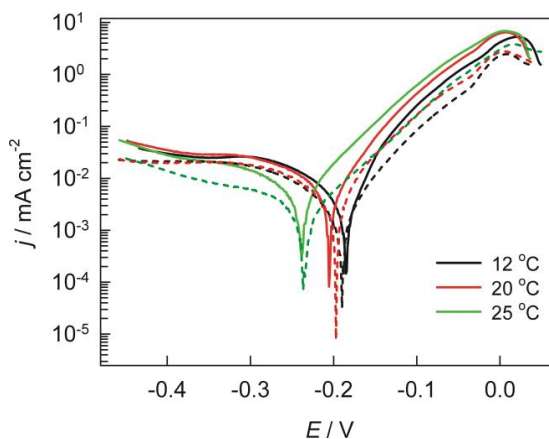
\*\*Cu10Ni\_F – elektroda od Cu10Ni legure modificirana ekstraktom filtera

$$R_{el} = 6 \Omega \text{ cm}^2$$

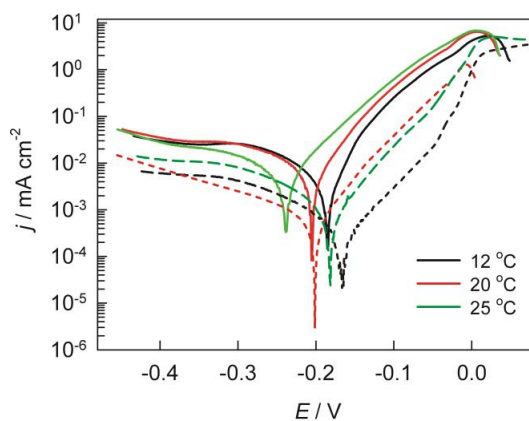
Iz podataka u tablici 2 uočava se da kod legure koja nije modificirana, vrijednosti polarizacijskog otpora ( $R_p=R_1+R_2$ ) smanjuju se porastom temperature. Za elektrodu koja je zaštićena ekstraktom filtera polarizacijski otpor je najveći i iznosi 37,1 k $\Omega \text{ cm}^2$ . Vrijednosti konstantno faznog elementa,  $Q_2$ , koje su obrnuto proporcionalne debljini zaštitnog filma, rastu porastom temperature i za ekstrakt ostataka duhana i za ekstrakt filtera. Te vrijednosti su iznosom puno veće za ekstrakt ostataka duhana. Sve navedeno upućuje na bolju stabilnost elektrode u slučaju modificiranja ekstraktom filtera, što pokazuje i djelotvornost koja je najveća pri 12 °C.

### 3.1.4. Metoda ekstrapolacije Tafelovih pravaca

Na slikama 26 i 27 prikazan je Tafelov prikaz polarizacijskih krivulja za elektrodu od Cu10Ni legure u 3,5 %-tnoj otopini natrijevog klorida, pH 8 pri različitim temperaturama elektrolita (12 °C, 20 °C i 25 °C): bez i uz dodatak ekstrakata. Mjerenja su provedena u širokom rasponu potencijala oko potencijala otvorenog strujnog kruga, s brzinom promjene potencijala  $1 \text{ mV s}^{-1}$ .



**Slika 26.** Tafelov prikaz polarizacijskih krivulja za elektrodu od Cu10Ni legure u 3,5 %-tnoj NaCl otopini, pH 8 pri različitim temperaturama elektrolita (12 °C, 20 °C i 25 °C): bez (pune linije) i uz dodatak ekstrakta ostataka duhana (isprekidane linije)



**Slika 27.** Tafelov prikaz polarizacijskih krivulja za elektrodu od Cu10Ni legure u 3,5 %-tnoj NaCl otopini, pH 8 pri različitim temperaturama elektrolita (12 °C, 20 °C i 25 °C): bez (pune linije) i uz dodatak ekstrakta filtera (isprekidane linije)

Iz slika 26 i 27 vidljivo je da se vrijednosti gustoća anodnih i katodnih korozivskih struja za elektrodu od Cu10Ni legure smanjuju modificiranjem njihove površine, odnosno dodatkom oba ekstrakta, što rezultira povećanjem korozivske otpornosti. Najznačajniji pad anodnih i katodnih korozivskih struja može se uočiti za temperaturu elektrolita od 12°C i za dodatak ekstrakta filtera.

Metodom ekstrapolacije Tafelovih pravaca određene su vrijednosti korozivskih parametara (tablica 3): gustoća korozivske struje ( $j_{kor}$ ), korozivski potencijal ( $E_{kor}$ ) te nagibi katodnog i anodnog Tafelovog pravca ( $b_k$  i  $b_a$ ).

**Tablica 3.** Vrijednosti korozivskih kinetičkih parametara dobivenih ekstrapolacijom Tafelovih pravaca za elektrodu od Cu10Ni legure u 3,5 %-tnoj otopini natrijevog klorida, pH 8 pri različitim temperaturama elektrolita (12 °C, 20 °C i 25 °C) bez i uz dodatak ekstrakata opušaka

| $t / ^\circ\text{C}$ | $b_a / \text{mV}$ | $-b_c / \text{mV}$ | $j_{kor} / \mu\text{A cm}^{-2}$ | $-E_{kor} / \text{mV}$ | $\eta / \%$ | Elektroda  |
|----------------------|-------------------|--------------------|---------------------------------|------------------------|-------------|------------|
| 12                   | 60                | 216                | 9,07                            | 185                    | –           | Cu10Ni     |
| 20                   | 56                | 255                | 10,02                           | 207                    | –           |            |
| 25                   | 67                | 356                | 10,54                           | 239                    | –           |            |
| 12                   | 67                | 215                | 6,12                            | 190                    | 33          | Cu10Ni_D*  |
| 20                   | 66                | 285                | 5,89                            | 197                    | 41          |            |
| 25                   | 70                | 279                | 3,40                            | 236                    | 68          |            |
| 12                   | 57                | 182                | 0,37                            | 165                    | 96          | Cu10Ni_F** |
| 20                   | 58                | 204                | 0,71                            | 201                    | 93          |            |
| 25                   | 55                | 209                | 1,03                            | 184                    | 90          |            |

\*Cu10Ni\_D – elektroda od Cu10Ni legure modificirana ekstraktom ostataka duhana

\*\*Cu10Ni\_F – elektroda od Cu10Ni legure modificirana ekstraktom filtera

Učinkovitost ekstrakata kojima je modificirana elektroda od Cu10Ni legure određena je pomoću dobivenih vrijednosti gustoća korozivskih struja korištenjem izraza (27):

$$\eta (\%) = \frac{j_n - j_p}{j_n} \quad (27)$$

gdje je  $j_n$  vrijednost gustoće korozivske struje nemođificirane elektrode od Cu10Ni legure, a  $j_p$  vrijednost gustoće korozivske struje modificirane elektrode od Cu10Ni legure.

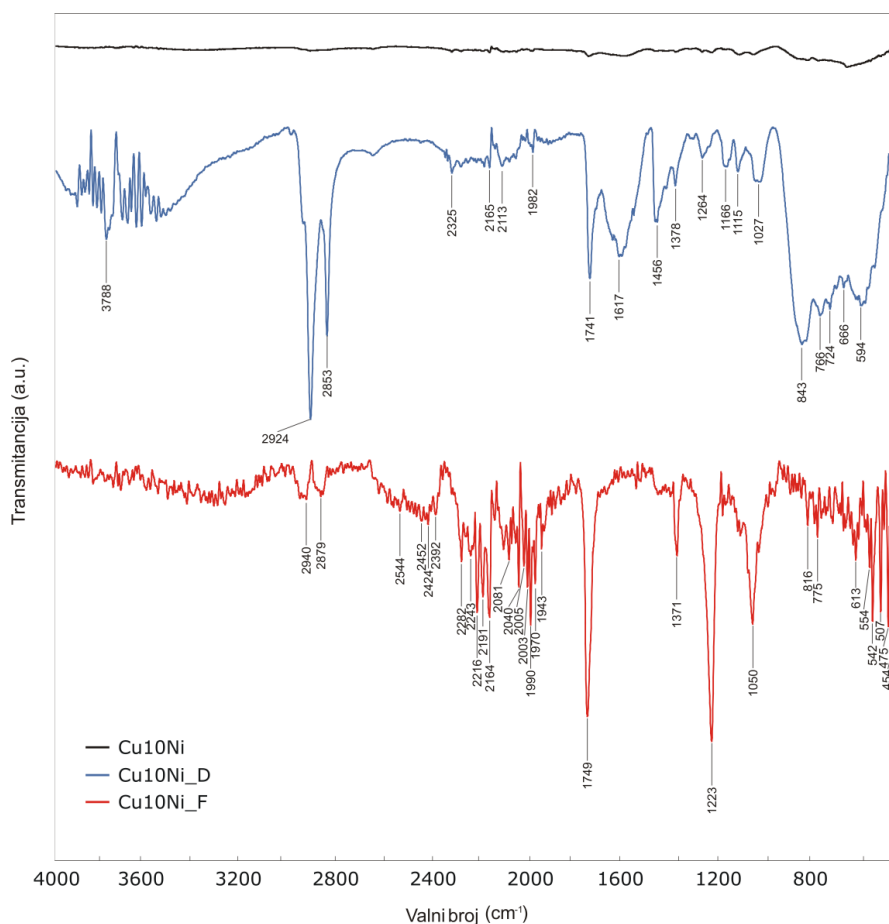
Iz tablice 3 može se vidjeti da vrijednosti korozivske struje opadaju u prisutnosti oba ekstrakta opušaka što ukazuje na njihovo inhibitorско djelovanje. Najniža vrijednost je postignuta kod ekstrakta filtera pri 12 °C. Također se može uočiti da i ova mjerenja pokazuju najveću djelotvornost za ekstrakt filtera pri 12 °C. Pri višim temperaturama (20 °C i 25 °C) djelotvornost se smanjuje, ali su vrijednosti i dalje visoke ( $\geq 90 \%$ ). Za ekstrakt ostataka duhana učinkovitost raste od nižih prema višim temperaturama. Vrijednosti u odnosu na ekstrakt filtera znatno su manje pa je tako najveća postignuta djelotvornost 68 % pri 25 °C.



## 3.2. ANALIZA POVRŠINE ELEKTRODE

### 3.2.1. FTIR analiza slojeva formiranih na Cu10Ni elektrodi

Za utvrđivanje prisutnosti ekstrakata opušaka snimljen je FTIR spektar površine Cu10Ni legure. Pločica od Cu10Ni legure stajala je 1 sat u ekstraktu opušaka. IR spektri su snimljeni korištenjem Perkin-Elmer spektrometra. FTIR spektrogrami uzoraka (prosječno 4 skena) snimljeni su korištenjem HATR (Horizontal Attenuated Total Reflectance) metode u području valnih brojeva od 4000 – 650  $\text{cm}^{-1}$  uz spektralnu rezoluciju od 4  $\text{cm}^{-1}$ .

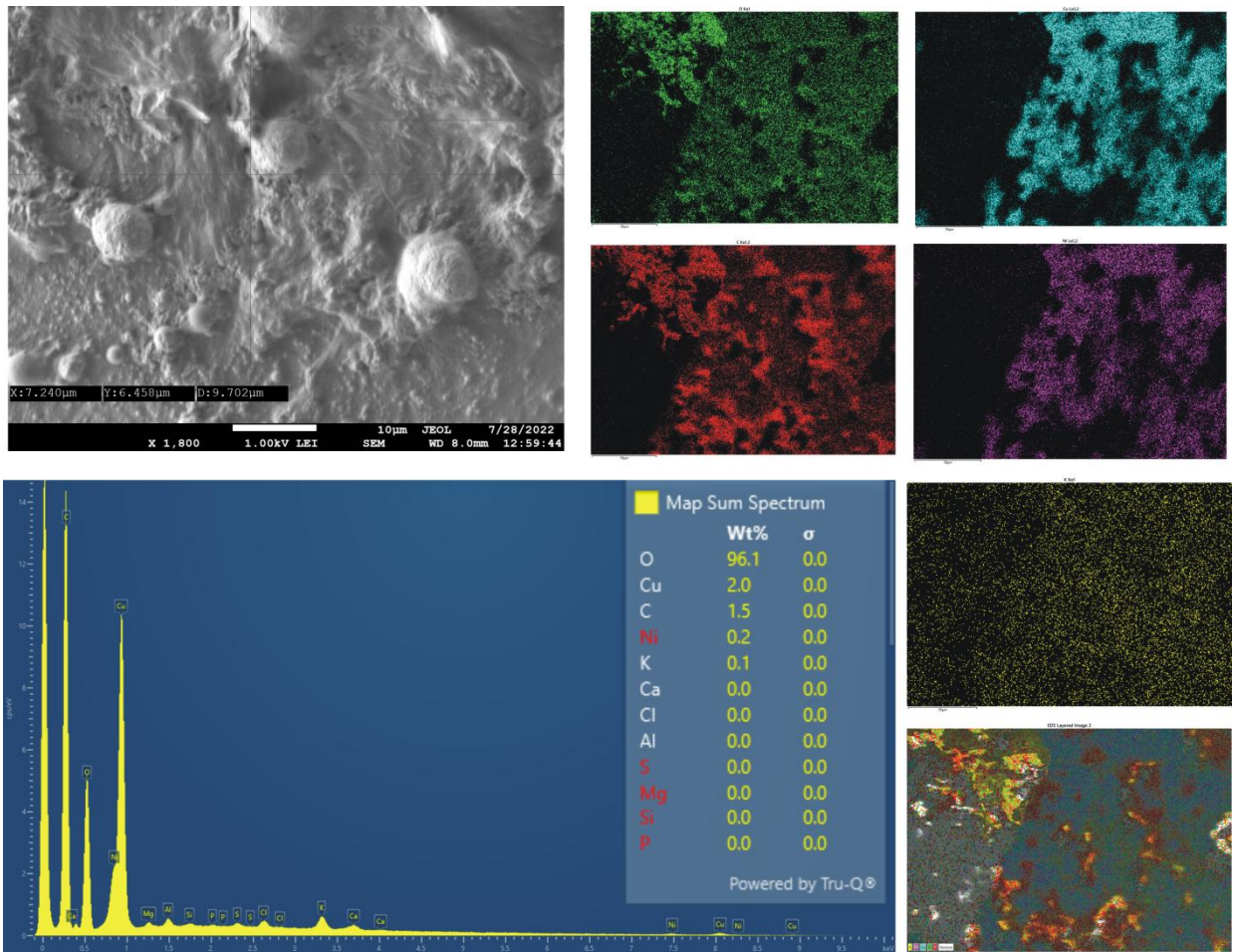


**Slika 28.** FTIR spektar pločice od Cu10Ni legure (crno), pločice od Cu10Ni legure na koju je nanesen ekstrakt ostataka duhana (plavo) i ekstrakt filtera (crveno)

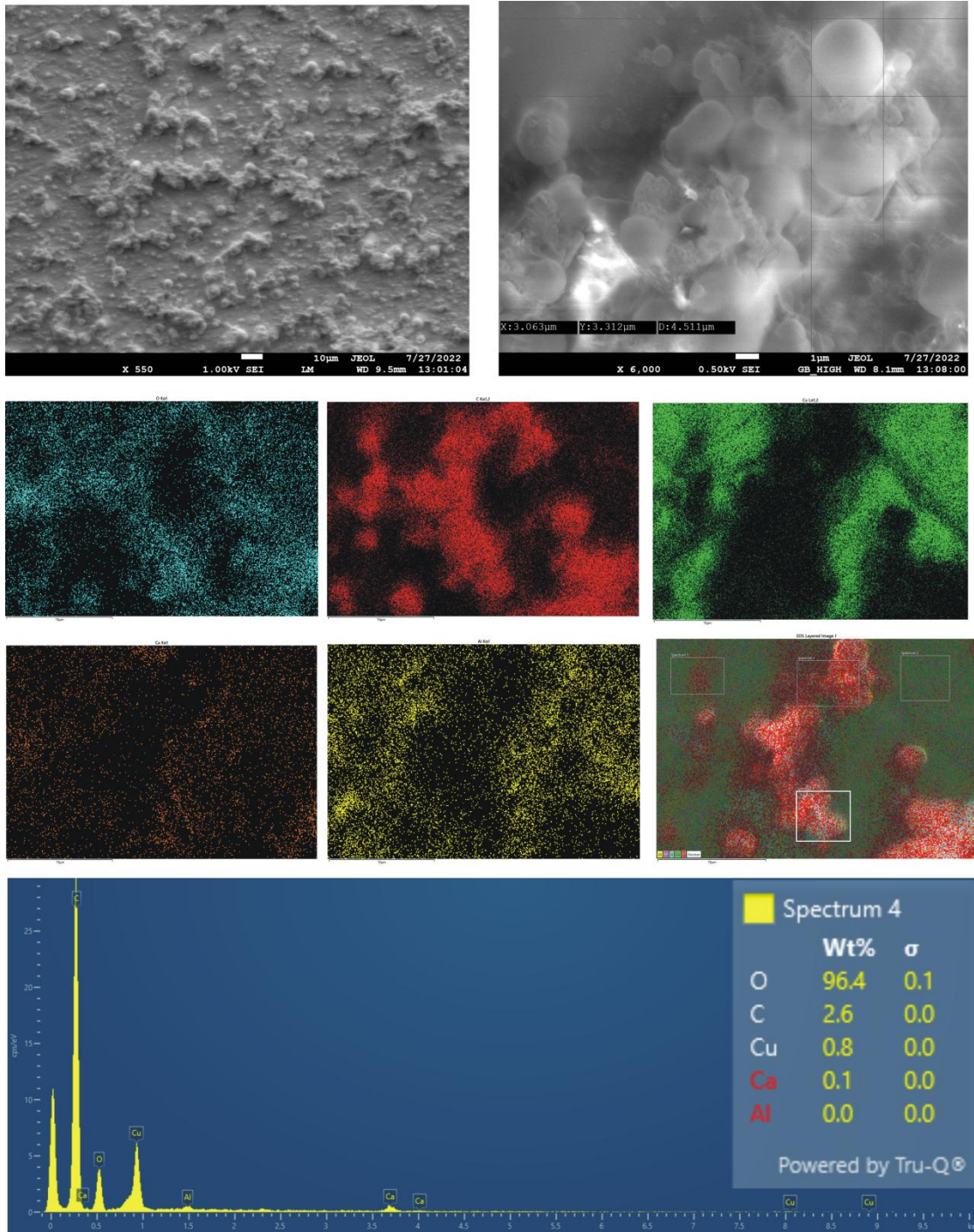
Rezultati analize površine Cu10Ni legure u prisutnosti inhibitora ekstrakata opušaka primjenom FTIR spektroskopije prikazani su na slici 28. Korištenjem dostupne literature uspoređene su vibracijske vrpce te su identificirane funkcionalne skupine. Rezultati FTIR-a potvrdili su prisutnost oba ekstrakta opušaka na površini Cu10Ni legure. Za pločicu od Cu10Ni legure na koju je nanesen ekstrakt ostataka duhana može se uočiti istežanje na  $3788\text{ cm}^{-1}$  što se može pripisati istežanju N–H veze karakteristične za amine. Pikovi na vrijednostima  $2924$  i  $2853\text{ cm}^{-1}$  pripadaju C–H vibracijama. Vrijednost  $1741\text{ cm}^{-1}$  može se pripisati istežanju C=C veza kod aromatskog prstena, dok se vrijednost  $1617\text{ cm}^{-1}$  može pripisati C=N istežanju u aromatskom prstenu. Područje od  $1200 - 1025\text{ cm}^{-1}$  ukazuje na C–N veze. Za pločicu Cu10Ni legure na koju je nanesen ekstrakt filtera može se uočiti istežanje C–H veza na vrijednostima valnih brojeva od  $2940$  i  $2879\text{ cm}^{-1}$ . Vrlo izražen pik na  $1749\text{ cm}^{-1}$  odgovara istežanju C=O veze karbonilne skupine koja može biti posljedica prisutnosti aldehida, ketona, karboksilnih kiselina, estera, ili pak amida. Obzirom da ne postoji karakterističan pik –NH<sub>2</sub> koji bi upućivao na postojanje amida, kao ni pik –OH skupine karboksilne kiseline, postojanje ova dva spoja može se isključiti. Također, ne postoje dva signala vrlo karakteristična za aldehide, a koja se pojavljuju u rasponu od  $2700 - 2775\text{ cm}^{-1}$  i  $2820 - 2900\text{ cm}^{-1}$ , dok su vrlo izraženi pikovi na  $1223$  i  $1050\text{ cm}^{-1}$  karakteristični za C–O istežanje kod estera. Rezultati FTIR analize potvrđuju da su na površini Cu10Ni legure adsorbirani ekstrakti opušaka, jer prikazani pikovi odgovaraju funkcionalnim skupinama kemijskih spojeva koji ulaze u kemijski sastav ekstrakta opušaka cigareta ispitanog u studijama koje su proveli Zhao i suradnici.<sup>6,37</sup>

### 3.2.2. SEM/EDS analiza slojeva formiranih na Cu10Ni leguri

Površina nemodificirane pločice od Cu10Ni legure kao i pločice od Cu10Ni legure na koju su nanosena oba ekstrakta opušaka vizualno su analizirane pretražnom elektronskom mikroskopijom visoke razlučivosti (SEM) s energetske-disperzijskom spektroskopskom analizom (EDS). Analiza je provedena korištenjem pretražnog elektronskog mikroskopa JEOL JSM-7610F Plus (slike 29 i 30).



**Slika 29.** SEM slika s  $\times 1800$  povećanjem (1,0 kV LEI) pločice od Cu10Ni legure na koju je nanosen ekstrakt ostataka duhana (gore lijevo) i elementarno mapiranje površine (u sredini). EDS dijagram za pločicu od Cu10Ni legure na koju je nanosen ekstrakt ostataka duhana (dolje)



**Slika 30.** SEM slika s  $\times 550$  (1 kV SEI) i s  $\times 6000$  povećanjem (0.5 keV SEI) površine pločice od Cu10Ni legure na koju je nanesen ekstrakt filtera (gore) i elementarno mapiranje položaja 4. površine (u sredini). EDS dijagram za pločicu od Cu10Ni legure na koju je nanesen ekstrakt filtera (dolje)

EDS analiza potvrdila je bolja inhibitorska svojstva ekstrakta filtera budući da je analizom pločice od Cu10Ni legure na koju je nanesen ekstrakt filtera dobiven puno manji maseni udio bakra (0,8 %) u odnosu na maseni udio bakra površine Cu10Ni legure na koju je nanesen ekstrakt ostatka duhana (2,0 %). Nikal na površini Cu10Ni legure zaštićene ekstraktom filtera EDS analizom uopće nije detektiran dok je njegov maseni udio za površinu modificiranu ekstraktom ostataka duhana iznosio 0,2 %. Navedene razlike u masenim udjelima upućuju na bolju prekrivenost površine Cu10Ni legure ekstraktom filtera.

### 3.2.3. Karakterizacija slojeva formiranih na Cu10Ni leguri mjerenjem kontaktnog kuta

Karakteristike modificirane površine Cu10Ni legure određene su mjerenjem kontaktnog kuta. Kontaktni kutovi,  $\theta$  na međufaznim granicama Cu10Ni legura | ekstrakt ostataka duhana | tekućina i Cu10Ni legura | ekstrakt filtera | tekućina (tekućina: voda, DMF, MeCN) prikazani su na slici 31, a njihove vrijednosti nalaze se u tablici 4.



**Slika 31.** Kontaktni kut koji kapljica vode zatvara sa nemodificiranom i modificiranom površinom Cu10Ni legure

**Tablica 4.** Vrijednosti kontaktnih kutova izmjerenih na površini nemodificiranog i modificiranih uzoraka Cu10Ni legure

| Uzorak                            | $\theta$ (voda) /<br>° |
|-----------------------------------|------------------------|
| Cu10Ni                            | 63,7±2,2               |
| Cu10Ni   ekstrakt ostataka duhana | 86,7±1,6               |
| Cu10Ni   ekstrakt filtera         | 96,0±2,2               |

Slobodne energije površina,  $\gamma$  za uzorke nemodificirane i modificirane Cu10Ni legure izračunate su na temelju vrijednosti kontaktnih kutova korištenjem Young – Laplace modela.

Vrijednosti slobodne energije nemodificirane i modificiranih površina Cu10Ni legure nalaze se u tablici 5.

**Tablica 5.** *Vrijednosti slobodne energije površine uzoraka nemodificirane i modificirane Cu10Ni legure*

| Uzorak                            | Young – Laplace    |                    |
|-----------------------------------|--------------------|--------------------|
|                                   | $\gamma_s^d /$     | $\gamma_s /$       |
|                                   | mN m <sup>-1</sup> | mN m <sup>-1</sup> |
| Cu10Ni                            | 46,015             | 46,015             |
| Cu10Ni   ekstrakt ostataka duhana | 30,884             | 30,884             |
| Cu10Ni   ekstrakt filtera         | 34,153             | 34,153             |

Veće vrijednosti kontaktnih kutova koje su zabilježene za različite tekućine (voda, DMF, MeCN) na modificiranoj površini Cu10Ni legure (u usporedbi s nemodificiranom površinom) upućuju na uspješno stvaranje stabilnog sloja za oba ekstrakta opušaka na površini Cu10Ni legure (tablica 4). Rezultati dobiveni primjenom Young – Laplace modela ukazuju na smanjenje slobodne energije površine nemodificirane Cu10Ni legure u prisutnosti sloja ekstrakata opušaka (tablica 5).

#### **4. ZAKLJUČAK**



U provedenom radu analizirana je brzina korozije Cu10Ni legure u 3,5 %-tnoj otopini NaCl, pH 8, pri različitim temperaturama (12 °C, 20 °C i 25 °C), te učinkovitost njene zaštite ekstraktom ostataka duhana i ekstraktom filtera, izdvojenih iz opušaka cigareta.

Na temelju provedenih mjerenja izvedeni su sljedeći zaključci:

- Modifikacijom površine Cu10Ni legure ekstraktom ostataka duhana i ekstraktom filtera, izdvojenih iz opušaka cigareta povećava se korozijska otpornost legure, što upućuje na to da ove tvari posjeduju inhibicijsko djelovanje.
- Iz rezultata provedenih elektrokemijskih mjerenja (mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga, metoda linearne polarizacije, elektrokemijska impedancijska spektroskopija, metoda ekstrapolacije Tafleovih pravaca) vidljivo je da bolja inhibicijska svojstva (pri svim temperaturama: 12 °C, 20 °C i 25 °C) pokazuje ekstrakt filtera.
- Najveću učinkovitost inhibicije ekstrakt filtera pokazuje pri 12 °C.
- Analiza površine (FTIR analiza, SEM analiza i mjerenje kontaktnog kuta) potvrdila je prisutnost (adsorpciju) ekstrakata opušaka na površini legure.
- Korištenje opušaka cigareta kao inhibitora korozije može istovremeno zaštititi okoliš i učiniti otpad isplativim.

## **5. LITERATURA**

1. *H. Kurmus, A. Mohajerani*, The toxicity and valorization options of cigarette butts, *Waste Management* **104** (2020) 104–118.
2. URL: <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/tobacco> (6.8.2023.)
3. URL: <https://www.statista.com/statistics/279577/global-consumption-of-cigarettes-since-1880/> (6.8.2023.)
4. URL: <https://fctc.who.int/newsroom/spotlight/environment/4.5-trillion-cigarette-butts-are-equal-to-1.69-billion-pounds-of-toxic-trash> (6.8.2023.)
5. *S. Marinello, F. Lolli, R. Gamberini, B. Rimini*, A second life for cigarette butts? A review of recycling solutions, *Journal of hazardous materials* **384** (2020) 121245.
6. *J. Zhao, N. Zhang, C. Qu, J. Zhang, X. Zhang*, Comparison of the corrosion inhibitive effect of anaerobic and aerobic cigarette butts water extracts on N80 steel at 90 °C in hydrochloric acid solution, *Industrial & engineering chemistry research* **49** (2010) 12452–12460.
7. *J. Radić*, Mikrostrukturna analiza zavarenog spoja Ni-Cu legure, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.
8. *Škugor Rončević I., N. Vladislavić, Z. Grubač, S. Brinić, M. Buzuk*, Znanstveno-istraživačka djelatnost Zavoda za opću i anorgansku kemiju u razdoblju 2010–2020., *Kemija u Industriji* **69** (2020).
9. *V. Šućurović.*, Korozijsko ponašanje CuAlNi legure u 0,5 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> otopini, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Split, 2020.
10. *N. Jelić*, Korozijska svojstva Cu-Ni legura u morskoj vodi, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2019.
11. *H. Le Guyader, A. Grolleau, E. Lemieux, K. Lucas, T. Wolejsza*, 70/30 copper-nickel seawater piping systems-use of descaling agents and their effects on corrosion properties, u *D. Féron* (ur.) *Corrosion behaviour and protection of copper and aluminium alloys in seawater*, Woodhead Publishing, (2007) 95–115.
12. URL: <https://www.steelavailable.com/en/copper-nickel-alloys-properties-and-applications/> (6.5.2023.)
13. URL:[https://www.copper.org/applications/marine/cuni/properties/DKI\\_booklet.html#2.3](https://www.copper.org/applications/marine/cuni/properties/DKI_booklet.html#2.3) (6.5.2023.)
14. URL: <https://www.indiamart.com/proddetail/c70200-copper-nickel-alloy-cuni2-2-pipe-8394774733.html> (1.10.2023.)
15. URL: <https://tuolianmetal.com/copper-nickel-alloy/> (1.10.2023.)

16. URL: <https://www.seamacpiping.com/cupro-nickel-90-10-pipe-fittings-supplier-exporter.html> (1.10.2023.)
17. URL: <https://www.pixelsquid.com/png/1-euro-coin-1028488648619726449?image=G03> (1.10.2023.)
18. HRN EN ISO 8044:2015, Korozija i zaštita metala i legura – Osnovni nazivi i definicije, Hrvatski zavod za norme, 2015.
19. *G. Palanisamy*, Corrosion Inhibitors, u *A. Singh* (ur.) Corrosion Inhibitors, IntechOpen, 2019.
20. *S. A. Bradford*, Corrosion, u *Robert A. Meyers* (ur.) Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition), (2003) 761–778., New York, Academic Press.
21. *E. O. Obanijesu, V. Pareek, R. Gubner, M. O. Tade*, Obrazovanje o koroziji, oruđe za opstanak industrije prirodnog plina, Nafta **61** (2010) 555–563.
22. *J. Mathiyarasu, N. Palaniswamy, V. S. Muralidharan*, Corrosion resistance of cupronickels-An overview, Corrosion Reviews **18** (2000) 65–103.
23. *B. Sun, T. Ye, Q. Feng, J. Yao, M. Wei*, Accelerated degradation test and predictive failure analysis of B10 copper-nickel alloy under marine environmental conditions, Materials **8** (2015) 6029–6042.
24. *V. Alar*, Kemijska postojanost metala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
25. *E. D. D. Doring*, Corrosion Atlas: A Collection of Illustrated Case Histories (Third Edition), Elsevier, 2018.
26. *D. Gracić*, Inhibicija korozije bakra pomoću propolisa, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Split, 2016.
27. *S. A. Umoren, M. M. Solomon, V. S. Saji*, Polymeric Materials in Corrosion Inhibition: Fundamentals and Applications, Elsevier, 2022.
28. *C. G. Dariva, A. F. Galio*, Corrosion inhibitors–principles, mechanisms and applications, Developments in corrosion protection **16** (2014) 365–378.
29. *L. M. B. Lucatero, D. T. Ortega, T. Pandiyan, N. Singh, H. Singh, T. P. S. Sarao*, Corrosion inhibition studies of cigarette waste on the iron surface in acid medium: electrochemical and surface morphology analysis, Anti-Corrosion Methods and Materials **63** (2016) 245–255.
30. *N. Kojić, K. Rajić, M. Ergović Ravančić*, Proizvodnja duhana u Republici Hrvatskoj, Glasnik Zaštite Bilja **43** (2020) 78–86.

31. *T. Prigorec*, Pokazatelji oksidacijskog stresa u duhanu (*Nicotiana tabacum* L.) izloženom talijevom (I) acetatu, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu. Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2015.
32. *Z. Zuban*, Proces izrade cigarette – od stabljike do kutije, Završni rad, Politehnika Pula-Visoka tehničko-poslovna škola s pravom javnosti, 2015.
33. *D. Matić*, Fitotoksični učinci nanočestica srebra stabiliziranih s različitim omotačima na duhan (*Nicotiana tabacum* L.), Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2018.
34. *E. Slaughter, R. M. Gersberg, K. Watanabe, J. Rudolph, C. Stransky, T. E. Novotny*, Toxicity of cigarette butts, and their chemical components, to marine and freshwater fish, *Tobacco control* **20** (2011) 25–29.
35. *H. Moriwaki, S. Kitajima, K. Katahira*, Waste on the roadside, 'poi-sute' waste: its distribution and elution potential of pollutants into environment, *Waste management* **29** (2009) 1192–1197.
36. *S. Vahidhabanu, B. Rameshababu, P. S. Babu, H. A. Rahman*, Study of cigarette butts extract as corrosive inhibiting agent in J55 steel material, *International Journal of Research in Engineering and Technology* **3** (2014), 444–452.
37. *J. Zhao, N. Zhang, C. Qu, X. W. J. Zhan, X. Zhang*, Cigarette butts and their application in corrosion inhibition for N80 steel at 90 C in a hydrochloric acid solution, *Industrial & engineering chemistry research* **49** (2010), 3986–3991.
38. *C. Agustina, P. Pratama, A. Selviana, Suntoyo, S. Junianto*, Effect of Cigarette Butts Extraction on the Corrosion Rate of ASTM A36 for Jacket Platform, *Proceedings of the 7th International Seminar on Ocean and Coastal Engineering, Environmental and Natural Disaster Management – ISOCEEN* (2019) 225–230.
39. Tobacco and its environmental impact: an overview, World Health Organization, 2017, Geneva, URL: <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/255574/9789241512497-eng.pdf> (22.8.2023.)
40. *M. Conradi, J. E. Sánchez-Moyano*, Toward a sustainable circular economy for cigarette butts, the most common waste worldwide on the coast, *The Science of the total environment* **847** (2022) 157634.
41. *E. Slaughter, R. M. Gersberg, K. Watanabe, J. Rudolph, C. Stransky, T. E. Novotny*, Toxicity of cigarette butts and their chemical components, to marine and freshwater fish, *Tobacco Control*. **20** (2011), 25–29.

42. *C. F. Lima, M. Amaral dos Santos Pinto, R. B. Choueri, L. B. Moreira, Í. B. Castro*, Occurrence, characterization, partition, and toxicity of cigarette butts in a highly urbanized coastal area, *Waste Management*, **131** (2021), 10–19.
43. *S. Dobaradaran, T. C. Schmidt, W. Kaziur-Cegla, M. A. Jochmann*, BTEX compounds leachates from cigarette butts into water environment: a primary study, *Environmental Pollution* **269** (2021), 116185.
44. *M. Yousefi, M. Kermani, M. Farzadkia, K. Godini, J. Torkashvand*, Challenges on the recycling of cigarette butts, *Environmental Science and Pollution Research* **28** (2021) 30452–30458.
45. *R. Bandi, N. P. Devulapalli, R. Dadigala, B. R. Gangapuram, V. Guttena*, Facile Conversion of Toxic Cigarette Butts to N,S-Codoped Carbon Dots and Their Application in Fluorescent Film, Security Ink, Bioimaging, Sensing and Logic Gate Operation, *ACS Omega* **3** (2018), 13454–13466.
46. *J. Špehar*, Utjecaj aditivne proizvodnje električnik lukom i žicom na svojstva legure Inconel 625, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu. Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2019.
47. *R. Ghamsarizade, B. Ramezanzadeh, H. E. Mohammadloo*, Corrosion measurements in coatings and paintings, u *J. Aslam, C. Verma, C. M. Hussain* (ur.) *Electrochemical and Analytical Techniques for Sustainable Corrosion Monitoring*, Elsevier (2023) 217–264.
48. *Y. Yan*, Tribology and tribo-corrosion testing and analysis of metallic biomaterials, *Metals for biomedical devices*, Woodhead Publishing (2010) 178–201.
49. *James G. Speight*, Corrosion, u *Subsea and Deepwater Oil and Gas Science and Technology*, Gulf Professional Publishing, (2015) 213–256.
50. *F. Ropital*, Environmental degradation in hydrocarbon fuel processing plant: issues and mitigation, u *M. R. Khan* (ur.) *Advances in Clean Hydrocarbon Fuel Processing*, Woodhead Publishing (2011) 437–462.
51. URL:[https://www.fkit.unizg.hr/\\_download/repository/KT\\_vjezbe-VJEZBA\\_4.pdf](https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/KT_vjezbe-VJEZBA_4.pdf) (3.6.2023.)
52. *A. C. Lazanas, M. I. Prodromidis*, Electrochemical Impedance Spectroscopy – A Tutorial, *ACS Measurement Science Au*, **3** (2023) 162–193.
53. *M. Mumelaš*, Derivati benzimidazola kao inhibitori korozije, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2018
54. URL: <https://rtilab.com/techniques/ftir-analysis/> (3.6.2023.)

55. *L. Šimeg*, Primjena elektronske mikroskopije u karakterizaciji prirodnih materijala, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.
56. URL: <https://www.biolinscientific.com/measurements/contact-angle> (6.9.2023.)
57. *S. Laurén*, Contact angle – What is it and how do you measure it?, Biolin Scientific

## **6. POPIS KRATICA I SIMBOLA**



CuNi – bakar-nikal legura

Cu10Ni – bakar-nikal legura s masenim udjelom nikla od 10%

FTIR – infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (Fourier-transform infrared spectroscopy)

SEM – pretražna elektronska mikroskopija (Scanning Electron Microscopy)

$E_{kor}$  – korozijski potencijal

$j_{kor}$  – gustoća korozijske struje

$\beta_a$  – anodni nagib Tafelovog pravca

$\beta_k$  – katodni nagib Tafelovog pravca

CuNi (90/10) – bakar-nikal legura s masenim udjelom bakra 90 % i masenim udjelom nikla 10 %

CuNi (70/30) – bakar-nikal legura s masenim udjelom bakra 70 % i masenim udjelom nikla 30 %

SRB – sulfatreducirajuće bakterije

$E_{ok}$  – potencijal otvorenog strujnog kruga

$R_p$  – polarizacijski otpor

AC – izmjenična struja

DC – istosmjerna struja

EIS –elektrokemijska impedancijska spektroskopija

$Z_{real}$  – realna komponenta impedancije

$Z_{imag}$  – imaginarna komponenta impedancije

EDS – energijsko disperzivni spektrometar (Energy-dispersive X-ray spectrometer)

$\theta$  – kontaktni kut

$\gamma$  – slobodna energija površina

$\gamma_{sv}$  – površinska napetost krutine

$\gamma_{sl}$  – međufazna napetost između krutine i tekućine

$\gamma_{lv}$  – površinska napetost tekućine

$\theta_\gamma$  – Youngov kontaktni kut

$R_n$  – polarizacijski otpor nemodificirane elektrode

Cu10Ni\_D – elektroda od Cu10Ni legure modificirana ekstraktom ostataka duhana

Cu10Ni\_F - elektroda od Cu10Ni legure modificirana ekstraktom filtera

EEK – ekvivalentni električni krug

$CPE_1$  – kapacitet dvostrukog sloja

$CPE_2$  – kapacitet filma

$R_1$  – otpor prijelazu naboja

$R_2$  – otpor putovanju iona kroz film

$j_n$  – gustoća korozijske struje nemodificirane elektrode

$j_p$  – gustoća korozijske struje modificirane elektrode

IR – infracrveno

HATR – (Horizontal Attenuated Total Reflectance)

*Posvećeno mamuški i tatuški.*